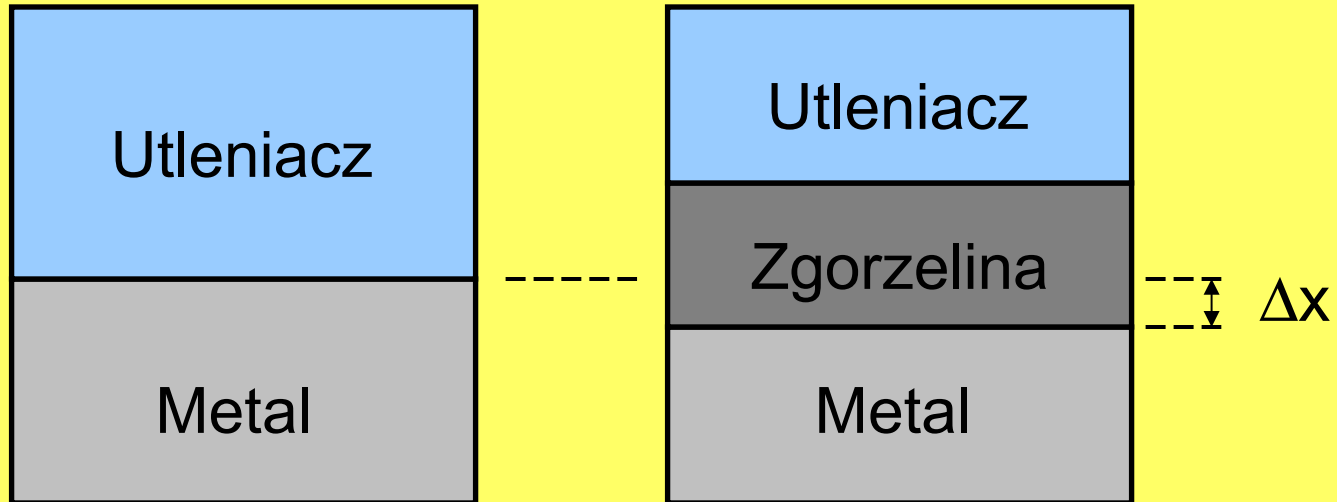


KINETYKA UTLENIANIA METALI

SCHEMAT PROCESU UTLENIANIA



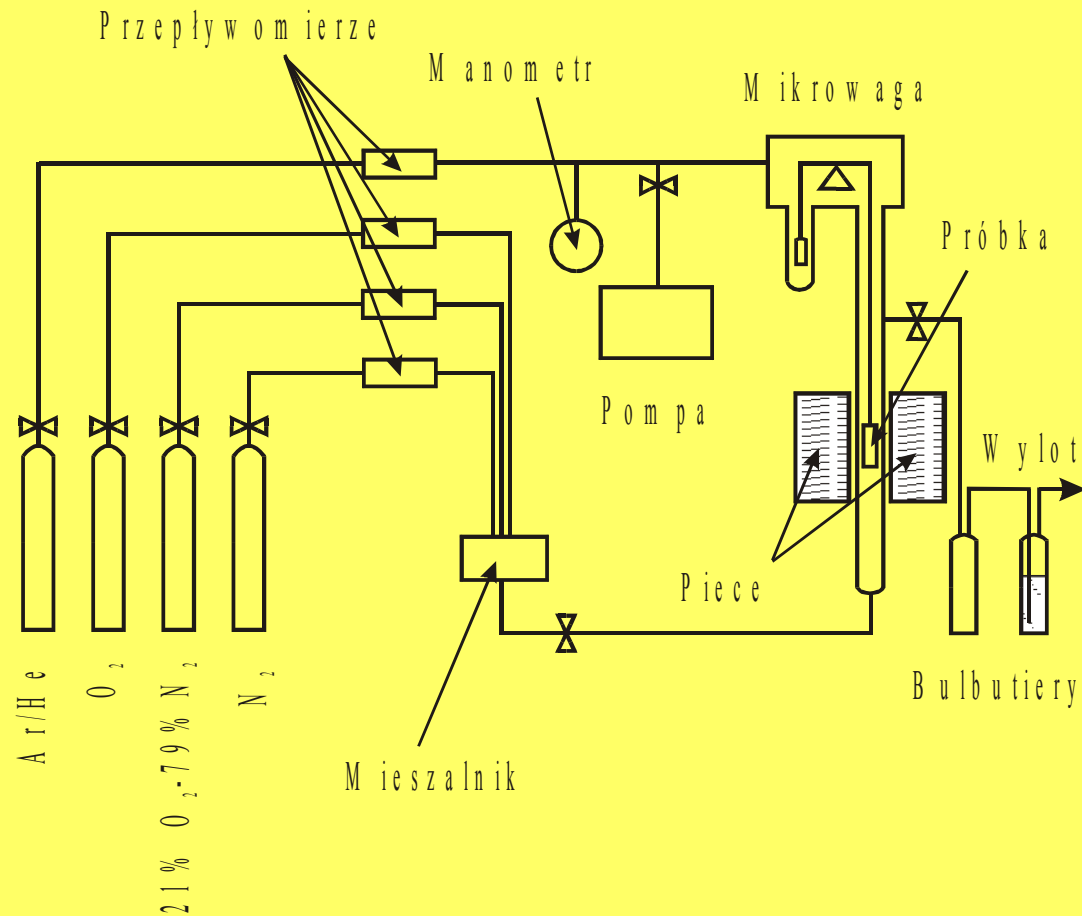
Miarą szybkości korozji metalu jest ubytek jego grubości, Δx , odniesiony do czasu trwania procesu korozji.

METODY POMIARU SZYBKOŚCI KOROZJI

- **Metoda grawimetryczna**
- Metoda wolumetryczna
- Metoda manometryczna
- Metody optyczne
- Metoda pastylkowa
- Metoda redukcji katodowej
- Metoda elektrochemiczna
- Metoda pomiaru szybkości korozji metali w parze wodnej

METODA GRAWIMETRYCZNA

- Określenie przyrostu masy utlenianej próbki: $M e_{(s)} + \frac{1}{2} X_2 \Leftrightarrow M e X_{(s)}$
- Określenie ubytku masy metalu: $M e_{(s)} + \frac{1}{2} X_2 \Leftrightarrow M e X_{(g)}$

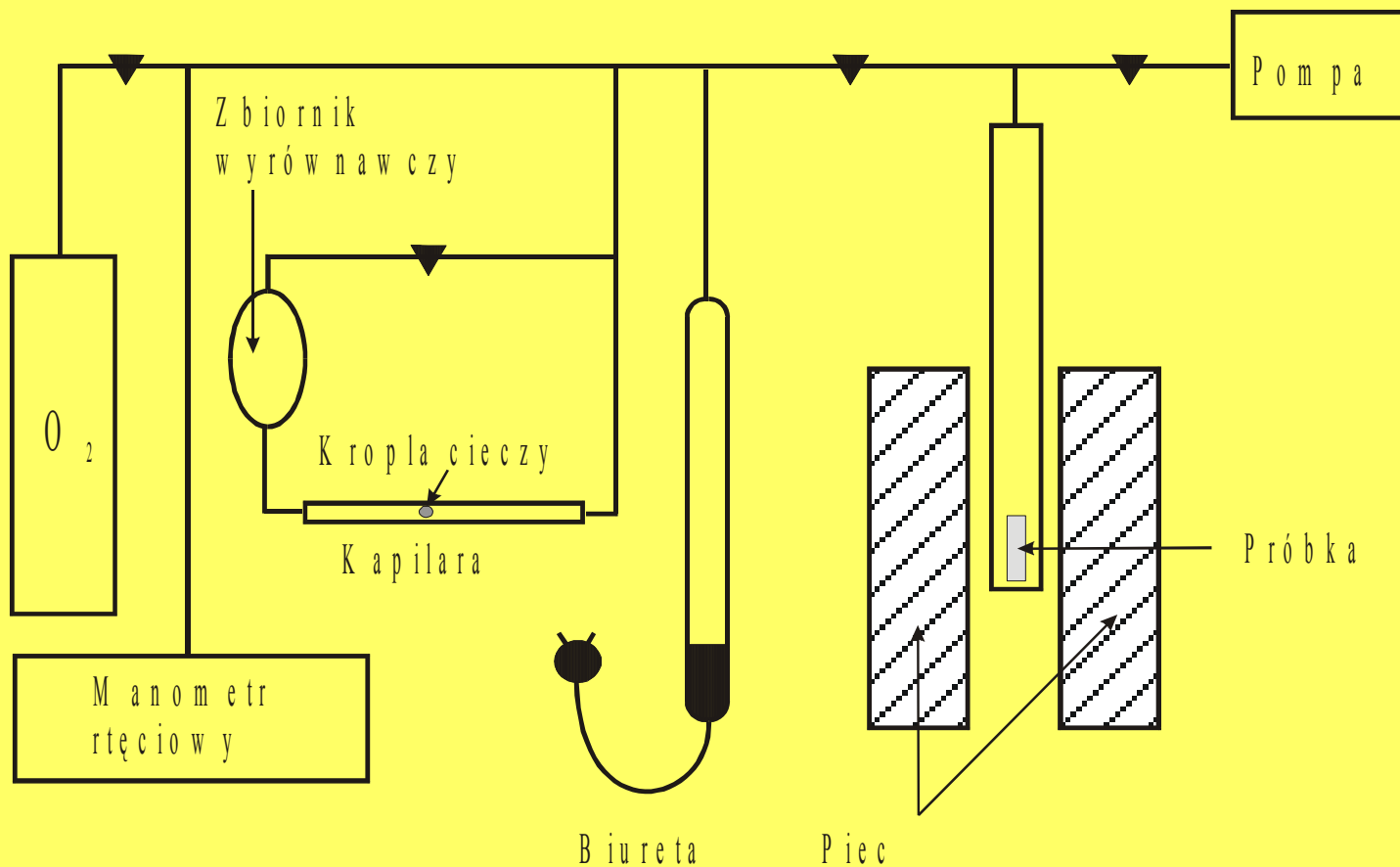


APARATURA MIKROTERMOGRAWIMETRYCZNA

- Wysoka czułość mikrowagi: 0,1 μg
- Maksymalna masa próbki: 5 g
- Zakres pomiaru zmian masy: 1 g
- Automatyczny pomiar i rejestracja zmian masy próbki
- Możliwość prowadzenia długotrwałych pomiarów
- Możliwość dokonywania gwałtownych zmian ciśnienia utleniacza w strefie reakcyjnej
- Możliwość prowadzenia badań w atmosferach agresywnych o różnorodnym składzie

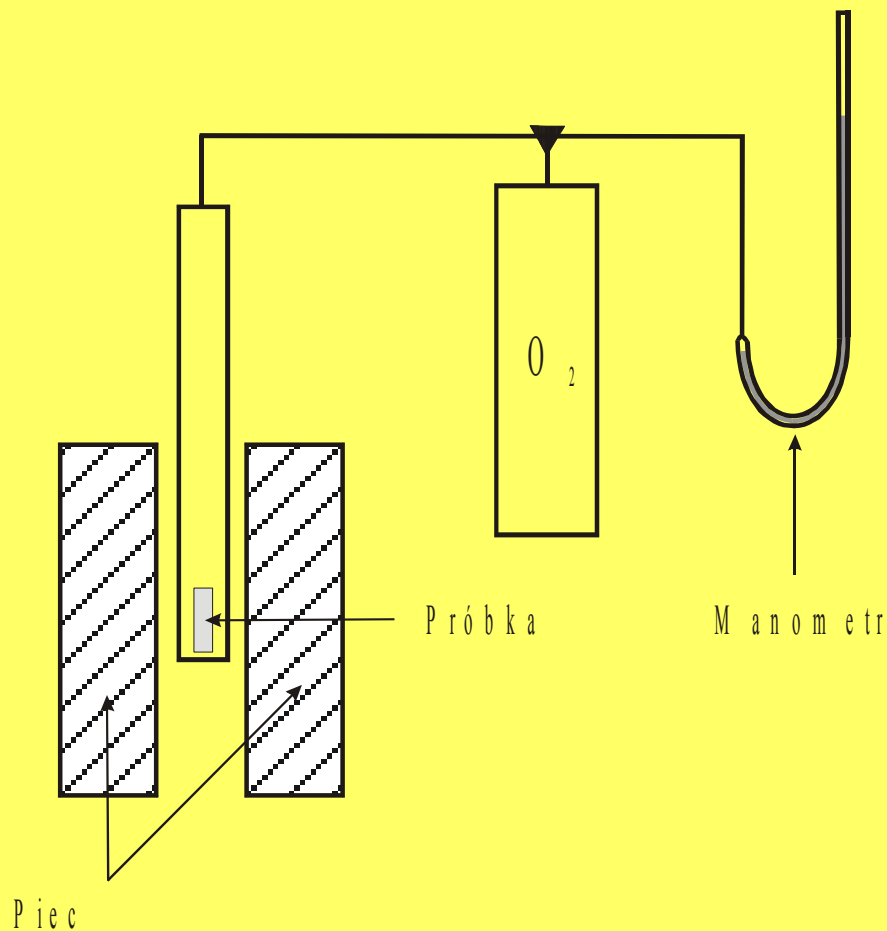
METODA WOLUMETRYCZNA

Metoda polega na pomiarze objętości gazowego utleniacza, wiązanego na powierzchni próbki.



