

AGH

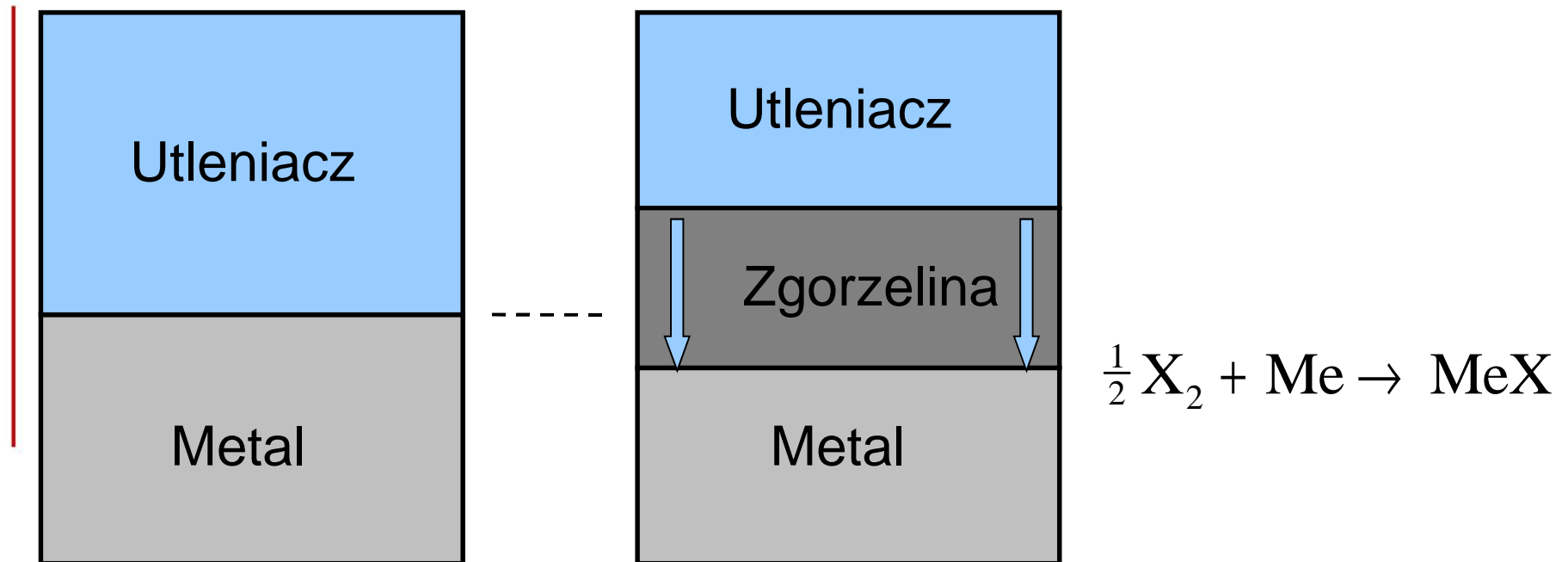
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

