

## 14. Korozja wysokotemperaturowa i elektrodyfuzja

W tym tygodniu podczas zajęć skupimy się na zagadnieniu wysokotemperaturowej korozji gazowej, a dokładniej na kinetyce procesu tworzenia się zgorzeliny (tlenków/siarczków) na powierzchni metalu. Korozja gazowa to całość procesów zachodzących w wyniku oddziaływania metalu ze środowiskiem gazowym. Przymiotnik "wysokotemperaturowa", wynika z faktu, iż w przeważającej większości przypadków, procesy te zachodzą bardzo powoli w temperaturach poniżej 700-800K. Kinetyka procesu utleniania jest niezwykle istotna z punktu widzenia zastosowań technicznych - jest to podstawowe źródło informacji na temat tego, czy dany materiał jest w stanie spełniać swoje zadanie w danym środowisku, a jeśli tak, to jak długo. Szczególnie ważne jest to w takich gałęziach przemysłu jak motoryzacja, lotnictwo, energetyka czy przemysł hutniczy.

### 14.1. Prawa utleniania

Rozważmy następującą reakcję:



Badanie kinetyki takiej reakcji może przebiegać na szereg sposobów:

- pomiar ilości przereagowanego metalu i/lub tworzonego tlenku, w oparciu o pomiar grubości.
- pomiar objętości wiążanego utleniacza.
- pomiar masy wiążanego utleniacza (czyli mierzymy jak zmienia się masa utlenianej próbki, na której narasta nasza zgorzelina).

Przebieg reakcji przeważnie przedstawia się na wykresach masy wiążanego utleniacza w funkcji czasu. Zależność ta może mieć różnoraki charakter, wynikający z etapu procesu utleniania lub warunków procesu. Przypatrzmy się teraz najczęściej spotykanym typom reakcji:

#### 14.1.1. Prawo liniowe

Założmy, że na utlenianej przez nas próbce nie wytworzyła się jeszcze zgorzelina, lub tworzący się produkt reakcji jest od razu usuwany (np. nie jest stały tylko płynny) albo jest tak bardzo porowaty, że gaz może bez przeszkód penetrować aż do powierzchni metalu. Widzimy wtedy, że **proces wiązania utleniacza na powierzchni metalu jest kontrolowany przez tempo zachodzącej reakcji chemicznej**. Zależność grubości ubytku metalu od czasu ma wtedy charakter (postać różniczkowa):

$$\frac{dx_{Me}}{dt} = k'_l \quad (14.2)$$

lub równoważnie (postać całkowa):

$$x_{Me} = k'_l t + C \quad (14.3)$$

gdzie:  $C$  - stała całkowania

$k'_l$  - liniowa stała szybkości

W przypadku idealnym, w chwili  $t=0$  interesująca nas wartość  $x_{Me}=0$ . W rzeczywistości często wartość stałej całkowania jest różna od 0, ze względu na występowanie procesów nukleacji, rozpuszczania się gazu w metalu itd. itp.

#### 14.1.2. Prawo paraboliczne

Jest to najważniejsze i najczęściej spotykane prawo. Wyobraźmy sobie sytuację, w której na utlenianej próbce tworzy się ciągła, zwarta zgorzelina, separująca metal od środowiska gazowego. Aby proces utleniania

mógł dalej zachodzić, konieczna jest dyfuzja albo atomów metalu przez zgorzelinę na jej powierzchnię gdzie zachodzi reakcja, albo dyfuzja atomów utleniacza do powierzchni metalu (lub oba te procesy naraz). Widzimy zatem, że tempo przyrostu zgorzeliny jest ściśle powiązane z szybkością dyfuzji, która jest najwolniejszym procesem i kontroluje przebiegającą reakcję (bo wszystkie pozostałe procesy muszą na nią czekać). W takim przypadku mamy do czynienia z prawem parabolicznym o następującej postaci (postać różniczkowa):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{x} \quad (14.4)$$

lub (postać całkowa):

$$x^2 = 2k'_p t + C \quad (14.5)$$

gdzie:  $C$  - stała całkowania

$k'_p$  - liniowa stała szybkości

$x$  - przyrost grubości zgorzeliny

Uwaga: z tymi stałym przed  $k_p$  to różnie bywa, czasem można spotkać formę równania (14.5) w której brak mnożnika 2.

