

# Metodyka badań właściwości transportowych tlenków i siarczków metali przejściowych

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

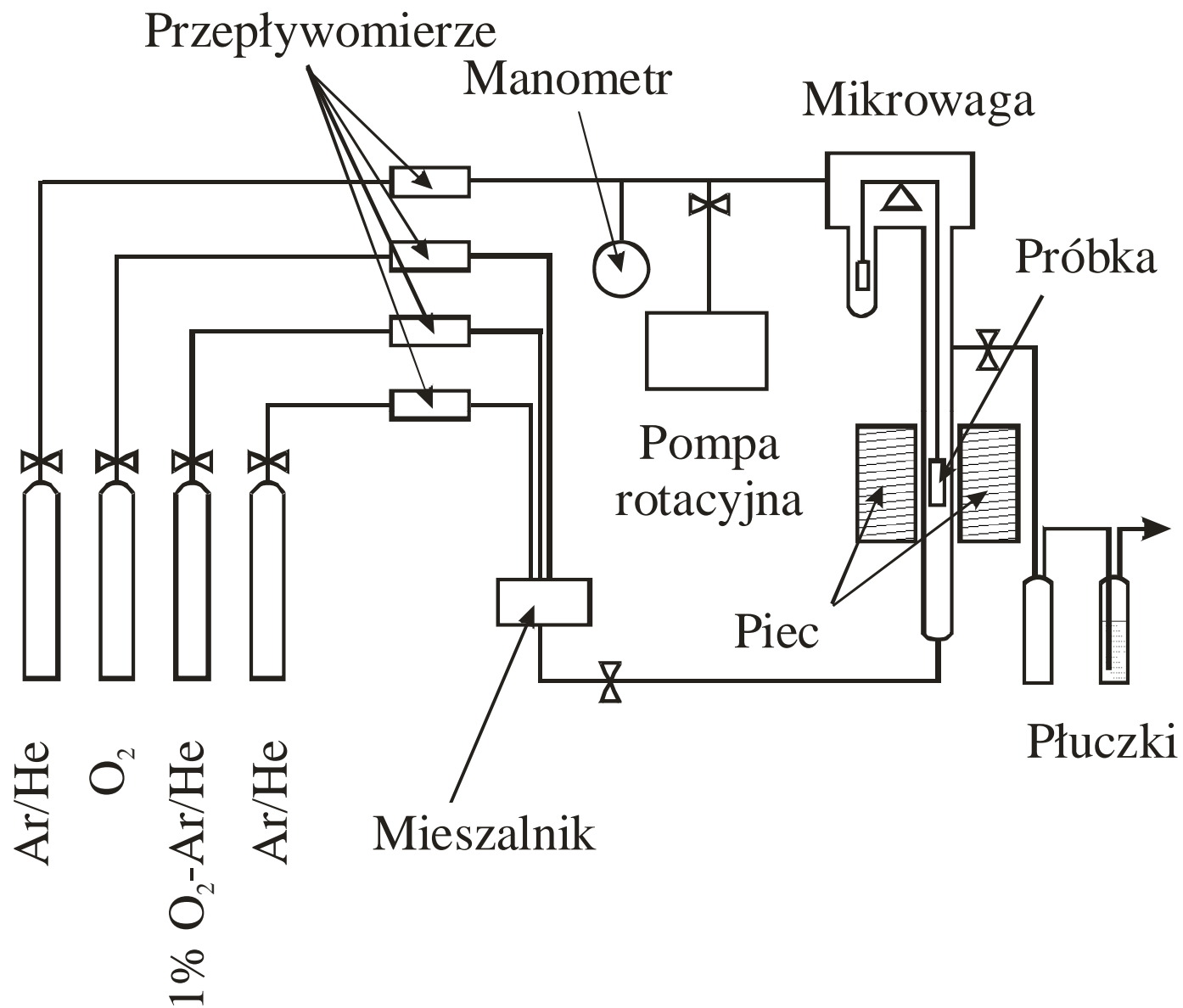
# Metodyka badań struktury defektów i właściwości transportowych tlenków i siarczków metali

1. Określenie rodzaju podsieci krystalicznej danego związku, w której występuje dominujące zdefektowanie (np. metodą markerów)
2. Określenie odstępstwa od stechiometrii badanego związku
3. Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w związku (struktura defektów)
4. Określenie ruchliwości defektów w danym związku  
(właściwości transportowe)

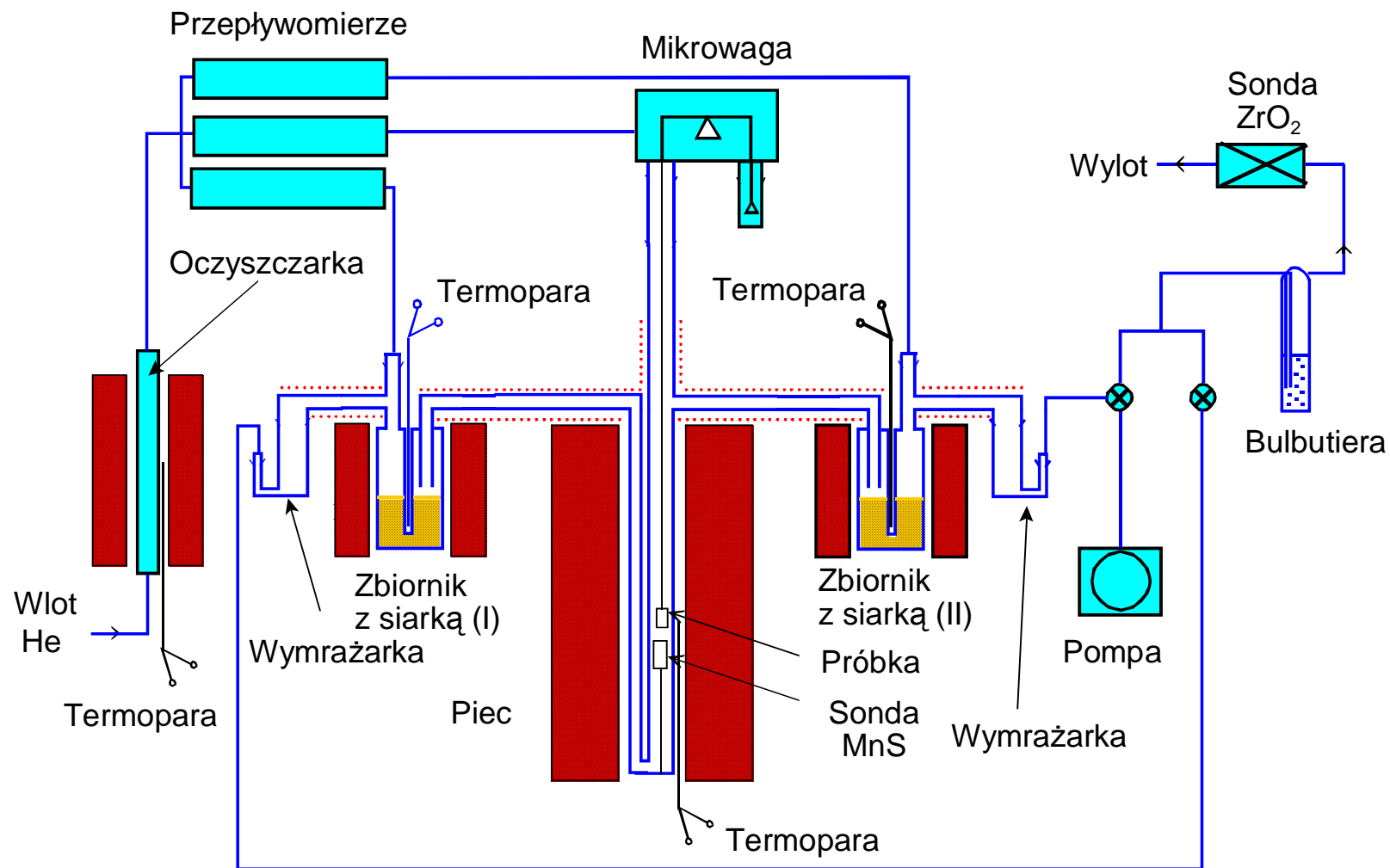
## Metody określania ruchliwości defektów w tlenkach

- **Bezpośrednia metoda grawimetryczna**
- **Metoda Rosenburga**
- Metoda volumetryczna lub manometryczna

# Schemat aparatury mikrotermograwimetrycznej do badań w atmosferze tlenu



# Schemat aparatury mikrotermogravimetrycznej do badań w atmosferze He-S<sub>2</sub>

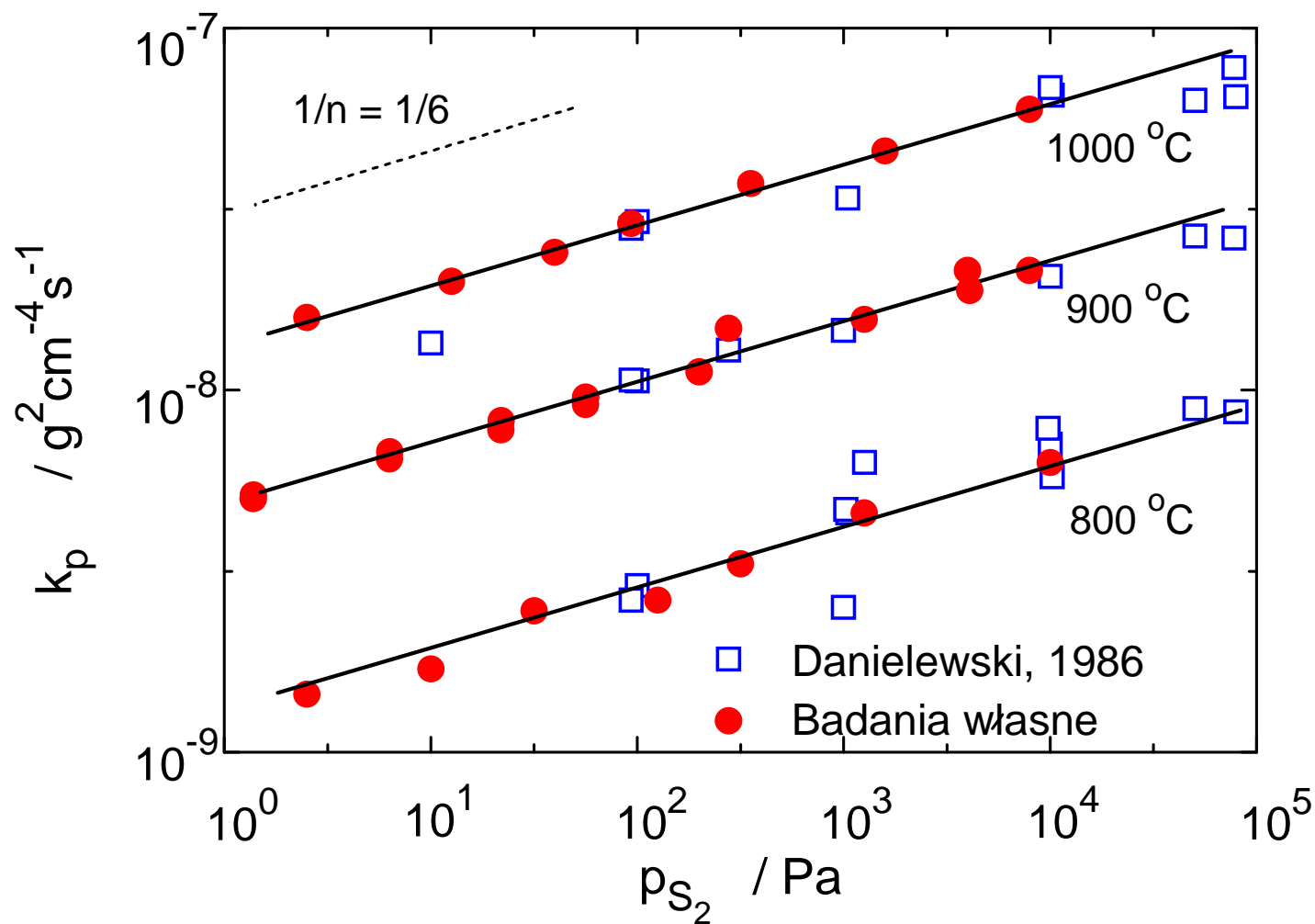


Z. Grzesik, S. Mrowec, T. Walec and J. Dąbek, "New microthermogravimetric apparatus, kinetics of metal sulphidation and transport properties of transition metal sulphides", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**, 985-997 (2000).

## GŁÓWNE ZALETY APARATURY

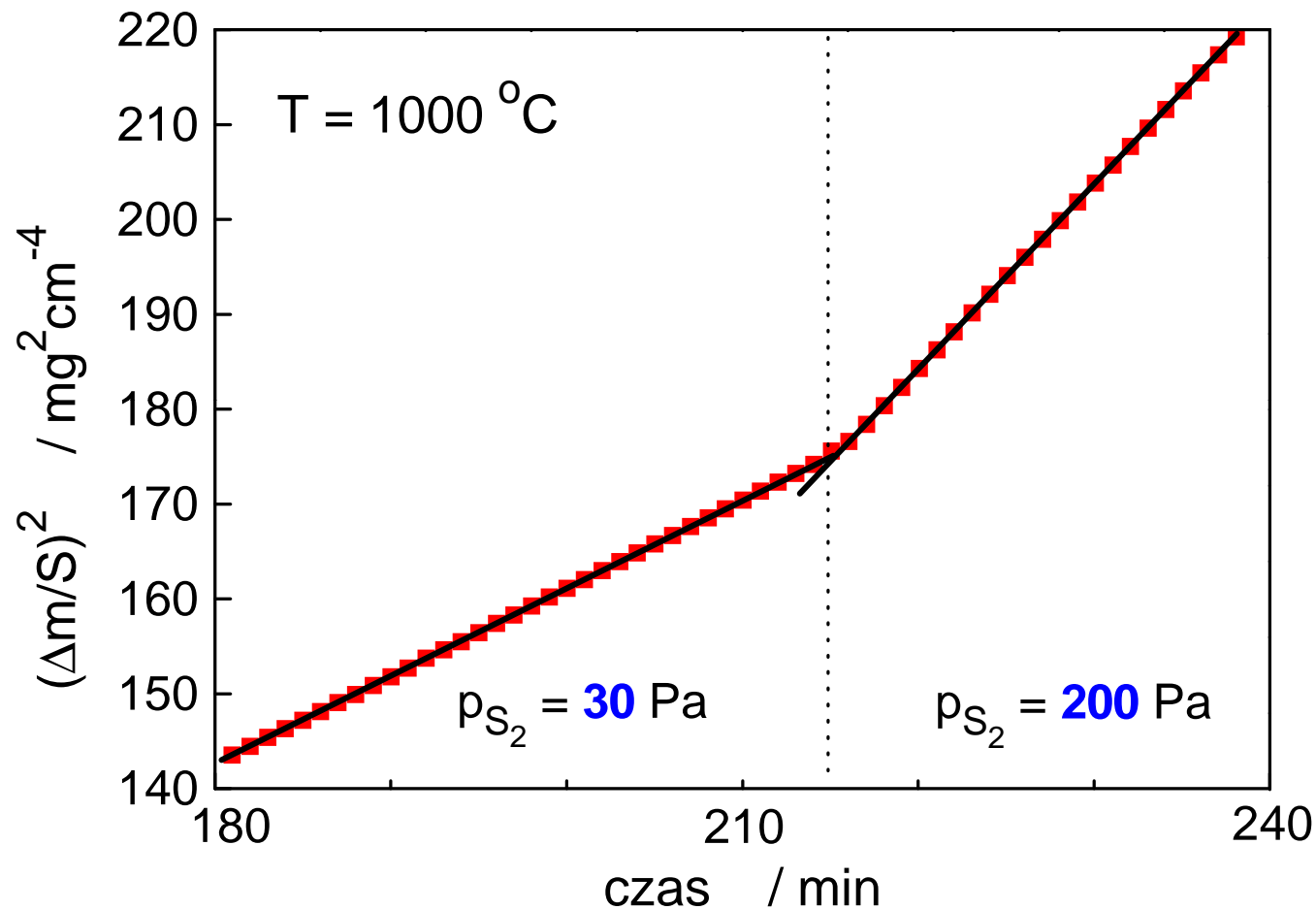
- czułość: **0,1 µg**
- możliwość dokonywania **gwałtownych** zmian ciśnienia par siarki
- możliwość prowadzenia **długotrwałych** pomiarów

# Mn – zależność $k_p$ od ciśnienia



Z. Grzesik, S. Mrowec, T. Walec and J. Dąbek, "New microthermogravimetric apparatus, kinetics of metal sulphidation and transport properties of transition metal sulphides", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**, 985-997 (2000).

