

NOTRANJA OKSIDACIJA DVOFAZNE BINARNE SREBROVE ZLITINE S TELURJEM

INTERNAL OXIDATION OF TWO-PHASE BINARY SILVER ALLOYS WITH TELLURIUM

Gorazd Kosec¹, Vasilij Gontarev²

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, NTF - Oddelek za materiale in metalurgijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija
gorazd.kosec@imt.si

Prejem rokopisa - received: 2003-02-03; sprejem za objavo - accepted for publication: 2003-04-01

Dvofazne binarne srebrove zlitine s telurjem izpolnjujejo pogoje za notranjo oksidacijo. Večina legirnega elementa telurja je v intermetalni spojini Ag_2Te , manjši del pa v trdni raztopini v srebru. Notranja oksidacija poteka z direktno oksidacijo telurja iz intermetalne spojine in z difuzijsko kontrolirano oksidacijo iz trdne raztopine, kar je tretji splošni primer notranje oksidacije heterogenih zlitin po Meijeringu in Kaptejnu.

S heterogenimi kalmi oksidov z veliko Gibbsovo tvorbeno prosto energijo smo dokazali notranjo oksidacijo telurja iz trdne raztopine. Direktna oksidacija je potekla nad tališčem oksidacijskih produktov. Zato je direktna oksidacija pospešena, oksidirani delci pa imajo zaradi spremenjene mejne energije tudi drugačne oblike od delcev intermetalne spojine.

Ključne besede: srebro, telur, notranja oksidacija, heterogene kalmi, kinetika

Two-phase binary silver tellurium alloys fulfil all the conditions for the internal oxidation. Tellurium is bound to the intermetallic compound Ag_2Te and a small part occurs in solid solution. The internal oxidation of tellurium is a direct oxidation of the intermetallic compounds' particles and a diffusion-controlled oxidation from solid solution.

The oxidation from solid solution was controlled with heterogeneous nuclea. The oxidation temperature was higher than the oxidation products melting temperature. The direct oxidation was accelerated owing to the high oxygen solubility and diffusivity. The shape of the oxidised particles of intermetallic compound is changed because of the changed interface energy.

Key words: silver, tellurium, internal oxidation, heterogeneous nuclea, kinetics

1 UVOD

Notranja oksidacija je poseben primer oksidacije kovin, ki je visokotemperaturna reakcija med trdno kovinsko zlitino in atmosfero. Po definiciji je notranja oksidacija možna le v kovinskih zlitinah, ki izpolnjujejo potrebne pogoje. Poteka lahko samostojno ali v povezavi s površinsko oksidacijo in ima lastnosti, značilne za selektivno oksidacijo.

Za notranjo oksidacijo morajo biti izpolnjeni naslednji pogoji:

- Osnovna kovina mora biti žlahtnejša od legirnih elementov. To pomeni, da je osnovna kovina elektropozitivnejša od legirnih elementov in da je tvorbeno Gibbsova prosta energija oksidov legirnih elementov večja od tvorbene proste energije oksida osnovne kovine.
- Osnovna kovina mora topiti kisik; čim večja je topnost kisika, bolj ugodni so pogoji za notranjo oksidacijo.
- Difuzijska hitrost kisika v osnovni kovini mora biti večja od difuzijske hitrosti legirnih elementov.
- Koncentracija legirnega elementa je manjša od kritične koncentracije, pri kateri je prehod k površinski oksidaciji zlitine.

Ti pogoji veljajo za dvo- ali večkomponentne zlitine ali za zlitine z mono- in večfazno mikrostrukturo. Mehanizmi, kinetika in mikrostrukturne značilnosti notranje oksidacije pa so odvisne tudi od kemične sestave in mikrostrukture zlitine ter pogojev oksidacije.

Rezultat notranje oksidacije je cona notranje oksidacije, ki je iz kovinske osnove in v njej dispergiranih produktov notranje oksidacije - oksidov legirnih elementov. Od kemične sestave, mikrostrukture zlitin in pogojev oksidacije (predvsem temperature in tlaka kisika) sta odvisni tudi kemična sestava in mikrostruktura oksidov (oblika, velikost, razporeditev itd.).

Prve raziskave notranje oksidacije so bile opravljene z enofaznimi zlitinami, največ z zlitinami bakra in srebra.

Temeljno delo na področju oksidacije heterogenih zlitin so opravili Meijering in sodelavci^{1,2} v šestdesetih in sedemdesetih letih prejšnjega stoletja.

