

AGH

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

UTLENIANIE CZYSTYCH METALI

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

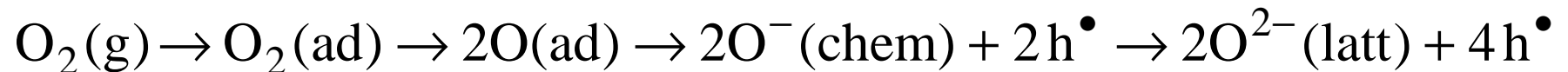
Literatura podstawowa

1. P. Kofstad, „High-Temperature Oxidation of Metals”, John Wiley & Sons, Inc, New York-London-Sydney, 1978.
2. S. Mrowec, Kinetyka i mechanizm utleniania metali, 1980.
3. S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.
4. A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002.
5. Wei Gao and Zhengwei Li ”Developments in high-temperature corrosion and protection of metals”, Ed, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008.
6. N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.
7. R. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, J. Richardson, J. Scantlebury, F. Stott, „Basic Concepts, High Temperature Corrosion, tom I” w „Shreir’s Corrosion”, Elsevier, Amsterdam, 2010.
8. D. J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2016.

Reakcje cząstkowe procesu utleniania

Początkowe stadia utleniania:

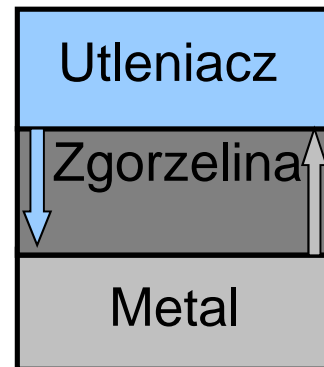
- adsorpcja cząsteczkowego tlenu na powierzchni próbki
- dysocjacja cząsteczki tlenu na powierzchni próbki
- chemisorpcja atomowego tlenu na powierzchni próbki
- jonizacja tlenu i wbudowywanie się w sieć krystaliczną



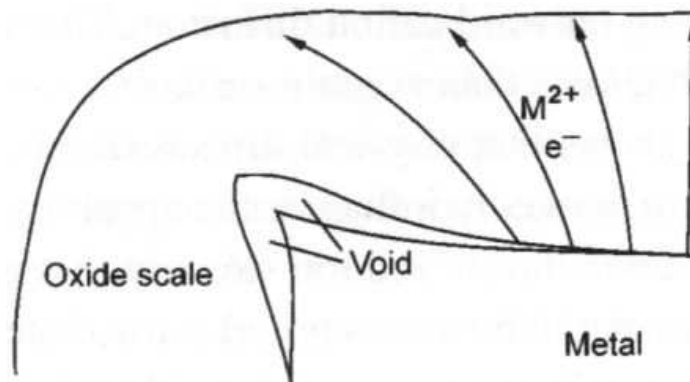
Schemat procesów dyfuzji reagentów przez zgorzelinę



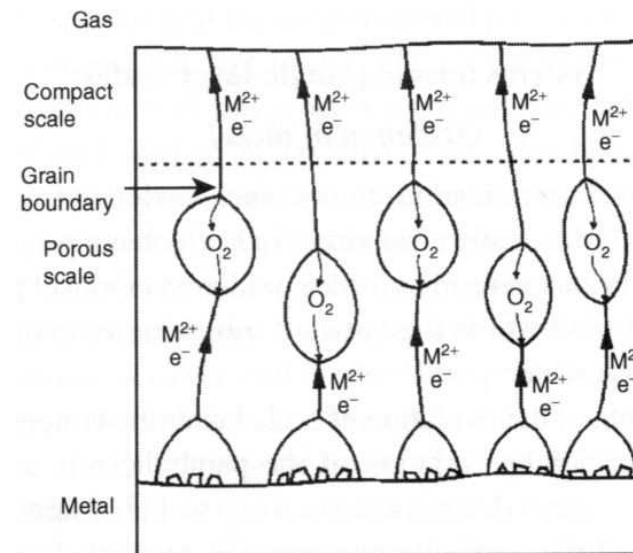
zgorzelina zwarta



obecność porów na granicy faz metal-zgorzelina



zgorzelina porowata



Wybrane własności wybranych tlenków metali

<i>Oxide</i>	<i>Structure</i>	<i>Melting point, °C</i>	<i>Boiling point, °C</i>	<i>Molar volume, cm³</i>	<i>Volume ratio (oxide/metal)</i>
α -Al ₂ O ₃	D5 ₁ (corundum)	2015	2980	25.7	1.28
γ -Al ₂ O ₃	(defect spinel)	$\gamma \rightarrow \alpha$...	26.1	1.31
BaO	B1 (NaCl)	1923	~2000	26.8	0.69
BaO ₂	Tetragonal (CaC ₂)	450	d.800	34.1	0.87
BeO	Br (ZnS)	2530	~3900	8.3	1.70
CaO	B1 (NaCl)	2580	2850	16.6	0.64
CaO ₂	CII (CaC ₂)	...	d.275	24.7	0.95
CdO	B1 (NaCl)	~1400	d.900	18.5	1.42
Ce ₂ O ₃	D5 ₂ (La ₂ O ₃)	1692	...	47.8	1.15
CeO ₂	CI (CaF ₂)	~2600	...	24.1	1.17
CoO	B1 (NaCl)	1935	...	11.6	1.74
Co ₂ O ₃	Hexagonal	...	d.895	32.0	2.40
Co ₃ O ₄	HI ₁ (spinel)	\rightarrow CoO	...	39.7	1.98
Cr ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	2435	4000	29.2	2.02
Cs ₂ O	Hexagonal (CdCl ₂)	...	d.400	66.3	0.47
Cs ₂ O ₃	Cubic (Th ₃ P ₄)	400	650	70.1	0.50
CuO	B26 monoclinic	1326	...	12.3	1.72
Cu ₂ O	C3 cubic	1235	d.1800	23.8	1.67
FeO	B1 (NaCl)	1420	...	12.6	1.78 on α -iron
α -Fe ₂ O ₃	D5 ₁ (Haematite)	1565	...	30.5	2.15 on α -iron
γ -Fe ₂ O ₃	D5 ₇ cubic	1457	...	31.5	2.22 on α -iron
Fe ₃ O ₄	HI ₁ (spinel)	...	d. 1538	44.7	2.10 on α -iron
Ga ₂ O ₃	Monoclinic	1900	...	31.9	1.35
HfO ₂	Cubic	2812	~5400	21.7	1.62

Wybrane własności wybranych tlenków metali

<i>Oxide</i>	<i>Structure</i>	<i>Melting point, °C</i>	<i>Boiling point, °C</i>	<i>Molar volume, cm³</i>	<i>Volume ratio (oxide/metal)</i>
In ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
IrO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.1100	19.1	2.23
La ₂ O ₃	D53 (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
Li ₂ O	C1 (CaF ₂)	~1700	1200	14.8	0.57
MgO	B1 (NaCl)	2800	3600	11.3	0.80
MnO	B1 (NaCl)	13.0	1.77
MnO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.535	17.3	2.37
Mn ₂ O ₃	D53 (Sc ₂ O ₃)	...	d.1080	35.1	2.40
Mn ₃ O ₄	Hl ₁ (spinel)	1705	...	47.1	2.14
MoO ₃	Orthorhombic	795	...	30.7	3.27
Na ₂ O	C1 (CaF ₂)	Subl. 1275	...	27.3	0.57
Nb ₂ O ₅	Monoclinic	1460	...	59.5	2.74
Nd ₂ O ₃	Hexagonal	~1900	...	46.5	1.13
NiO	B1 (NaCl)	1990	...	11.2	1.70
PbO	B10 tetragonal	888	...	23.4	1.28
Pb ₃ O ₄	Tetragonal	...	d.500	75.3	1.37
PdO	B17 tetragonal	870	...	14.1	1.59
PtO	B17 (PdO)	...	d.550	14.2	1.56
Rb ₂ O ₃	(Th ₃ P ₄)	489	...	62.0	0.56
ReO ₂	Monoclinic	...	d.1000	19.1	2.16
Rh ₂ O ₃	D51 (α-Al ₂ O ₃)	...	d.1100	31.0	1.87
SiO	Cubic	~1700	1880	20.7	1.72

Wybrane własności wybranych tlenków metali

<i>Oxide</i>	<i>Structure</i>	<i>Melting point, °C</i>	<i>Boiling point, °C</i>	<i>Molar volume, cm³</i>	<i>Volume ratio (oxide/metal)</i>
SiO ₂	β cristobalite C9	1713	2230	25.9	2.15
SnO	B10 (PbO)	...	d.1080	20.9	1.26
SnO ₂	C ₄ (TiO ₂)	1127	...	20.9	1.26
SrO	B1 (NaCl)	2430	~3000	22.0	0.65
Ta ₂ O ₅	Triclinic	1800	...	53.9	2.47
TeO ₂	C ₄ (TiO ₂)	733	1245	28.1	1.38
ThO ₂	Cl (CaF ₂)	3050	4400	26.8	1.35
TiO	B1 (NaCl)	1750	~3000	13.0	1.22
TiO ₂	C4 (Rutile)	1830	~2700	18.8	1.76
Ti ₂ O ₃	D5 ₁ (α-Al ₂ O ₃)	...	d.2130	31.3	1.47
Tl ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	717	d.875	44.8	1.30
UO ₂	Cl (CaF ₂)	2500	...	24.6	1.97
U ₃ O ₈	Hexagonal	...	d.1300	101.5	2.71
VO ₂	C4 (TiO ₂)	1967	...	19.1	2.29
V ₂ O ₃	D5 ₁ (α-Al ₂ O ₃)	1970	...	30.8	1.85
V ₂ O ₅	D8 ₇ Orthorhombic	690	d.1750	54.2	3.25
WO ₂	C4 (TiO ₂)	~1550	~1430	17.8	1.87
B-WO ₃	Orthorhombic	1473	...	32.4	3.39
W ₂ O ₅	Triclinic	Sub.~850	~1530	29.8	3.12
Y ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	2410	...	45.1	1.13
ZnO	B3 (wurtzite)	1975	...	14.5	1.58
ZrO ₂	C4 ₃ monoclinic	2715	...	22.0	1.57



AGH

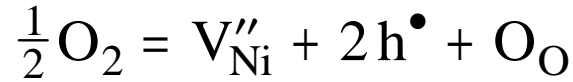
Reguła Pillinga-Bedwortha

Jeśli utlenianie metalu przebiega dzięki dordzeniowej dyfuzji utleniacza, wówczas stosunek objętości molowej tlenku do metalu (V_{ox}/V_m) większy od jednościi oznacza ekspansję układu metal-zgorzelina, generującą naprężenia ściskające tlenek. O ile natomiast stosunek ten jest mniejszy od jednościi wówczas powstaje tlenek porowaty. Zgorzelina zwarta bez naprężeń powinna narastać dla stosunku objętości molowej tlenku do metalu równego jednościi.

W przypadku odrdzeniowej dyfuzji metalu, $V_{ox}/V_m > 1$ nie oznacza generowania naprężeń.

Reguła Pillinga-Bedwortha, chociaż koncepcyjnie poprawna, nie pozwala na poprawny ilościowy opis naprężeń w większości układów metal-zgorzelina, ze względu na występowanie szeregu dodatkowych czynników wpływających na mechanizm powstawania naprężeń, nie uwzględnianych przez regułę, np. temperatura procesu, ciśnienie, czas reakcji, wielkość ziaren tlenku, sposób przygotowania powierzchni, dyfuzję wzajemną reagentów.

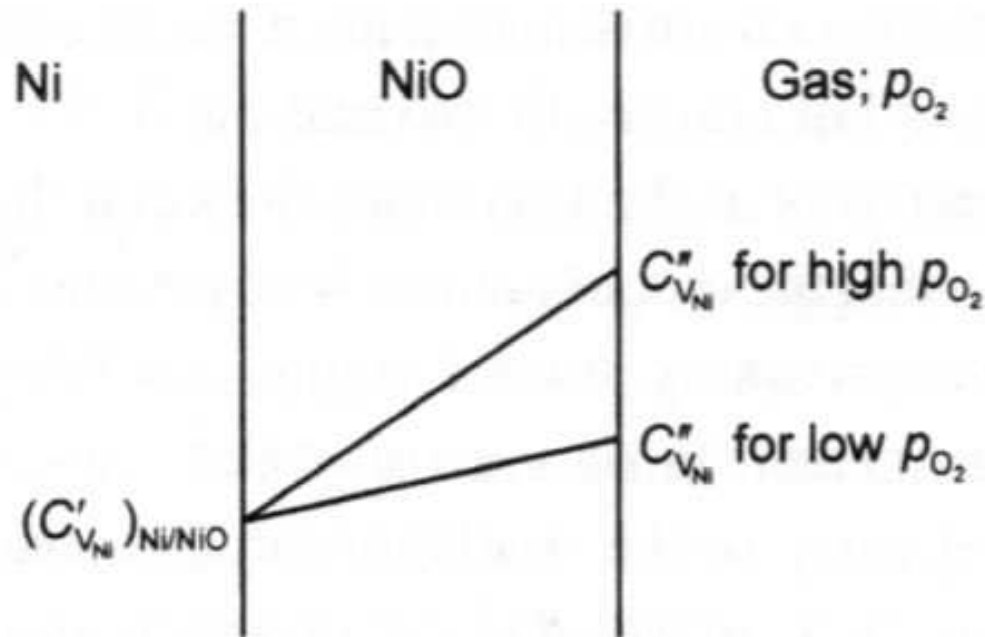
Utlenianie niklu



$$y = [V''_{\text{Ni}}] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = \left(\frac{1}{4} K_{V''}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6} = 0.63 p_{\text{O}_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \Delta H_f}{RT}\right)$$