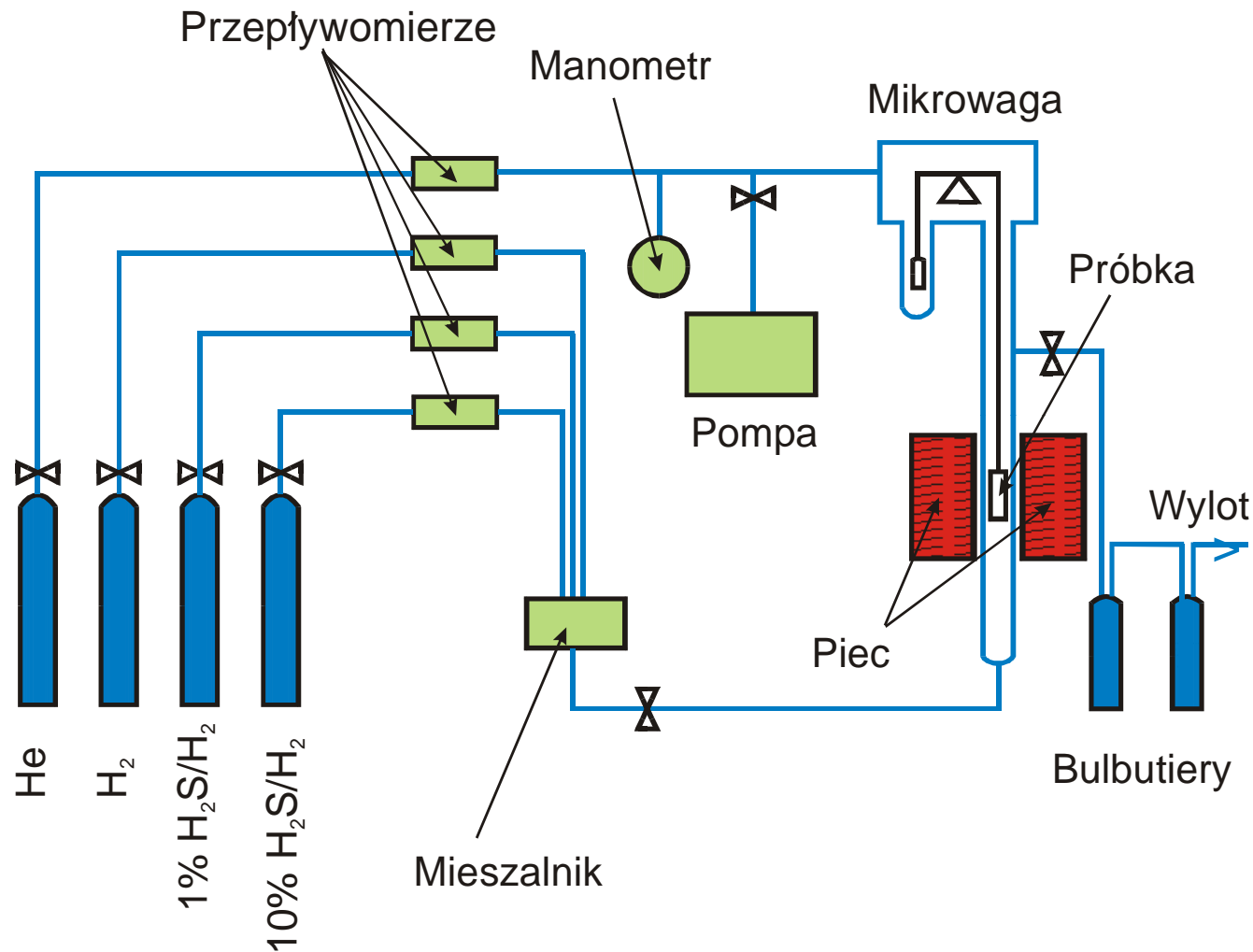
# Mn – kinetyka siarkowania przy gwałtownie zmienionym ciśnieniu par siarki



Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", Ceramika, **87**, 1-124 (2005).



# Schemat aparatury mikrotermograwimetrycznej do badań w mieszaninach $H_2$ - $H_2S$



Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", *Ceramika*, **87**, 1-124 (2005).

## Współczynniki dyfuzji opisujące właściwości transportowe w tlenkach i siarczkach metali

- $D_d$  – współczynnik dyfuzji defektów [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]; opisuje ruchliwość defektów w warunkach istnienia równowagi termodynamicznej w związku tworzącym zgorzelinę
- $\tilde{D}$  – współczynnik dyfuzji chemicznej [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]; opisuje ruchliwość defektów w warunkach istnienia gradientu stężenia defektów, a więc w warunkach nierównowagowych
- $D_{\text{Me}}$  – współczynnik dyfuzji własnej [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]; opisuje ruchliwość atomów (jonów) w związku tworzącym zgorzelinę

# Grawimetria w badaniach struktury defektów i własności transportowych zgorzelin

- **metoda reekwilibracji (relaksacji)**
- **metoda dwuetapowego utleniania (Rosenburga)**

S. Mrowec and K. Hashimoto, *J. Materials Sci.*, **30**, 4801 (1995)

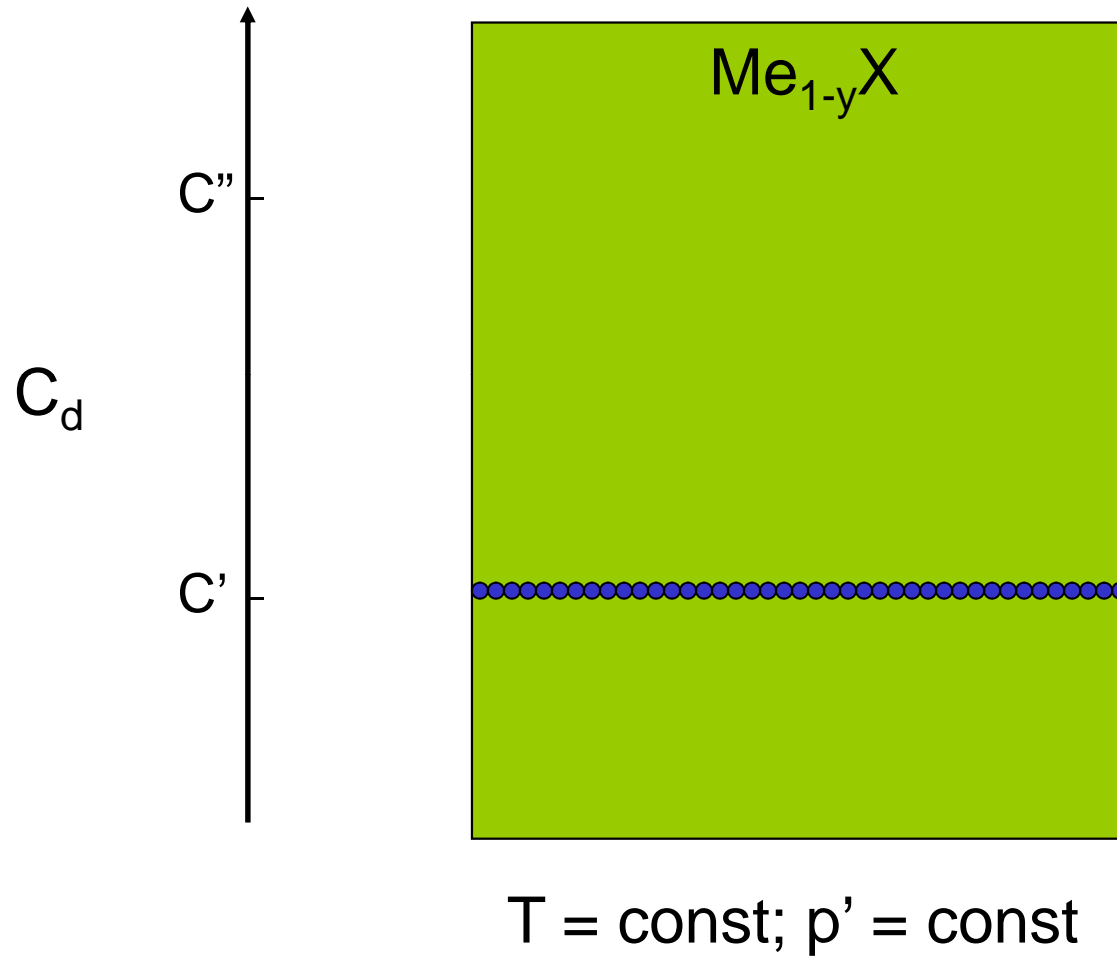
Z. Grzesik and S. Mrowec, "Kinetics and thermodynamics of point defects in nonstoichiometric metal oxides and sulphides. Microthermogravimetric study", *J. Therm. Anal. Cal.*, **90**, 269-282 (2007).

Z. Grzesik, S. Mrowec and T. Walec, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 809 (2000).

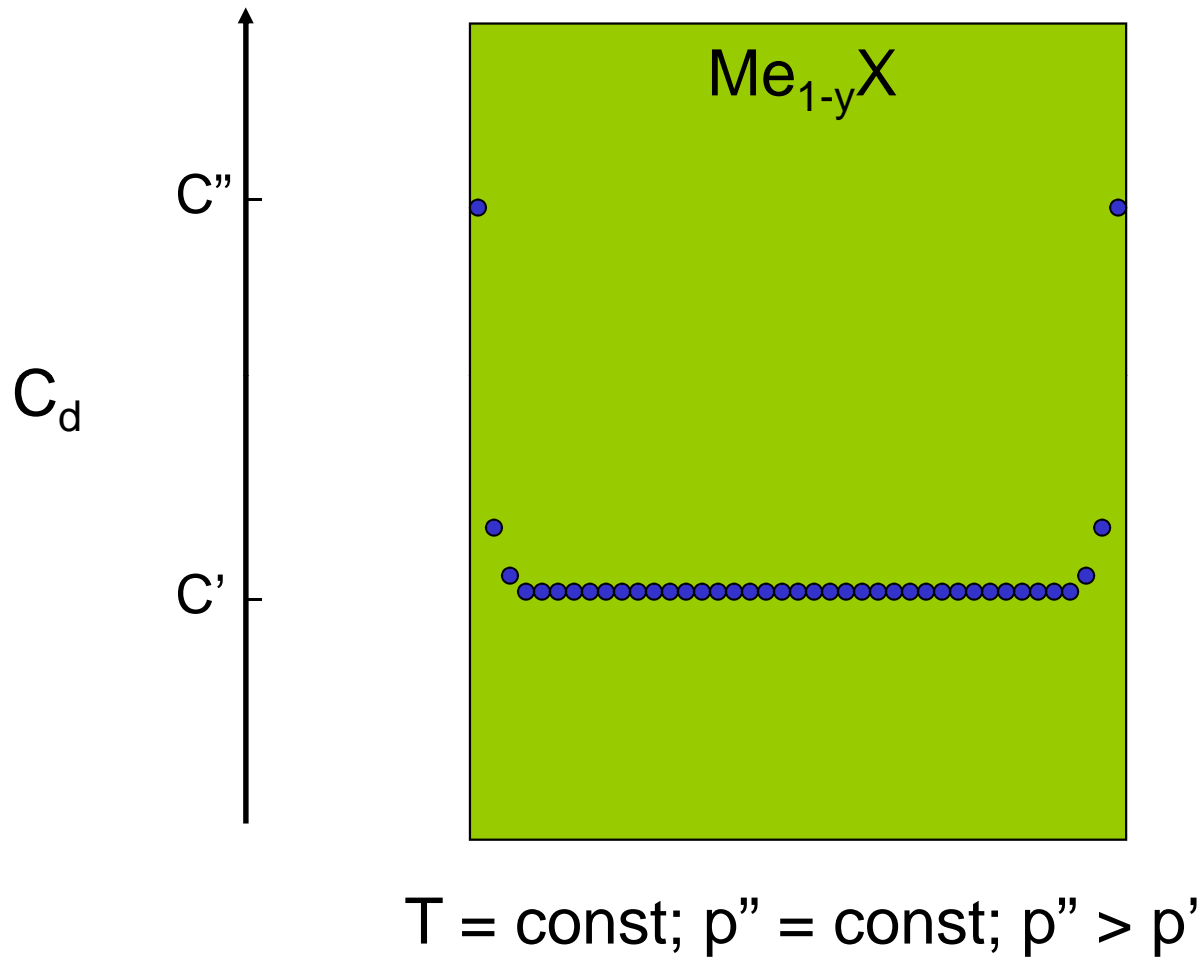
Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", *Ceramika*, **87**, 1-124 (2005).

A. J. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 795 (1960).

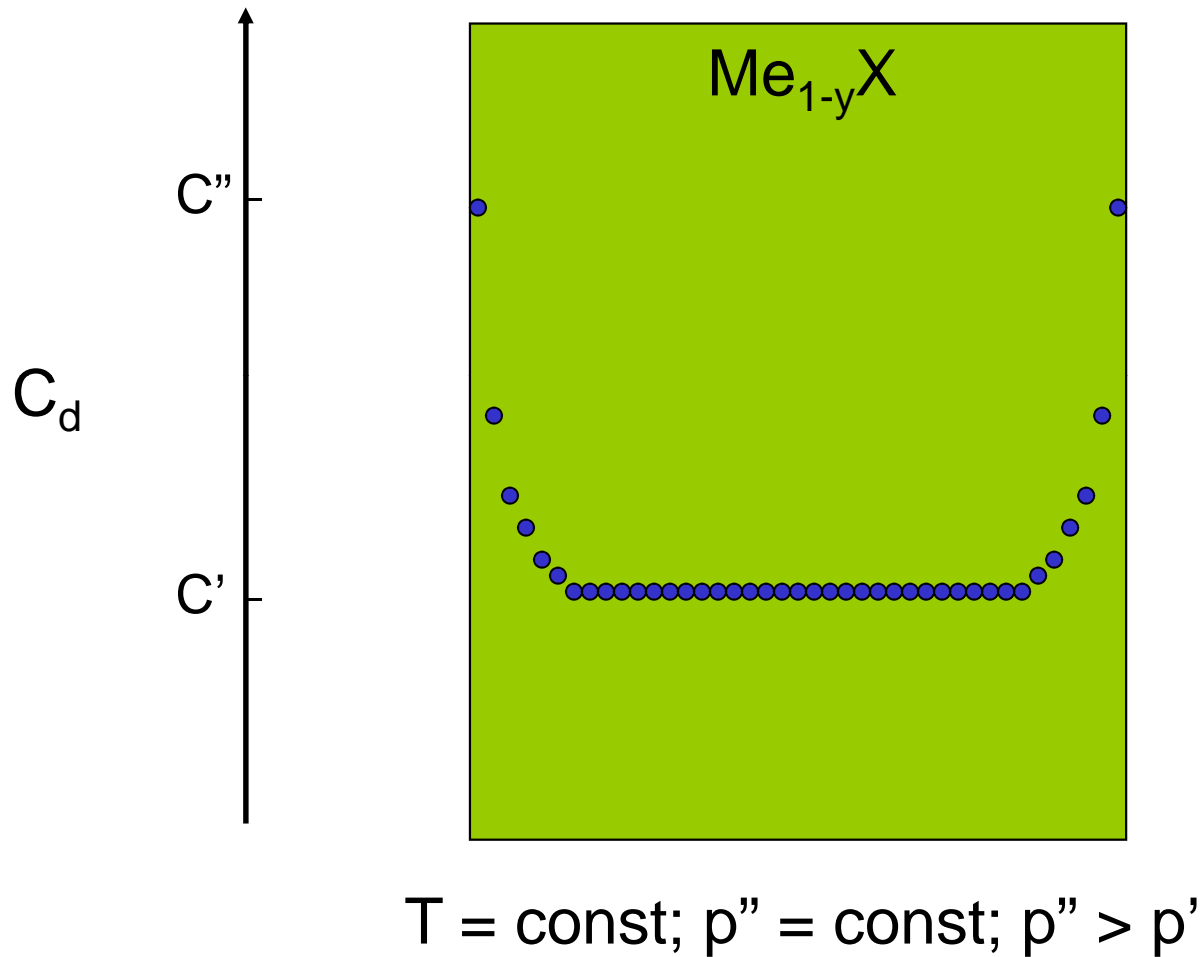
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



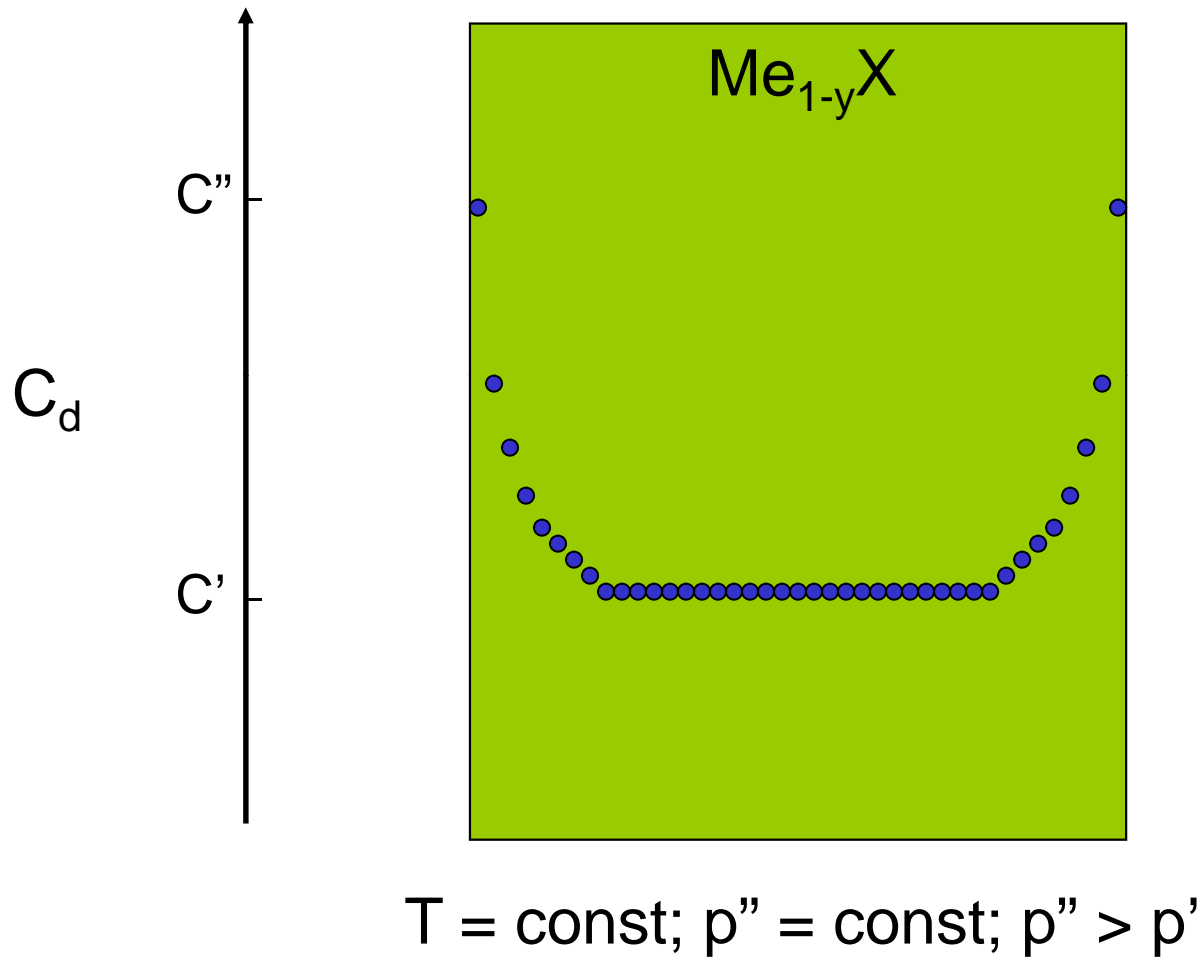
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