METODA MANOMETRYCZNA

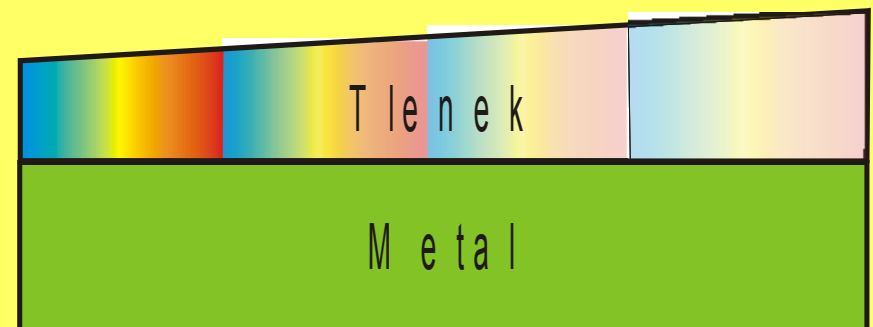
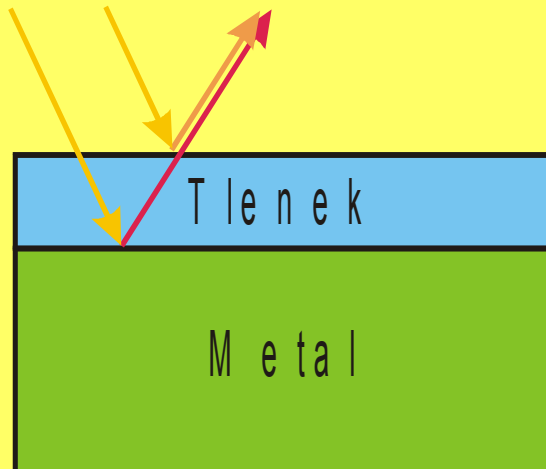
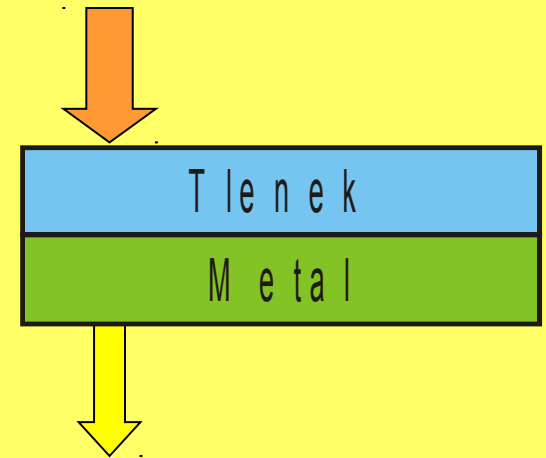
Metoda polega na pomiarze zmian ciśnienia gazu w przestrzeni reakcyjnej aparatury, wywołanych wiązaniem utleniacza na powierzchni próbki.



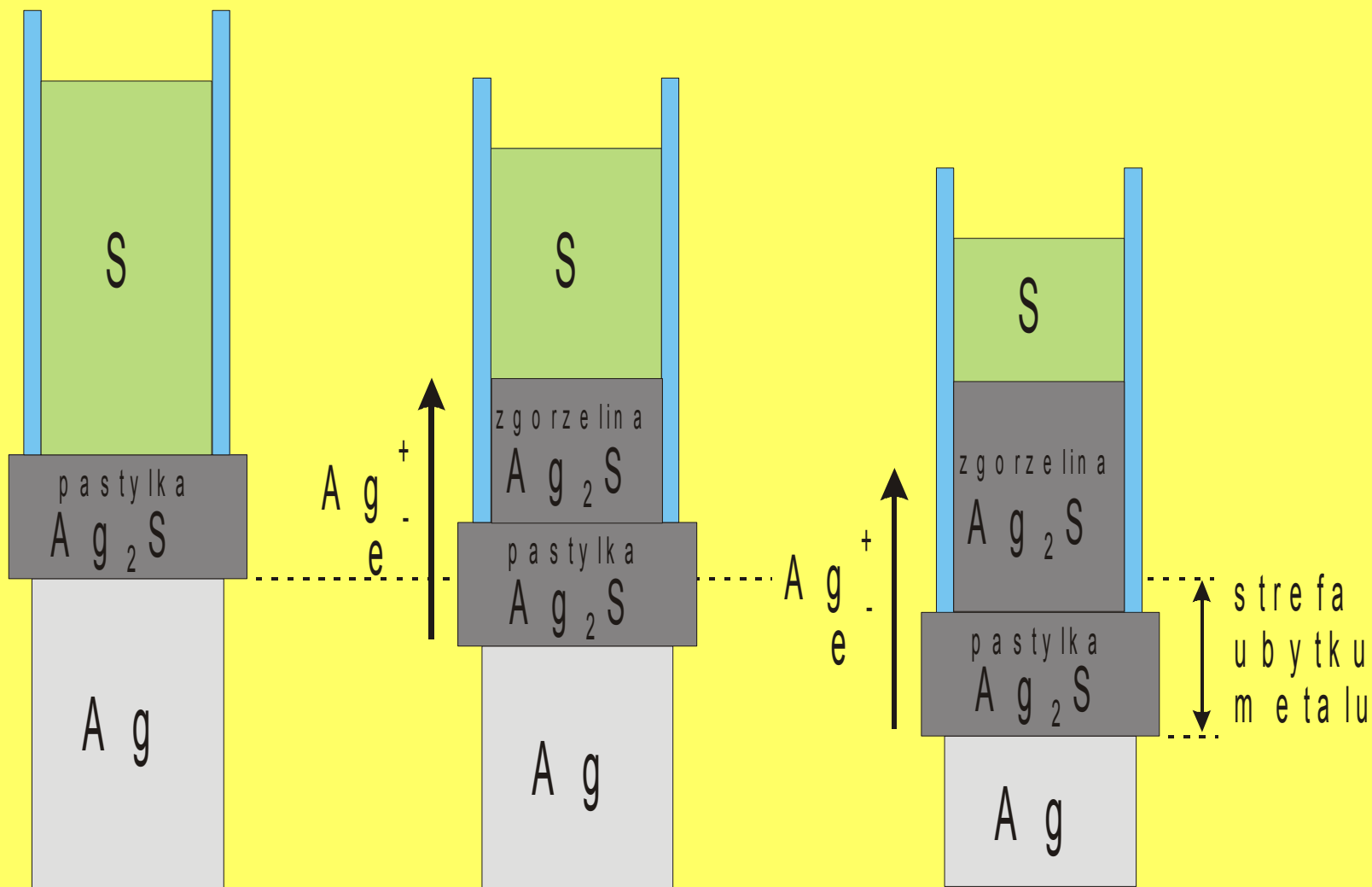
METODY OPTYCZNE

Metody optyczne stosowane są w badaniach kinetyki powstawania cienkich warstw nalotowych na metalach. Polegają one na badaniu:

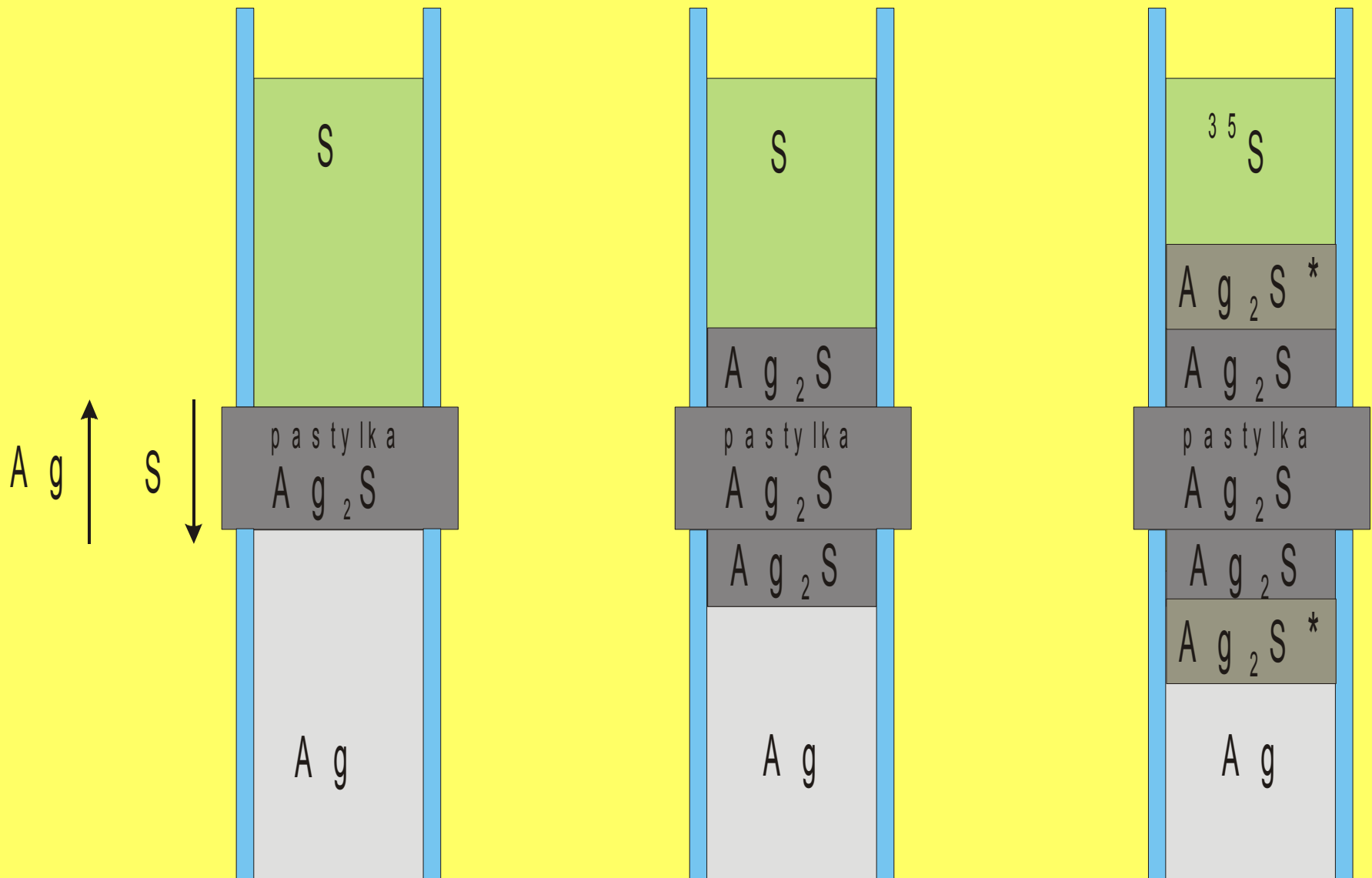
- Zmian stopnia absorpcji promieniowania przechodzącego przez cienką próbkę (kilka nm) utlenianego metalu.
- Barw interferencyjnych światła odbitego od próbki utlenianego metalu.