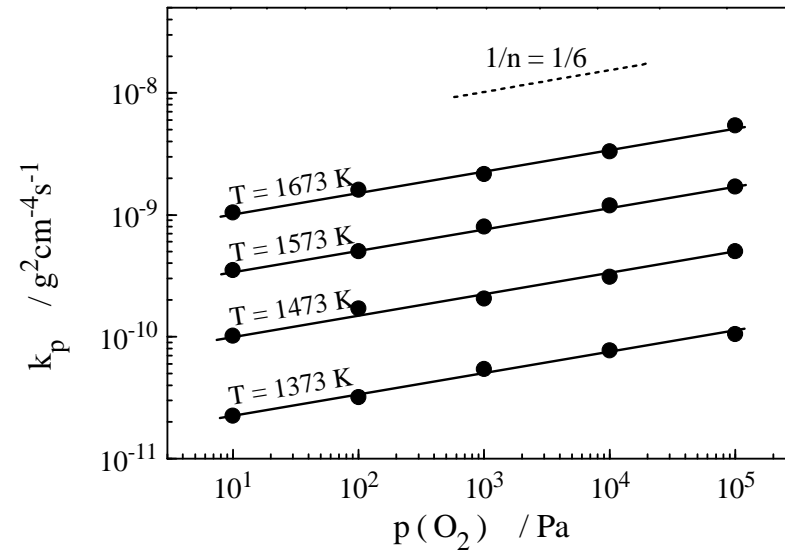
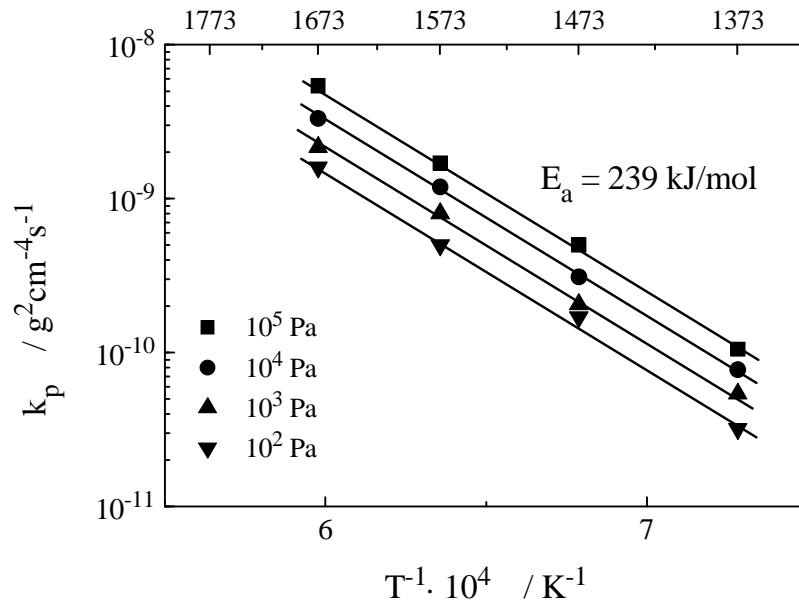
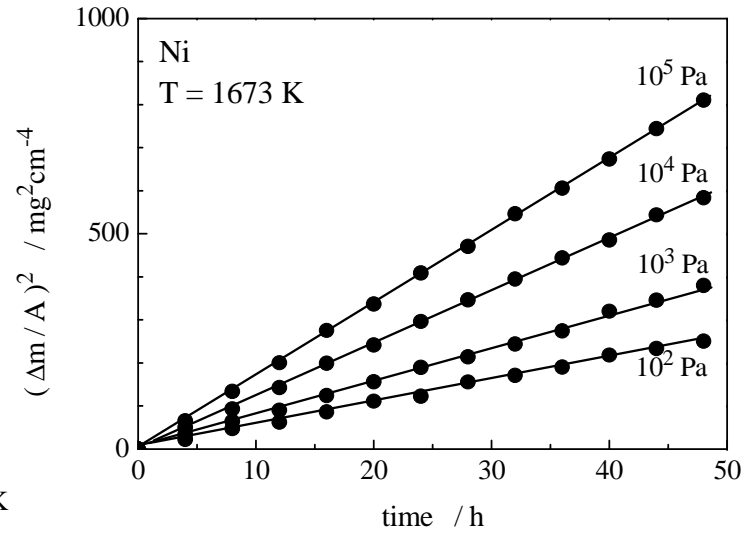
$$y = 0.153 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{80 \text{ kJ / mol}}{RT}\right)$$

Z. Grzesik and S. Mrowec, Polish Journal of Chemistry, 79, 907-917 (2005)

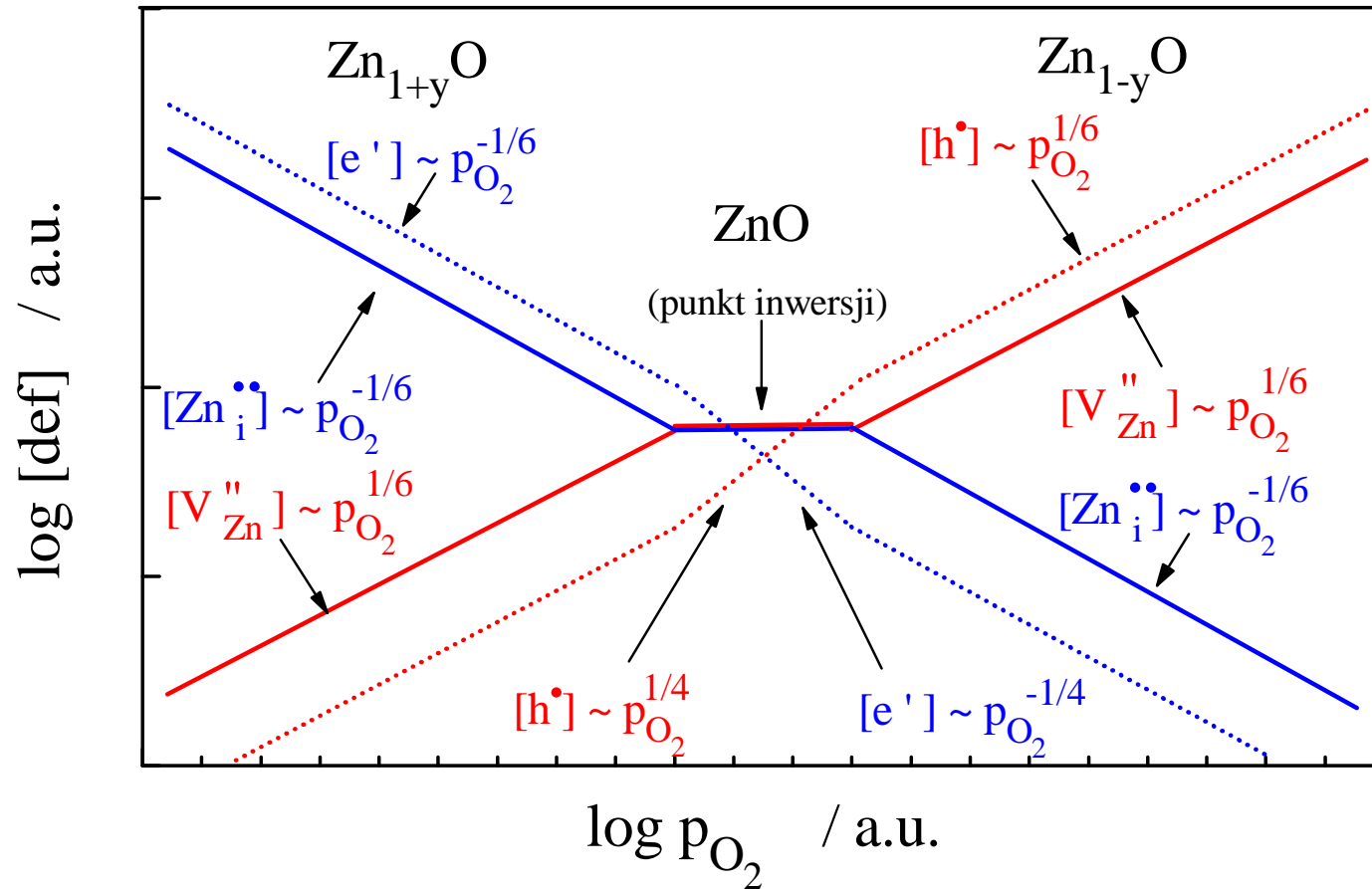
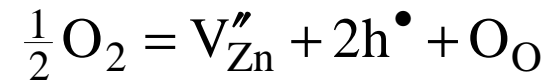
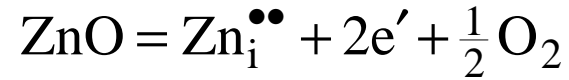


N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009

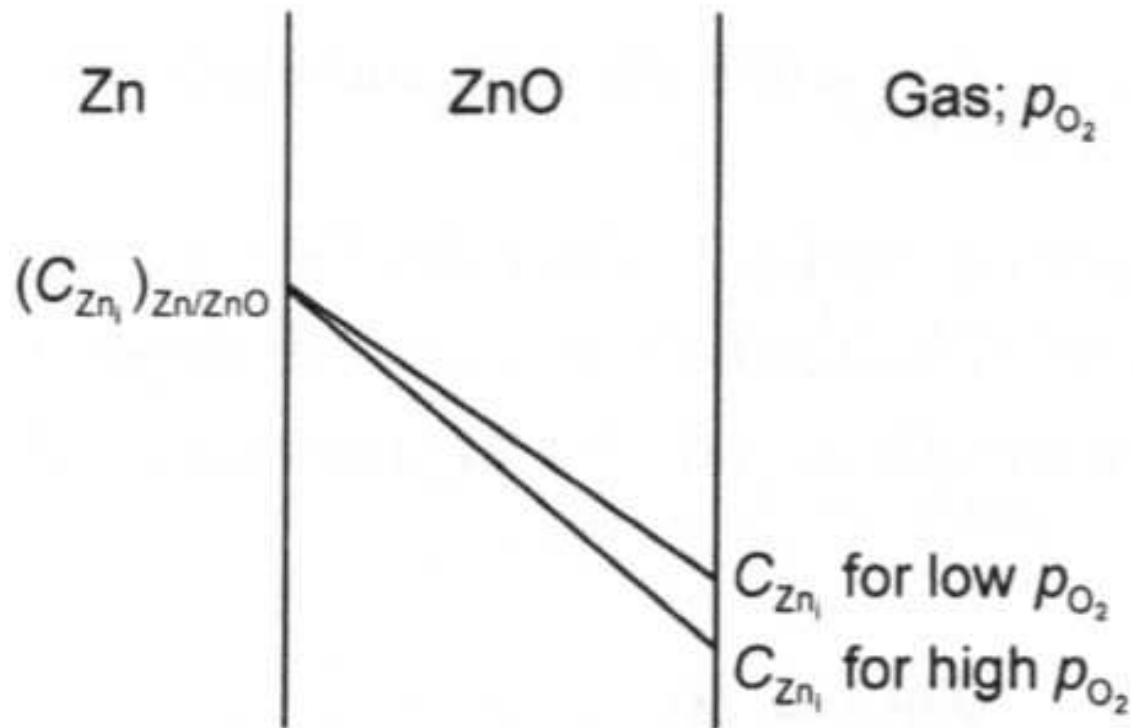
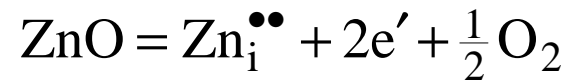
Utlenianie niklu