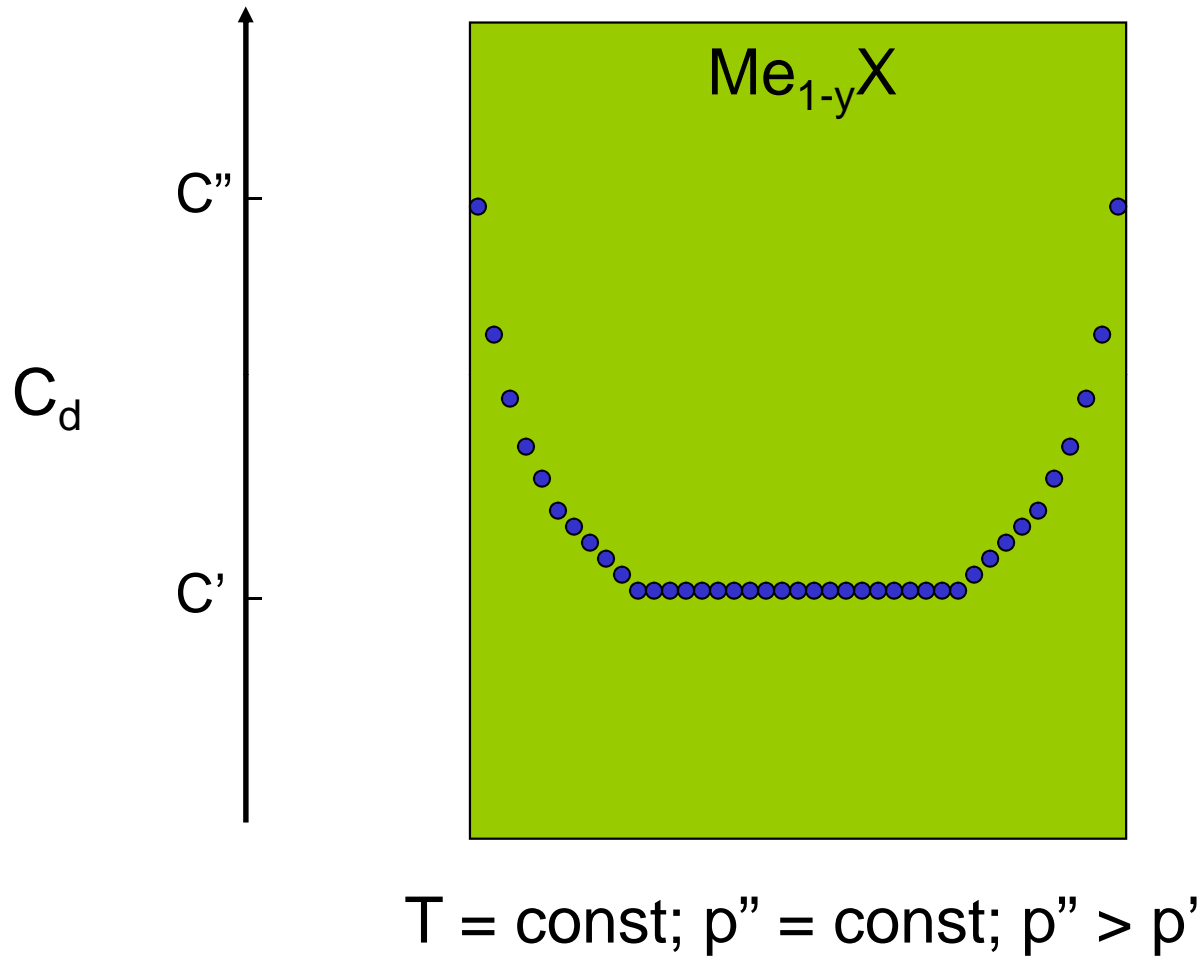
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

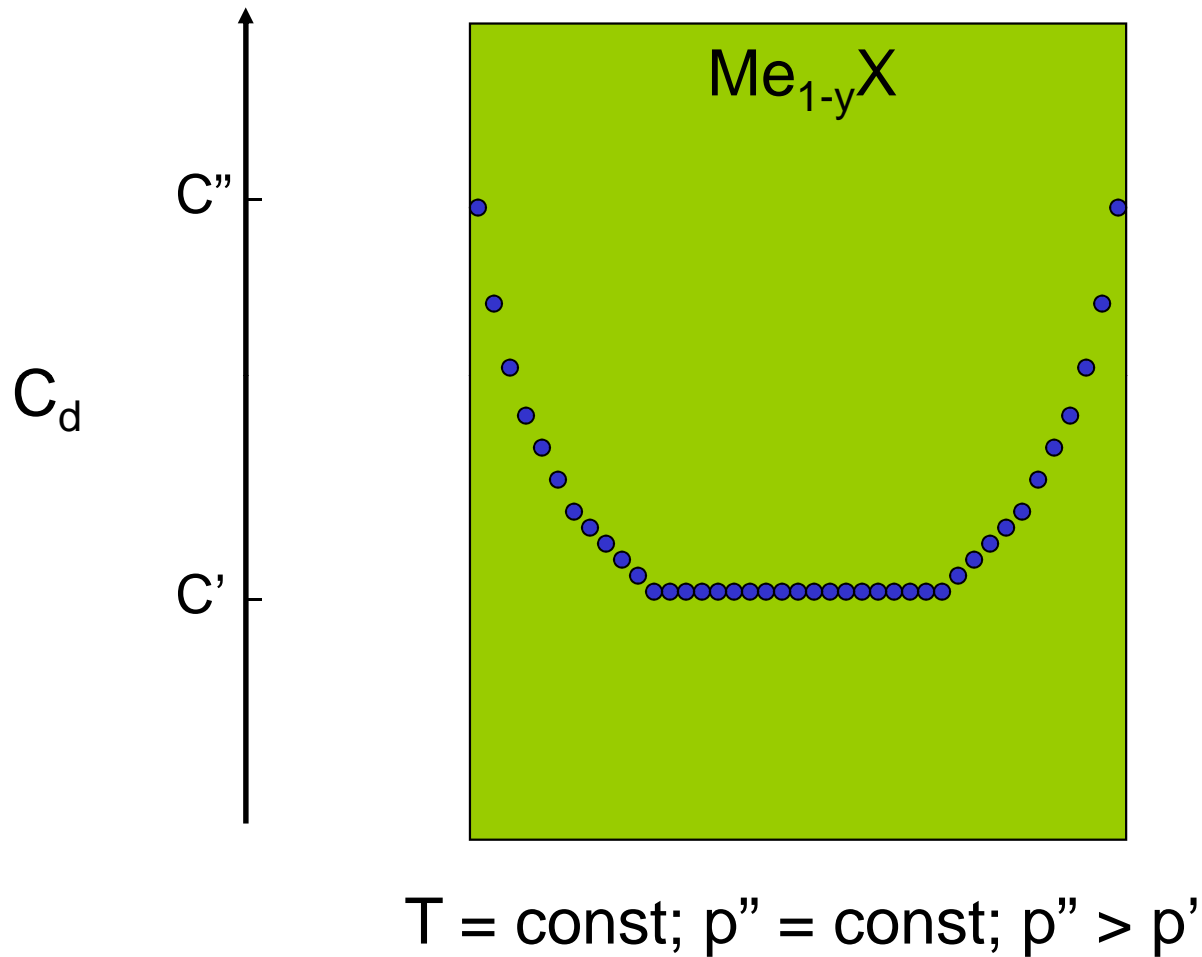


# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

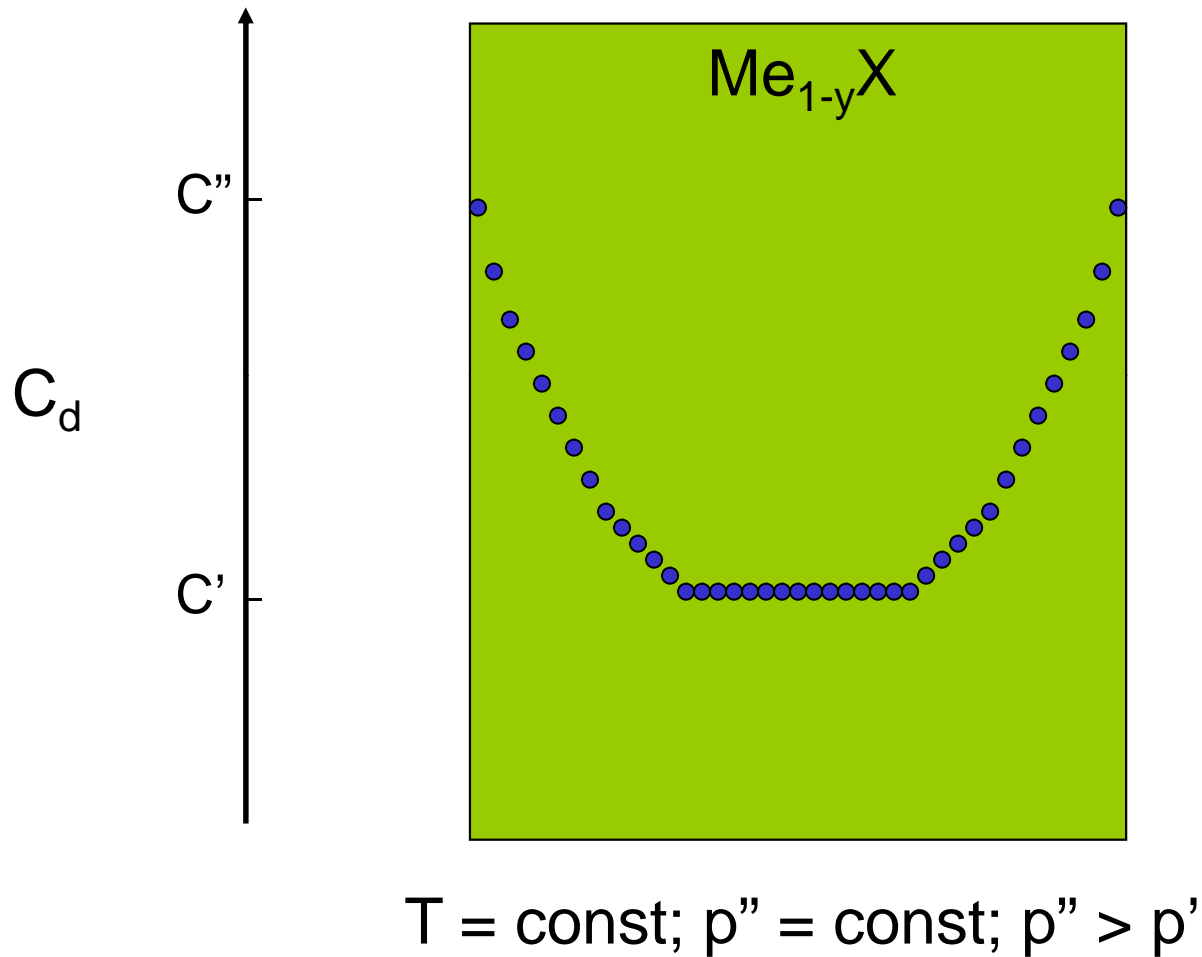




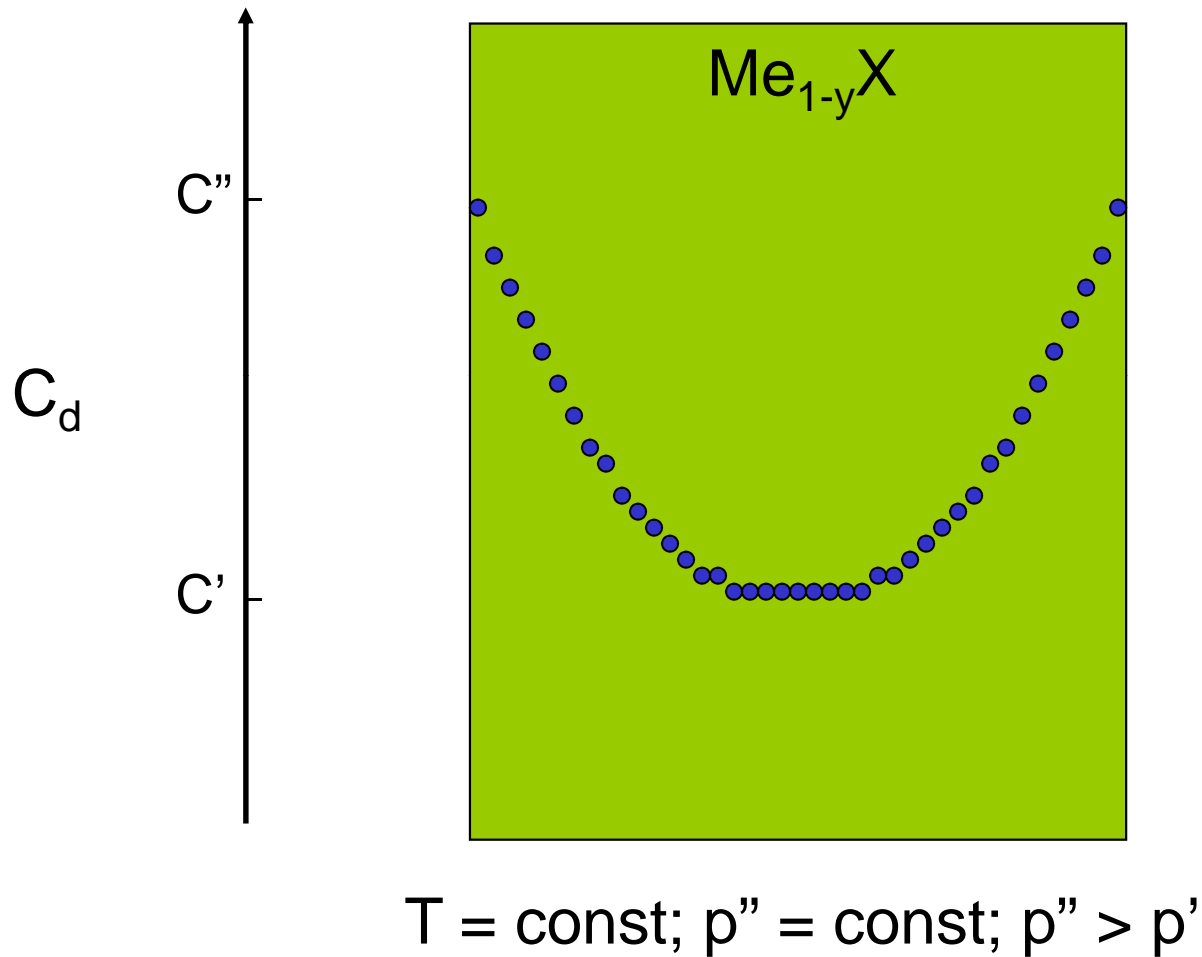
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



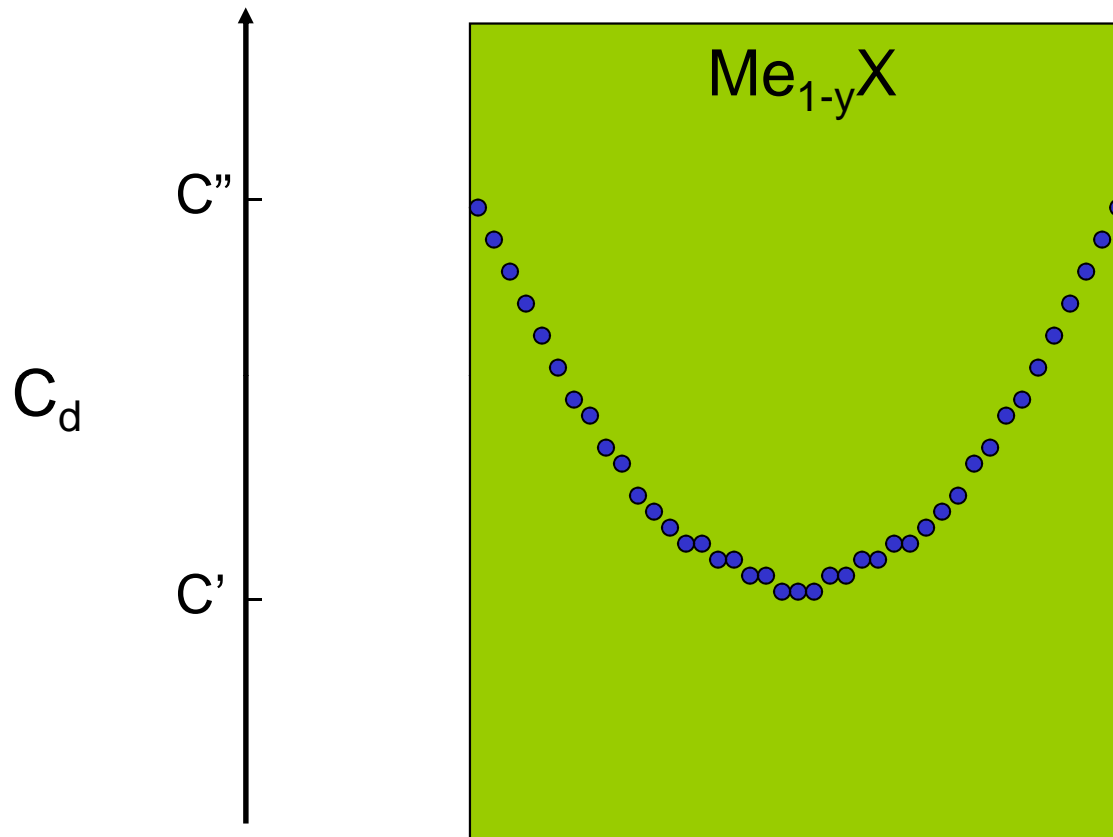
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

