

Zdzisław ZEMBURA

Instytut Metalurgii Metali Nieżelaznych AGH, Kraków

KONTROLA DYFUZYJNA REAKCJI CHEMICZNEJ NA GRANICY FAZ:
CIAŁO STAŁE - CIECZ, GDY PRZĘKÓJ DYFUZYJNY
JEST MNIEJSZY OD POWIERZCHNI GEOMETRYCZNEJ PRÓBK

1. Kontrola dyfuzyjna; przekrój dyfuzyjny jest równy powierzchni próbki

Jeden z nielicznych układów, dla którego istnieje rozwiązanie równania transportu masy, to układ z wirującym dyskiem. Strumień dyfuzyjny skierowany do powierzchni dysku jest [1,2]:

$$j = D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{D (c^0 - c^1)}{\delta}, \quad (1)$$

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \bar{\omega}^{-1/2}, \quad (2)$$

gdzie: j - strumień dyfuzyjny, D - współczynnik dyfuzji substancji znikającej na powierzchni dysku, c^0 , c^1 - jej stężenie we wnętrzu roztworu i przy powierzchni dysku, ν - lepkość kinematyczna, $\bar{\omega}$ - prędkość kątowa dysku.

Wielkości występujące w równaniach (1) i (2) wyraża się zwykle w układzie; mol, cm, s.

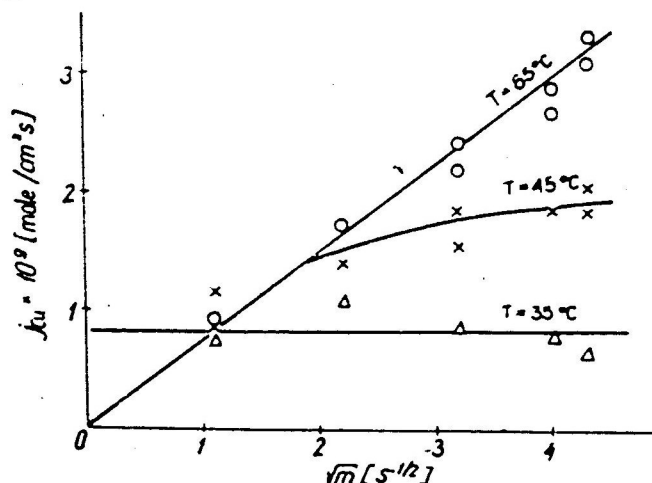
Jeżeli na powierzchni dysku biegnie reakcja chemiczna, a szybkość przemiany na granicy faz jest o około rząd większa od szybkości transportu któregoś z reagentów do powierzchni reakcji, to $c^1 = 0$. Doświadczalnie obserwujemy transportowe hamowanie procesu. Z równań (1) i (2) otrzymujemy:

$$j_{l, \lim} = 0,62 D_1^{2/3} c_1^0 \bar{\omega}^{1/2} \nu^{-1/6} = A \sqrt{\bar{\omega}} \quad (3)$$

Z równania (3) wynika, że kryterium kontroli dyfuzyjnej jest liniowy przebieg szybkości reakcji w funkcji pierwiastka kątowej prędkości dysku. Ponadto uzyskana prosta po ekstrapolacji liniowej przechodzi przez początek układu współrzędnych. Posługiwanie się równaniem (3) jest

możliwe, gdy szybkość reakcji jest stała w czasie. Odpowiada to liniowej zależności ubytku masy próbki od czasu.