### 14.1.3. Ogólne prawo potęgowe

W rzeczywistych układach, często dochodzą dodatkowe zjawiska, modyfikujące zachodzący proces utleniania, np. niekiedy w wysokich temperaturach mamy do czynienia z prawem kubicznym:

$$x^3 = 3k'_c t + C \quad (14.6)$$

Analizując równania (14.3), (14.5) i (14.6), możemy łatwo dojść do wniosku, że ogólna postać potęgowa ma postać:

$$x^n = k' t + C \quad (14.7)$$

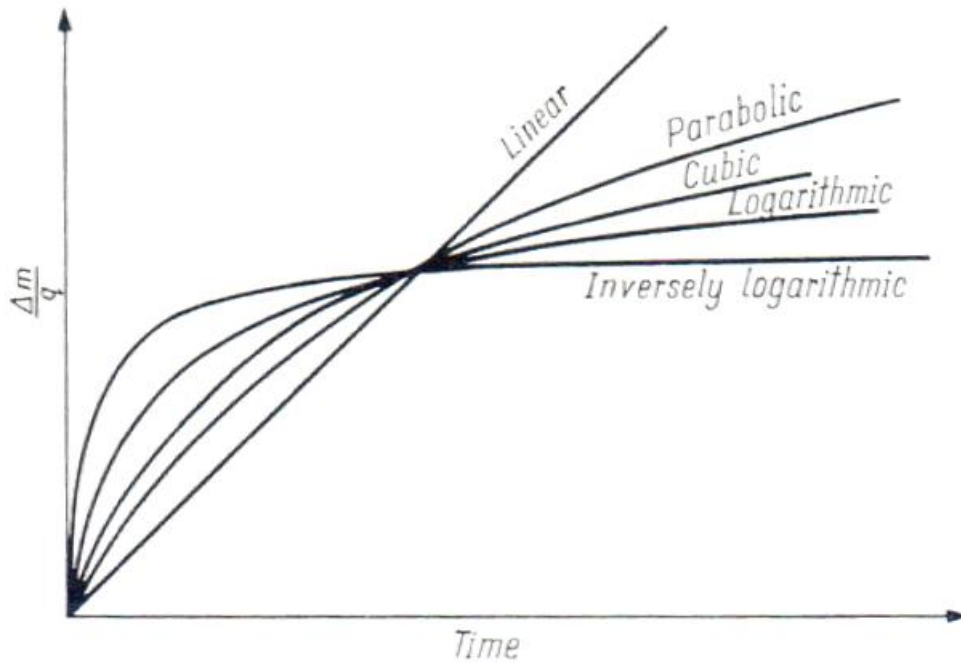
przy czym  $n$  wcale nie musi być liczbą całkowitą.

### 14.1.4. Prawo logarytmiczne

Prawa potęgowe nie są jednak jedynymi prawami spotykanymi w procesach utleniania. Na przykład w przypadku bardzo cienkich warstw i przy niskich temperaturach, obserwowane jest prawo logarytmiczne o postaci:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-Bx) \quad (14.8)$$

Omówione przypadki wcale nie wyczerpują tematu. Dodatkowo należy sobie zdawać sprawę, że często mamy do czynienia z sytuacjami, w których **różne prawa obowiązują na różnych etapach reakcji**, np. w początkowym okresie reakcji często mamy do czynienia z prawem liniowym, które w miarę wzrostu zgorzeliny przechodzi w prawo paraboliczne.



