

# NOTRANJA OKSIDACIJA ZLITIN SREBRA Z ŽVEPLOM

## INTERNAL OXIDATION OF SILVER - SULPHUR ALLOYS

S. HORVAT KOVAČIČ

NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

*Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19*

Pri visokih temperaturah na zraku ali v kisiku reagirajo zlitine srebra z žveplom po mehanizmu notranje oksidacije. Ker je topnost žvepla v trdnem srebru zelo majhna, so te zlitine dvofazne. Posebnost pri oksidaciji teh zlitin je nastanek plinastih produktov. Analizirali smo kinetiko oksidacije teh zlitin, določili aktivacijsko energijo in mehanizem notranje oksidacije zlitin.

Ključne besede: notranja oksidacija, srebro, žveplo

In silver - sulphur alloys, when exposed in air or pure oxygen at high temperature, the internal oxidation occurs. Because of the low solubility of sulphur in silver two phases are present. The products of internal oxidation of these alloys are gaseous. The kinetics of oxidation at high temperature and activation energy of this process were determined and also mechanism of internal oxidation was analysed.

Key words: internal oxidation, silver, sulphur

### 1 UVOD

Notranja oksidacija je poseben primer visokotemperaturne reakcije med trdno zlitino in atmosfero, pri kateri oksidira manj žlahtna sestavina zlitine. Pri nekaterih zlitinah se notranja oksidacija pojavi skupaj s površinsko.

Da pride do notranje oksidacije, morajo biti izpolnjeni nekateri pogoji. Prvi je ta, da morajo imeti legirni elementi večjo afiniteto do kisika kot osnovna kovina, drugi, da mora osnovna kovina topiti čim več kisika, in tretji, da je hitrost difuzije kisika v osnovni kovini mnogo večja kot hitrost difuzije legirnega elementa.

Pojav notranje oksidacije smo opazovali v zlitinah srebra z žveplom, ki izpolnjujejo zgoraj našteje pogoje. Srebrov oksid pri temperaturah oksidacije ni termodinamično stabilen, medtem ko se žveplo pri teh temperaturah zlahka oksidira. Po termodinamičnih izračunih je najbolj stabilen produkt oksidacije plinasti  $\text{SO}_3$ . Topnost kisika v srebru pri temperaturah oksidacije je med  $2,9 \times 10^{-3}$  in  $4,9 \times 10^{-3}$  m.%, njegova difuzija je mnogo hitrejša od difuzije žvepla.

### 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Za poskus smo izbrali zlitino z 0,5 m.% žvepla. Zlitino smo pripravili s taljenjem v zaprti kremenovi ampuli, v kateri smo ustvarili tlak približno  $10^2$  Pa. Vzorce smo potem žarili pri temperaturah 600, 750, 775 in  $800^\circ\text{C}$  v kisikovi atmosferi različno dolgo. Produkta oksidacije smo vodili v raztopino vodikovega peroksida in jo nato titrirali z raztopino natrijevega tetraborata, da bi ugotovili, ali se med oksidacijo izloča žveplo. Na vzorcih smo merili kinetiko, mikrostrukturne in kemične

spremembe ter raziskali oziroma predložili shemo mehanizma oksidacije.

### 3 REZULTATI

Mikrostrukturo zlitine pred oksidacijo sestavljajo  $\alpha$ -zmesni kristali srebra in kongruentno tvorjena intermetalna faza  $\text{Ag}_2\text{S}$  v tipu ločenega evtektika.

V mikrostrukturi vzorcev po oksidaciji (**slika 1**) smo opazili cono notranje oksidacije (CNO), ki zvezno prehaja v neoksidirano področje. V CNO so razporejene pore različnih oblik in velikosti. Pri kvantitativni analizi mikrostrukture (**tabela 1**) smo ugotovili, da je povprečna velikost por mnogo večja od povprečne velikosti sulfidnih delcev, njihovo število pa je manjše. Pore zavzemajo večji delež celotne površine kot sulfidni delci.

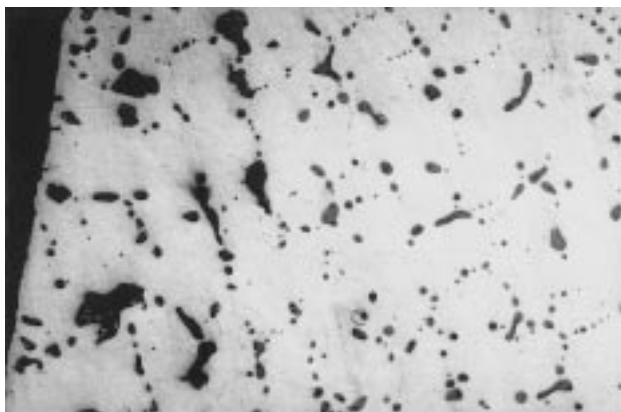
**Tabela 1:** Kvantitativna analiza mikrostrukture