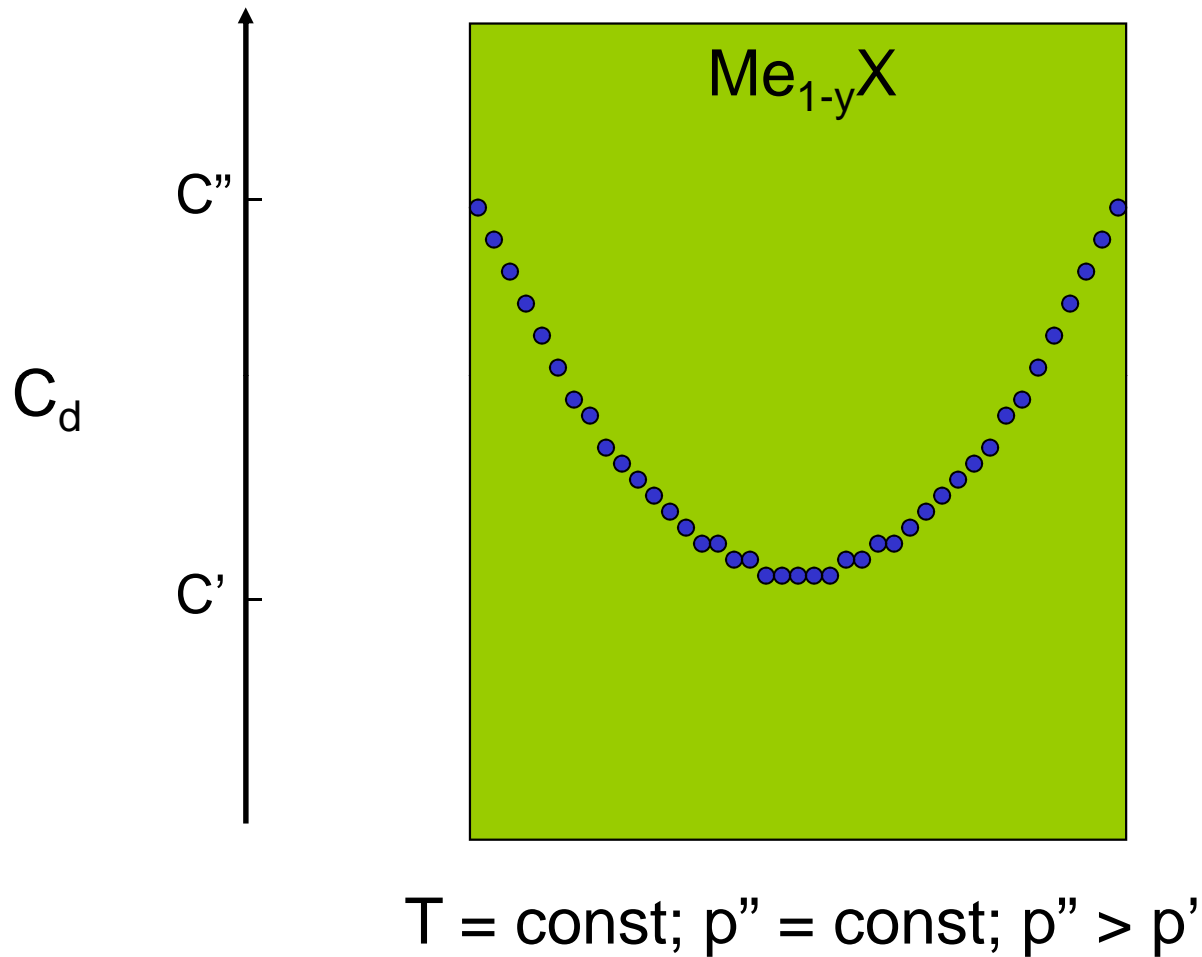


# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

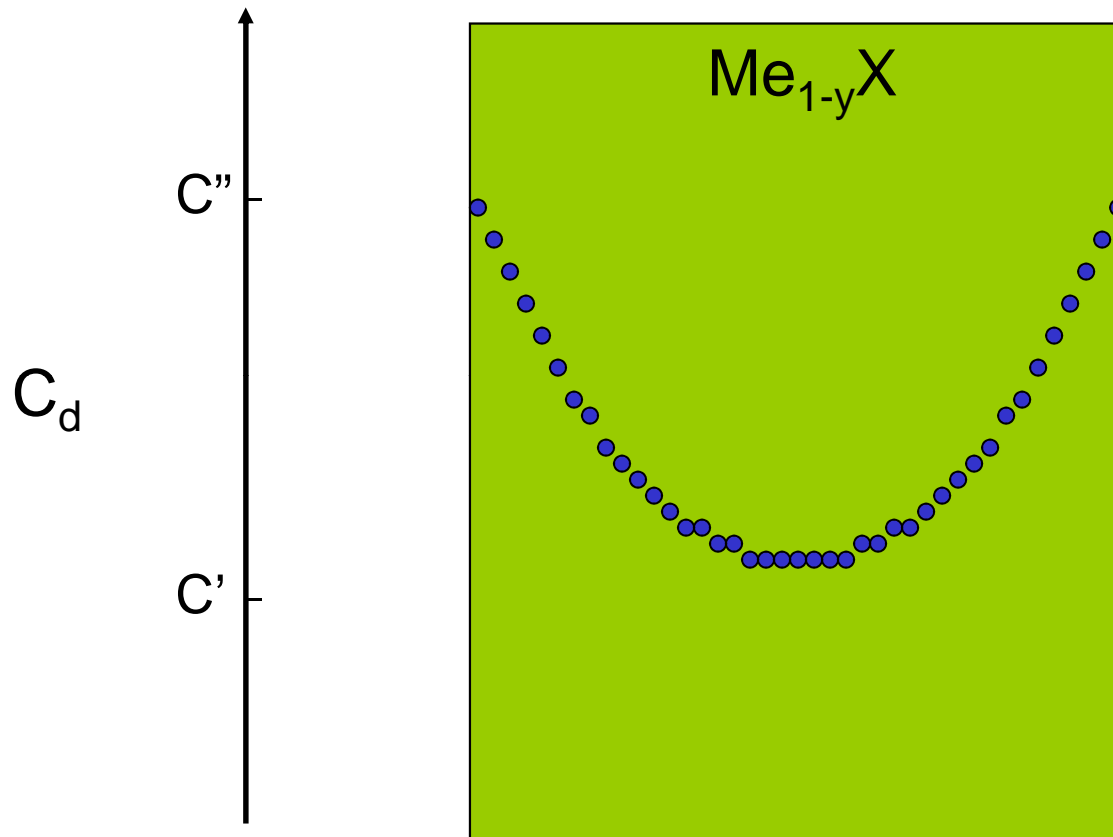


$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

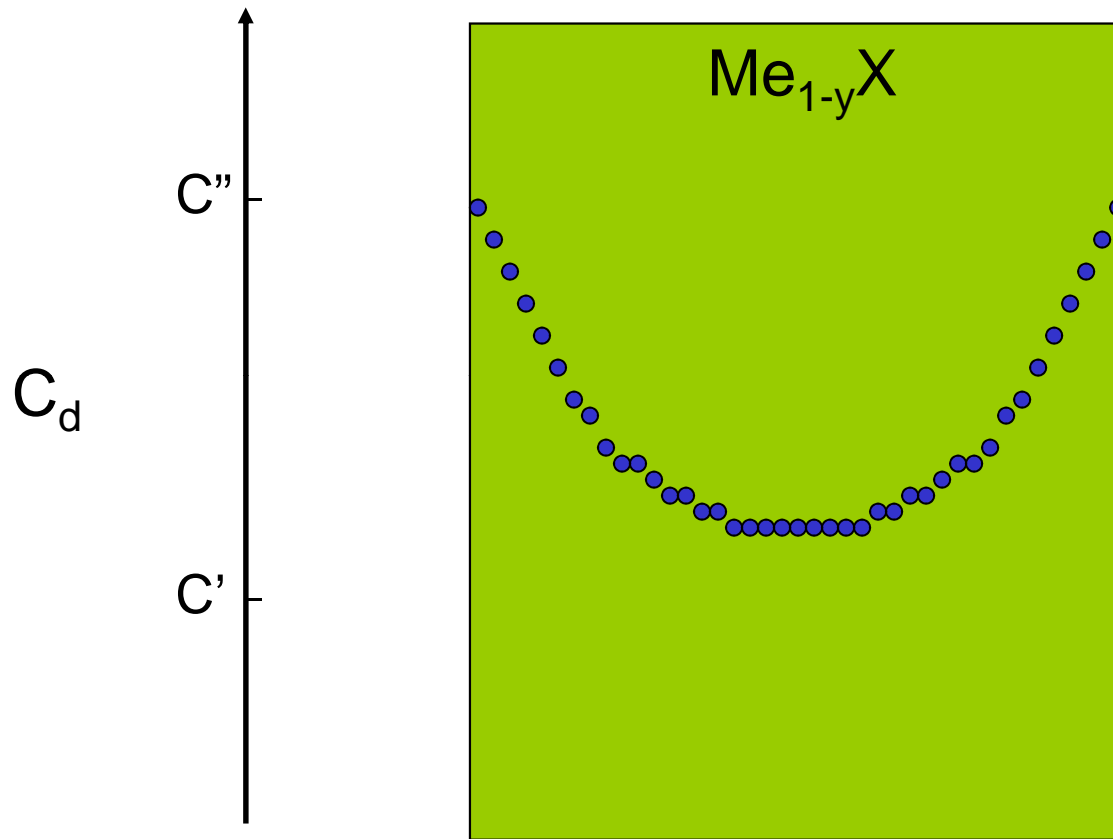


# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



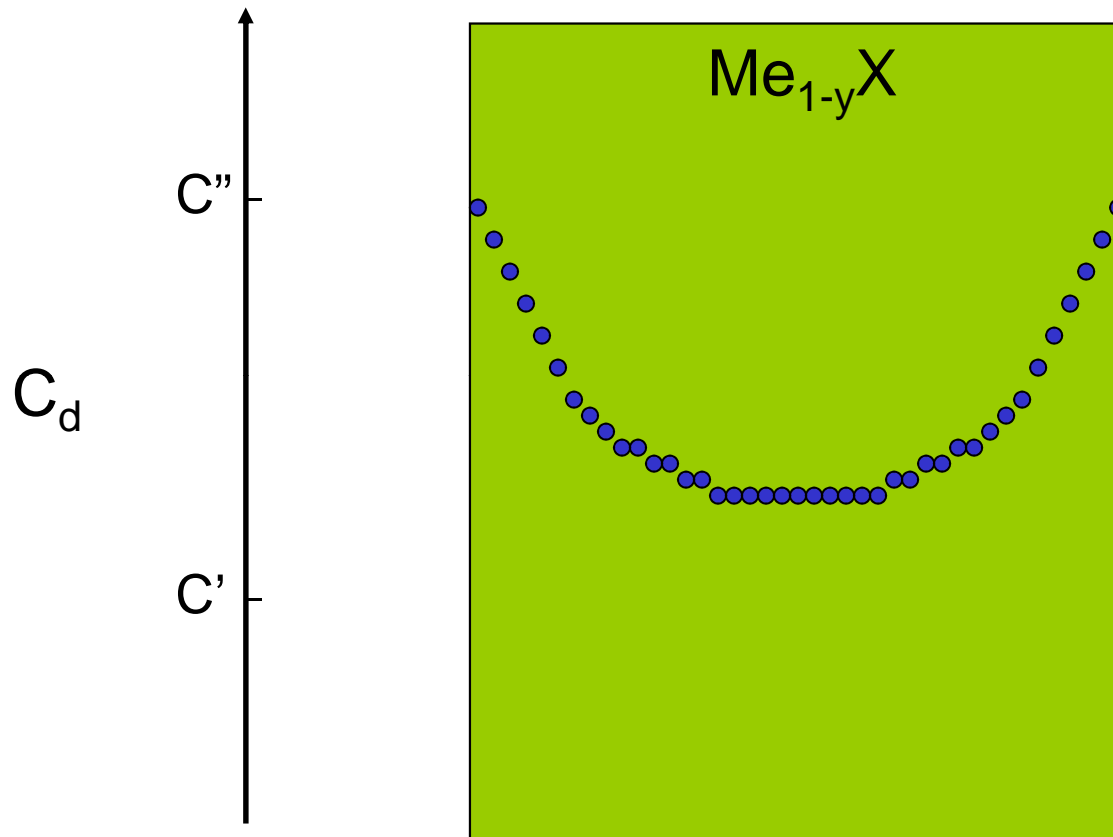
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

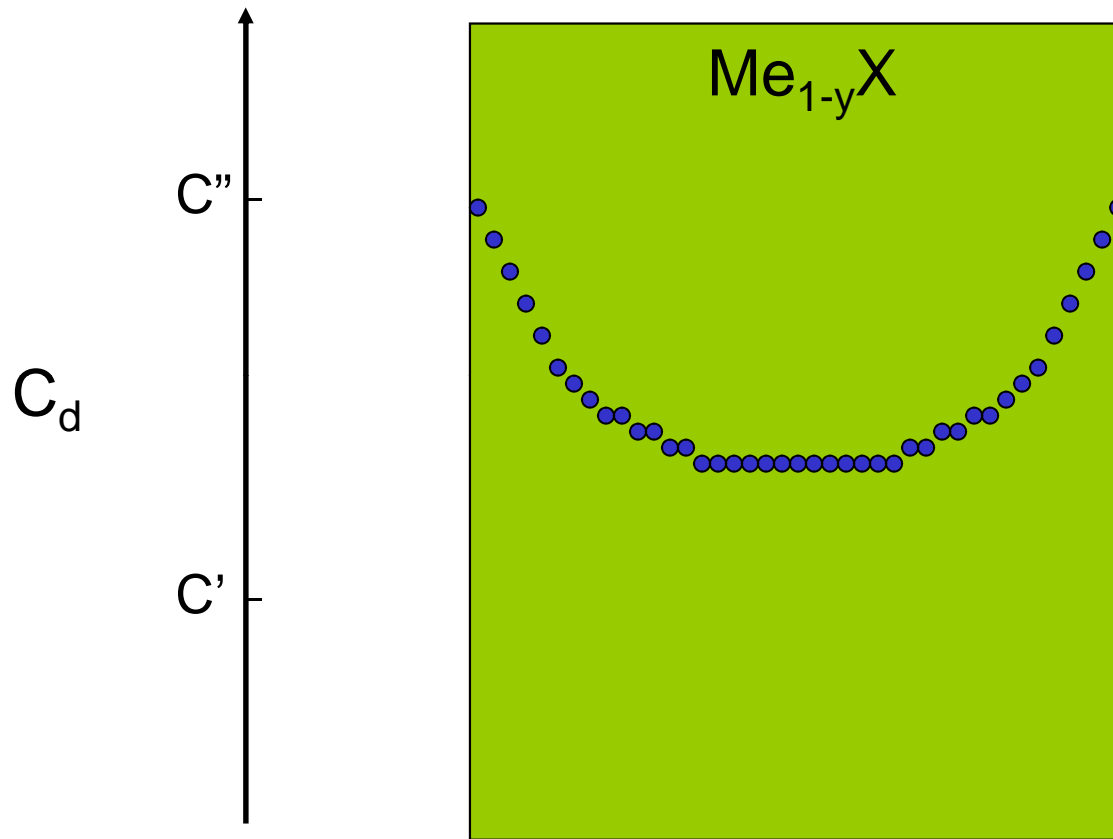
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

