

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

AGH

WPŁYW RÓŻNOWARTOŚCIOWYCH
DOMIESZEK NA SZYBKOŚĆ WZROSTU
ZGORZELIN NA METALACH
(TEORIA HAUFFEGO-WAGNERA)

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>



AGH

Literatura podstawowa

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.

Założenia teorii Hauffego-Wagnera

- domieszkowana zgorzelina jest jednofazowym roztworem stałym domieszki w związku domieszkowanym
- wartościowość domieszki jest inna niż wartościowość kationów lub anionów tworzących zgorzelinę
- transport masy w zgorzelinie zachodzi poprzez defekty punktowe
- stężenie rodzimych defektów punktowych w rosnącej zgorzelinie jest bardzo małe

Przyczyna wpływu domieszek na szybkość utleniania

Zgodnie z teorią Wagnera utleniania czystych metali, szybkość utleniania jest proporcjonalna do stężenia defektów rodzimych:

$$k'_p = \frac{1}{2} \int_{p'_{X_2}}^{p''_{X_2}} \left(\frac{z_c}{|z_a|} D_{Me}^* + D_X^* \right) d \ln p_{X_2}$$

$$k'_p = (1 + |p|) \cdot D_{Me}^* = [\text{def}] \cdot \tilde{D}$$

Kontrolując stężenie tych defektów, np. na drodze domieszkowania, można wpływać na szybkość korozji.

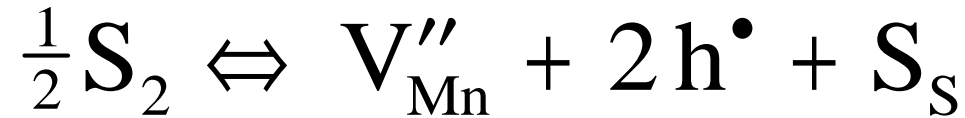
Ta sama domieszka w pewnych przypadkach w zasadniczy sposób zwiększa, a w innych zmniejsza szybkość korozji metali. Zjawisko to przedstawiono w dalszej części prezentacji na przykładzie domieszkowania manganu i molibdenu – dwu metali tworzących zgorzeliny o niezwykle małym stężeniu defektów ($y < 10^{-3}$).

Własności siarczku α -MnS

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

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

Własności siarczku α -MnS, c.d.



$$[\text{V}_{\text{Mn}}''] = \frac{1}{2} [\text{h}^\bullet] = 0.63 \cdot p_{\text{S}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \Delta \text{S}_\text{f}}{\text{R}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \Delta \text{H}_\text{f}}{\text{RT}}\right)$$

$$y = [\text{V}_{\text{Mn}}''] = \frac{1}{2} [\text{h}^\bullet] = 4.77 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{41.5 \text{ kJ / mol}}{\text{RT}}\right)$$

$$D_\text{V} = 1.97 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{83.4 \text{ kJ / mol}}{\text{RT}}\right)$$

Szybkość siarkowania manganu

Rozważania teoretyczne:

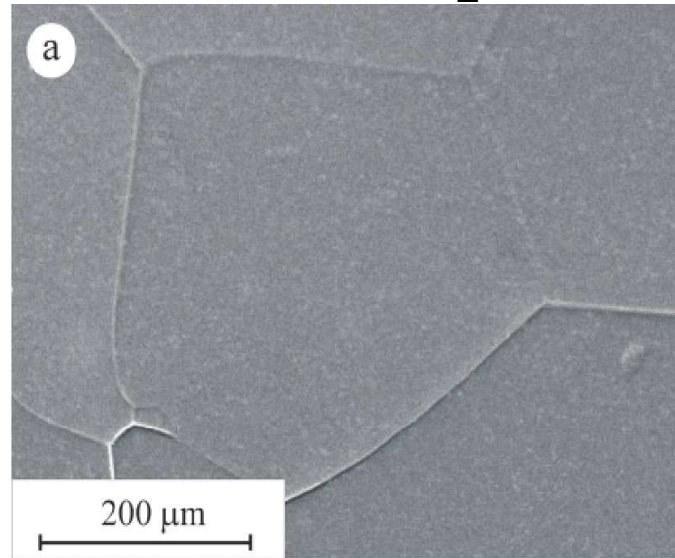
$$k'_p = 3 D_v \left[V''_{Mn} \right] = 2.82 \cdot 10^{-3} p_{S_2}^{1/6} \exp \left(- \frac{124.9 \text{ kJ/mol}}{RT} \right)$$

Wyniki eksperymentalne:

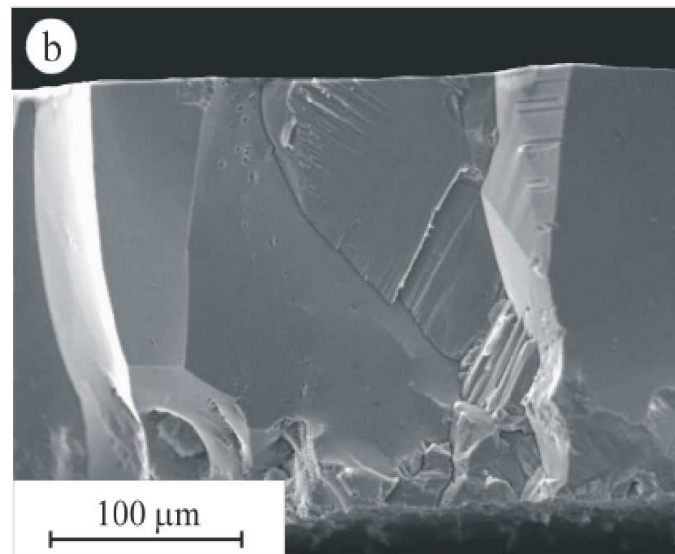
$$k'_p = 3.51 \cdot 10^{-3} p_{S_2}^{1/6} \exp \left(- \frac{127 \text{ kJ / mol}}{RT} \right)$$

Obraz SEM powierzchni i przekroju zgorzeliny siarczkowej powstałej na manganie

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

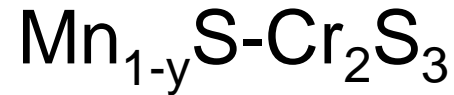


powierzchnia



przełam

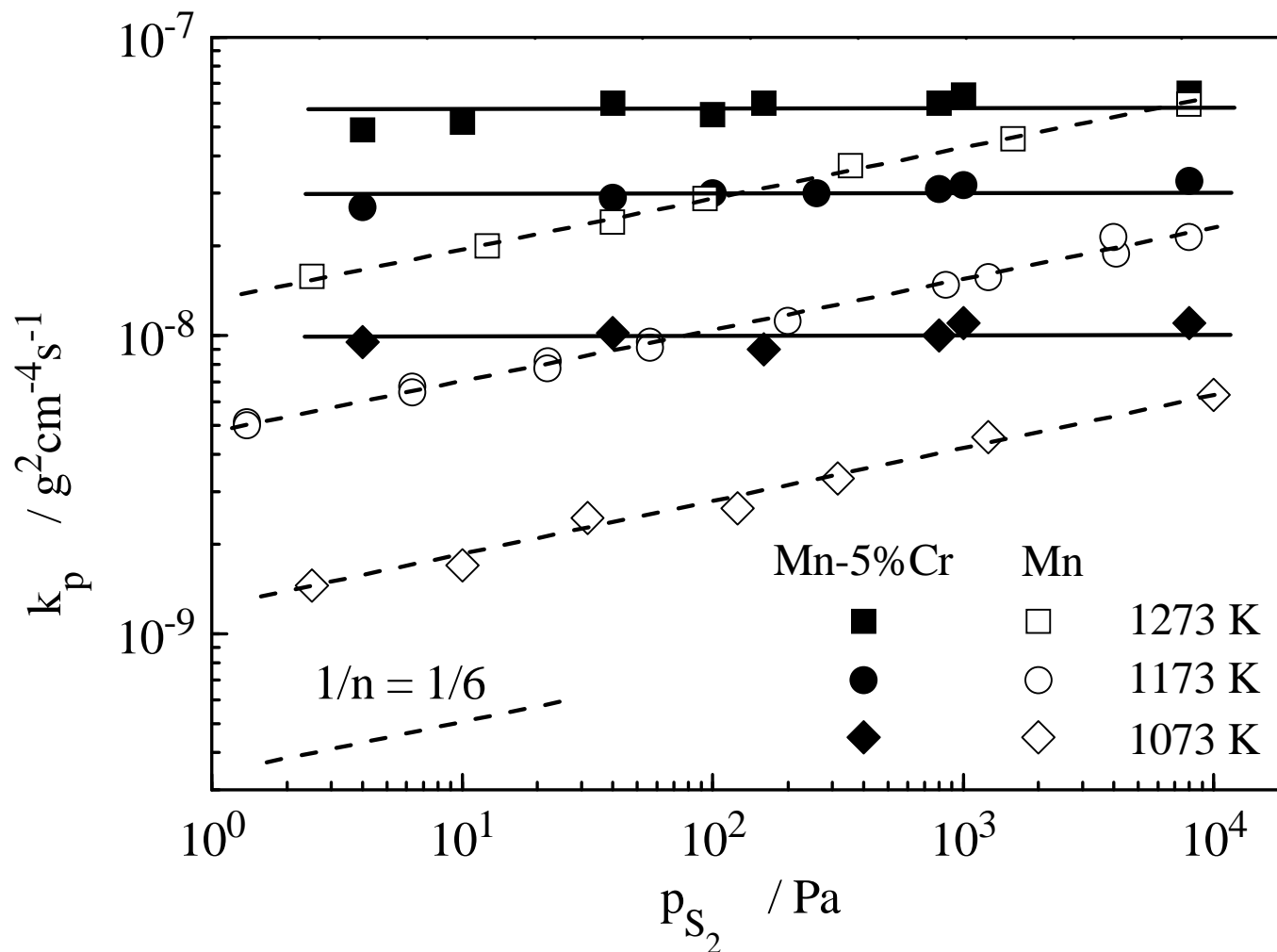
Stężenie defektów w roztworze stałym



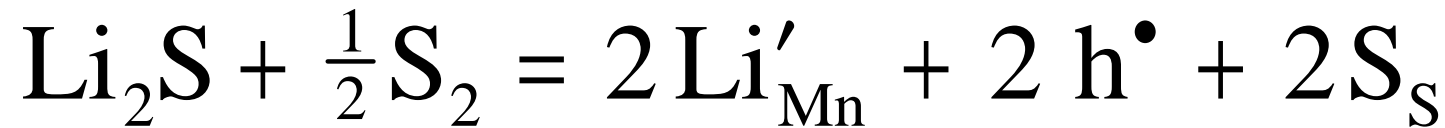
$$[\text{Cr}_{\text{Mn}}^\bullet] + [\text{h}^\bullet] = 2[\text{V}_{\text{Mn}}'']$$

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:

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

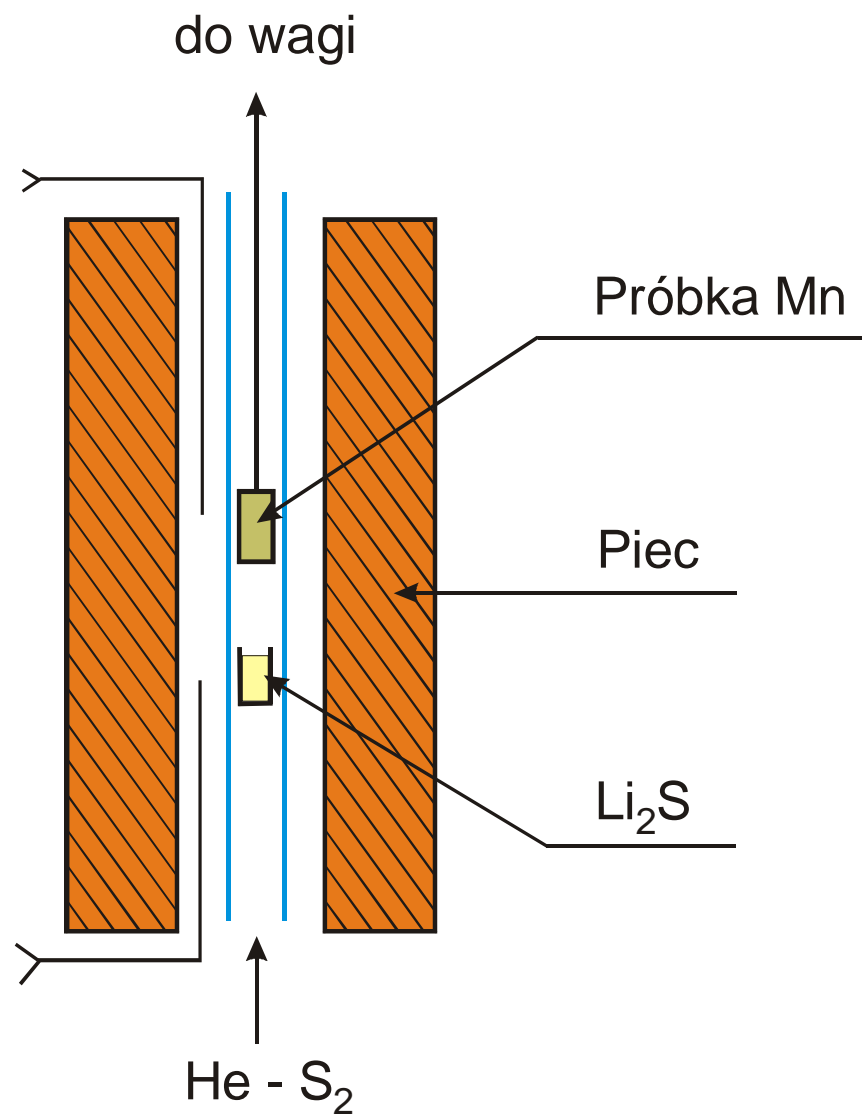
$$E'_D = \Delta H_f + \Delta H_m = 207,9 \text{ kJ/mol}$$

Mn:

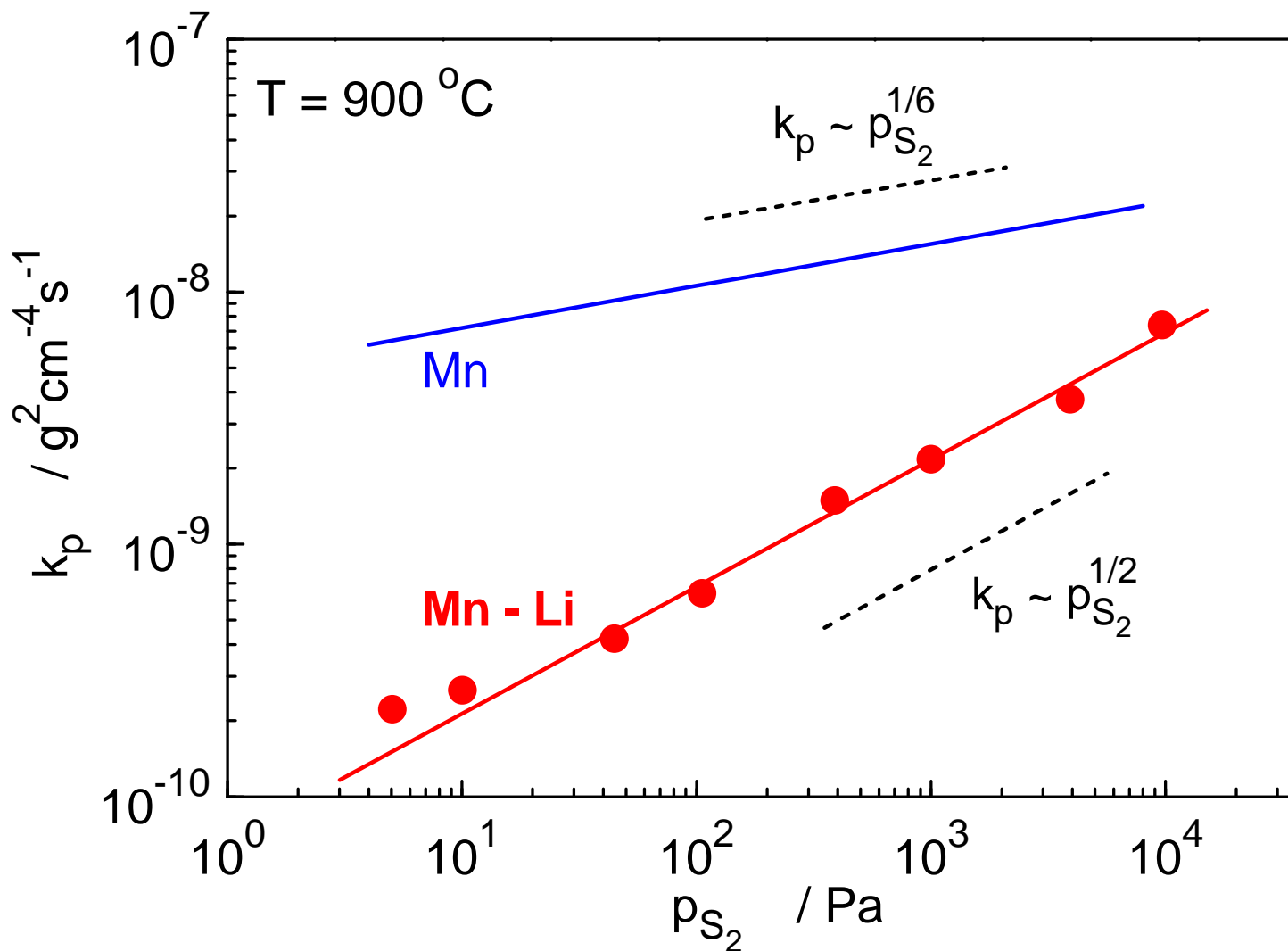
$$\left[V''_{\text{Mn}} \right] = 0,63 \cdot p_{\text{S}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\frac{1}{3}\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{1}{3}\Delta H_f}{RT}\right)$$

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

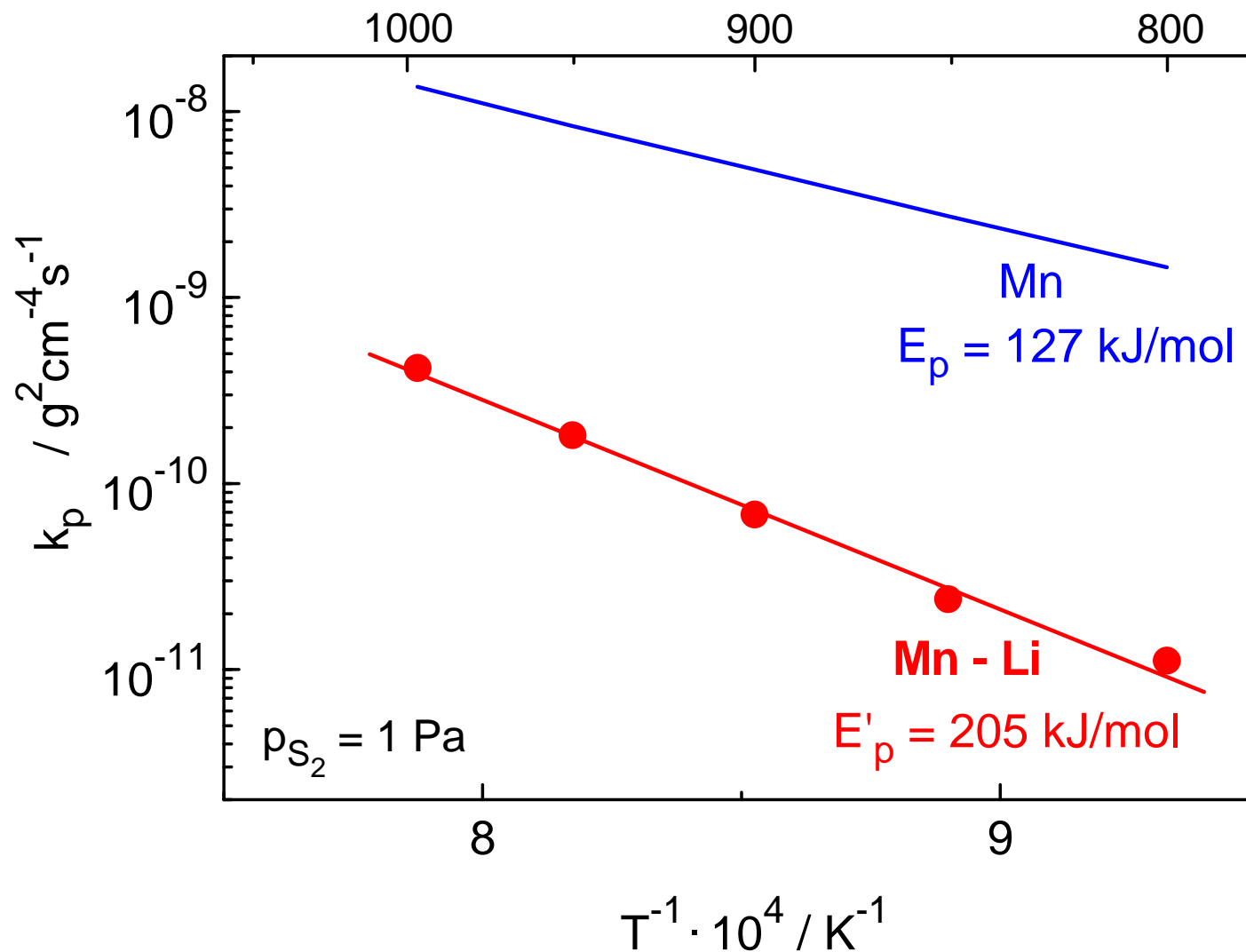
Schemat aparatury do siarkowania w atmosferze zawierającej Li_2S