Jako typowy przykład dyfuzyjno konwekcyjnej [3] kontroli reakcji może posłużyć prosta oznaczona $T = 65^{\circ}\text{C}$ na rys. 1. Wyniki te uzyskano



Rys. 1. Szybkość korozji miedzi elektrolitycznej w nasyconych powietrzem 1,7 roztworach H_2SO_4 w zależności od pierwiastka z liczby obrotów dysku na sekundę. Trójkąty - 25°C , hamowanie kinetyczne; krzyżyki - 45°C , kinetyka mieszana; kółeczka - 65°C , hamowanie konwekcyjno-dyfuzyjne

rozpuszczając dysk o powierzchni $4,9\text{ cm}^2$, wykonany z miedzi elektrolitycznej w $1,7\text{ M H}_2\text{SO}_4$ nasyconym powietrzem. Ubytki masy metalu określono analizując próbki roztworu na miedź. Zależność; ubytek masy próbki - czas była liniowa; współczynnik kierunkowy prostej jest równy szybkości korozji.

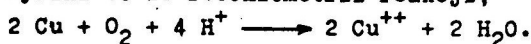
W tym samym układzie zmierzono graniczny [3] strumień tlenu, wykonując serię pomiarów prądu granicznego dwuelektronowej redukcji katodowej tlenu rozpuszczonego w badanym roztworze. Graniczny strumień tlenu

jest: $j_{\text{O}_2, \text{lim}} = \frac{i_{\text{lim}}}{2F}$. Jeżeli za szybkość rozpuszczania miedzi w tem-

peraturze 65°C odpowiada graniczny strumień tlenu, to musi^{x)} być $\frac{1}{2} j_{\text{Cu}, \text{lim}} = j_{\text{O}_2, \text{lim}}$. Istotnie równość ta spełnia się w granicach błę-

du pomiarów. Dodatkowo wykonano badania korozji miedzi w roztworach kwasu nasyconych argonem okazało się, że miedź - w granicach czułości naszych pomiarów, $j_{\text{Cu}} = 10^{-12}\text{ mol cm}^2\text{ s}^{-1}$ - do roztworu nie przechodzi.

^{x)} Wynika to ze stechiometrii reakcji;



Podsumowując; korozja miedzi w nasyconych powietrzem roztworach kwasu siarkowego w temp. powyżej 45°C przebiega z hamowaniem dyfuzyjnym ze względu na tlen rozpuszczony w kwasie. Powierzchnia geometryczna dysku jest równa powierzchni reakcji.

W ten sam sposób zachowuje się miedź [8] w odpowiednio stężonych roztworach amoniaku, z tym, że hamowanie dyfuzyjne obserwuje się już począwszy od 0°C .

Również podobne do miedzi czystej są własności korozyjne mosiądźów α ; z tym że tutaj suma strumieni cynku i miedzi jest równa dwóm strumieniom granicznym tlenu. Stosunek strumieni miedzi i cynku jest jednocześnie taki sam, jak stosunek ułamków molowych tych pierwiastków w stopie.

2. Kontrola dyfuzyjna; przekrój dyfuzyjny jest mniejszy od powierzchni geometrycznej próbki

Strumień dyfuzyjny w równaniu (1) odniesiony jest do jednostki powierzchni geometrycznej dysku. Jest to równoznaczne z założeniem, że powierzchnia przez którą przepływa strumień dyfuzyjny, a którą nazwę przekrojem dyfuzyjnym, jest równa powierzchni geometrycznej dysku.

Gdy część powierzchni dysku przestanie brać udział w reakcji, gdy przestanie być "aktywna", warstwa dyfuzyjna ulegnie przebudowie. Może to nastąpić, np. w skutek pojawienia się na powierzchni dysku, czy to porowatych osadów, czy też osadów szczelnych ale pokrywających tylko fragmenty powierzchni. W przypadkach takich przekrój, przez który następuje dyfuzja przestaje być równy powierzchni geometrycznej dysku.

W zasadzie można tu wyróżnić dwa przypadki graniczne [2, 4 - 7];

- 1) rozmiary aktywnych fragmentów wirującego dysku i odstęp między nimi są znacznie większe od grubości warstwy dyfuzyjnej,
- 2) rozmiary aktywnych części powierzchni dysku i odstęp między nimi są znacznie mniejsze od grubości warstwy dyfuzyjnej.