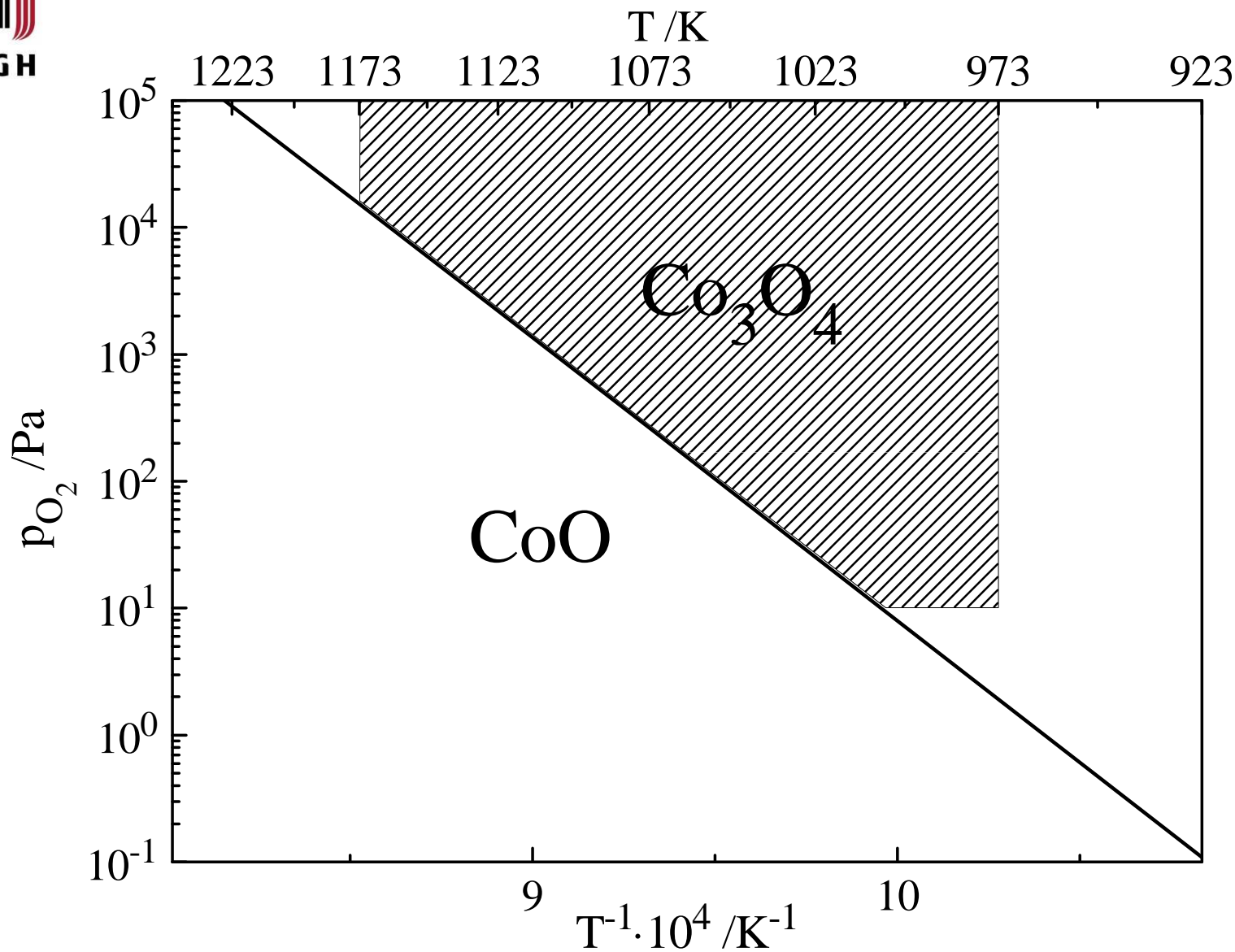
Utlenianie cynku



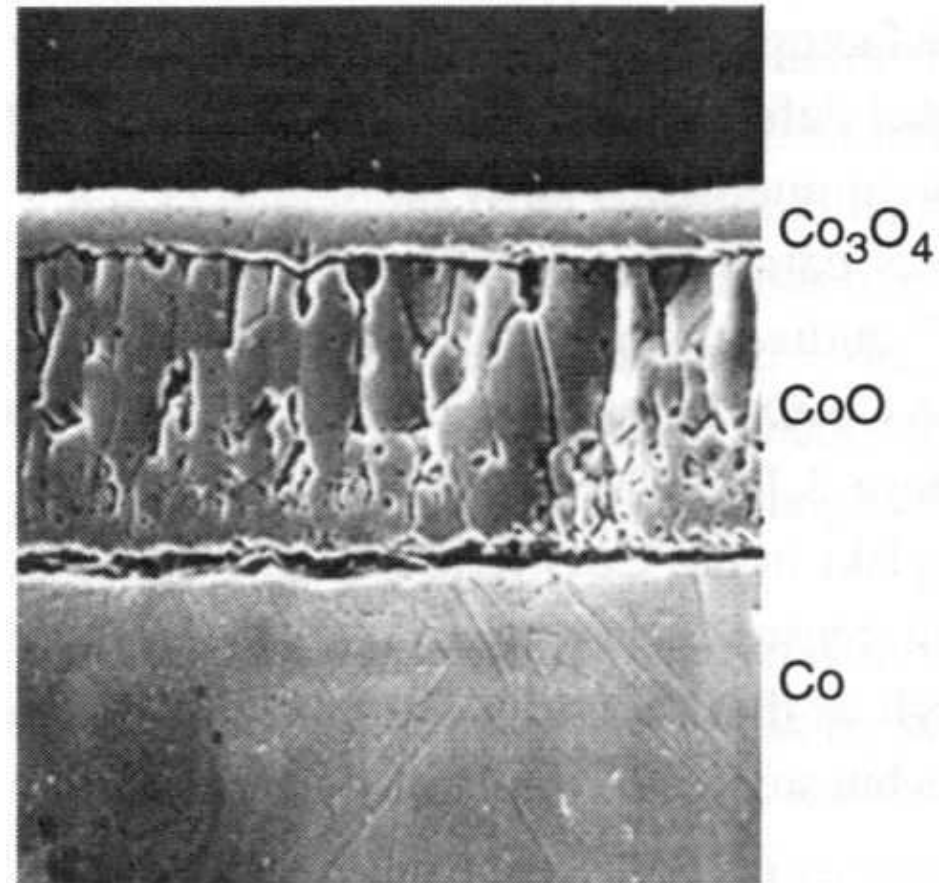
Utlenianie cynku



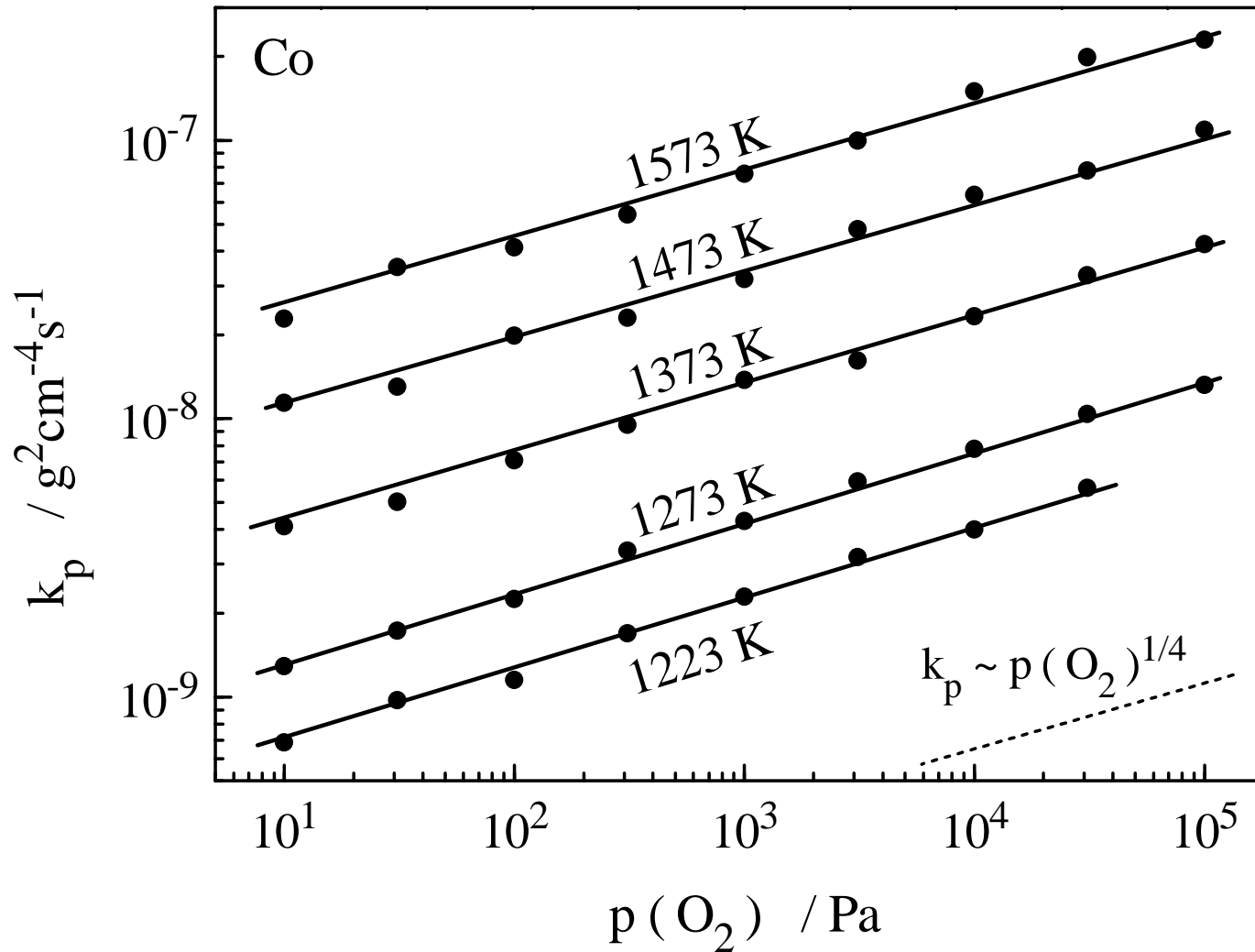
Utlenianie kobaltu, fragment diagramu Co-O₂



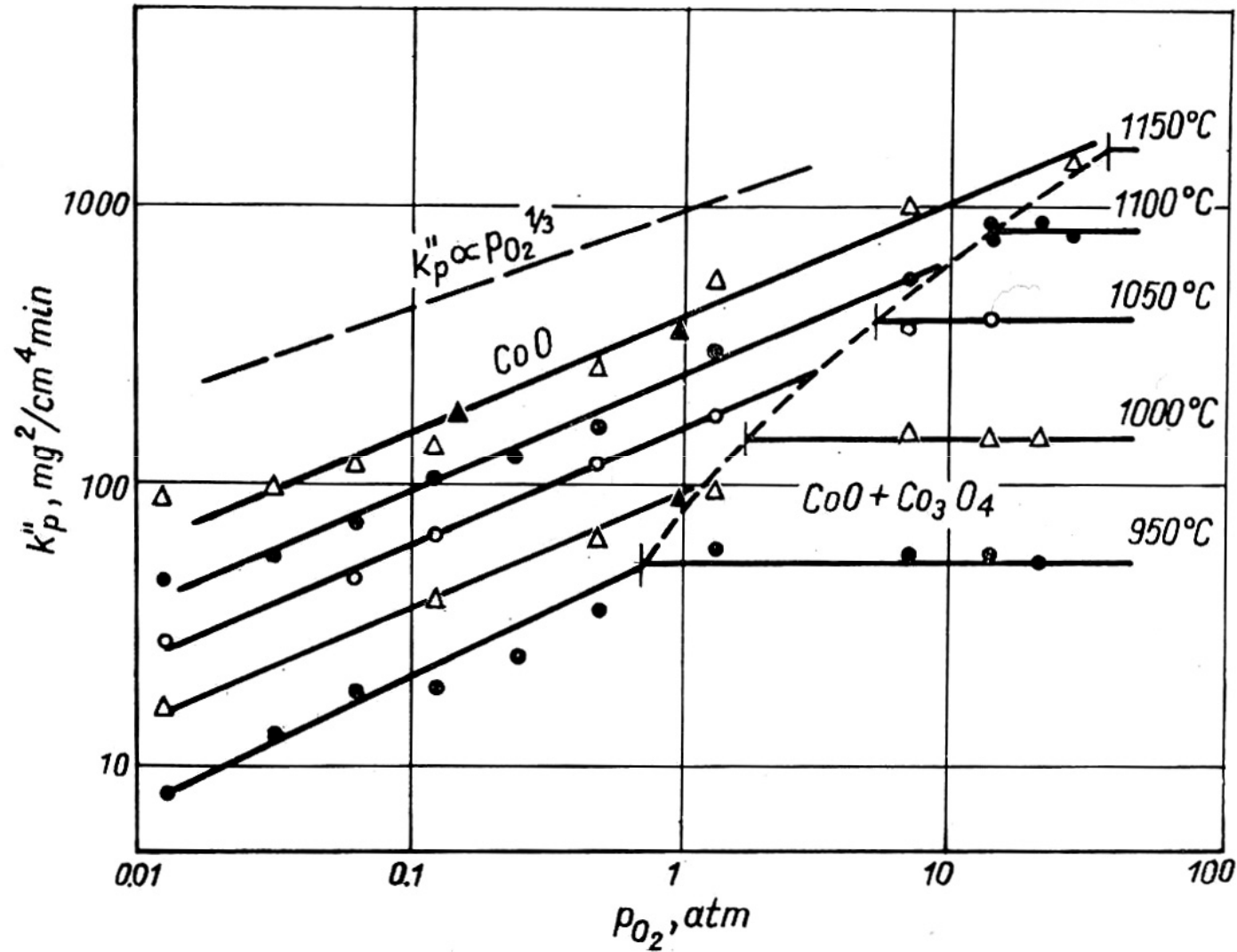
Obraz przekroju próbki kobaltu utlenianej do Co_3O_4



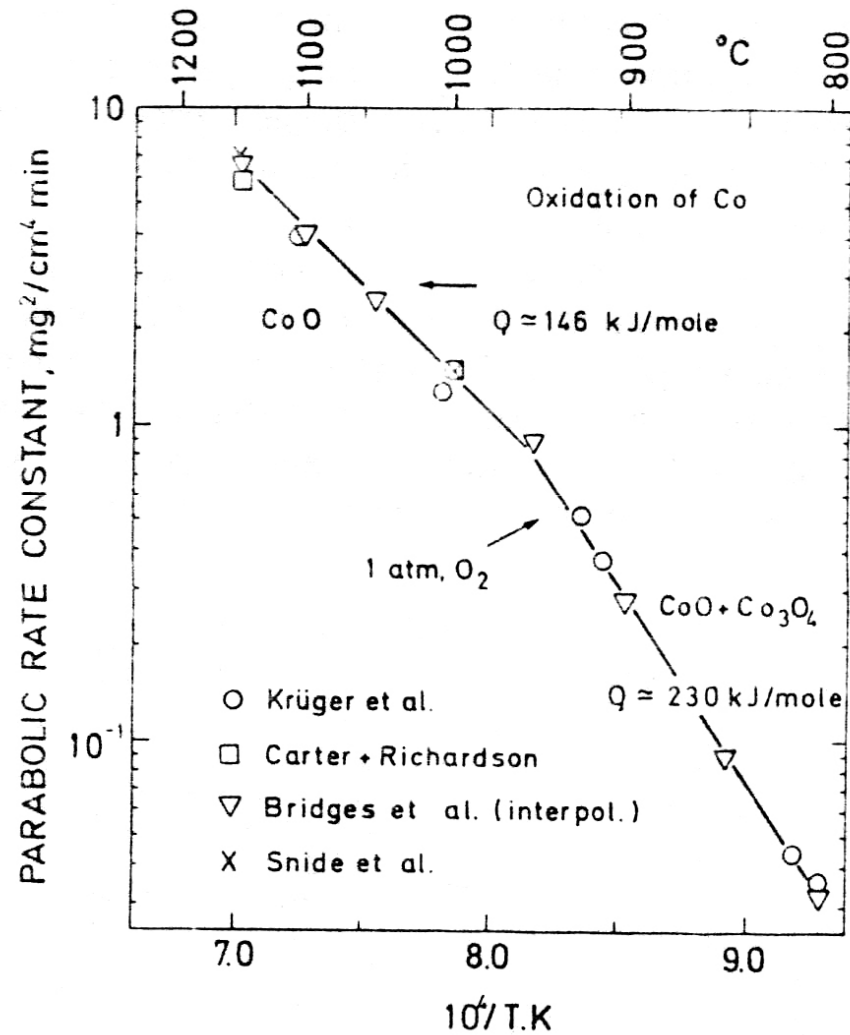
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania kobaltu dla $T > 1200$ K



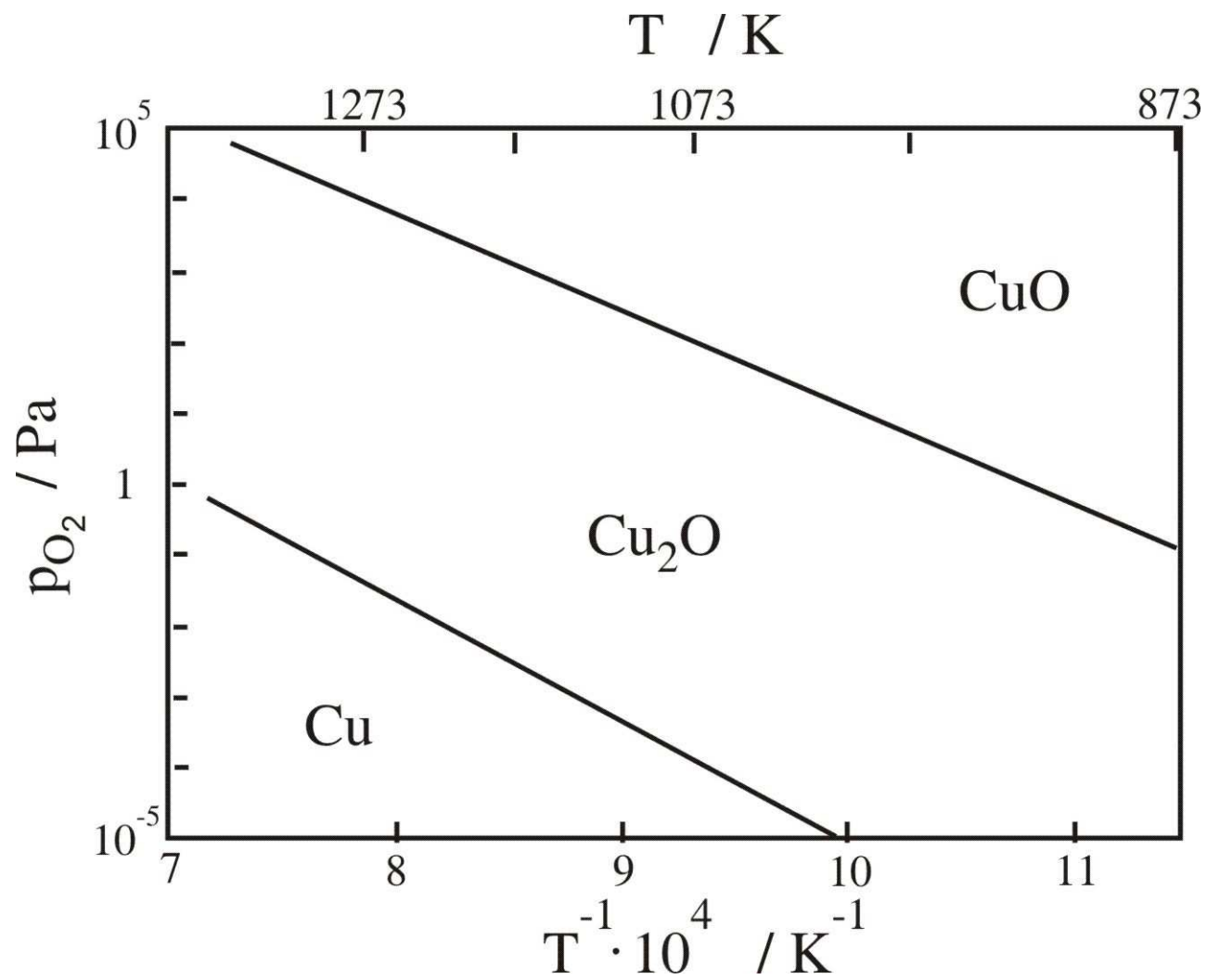
Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania kobaltu dla $T < 1450$ K