METODA PASTYLKOWA WAGNERA

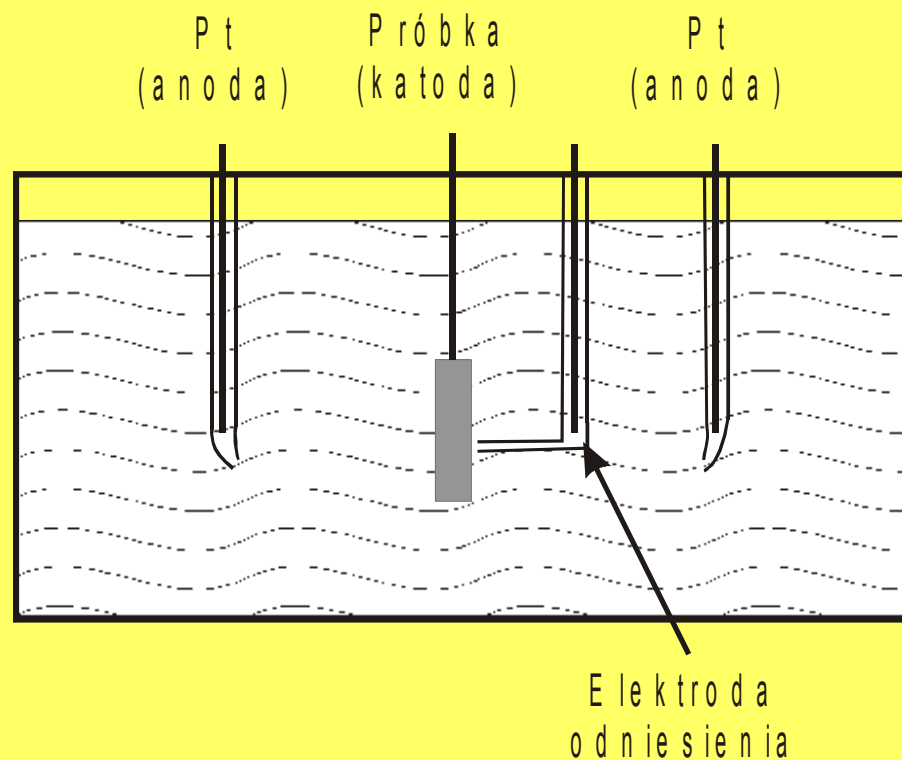


ZMODYFIKOWANA METODA PASTYLKOWA



METODA REDUKCJI KATODOWEJ

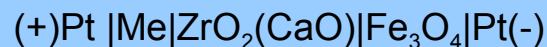
Metoda polega na pomiarze ilości ładunku elektrycznego, powstającego podczas redukcji katodowej produktu reakcji tworzącego zgorzelinę. Ładunek ten jest proporcjonalny do masy zgorzeliney, a w przypadku zgorzelin zwartych – również do ich grubości.



METODA ELEKTROCHEMICZNA

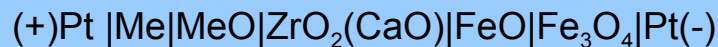
Metoda polega na anodowym utlenianiu danego metalu w układzie umożliwiającym zachodzenie elektrolizy w fazie stałej. Katodę stanowi tlenek metalu, ulegający redukcji w czasie przebiegu reakcji.

Temperatura pokojowa



Atmosfera obojętna

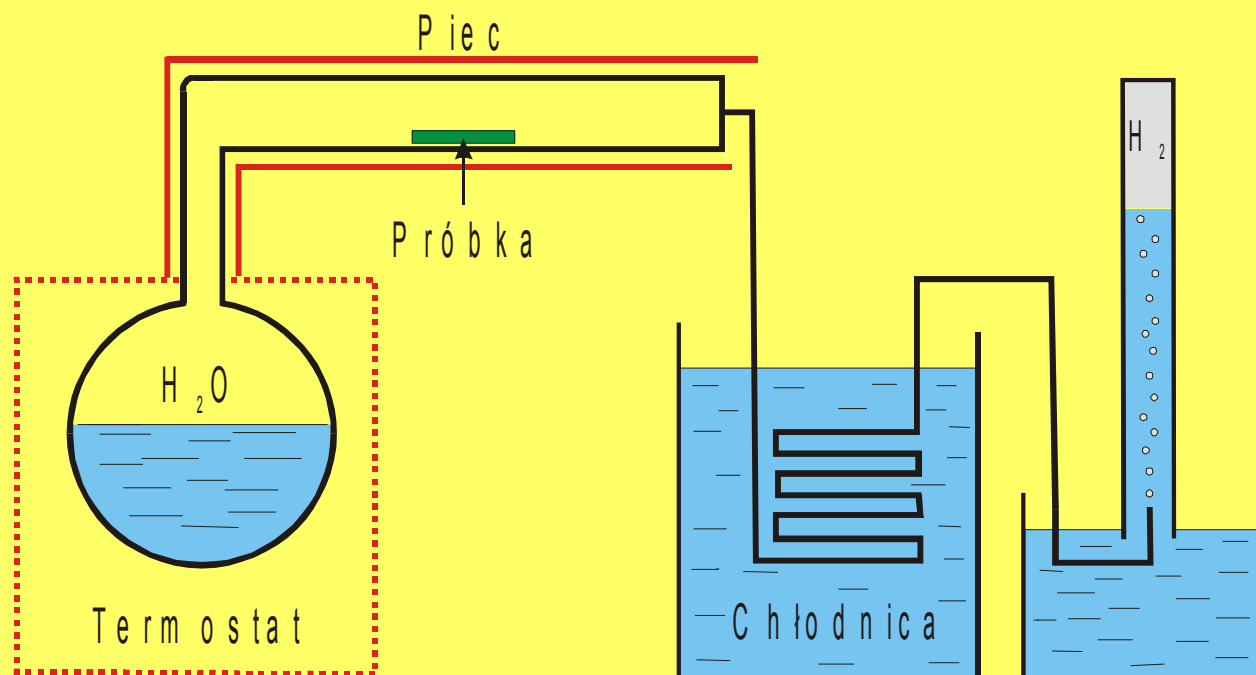
Temperatura reakcji



Atmosfera obojętna

METODA POMIARU SZYBKOŚCI KOROZJI METALI W PARZE WODNEJ

Metoda polega na określeniu szybkości procesu utleniania danego metalu w parze wodnej, w oparciu o pomiar objętości wydzielającego się wodoru podczas zachodzenia reakcji:



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

- Prawo liniowe
- Prawo paraboliczne
- Prawo kubiczne
- Prawo wykładnicze
- Prawo logarytmiczne
- Prawo odwrotnie logarytmiczne

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

PRAWO KINETYCZNE	NAJWOLNIEJSZY PROCES CZĄSTKOWY
Liniowe	Adsorpcja utleniacza na czystej powierzchni metalu; reakcje na granicach faz
Paraboliczne	Dyfuzyjny transport jonów i elektronów w warstwie zgorzeliny
Kubiczne	Dyfuzyjny transport jonów i elektronów w warstwie zgorzeliny, w obecności pola elektrycznego
Logarytmiczne	Dyfuzyjny transport elektronów, kontrolowany obecnością przestrzennego ładunku elektrycznego w warstwie zgorzeliny
Odwrotnie logarytmiczne	Dyfuzyjny transport jonów w cienkiej warstwie zgorzeliny, w obecności pola elektrycznego

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo liniowe

- Powstawanie lotnych produktów reakcji:

$$\frac{d x_{M e}}{d t} = k_1$$

$$x_{M e} = k_1 \cdot t + C$$

x_{Me} – ubytek grubości metalu [cm]

t – czas reakcji [s]

k_1 – liniowa stała szybkości utleniania [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm]

$$\frac{d \left(\frac{m}{S} \right)}{d t} = k_1$$

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_1 – liniowa stała szybkości utleniania [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]

S – powierzchnia próbki [cm^2]

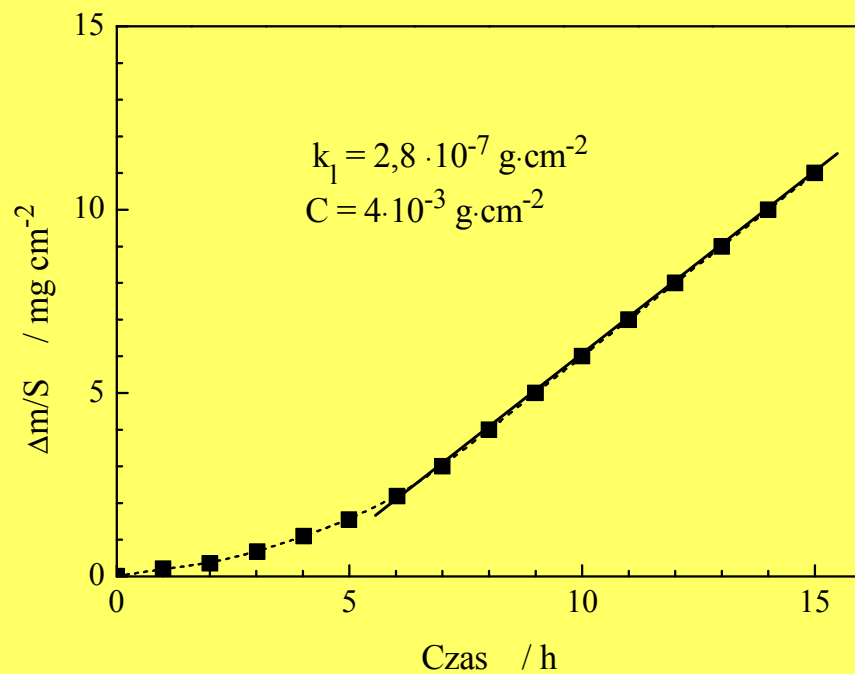
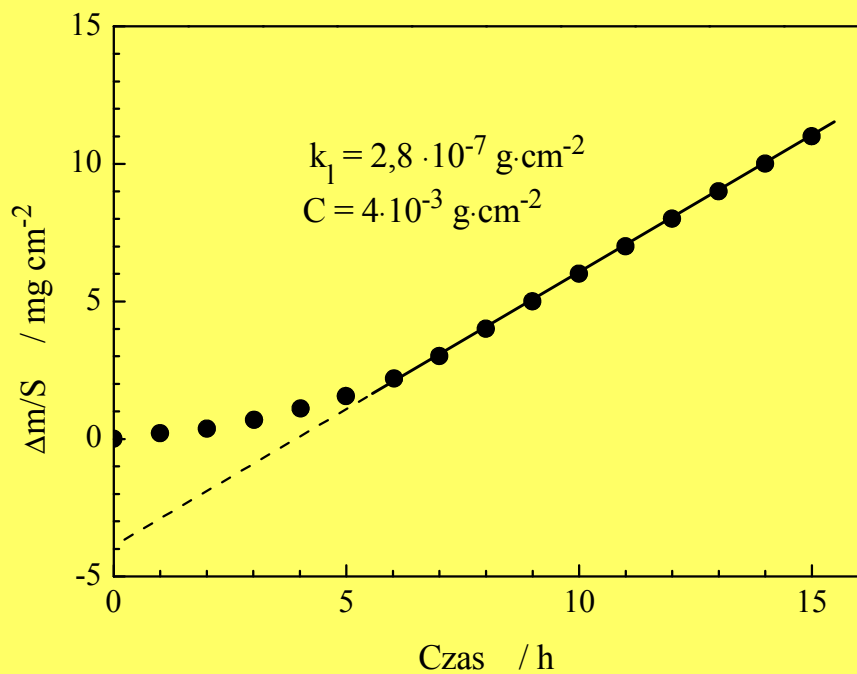
- Powstawanie porowatej zgorzeliny
- Powstawanie zwartej zgorzeliny; najwolniejszym procesem cząstkowym są reakcje na granicach faz, a nie dyfuzja w zgorzelinie (np. w przypadku gdy podaż utleniacza jest mniejsza od jego popytu)

$$\frac{d \left(\frac{m}{S} \right)}{d t} = k_1$$

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 \cdot t + C$$

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo liniowe



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo paraboliczne

Najwolniejszym procesem cząstkowym determinującym szybkość powstawania zgorzeliny jest dyfuzyjny transport substratów przez ciągłą warstwę powstającego na powierzchni metalu produktu reakcji (zgorzeliny).

$$\frac{d x}{d t} = \frac{k'_p}{x}$$

$$x^2 = 2 k'_p \cdot t + C$$

Równanie Tammann'a (1920)