Przypadek pierwszy jest podobny do opisanego ilościowo przez Lewicza [1] dysku z tak izolowanym fragmentem powierzchni, że jego część czynną stanowi pierścien, umiejscowiony centralnie względem osi obrotu dysku. Jeśli aktywne fragmenty powierzchni dysku są ułożone nieregularnie, nie można podać ilościowego wyrażenia na strumień dyfuzyjny do powierzchni dysku. Jednak w analogii do dysku "pierścieniowego", w razie dyfuzyjnego hamowania procesu biegnącego na aktywnych fragmentach powierzchni, szybkość reakcji spełnia równanie (3) z tym, że współczynnik kierunkowy prostej doświadczalnej jest - zależnie od wartości ułamka izolowanej powierzchni odpowiednio mniejszy od wyliczonego dla geometrycz-

nej powierzchni dysku.

W przypadku drugim powierzchnię geometryczną dysku można uważać za równą powierzchni dyfuzyjnej; w razie dyfuzyjnego hamowania procesu spełnia się równanie (3), także w tym sensie, że przekrój przez który następuje dyfuzja jest równy geometrycznej powierzchni dysku.

W przypadkach pośrednich, gdy hamowanie jest dyfuzyjne, a promień kolistych fragmentów aktywnych powierzchni i średnia odległość między ich środkami $2r^4$ są porównywalne z grubością warstwy dyfuzyjnej, Nagy i wsp. [4] oraz Landsberg i wsp. [5 - 7] wyprowadzili przybliżone równanie;

$$\frac{1}{i \lim} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{n F D^{2/3} c^0} \frac{1}{\sqrt{\omega}} + \frac{\left[\sum_n A_n \operatorname{tg} h \left(\frac{x_n \delta}{r''} \right) \right]}{n F D c^0} \quad (4)$$

gdzie; A_n i x_n - stałe wyliczone w pracy [5] Landsberga i wsp.

Jeżeli dysk wiruje z niewielką szybkością to $r'' \ll \delta$, a $\operatorname{tg} h \frac{x_n \delta}{r''} = 1$ i z równania (4) otrzymujemy;

$$\frac{1}{i \lim} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{n F D^{2/3} c^0} \frac{1}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sum_n A_n}{n F D c^0} \quad (5)$$

Dla wielkich szybkości dysku $r'' \gg \delta$ i $\operatorname{tg} h \left(\frac{x_n \delta}{r''} \right) = \frac{x_n \delta}{r''}$, zatem

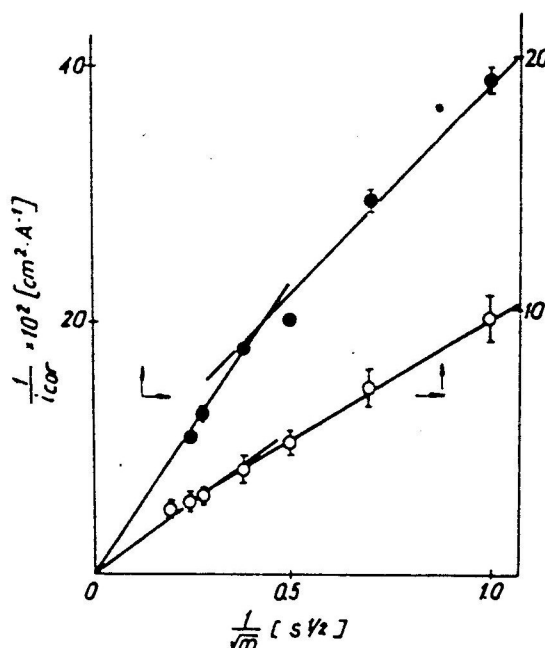
$$\frac{1}{i \lim} = \frac{1,61 \nu^{1/6}}{n F D^{2/3} c^0} \frac{1}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sum_n A_n \frac{x_n \delta}{r''}}{n F D c^0} \quad (6)$$

Jak widać, w układzie współrzędnych $\frac{1}{i \lim} = f \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right)$ otrzymuje się dwie przecinające się linie proste. Jedna z nich, równanie (6) przechodzi przez początek układu, druga, równanie (5) odcina na osi rzędnych odcinek $\frac{\sum A_n}{n F D c^0}$.