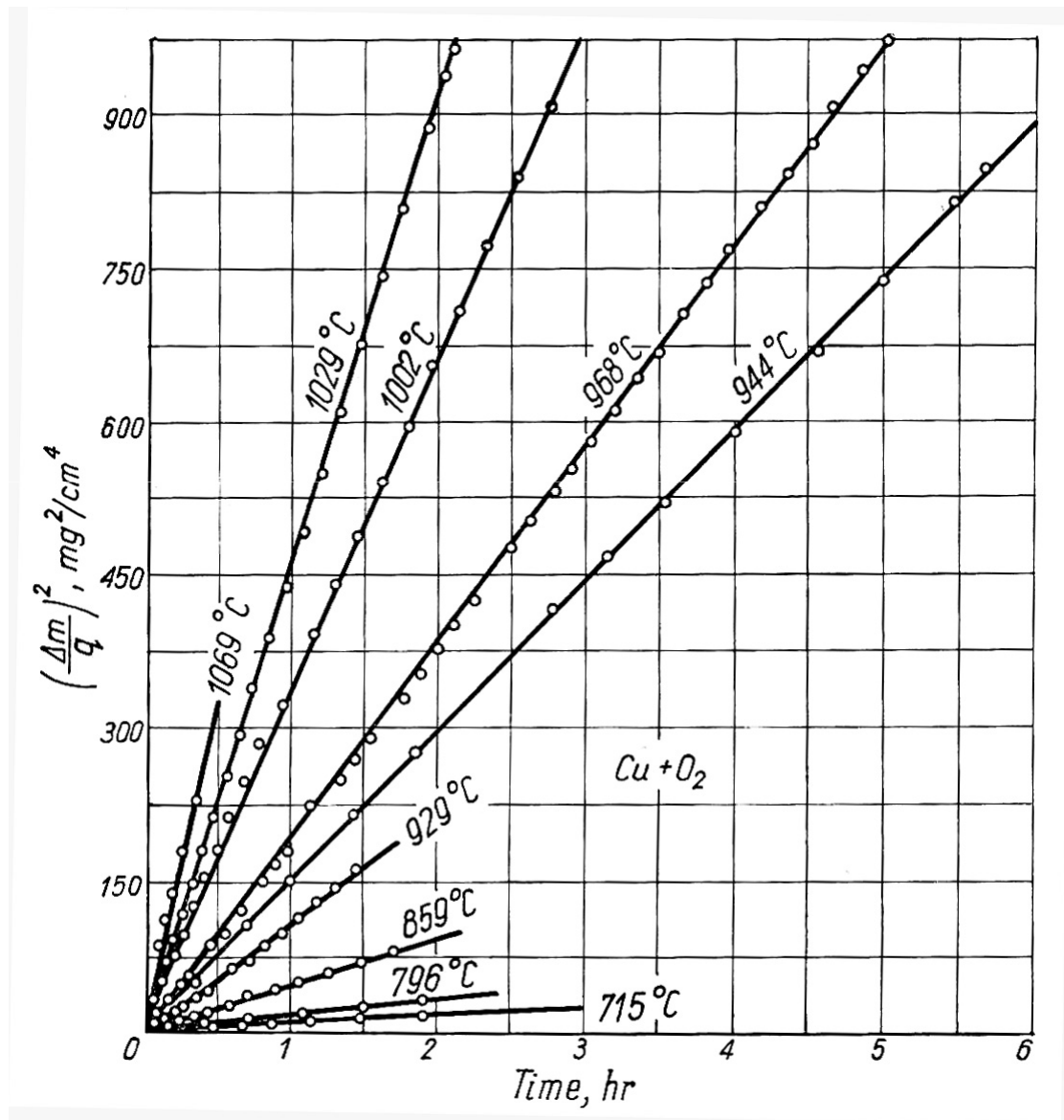
Zależność szybkości utleniania kobaltu od temperatury



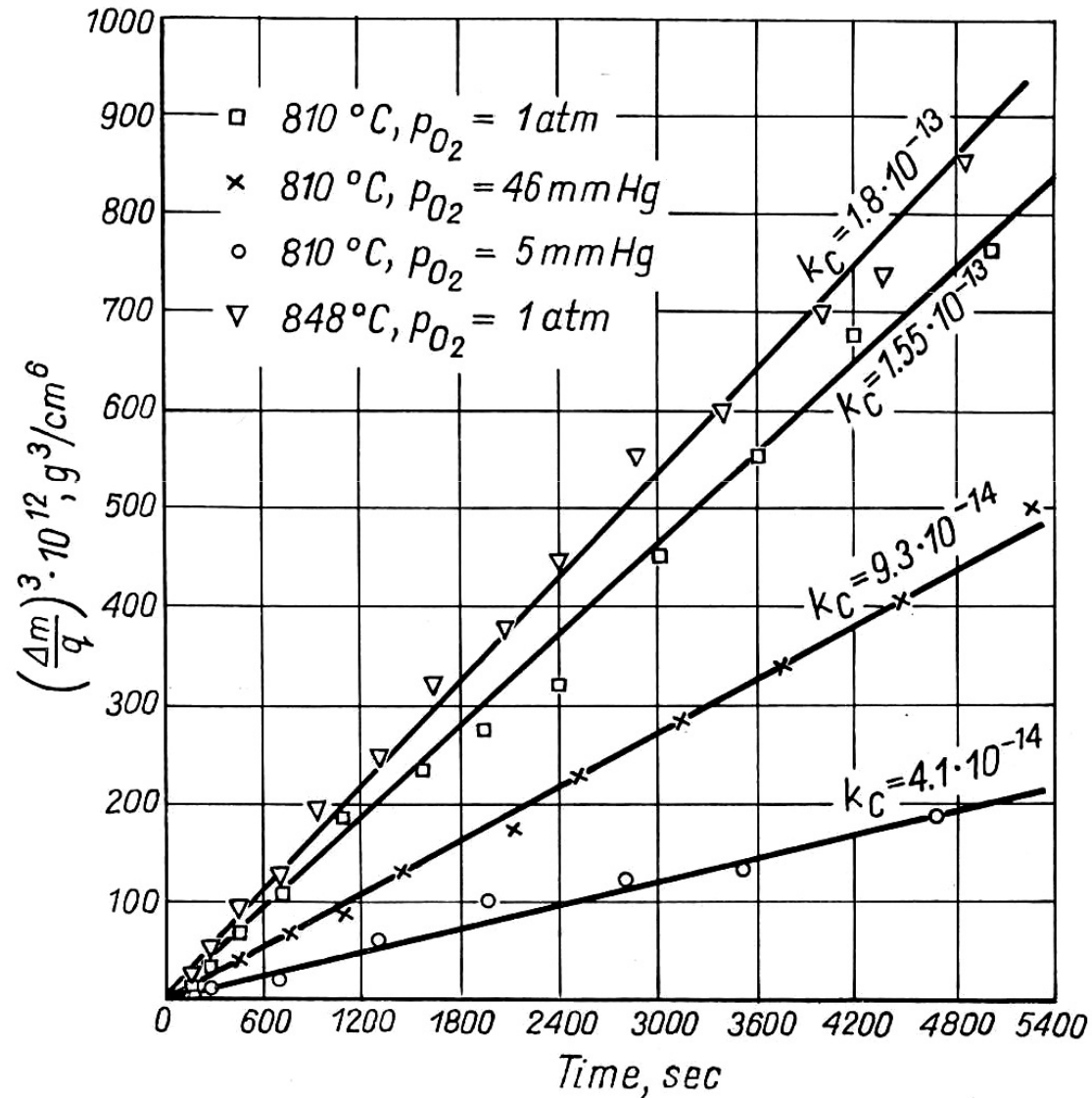
Utlenianie miedzi



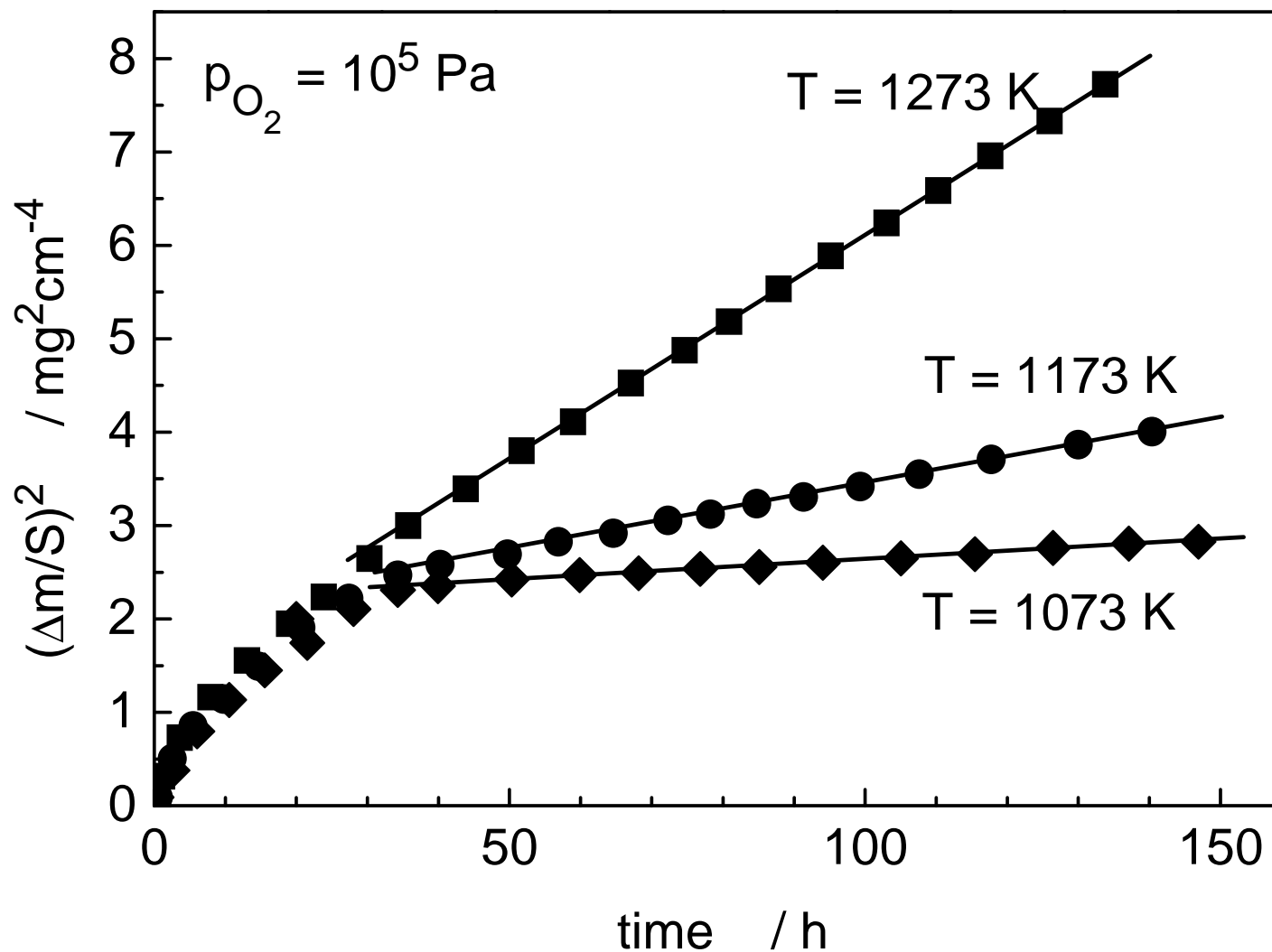
Kinetyka utleniania miedzi



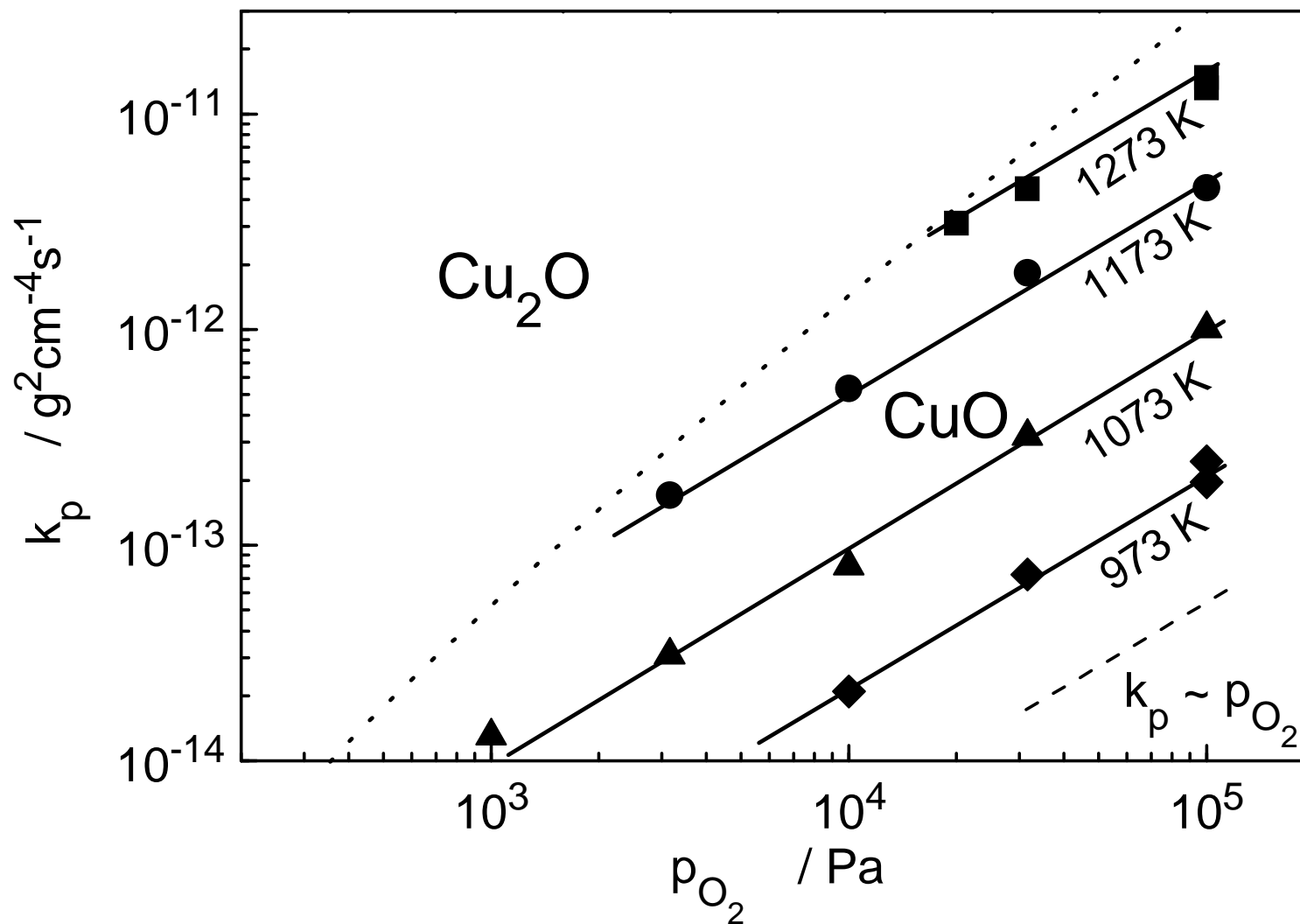
Kinetyka utleniania Cu_2O – etap początkowy



