

TEORIA HAUFFEGO-WAGNERA

- WPŁYW RÓŻNOWARTOŚCIOWYCH DOMIESZEK NA
STĘŻENIE DEFECTÓW I SZYBKOŚĆ WZROSTU
ZGORZELIN NA METALACH

1. K. Hauffe, Progress in Metal Physic, **4**, 71 (1953).
2. P. Kofstad, „Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity of binary metal oxides”, John Wiley, New York, 1972
3. P. Kofstad, „High-Temperature Oxidation of Metals”, John Wiley & Sons, Inc, New York-London-Sydney, 1978
4. A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002
5. S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982
6. Z. Grzesik, "The influence of aliovalent impurities on the sulphidation kinetics of manganese and molybdenum", Journal of Solid State Electrochemistry, **13**, 1701-1708 (2009).
7. Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", Ceramika, **87**, 1-124 (2005).
8. Z. Grzesik and K. Przybylski, "Sulfidation of metallic materials", in "Developments in high-temperature corrosion and protection of metals", Ed. Wei Gao and Zhengwei Li, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, pp. 599-638, 2008.
9. Z. Grzesik, „Termodynamika i kinetyka defektów w kryształach jonowych”, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2011.

Wpływ domieszek na szybkość korozji metali, w świetle teorii Hauffego-Wagnera

- wartościowość domieszki jest inna niż wartościowość kationów lub anionów tworzących zgorzelinę
- transport masy w zgorzelinie zachodzi poprzez defekty punktowe
- stężenie defektów punktowych w rosnącej zgorzelinie jest bardzo małe

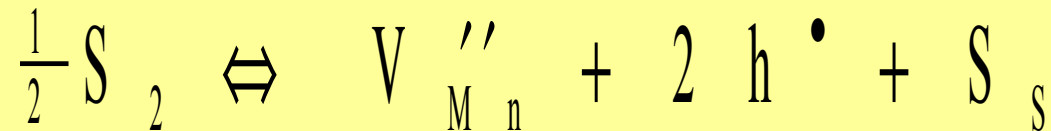
Ta sama domieszka w pewnych przypadkach dramatycznie zwiększa, a w innych zmniejsza szybkość korozji metali. Zjawisko to zostanie omówione na przykładzie domieszkowania manganu i molibdenu – dwu metali tworzących zgorzeliny o niezwykle małym stężeniu defektów.

Własności siarczku α -MnS

- struktura krystaliczna NaCl
- półprzewodnik z niedomiarem metalu typu p, Mn_{1-y}S
- małe stężenie defektów punktowych $\left(V_{\text{Mn}}'' ; h^{\bullet} \right)$

$y < 10^{-3}$ w $T = 1273 \text{ K}$ i $p(\text{S}_2) = 10^4 \text{ Pa}$

Własności siarczku α -MnS



$$[V_{Mn}''] = \frac{1}{2} [h^\bullet] = 0.63 \cdot p_{S_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \Delta S_f}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \Delta H_f}{R T}\right)$$

$$y = [V_{Mn}''] = \frac{1}{2} [h^\bullet] = 4.77 \cdot 10^{-2} \cdot p_{S_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{41.5 \text{ kJ/mol}}{R T}\right)$$

$$D_v = 1.97 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{83.4 \text{ kJ/mol}}{R T}\right)$$

Szybkość siarkowania manganu

Rozważania teoretyczne:

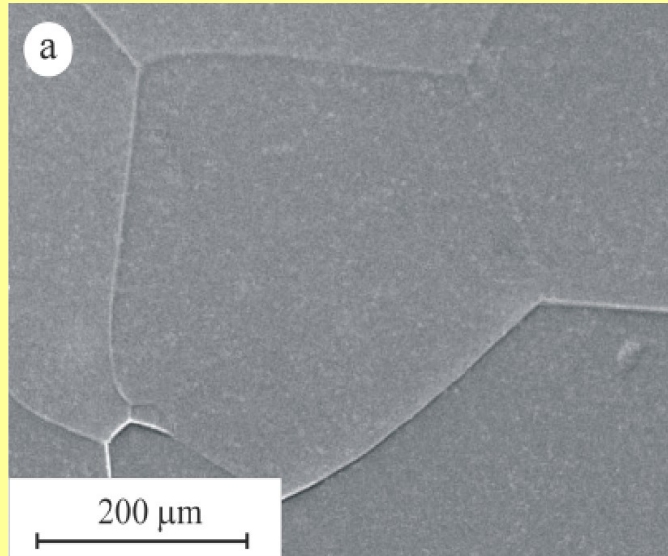
$$k'_p = 3 D_v \left[\frac{V''}{M_n} \right] = 2.82 \cdot 10^{-3} p_{S_2}^{1/6} \exp \left(- \frac{124.9 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

Wyniki eksperymentalne:

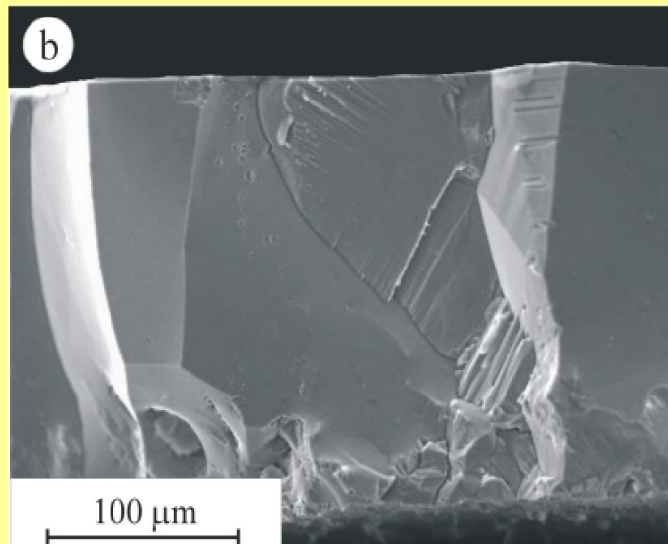
$$k'_p = 3.51 \cdot 10^{-3} p_{S_2}^{1/6} \exp \left(- \frac{127 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

Zgorzelina siarczkowa na Mn

(1000 °C, $p(\text{S}_2) = 10^3 \text{ Pa}$, 240 h)