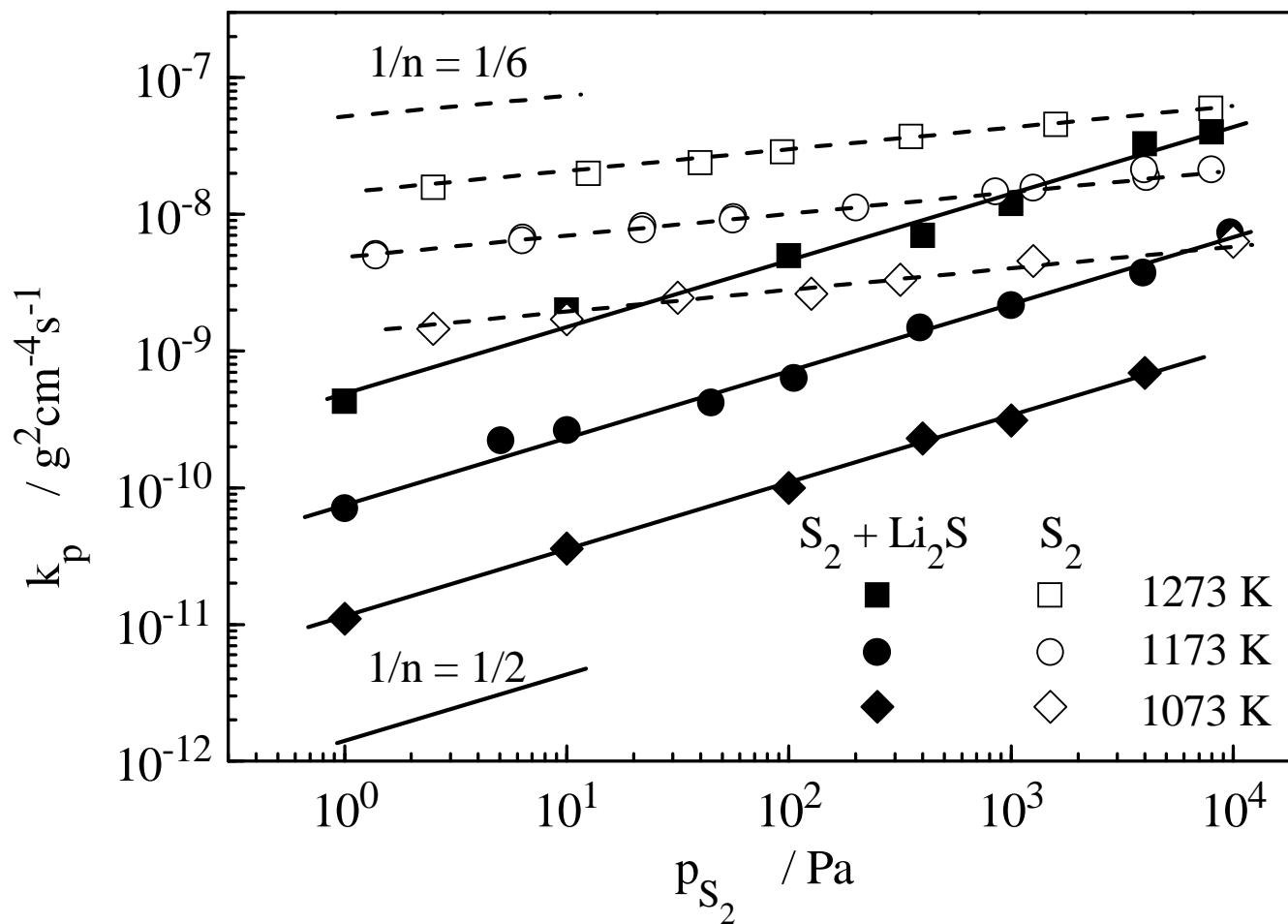
Zależność k_p od ciśnienia dla czystego Mn i domieszkowanego Li



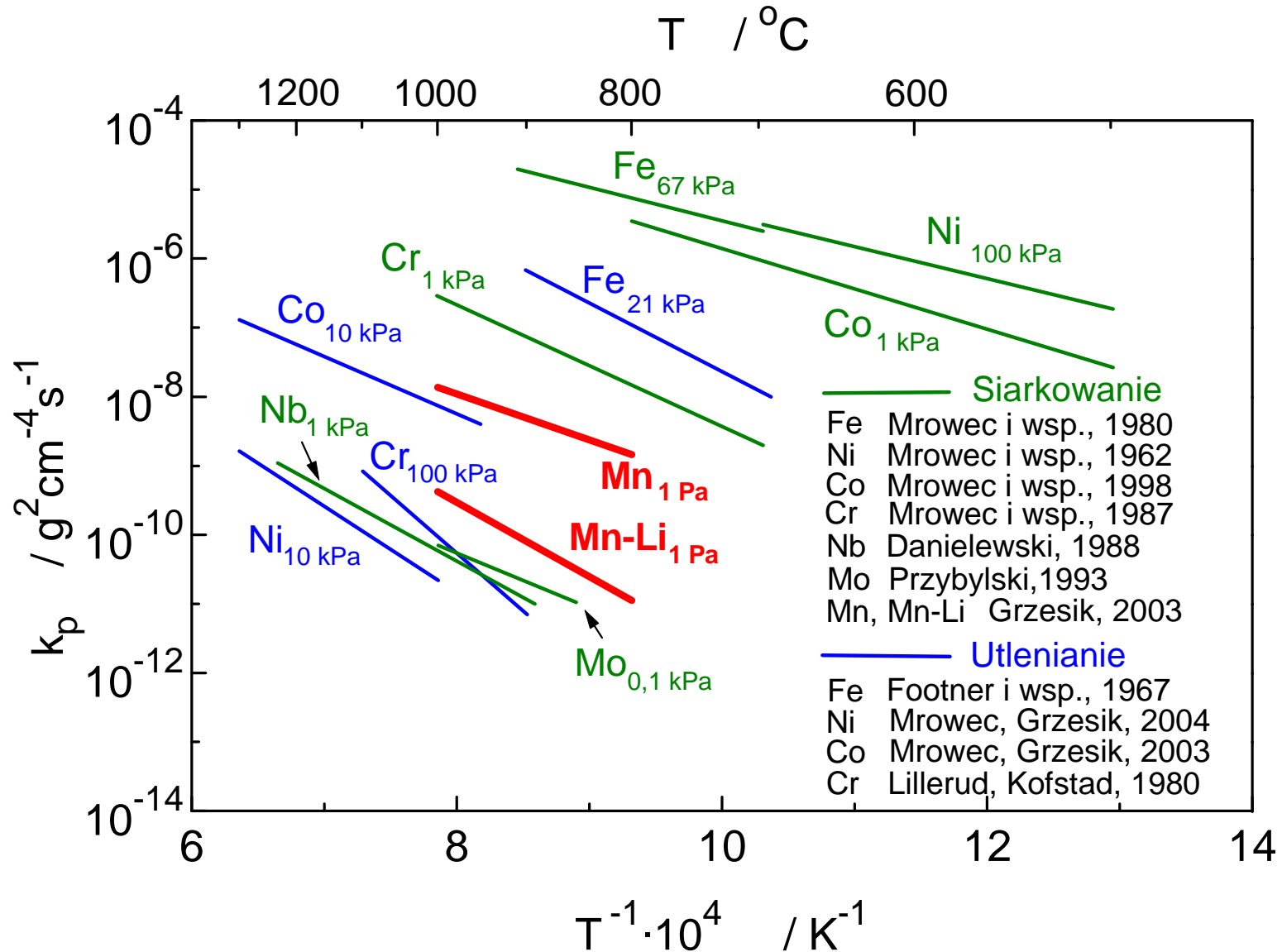
Zależność k_p od temperatury dla czystego Mn i domieszkowanego Li



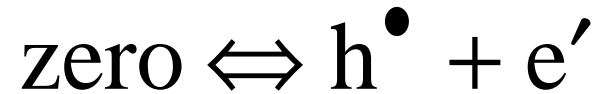
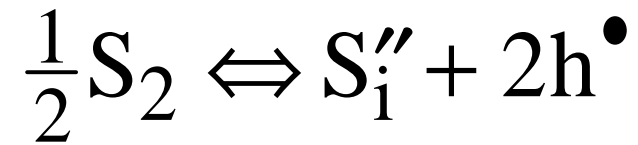
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania Mn w czystych i zawierających Li_2S parach siarki



Zależność k_p od temperatury dla szeregu metali



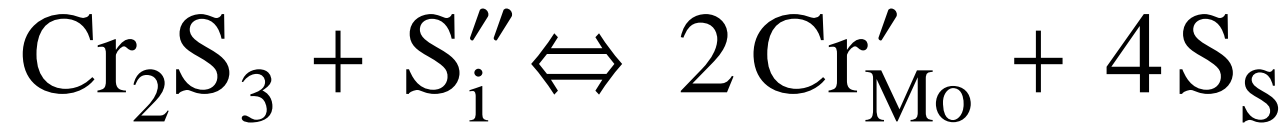
Własności siarczku MoS₂



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

Gdy $[e'] = [h^\bullet]$, to $[S_i''] = \text{const} \cdot p_{S_2}^{1/2}$

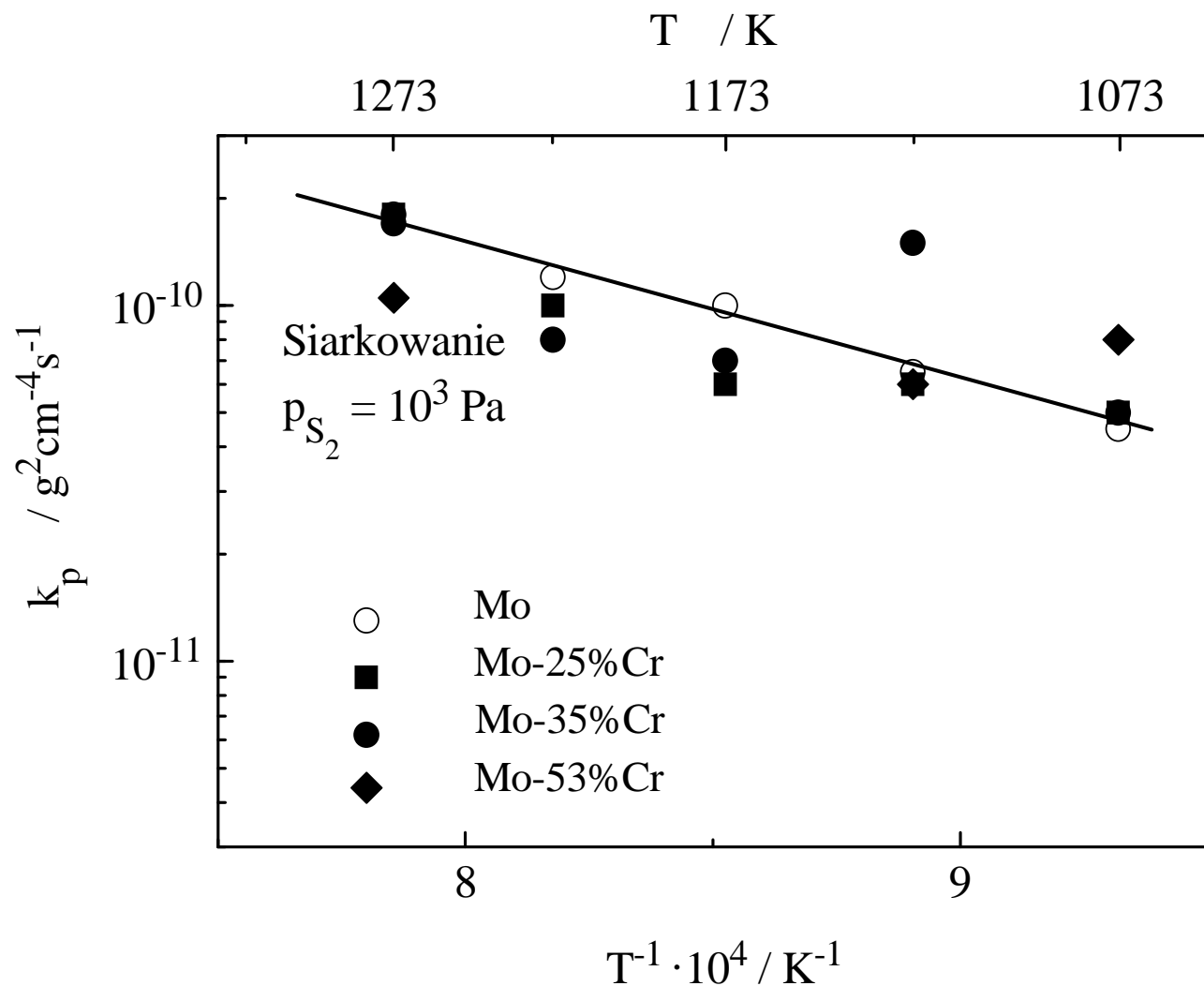
Stężenie defektów w roztworze stałym MoS₂-Cr₂S₃