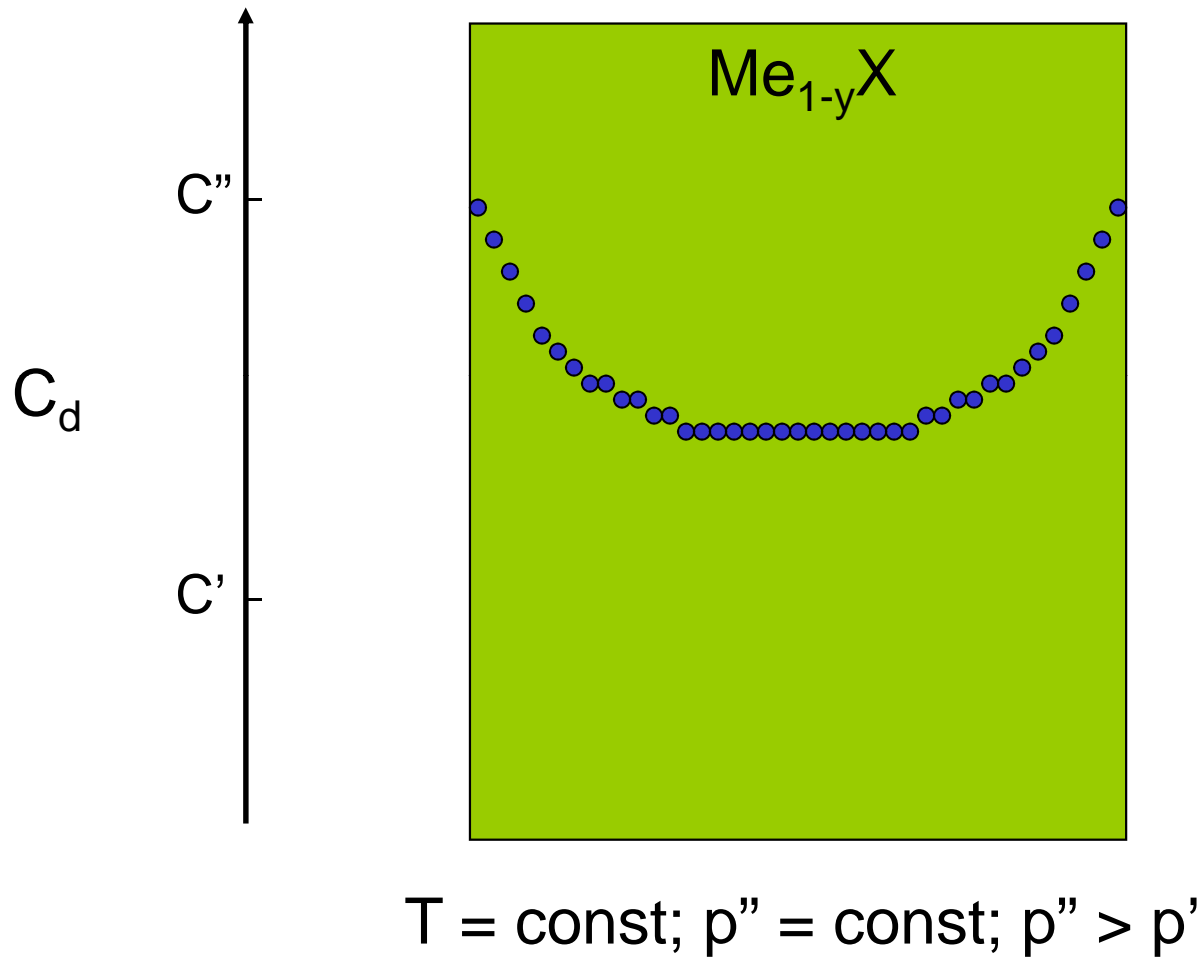


# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

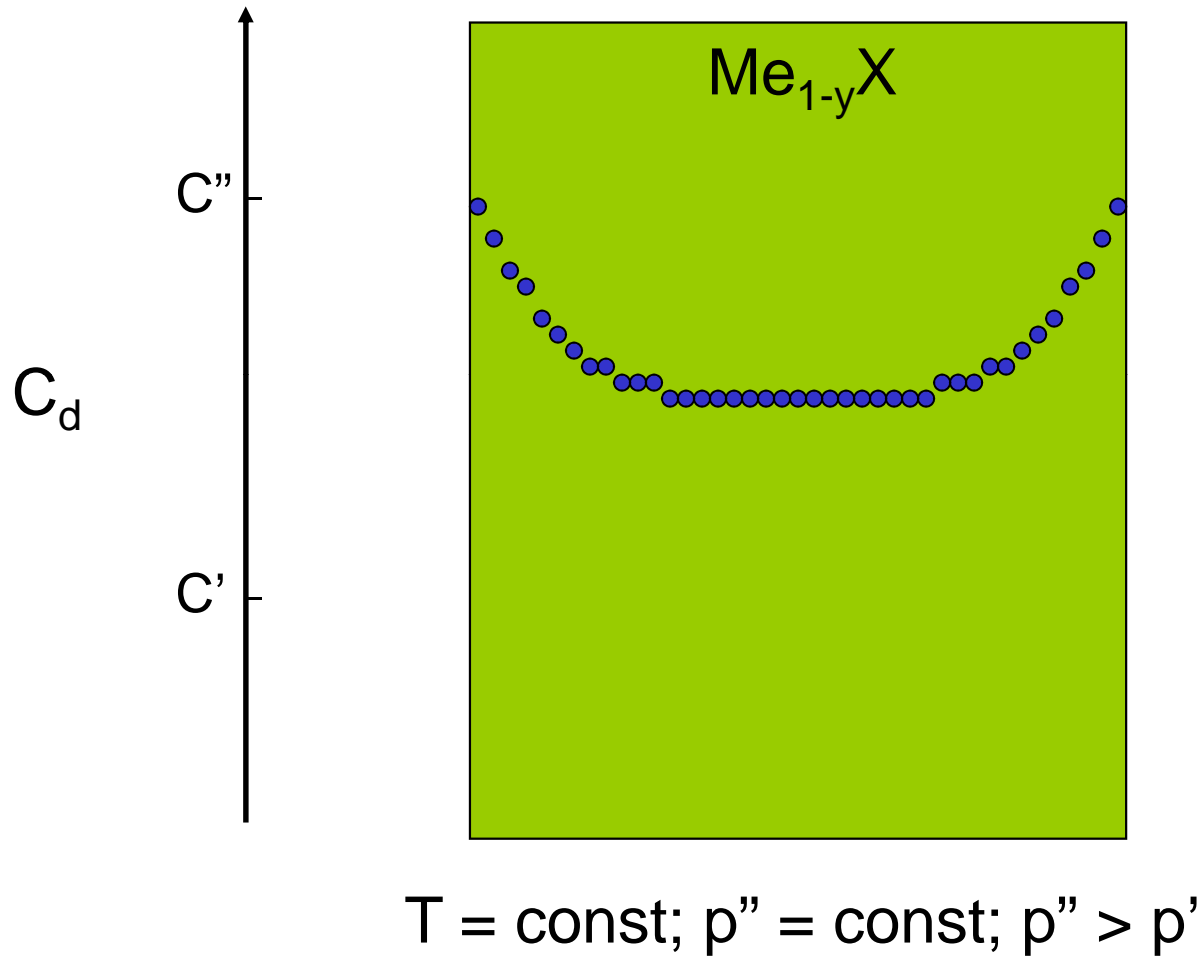


$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

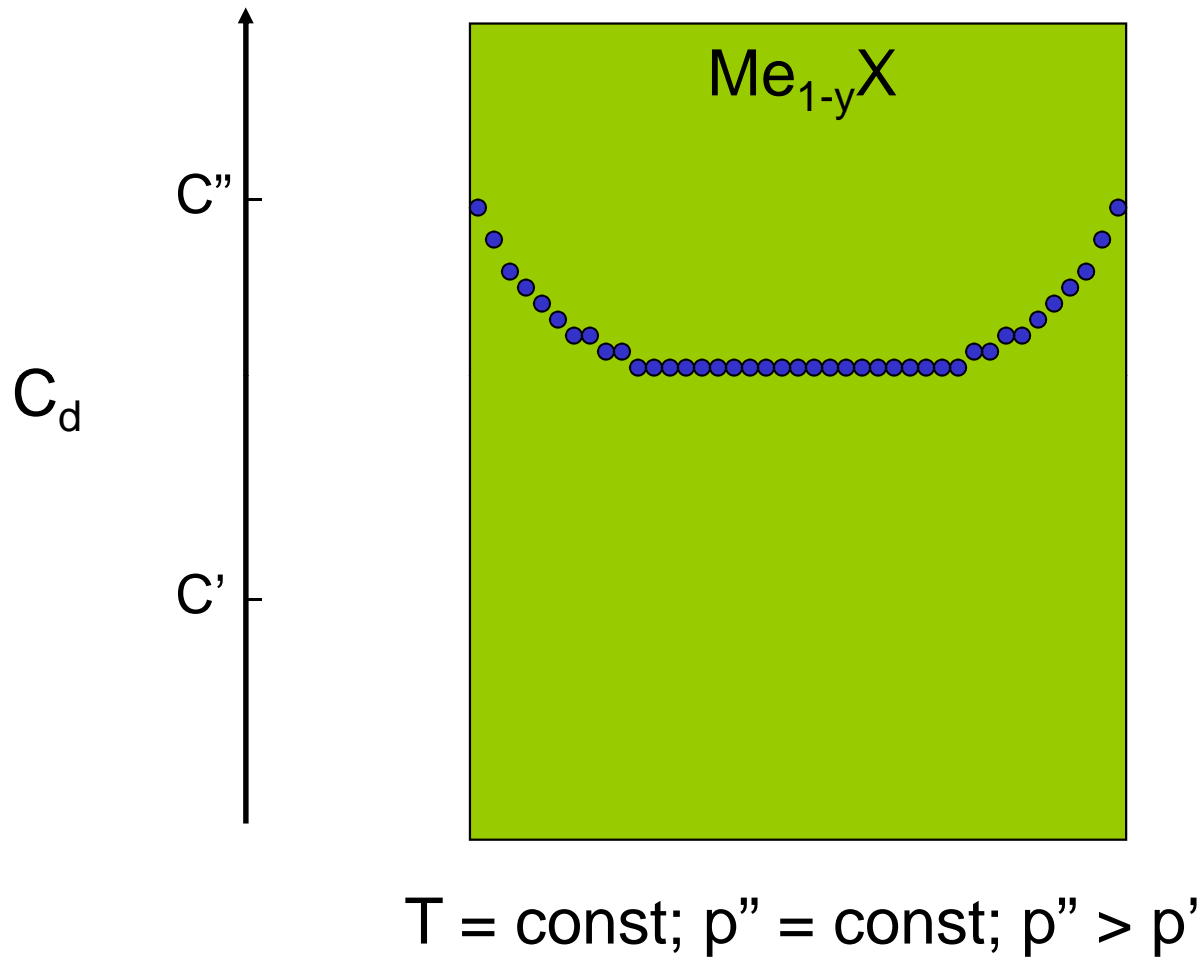
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



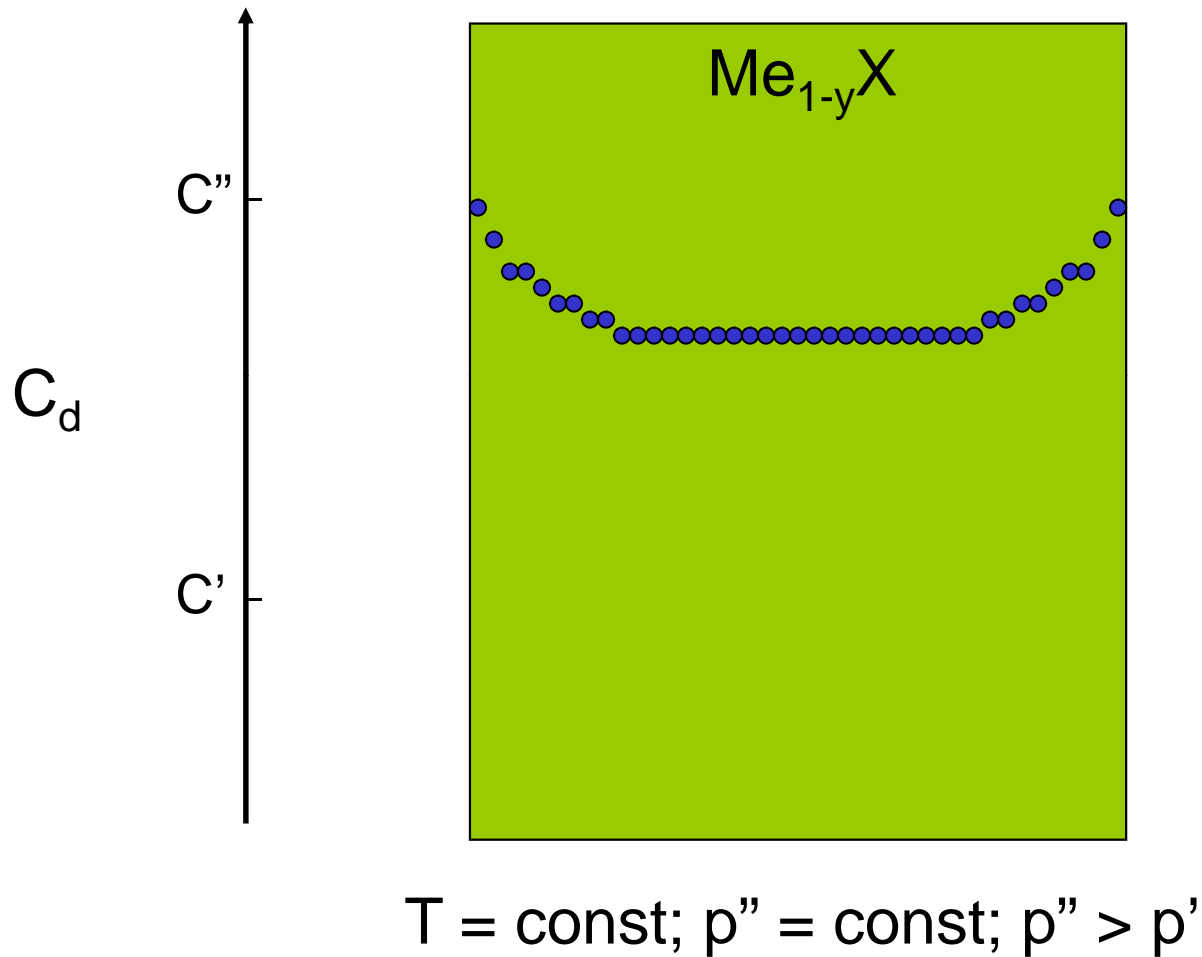
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



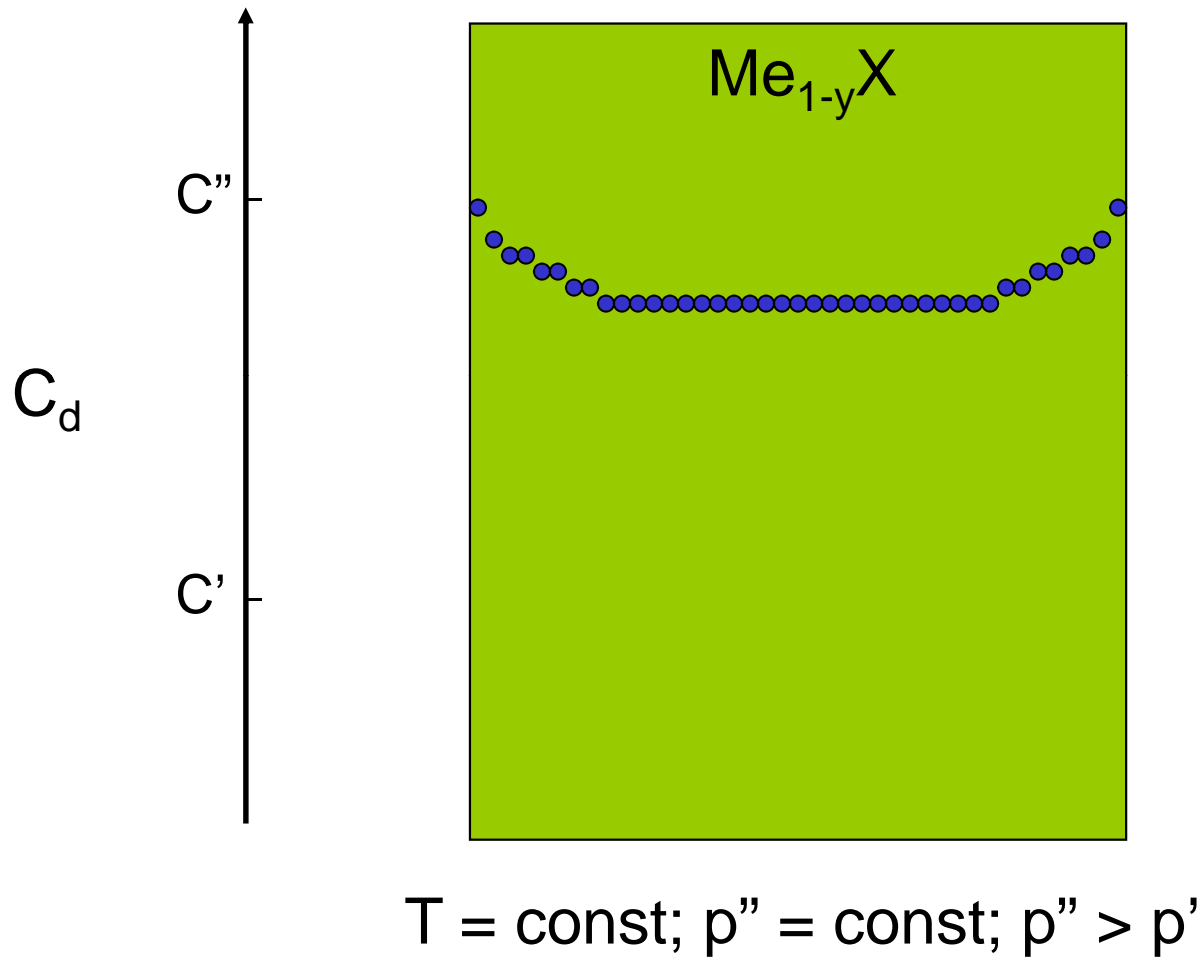
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



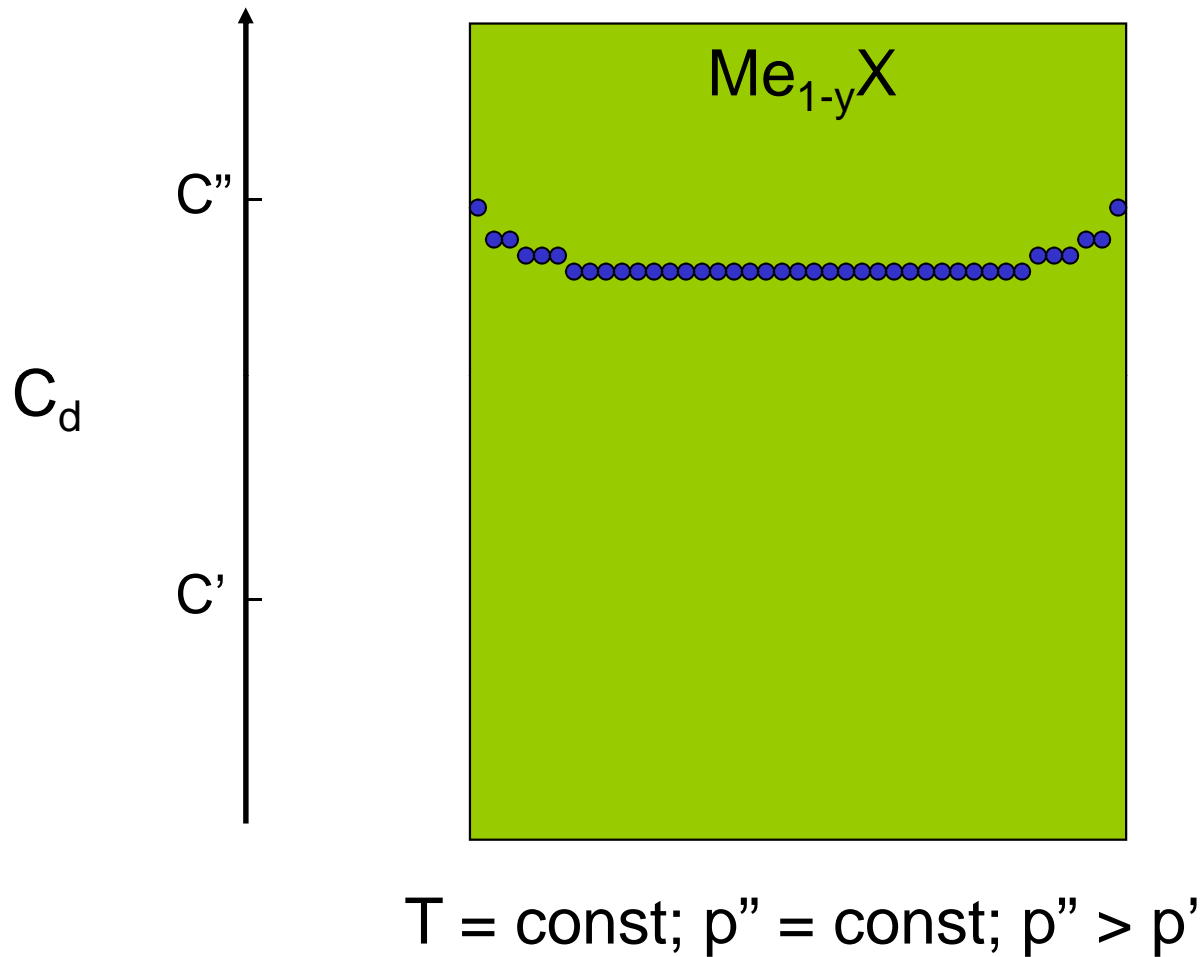
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