Pri analizi pojavov notranje oksidacije večfaznih zlitin so obravnavani trije primeri, ki so tudi eksperimentalno potrjeni.

V prvem primeru se na temperaturi oksidacije delci sekundarne faze raztope v kovinski matici in poteka oksidacija legirnega elementa iz trdne raztopin. Ta primer je enak oksidaciji enofaznih zlitin, saj je ves

legirni element raztopljen v osnovi. Zgled za to so malolegirane zlitine srebra z žveplom^{3,4}.

Drug primer so zlitine, pri katerih sekundarna faza v kovinski matici ni topna na temperaturi oksidacije. Raziskave s sodobnimi instrumenti odkrivajo primere trdnih raztopin v zlitinskih sistemih, ki so še do nedavno veljala za primere popolne medsebojne netopnosti sestavin v trdnem stanju (npr. Cu-C). Tako je teh primerov znatno manj, kot bi lahko sklepali iz podatkov v strokovni literaturi. Največ primerov pa je takih, ko se na temperaturi oksidacije del sekundarnih faz raztopi. Notranja oksidacija takih zlitin poteka z oksidacijo legirnih elementov iz trdne raztopine (difuzijska notranja oksidacija) in z neposredno oksidacijo legirnih elementov v delcih sekundarne faze.

2 TEORETIČNI DEL

Pri analizi kinetike notranje oksidacije heterofaznih zlitin, pri katerih del legirnega elementa oksidira po difuzijski notranji oksidaciji in del z direktno oksidacijo intermetalnih spojin, je Meijering¹ privzel naslednja dejstva in poenostavitve:

- legirni element (B) je v trdni raztopini in delcih intermetalne spojine
- delci intermetalne spojine so ploščice enake debeline (b)
- delci intermetalne spojine se raztapljajo pred čelom cone notranje oksidacije (CNO) s hitrostjo, ki je sorazmerna gradientu koncentracije legirnega elementa in poteka po linearnem zakonu.

Na osnovi teh predpostavk je izračunal dva pomembna parametra cone notranje oksidacije v tej vrsti zlitin: globino, na kateri začne direktna notranja oksidacija delcev intermetalnih faz (ξ), in globino, kjer je ta končana (η):

$$\xi^2 = \frac{2c_0^S D_0 t_c}{v(c_B^0 - c_B^S)} \left[1 - \exp\left(-h \frac{t}{t_c}\right) \right] \quad (1)$$

$$\eta^2 = \frac{2c_0^S D_0 t_c}{v(c_B^0 - c_B^S)} \left[1 - \exp\left(-h \frac{t-t_c}{t_c}\right) \right] \quad (2)$$

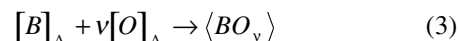
Teh dveh enačb v tekstu nismo potrjevali, niti jih uporabili pri analizi kinetike notranje oksidacije dvo- ali večfaznih zlitin. Povesta, da je notranja oksidacija večfaznih zlitin bolj zapletena od enofaznih in da je meritev težavnejša.

2.1 Termodinamika oksidacije

Nagnjenost kovine za oksidacijo lahko ocenimo iz spremembe standardne proste energije ΔG^0 pri nastanku oksida. Ta je za večino kovin negativna, kar pomeni, da kovine hitro oksidirajo. Ena od izjem je srebro, katerega oksid disociira pri 180 °C. Pri tej temperaturi je srebrov oksid (Ag_2O) v ravnotežju s srebrom in kisikom pri tlaku 1 bar. Nad to temperaturo pa ni stabilen.

Oksidacijo tvori zaporedje določenih dogodkov. Na površino zlitine se najprej adsorbirajo molekule kisika, ki disociirajo v atome in se raztope v trdni kovini, ki je iz osnovne kovine A in legirnega elementa B:

Raztopljeni kisik reagira z legirnim elementom B v oksid BO_v :



ki se izloči kot sekundarna faza takrat, ko je presežen topnostni produkt kisika in zlitinskega elementa v osnovni kovini:

$$K_{\text{TP}} = [B]_A \cdot [O]_A^v \quad (4)$$

Ravnotežno konstanto reakcije zapišemo z aktivnostmi komponent, ki sodelujejo v reakciji:

$$K = \frac{a_{\text{BO}_v}}{a_0^v a_B} \quad (5)$$

Sprememba Gibbsove proste energije reakcije je:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{reakc.pr.}}^0 - \Delta G_{\text{reakt.}}^0 = \Delta G_{\text{BO}_v}^0 - (\Delta G_B^0 + v\Delta G_O^0) \quad (6)$$

kjer so vse komponente v standardnem stanju.