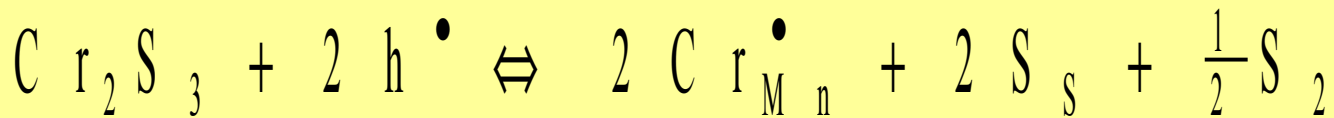


powierzchnia



przełam

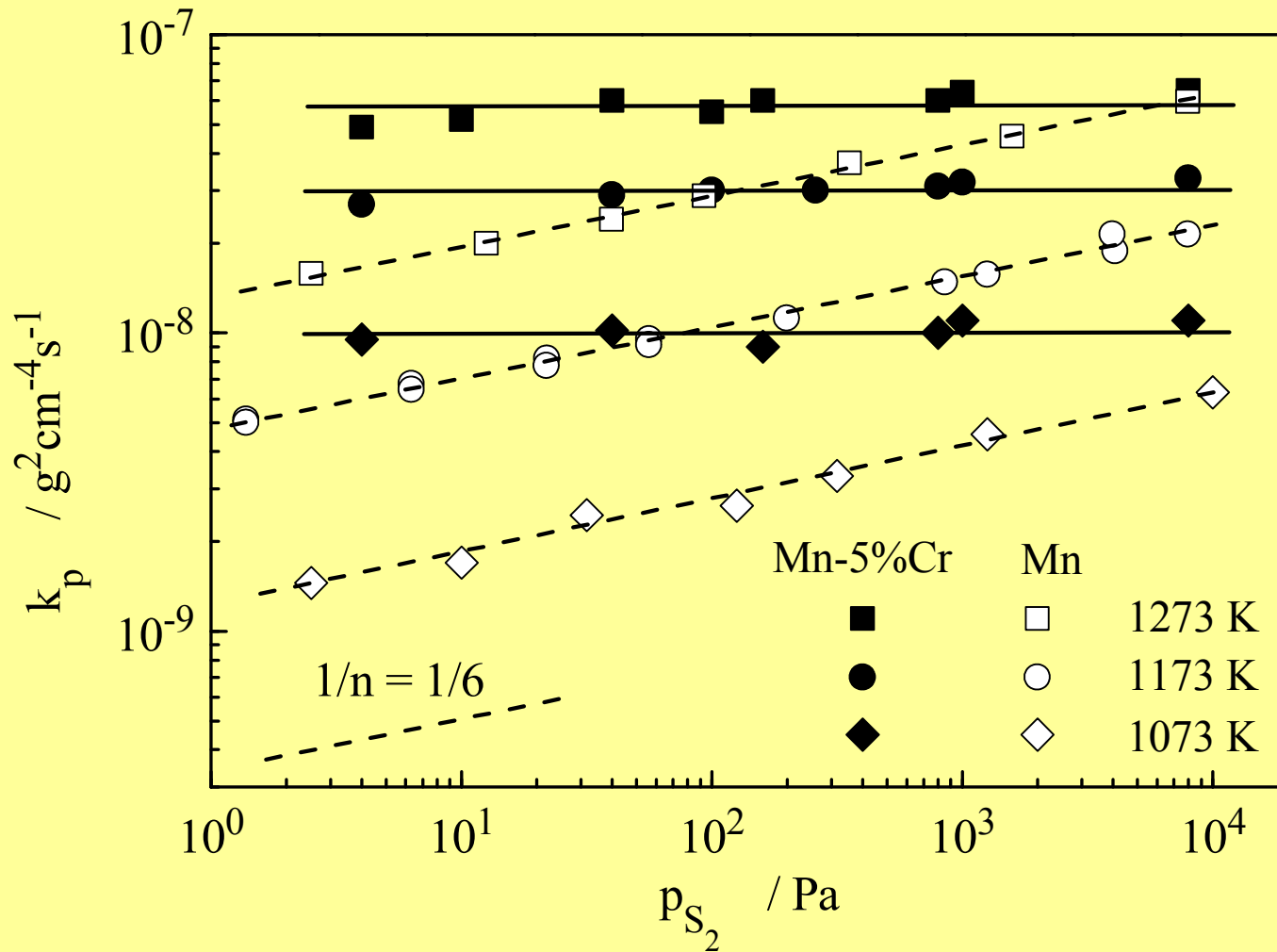
Stężenie defektów w roztworze stałym $\text{Mn}_{1-y}\text{S}-\text{Cr}_2\text{S}_3$



$$[\text{Cr}_{\text{Mn}}^{\bullet}] + [\text{h}^{\bullet}] = 2 [\text{V}_{\text{Mn}}'']$$

Gdy $[\text{Cr}_{\text{Mn}}^{\bullet}] \gg [\text{h}^{\bullet}]$, to $[\text{Cr}_{\text{Mn}}^{\bullet}] = 2 [\text{V}_{\text{Mn}}'']$

Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania stopu Mn-5%Cr, na tle analogicznych danych uzyskanych dla Mn



Stężenie defektów w roztworze stałym $\text{Mn}_{1-y}\text{S-Li}_2\text{S}$



$$[\text{Li}'_{\text{Mn}}] + 2 [\text{V}_{\text{Mn}}''] = [\text{h}^\bullet]$$

Gdy $[\text{Li}'_{\text{Mn}}] \gg [\text{V}_{\text{Mn}}'']$, to $[\text{Li}'_{\text{Mn}}] = [\text{h}^\bullet]$

$$[\text{V}_{\text{Mn}}''] = \frac{1}{[\text{Li}'_{\text{Mn}}]^2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

Wpływ domieszki Li na stężenie defektów jonowych w Mn_{1-y}S

Mn-Li:

$$\left[V_{\text{Mn}}'' \right] = \frac{1}{\left[\text{Li}'_{\text{Mn}} \right]} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

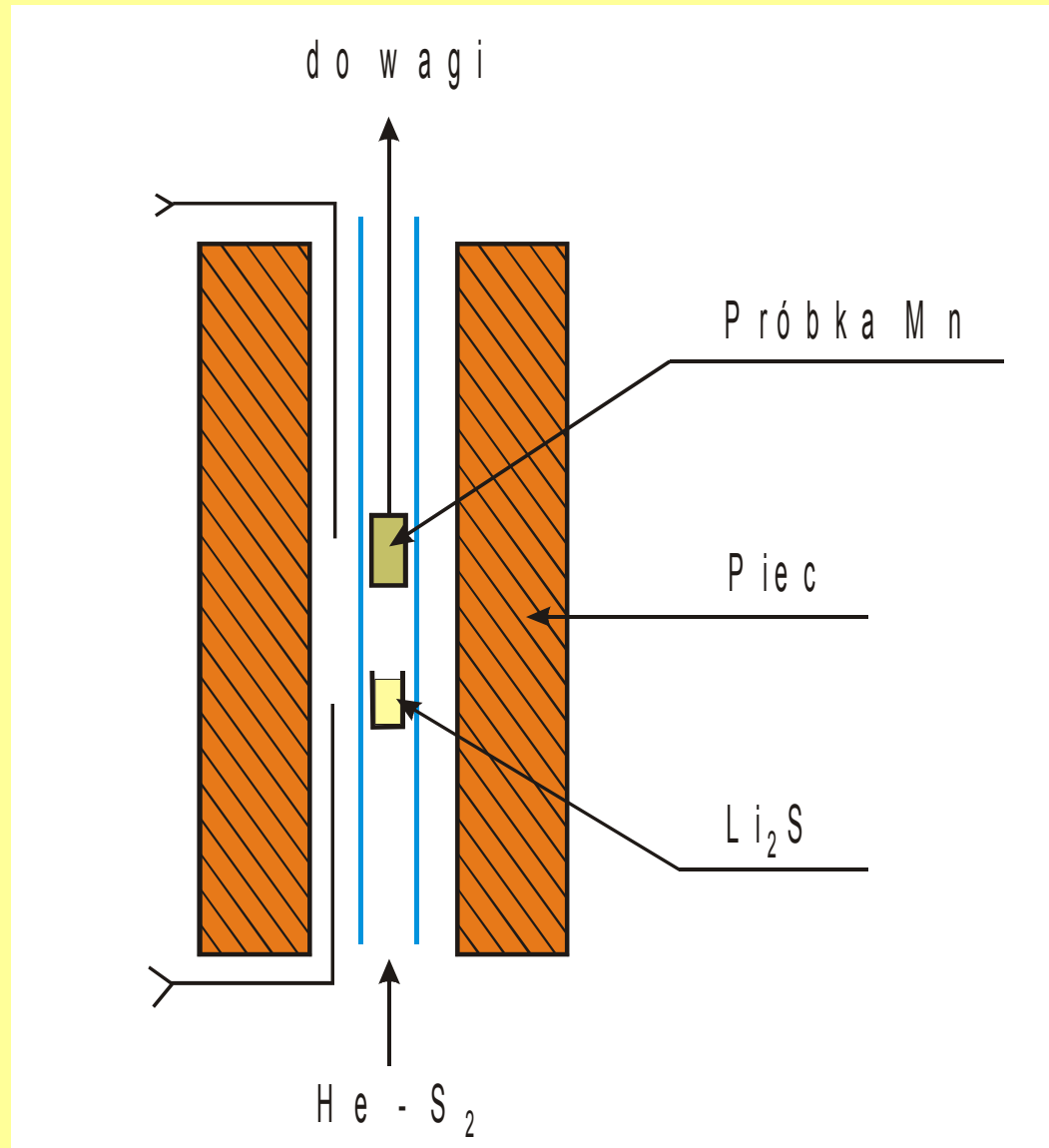
$$E_D' = \Delta H_f + \Delta H_m = 207,9 \text{ kJ/mol}$$