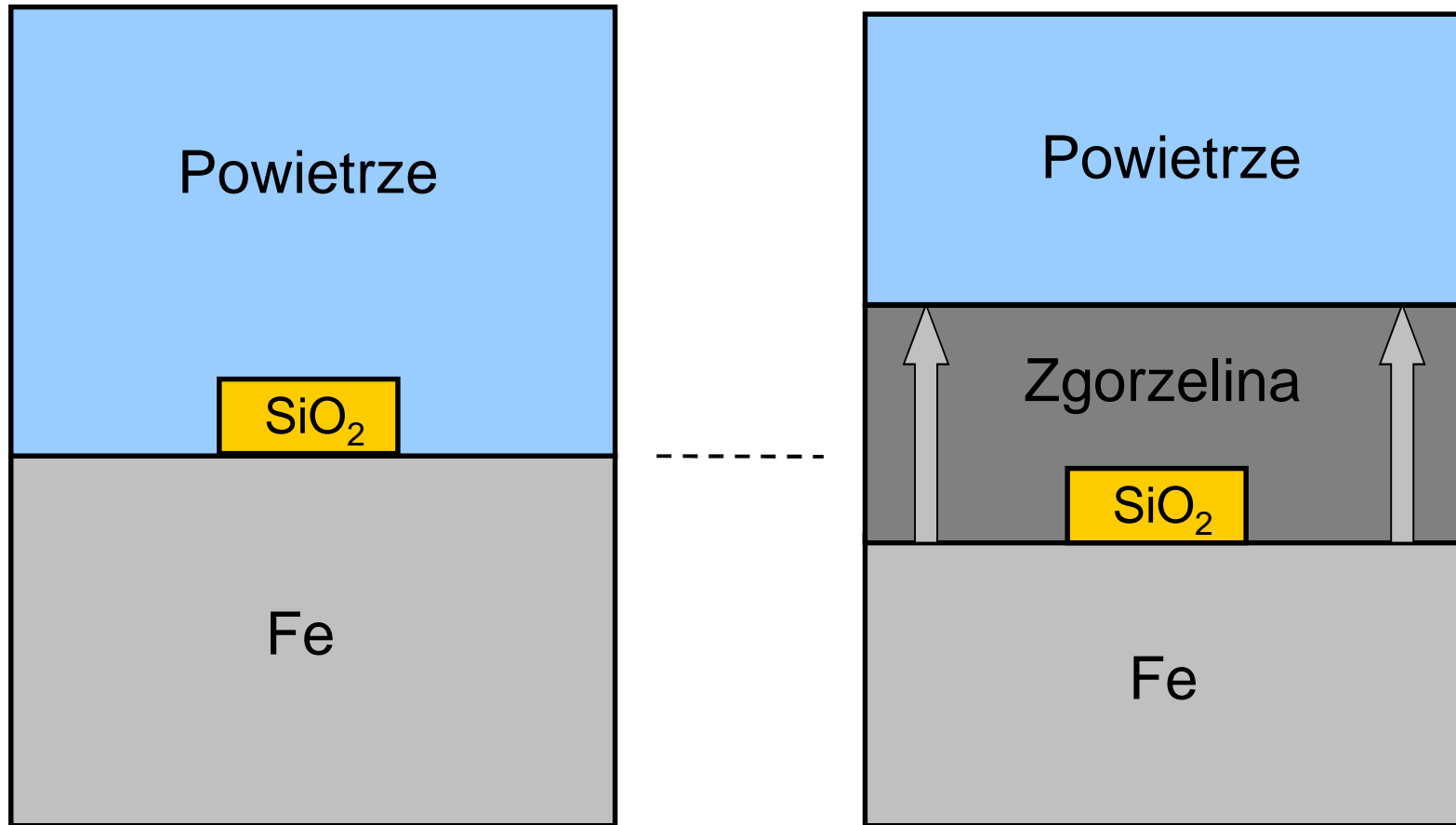
TEORIA WAGNERA UTLENIANIA CZYSTYCH METALI

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

Schemat procesu powstawania zgorzelin na metalach w/g Tamann'a (1920)



Schemat klasycznego eksperymentu markerowego Pfeila (1929)



Publikacje autorskie opisujące teorię Wagnera

1. C. Wagner, Z. phys. Chem., 21, 25 (1933)
2. C. Wagner, Z. phys. Chem., 32, 447 (1936)
3. C. Wagner, Atom Movements ASM, Cleveland, 1951



AGH

Publikacje innych autorów opisujące teorię Wagnera

1. F. Gesmundo, Solid State Phenomena, 21&22, 57 (1992)
2. T. Norby, „Wagner-type theory for oxidation of metals with co-transport of hydrogen ions”, 196th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, Hawaii, October 1999
3. P. Kofstad, „High Temperature Corrosion”, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London-New York, 1988
4. P. Kofstad, „High-Temperature Oxidation of Metals”, John Wiley & Sons, Inc, New York-London-Sydney, 1978
5. A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002
6. S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982