**Table 1:** Quantitative analysis of microstructure

|   | osnova | $800^\circ\text{C}$<br>4h |        | $800^\circ\text{C}$<br>9h |        | $800^\circ\text{C}$<br>16h |
|---|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|----------------------------|
|   | S      | S                         | P      | S                         | P      | P                          |
| N | 465    | 251                       | 144    | 213                       | 128    | 112                        |
| A | 72,87  | 146,6                     | 389,19 | 149,74                    | 454,73 | 525,26                     |
| L | 50,48  | 64,61                     | 70,01  | 76,55                     | 73,18  | 77,58                      |
| E | 1,73   | 1,38                      | 1,92   | 1,42                      | 1,93   | 1,98                       |
| X | 3,39   | 3,67                      | 5,61   | 3,19                      | 5,82   | 5,88                       |

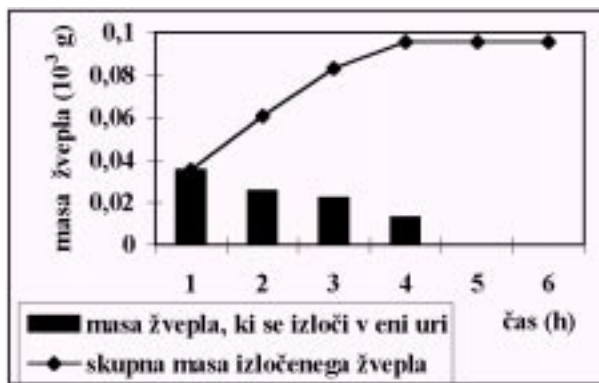
S - sulfidni delci, P - pore, N - število delcev/ $\text{mm}^2$ , A - povprečna velikost delcev, E - razmerje med najkrajšo in najdaljšo osjo, L - povprečna razdalja med delci, X - razmerje med površino delcev in celotno površino (%)

Na površini vzorcev so odprte pore, kar je posledica oksidacije sulfidnih delcev, ki so na površini vzorca, in oksidacija žvepla, ki pridifundira na površino. V obeh



**Slika 1:** Delno notranje oksidirani vzorec pri 873 K, 9 ur; levo cona notranje oksidacije, desno neoksidirano področje; povečava 100-krat  
**Figure 1:** Partially internal oxidized specimen at 873 K, 9 hour; on the left side there is internally oxidized zone, on the right side there is unoxidized zone; 100x

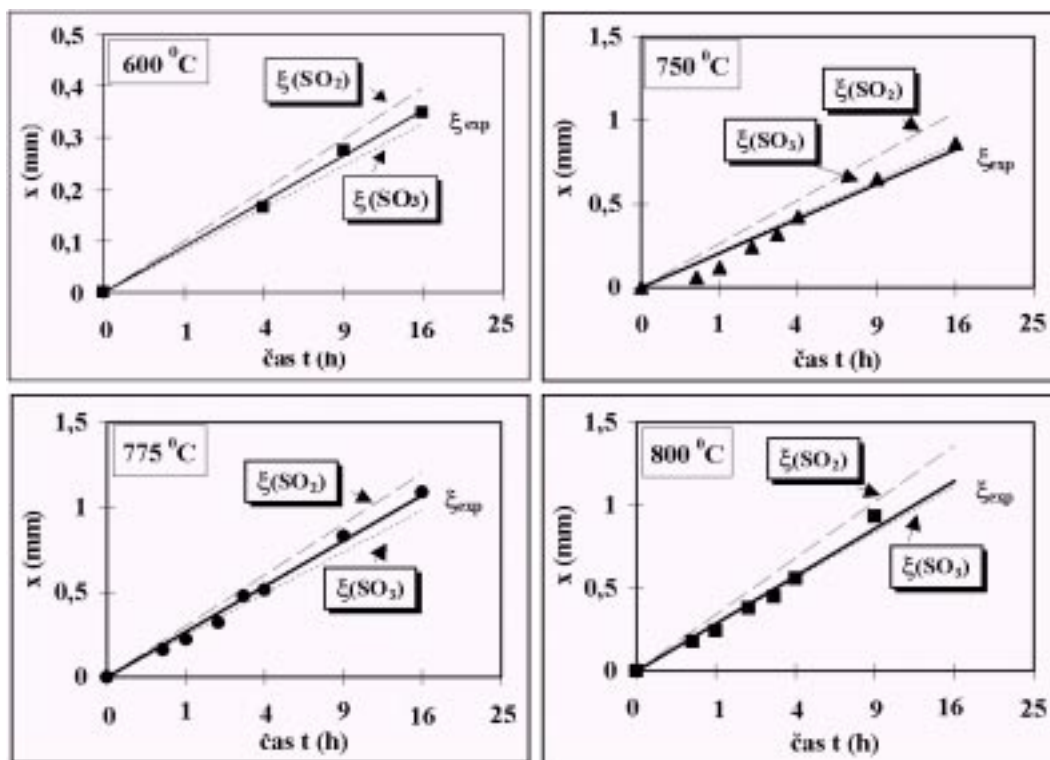
primerih se produkti oksidacije izločijo v atmosfero (slika 2). Zato sprememba mase v tem primeru ni natančno merilo kinetike procesa. Kinetiko oksidacije smo spremljali s hitrostjo pomika čela CNO. Rezultati so prikazani na sliki 3. V vseh primerih sledi globina oksidacije enačbi:  $x = k\sqrt{t}$ . Črtkane črte na slikah so po Wagnerjevem modelu, ki velja za oksidacijo enofaznih trdnih raztopin<sup>1</sup>, izračunane globine oksidacije ( $\xi$ ). Pri računu smo enkrat privzeli, da nastaja med oksidacijo  $SO_2$  in drugič  $SO_3$ . Eksperimentalno dobljene vrednosti so med