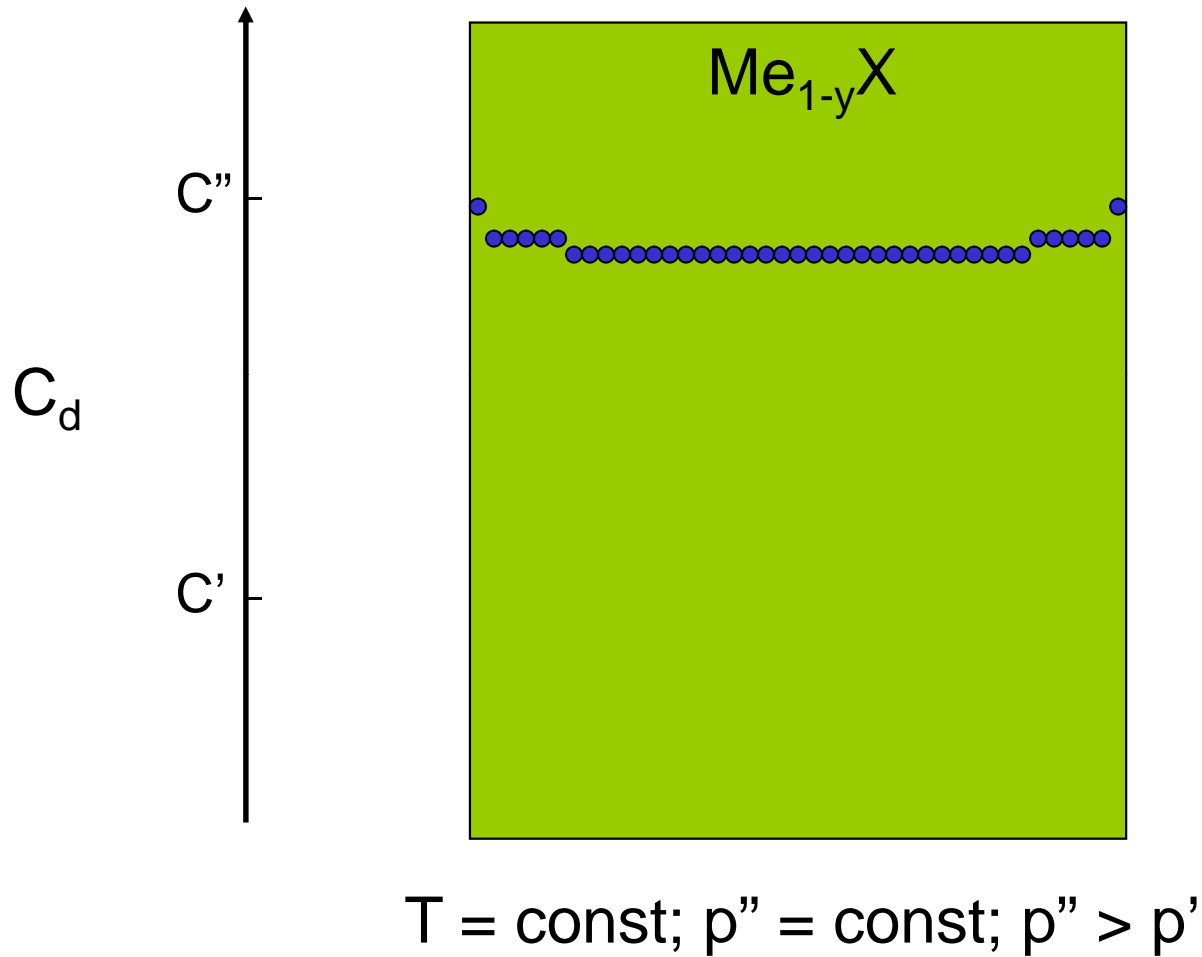
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

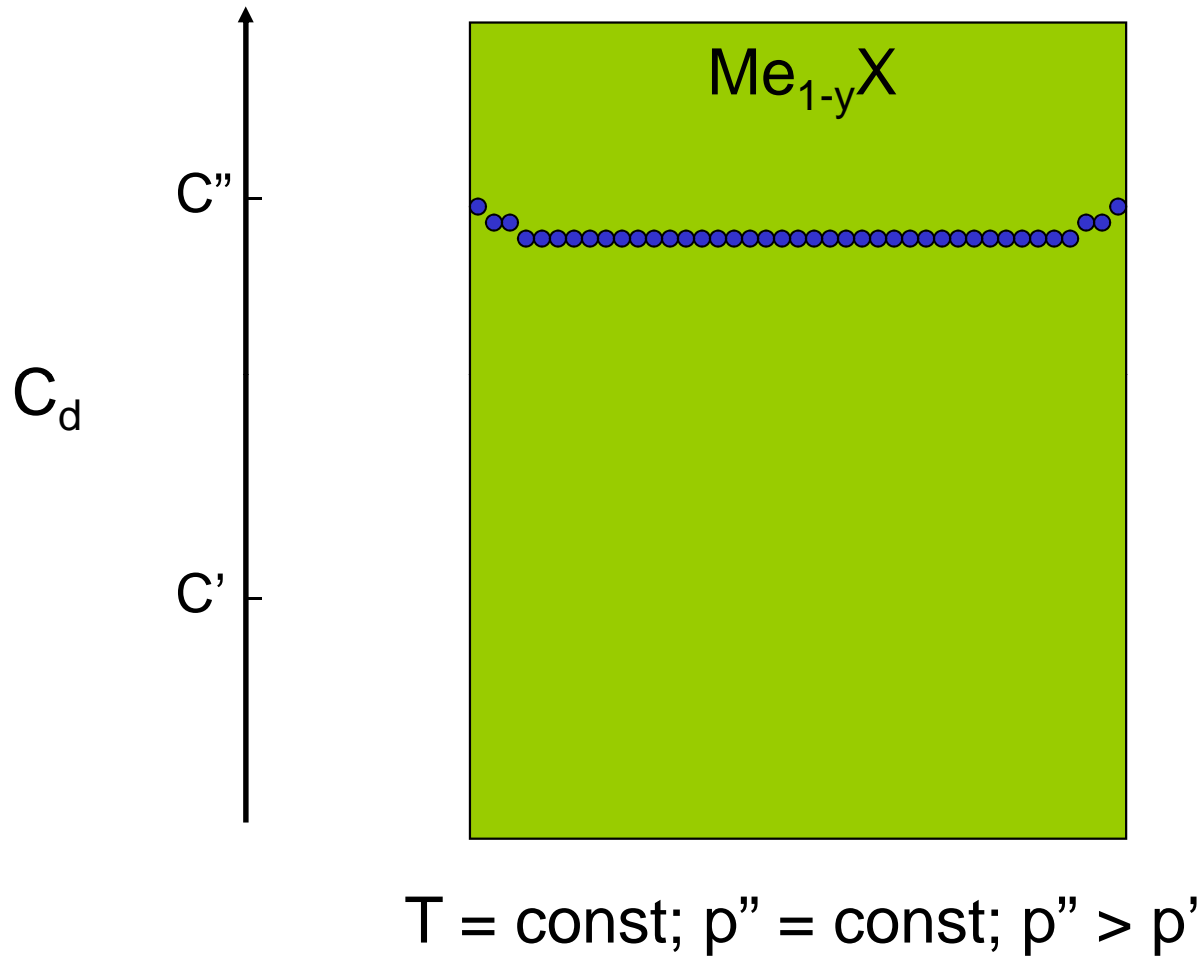


# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

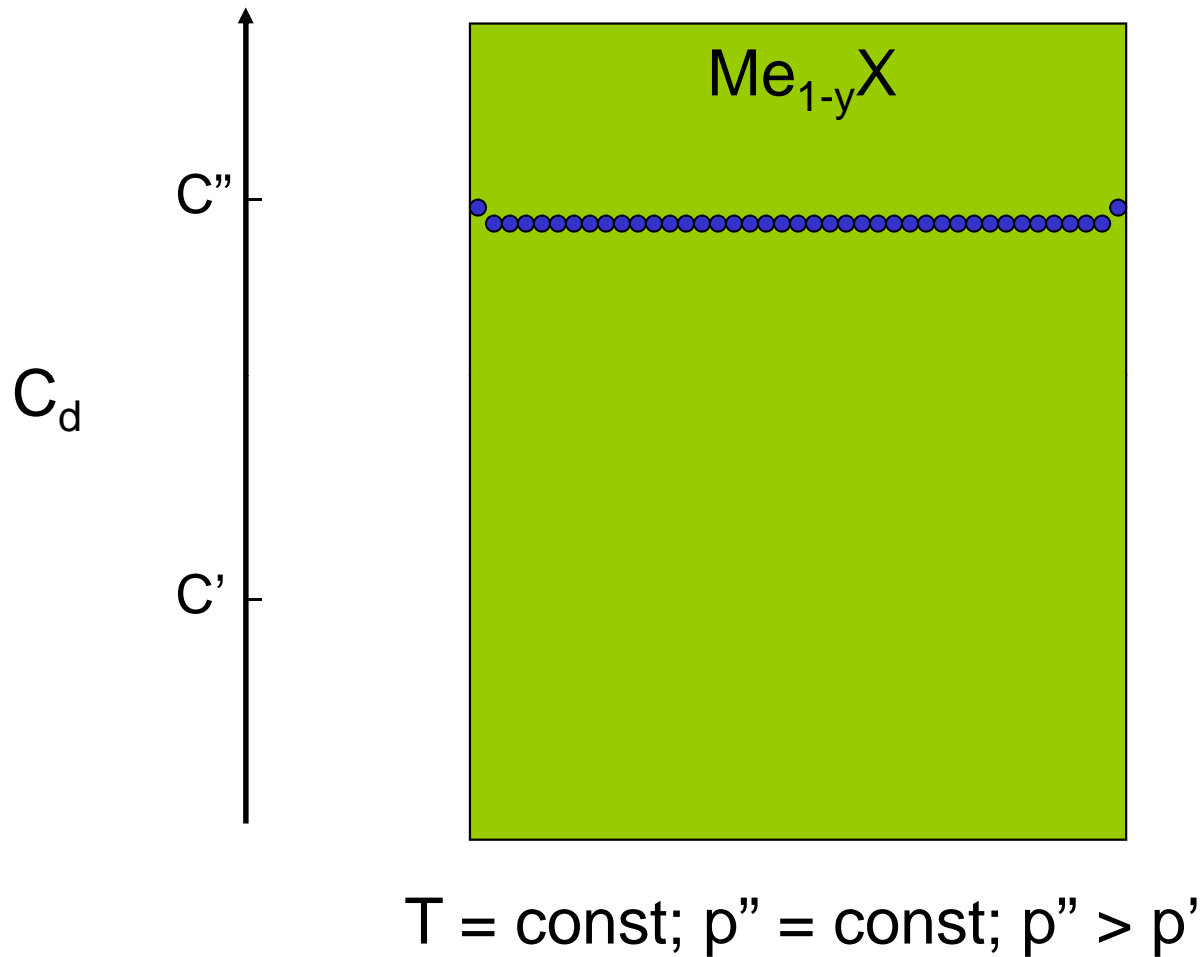




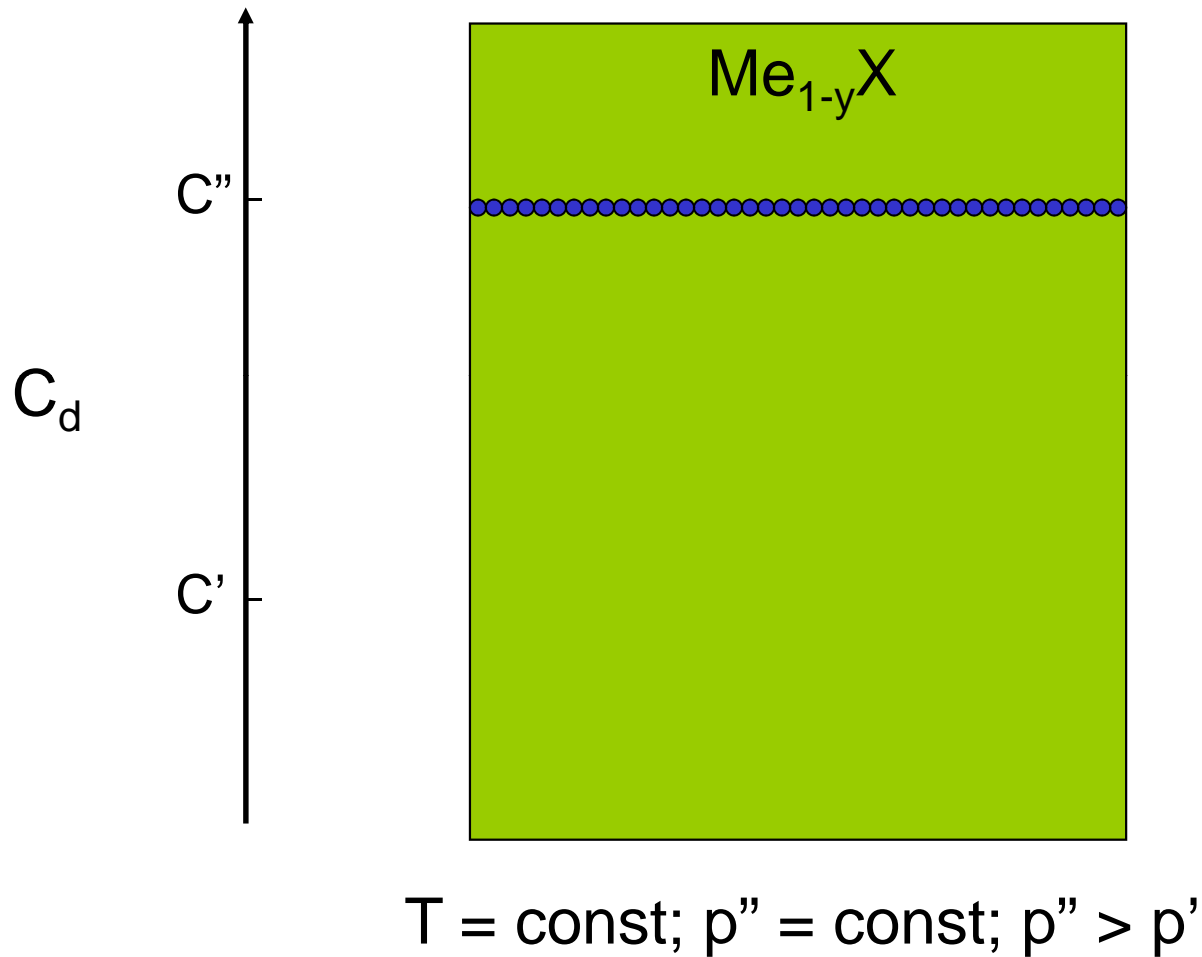
# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



# Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$



## METODA REEKWILIBRACJI

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_k} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D} t}{4a^2}\right)$$

$\tilde{D} t/a^2 > 0,2$ :

$$1 - \frac{\Delta m_t}{\Delta m_k} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\tilde{D} \pi^2 t}{4a^2}\right)$$

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta m_t}{\Delta m_k}\right) = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\tilde{D} \pi^2 t}{4a^2}$$

**gdzie:**

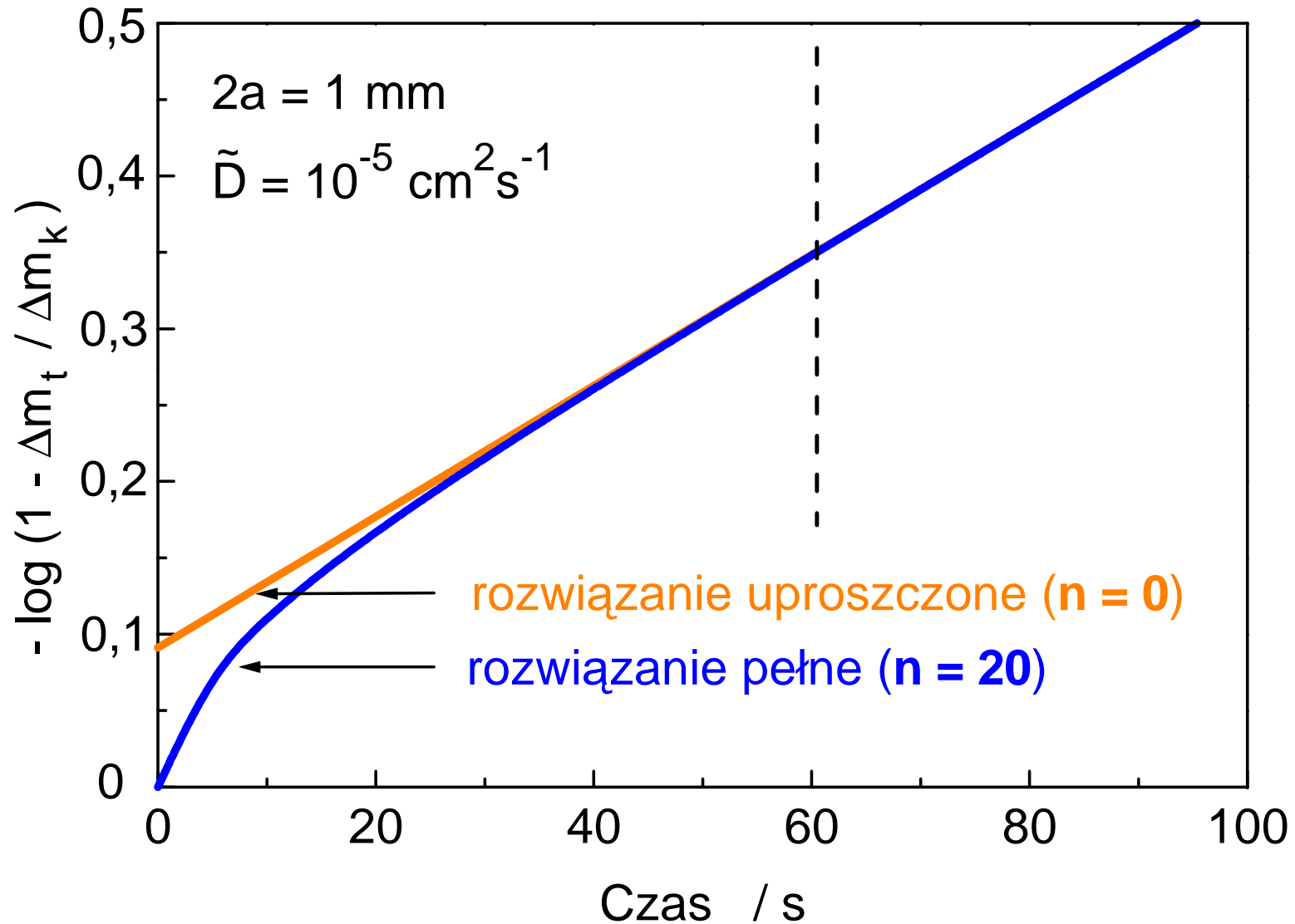
$\Delta m_t$  – zmiana masy próbki po czasie  $t$