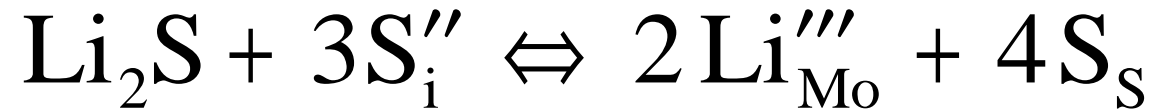
$$[\text{Cr}'_{\text{Mo}}] + [\text{e}'] + 2[\text{S}_i''] = [\text{h}^\bullet]$$

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

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



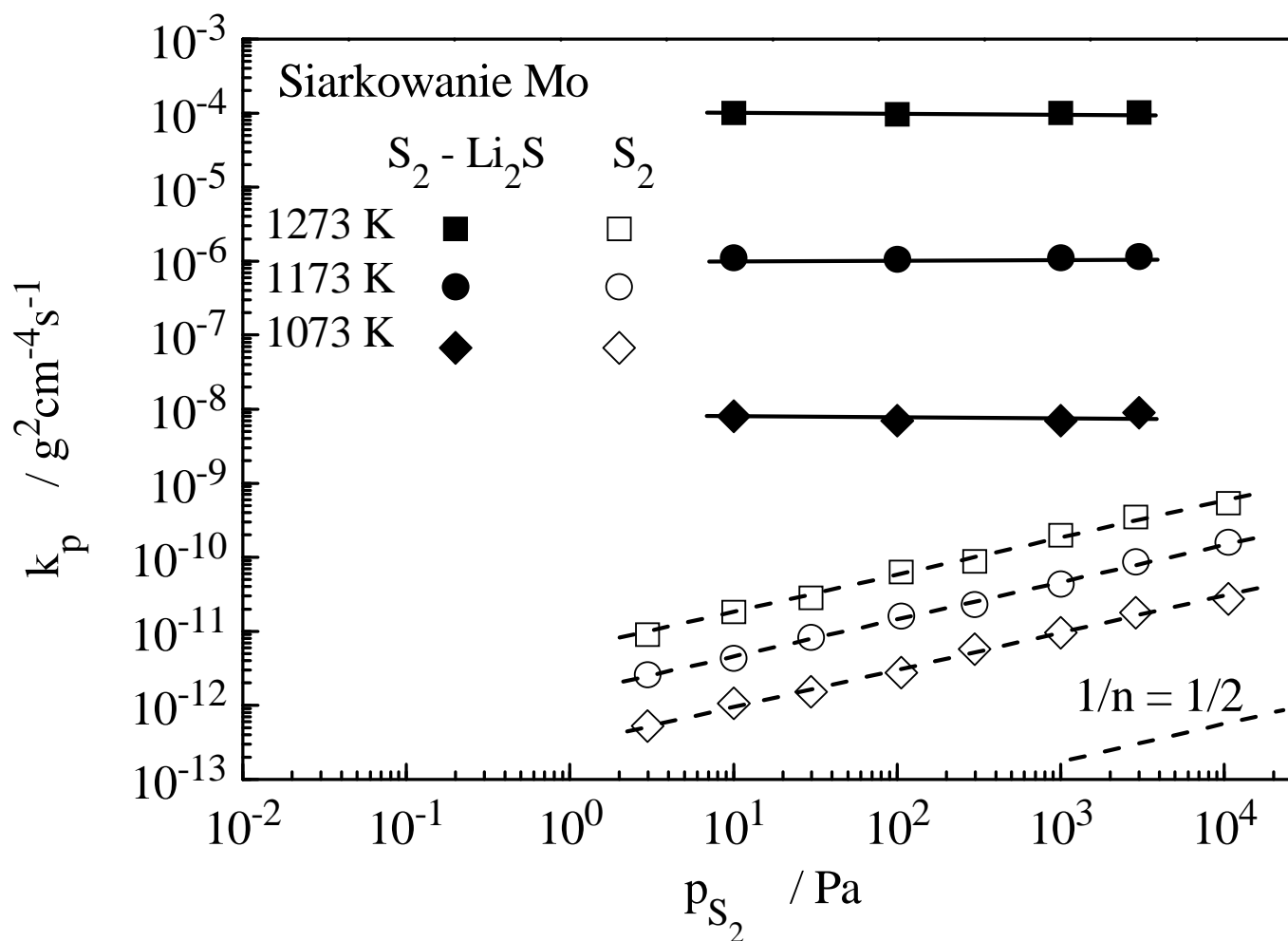
Stężenie defektów w roztworze stałym MoS₂-Li₂S



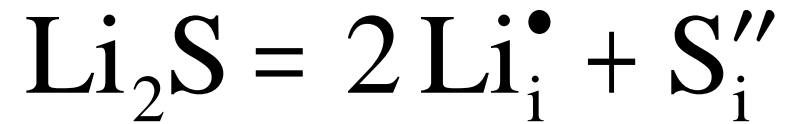
$$3[\text{Li}_{\text{Mo}}'''] + [\text{e}'] + 2[\text{S}_i''] = [\text{h}^\bullet]$$

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

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

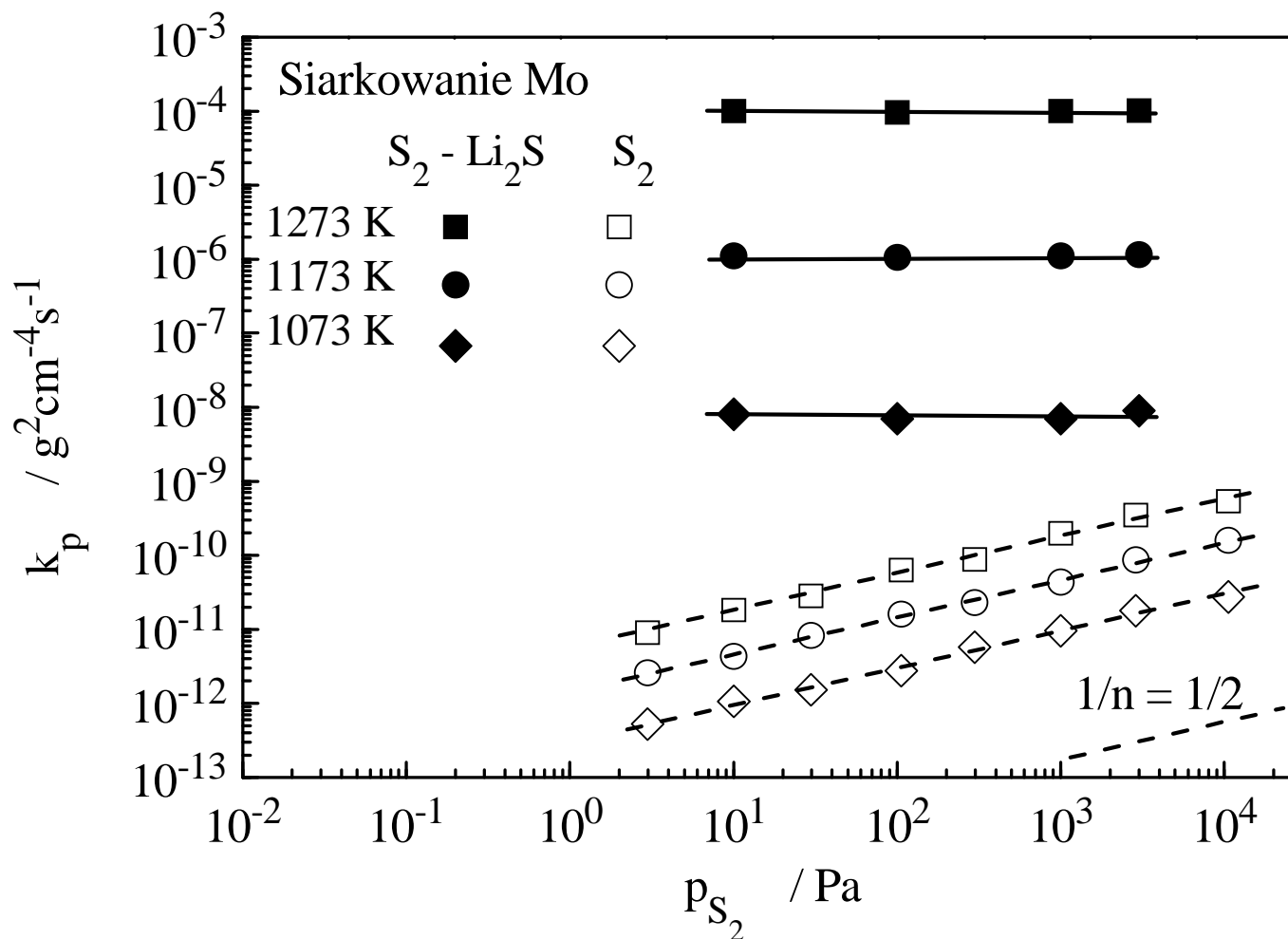


Stężenie defektów w roztworze stałym $\text{MoS}_2\text{-Li}_2\text{S}$,
przy założeniu międzywęzłowego wbudowywania
się litu do sieci krystalicznej MoS_2



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

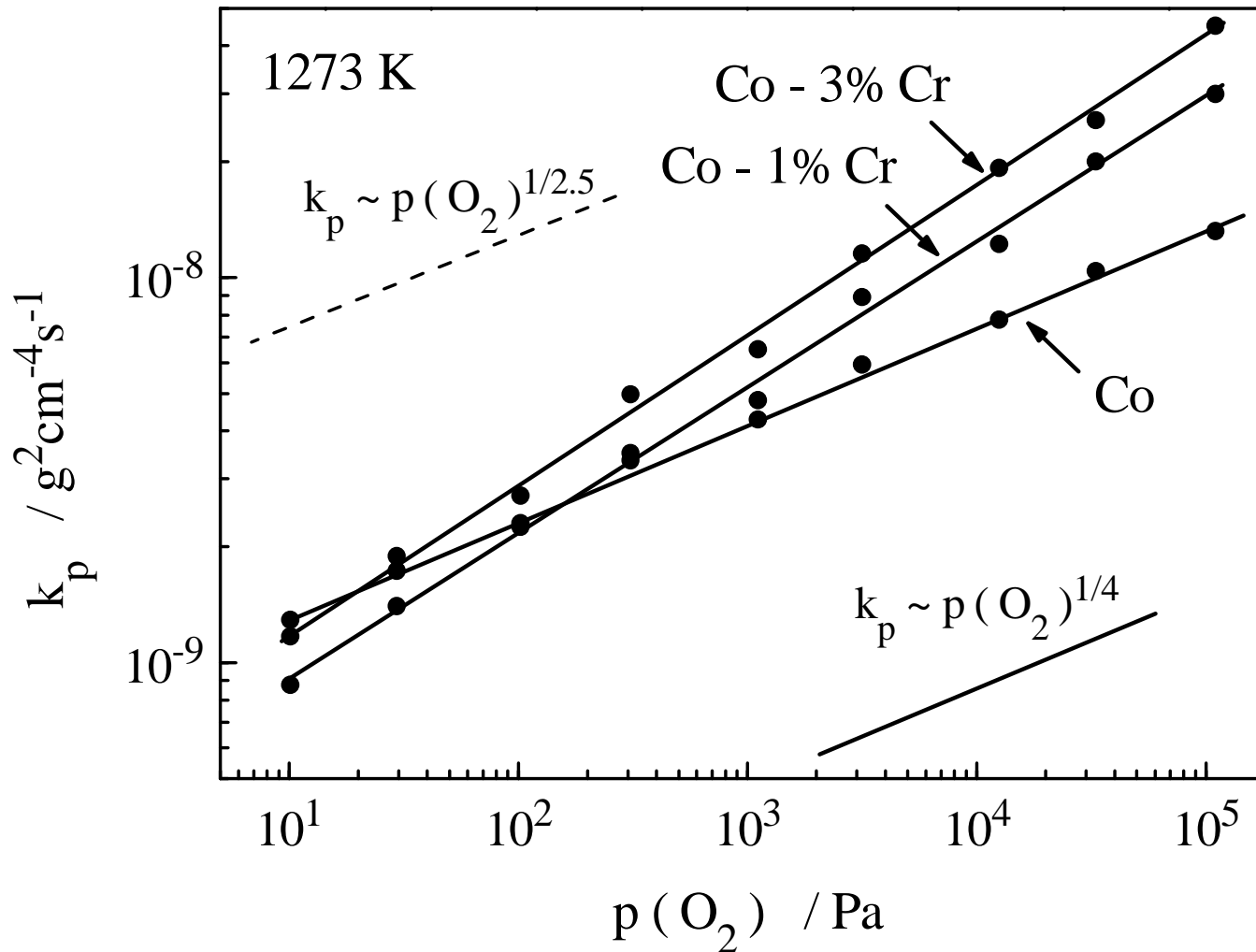
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania molibdenu w czystych i zawierających Li_2S parach siarki