AGH

Założenia teorii Wagnera utleniania czystych metali

1. Tworząca się na powierzchni metalu zgorzelina jest na całym przekroju zwarta.
2. Dyfuzja reagentów w zgorzelinie odbywa się w formie jonów i elektronów poprzez defekty punktowe sieci krystalicznej produktu reakcji.
3. Proces powstawania zgorzliny jest determinowany dyfuzją, której szybkość jest mniejsza od szybkości reakcji chemicznych na granicach faz.
4. Elektronowe i jonowe defekty sieci krystalicznej zgorzliny przemieszczają się w wyniku dyfuzji ambipolarnej.
5. Dyfuzja reagentów w zgorzelinie odbywa się pod wpływem gradientu stężenia defektów sieciowych, wywołanego gradientem potencjału chemicznego utleniacza.
6. Na granicach faz zgorzliny ustalają się stężenia defektów punktowych, w wyniku czego proces utleniania przebiega zgodnie z prawem parabolicznym.
7. Na granicach faz zgorzliny panuje stan bliski równowagi termodynamicznej.

Ogólne równanie określające strumień składnika „i”:

$$j_i = c_i B_i f_i$$

j_i – strumień składnika „i”

B_i – ruchliwość składnika „i”

f_i – siła napędowa składnika „i”

$$f_i = \frac{d\eta_i}{dx} = - \frac{1}{N_a} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

η_i – potencjał elektrochemiczny składnika „i”

μ_i – potencjał chemiczny składnika „i”

N_a – liczba Avogadry

F – stała Faradaya, C/mol

ϕ – potencjał elektryczny

z_i – wartościowość składnika „i”

$$j_i = -c_i B_i \frac{1}{N_a} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

Równanie Nernsta-Einstaina:

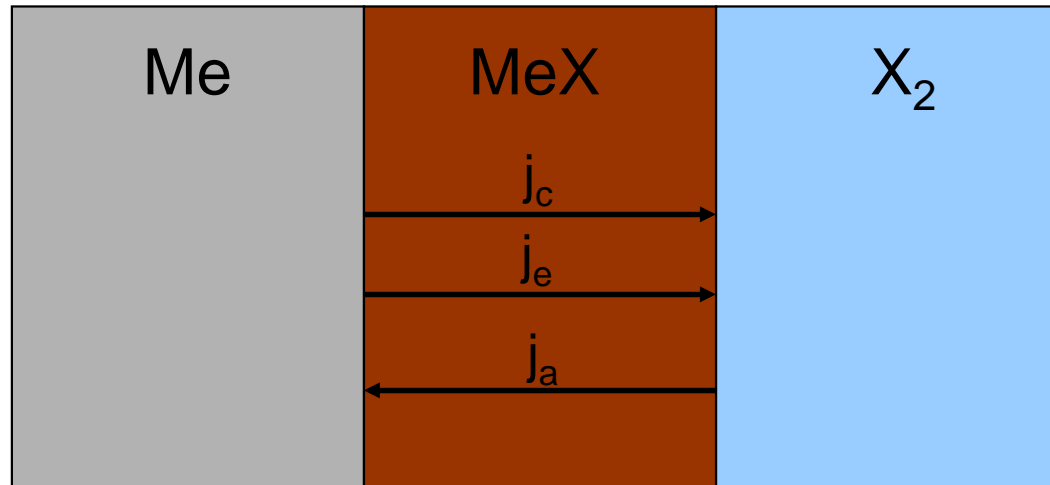


$$B_i = \frac{D_i}{kT}$$

D_i – współczynnik dyfuzji składnika „i”

Uwzględniając w/w równanie, strumień składnika „i” można zapisać jako:

$$j_i = -c_i \frac{D_i}{RT} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right)$$



$$j_c = -c_c \frac{D_c}{RT} \left(\frac{d\mu_c}{dx} + z_c F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

$$j_a = -c_a \frac{D_a}{RT} \left(\frac{d\mu_a}{dx} + z_a F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

$$j_e = -c_e \frac{D_e}{RT} \left(\frac{d\mu_e}{dx} + z_e F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

Ponieważ $z_e = -1$, więc:

$$j_e = -c_e \frac{D_e}{RT} \left(\frac{d\mu_e}{dx} - F \frac{d\phi}{dx} \right)$$

