10. Diagramy Richardsona-Ellinghama

10.1. Zasada addytywności

Przez ostatnie trzy zajęcia zajmowaliśmy się defektami punktowymi na przykładach związków jonowych (głównie tlenków). Teraz skupimy się na termodynamice ich powstawania, będącej częścią bardzo szerokiej gałęzi wiedzy jaką jest korozja wysokotemperaturowa.

Podczas ogrzewania w wysokiej temperaturze materiałów metalicznych w atmosferze gazowej, możliwe jest zajście reakcji chemicznej pomiędzy próbką a otaczającą ją atmosferą. Jej produktem mogą być związki gazowe, ciekłe i stałe, tworzące się w większości przypadków bezpośrednio na powierzchni materiału. Podobnie jak było dotychczas głównym kryterium pozwalającym na ocenę czy dana reakcja zachodzi czy też nie, jest zmiana entalpii swobodnej Gibbsa *ΔG*:

$$\Delta G = \sum_{produkty} n_i G_i - \sum_{substraty} n_j G_j \tag{10.1}$$

przy czym molowa entalpia swobodna Gibbsa (n_i - liczba moli i-tego składnika) może być wyrażona wzorem:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \tag{10.2}$$

gdzie: a_i - aktywność termodynamiczna składnika

Równanie (10.1) przedstawia tzw. **zasadę addytywności**. Wielkość G_i^0 jest standardową entalpią swobodną Gibbsa(w danej temperaturze i przy ciśnieniu parcjalnym 1 atm.):

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0 \tag{10.3}$$

10.2. Termodynamika procesów utleniania

Rozważmy proces utleniania dwuwartościowego metalu *Me* w atmosferze utleniacza *X*:

$$Me_{(s)} + \frac{1}{2} X_{2\,(g)} \leftrightharpoons MeX_{(s)} \tag{10.4}$$

Zgodnie z równaniem (10.1), zmiana entalpii swobodnej Gibbsa dana jest poprzez:

$$\Delta G = G_{MeX} - G_{Me} - \frac{1}{2} G_{X_2} \tag{10.5}$$

Aktywności składników będących w stanie stałym wynosi jeden. Oznacza to, że po podstawieniu równania (10.2) do (10.5) otrzymamy:

$$\Delta G = G_{MeX}^0 - G_{Me}^0 - \frac{1}{2} G_{X_2}^0 - \frac{1}{2} RT \ln a_i \tag{10.6}$$

Dla gazów, bardzo dobrym przybliżeniem aktywności utleniacza, jest jego ciśnienie parcjalne p_i. Dodatkowo zwróćmy uwagę na fakt, że pierwsze trzy wartości w równaniu (10.6) są wartościami stałymi, charakterystycznymi dla danej reakcji. W naszym przypadku możemy zapisać:

$$\Delta G^0 = G_{MeX}^0 - G_{Me}^0 - \frac{1}{2} G_{X_2}^0 \tag{10.7}$$

W rezultacie otrzymujemy równanie:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{1}{2} RT \ln p_i \tag{10.8}$$

Współczynnik 1/2 w powyższym równaniu wynika ze stechiometrii reakcji i może się zmieniać dla różnych związków. Wartość ΔG jest kryterium samorzutności reakcji. W zależności od jej wartości, możliwe są następujące trzy przypadki:

$$\begin{array}{ll} \Delta G < 0 & reakcja\ (10.4) przebiega\ od\ lewej\ do\ prawej\ strony \\ \Delta G = 0 & stan\ równowagi \\ \Delta G > 0 & reakcja\ (10.4) przebiega\ od\ prawej\ do\ lewej\ strony \end{array} \tag{10.9}$$

Równanie (10.8) dostarcza wielu informacji, szczególnie przydatnych z eksperymentalnego punktu widzenia. Załóżmy, że dysponujemy próbką metaliczną, którą chcemy poddać działaniu wysokiej temperatury np. w atmosferze powietrza. Na podstawie (10.8) możemy przewidzieć zarówno zakres ciśnień w których nasz metal nie będzie korodował, jak również zakres temperatur w których korozja nie będzie możliwa.

10.3. Diagramy Richardsona-Ellinghama

Jednym z najbardziej przydatnych narzędzi w korozji wysokotemperaturowej, są diagramy Richardsona-Ellinghama. Najprościej można je opisać, jako wizualizację równanie (10.8) zrealizowaną w oparciu o dane eksperymentalne. Każdy diagram składa się de facto z trzech osi: osi standardowych entalpii swobodnych reakcji, osi temperatury, oraz osi ciśnienia parcjalnego utleniacza. Najprościej zrozumieć działanie takiego diagramu na przykładzie:

Przykład 10.1.

Wyznacz przy jakich zakresach ciśnień parcjalnych tlenu zachodzić będzie utlenianie tytanu w temperaturze 1400°C. Zaproponuj skład mieszanek CO/CO_2 i H_2/H_2O dla którego nie będzie zachodzić w tej temperaturze utlenianie tytanu.