3. Korozja żelaza i stali węglowych z depolaryzacją tlenową

Opis podany w poprzednim rozdziale tej pracy stosuje się zapewne do korozji żelaza armco i stali węglowych z depolaryzacją tlenową w za-

kwaszonych^{*)} roztworach soli; Na_2SO_4 , NaCl , NaBr , NaH_2PO_4 itp. [9]. Zdaje się na to wskazywać wykres na rys. 2 złożony dwóch przecinających się prostych, z których jedna przechodzi przez początek układu.



Rys. 2. Zależność odwrotności szybkości korozji dysku z żelaza armco w 0,1 M NaCl o $\text{pH} = 2,2$ w temperaturze $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ od odwrotności z liczby obrotów dysku na sekundę.

Kółeczka zaciemnione - roztwór nasycony powietrzem, kółeczka - nie zaciemnione - tlenem.

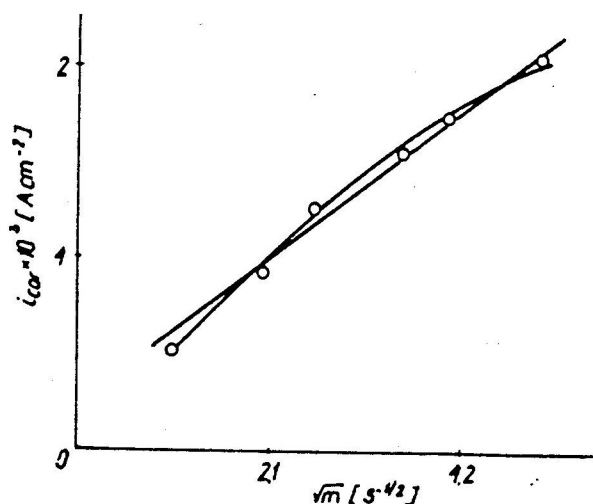
Oznacza to, że powierzchnia korodującego metalu jest częściowo zablokowana dla strumienia dyfuzyjnego. Blokada ta jest bardzo specyficzna; promień miejsc dyfuzyjnie czynnych i ich odległości są wzajemnie porównywalne z grubością warstwy dyfuzyjnej.

4. Inne sposoby opisu otrzymanych wyników doświadczalnych

Wyniki doświadczeń nad szybkością korozji żelaza w badanych układach można także opracować zakładając przypadek tzw. kinetyki mieszanej lub bieg - hamowanej dyfuzyjnie - drugiej hamowanej kinetycznie reakcji i - przy zrozumiałym rozrzucie punktów doświadczalnych wynikającym z

^{*)} Kwasowe rozpuszczanie żelaza uwzględniono w ten sposób, że wykonano odpowiednie serie pomiarowe w badanych roztworach nasyconych azotem. Otrzymane wartości szybkości korozji, zresztą o około rząd mniejsze od szybkości korozji z depolaryzacją tlenową, odjęto od szybkości zmierzonych w roztworach zawierających tlen. Tak otrzymane dane stanowią podstawę tej dyskusji [9-12].

błędu pomiarowego - uznać, że któraś z tych interpretacji jest poprawna. Taki sposób dyskusji wyników przedstawiono na wykresach na rys. 3, na którym punkty pomiarowe z rys. 2 podano w układzie współrzędnych $i_{\text{cor}} = f(\sqrt{\omega})$. Jak widać, można wykreślić przez punkty pomiarowe prostą przecinającą oś rzędnych, co odpowiada dwom jednoczesnym reakcjom, z których jedna jest hamowana kinetycznie, druga dyfuzyjnie. Można także przez te same punkty wykreślić krzywą wskazującą na przebieg reakcji w obszarze kinetyki mieszanej [10-13].