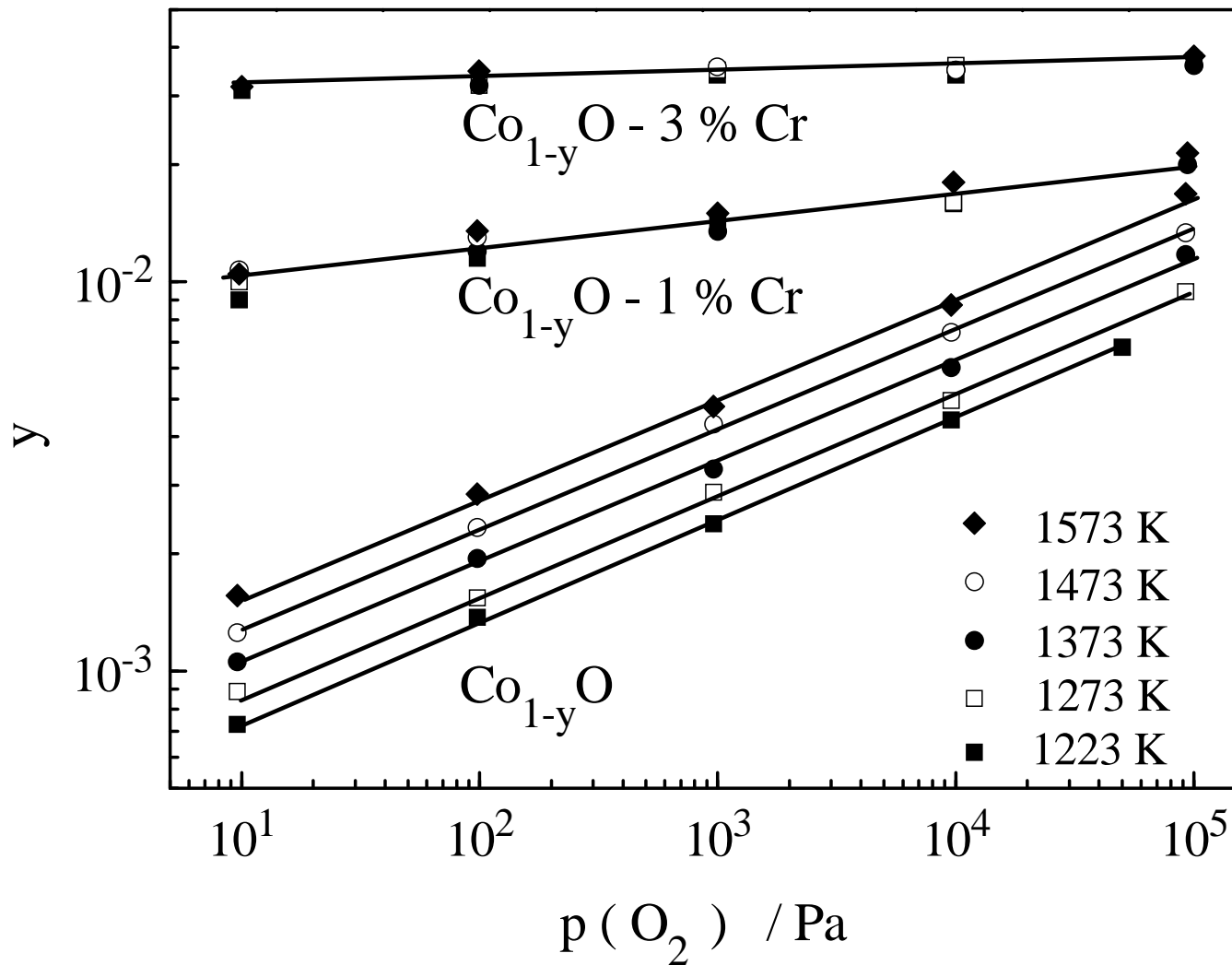
Wniosek

Ta sama domieszka (w omawianym przypadku lit) w pewnych związkach może znacząco 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 dopingowania Hauffego-Wagnera, o ile sposób wbudowywania się domieszki nie jest znany.

Wpływ domieszkowania chromem na szybkość utleniania kobaltu



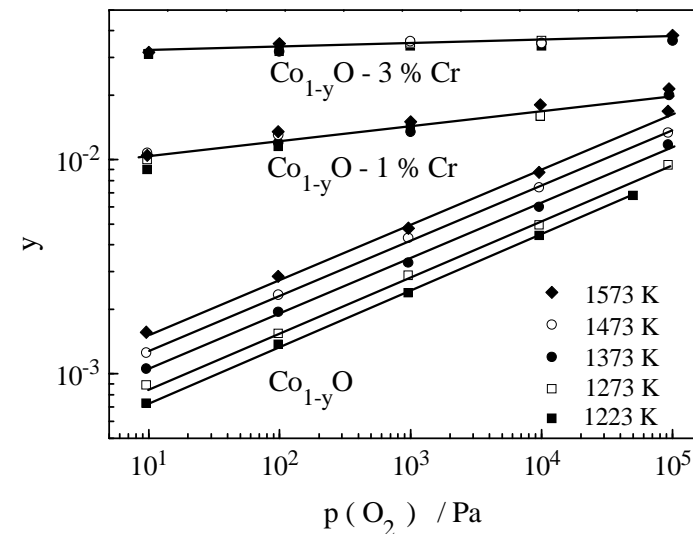
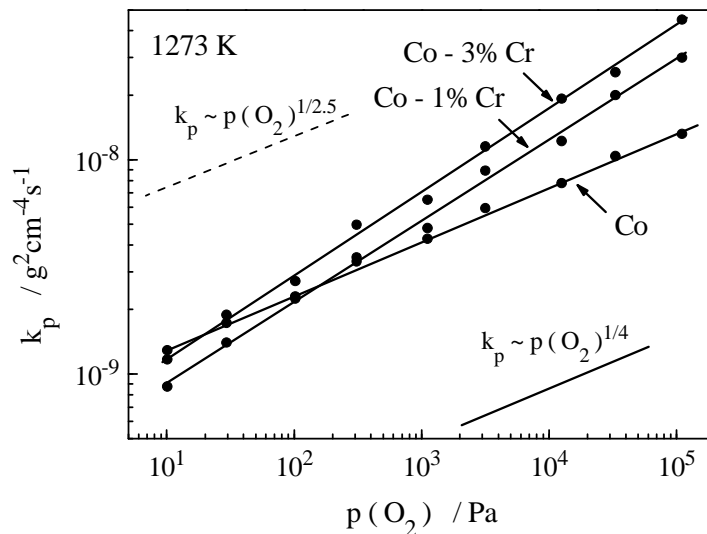
Wpływ domieszkowania chromem na odstępstwo od stechiometrii w Co_{1-y}O



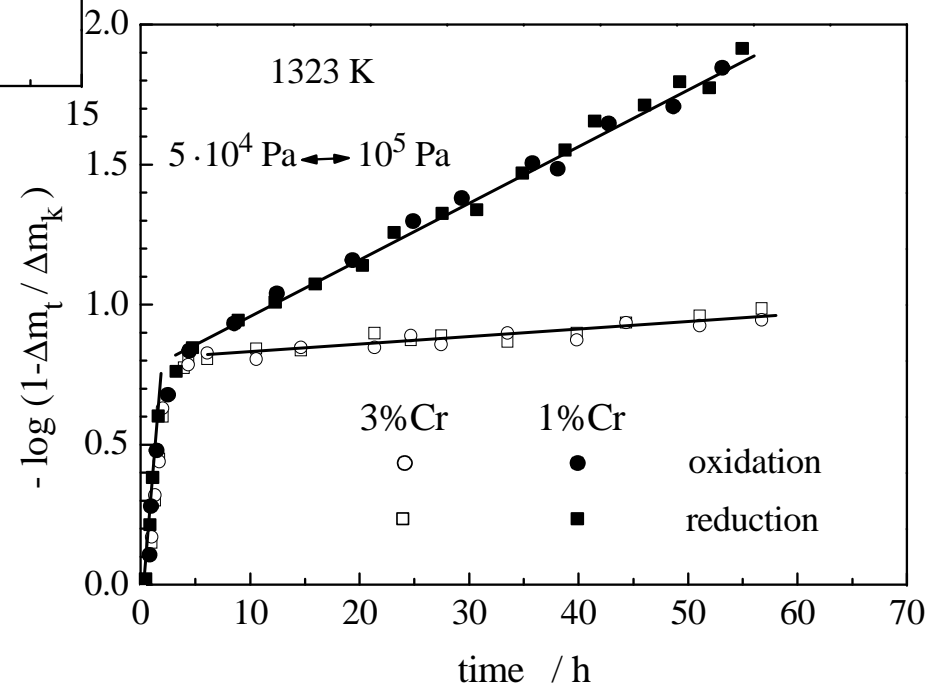
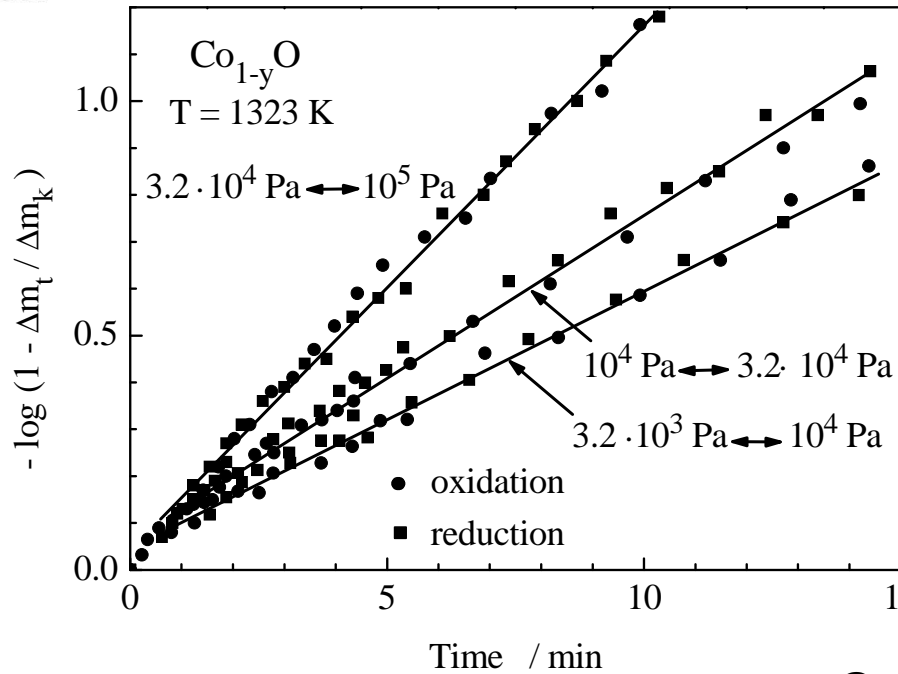
Podsumowanie wpływu domieszki chromu na szybkość utleniania stopów Co-Cr i odstępstwo od stechiometrii w Co_{1-y}O