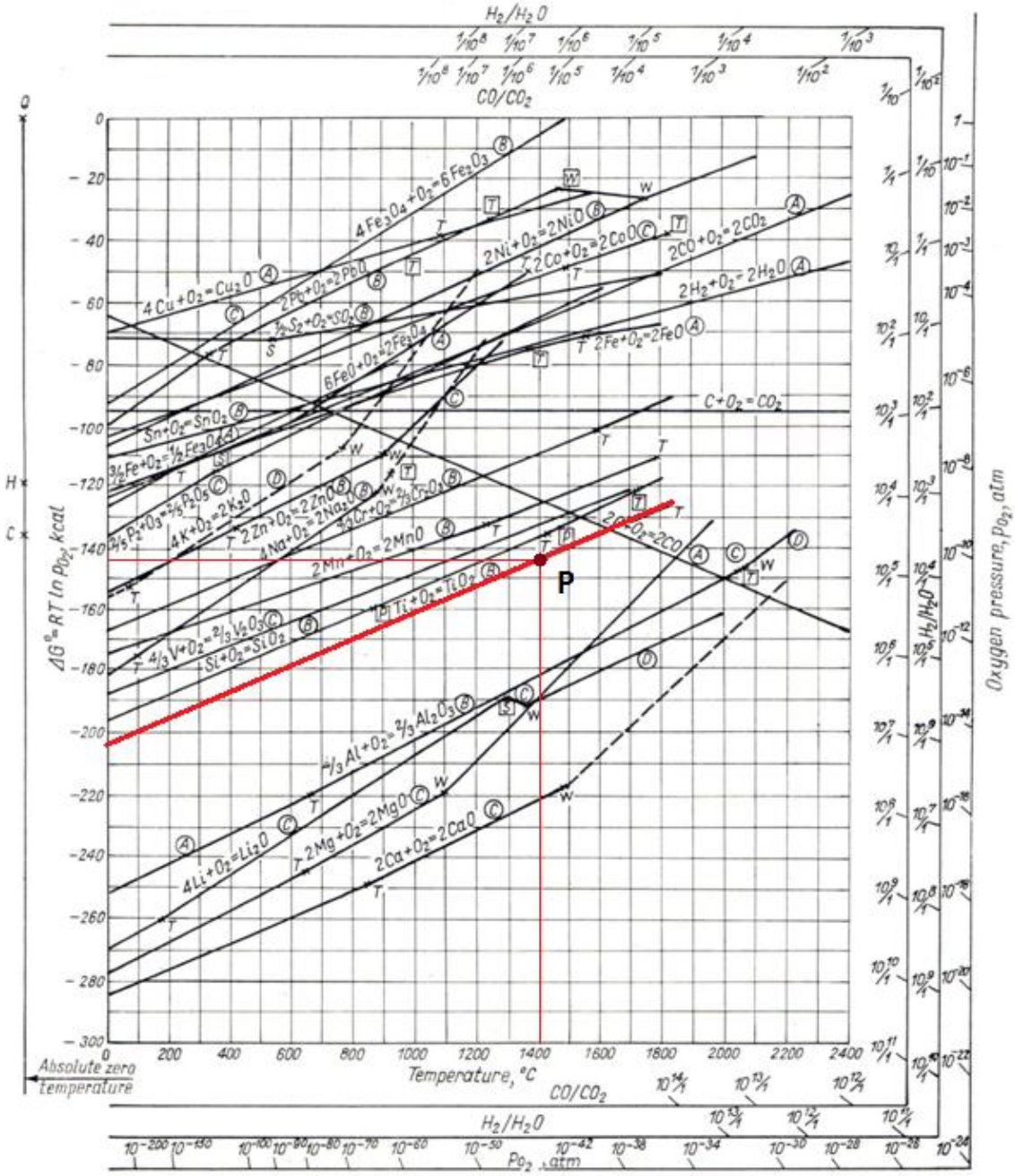
Rozwiązanie:

Nasza reakcja w tlenie: $Ti + O_2 \rightleftharpoons TiO_2$

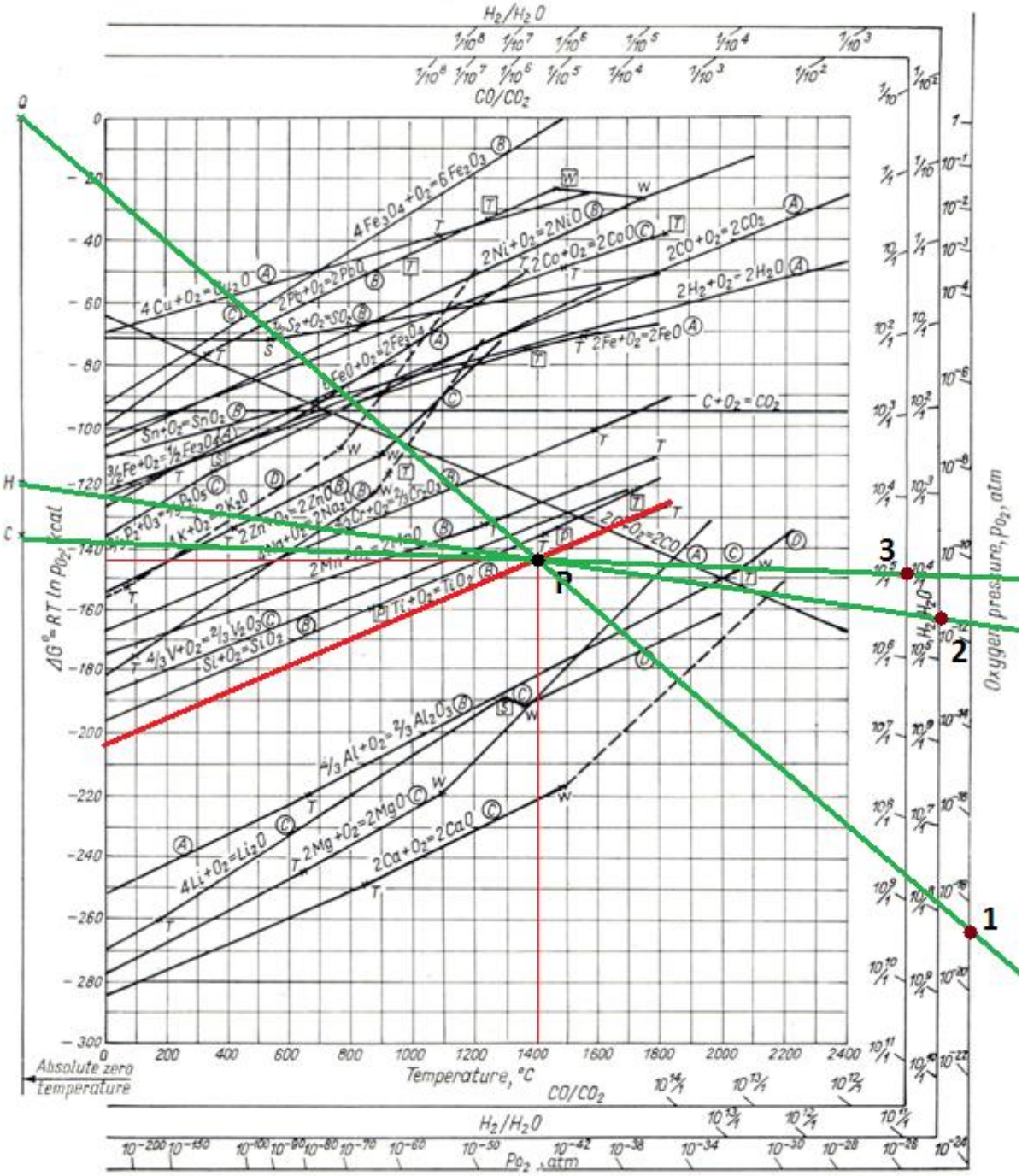
W mieszance H_2/H_2O: $2H_2O + Ti \leftrightharpoons TiO_2 + 2H_2$

W mieszance CO/CO_2: $2CO_2 + Ti \leftrightharpoons TiO_2 + 2CO$

Po co rozważamy mieszanki? Przyczyna jest następująca - w warunkach eksperymentalnych, niekiedy bardzo trudno jest otrzymać niskie ciśnienia parcjalne tlenu. Często łatwiej jest utworzyć mieszankę gazów, która daje taki sam efekt.



Krok 1: Znajdujemy punkt przecięcia "P" linii reprezentującej reakcję utleniania tytanu z linią pomocniczą osi temperatur, reprezentującą temperaturę 1400°C



Krok 2: Prowadzimy przechodzą przez punkt P linię prostą, z punktu oznaczonego literą "O" (od tlenu) znajdującego się w lewym górnym rogu, aż do przecięcia z osiami ciśnień. Podobnie robimy dla punktów "H" (wodór/para wodna) i "C" (mieszanina CO/CO_2)

Krok 3: Odczytujemy wartości na przecięciach naszych linii z osiami ciśnień:

- "1" - $p_{O_2} = 10^{-19}$ - jest to wartość ciśnienia, dla której nasza reakcja zachodzi w takim samym tempie zarówno w lewą jak i w prawą stronę (czyli ΔG=0). Zgodnie z równaniem (10.8) dla ciśnień mniejszych niż ta wartość, ΔG będzie wyższa niż 0, a zatem reakcja będzie

przebiegać od prawej strony do lewej. Dla ciśnień większych niż 10^{-19}, reakcja będzie zachodzić od lewej do prawej strony, czyli próbka będzie się utleniać

- "2" - $\frac{H_2}{H_2O} = 10^{4,5}$ - przy udziale wodoru w mieszaninie większym niż ta wartość, próbka nie będzie utleniana.
- "3" - $\frac{CO}{CO_2} = 10^5$- przy udziale CO wyższym niż ta wartość, próbka nie będzie ulegała utlenianiu