$\Delta m_k$  – całkowita zmiana masy próbki

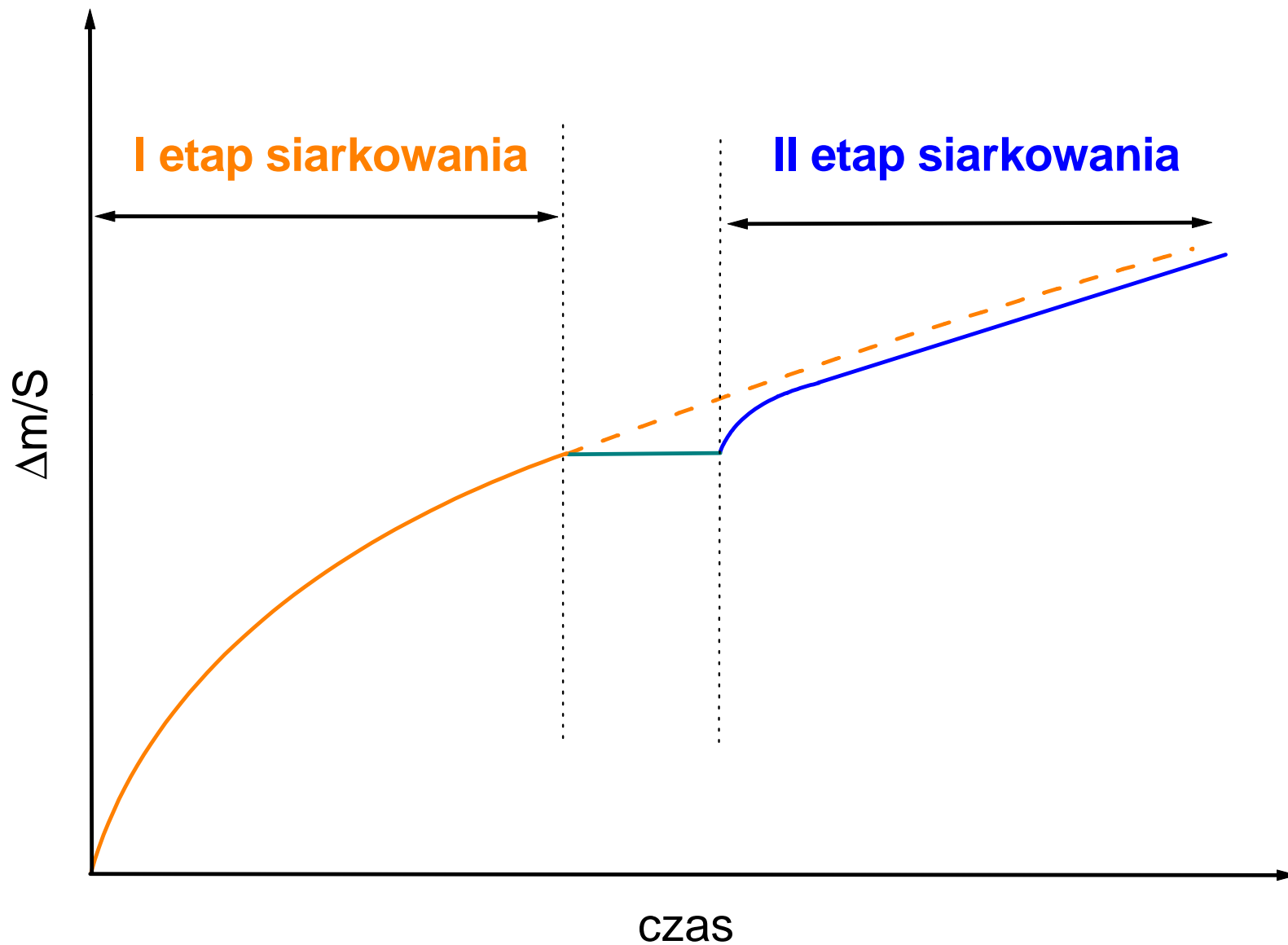
$a$  – połowa grubości próbki

$\tilde{D}$  – współczynnik dyfuzji chemicznej.

# Teoretyczny przebieg reekwilibracji



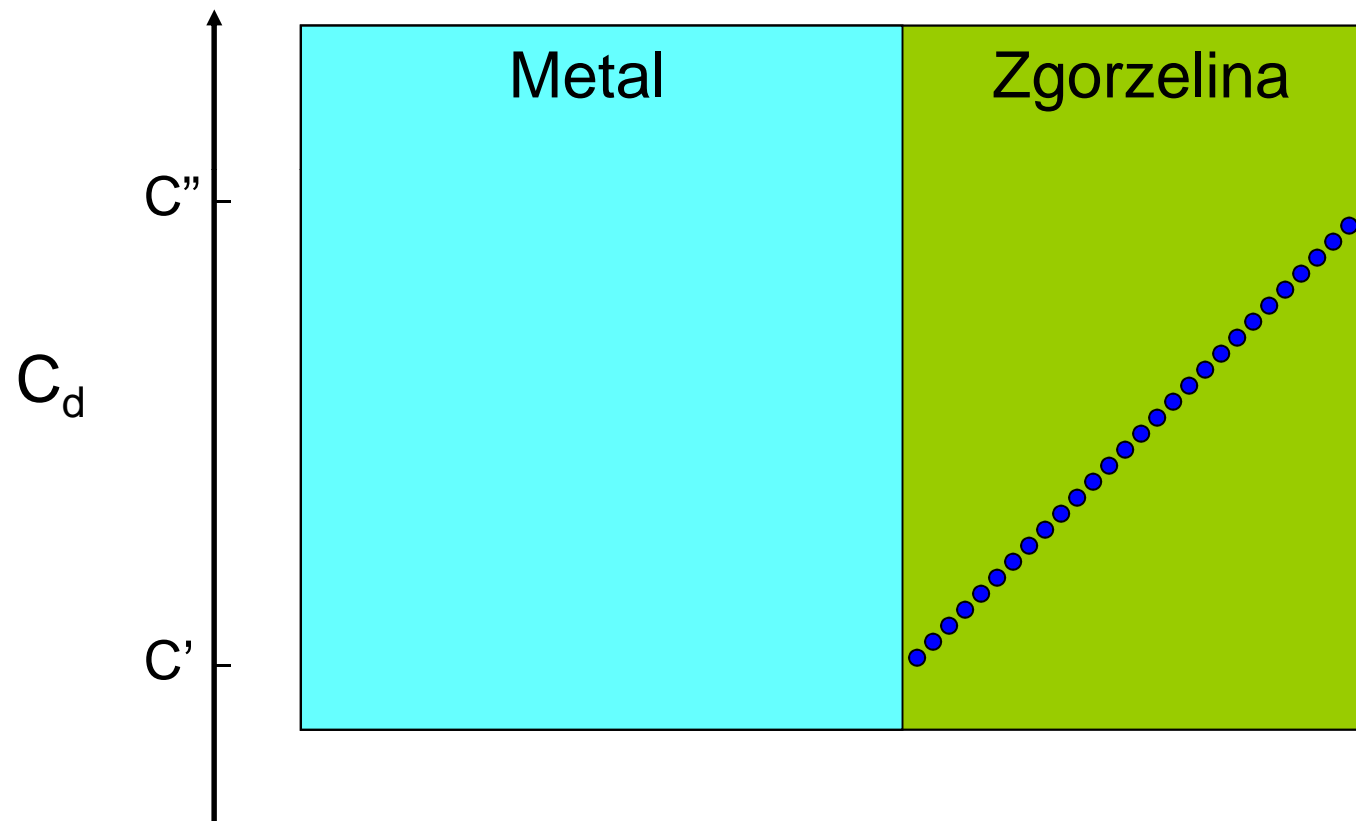
# Metoda dwuetapowego utleniania (Rosenburga)



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

I etap siarkowania

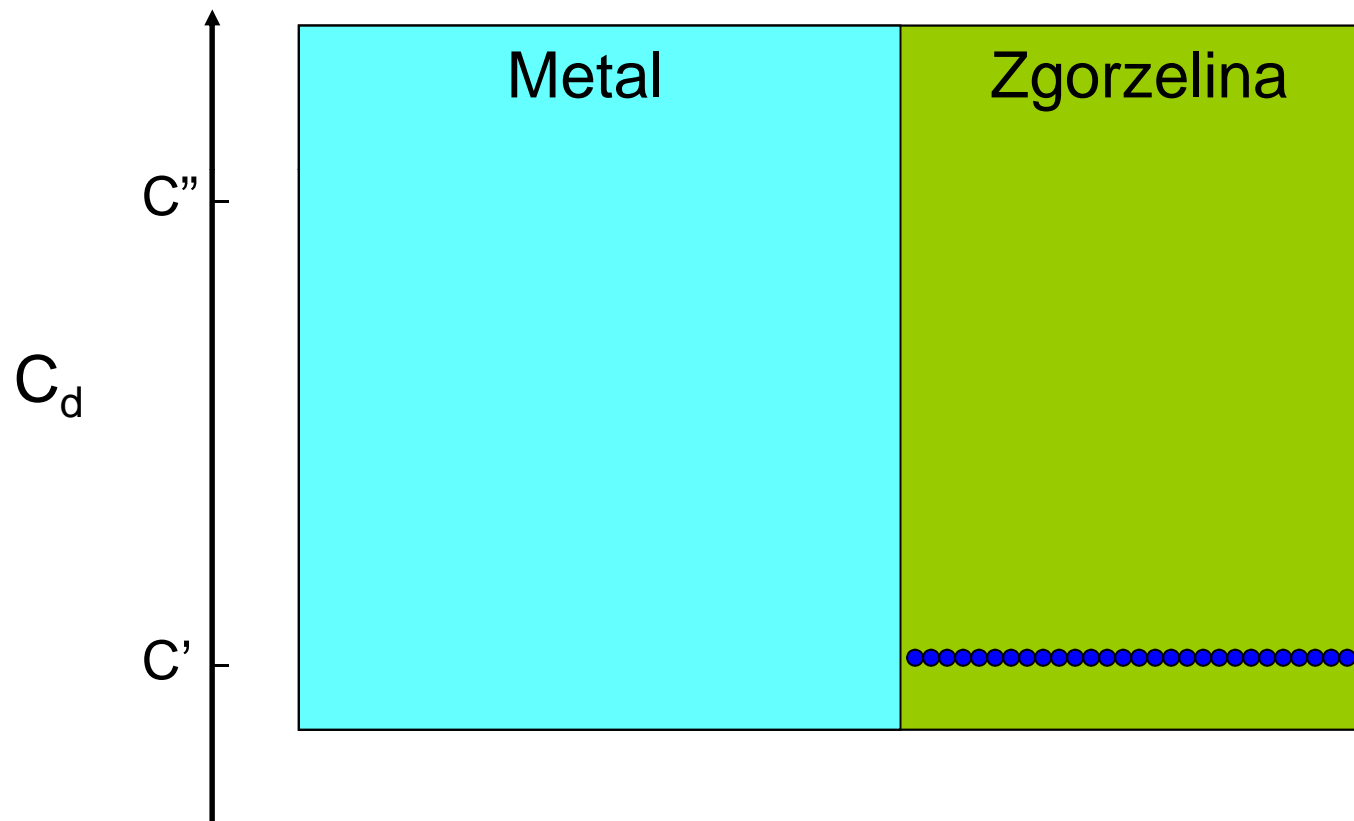
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

Stan równowagi termodynamicznej

$$T = \text{const}; p' = \text{const}$$

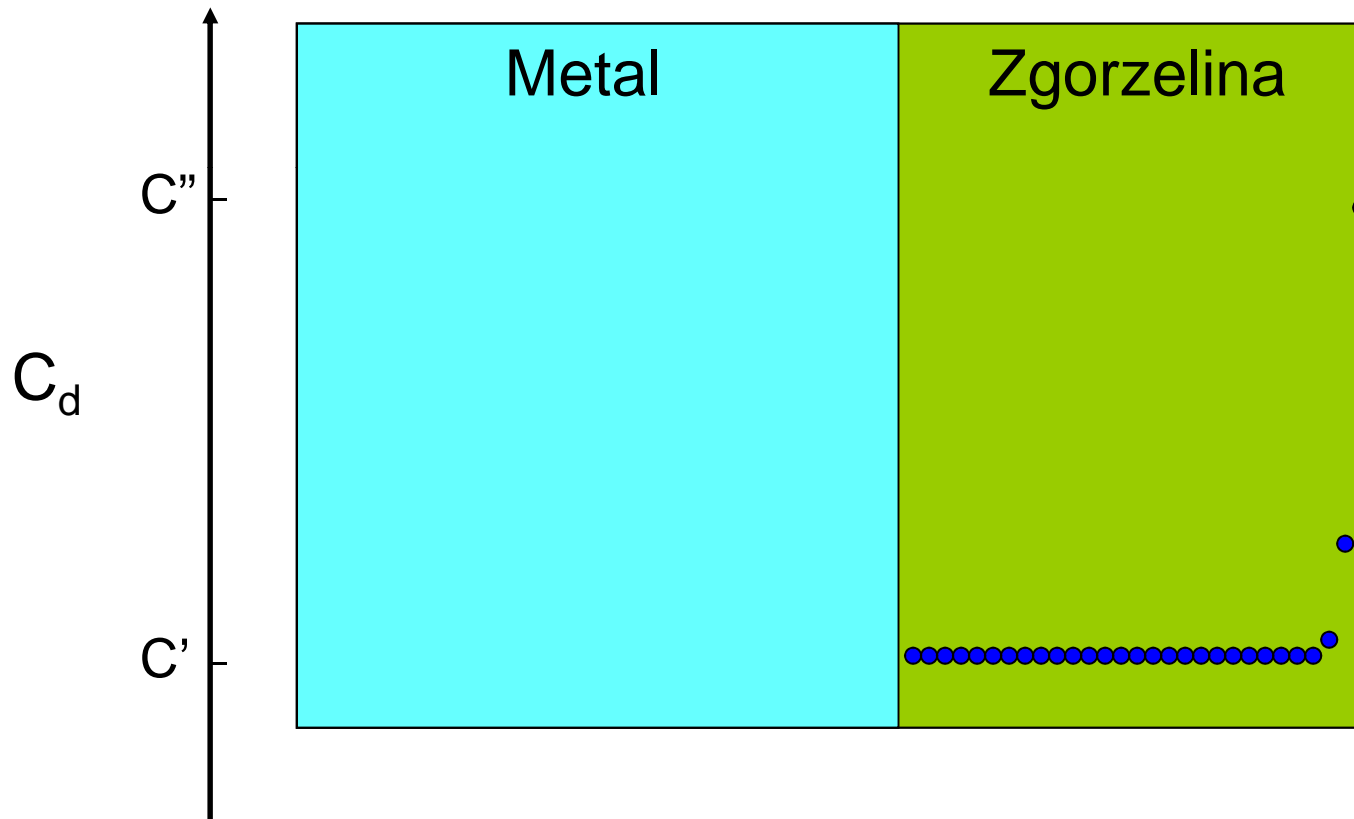




# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

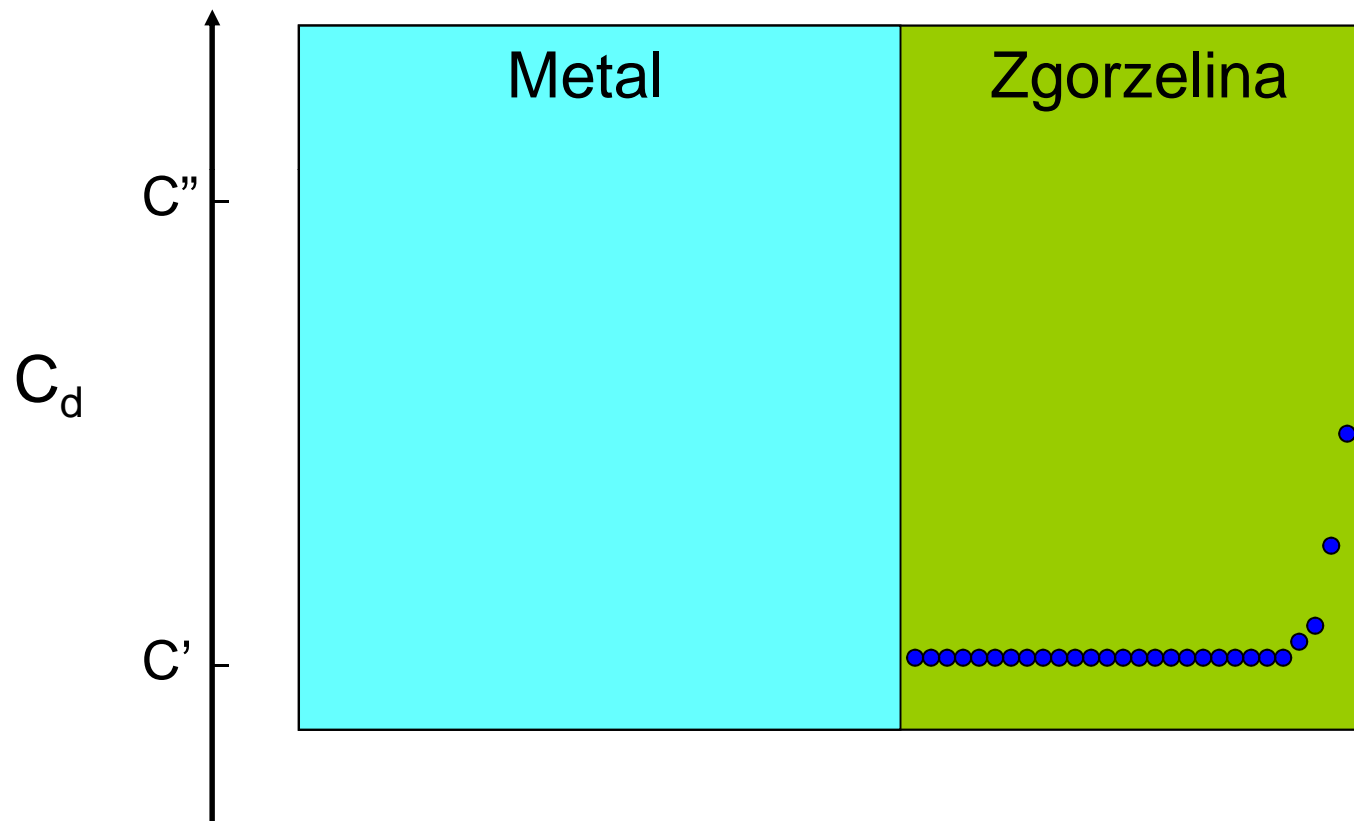
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