Mn:

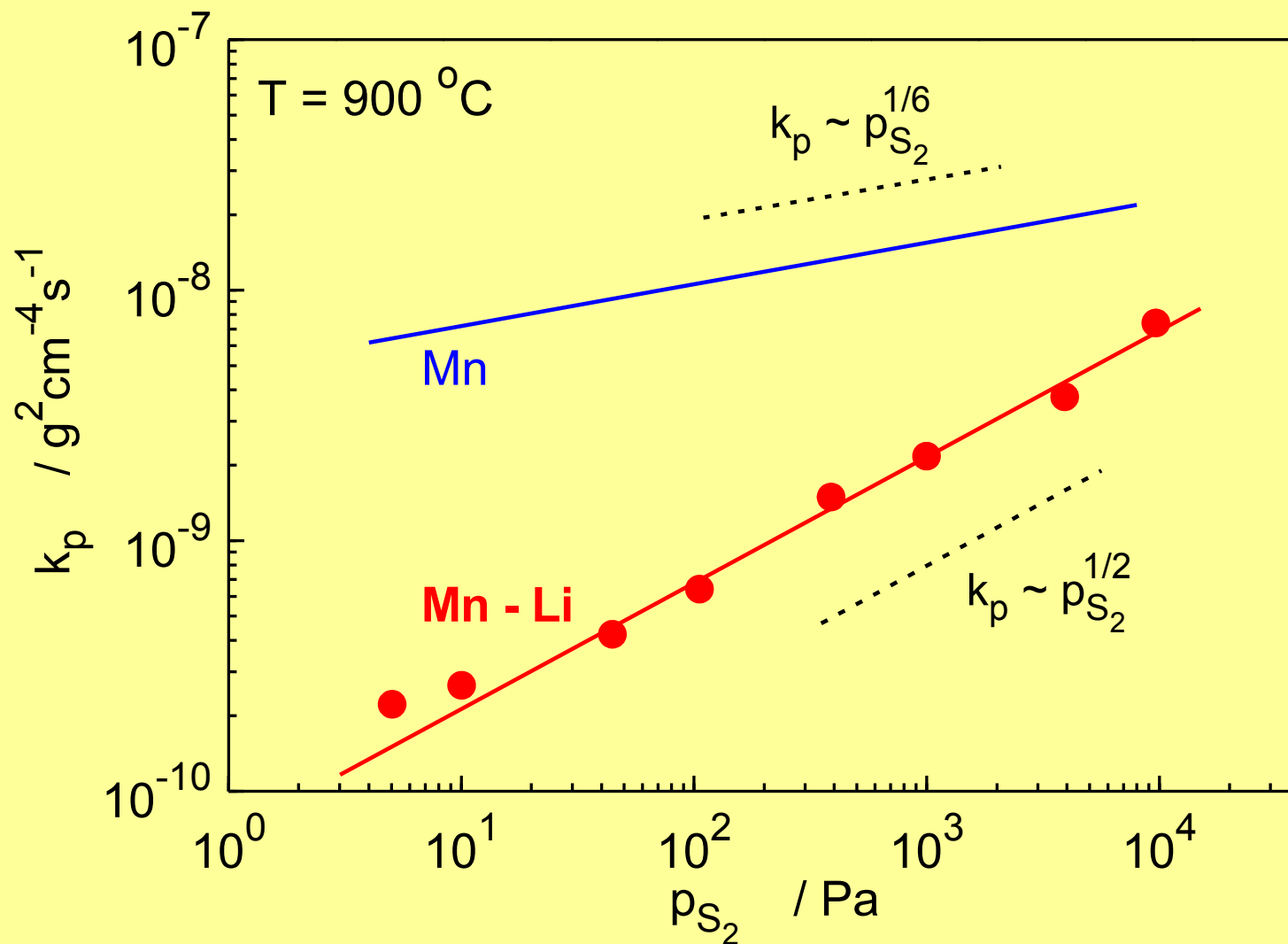
$$\left[V_{\text{Mn}}'' \right] = 0,63 \cdot p_{\text{S}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\frac{1}{3}\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{1}{3}\Delta H_f}{RT}\right)$$

$$E_D = \frac{1}{3}\Delta H_f + \Delta H_m = 124,4 \text{ kJ/mol}$$

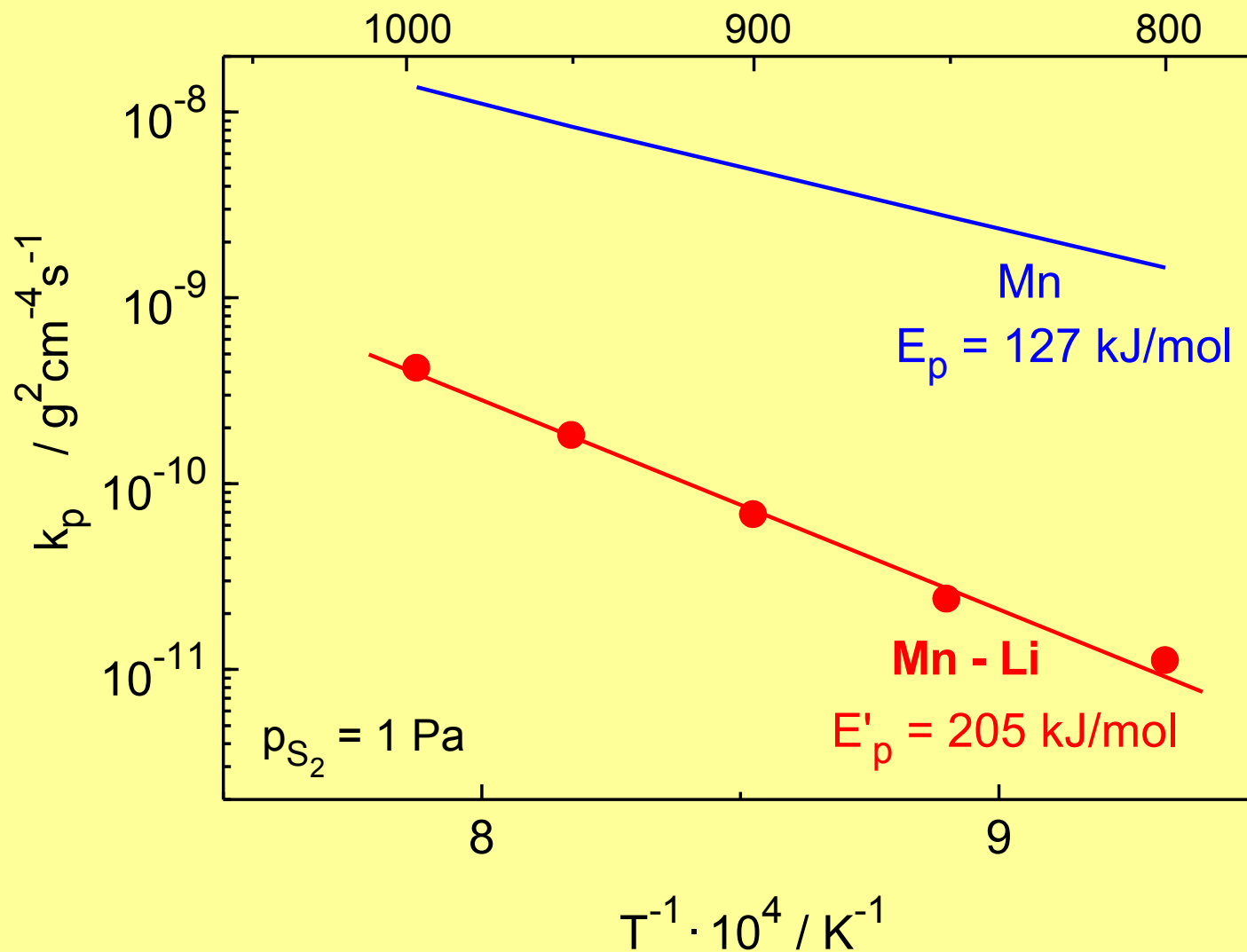
Schemat aparatury do siarkowania w atmosferze zawierającej Li_2S