Ponieważ proces migracji defektów punktowych w zgorzelinie odbywa się w wyniku dyfuzji ambipolarnej, zatem musi być spełniony warunek elektroobojętności:

$$z_c j_c + z_a j_a - j_e = 0$$

Podstawiając do w/w równania strumienie, można wyznaczyć gradient potencjału elektrycznego:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{F} \cdot \frac{-c_c D_c z_c \frac{d\mu_c}{dx} - c_a D_a z_a \frac{d\mu_a}{dx} + c_e D_e \frac{d\mu_e}{dx}}{z_c^2 c_c D_c + z_a^2 c_a D_a + c_e D_e}$$

Potencjał chemiczny metalu i utleniacza wiąże równanie Gibbs'a-Duhem'a (dla procesu izotermiczno-izobarycznego):

$$N_{\text{Me}} d\mu_{\text{Me}} + N_{\text{X}} d\mu_{\text{X}} = 0$$

N_{Me} i N_{X} – oznaczają ułamki molowe metalu i utleniacza

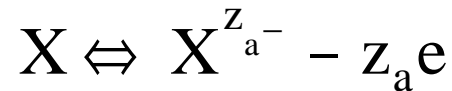
Dla związków wykazujących małe odstępstwo od stechiometrii, stosunek ułamków molowych metalu i utleniacza jest odwrotnie proporcjonalny do ich wartościowości:

$$\frac{N_{\text{X}}}{N_{\text{Me}}} = \frac{z_{\text{c}}}{|z_{\text{a}}|}$$

Równanie Gibbs'a-Duhem'a przyjmuje zatem następującą postać:

$$d\mu_{\text{Me}} = - \frac{N_{\text{X}}}{N_{\text{Me}}} d\mu_{\text{X}} = - \frac{z_{\text{c}}}{|z_{\text{a}}|} d\mu_{\text{X}}$$

Reakcje jonizacji metalu i utleniacza:



W warunkach równowagi termodynamicznej:

$$\mu_{\text{Me}} = \mu_c + z_c \mu_e$$

$$\mu_{\text{X}} = \mu_a - |z_a| \mu_e$$

Podstawiając w/w zależności, strumienie kationów i anionów można wyrazić następującymi zależnościami:

$$j_c = -c_c \frac{D_c}{RT} \cdot \frac{c_e D_e}{z_c^2 c_c D_c + z_a^2 c_a D_a + c_e D_e} \frac{d\mu_{\text{Me}}}{dx}$$

$$j_a = -c_a \frac{D_a}{RT} \cdot \frac{c_e D_e}{z_c^2 c_c D_c + z_a^2 c_a D_a + c_e D_e} \frac{d\mu_{\text{X}}}{dx}$$

Jeśli ruchliwość elektronów jest znacznie większa od ruchliwości defektów jonowych, tj. $D_a \ll D_e \gg D_c$, wówczas:

$$j_c = - c_c \frac{D_c}{RT} \frac{d\mu_{Me}}{dx}$$

$$j_a = - c_a \frac{D_a}{RT} \frac{d\mu_X}{dx}$$

Wzrost zgorzeliny, dX jest wynikiem reakcji na obu granicach faz:

$$dX = dX_c - dX_a$$

Przyrost grubości zgorzeliny w funkcji czasu na obu jej granicach faz określa tzw. warunek Stefana, który przyjmuje następującą postać:

$$\frac{dX_a}{dt} = \frac{j'_a}{c'_X (Me_a X_b)}$$

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{j''_c}{c''_{Me} (Me_a X_b)}$$

A zatem:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{j''_c}{c''_{Me} (Me_a X_b)} - \frac{j'_a}{c'_X (Me_a X_b)}$$

Podstawiając do w/w równania, wyrażenia określające strumienie, przyrost grubości zgorzeli można zapisać jako:

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{c_c D_c}{c''_{Me} (Me_a X_b)} \frac{1}{RT} \frac{d\mu_{Me}}{dx} - \frac{c_a D_a}{c'_X (Me_a X_b)} \frac{1}{RT} \frac{|z_a|}{z_c} \frac{d\mu_{Me}}{dx}$$

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{c_c D_c}{c''_{Me} (Me_a X_b)} + \frac{c_a D_a}{c'_X (Me_a X_b)} \frac{|z_a|}{z_c} \right) \frac{d\mu_{Me}}{dx}$$

Uwzględniając, że:

$$c_d D_d = c_i D_i^*$$

D_i^* - współczynnik dyfuzji własnej składnika „i”