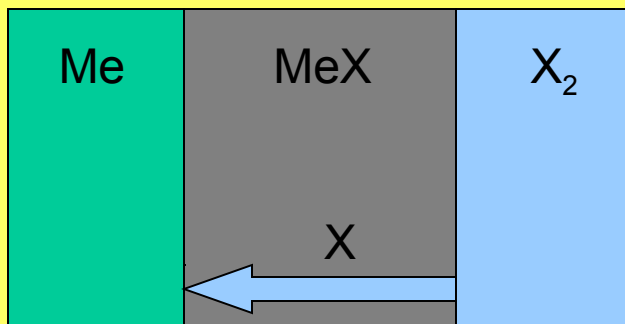
x – grubość zgorzeliny [cm]

t – czas reakcji [s]

k'_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm^2]

Model powstawania zgorzelin Tammann'a



$$j_x = \frac{d x}{d t} \cdot c_x = - D_x \frac{d c_x}{d x} = - D_x \frac{\Delta c_x}{x}$$

$$\frac{d x}{d t} = \frac{\text{const}}{x} = \frac{k'_p}{x}$$

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo paraboliczne

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{d t} = \frac{k_p}{\Delta m} \quad \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t + C \quad \text{Równanie Pilling'a-Bedworth'a (1923)}$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$]

S – powierzchnia próbki [cm^2]

$$\frac{\Delta m}{S} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{d t} \rightarrow \infty$$

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Zależność pomiędzy k_p i k'_p

$$k_p = 2 \left(\frac{M_0}{\bar{V} \cdot Z_0} \right)^2 k'_p$$

gdzie:

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]

k'_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [cm^2s^{-1}]

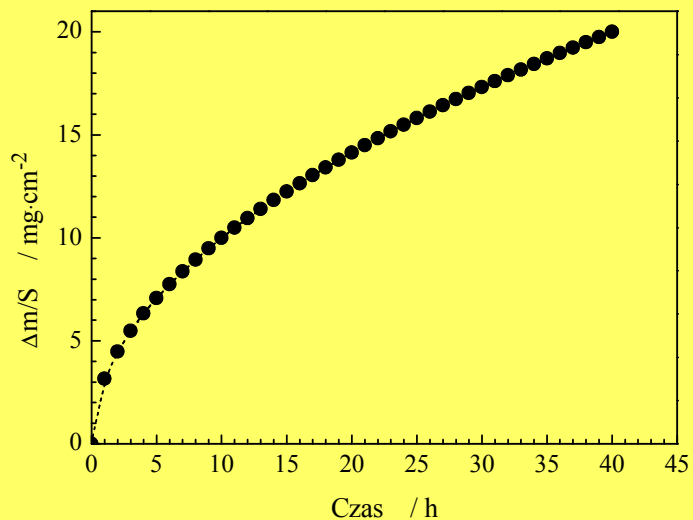
\bar{V} – równoważnikowa objętość związku tworzącego zgorzelinę (np. tlenku)

M_0 – masa atomowa utleniacza (np. tlenu)

Z_0 – wartościowość anionów utleniacza w zgorzelinie

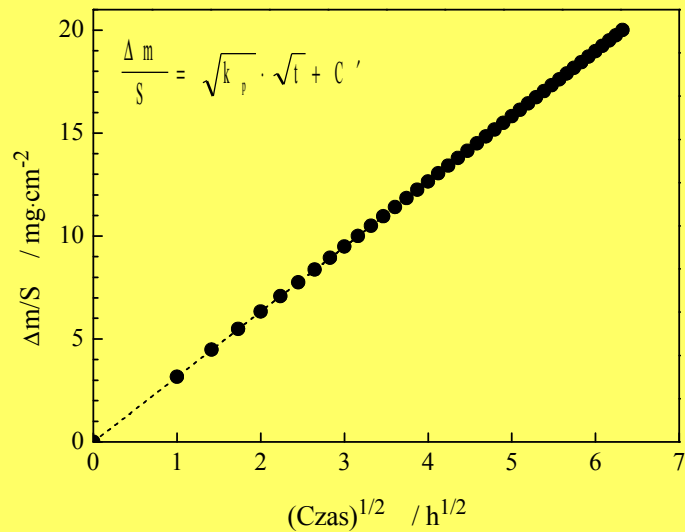
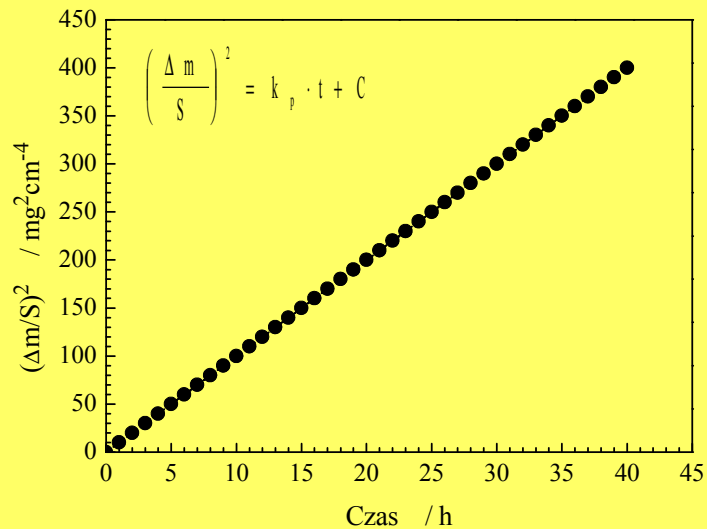
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo paraboliczne



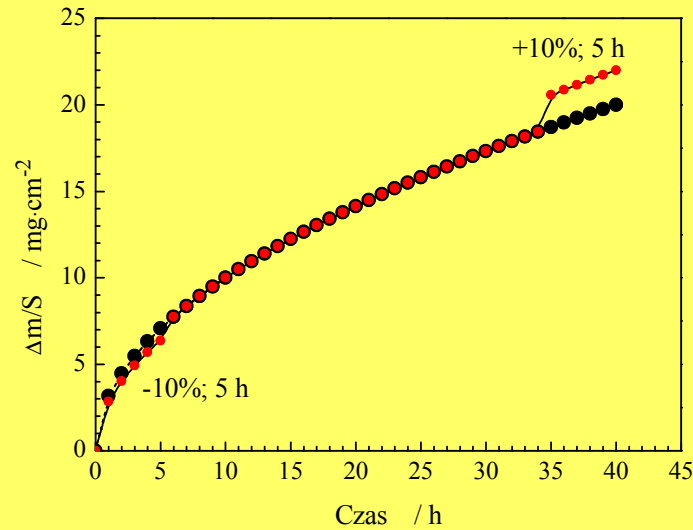
liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych



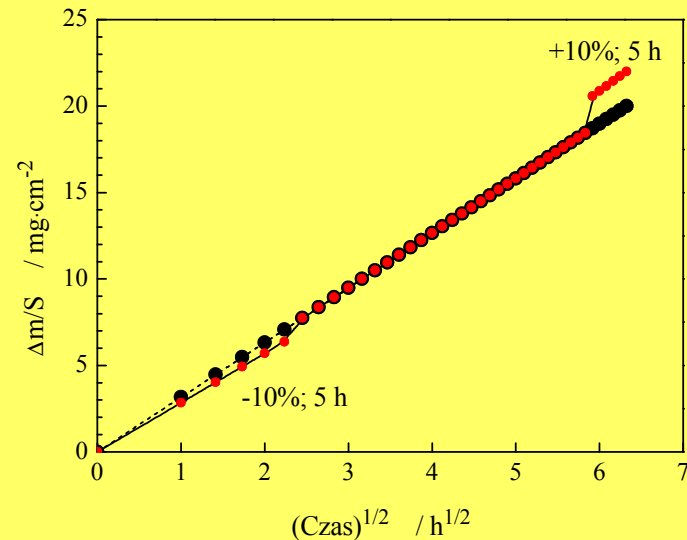
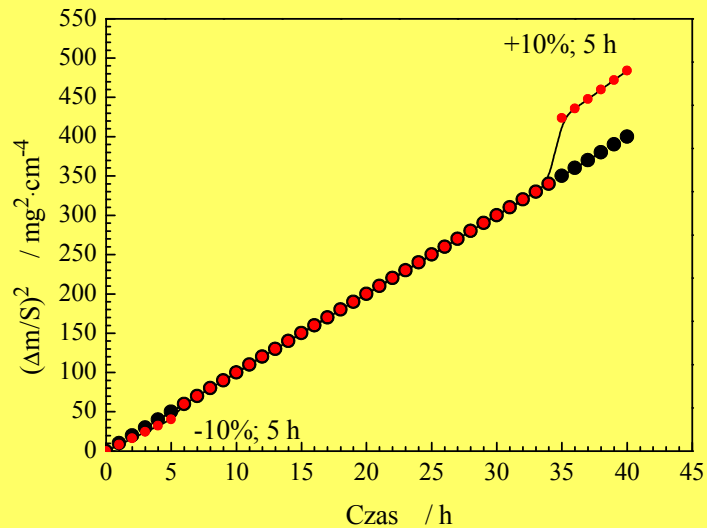
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo paraboliczne – odstępstwo od przebiegu idealnego



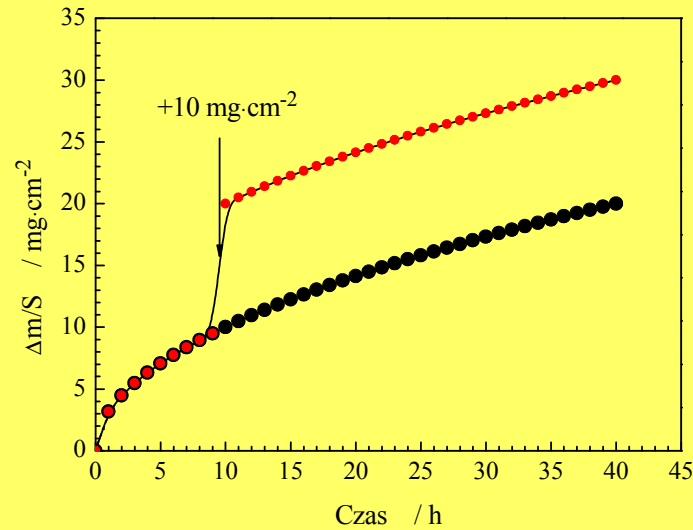
liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych



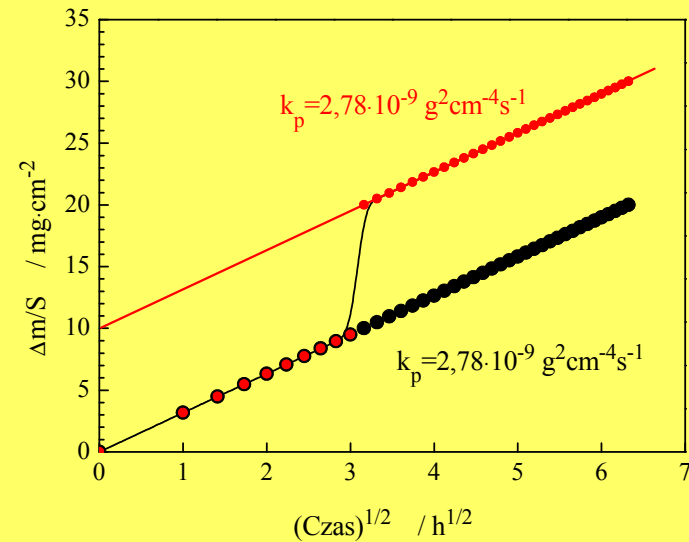
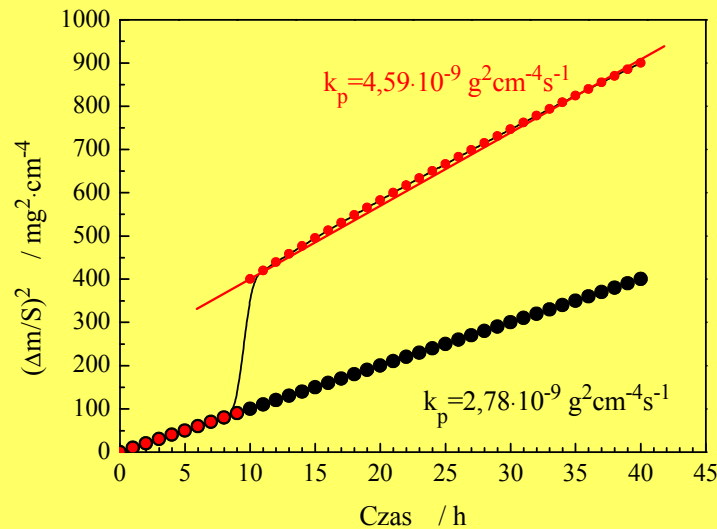
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo paraboliczne – odstępstwo od przebiegu idealnego



liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo kubiczne

$$\frac{d \left(\frac{\Delta m}{S} \right)}{d t} = \frac{k_c}{\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^3 = k_c \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_c – kubiczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^3 \cdot \text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g}^3 \cdot \text{cm}^{-6}$]

S – powierzchnia próbki [cm^2]

$$x^3 = 3 k_c \cdot t + C$$

x – grubość zgorzeliny [cm]

t – czas reakcji [s]

k_c – kubiczna stała szybkości utleniania [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm^3]

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo wykładnicze

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^n = k_n \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_n – wykładnicza stała szybkości utleniania [?]