Kinetyka długotrwałego utleniania Cu_2O



Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania Cu_2O



Temperaturowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania Cu_2O

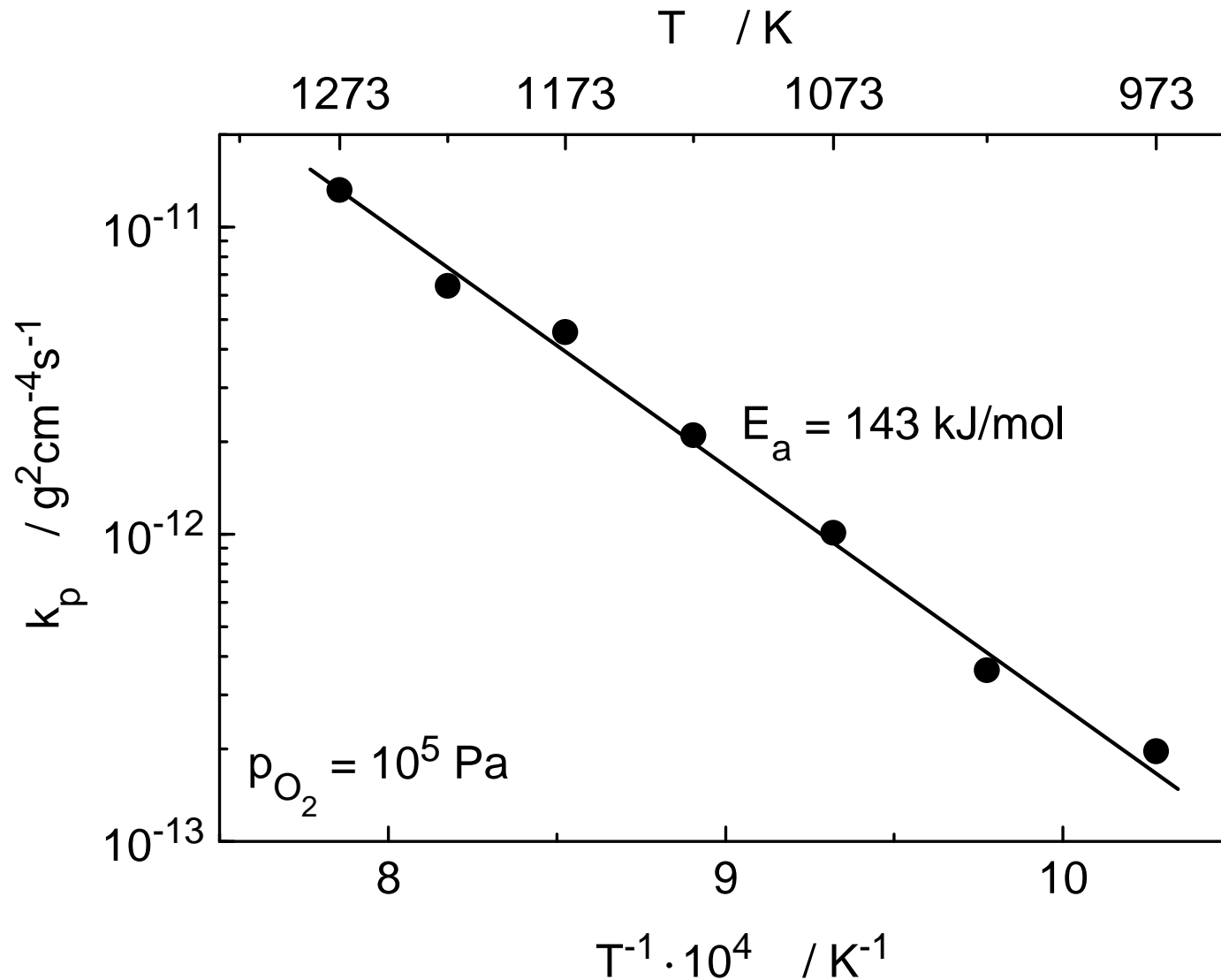
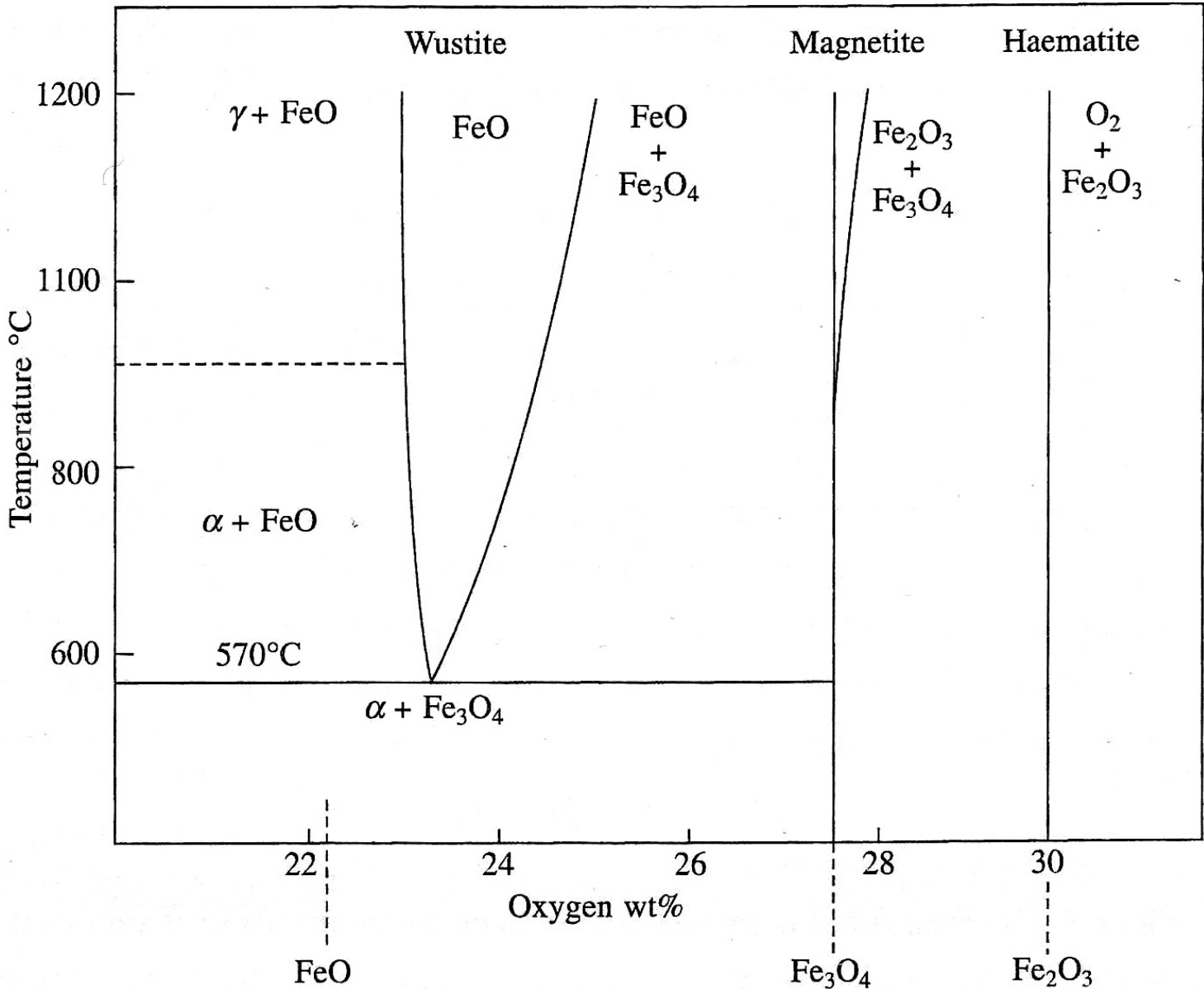
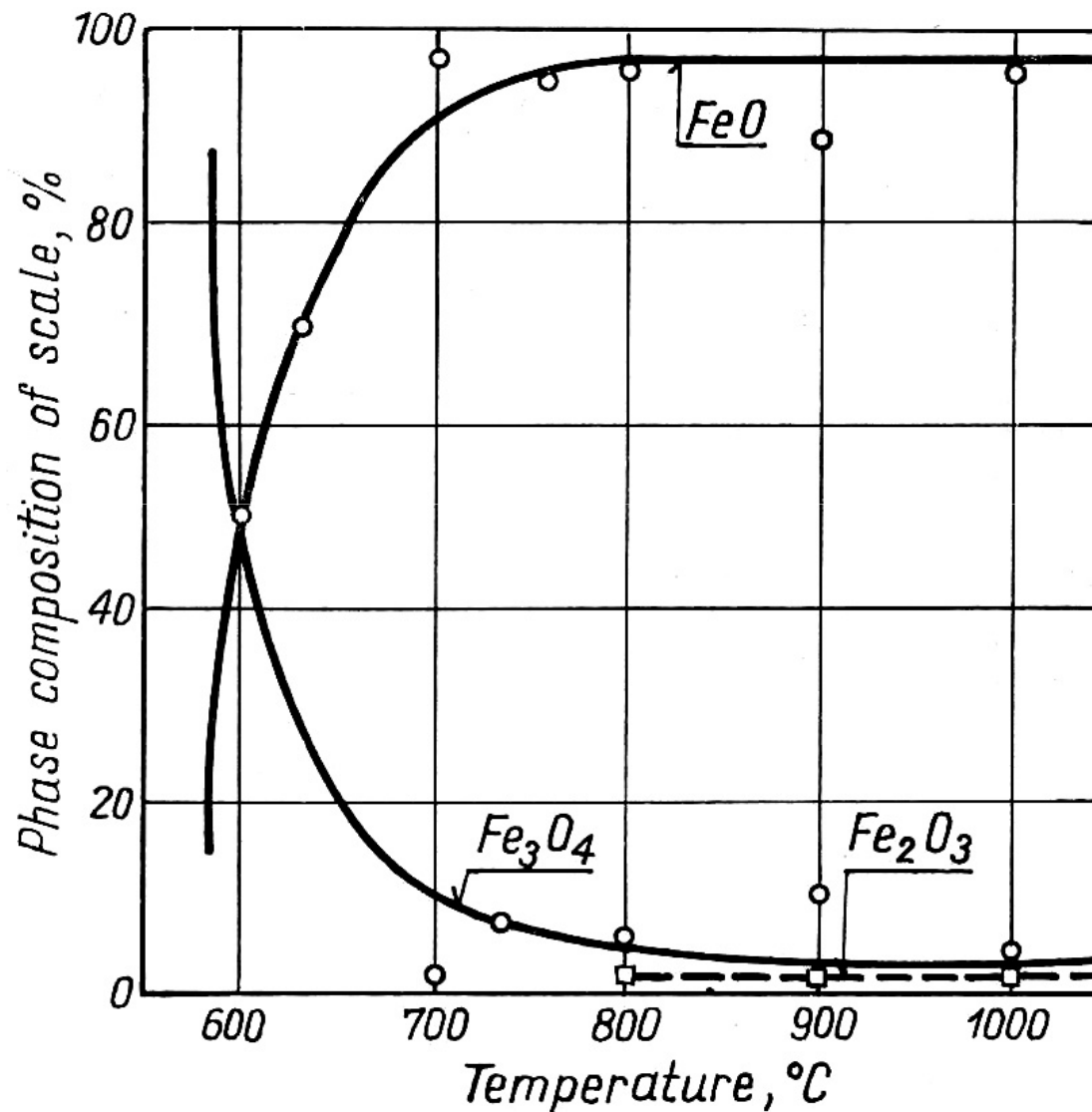


Diagram fazowy układu Fe-O₂

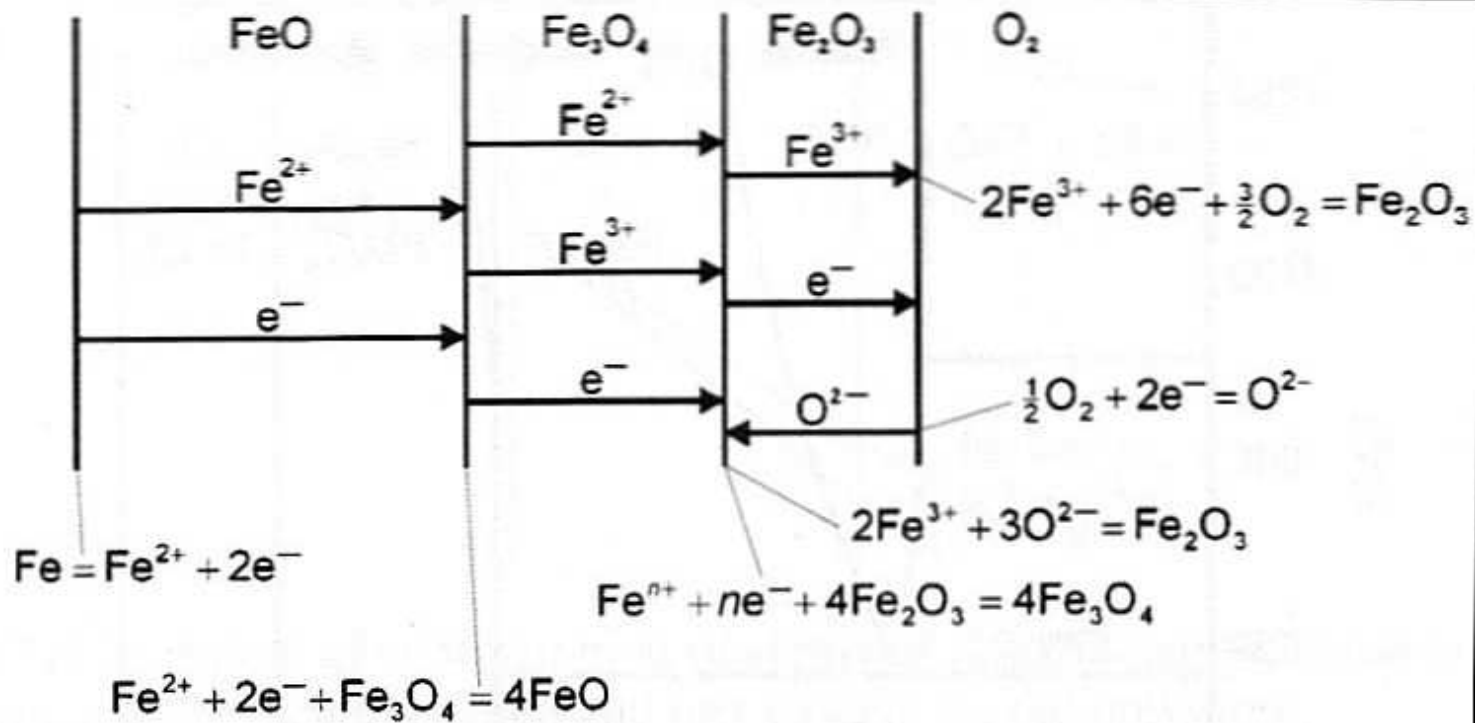


Wpływ temperatury na skład zgorzeli tlenkowej narastającej na żelazie

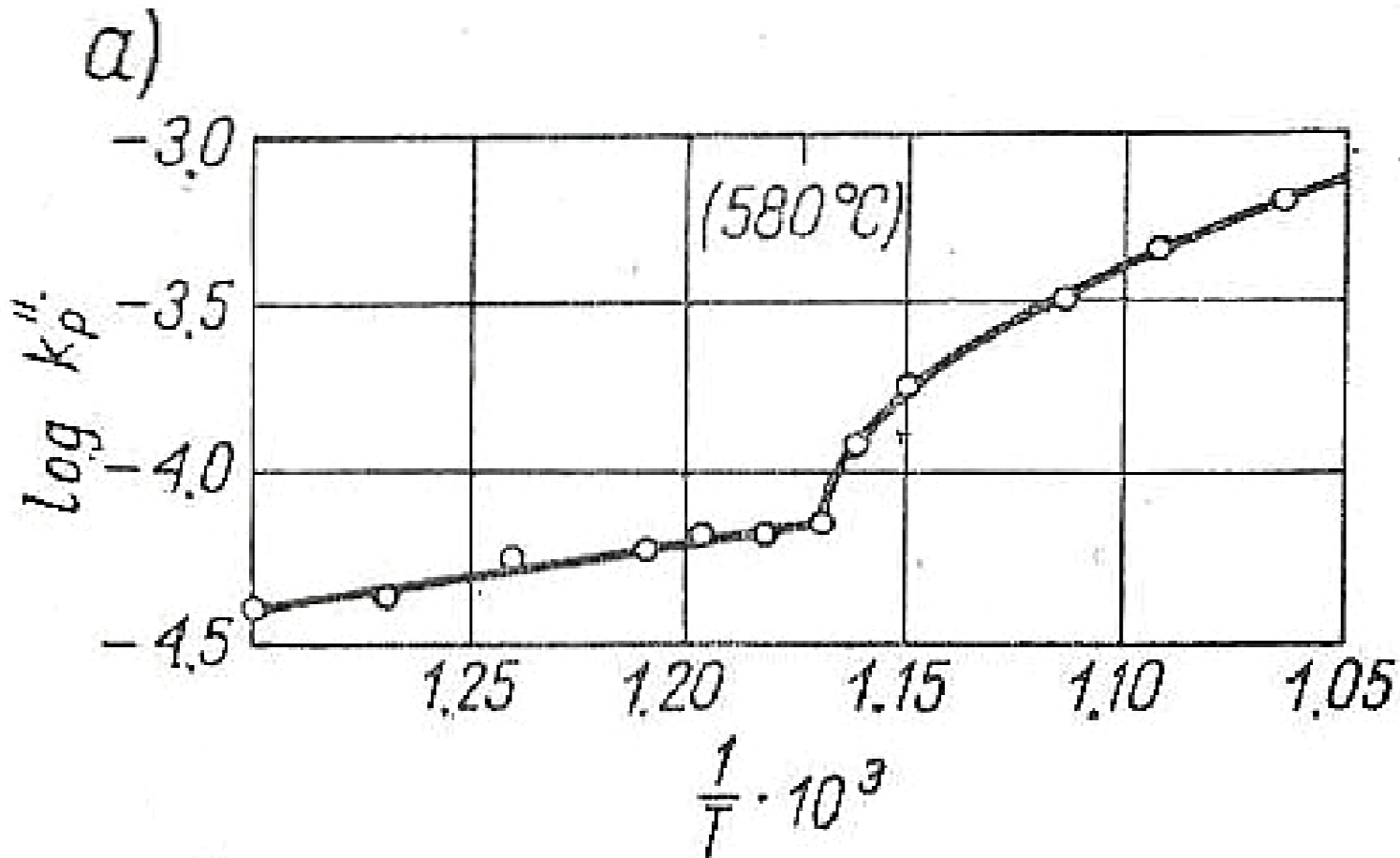


S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.