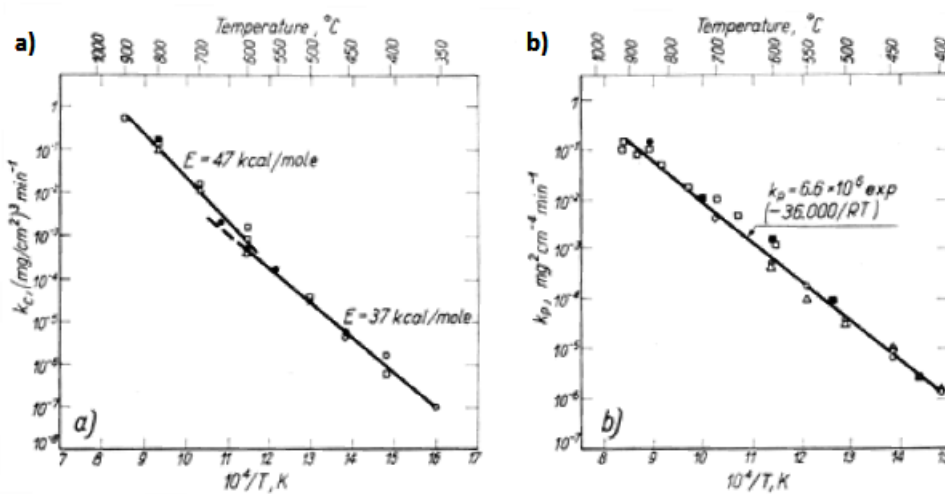
Rys.14.1. Przyrost masy na jednostkę powierzchni (wielkość wprost proporcjonalna do grubości zgorzeliny, gdzie  $q$  - powierzchnia próbki) w funkcji czasu dla różnych kinetyk utleniania.

### 14.2. Energia aktywacji procesu utleniania

Podobnie jak to było w przypadku większości poznawanych przez nas procesów, również proces utleniania jest procesem aktywowanym, co szczególnie łatwo można uzasadnić dla kinetyki parabolicznej - reakcja zależy od dyfuzji, która jest przecież procesem aktywowanym. Dla zakresu warunków w którym obowiązuje dane prawo utleniania możemy zapisać następującą relację Arrheniusa:

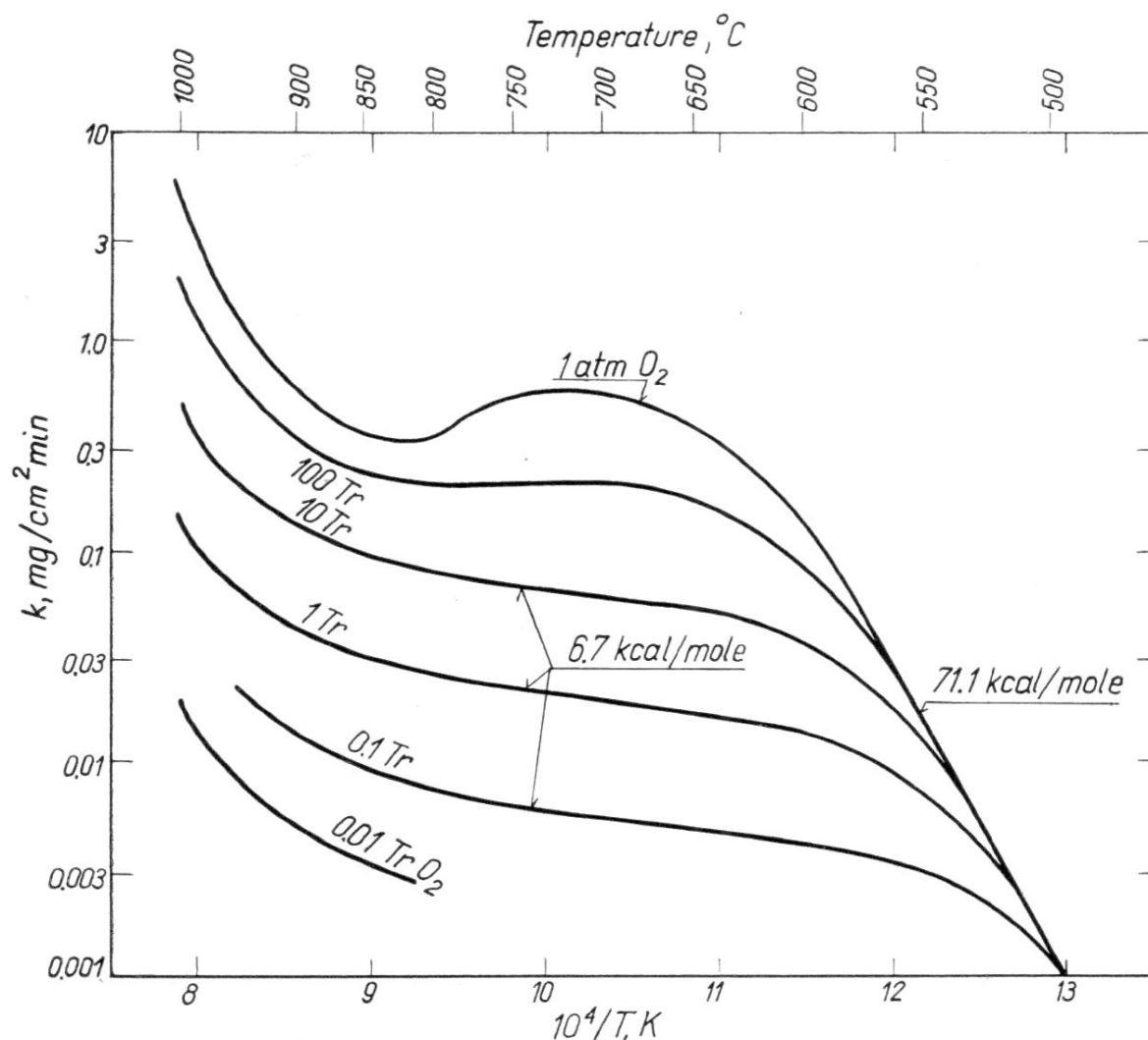
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14.9)$$