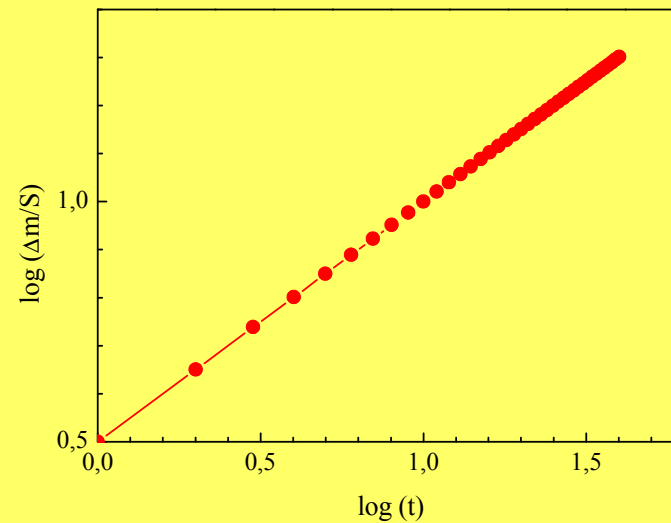
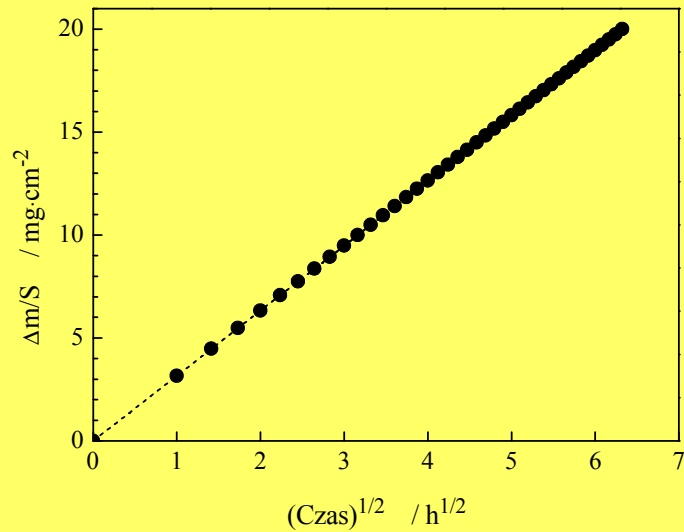
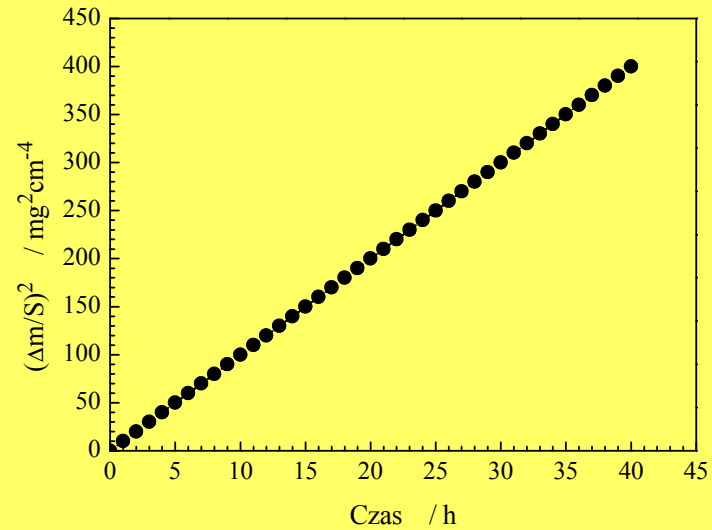
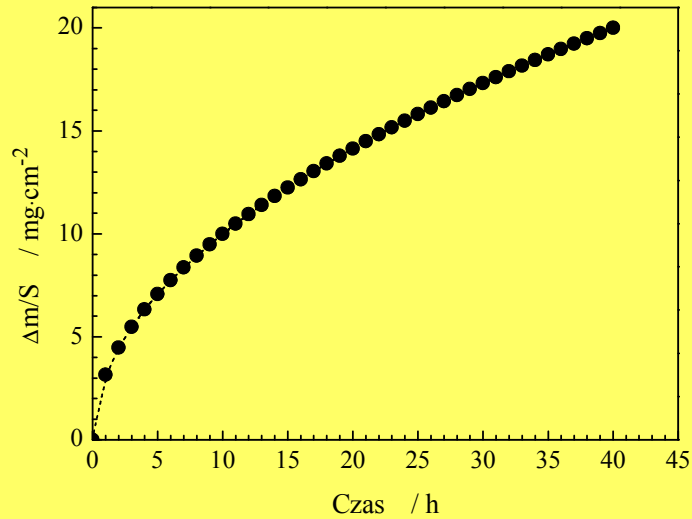
C – stała całkowania [?]

S – powierzchnia próbki [cm²]

$$\lg \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^n = \frac{1}{n} \cdot \lg (k_n) + \frac{1}{n} \cdot \lg (t)$$

KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo wykładnicze



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Prawo logarytmiczne

$$x = A \cdot \log(Bt + C) \quad (1)$$

$$x = A \cdot \log(t + B) + C \quad (2)$$

$$x = A \cdot \log(t) + B \quad (3)$$

Prawo odwrotnie logarytmiczne

$$x^{-1} = A - B \cdot \log(t) \quad (1,2,3)$$

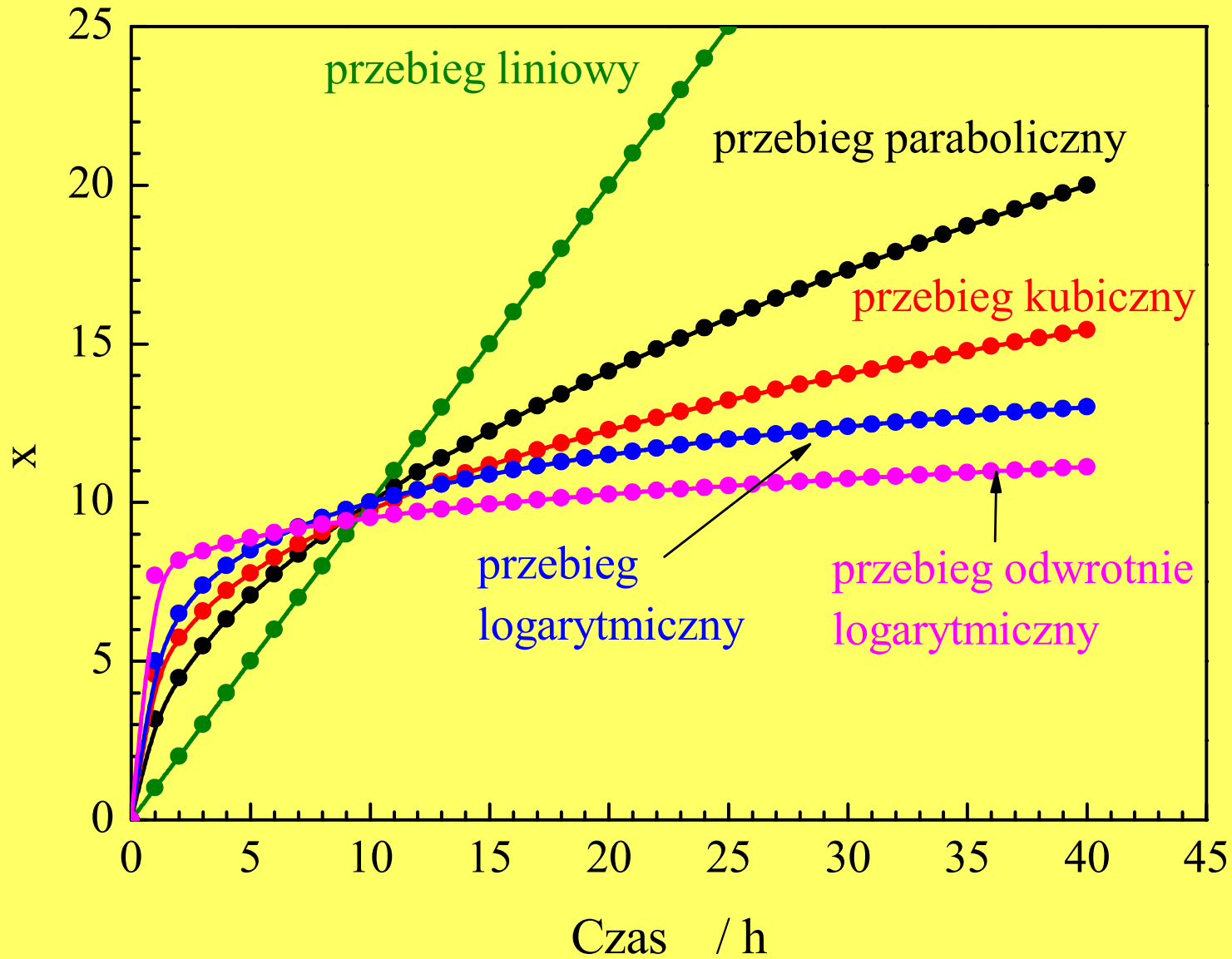
x – grubość zgorzeliny

t – czas reakcji

A, B, C – stałe

- (1) S. Mrowec, „Kinetyka i mechanizm utleniania metali”, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1982, str. 78
- (2) P. Kofstad, „High Temperature Corrosion”, Elsevier Applied Science, London – New York, 1988, str. 16
- (3) A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002, str. 63

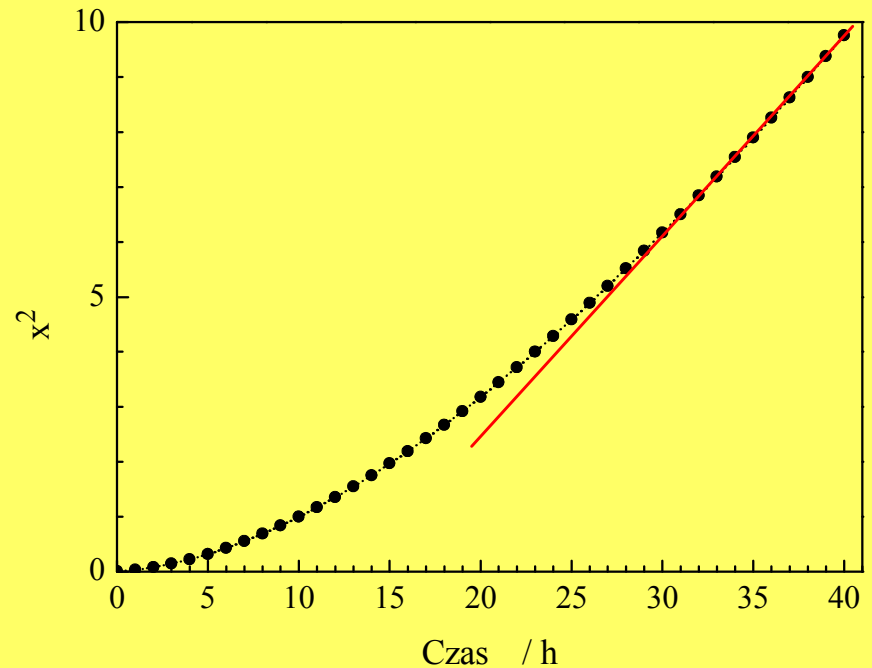
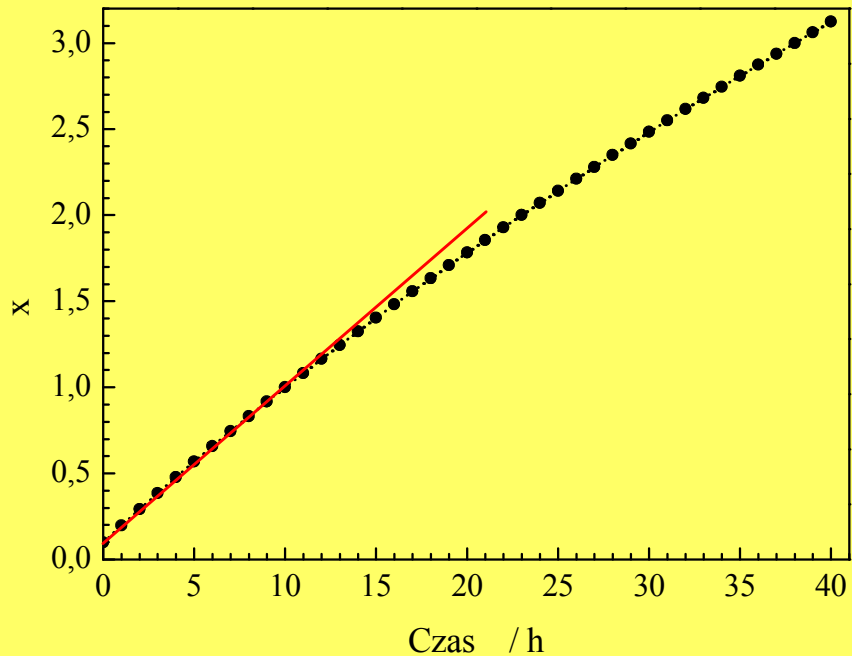
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Ogólne prawo paraboliczne