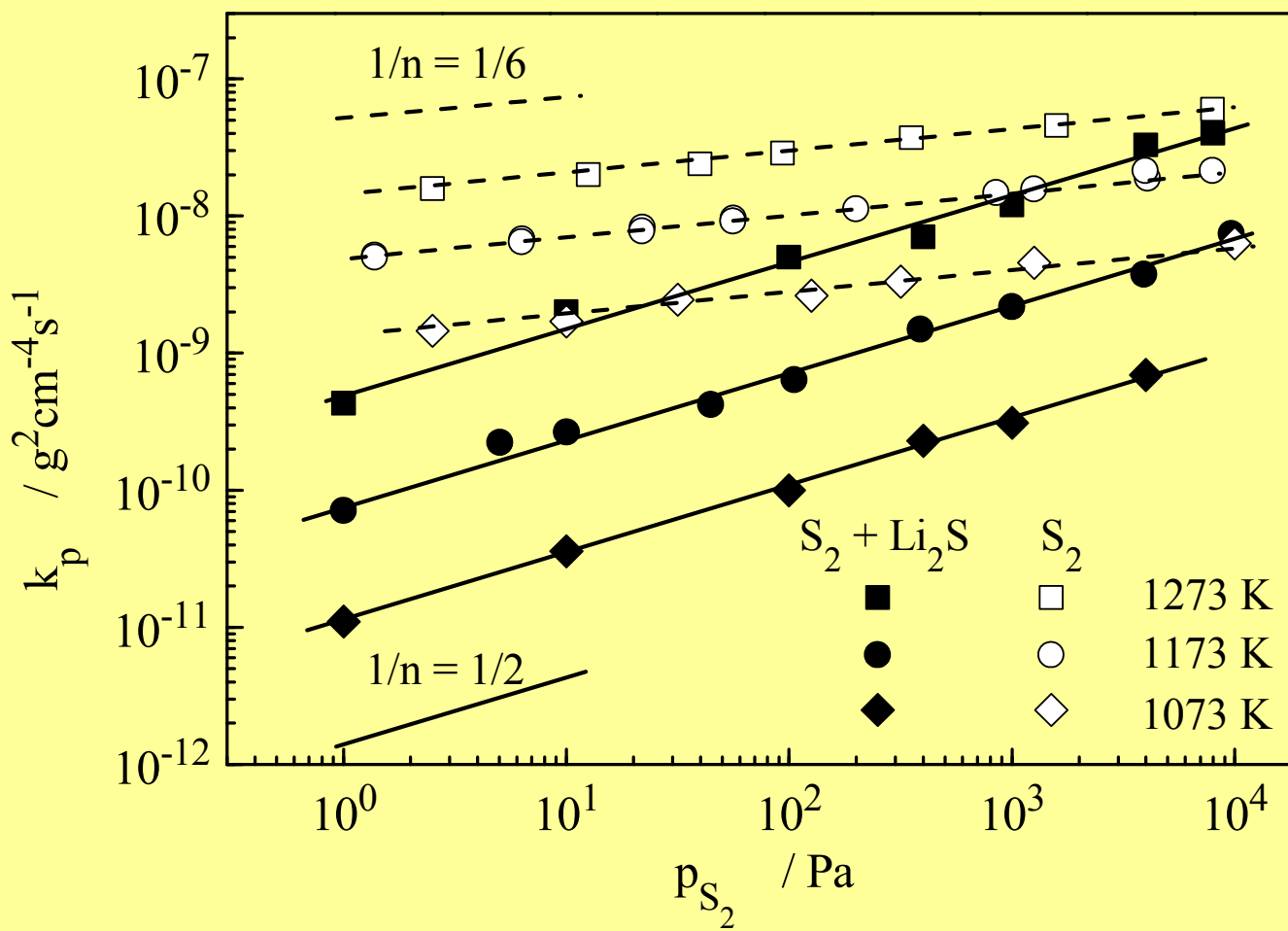
Zależność k_p od ciśnienia dla czystego Mn i domieszkowanego Li



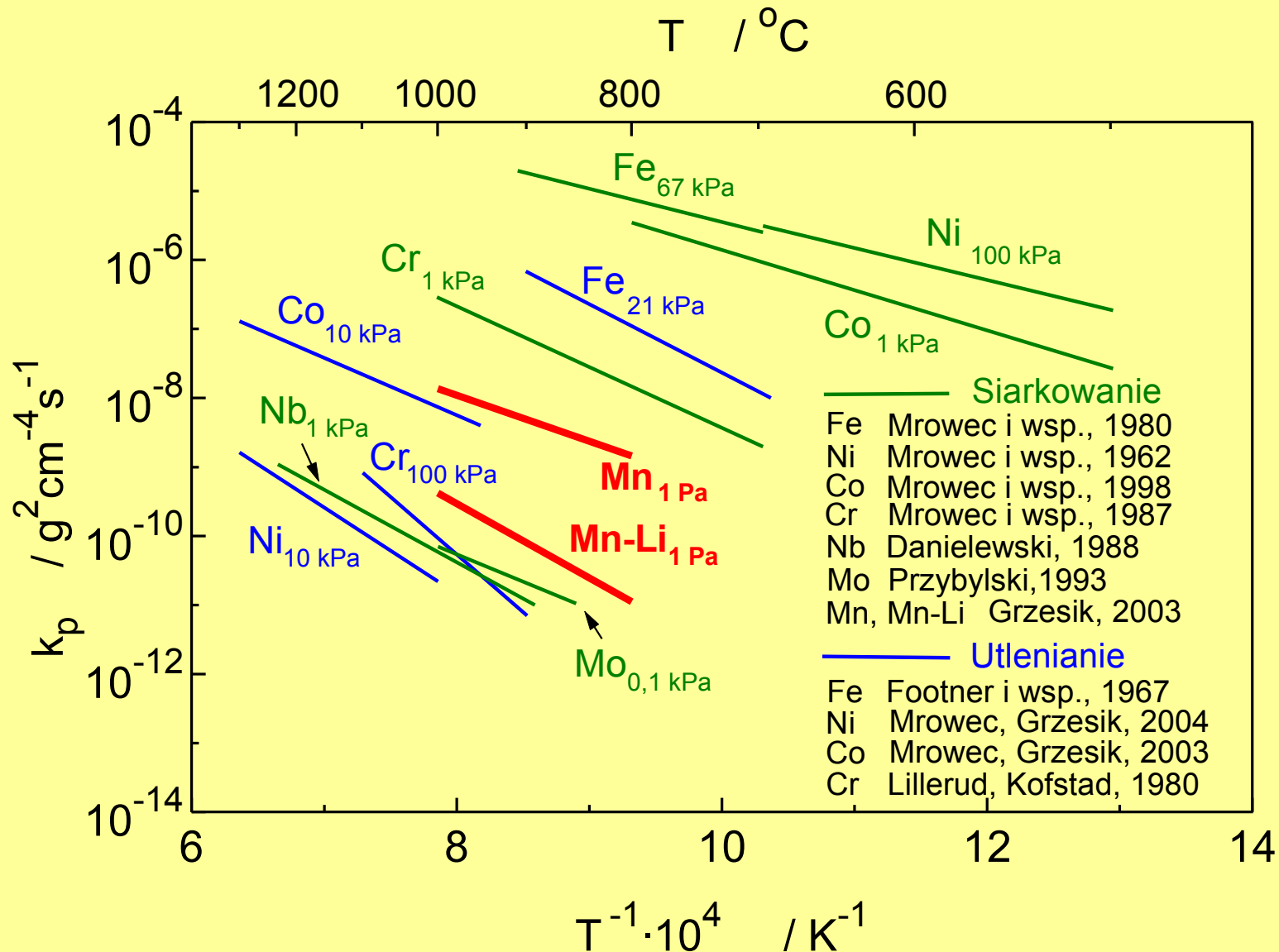
Zależność k_p od temperatury dla czystego Mn i domieszkowanego Li