Pri notranji oksidaciji obravnavanih zlitin so posamezne komponente bodisi v trdni raztopini bodisi v obliki intermetalnih spojin.

V prvem primeru so majhne topnosti kisika in legirnih elementov v trdnem srebru. Za ta primer zelo pogostokrat velja Raultov zakon in je aktivnost teh elementov v trdni raztopini enaka njihovi topnosti oziroma molski koncentraciji. Zato je sprememba proste energije enaka:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{BO}_v}}{a_0^v a_B} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{x_0^v x_B} \quad (7)$$

ker je aktivnost oksida $a_{\text{BO}_v} = 1$.

3 OPIS PREIZKUSOV

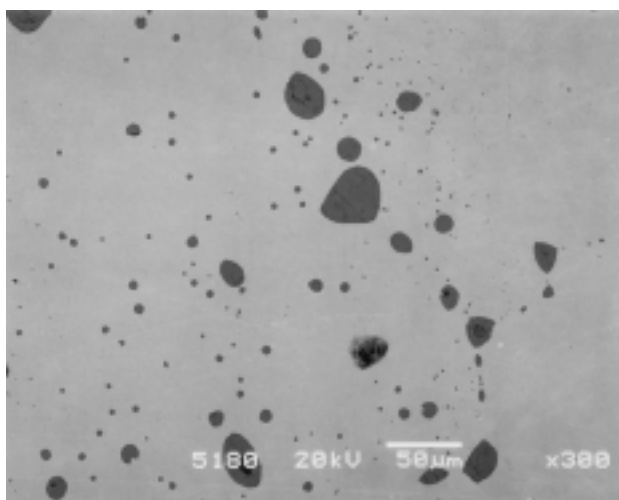
Binarno in mikrolegirano zlitino smo izdelali iz srebra (99,99 %), telurja (99,995 %) ter silicija polprevodniške čistosti (99,999 %). Zlitine smo sintetizirali v vakuumu ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) v zataljenih kremenovih ampulah pri temperaturi 1050 °C in jih po strjevanju še 24 ur homogenizirali pri temperaturi 800 °C. Pri tem so delci intermetalne spojine sferoidizirali in zrasli, zato med notranjo oksidacijo ni prišlo do opazne spremembe mikrostrukture neoksidirane zlitine. Molski delež telurja v binarni in mikrolegirani zlitini je bil 1,3 %, silicija v mikrolegirani zlitini pa 0,19 %. Vzorce za notranjo oksidacijo smo izrezali v radialni smeri valjastih ingotov, ploščice smo zbrusili, spolirali ter očistili z ultrazvokom. Zlitine smo oksidirali v cevni električni peči v čistem kisiku ($p_{\text{O}_2} = 1$ bar) pri temperaturah 750 °C, 800 °C in 830 °C. Odmik temperature je bil ± 1 K.

Oksidirane ploščice smo prerezali prečno in jih pripravili za metalografsko in mikroanalizo. Analizirali

smo jih na optičnem mikroskopu, opremljenim za analizo slike, in na SEM, opremljenim z EDS.

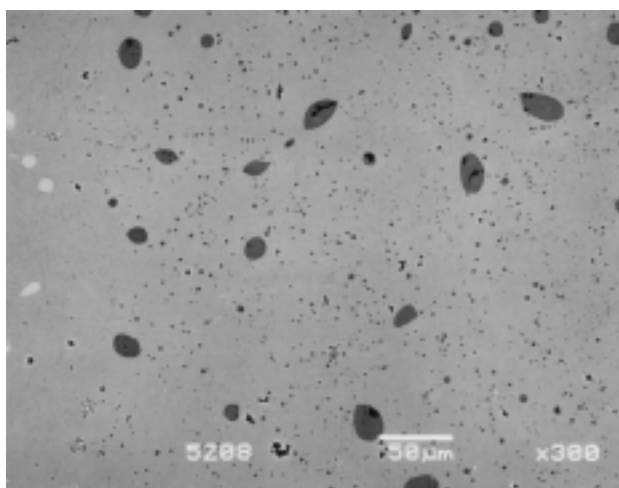
4 REZULTATI

Mikrolegirni element silicij smo izbrali zato, ker ima oksid SiO_2 veliko tvorbeno Gibbsovo prosto energijo nastanka in zato nastane pri znatno manjšem parcialnem tlaku kisika oziroma v srebrovi matici raztopljenega kisika kot telurjev oksid. Oksid SiO_2 je heterogena kal, na kateri precipitira tisti del telurjevih oksidov, ki je