Aby odczytać energię aktywacji musimy zrobić dokładnie to samo co w przypadku współczynnika dyfuzji - narysować wykres  $k$  w funkcji  $1/T$  w układzie półlogarytmicznym i szczytać tangens kąta nachylenia wykresu:



Rys.14.2. Odczyt energii aktywacji w układzie a) kubicznym, b) parabolicznym

Bardzo ważne jest tu sformułowanie " Dla zakresu warunków w którym obowiązuje dane prawo utleniania". Na poniższym wykresie przedstawiona została zmiana  $k'_i$  podczas procesu utleniania tytanu przy różnych ciśnieniach:



Rys.14.3. Wartość  $k_i$  dla różnych warunków prowadzenia procesu utleniania.

Jak możemy zauważyć, na wykresach odnajdujemy różne zakresy w których mamy do czynienia z liniową zależnością stałej od czasu, jednak nachylenie wykresu w poszczególnych zakresach jest inne.

#### Przykład 14.1.

Podczas siarkowania próbek niobu w aparaturze termogravimetrycznej przy ciśnieniu par siarki  $p_{\text{S}_2} = 1 \text{ kPa}$  w temperaturach 1173, 1273 i 1373K, zmiana masy próbki mierzona była jako wydłużenie spirali kwarcowej na której wisiła próbki w piecu, w funkcji czasu. Obserwowano kinetykę zgodną z parabolicznym prawem utleniania. Stała spirali  $g_s$  wynosiła 1,576 [mg/mm], powierzchnia próbki w temperaturze pokojowej wynosiła 3,48 [ $\text{cm}^2$ ], zaś współczynnik rozszerzalności termicznej niobu wynosi  $7,1 \cdot 10^{-6}$  [1/K]. Wyznacz stałe paraboliczne i energię aktywacji.