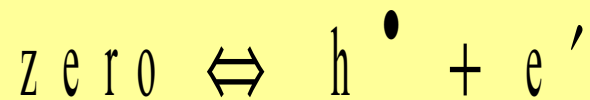
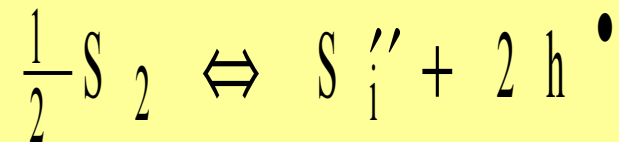
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania Mn w czystych i zawierających Li_2S parach siarki



Zależność k_p od temperatury dla szeregu metali – badania własne



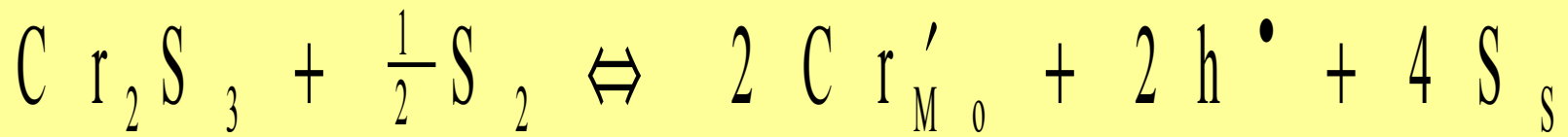
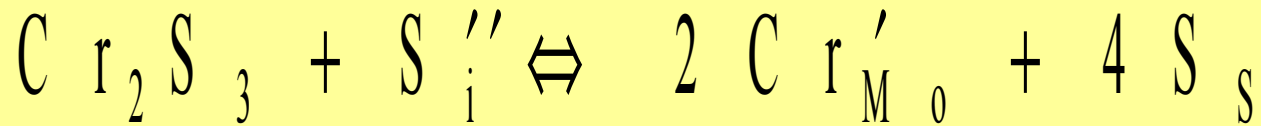
Własności siarczku MoS₂



$$2[S_i''] + [e'] = [h^\bullet]$$

$$\text{G d y } [e'] = [h^\bullet], \quad \text{t o } [S_i''] = \text{c o n s t} \cdot p^{1/2}$$

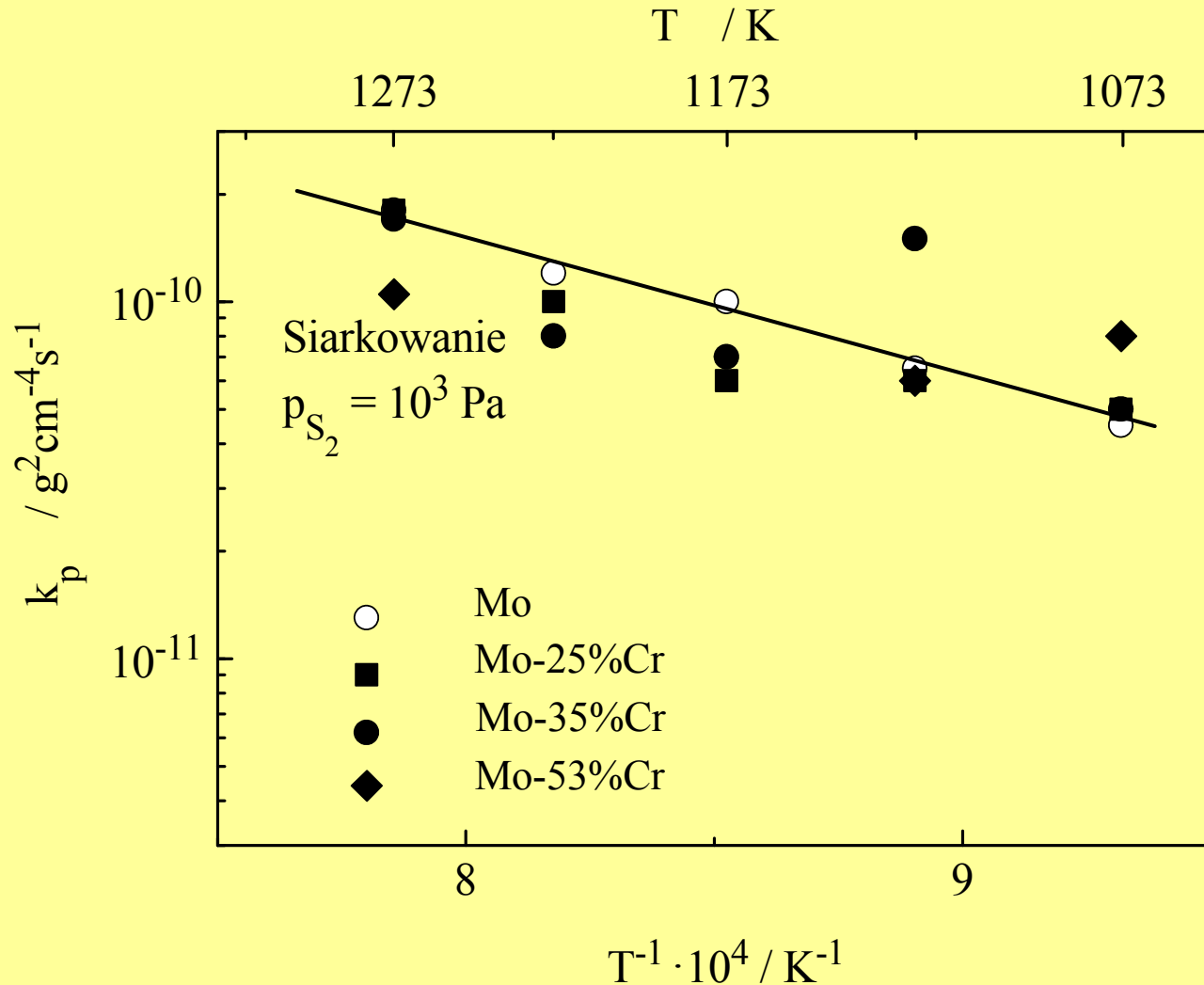
Stężenie defektów w roztworze stałym $\text{MoS}_2\text{-Cr}_2\text{S}_3$



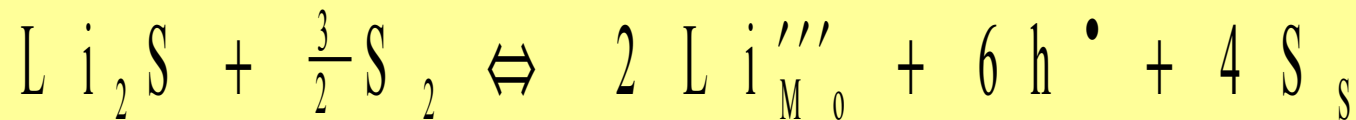
$$[\text{Cr}'_{\text{M}_0}] + [\text{e}'] + 2 [\text{S}_i''] = [\text{h}^\bullet]$$

Gdy $[\text{Cr}'_{\text{M}_0}] = [\text{h}^\bullet]$, to $[\text{S}_i''] = \text{const} \cdot [\text{Cr}'_{\text{M}_0}]^{-2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}$

Temperaturowa zależność szybkości siarkowania stopów Mo-Cr na tle analogicznej zależności uzyskanej dla Mo