Odmienny charakter ciśnieniowej zależności szybkości utleniania stopów Co-Cr i odstępstwa od stechiometrii w Co_{1-y}O domieszkowanym chromem sugeruje wpływ domieszki nie tylko na stężenie defektów, lecz również na ich ruchliwość.

$$k'_p = (1 + |p|) \cdot D_{\text{Me}}^* = [\text{def}] \cdot \tilde{D}$$



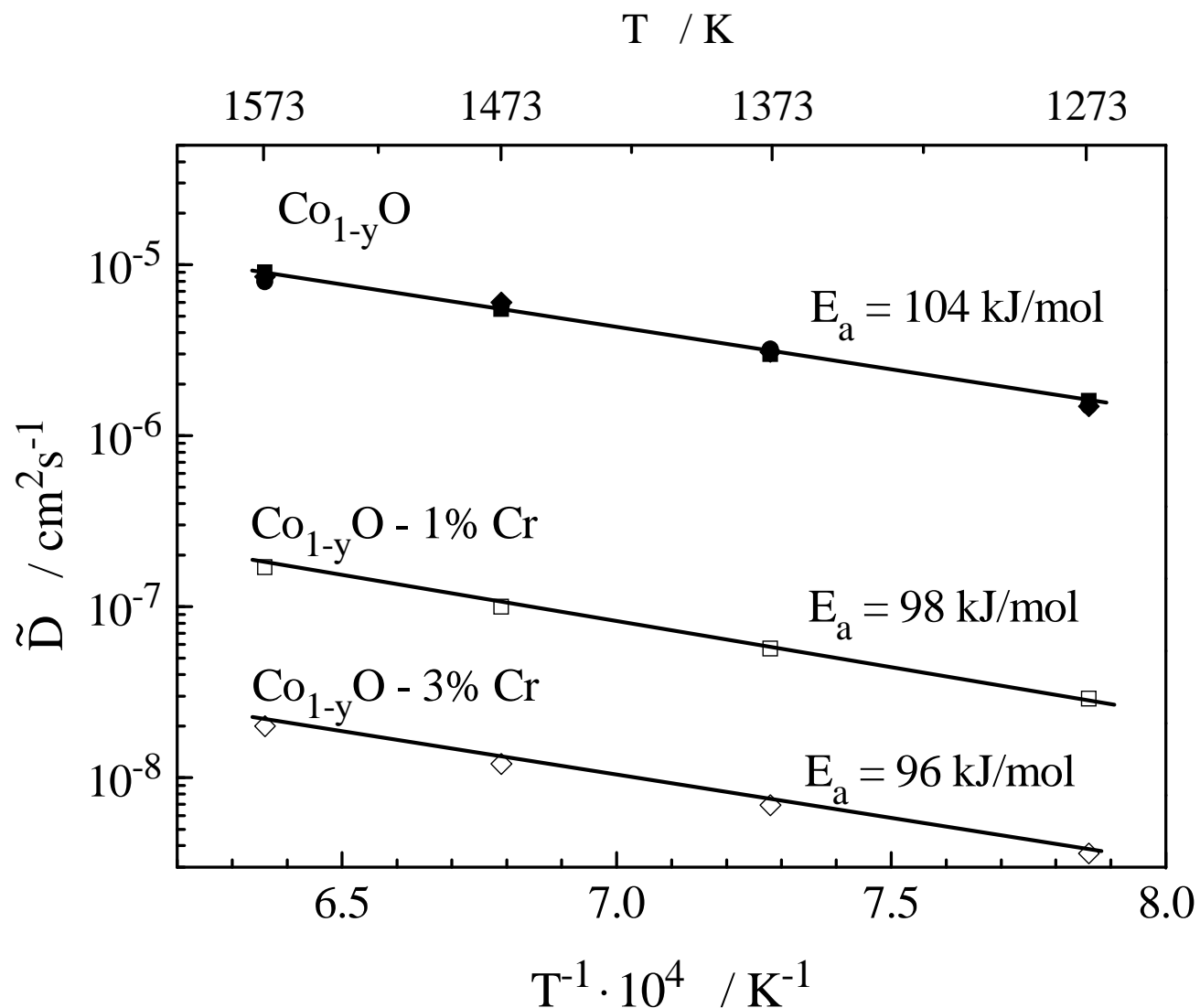
Kinetyka reekwilibracji Co_{1-y}O i $\text{Co}_{1-y}\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$



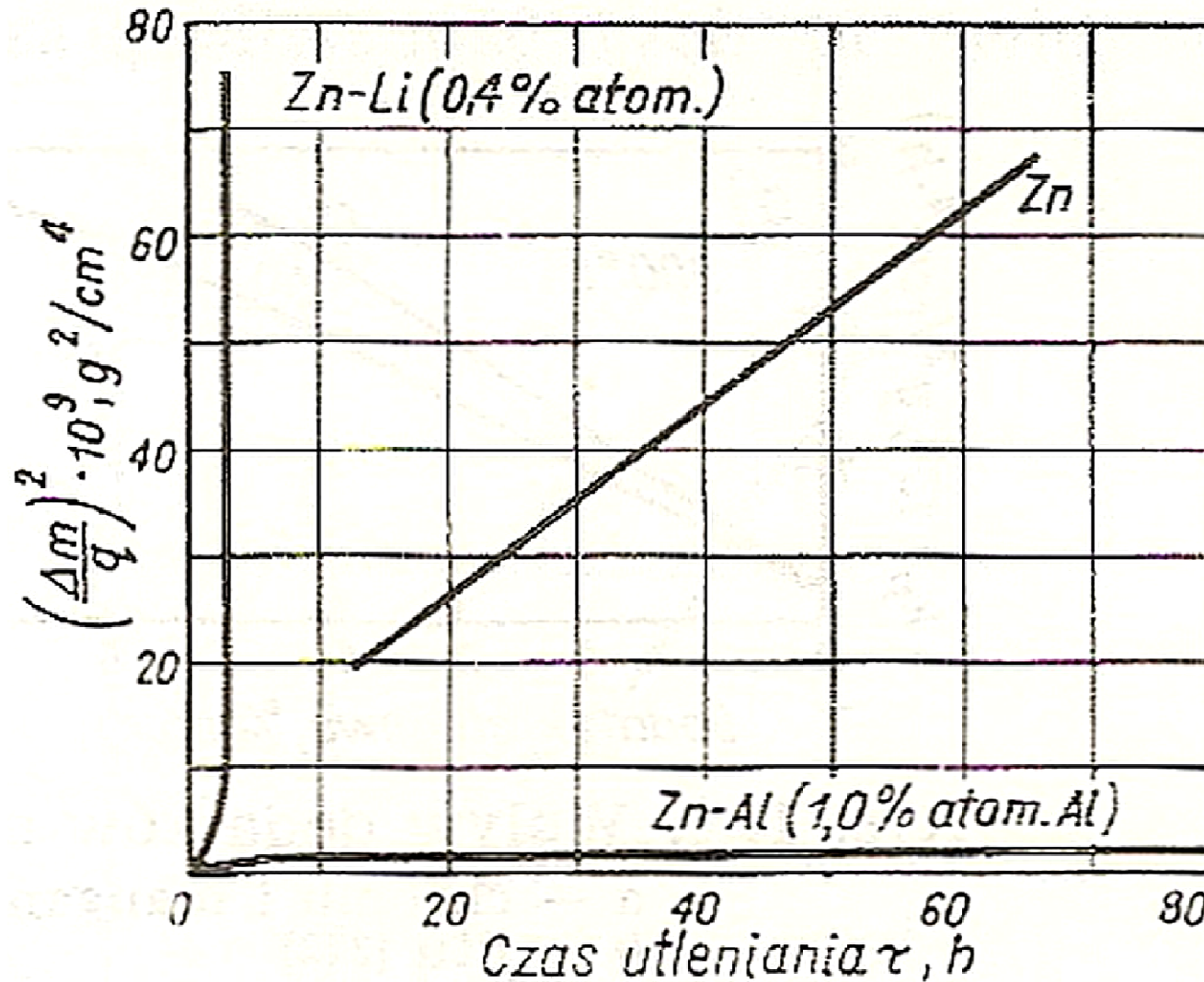
Wpływ domieszki chromu na dyfuzję chemiczną defektów w Co_{1-y}O