Dane:

1373		1273		1173	
t [min]	l [mm]	t [min]	l [mm]	t [min]	l [mm]
0	359,67	0	294,16	0	361,32
380	353,47	595	290,27	720	359,86
440	352,87	625	290,21	885	359,61
520	353,52	655	290,14	945	359,53
580	352,26	685	290,05	1005	359,45
640	352,02	715	289,98	1065	359,39
700	351,66	745	289,91	1125	359,3
760	351,42	775	289,87		
820	351,21	805	289,79		
880	350,99	835	289,74		

### Rozwiązanie

Skorzystajmy z równania:

$$\left(\frac{\Delta m}{S_T}\right)^2 = k_p t + C$$

gdzie:  $\Delta m$  - zmiana masy próbki

$S_T$  - powierzchnia próbki w temperaturze procesu

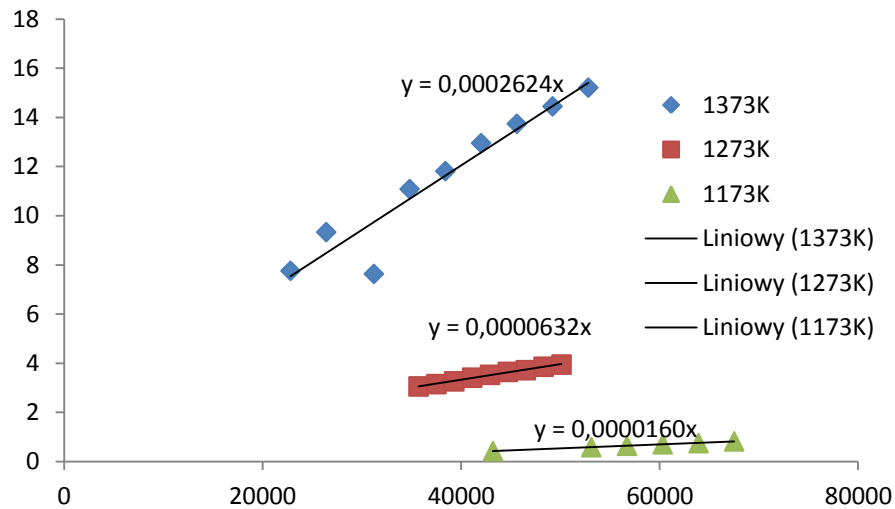
$k_p$  - paraboliczna stała szybkości siarkowania

C - stała całkowania, przyjmujemy C=0

Zmiana masy na podstawie długości spirali wynosi:  $\Delta m = g_s(l - l_0)$ , co prowadzi nas do wyników:

1373				1273				1173			
t [s]	l [mm]	$\Delta m$ [mg]	$(\Delta m/S_T)^2$	t [s]	l [mm]	$\Delta m$ [mg]	$(\Delta m/S_T)^2$	t [s]	l [mm]	$\Delta m$ [mg]	$(\Delta m/S_T)^2$
0	0	0,000	0,000	0	0	0,000	0,000	0	0	0,000	0,000
22800	-6,2	-9,771	7,764	35700	-3,89	-6,131	3,061	43200	-1,46	-2,301	0,432
26400	-6,8	-10,717	9,340	37500	-3,95	-6,225	3,156	53100	-1,71	-2,695	0,592
31200	-6,15	-9,692	7,640	39300	-4,02	-6,336	3,269	56700	-1,79	-2,821	0,649
34800	-7,41	-11,678	11,091	41100	-4,11	-6,477	3,417	60300	-1,87	-2,947	0,708
38400	-7,65	-12,056	11,821	42900	-4,18	-6,588	3,534	63900	-1,93	-3,042	0,754
42000	-8,01	-12,624	12,959	44700	-4,25	-6,698	3,653	67500	-2,02	-3,184	0,827
45600	-8,25	-13,002	13,748	46500	-4,29	-6,761	3,723				
49200	-8,46	-13,333	14,456	48300	-4,37	-6,887	3,863				
52800	-8,68	-13,680	15,218	50100	-4,42	-6,966	3,952				

Zwraca uwagę fakt, iż przyrost masy jest ujemny. Wydaje się to nie być logiczne - próbka się utlenia, rośnie zgorzelina a masa maleje? Można to jednak prosto wytłumaczyć - wystarczy, że warstwa tlenku wykazuje słabą adhezję do podłoża na którym się tworzy. Czyli zgorzelina "zjada" nam metal z próbki, po czym odpada od niej, co prowadzi do spadku masy.