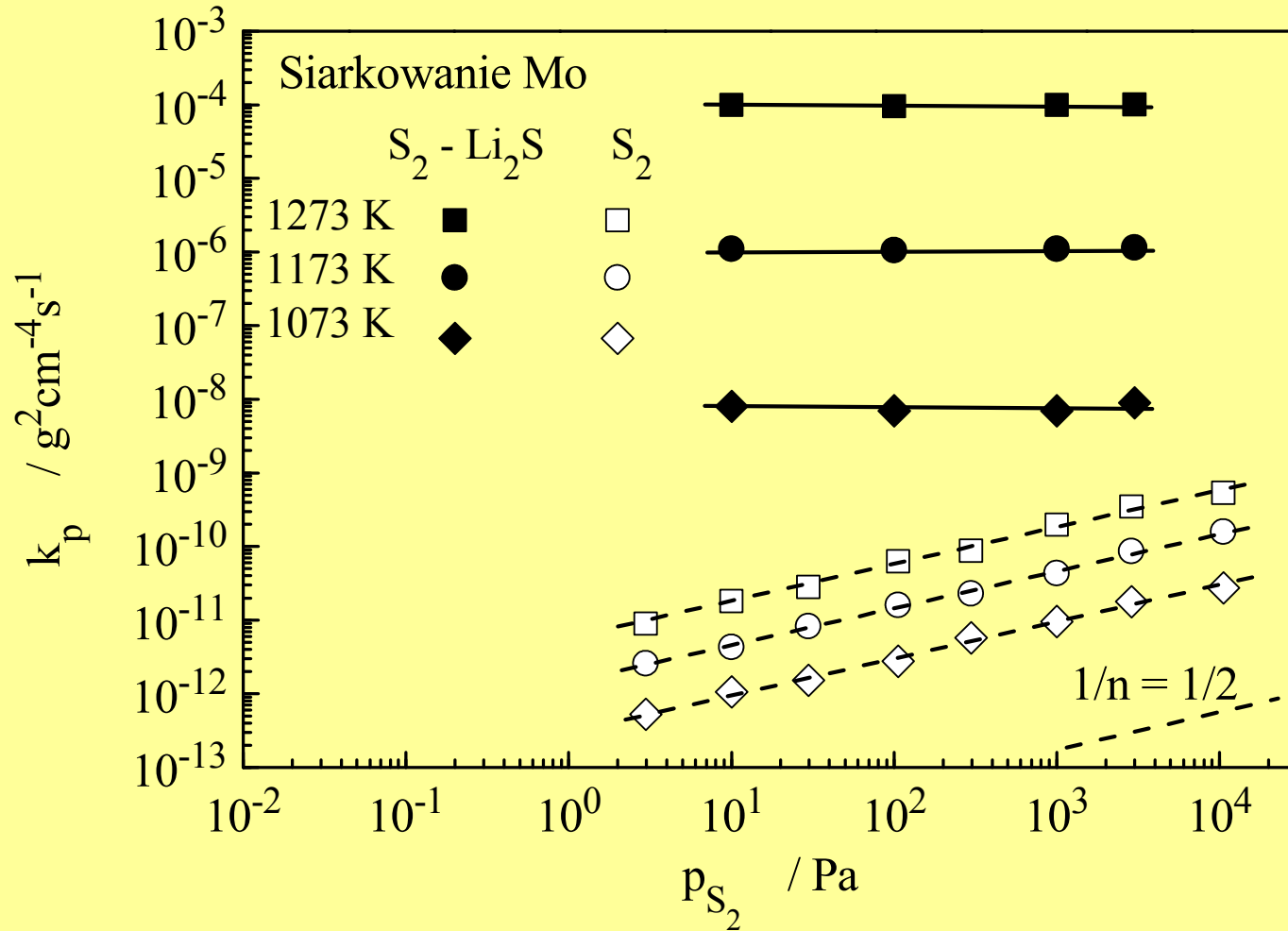
Stężenie defektów w roztworze stałym MoS₂-Li₂S



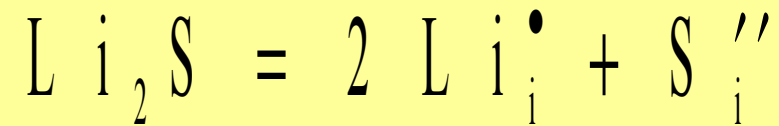
$$3 [\text{Li}_{\text{M}_0}'''] + [\text{e}'] + 2 [\text{S}_i''] = [\text{h}^\bullet]$$

Gdy $[\text{Li}_{\text{M}_0}'''] = [\text{h}^\bullet]$, to $[\text{S}_i''] = \text{const} \cdot [\text{Li}_{\text{M}_0}''']^{-2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}$

Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania Mo w czystych i zawierających Li_2S parach siarki