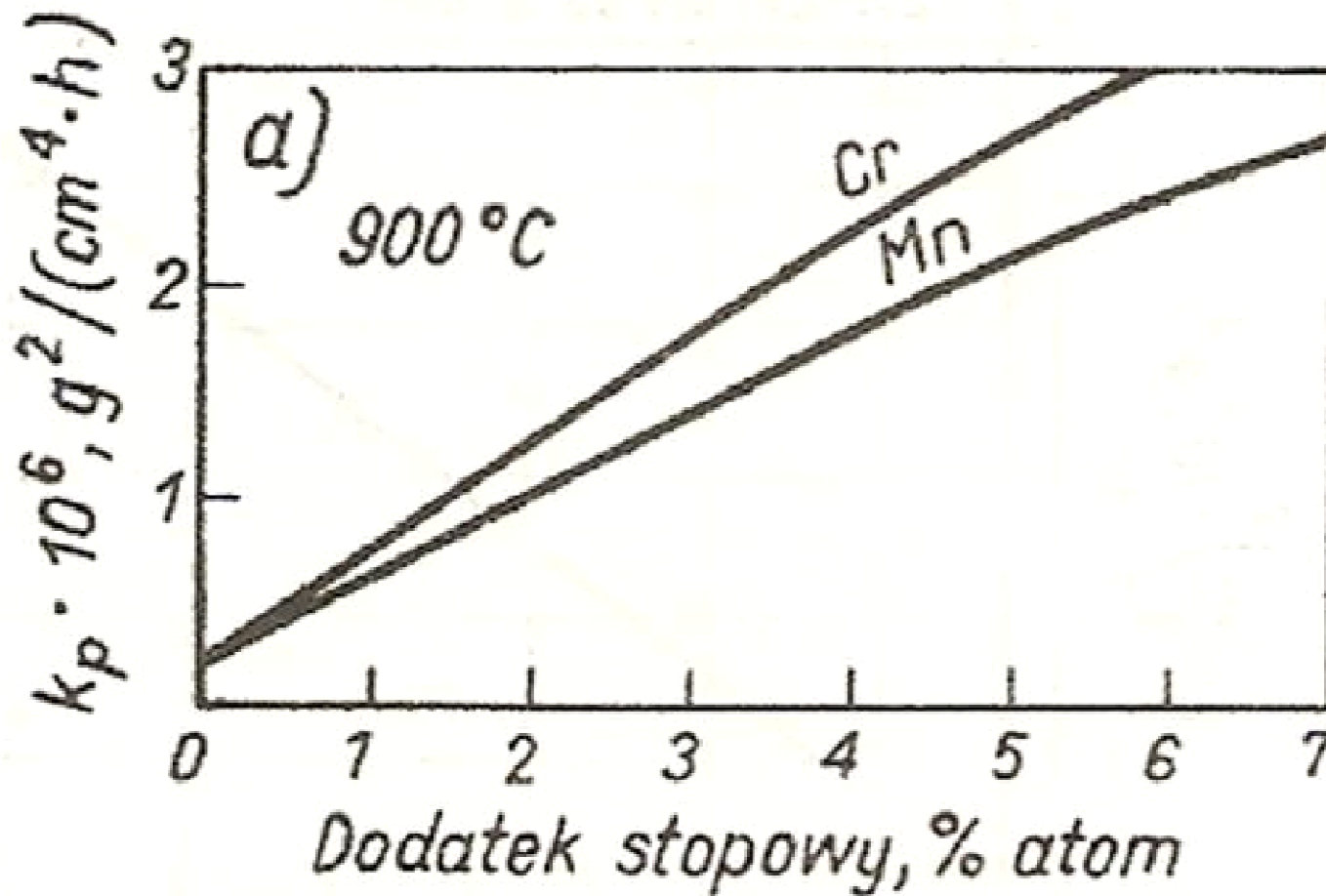
www.agh.edu.pl



Wpływ litu i glinu na kinetykę utleniania cynku w temperaturze 673 K

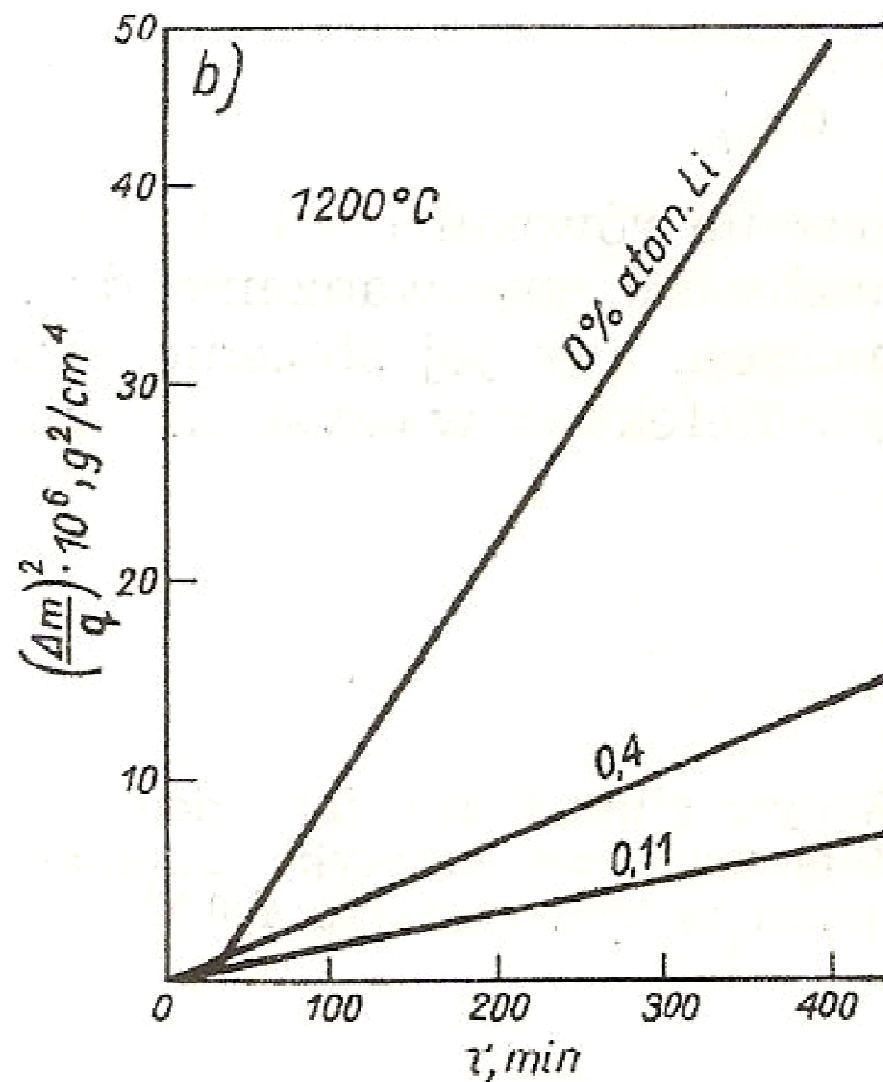


Wpływ chromu i manganu na kinetykę utleniania niklu w temperaturze 1173 K

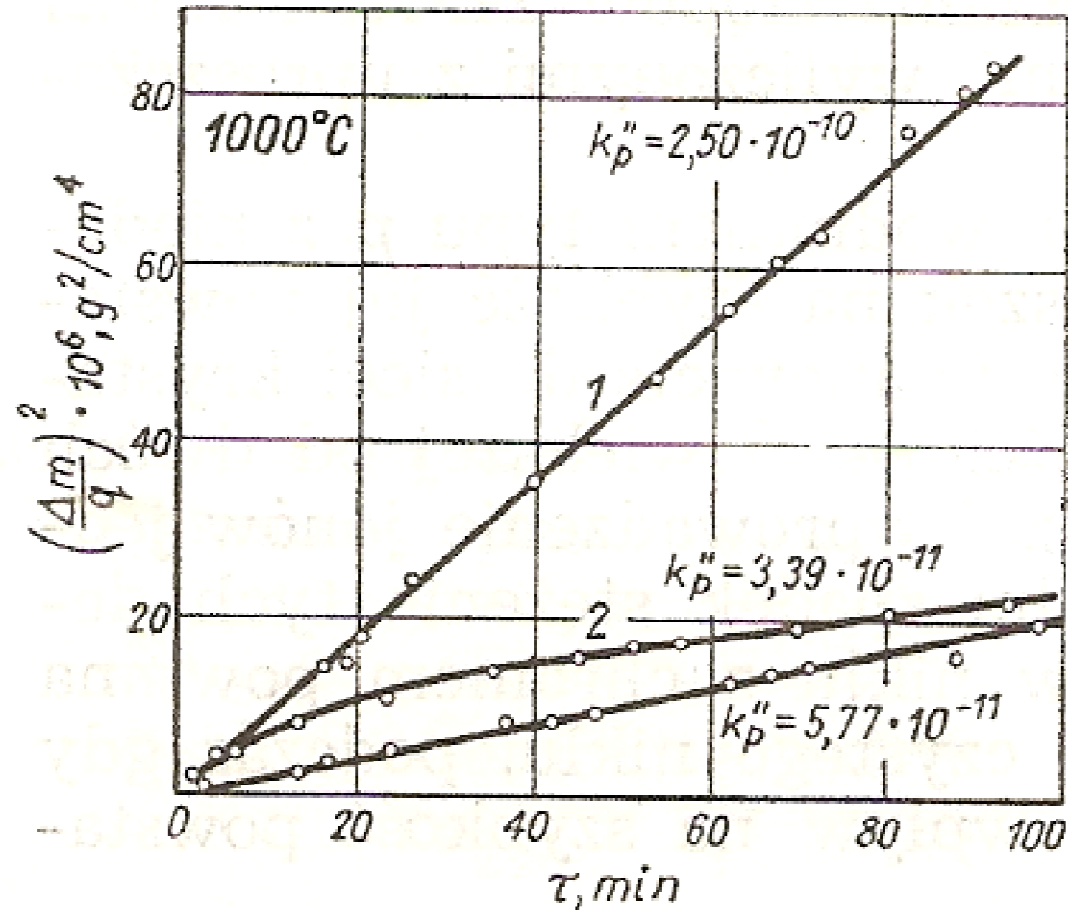


Uwaga: duże stężenie dodatku stopowego nie oznacza równie wysokiej jego koncentracji w sieci krystalicznej NiO.

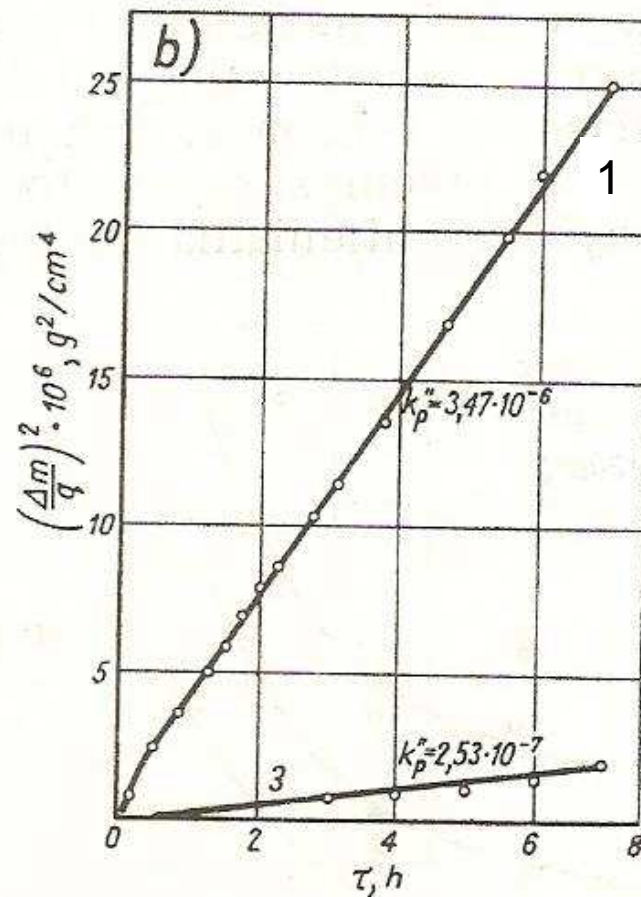
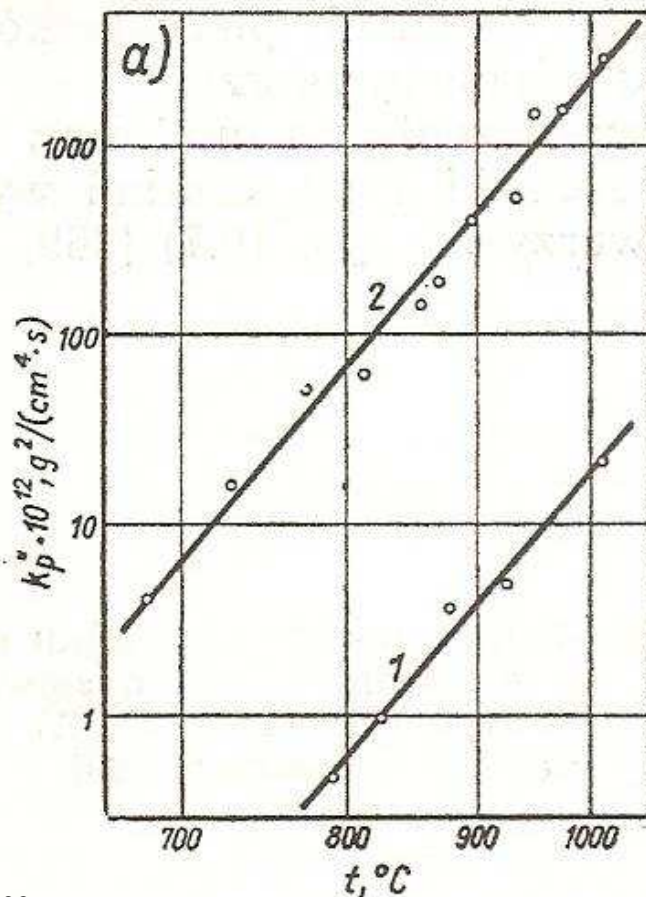
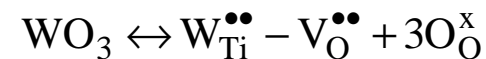
Wpływ litu, jako dodatku stopowego, na kinetykę utleniania niklu w temperaturze 1473 K