Widzimy zatem, że wartości  $k_p$  są następujące:

$$k_p^{1373} = 2,64 \cdot 10^{-10} \left[ \frac{g^2}{cm^{-4}s} \right]$$

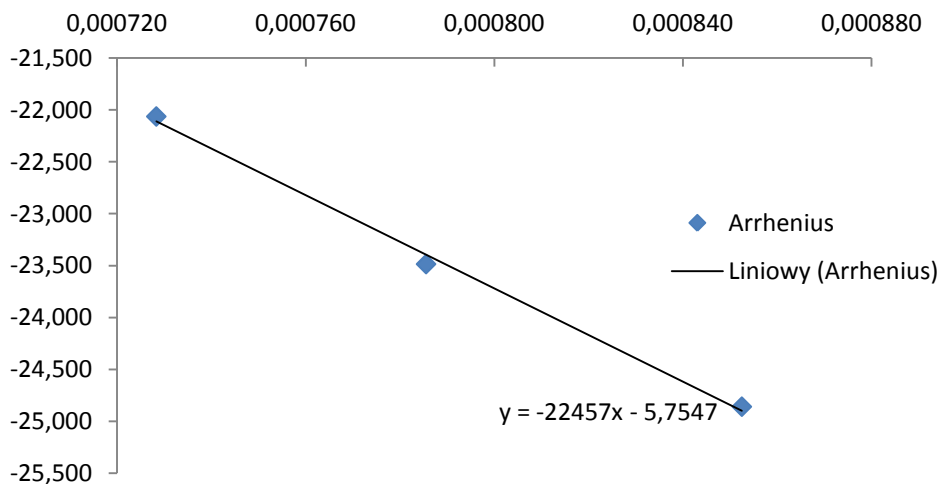
$$k_p^{1273} = 6,32 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{g^2}{cm^{-4}s} \right]$$

$$k_p^{1173} = 1,60 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{g^2}{cm^{-4}s} \right]$$

Zauważmy, że na wykresie nie nanieśliśmy punktów dla  $t=0$ . Wynika to z faktu, że w początkowych chwilach ewolucji układu, kinetyka mogła nie być paraboliczna, podczas gdy nas interesuje tylko okres gdy spełnione jest prawo paraboliczne.

Narysujmy teraz wykres Arrheniusa:

T	1/T	$k_p$	$\ln(k_p)$
1373	0,000728	2,62E-10	-22,063
1273	0,000786	6,32E-11	-23,485
1173	0,000853	1,6E-11	-24,858



Ponieważ:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

to po wyrysowaniu w układzie Arrheniusa dostajemy:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Czyli otrzymany przez nas tangens nachylenia równy jest  $-\frac{E_a}{R}$ . Po przemnożeniu dostaniemy:

$$E_a = 22457R = 182,8 \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$$

### 14.3. Model Nernsta-Plancka-Poissona (NPP)

Układ równań Nernsta-Plancka-Poissona służy do opisu ruchu jonów w czasie i przestrzeni. Załóżmy układ n-składnikowy. Dla każdego i-tego składnika obowiązuje nas prawo zachowania o postaci:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\Delta \cdot \vec{J}_i \quad (14.10)$$

Po zredukowaniu zagadnienia do jednego wymiaru:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}(x, t) \quad (14.11)$$

Ponieważ znowu rozważamy transport masy i ładunku, to ponownie wykorzystamy strumień Nernsta-Plancka:

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (14.12)$$

Aby przejść z potencjału chemicznego na stężenia, wykorzystujemy zależność:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(p_0, T) + RT \ln a_i \quad (14.13)$$

Przy założeniu  $a_i = c_i$ , możemy obliczyć odpowiednie pochodne:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial \mu_i} \Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = \frac{RT}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (14.14)$$

Po wstawieniu (14.14) do (14.12) otrzymujemy:

$$J_i = -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i z_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (14.15)$$