Schemat mechanizmu powstawania trójwarstwowej zgorzeliny tlenkowej na żelazie



Temperaturowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania żelaza



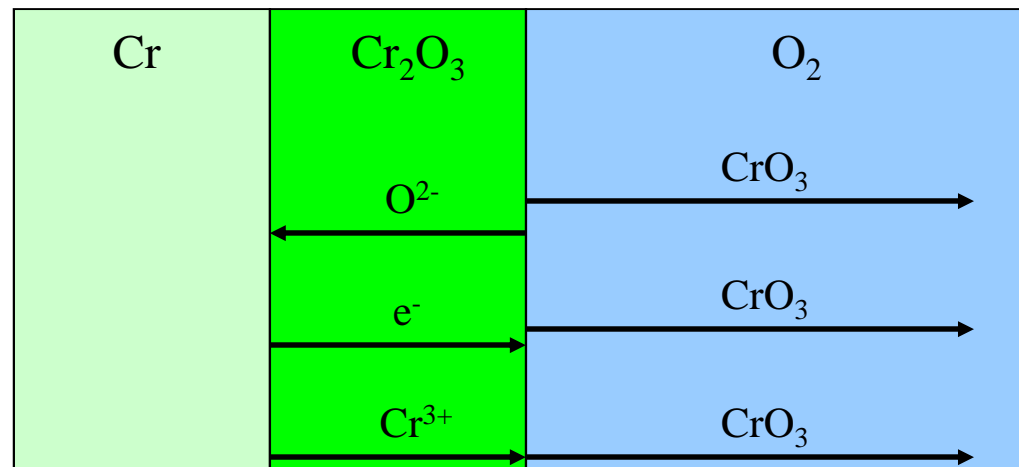
Utlenianie metali prowadzące do powstawania lotnych produktów reakcji – utlenianie chromu

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k_v$$

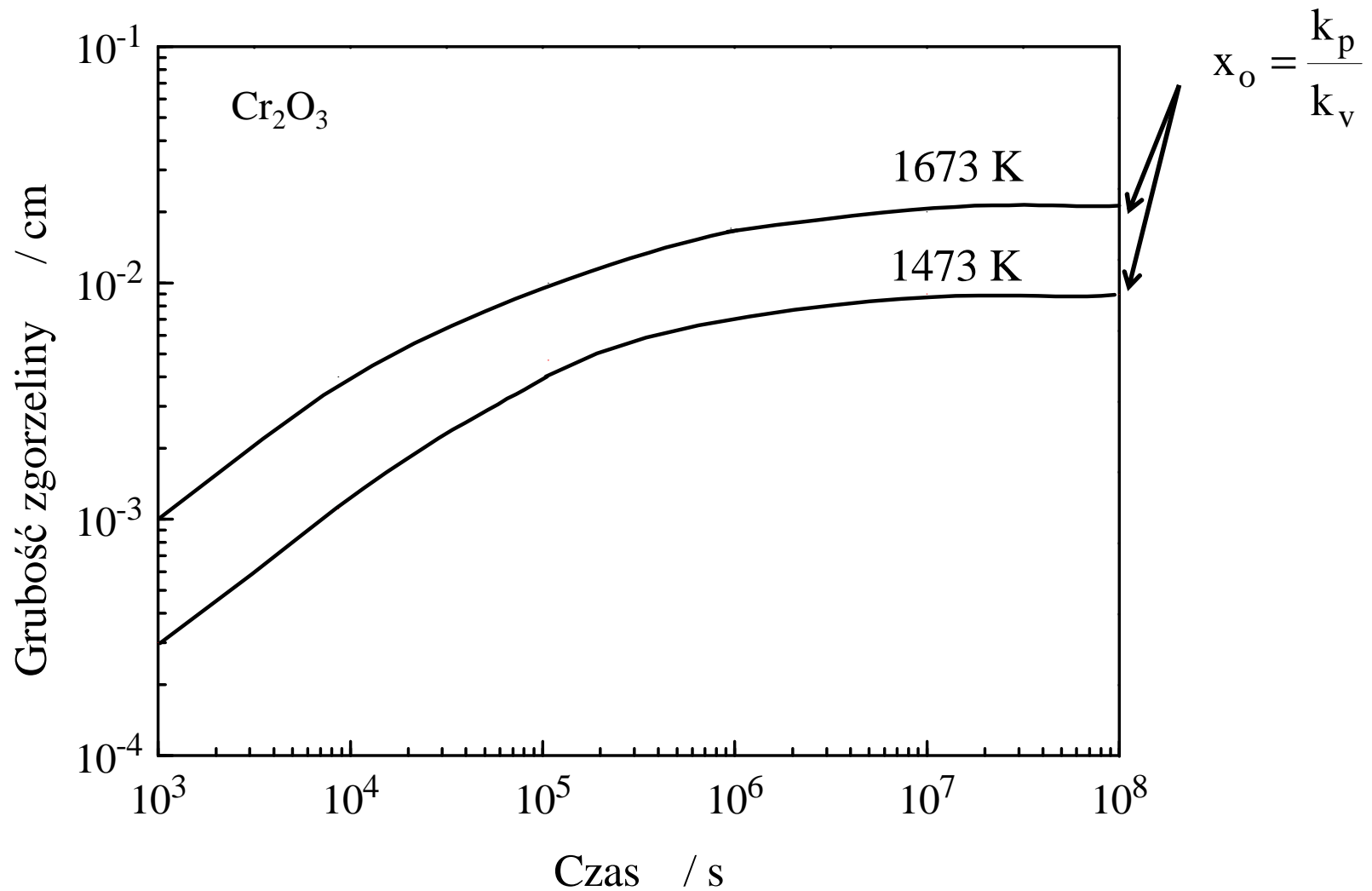
$$t = \frac{k_p}{k_v^2} \cdot \left[-\frac{k_v \cdot x}{k_p} - \ln \left(1 - \frac{k_v \cdot x}{k_p} \right) \right]$$

k_v – liniowa stała szybkości parowania

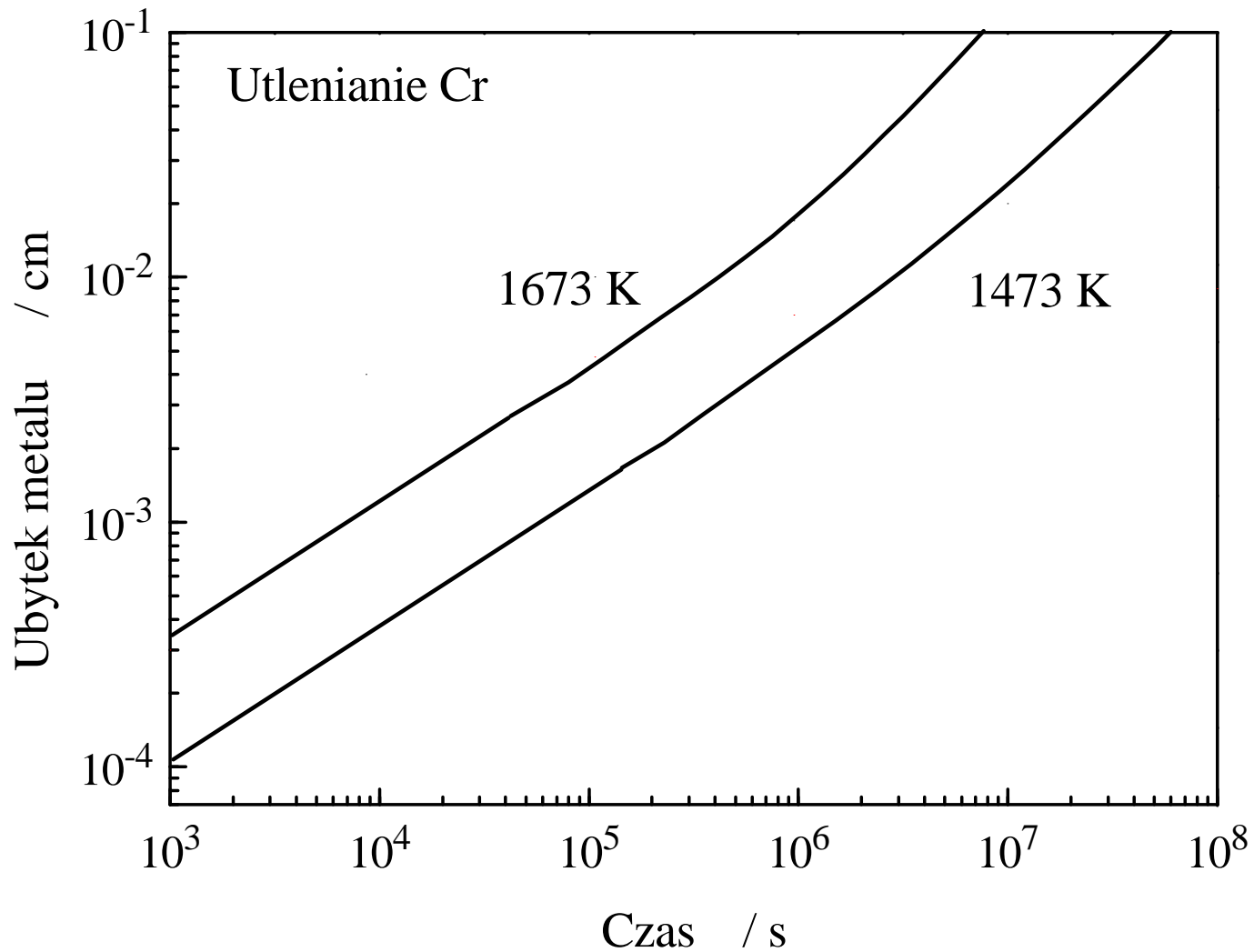
$$x_0 = \frac{k_p}{k_v}$$



Kinetyka grubości zgorzeliny Cr_2O_3 powstającej podczas utleniania chromu



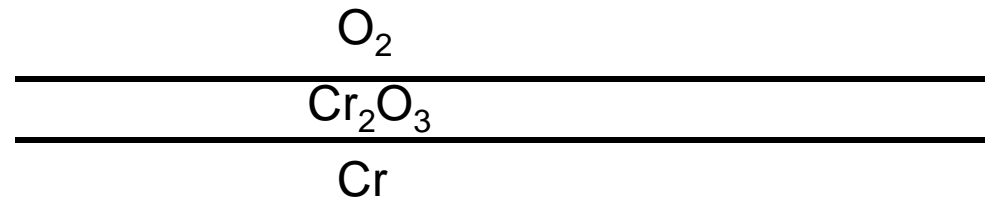
Kinetyka ubytku grubości metalu podczas utleniania czystego chromu



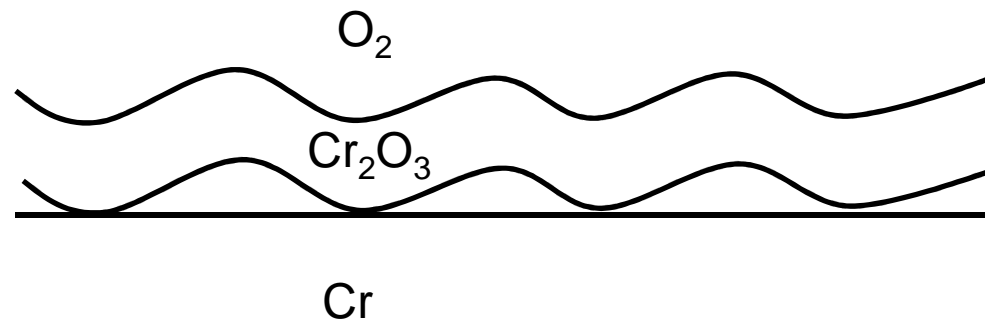
Wpływ naprężeń na kształt zgorzeliny (Cr_2O_3 , Al_2O_3)