$$x^2 + k_1 \cdot x = k_p \cdot t + C$$



I etap reakcji – dyfuzja w zgorzelinie nie jest najwolniejszym procesem

II etap reakcji – dyfuzja w zgorzelinie jest najwolniejszym procesem

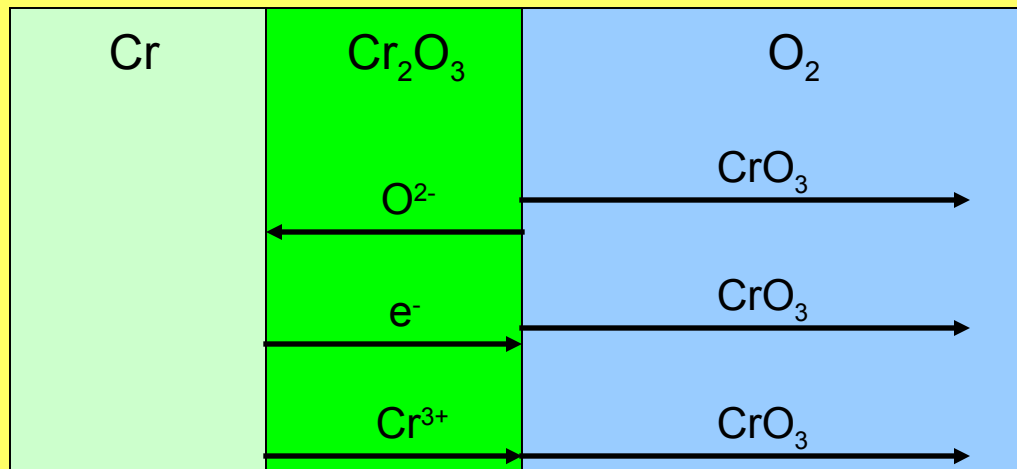
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny

$$\frac{d x}{d t} = \frac{k_p}{x} - k_v$$

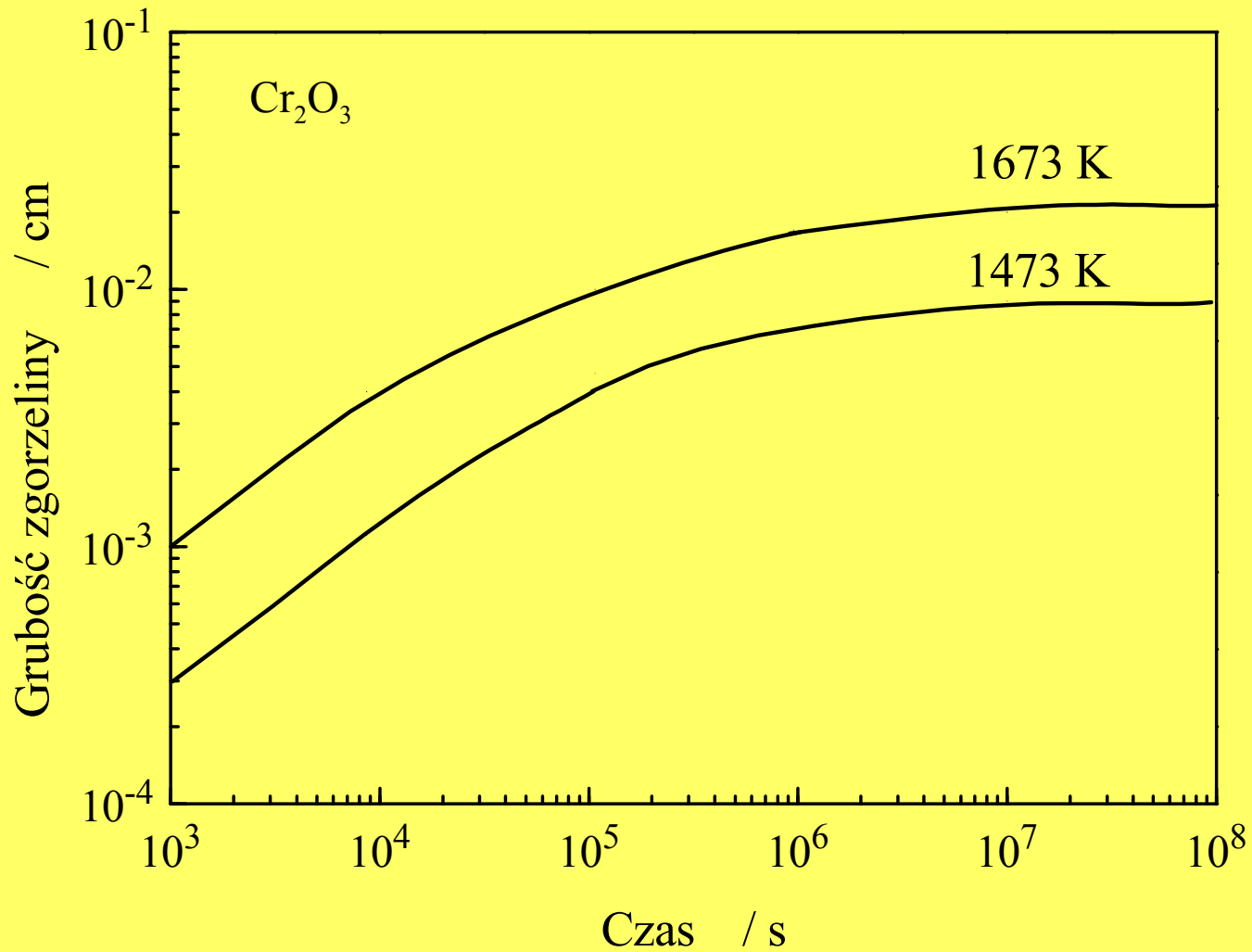
$$t = \frac{k_p}{k_v^2} - \frac{k_v}{k_p} \cdot x - \ln \left(1 - \frac{k_v}{k_p \cdot x} \right)$$

k_v – liniowa stała szybkości parowania



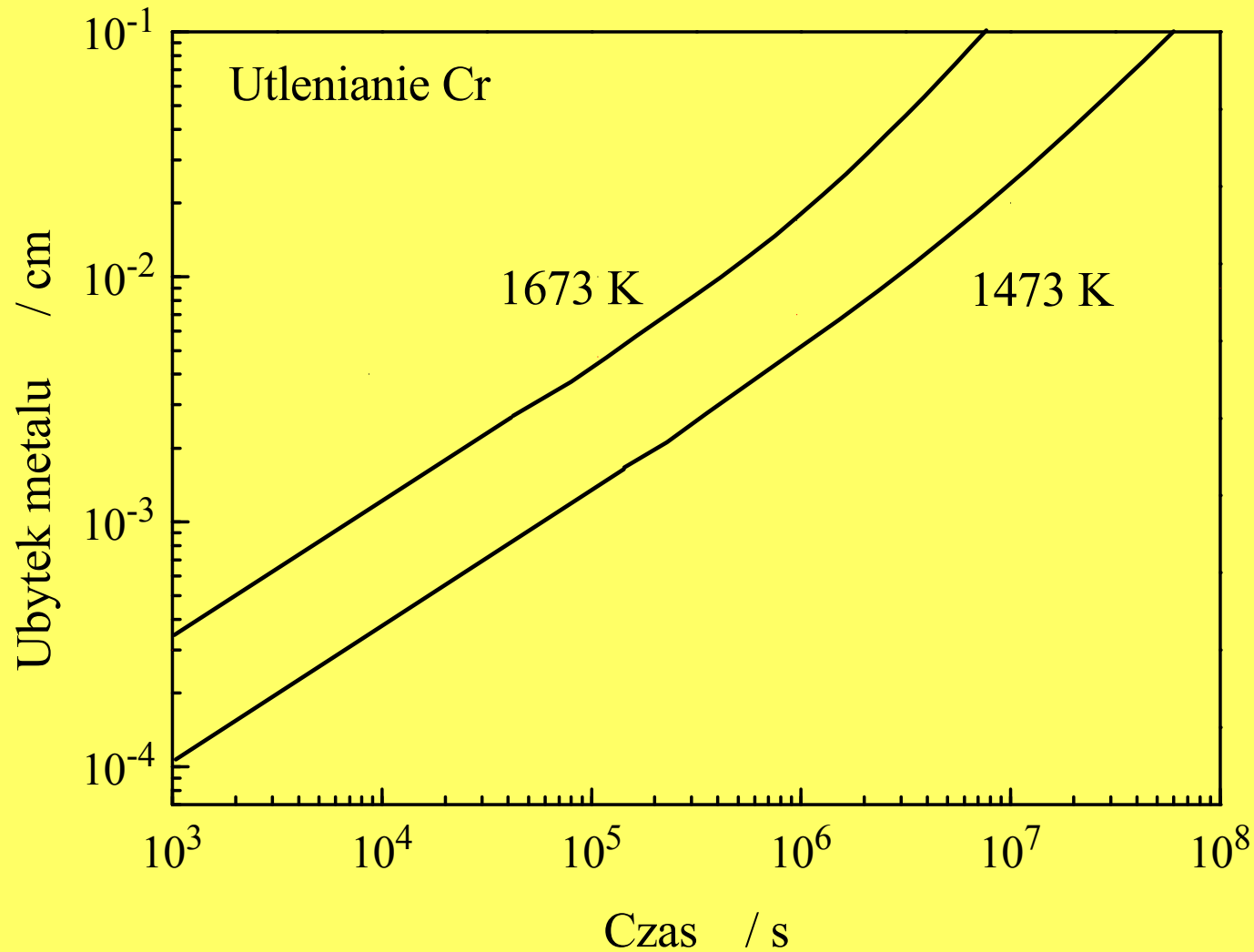
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny



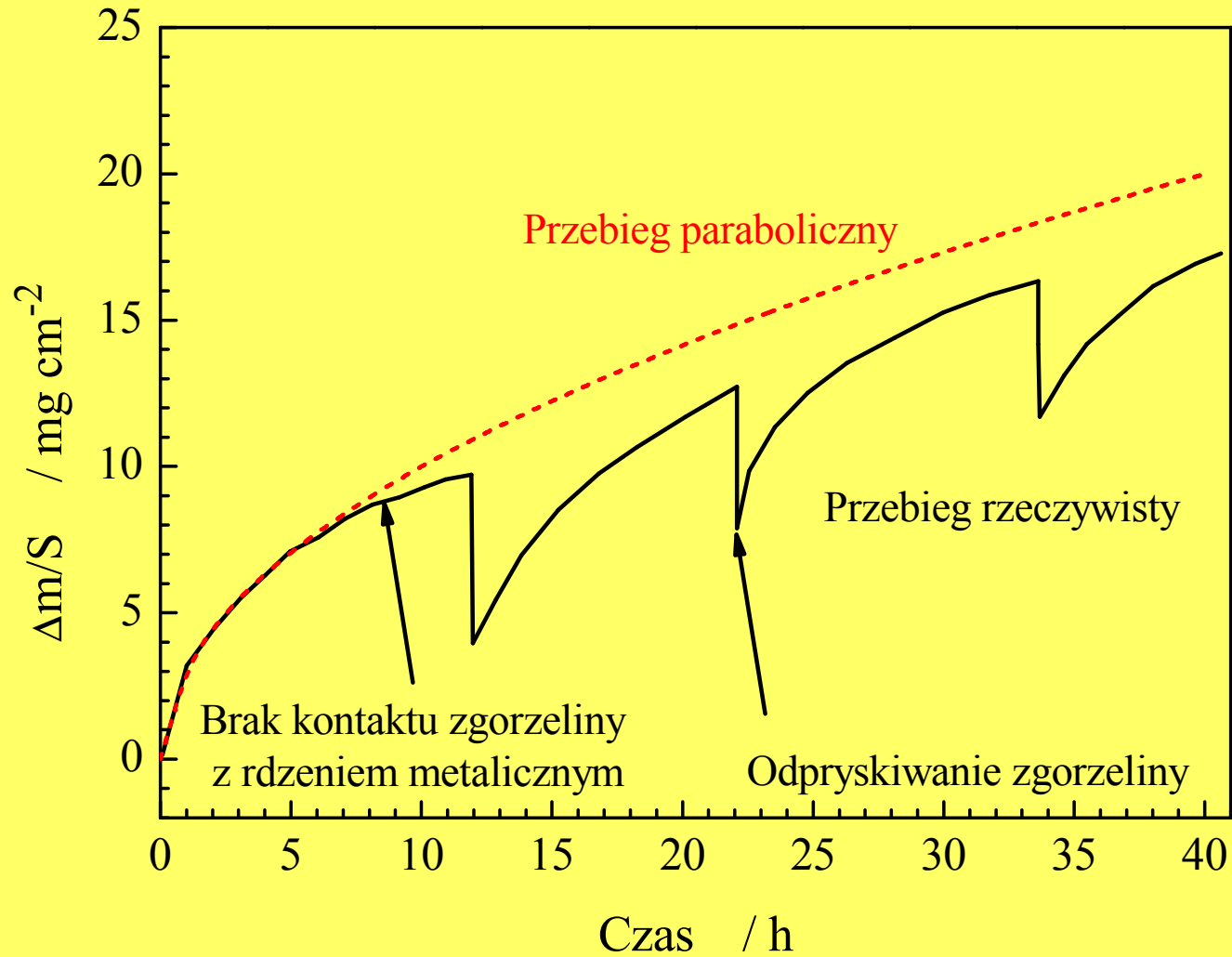
KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny



KINETYCZNE PRAWA UTLENIANIA METALI

Przykład złożonej kinetyki utleniania



ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD TEMPERATURY

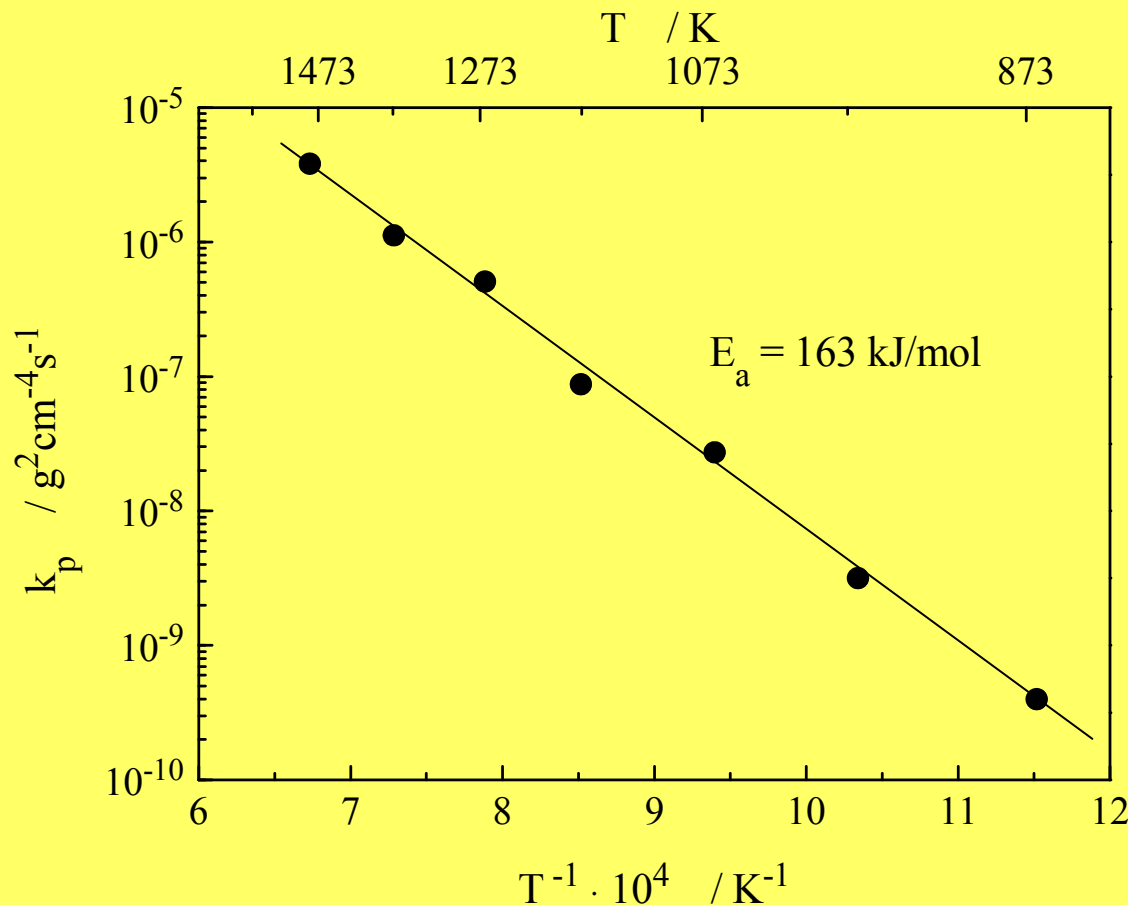
$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right)$$

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania

A – stała

E_a – energia aktywacji

R – stała gazowa (1,9872 cal·mol⁻¹·K⁻¹; 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹)

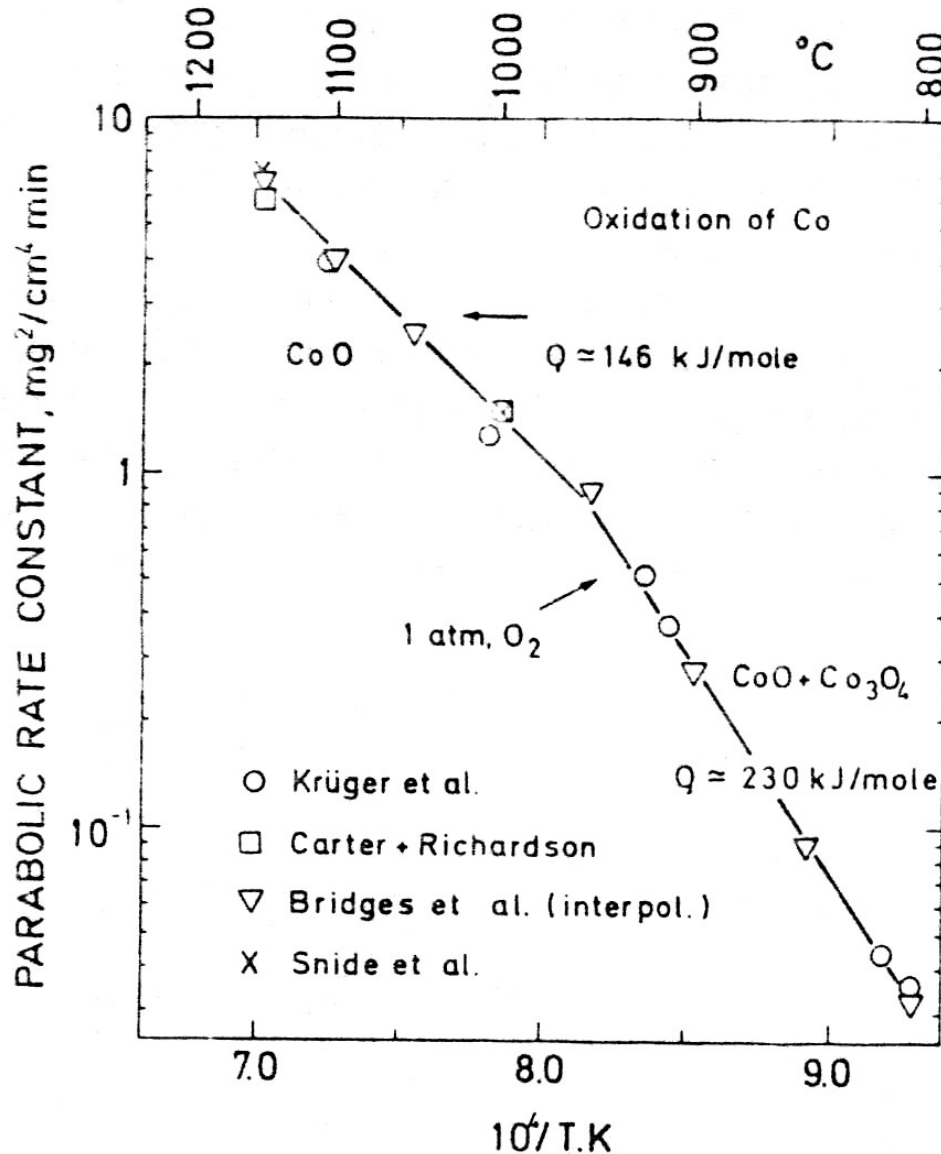


$$\ln(k_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

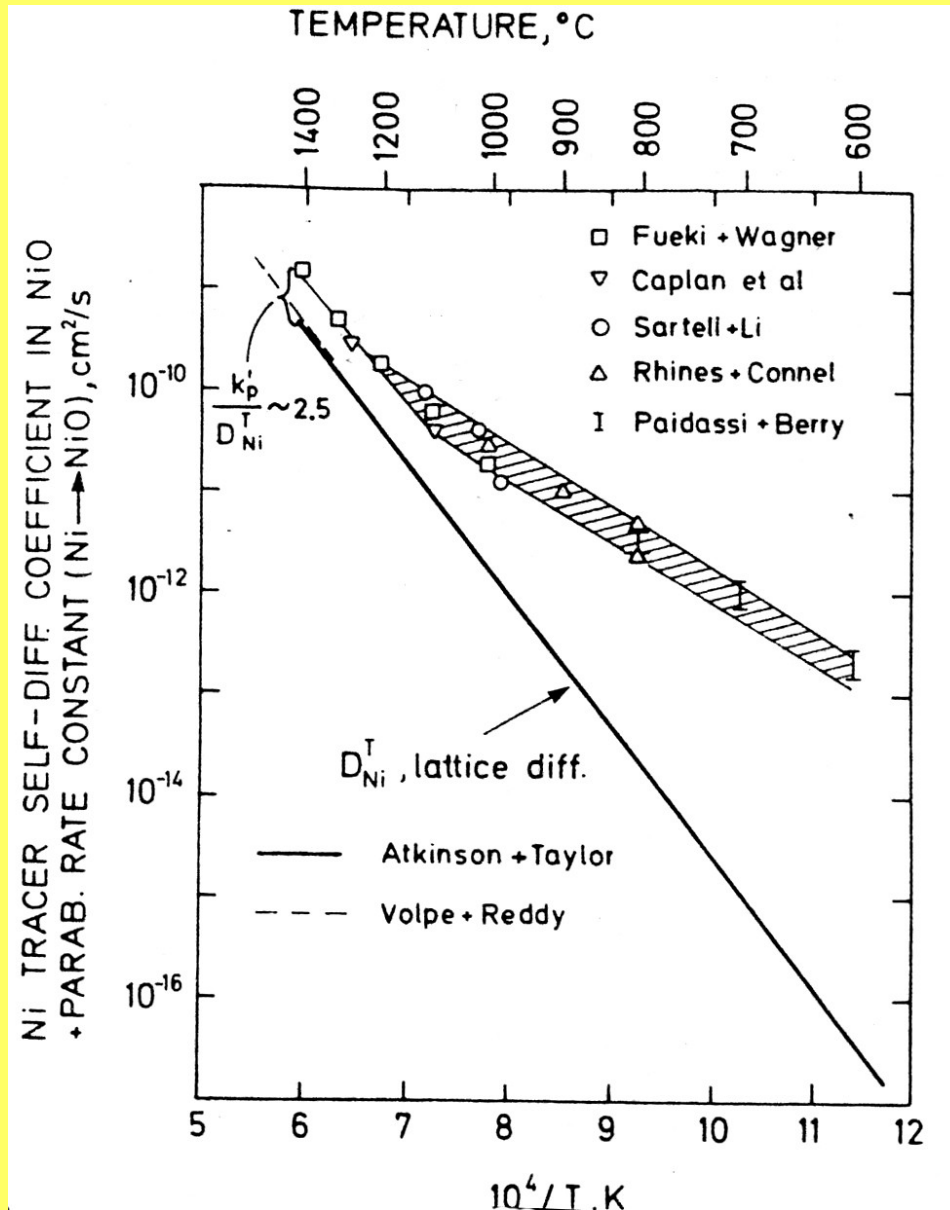
$$\text{tg } \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha$$