W przypadku trójwymiarowym, równanie (14.9) przyjmuje postać:

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i (\nabla \mu_i + z_i F \nabla \varphi) \quad (14.16)$$

Po uzyskaniu wyrażenia na strumień dyfuzyjny, następnym krokiem jest odpowiednie wyrażenie gradientu potencjału elektrycznego. Gdy pole elektryczne jest potencjalne, spełniona jest zależność:

$$\vec{E} = -\nabla \varphi \quad (14.17)$$

Gdzie: E – natężenie pola elektrycznego

Wyrażenie (14.17) jest prawdziwe, gdy rozważamy pola w sytuacji stacjonarnej lub kwazistacjonarnej, czyli gdy na podstawie prawa Faradaya możemy zapisać:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (14.18)$$

Gdzie: B – natężenie pola magnetycznego

Wprowadźmy teraz prawo Gaussa, pozwoli ona na powiązanie pola elektrycznego i gęstości ładunku, którą z kolei będziemy mogli powiązać ze stężeniem jonów w układzie. Ma ono postać:

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (14.19)$$

Gdzie:  $\rho$  – gęstość ładunku

$\varepsilon$  – przenikalność elektryczna ośrodka

Podstawiając (14.17) do (14.19) otrzymujemy:

$$\frac{\rho}{\varepsilon} = \nabla \cdot (-\nabla \varphi) = -\Delta \varphi \quad (14.20)$$

Równanie (14.20) nazywamy równaniem Poissona.

Gęstość ładunku możemy wyrazić, jako sumę iloczynów stężeń poszczególnych jonów i ich ładunków (ponieważ rozważamy stężenia molowe, musimy uwzględnić dodatkowo stałą Faradaya):

$$\rho = F \sum_{i=1} z_i c_i \quad (14.21)$$

Uwzględniając (14.16), (14.17), (14.19) i (14.21), dla przypadku jednowymiarowego otrzymamy układ równań:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= -\frac{\partial J_i}{\partial x} \\ J_i &= -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{F}{RT} c_i z_i E \right) \\ \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{F \sum_{i=1} z_i c_i}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (14.22)$$

Ze względów obliczeniowych, wygodniejsze jest przedstawienie ostatniego równania z układu (14.22), za pomocą pochodnej czasowej. W tym celu różniczkujemy to równanie obustronnie po czasie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{F \sum_{i=1} z_i c_i}{\varepsilon} \quad (14.23)$$

Z twierdzenia Schwarz'a wiemy, że (przy odpowiednich założeniach):

$$\frac{\partial}{\partial x \partial t} = \frac{\partial}{\partial t \partial x} \quad (14.24)$$

zatem:

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1} z_i \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (14.25)$$

Widać, że pochodna po prawej stronie może być zapisana jako drugie prawo Fick'a (równanie ciągłości):

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1} z_i \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (14.26)$$

Całkując obustronnie po „x”:



$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1} z_i J_i + C \quad (14.27)$$

Gdzie: C – stała całkowania

Dobór stałej całkowania podyktowany jest przez analogię do uogólnionego prawa Ampera:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (14.28)$$

Po przekształceniu (14.28) otrzymamy:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\vec{j} + \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B} \quad (14.29)$$

Jak widać, równania (14.29) i (14.27) są w pełni analogiczne. Wyrażenie po lewej stronie równania (14.30), nazywamy prądem przesunięcia. Nie jest prąd w sensie przepływu ładunków, jednak podobnie jak zwykły prąd przewodzenia wywołuje on wirowe pole magnetyczne.