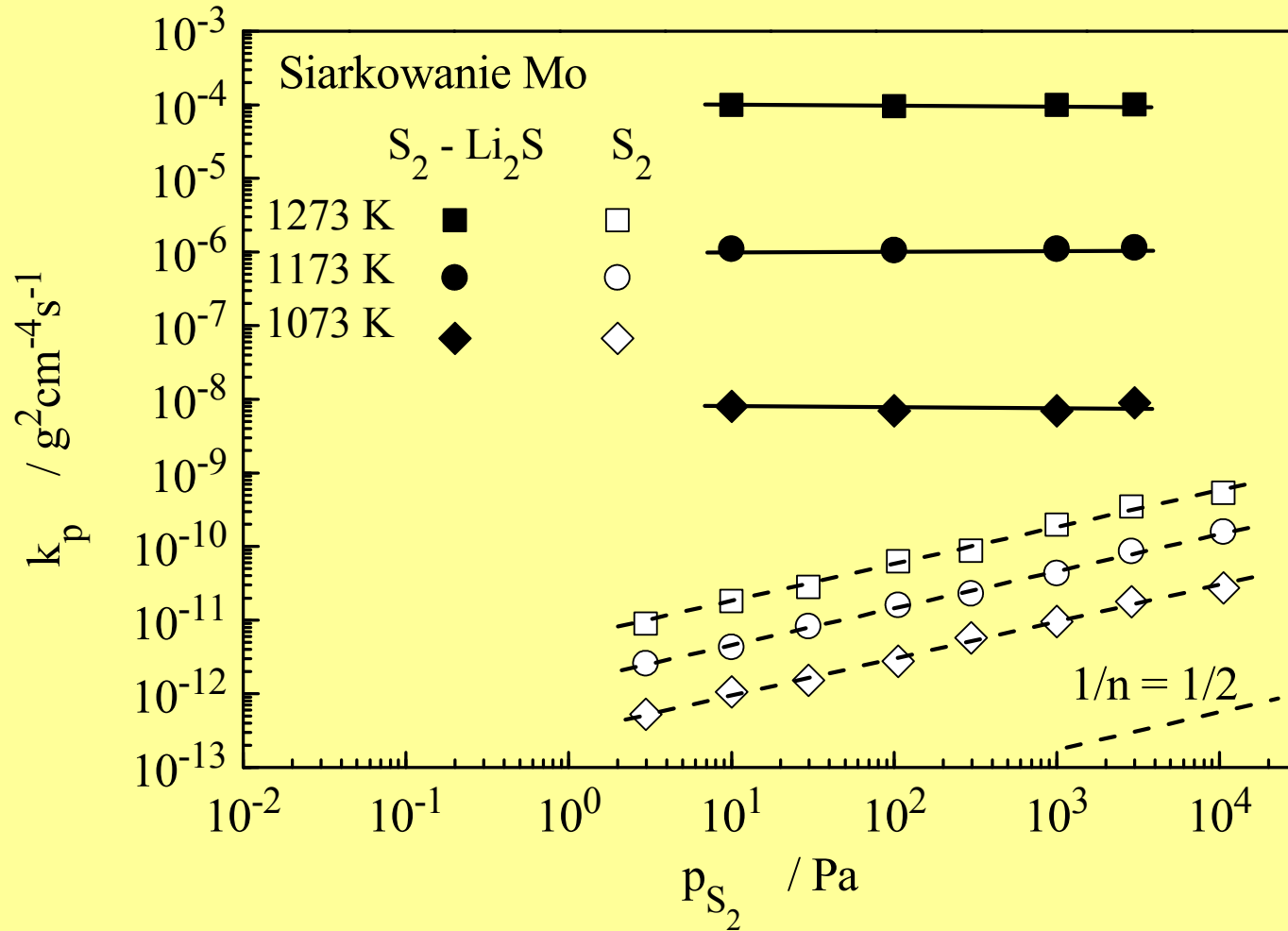


Stężenie defektów w roztworze stałym $\text{MoS}_2\text{-Li}_2\text{S}$



$$[\text{S}_i''] = \frac{1}{2} [\text{Li}_i^\bullet]$$

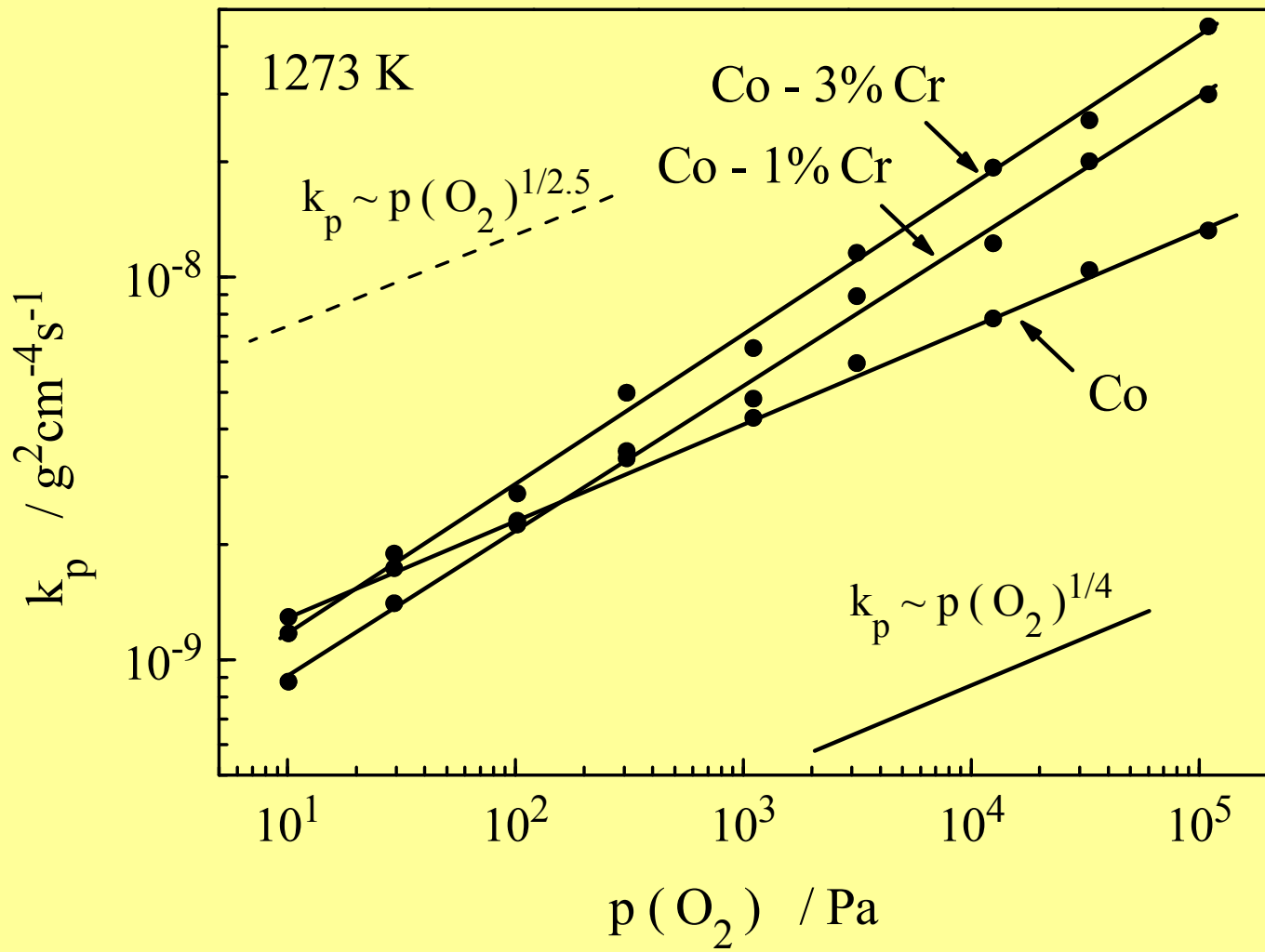
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania Mo w czystych i zawierających Li_2S parach siarki



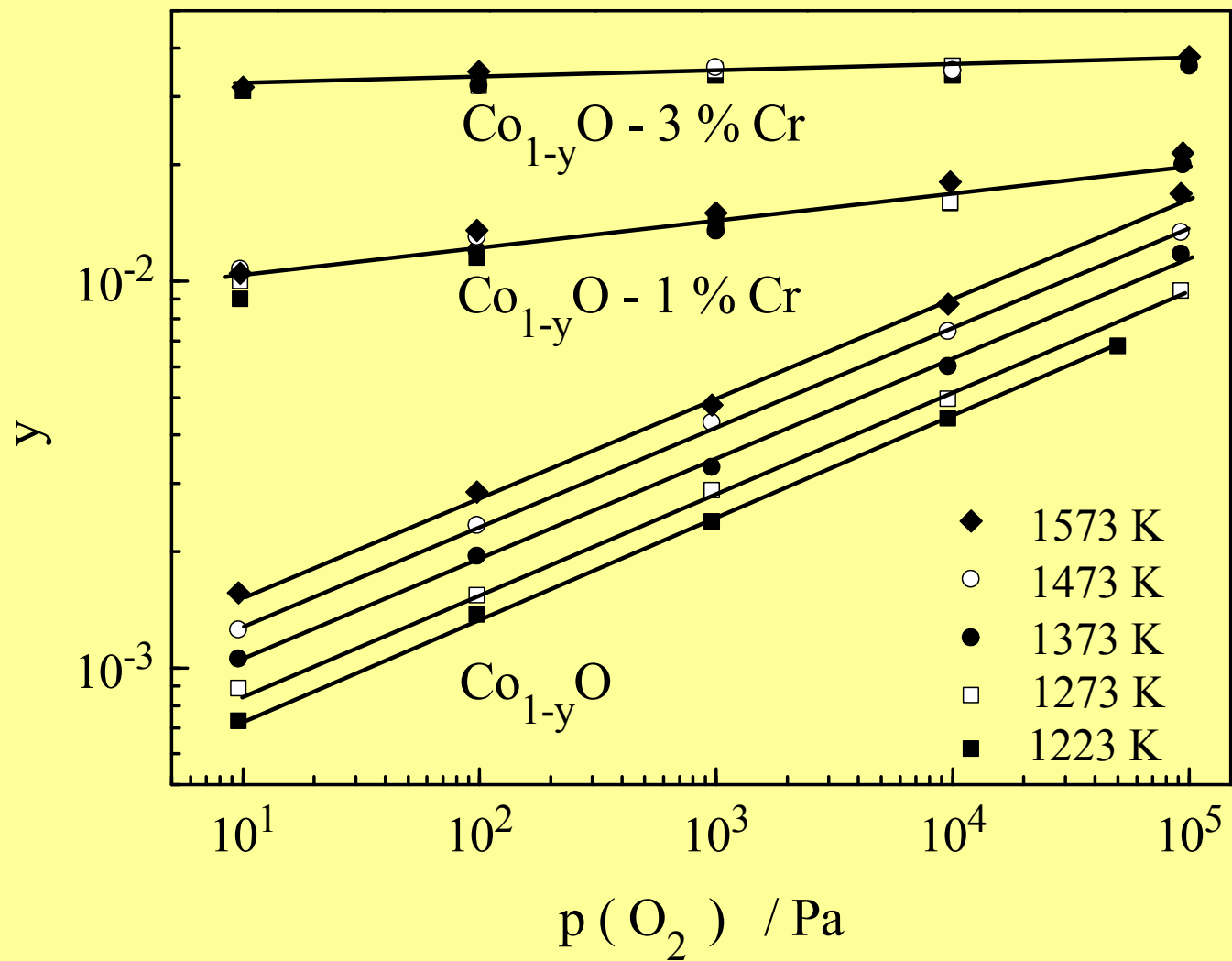
PODSUMOWANIE

Ta sama domieszka w pewnych przypadkach może dramatycznie zwiększyć, a w innych zmniejszyć szybkość korozji metali. Niestety, nie jest możliwe *a priori* przewidzenie wpływu domieszki na kinetykę korozji metali w oparciu o teorię dopingu Hauffego-Wagnera, o ile sposób wbudowywania się domieszki nie jest znany.