**Slika 2:** Masa izločenega žvepla med oksidacijo  
**Figure 2:** Mass of eliminated sulphur during oxidation

obema izračunanima, vendar so bližje vrednostim, ki upoštevajo nastanek  $SO_3$ . Iz naklonov premic pri različnih temperaturah smo izračunali aktivacijsko energijo procesa, ki je 46,1 kJ. To je tudi aktivacijska energija za volumsko difuzijo kisika. Difuzija kisika skozi srebrno matico je torej tisti dejavnik, ki uravnava hitrost celotnega procesa.

Ker je število por v CNO manjše, kot število sulfidnih delcev, sklepamo, da ne gre za direktno oksidacijo teh delcev, ampak za njihovo raztapljanje in oksidacijo žvepla iz trdne raztopine. Proces se začne z absorpcijo kisika in njegovim raztapljanjem v srebru. Hkrati z difuzijo kisika navznoter poteka difuzija žvepla navzven, kjer se v stiku z atmosfero oksidira. Osiromašenje



**Slika 3:** Globina notranje oksidacije v odvisnosti od časa oksidacije pri različnih temperaturah  
**Figure 3:** Depth of internal oxidation as a function of oxidation time for various temperatures

površine z žveplom se ustavi, ko je pod površino dovolj velika količina kisika, da veže žveplo in blokira njegovo pot na površino. Z difuzijo kisika se povečuje topnostni produkt oksida. Ko ta naraste na kritično vrednost, se oksid izloči. Prve pore nastanejo s koagulacijo substitucijskih praznin, ki jih je za sabo zapustilo žveplo po oksidaciji. Nastali plinski produkti imajo mnogo večji volumen kot žveplo, ki se je oksidiralo. Zaradi tega je v nastali plinski pori velik tlak, ki povzroča napetosti v matici okoli pore. Te napetosti lahko presežejo napetost tečenja, ki je pri srebru majhna, in deformirajo okolico pore. Plinske pore se zato povečajo, tlak v njih pa se zmanjša. Ko se v matici pojavijo prve pore, poteka oksidacija žvepla tudi v njih. Energetsko je tak proces bolj ugoden kot tvorba povsem nove pore, ki zahteva energijo za premagovanje deformacijskega odpora, površinske energije nove meje in zunanjega tlaka. Proces oksidacije poteka na meji med poro in matico, kamor difundirata kisik in žveplo. Na delu, ki je obrnjen proti sredini vzorca, žveplo reagira s plinastim  $\text{SO}_3$  iz pore in tvori  $\text{SO}_2$ . Ta difundira skozi poro na njeno nasprotno stran, kjer s kisikom reagira nazaj v  $\text{SO}_3$ . Ko na strani, ki je obrnjena navznoter, zmanjka žvepla, preneha reakcija za nastanek  $\text{SO}_2$ . Zato ostaja kisik v prebitku in difundira globlje v notranjost, dokler spet topnostni produkt ne doseže kritične vrednosti in nastane nova pora. Proces se ponavlja, dokler ni oksidirano vso žveplo. Hkrati poteka

tudi neposredna oksidacija žvepla iz intermetalne faze  $\text{Ag}_2\text{S}$ , saj mikrostruktura (**slika 1**) kaže na koagulacijo faze  $\text{Ag}_2\text{S}$  ter v CNO-nastanek in koagulacijo por na teh mestih.

#### 4 SKLEP

Za raziskavo notranje oksidacije smo izbrali zlitino srebra z 0,5 m.% žvepla. Zlitina ustreza pogojem za notranjo oksidacijo. Ugotovili smo, da hitrost notranje oksidacije sledi paraboličnemu zakonu  $x = k\sqrt{t}$ . Plinski produkti oksidacije povzročajo plastično deformacijo kovinske maticice. Zaradi tega in zaradi oksidacije žvepla v raztopini so pore mnogo večje kot delci intermetalne faze in se zato poveča tudi volumen zlitine. Aktivacijska energija procesa je enaka tisti za volumsko difuzijo kisika. Zlitina se oksidira po mehanizmu oksidacije trdne raztopine in z neposredno oksidacijo delcev intermetalne faze.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> C. Wagner, *Z. Elektroch.*, 63 (1959) 772-782
- <sup>2</sup> W. Eichenauer, G. Muller, *Z. Metallkde.*, 53 (1962) 5, 321-324
- <sup>3</sup> G. Böhm, M. Kahlweit, *Acta Metall.*, 12 (1964) 641-648
- <sup>4</sup> L. Kosec: *Doktorska disertacija*, Ljubljana, 1971
- <sup>5</sup> J. L. Meijering: *Advances in Materials Research*, 5 (1971) 1-82