Jak wynika z dotychczasowych rozważań, drugi człon po prawej stronie równania (14.29) ma wymiar prądu, więc przez analogię możemy napisać równanie (14.27) w postaci:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1} z_i J_i + \frac{1}{\varepsilon} I(t) \quad (14.30)$$

Gdzie: I – całkowita gęstość prądu

Korzystając z dotychczasowych wyprowadzeń, możemy teraz zapisać pełny układ równań Nernsta-Plancka-Poissona:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= -\frac{\partial J_i}{\partial x} \\ J_i &= -D_i \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{F}{RT} c_i z_i E \right) \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1} z_i J_i + \frac{1}{\varepsilon} I(t) \end{aligned} \quad (14.31)$$

#### 14.4. Teoria Wagnera

Teoria Wagnera jest pierwszą teorią, która umożliwiła ilościowe opisanie procesu tworzenia się zgorzelin na czystych metalach. Opiera się ona o następujące założenia:

- Tworząca się zgorzelina jest zwarta i ściśle przywiera do metalicznego rdzenia
- Niezależna migracja jonów i elektronów w zgorzelinie jest procesem determinującym szybkość reakcji
- Na wszystkich granicach rozdziału faz, panuje lokalna równowaga termodynamiczna
- Tworząca się zgorzelina wykazuje niewielkie odstępstwo od stechiometrii
- Grubość zgorzeliny jest znacznie większa od tworzącej się na skutek migracji jonów warstwy podwójnej
- Rozpuszczalność utleniacza w metalu jest zaniedbywalna

Teoria ta, pozwala na powiązanie współczynnika dyfuzji metalu z wartością stałej parabolicznej poprzez równanie:

$$k_p = \frac{1}{2} \int_{p'_{X_2}}^{p''_{X_2}} \left( \frac{Z_{Me}}{|Z_X|} D_{Me} + D_X \right) d \ln p_{X_2} \quad (14.32)$$

gdzie:  $k_p$  - paraboliczna stała szybkości.

$p''_{X_2}$  - ciśnienie na granicy zgorzelina/utleniacz

$p'_{X_2}$  - ciśnienie na granicy metal/zgorzelina

$D_{Me}$  - współczynnik dyfuzji metalu w zgorzelinie

$D_O$  - współczynnik dyfuzji utleniacza w zgorzelinie

Wyprowadzenie równania (14.32) jest dość żmudne, więc skupimy się tylko na początkowych równaniach. Wewnątrz zgorzeliny, mamy do czynienia z transportem jonów metalu i utleniacza. Oznacza to, że w wyniku ruchu jonów wewnątrz zgorzeliny, generowane jest pole elektryczne, które dodatkowo wpływa na ich ruch (mamy takie sprzężenie zwrotne - jedno generuje drugie, drugie generuje pierwsze). Zatem siłami działającymi na poszczególne jony, są gradienty potencjału chemicznego, oraz siły wynikające z istnienia pola elektrycznego (jak pamiętamy z fizyki, siła równa jest iloczynowi natężenia pola elektrycznego i ładunku):

$$f_i = \sum_j f_{ij} = -\frac{1}{N_A} \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (14.33)$$

gdzie:  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  - gradient potencjału chemicznego

$\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  - gradient potencjału elektrycznego

$z_i$  - wartościowość jonu

$F$  - stała Faradaya

Na podstawie równania Nernsta-Einsteina oraz ogólnego wyrażenia Nernsta-Plancka na strumień, możemy zapisać równanie na strumień jonów  $i$ -tego składnika:

$$j_i = B_i c_i \sum_j f_{ij} = -\frac{D}{RT} c_i \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} + z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (14.34)$$

Strumienie poszczególnych składników (w tym także elektronów!) możemy powiązać sobą poprzez założenie elektroobojętności, które w tym przypadku przyjmuje postać:

$$\sum_i j_i z_i = 0 \quad (14.35)$$

Następnym krokiem, którego jednak nie będziemy już rozważać, jest zapisanie wyrażenia na pole elektryczne, które zawiera w sobie człon pochodzący od wszystkich cząstek obdarzonych ładunkiem. Pozwala nam to na obliczenie poszczególnych strumieni, a z kolei ich znajomość, pozwala nam na obliczenie ile danego jonu może ulec reakcji utleniania, co już można łatwo przeliczyć na wielkość przyrostu tworzącej się zgorzeliny - dzięki czemu możemy wyodrębnić człon będący ekwiwalentem  $k_p$ .