Rys. 3. Zależność szybkości korozji dysku z żelaza armco od liczby obrotów dysku na sekundę. Roztwór; 0,1 M NaCl nasycony tlenem, pH = 2,2, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Linia prosta odpowiada założeniu o bieżu dwóch jednoczesnych reakcji, z których jedna jest hamowana kinetycznie, druga - dyfuzyjnie. Krzywa sugeruje bieg jednej reakcji w obszarze kinetyki mieszanej

Istnieją zatem trzy możliwości interpretacyjne omawianych tu wyników korozji żelaza i stali z depolaryzacją tlenową w zakwaszonych roztworach różnych soli nieorganicznych. Aby wybrać z nich najbardziej prawdopodobną zmierzono zależność szybkości korozji od temperatury.

W omawianych tu układach reakcja hamowana kinetycznie, czy składowa kinetyczna z obszaru kinetyki mieszanej winna mieć energię aktywacji większą od co najmniej $3-5 \text{ kcal mol}^{-1}$, natomiast przy blokadzie powierzchni i dyfuzyjnym ograniczeniu procesu w miejscach odkrytych zależność szybkości korozji od temperatury jest znacznie słabsza. Okazuje się, że szybkość korozji żelaza w omawianych warunkach prawie nie zależy od temperatury. Jest to charakterystyczne dla procesów hamowanych przez transport tlenu rozpuszczonego w roztworze. Wzrost współczynnika dyfuzji z

temperaturą kompensowany jest spadkiem rozpuszczalności tlenu w roztworze. Opracowanie wyników wg równania (4), tzn. przy założeniu blokady części powierzchni metalu, co przedstawiono na rys. 2 jest zapewne najbardziej prawdopodobną interpretacją opisanych tu danych doświadczalnych.

4. Co blokuje powierzchnię żelaza?

Początkowo wydawało się, że blokada powierzchni korodującego żelaza jest wynikiem wytrącania się warstw solnych na próbce. Ponieważ budowa tego rodzaju warstw winna zależeć od rodzaju anionu, oprócz pomiarów szybkości korozji w 0,1 M roztworach NaCl o pH = 2,2 wykonano dodatkowo pomiary szybkości korozji w 0,1 M roztworach NaBr, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 o tym samym pH.

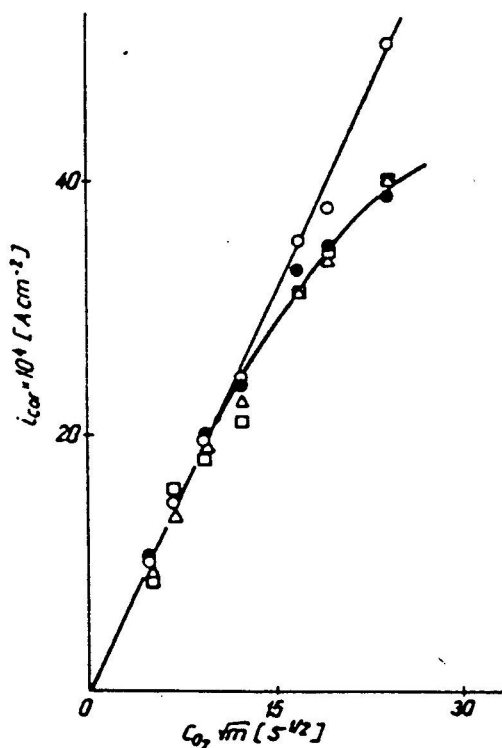
Okazało się, że wszystkie wyniki w granicach błędu pomiarowego były takie same. Można więc sądzić, że nie ma związku między rodzajem środowiska korozyjnego a powstaniem i budową warstw zmniejszających przekrój dyfuzyjny.