Porównanie kinetyki utleniania niklu (1) z kinetyką uzyskaną podczas utleniania w atmosferze zawierającej pary Li_2O (2)



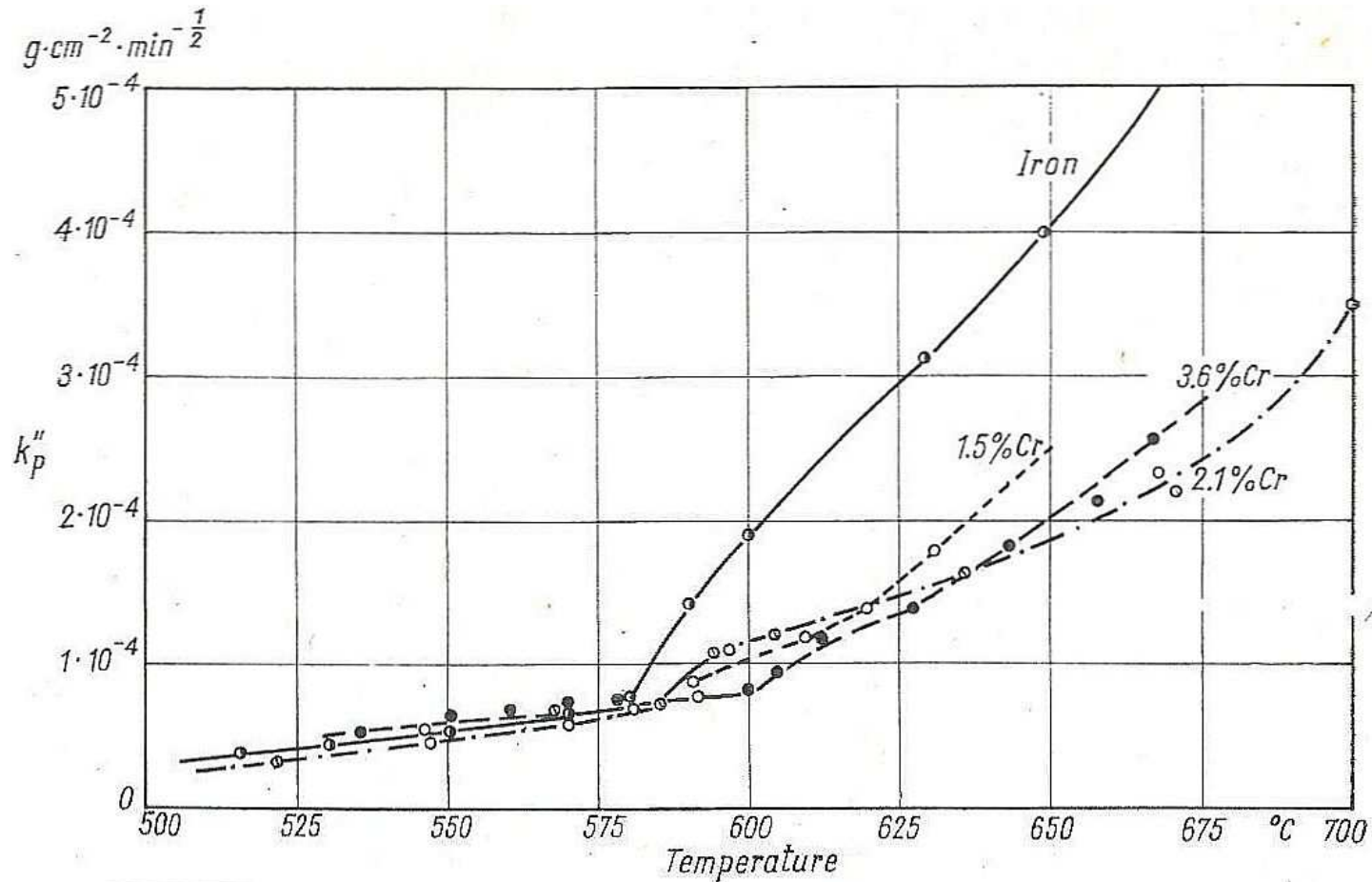
Wpływ obecności azotu (a) i WO_3 (b) w atmosferze utleniającej na kinetykę utleniania tytanu



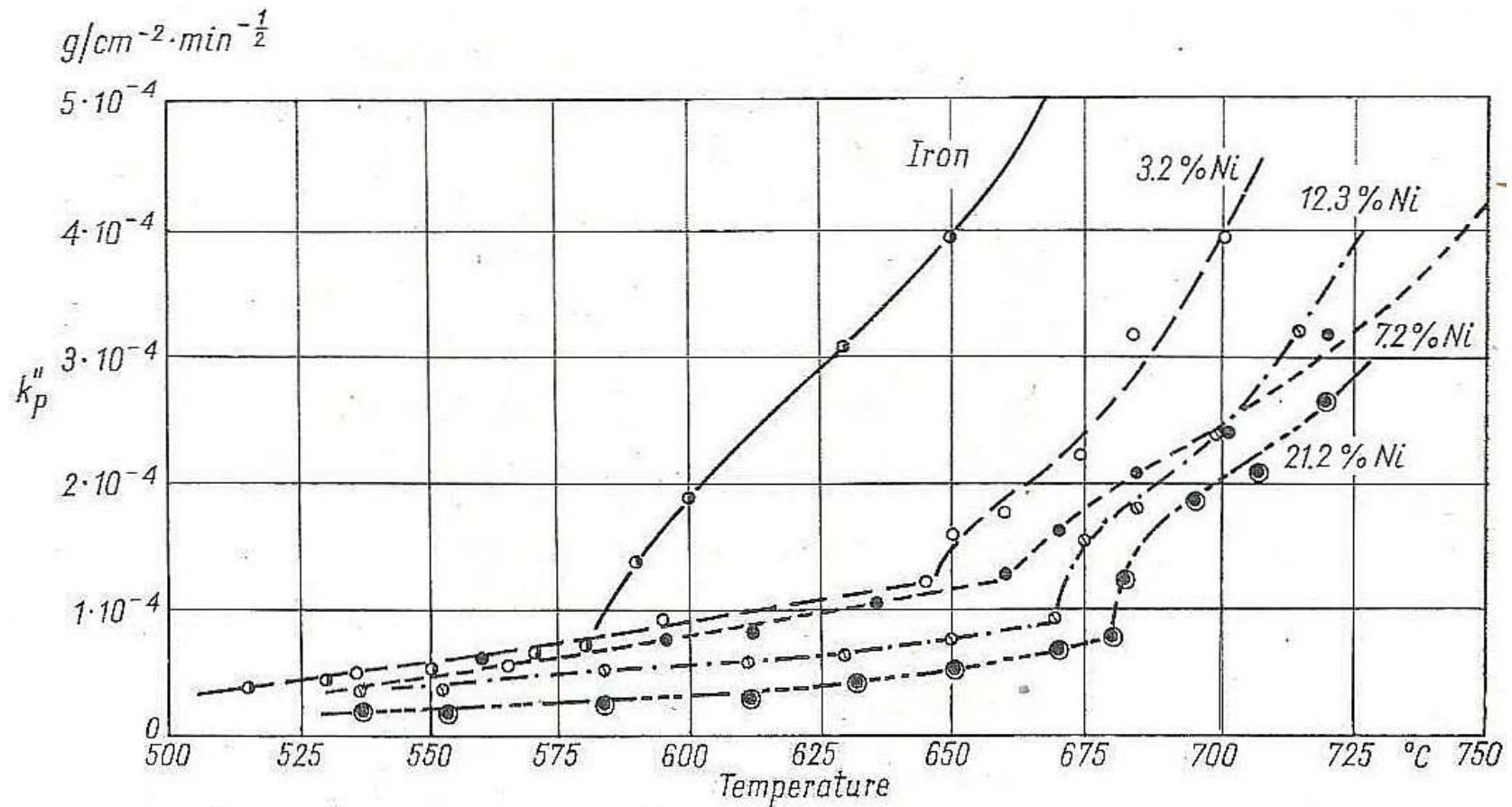
$TiO_2: V_O^{\bullet\bullet}$

1 – tlen; 2 – powietrze; 3 – WO_3

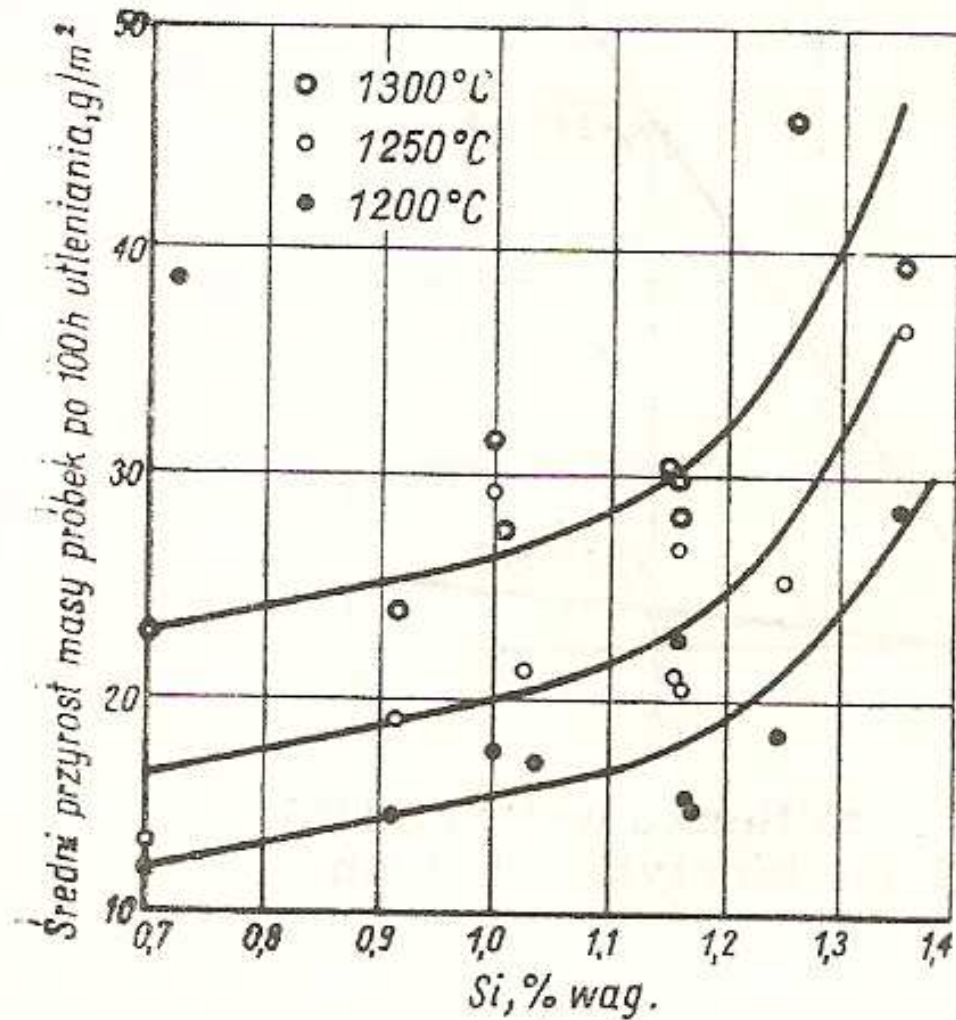
Wpływ domieszki chromu na kinetykę utleniania żelaza



Wpływ domieszki niklu na kinetykę utleniania żelaza



Wpływ domieszki krzemu na kinetykę utleniania przemysłowego stopu typu kanthal Fe-Cr-Al





www.agh.edu.pl

KONIEC