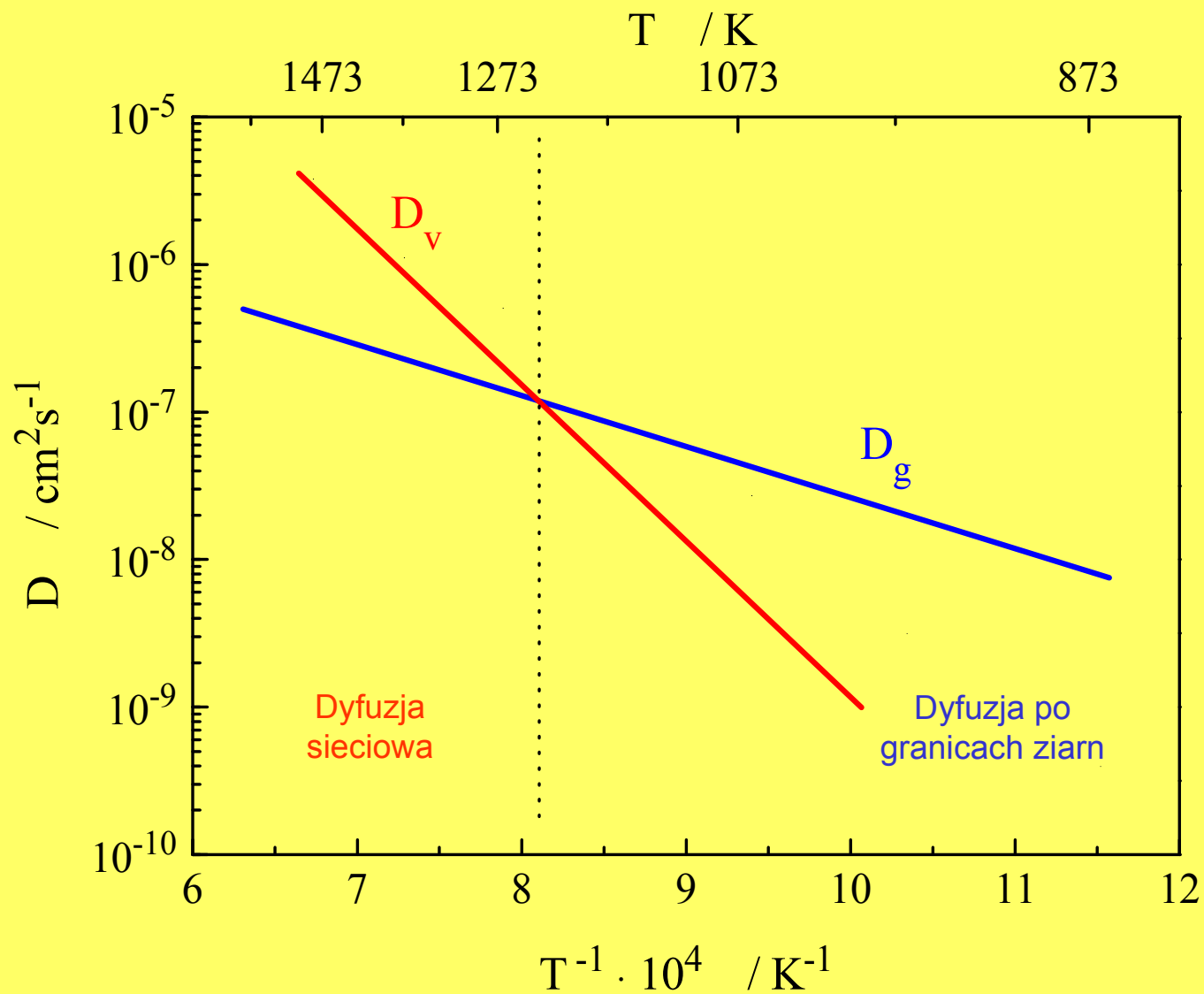
ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD TEMPERATURY



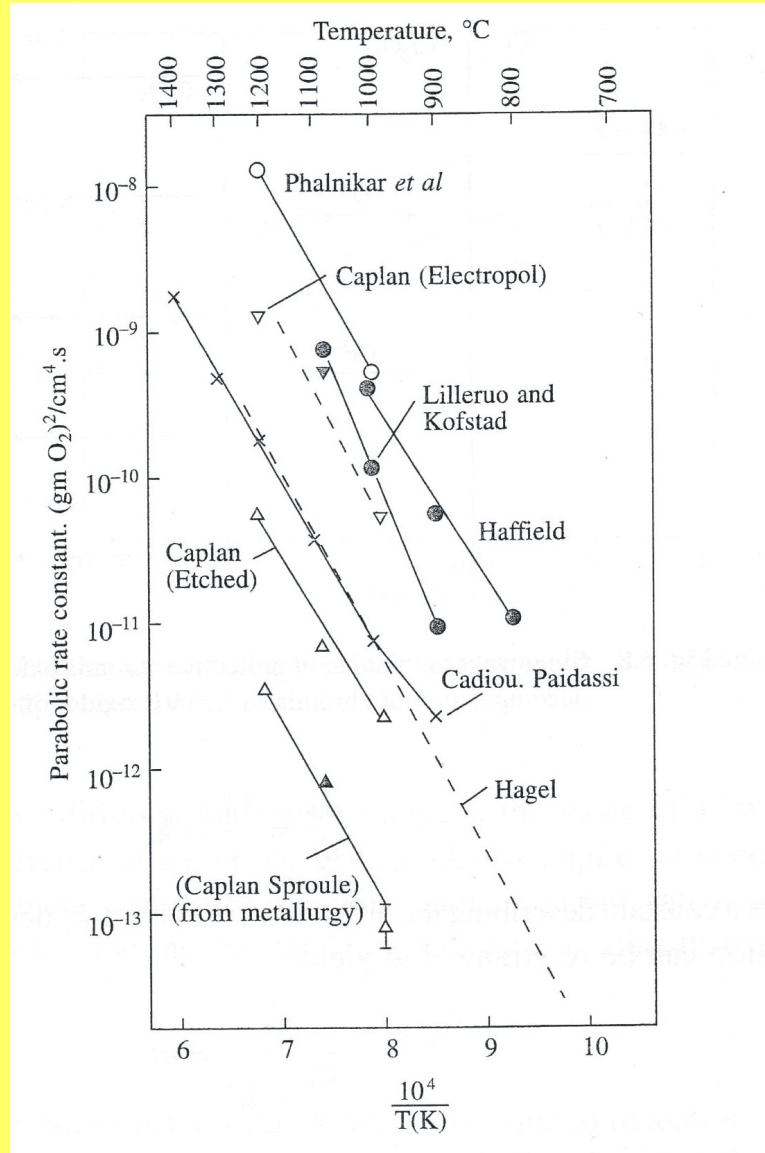
ZAŁĘŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD TEMPERATURY



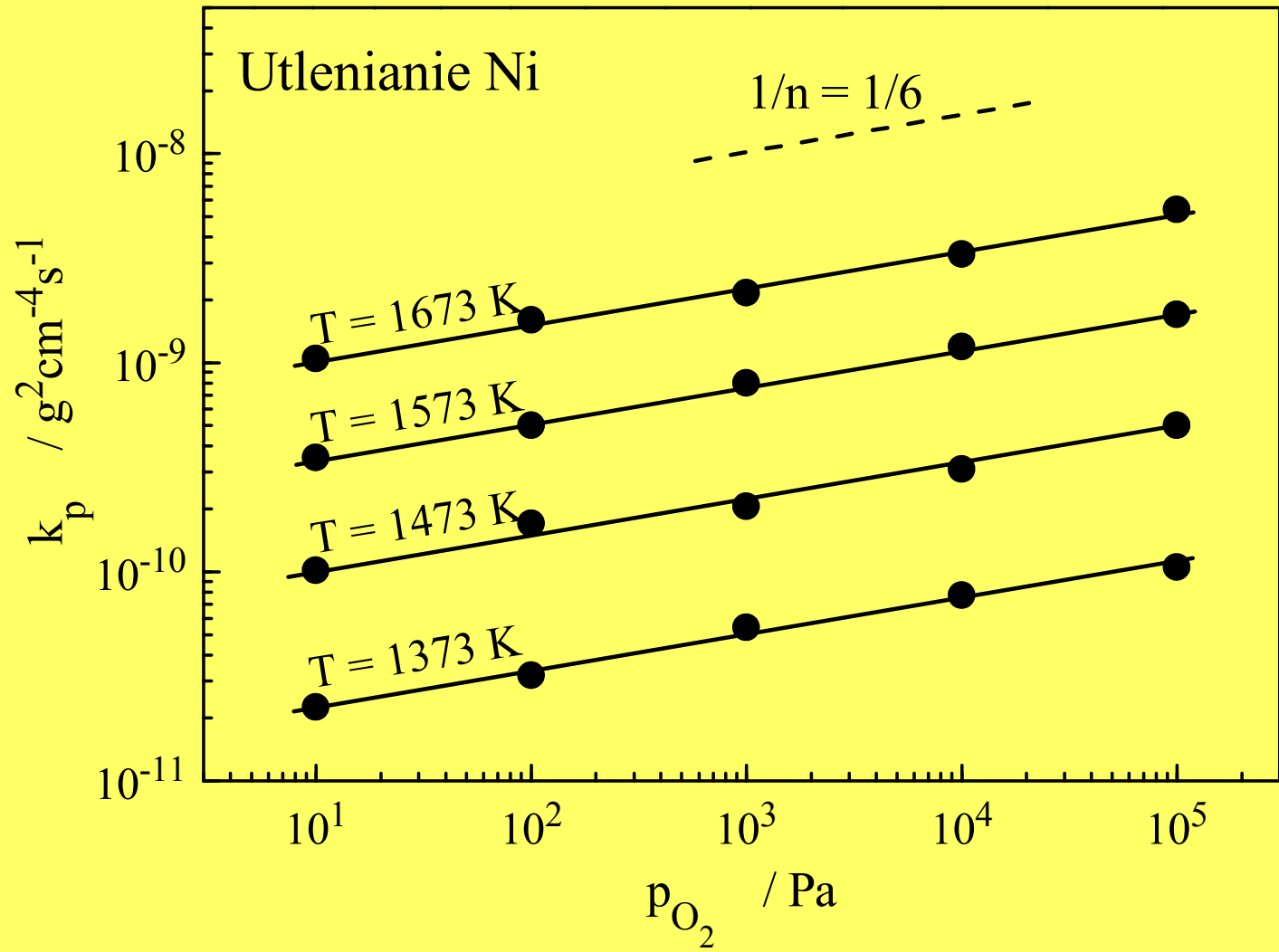
ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD TEMPERATURY



ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD TEMPERATURY



ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI UTLENIANIA OD CIŚNIENIA UTLENIACZA



S. Mrowec and Z. Grzesik, "Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65**, 1651 (2004).

KONIEC