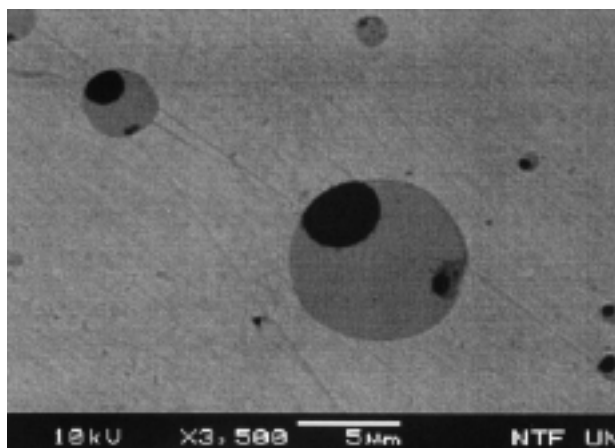
Slika 1: SEM posnetek cone notranje oksidacije v zlitini AgTe (830 °C, 9h). Oksidi, nastali z direktno oksidacijo intermetalne spojine (veliki, z nepravilno obliko) in drobni okrogli, nastali z difuzijsko notranjo oksidacijo.

Figure 1: SEM image of internal oxidation zone in AgTe alloy (830 °C, 9h). Oxide particles formed by direct oxidation of the intermetallic phase (large, irregular shape), and small round oxide particles due to the diffusional internal oxidation.



Slika 2: SEM posnetek cone notranje oksidacije v zlitini AgTeSi (830 °C, 4h). Učinek heterogenih kal SiO_2 na število in velikost oksidnih delcev Ag_2TeO_3 , nastalih z difuzijsko notranjo oksidacijo.

Figure 2: SEM image of internal oxidation zone in the microalloyed AgTeSi alloy (830 °C, 4h). Effect of SiO_2 particles on the heterogeneous nucleation of Ag_2TeO_3 precipitated from solid solution.



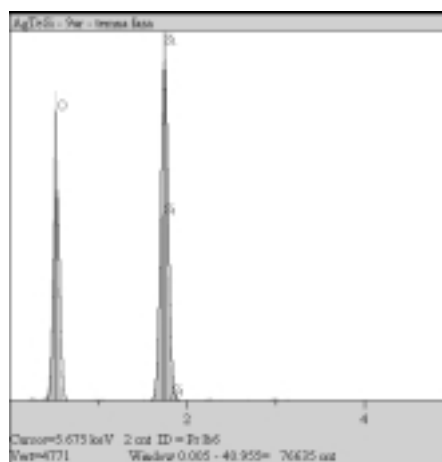
Slika 3: SEM posnetek delcev Ag_2TeO_3 , nastalih z difuzijsko notranjo oksidacijo in precipitacijo na heterogenih kalih SiO_2

Figure 3: SEM image of SiO_2 particles as a heterogeneous nuclei for Ag_2TeO_3 precipitates

nastal z difuzijsko notranjo oksidacijo. Obratno sorazmerna z absolutno vrednostjo Gibbsove proste energije je tudi velikost zrn silicijevega oksida, njihova disperzija v srebrovi matici pa direktno povzroči precipitacijo in določi razpored tistega dela telurjevih oksidov, ki je nastal z difuzijsko notranjo oksidacijo. Oksid mikrolegirnega elementa ima tudi od oksida glavnega legirnega elementa različno kristalno strukturo, za katero pa se je pokazalo, da ni pomemben parameter pri učinkovanju kot heterogena kal (**sliki 1, 2**).

Oksidni delci, ki nastanejo z difuzijsko notranjo oksidacijo so bistveno manjši od direktno oksidiranih velikih delcev intermetalnih spojin in tudi manjši od najbolj drobnih delcev intermetalnih spojin v neoksidirani zlitini (**sliki 3, 4**).