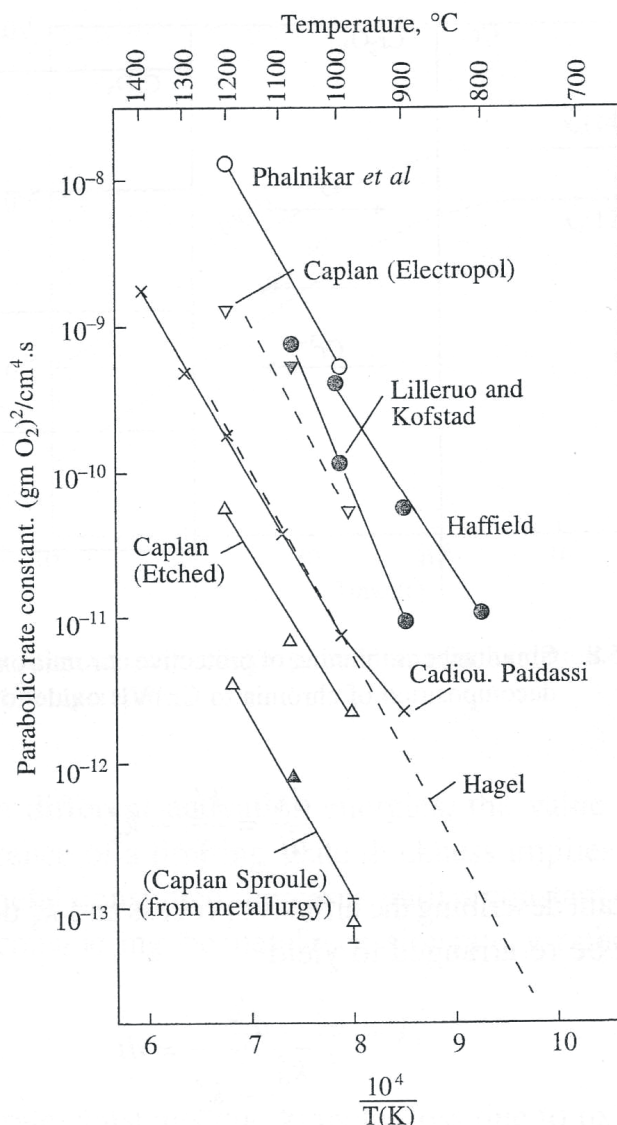
Początkowy etap utleniania



Późniejsze etapy utleniania



Wpływ rodzaju obróbki powierzchni chromu na szybkość jego utleniania

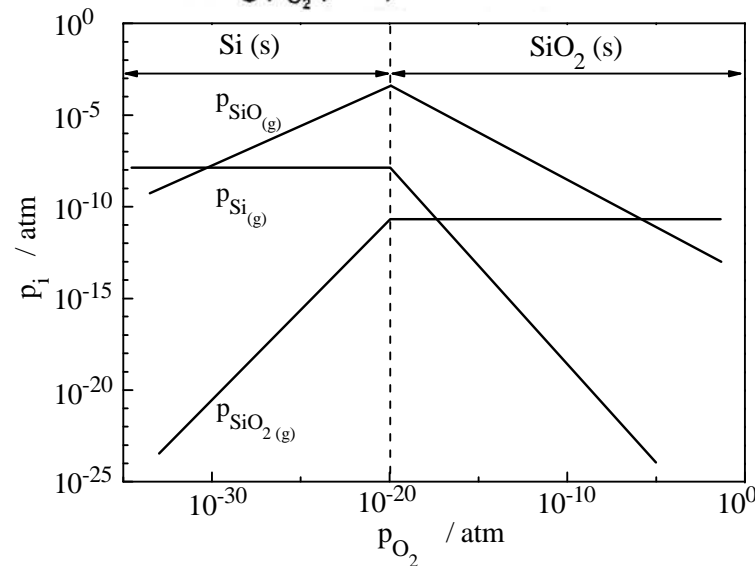
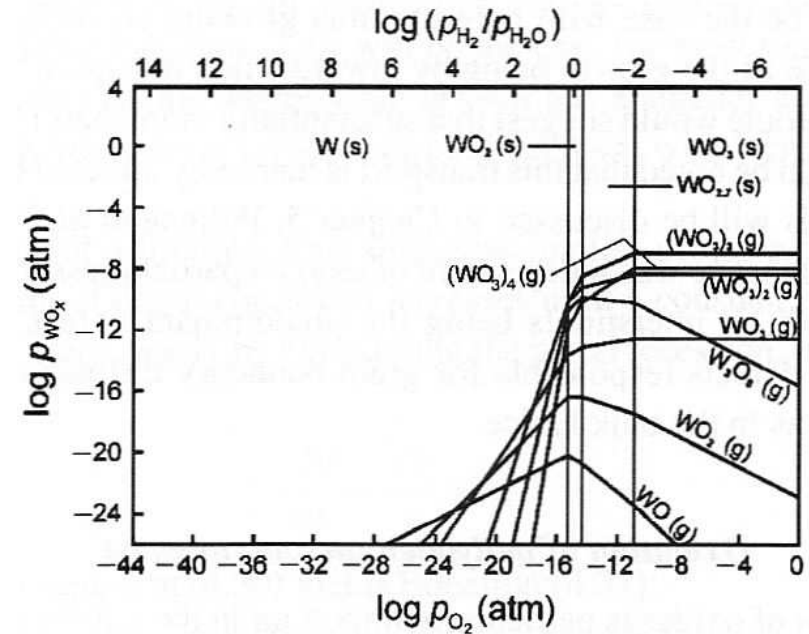
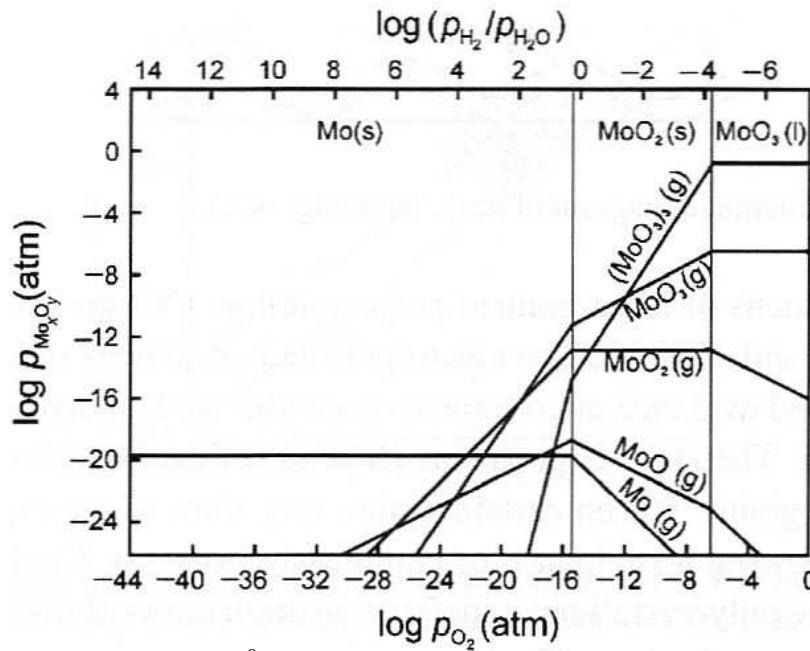


Szybkość utleniania chromu zależy od wielkości ziarn i ich orientacji krystalograficznej, które można kontrolować do pewnego stopnia doбором obróbki powierzchniowej (szlifowanie i polerowanie, elektropolerowanie, trawienie). Chrom elektropolerowany utlenia się bardzo szybko, natomiast na trawionym pewne ziarna utleniają się bardzo szybko, a inne znacznie wolniej.

WNIOSEK:

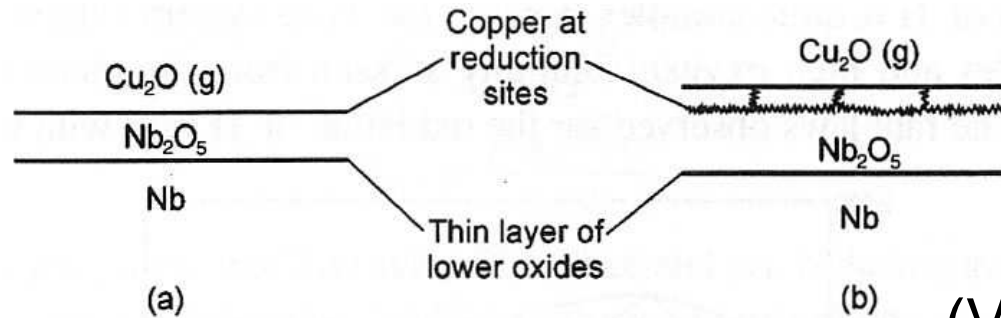
Tlenek powstały w początkowym okresie utleniania w dużym stopniu determinuje szybkość utleniania w późniejszych etapach tego procesu.

Utlenianie metali (Mo, Nb) i Si prowadzące do powstawania lotnych produktów reakcji

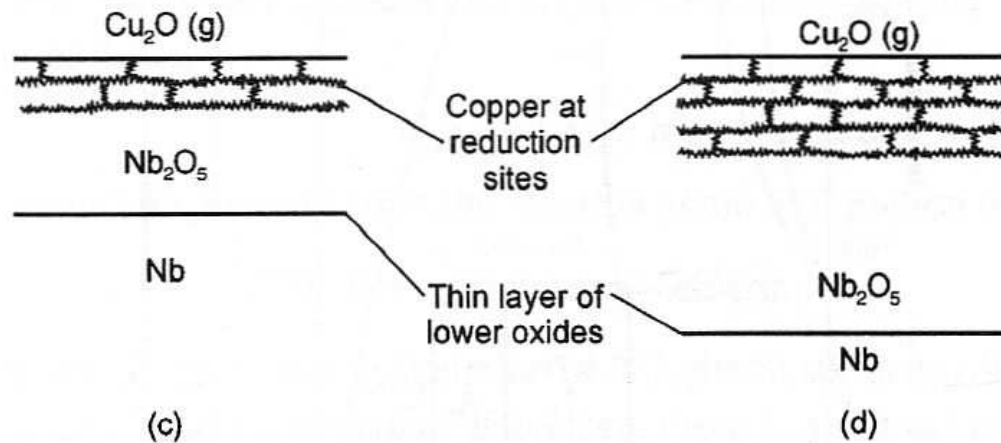


N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009

Pękanie zgorzeliny tlenkowej na Nb w wyniku naprężeń towarzyszących dordzeniowej dyfuzji tlenu



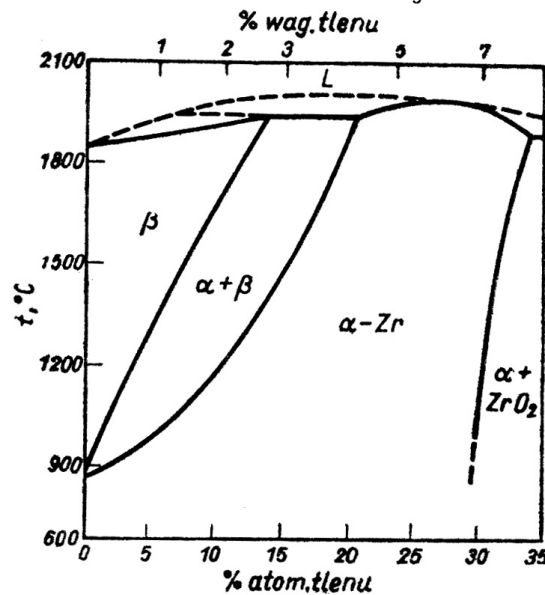
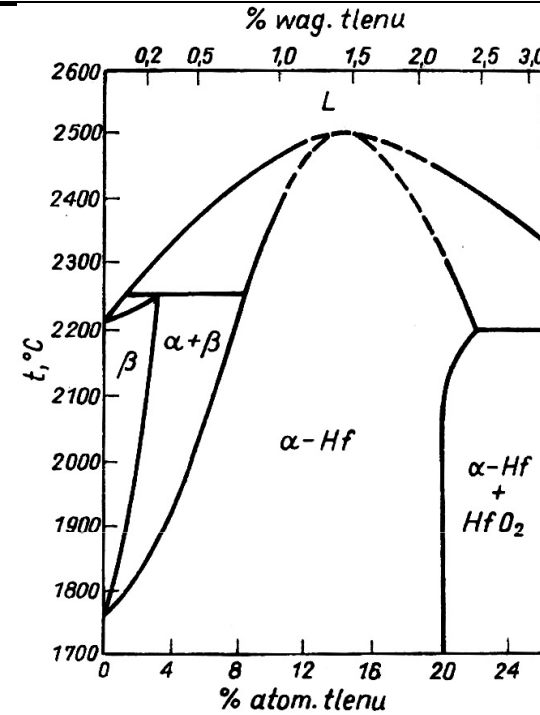
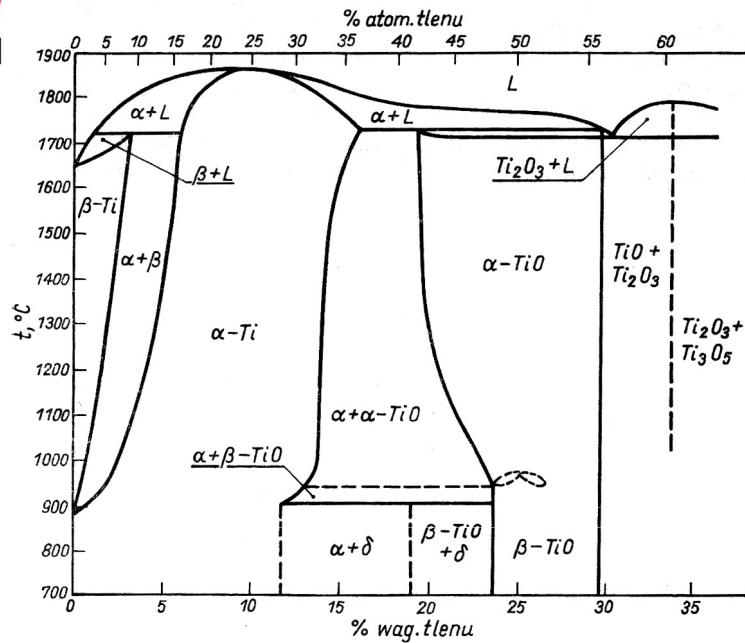
$$(V_{ox}/V_m) = 2,74$$



Utlenianie metali wykazujących dużą rozpuszczalność tlenu (Ti, Hf, Zr)