Wówczas:

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{1}{RT} \left(D_{Me}^* + \frac{|z_a|}{z_c} D_X^* \right) \frac{d\mu_{Me}}{dx}$$

Ponieważ nie jest znana zależność współczynników dyfuzji własnej danych substancji od gradientu ich potencjału chemicznego, należy obliczyć wartość średnią:

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{1}{RTX} \int_{\mu'_{Me}}^{\mu''_{Me}} \left(D_{Me}^* + \frac{|z_a|}{z_c} D_X^* \right) d\mu_{Me}$$

Zakładając, że proces powstawania zgorzeliny zachodzi zgodnie z prawem parabolicznym, wówczas:

$$k'_p = \frac{1}{RT} \int_{\mu''_{Me}}^{\mu'_{Me}} \left(D_{Me}^* + \frac{|z_a|}{z_c} D_X^* \right) d\mu_{Me}$$

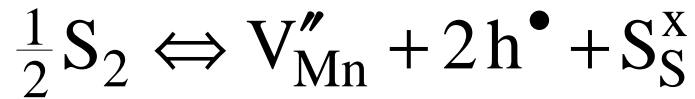
Z równania Gibbs'a-Duhema i związku pomiędzy potencjałem chemicznym, a prężnością utleniacza wynika następująca zależność:

$$d\mu_{\text{Me}} = - \frac{z_c}{|z_a|} d\mu_{\text{X}} = - \frac{1}{2} \frac{z_c}{|z_a|} RT d \ln p_{\text{X}_2}$$

Paraboliczna stała szybkości utleniania wynosi zatem:

$$k'_p = \frac{1}{2} \int_{p'_{\text{X}_2}}^{p''_{\text{X}_2}} \left(\frac{z_c}{|z_a|} D_{\text{Me}}^* + D_{\text{X}}^* \right) d \ln p_{\text{X}_2}$$

Przykład I: $Mn_{1-y}S$



$$K = [V''_{Mn}] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

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

$$[V''_{Mn}] = 0.63 \cdot K^{1/3} \cdot p_{S_2}^{1/6}$$

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

$$k'_p = \frac{1}{2} \int_{p'_{X_2}}^{p''_{X_2}} D_{Me}^* d \ln p_{X_2}$$

$$D_{Me}^* = D_{Me} \cdot [V''_{Mn}] = 0.63 \cdot K^{1/3} \cdot D_{Me} \cdot p_{S_2}^{1/6}$$

$$k'_p = \frac{1}{2} \cdot 0.63 \cdot K^{1/3} \cdot D_{Me} \cdot \int_{p'_{S_2}}^{p''_{S_2}} p_{S_2}^{1/6} d \ln p_{S_2}$$

$$k'_p = 3 \cdot 0.63 \cdot K^{1/3} \cdot D_{Me} \cdot p_{S_2}^{1/6} = 3D_{Me}^*$$

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

Zastosowanie teorii Wagnera utleniania metali

Przykład II: obliczanie wsp. dyfuzji własnej (metoda Fueki-Wagnera)

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

$$k'_p = \frac{1}{2} \int_{p'_{X_2}}^{p''_{X_2}} D_{Me}^* d \ln p_{X_2}$$

$$\left. \frac{d k'_p}{d \ln p_{X_2}} \right|_{p''_{X_2}} = \frac{1}{2} D_{Me}^*$$

$$D_{Me}^* = 2 \cdot \left. \frac{d k'_p}{d \ln p_{X_2}} \right|_{p''_{X_2}}$$

Zastosowanie teorii Wagnera utleniania metali

Przykład II: obliczanie wsp. dyfuzji własnej (metoda Fueki-Wagnera), c.d.
utlenianie niklu

Fueki-Wagner:

$$D_{\text{Ni}}^* = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{50300}{RT}\right)$$

Lindner:

$$D_{\text{Ni}(t)}^* = 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{56000}{RT}\right)$$

Moore:

$$D_{\text{Ni}(t)}^* = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{44200}{RT}\right)$$

Uwaga: w/w wyniki otrzymano dla tej samej wartości ciśnienia tlenu



www.agh.edu.pl

KONIEC