Ena od značilnosti notranje oksidacije binarne zlitine srebra s telurjem je, da je število oksidnih delcev bist-



Slika 4: Spekter rentgenskih žarkov (EDS) temnega ovalnega delca v precipitatu Ag_2TeO_3 (**slika 3**). Zlitina AgTeSi (830 °C, 9 h). Kemična sestava delca SiO_2

Figure 4: EDS spectra of a SiO_2 heterogeneous nucleus for Ag_2TeO_3 precipitates (**Figure 3**). AgTeSi alloy (830 °C, 9 h).

veno večje kot število delcev intermetalne spojine v neoksidirani zlitini. Število teh delcev v oksidirani zlitini se lahko poveča le z difuzijsko notranjo oksidacijo. Kontroliran potek difuzijske notranje oksidacije pa se lahko doseže s heterogenimi kalimi oksidov, ki imajo mnogo bolj negativno Gibbsovo tvorbeno prosto energijo od telurjevih oksidov. Zaradi manjšega potrebne parcialnega tlaka oziroma koncentracije kisika v srebri matici nastajajo ti oksidi s časovno oziroma krajevno prednostjo pred telurjevimi, obenem pa ustvarijo mejno površino, ki je pogoj za heterogeno nukleacijo. Veliko število heterogenih kali pomeni tudi veliko število in gosto disperzijo telurjevih oksidov, ki so nastali z difuzijsko notranjo oksidacijo.

V zlitini, mikrolegirani s silicijem se je število oksidnih delcev Ag_2TeO_3 povečalo pri temperaturi 830 °C za več kot 10-krat.

Z mikroanalizo smo direktno dokazali učinek oksida SiO_2 kot heterogene kali za precipitacijo telurjevih oksidov, nastalih z difuzijsko notranjo oksidacijo.

Na histogramih (sliki 5,6) so mesta meritev oksidov na naslednjih oddaljenostih od površine: rob 1...150 μm , rob 2...450 μm , rob 3...750 μm in rob 4...1050 μm .

Velikostni razredi - površine prerezov oksidnih delcev v določenem velikostnem razredu (μm^2) pa so v tabeli 1.

Tabela 1: Velikostni razredi - površine prerezov delcev v velikostnem razredu

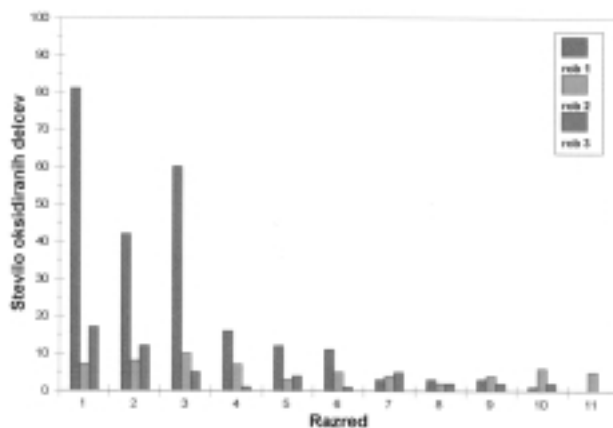
Table 1: Class system for particles according to their cross-sectional area

| Velikostni razred | Velikost (μm^2) |
|-------------------|------------------------------|
| 1 | 0 ... 1 |
| 2 | 1 ... 2 |
| 3 | 2 ... 4 |
| 4 | 4 ... 6 |
| 5 | 6 ... 8 |
| 6 | 8 ... 10 |
| 7 | 10 ... 12 |
| 8 | 12 ... 14 |
| 9 | 14 ... 16 |
| 10 | 16 ... 18 |
| 11 | 18 ... 20 |

Posebnost notranje oksidacije zlitin srebra in telurja je oksid, ki nastane bodisi z difuzijsko ali direktno oksidacijo. To je dvojni oksid $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_2$ (Ag_2TeO_3), ki nastaja pri direktni oksidaciji sukcesivno, pri difuzijski pa neposredno iz trdne raztopine.

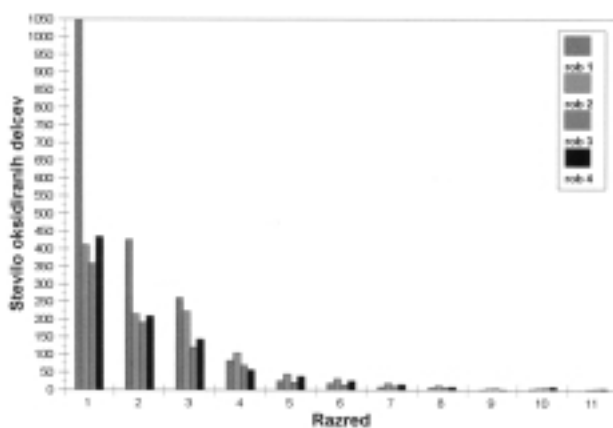
Zanimivo je tudi to, da je produkt notranje oksidacije oksid osnovne kovine zlitine, kar je v nasprotju z eno od definicij notranje oksidacije.