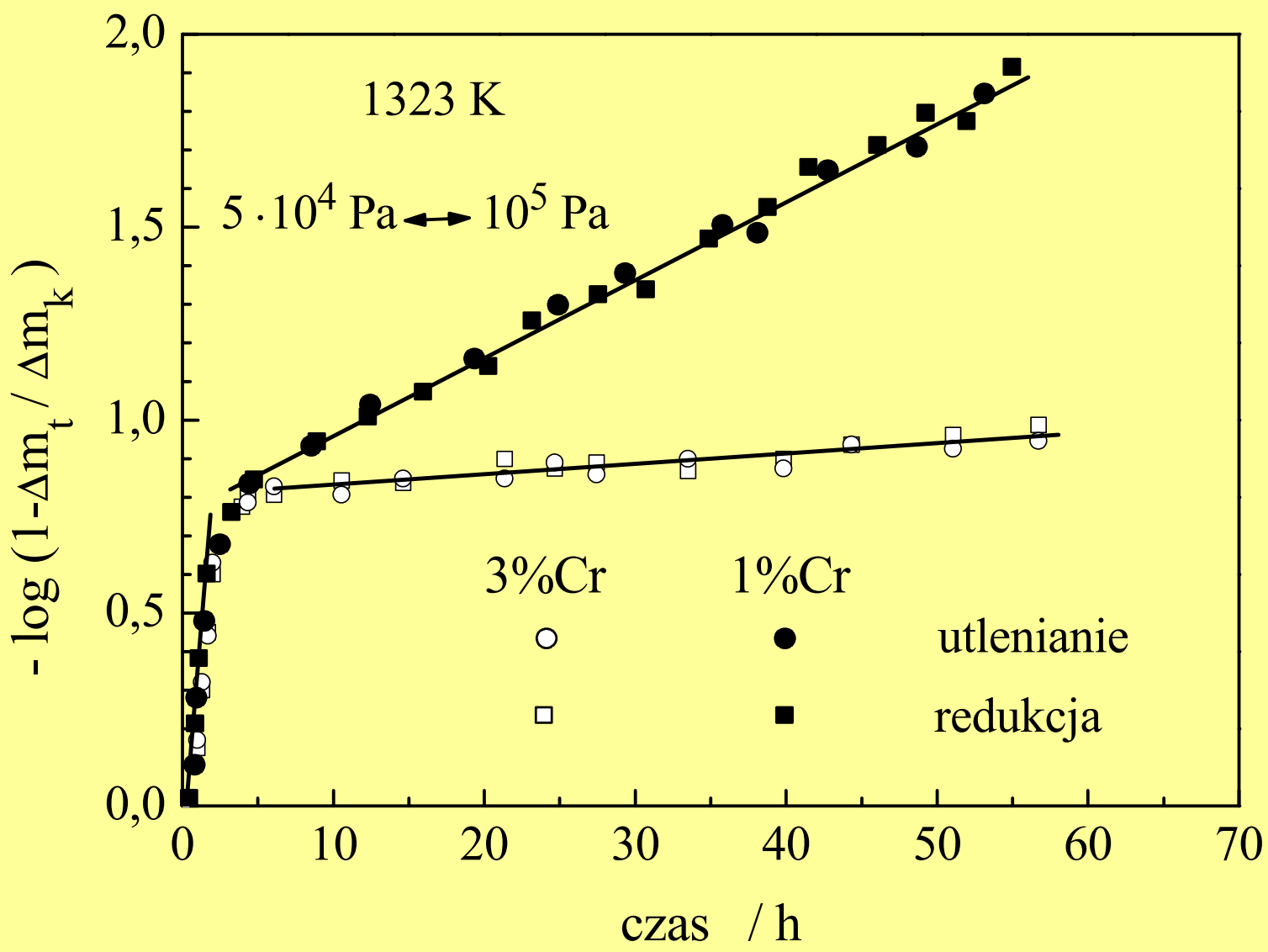
Wpływ domieszkowania Cr na szybkość utleniania Co



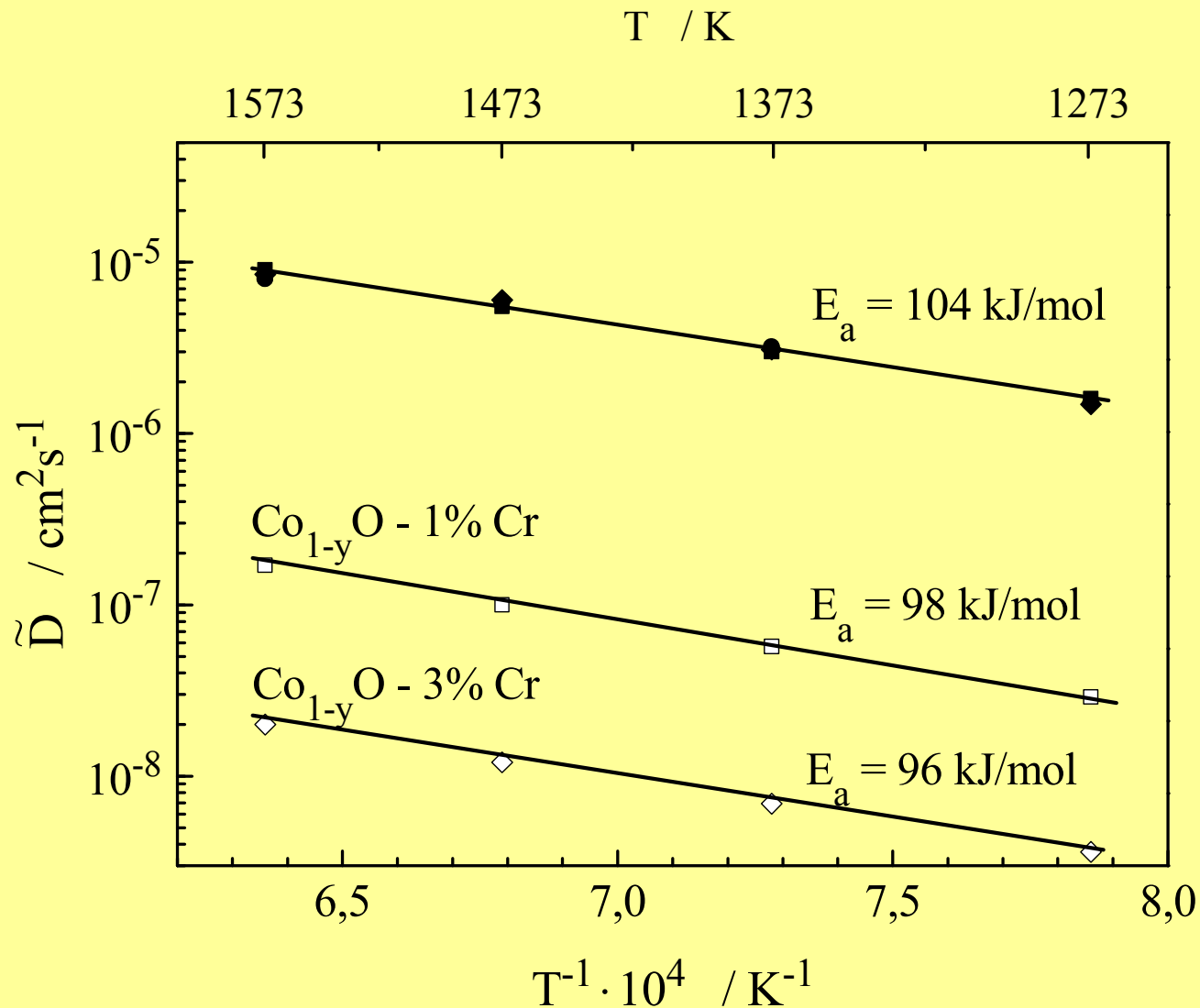
Wpływ domieszkowania Cr na odstępstwo od stechiometrii w Co_{1-y}O



Kinetyka reekwilibracji $\text{Co}_{1-y}\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$



Wpływ domieszkowania Cr na dyfuzję chemiczną defektów w Co_{1-y}O



KONIEC