Następnym krokiem było założenie, że pojawienie się blokady powierzchni jest skutkiem właściwości samego materiału. Z tego względu, oprócz początkowo przeprowadzonych pomiarów korozji dysków z żelaza armco, zbadano szybkość korozji dysków wykonanych z żelaza strefowo rafinowanego, ze zwykłej stali węglowej (0,12 % C) i stali narzędziowej (0,90 % C).

Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rys. 4.

Tylko w przypadku żelaza rafinowanego strefowo szybkość korozji jest równa prądowi granicznemu czteroelektronowej redukcji tlenu rozpuszczonego w roztworze. Zatem tylko w tym przypadku powierzchnia geometryczna próbki jest równa przekrojowi, przez który następuje dyfuzja. W przypadku pozostałych materiałów szybkość korozji jest mniejsza od szybkości korozji żelaza strefowo rafinowanego.

Obserwacje te prowadzą do następującego wniosku; częściową blokadę strumienia dyfuzyjnego do powierzchni żelaza korodującego z depolaryzacją tlenową wywołują domieszki zawarte w materiale. Tworzą one zapewne porowatą warstwę na powierzchni metalu. Zbadane materiały zawierają te domieszki, np. cementyt w bardzo różnych ilościach. Wydawałoby się zatem, że budowa warstw solnych pojawiających się w trakcie korozji winna być zróżnicowana, a w konsekwencji także różne winny być szybkości korozji omawianych materiałów. Tymczasem, jak to widać na rys. 4, szybkość korozji żelaza armco, stali zwykłej i narzędziowej jest taka sama. Nie umiem obecnie tego wyjaśnić.



Rys. 4. Szybkość korozji żelaza i stali jako funkcja stężenia tlenu w roztworze i funkcja liczby obrotów dysku na sekundę. Roztwór: 0,1 M Na_2SO_4 ; pH = 2,5; temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Linia prosta - gęstość prądu granicznego czteroelektronowej redukcji katodowej tlenu rozpuszczonego w roztworze. ○ - żelazo rafinowane, △ - żelazo armco, □ - zwykła stal węglowa, ● - stal narzędziowa

LITERATURA

- [1] W.G. Lewicz, Fizykochemическая гидродинамика, Nauka, Moskwa 1959.
- [2] Ju.W. Pleskow, W.Ju. Filinowski, Wraščajućisja diskovoj elektrod, Nauka, Moskwa 1972.
- [3] Z. Zembura, J. Bugajski, Corrosion Sci. 21, 1981, 69.
- [4] F. Nagy, G. Horanyi, G. Vestes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34, 1962, 35.
- [5] F. Scheller, S. Müller, R. Landsberg, H.J. Spitzer, J. Electroanal. Chem., 19, 1968, 187.
- [6] R. Landsberg, S. Müller, R. Thiele, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 51, 1967, 85.
- [7] R. Landsberg, R. Thiele, Electrochim. Acta, 11, 1966, 1243.

- [8] Z. Zembura, A. Maraszewska, Roczniki Chem., 47, 1973, 1503.
- [9] Z. Zembura, W. Głodzińska, Polish J. Chem., 54, 1980, 325.
- [10] Z. Zembura, Corrosion Sci., 8, 1968, 703.
- [11] Z. Zembura, J. Electroanal. Chem., 46, 1973, 243.
- [12] Z. Zembura, A. Puliński, Electrochim. Acta, 10, 1965, 859.
- [13] Z. Zembura, W. Ziółkowska, Roczniki Chem. 45, 1971, 1053.

DIFFUSION CONTROL OF SOLID - LIQUID REACTION IN
THE CASE WHEN THE DIFFUSION PLANE IS SMALLER THAN THE
SURFACE OF THE SAMPLE

According to Landsberg et al. the description of diffusion control of solid-liquid reaction is given when the above mentioned case is under consideration. As an example the experimental results corrosion of zone-refined iron, armco iron, plain carbon steel and tool steel with oxygen depolarization in acidified salts solutions is given.