Učinki heterogene nukleacije pri difuzijski notranji oksidaciji preiskanih zlitin se skladajo z učinki, opisanimi v virih ^{5,6}, razen v razporedu in velikosti oksidnih precipitativ, ki se v enofaznih zlitinah dajo opisati s preprostimi matematičnimi izrazi.



Slika 5: Številčna porazdelitev precipitativ oksida Ag_2TeO_3 v zlitini AgTe (830 °C, 9 h)

Figure 5: Distribution of Ag_2TeO_3 oxides particles in the AgTe alloy (830 °C, 9 h)



Slika 6: Številčna porazdelitev precipitativ oksida Ag_2TeO_3 v zlitini AgTeSi (830 °C, 9 h)

Figure 6: Distribution of Ag_2TeO_3 oxides particles in the AgTeSi alloy (830 °C, 9 h)

Pri enofaznih zlitinah so robni pogoji dobro definirani, pri heterogenih pa ne, ker prihaja pred oksidacijo del legirnega elementa v trdno raztopino tudi iz delcev intermetalnih spojin, ki pa so naključno razdeljeni v matici.

Dvojni oksid srebra in telurja je pri izbranih temperaturah oksidacije staljen. Zaradi taline je direktna oksidacija velikih delcev intermetalne spojine hitrejša, kot jo napoveduje Meijering-Kaptejnov model. Vzrok za to sta večja potnost in hitrejši transport kisika.

5 SKLEPI

Delci oksida z veliko Gibbsovo tvorbeno prosto energijo (SiO_2) so heterogene kali pri precipitaciji oksidov manj reaktivnih komponent, npr. Ag_2TeO_3 iz trdne raztopine.

Zaradi heterogene nukleacije se število oksidnih delcev v enoti volumna kovinske matice, ki so nastali z

difuzijsko notranjo oksidacijo, poveča za več kot red velikosti. Koncentracija 0,19 % Si je zadostna za doseganje učinka SiO₂ kot heterogene kali za precipitacijo dvojnega oksida Ag₂TeO₃.

Za velikostni red povečano število drobnih oksidov Ag₂TeO₃ in *in situ* dokazana vloga oksida SiO₂ kot heterogene kali za Ag₂TeO₃ sta posredni in neposredni dokaz za to, da poteka del notranje oksidacije telurja v binarni zlitini s srebrom po mehanizmu difuzijske notranje oksidacije in da je mehanizem notranje oksidacije binarne zlitine najbolj splošen primer po razvrstitvi Meijeringa in sodelavcev.

To je tudi odgovor na vprašanje in dvom o tem, ali ima ob direktni oksidaciji svoj delež tudi difuzijska notranja oksidacija. Dokaz *in situ* učinka delcev SiO₂ na precipitacijo oksida Ag₂TeO₃ je neposreden, potreben in zadosten dokaz za to.

6 LITERATURA

- ¹ Meijering J. L.: Internal oxidation in alloys. *Advances in Materials Research*, 5 (1971) 1-82
- ² Kapteijn J., Meijering J. L.: Internal oxidation of two-phase alloys, *Zeitschrift für Metallkunde*, 64 (1973) 8, 578-580
- ³ Kosec L., Smajić N., Horvat-Kovačič S.: Internal oxidation of silver-sulphur alloys, *Inżynieria Materialowa*, 19 (1998) 4, 770-773
- ⁴ Kosec L., Kosec B., Horvat S.: Internal oxidation of binary silver-sulphur alloys, *Metall*, 53 (1999) 7-8, 383-385
- ⁵ Kosec L.: Notranja oksidacija večkomponentnih zlitin, Ph. D. Th. (in Slovene), Univerza v Ljubljani, FNT, Ljubljana, 1971
- ⁶ Shen Y. S., Krock R. H.: The effect of the additive calcium on the rate of internal oxidation of silver-cadmium alloys, *Metallurgical Transactions*, 5 (1974) 1, 312-315