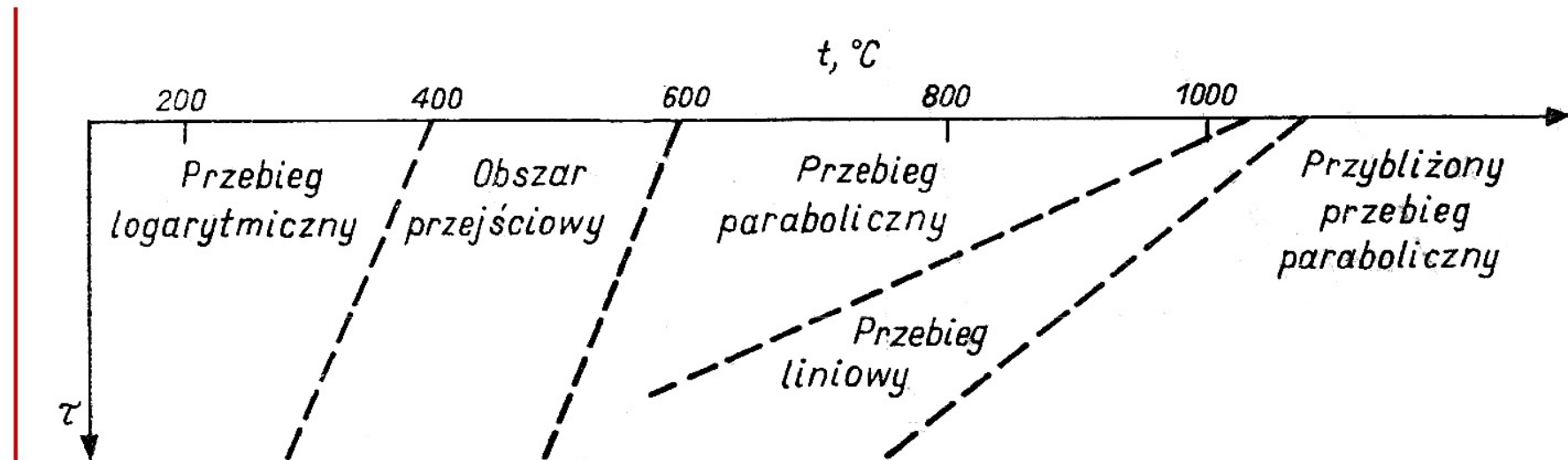


AGH

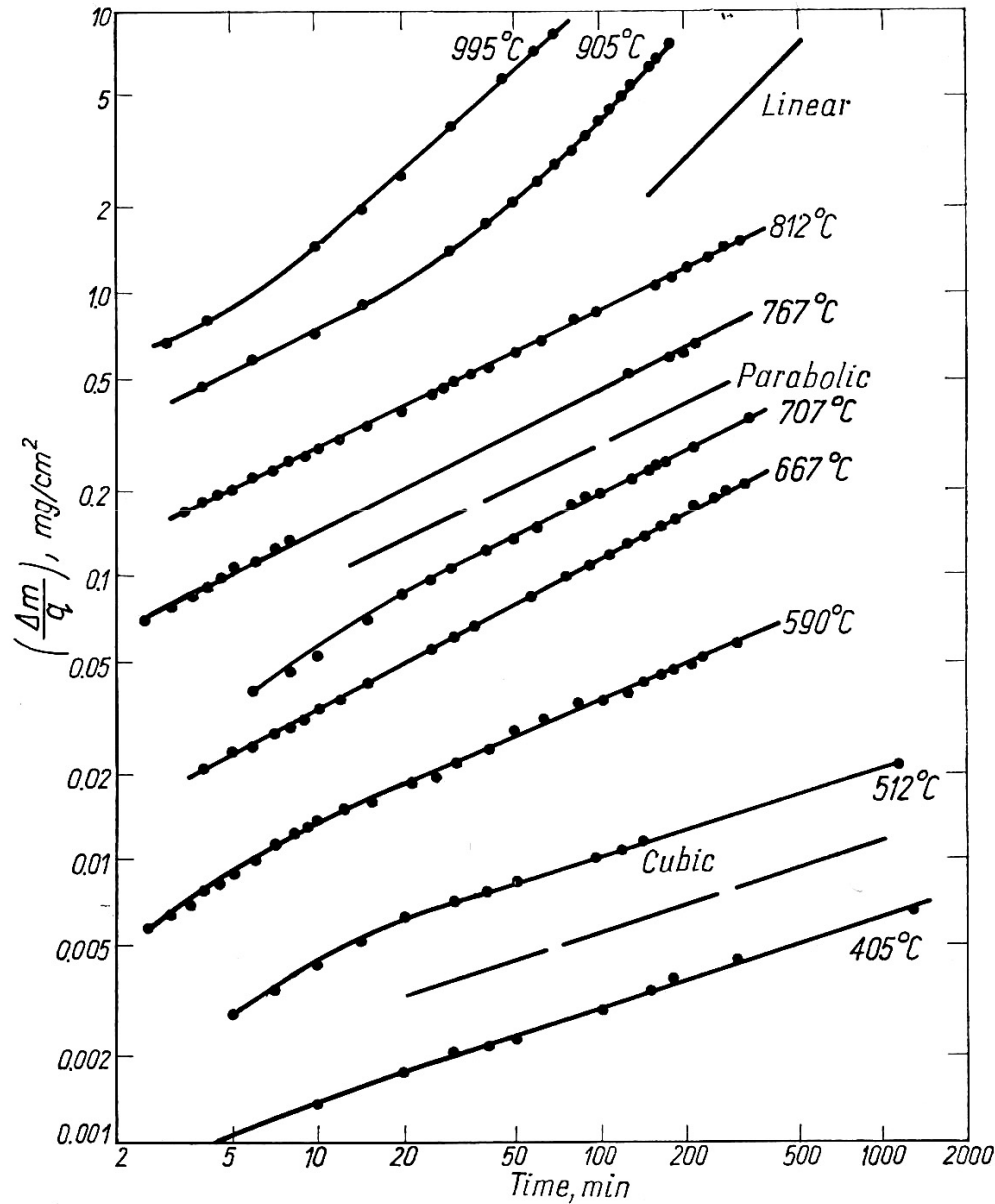


$$\frac{\Delta m}{S} = k_p (\text{wzrost tlenku}) \cdot t^{1/2} + k_p (\text{rozpuszczanie O}) \cdot t^{1/2}$$

Schemat wpływu temperatury i czasu na kinetykę utleniania tytanu

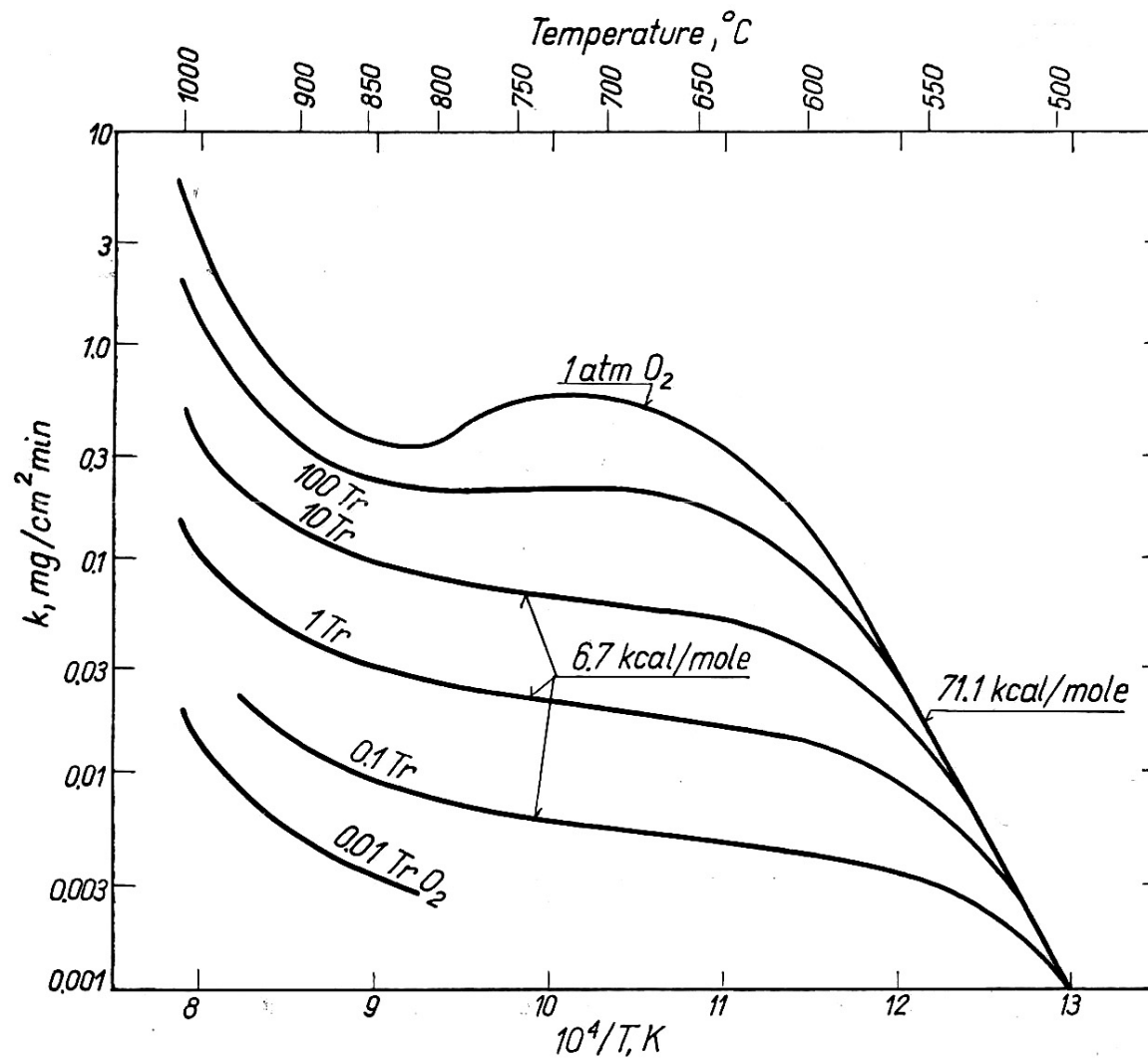


Wpływ temperatury na kinetykę utleniania tytanu



S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.

Wpływ temperatury i ciśnienia tlenu na kinetykę utleniania tytanu



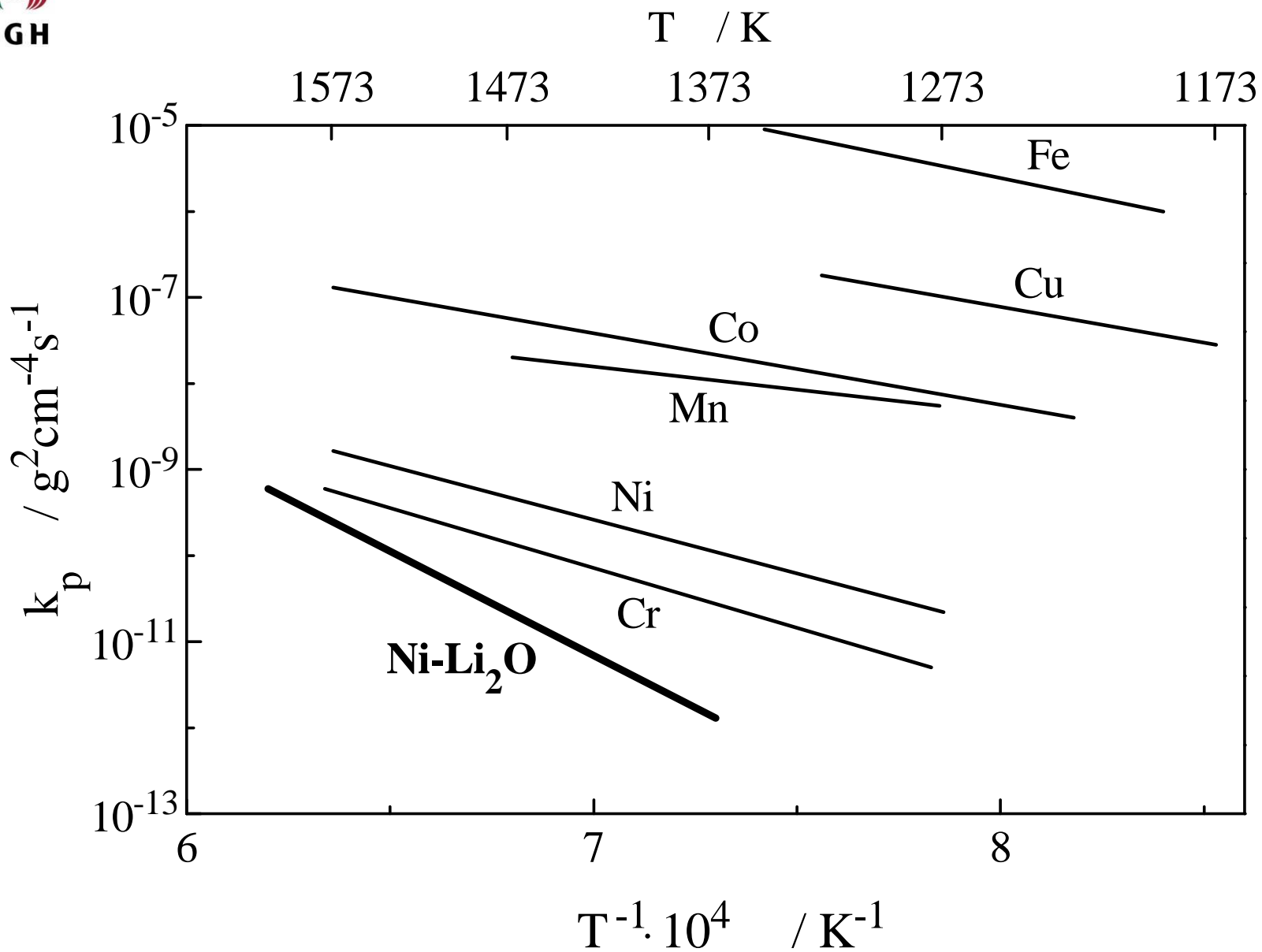
S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.

Kinetyka procesu utleniania wybranych metali

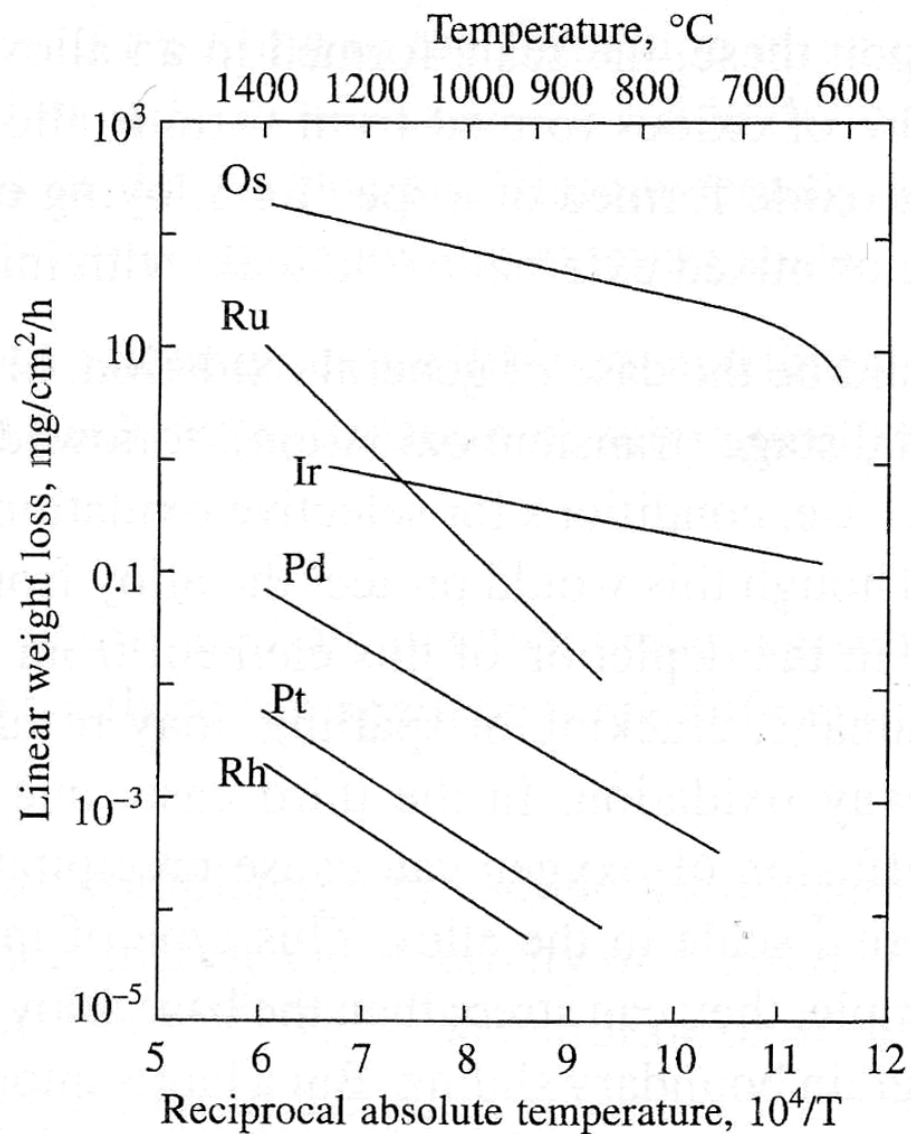
Metal	Temperature, °C											
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	
Mg	log.		par.	paralin.	lin.							
Ca	log.		par.	lin.	lin.							
Ce	log.	lin.	incr.									
Th			par.		lin.	lin.						
U	par.	paralin.	lin.	incr.								
Ti			log.	cu.	cu.	paralin.			paralin.			
Zn			log. cu		cu.			cu.	cu.	lin.		
Nb			par.	par.	paralin.		lin.	lin.	cu.	incr.		
Ta	log. inv.	log.		par.	paralin.		lin.		lin.			
Mo			par.	paralin.	paralin.		lin.		lin.			
W				par.	par.		paralin.		paralin.		paralin.	
Fe	log.	log.	par.	par.	par.		par.		par.		par.	
Ni		log.	log.	cu.	par.				par.		par.	
Cu		log. cu.	cu.		par.		par.		par.			
Zn		log	log. par.									
Al	log. inv.	log.	log.	par.	lin.							
Ge				par.		paralin.						

Denotations: log. — logarithmic law; inv. log. — inversely logarithmic law; cu — cubic law; par. — parabolic law; paralin. — paralinear law; lin. — linear law; incr. — increased oxidation rate.

Porównanie szybkości utleniania wybranych metali



Wpływ temperatury na szybkość degradacji metali szlachetnych





KONIEC