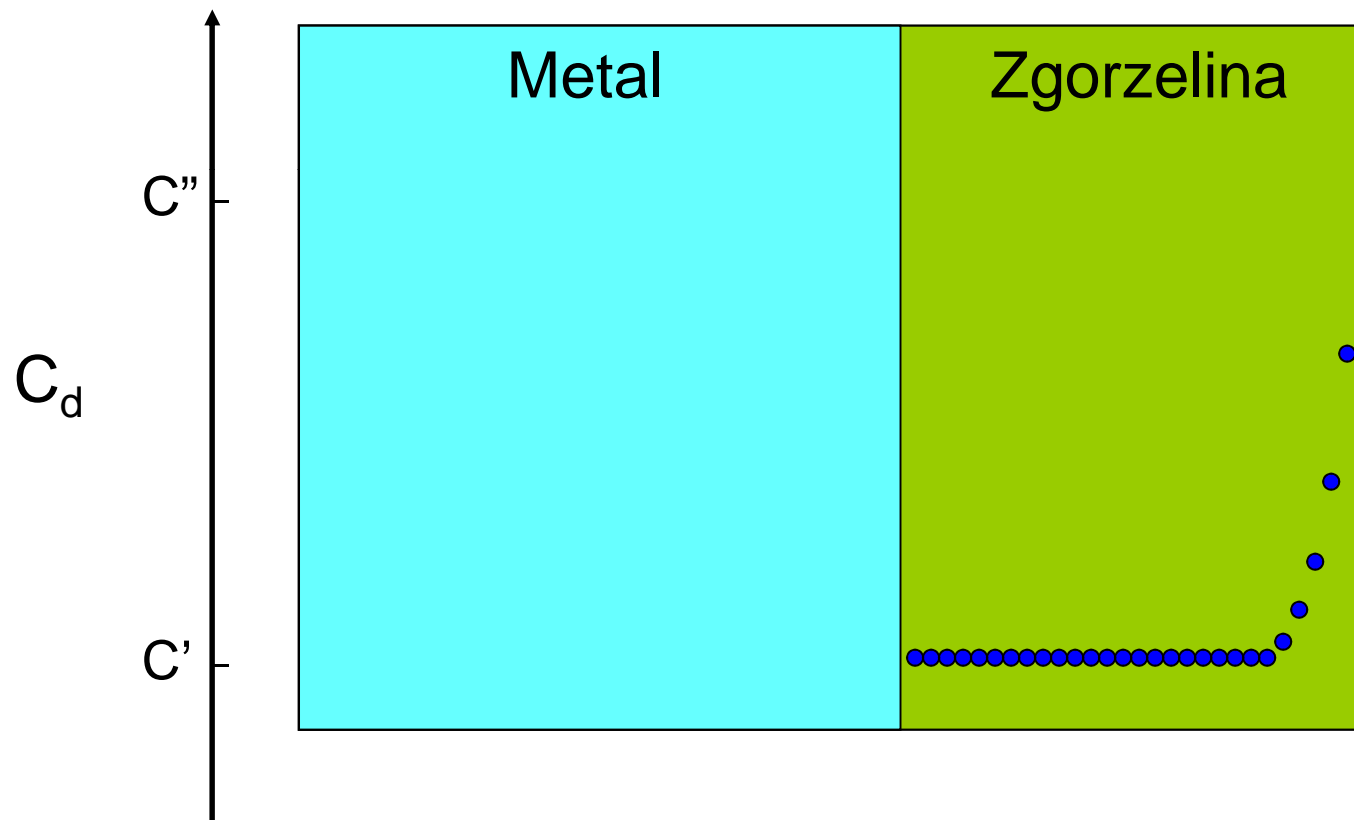
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

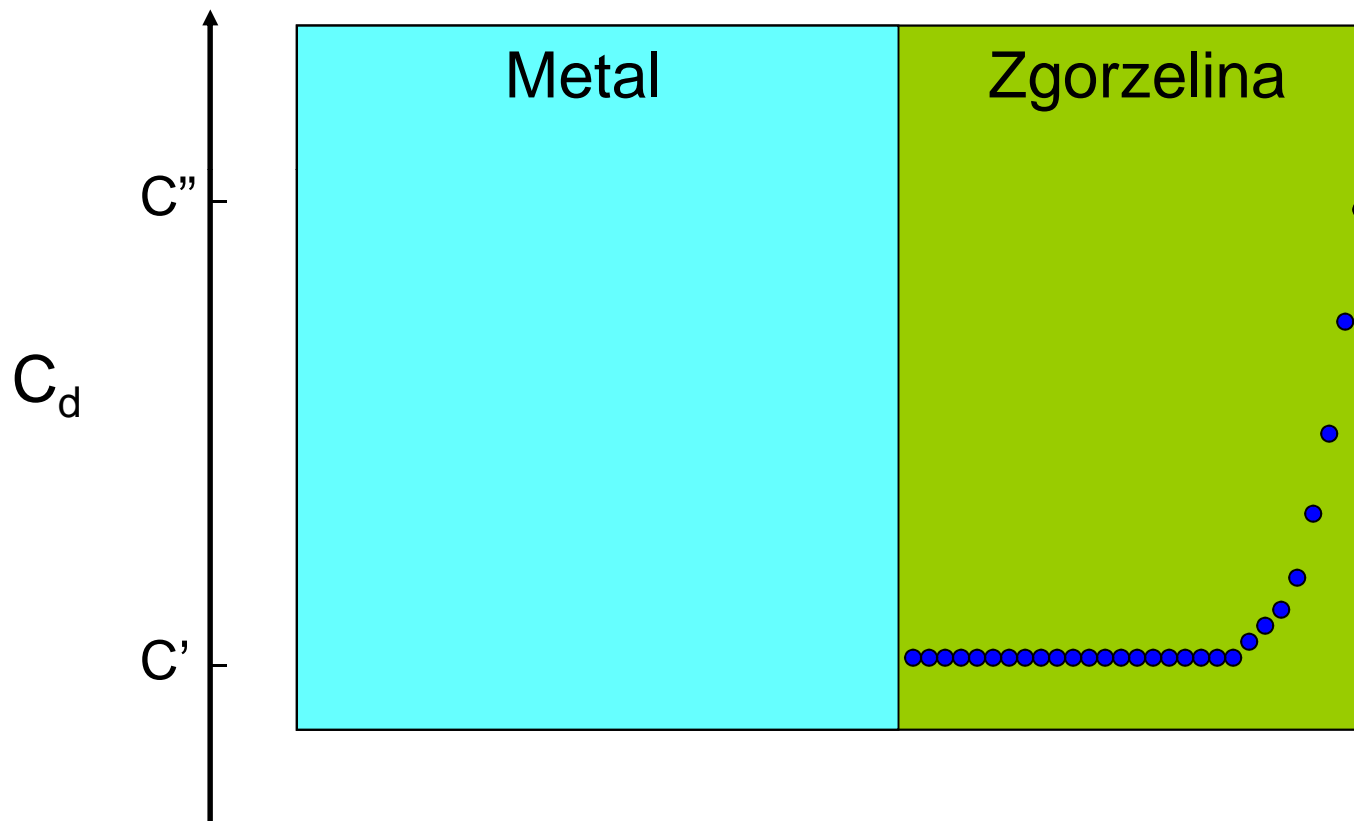
II etap siarkowania

$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

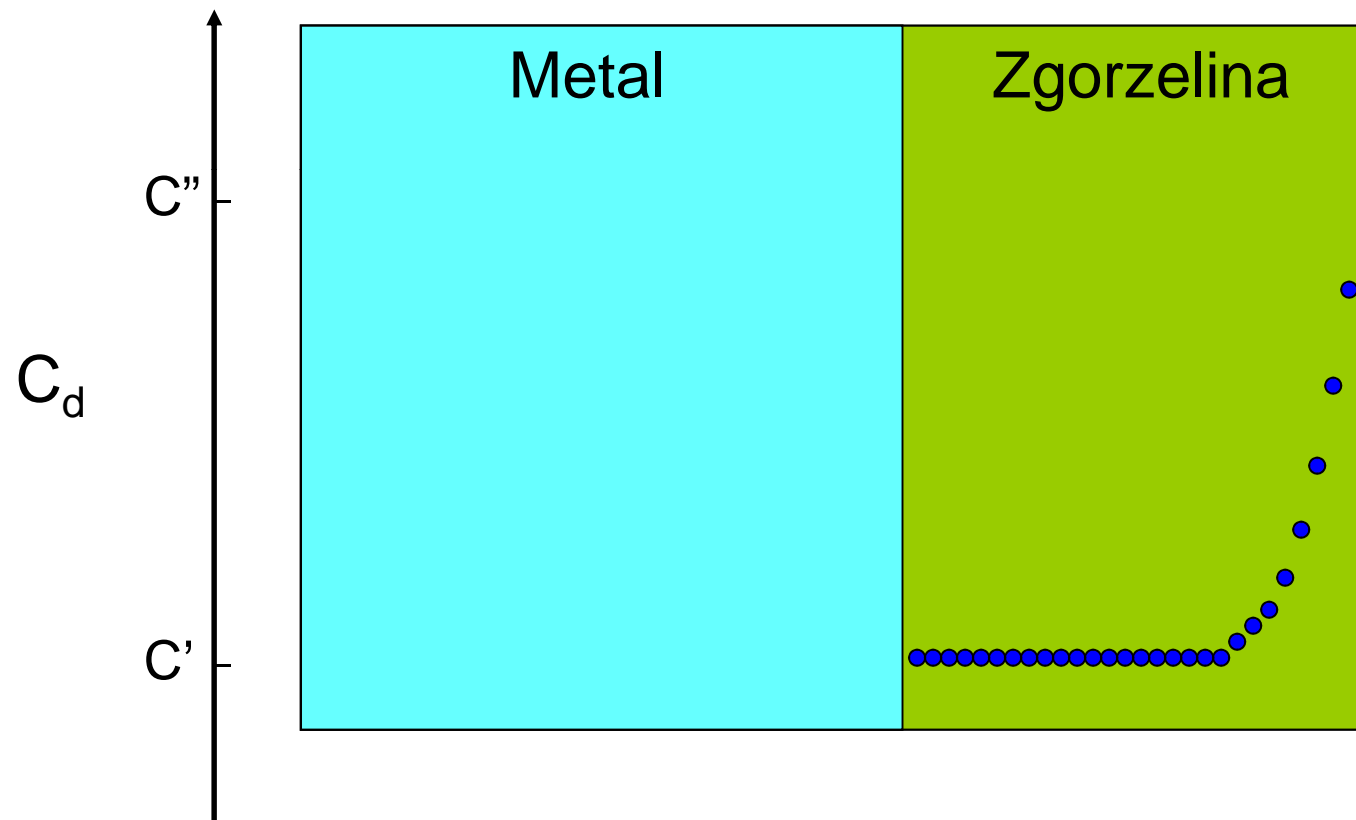
II etap siarkowania  
 $T = \text{const}; p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

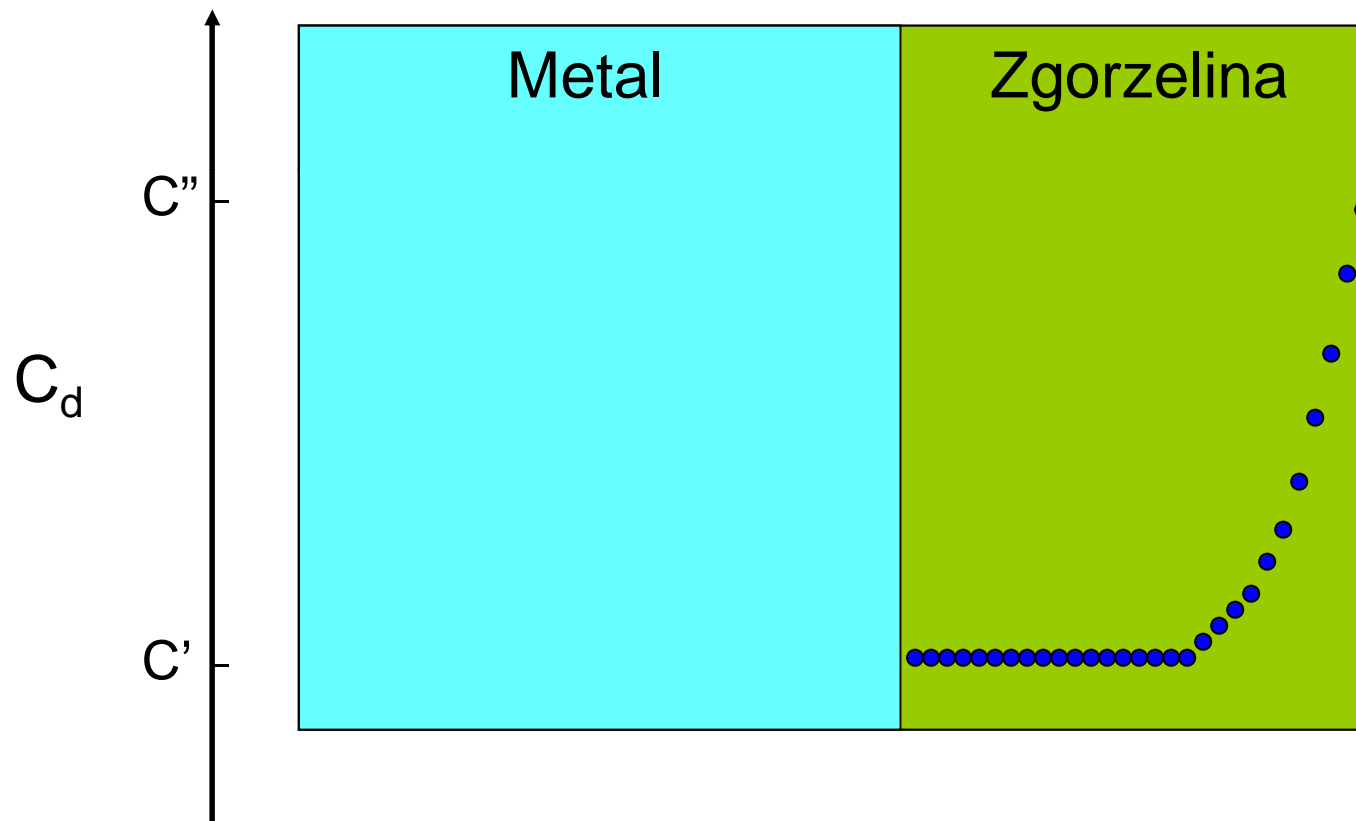
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

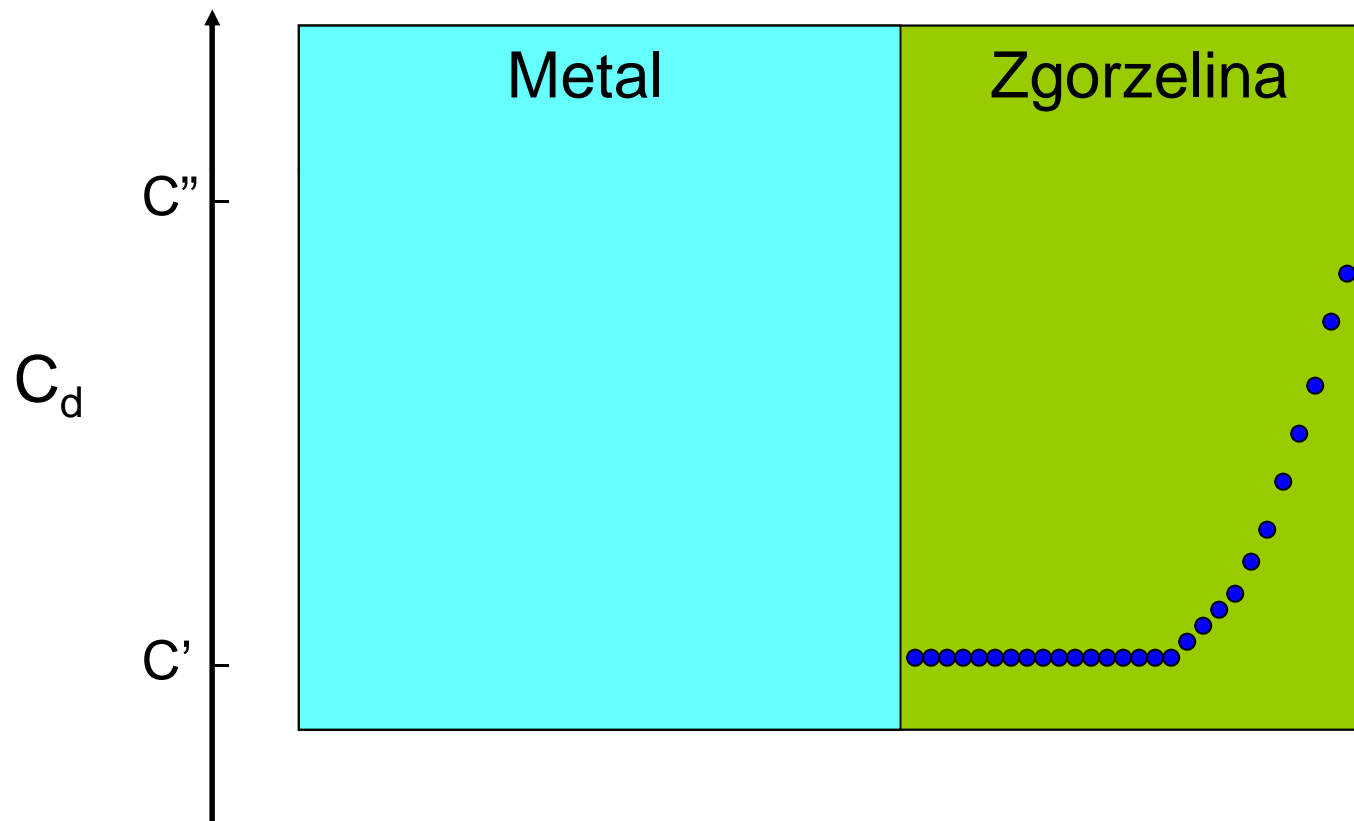
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

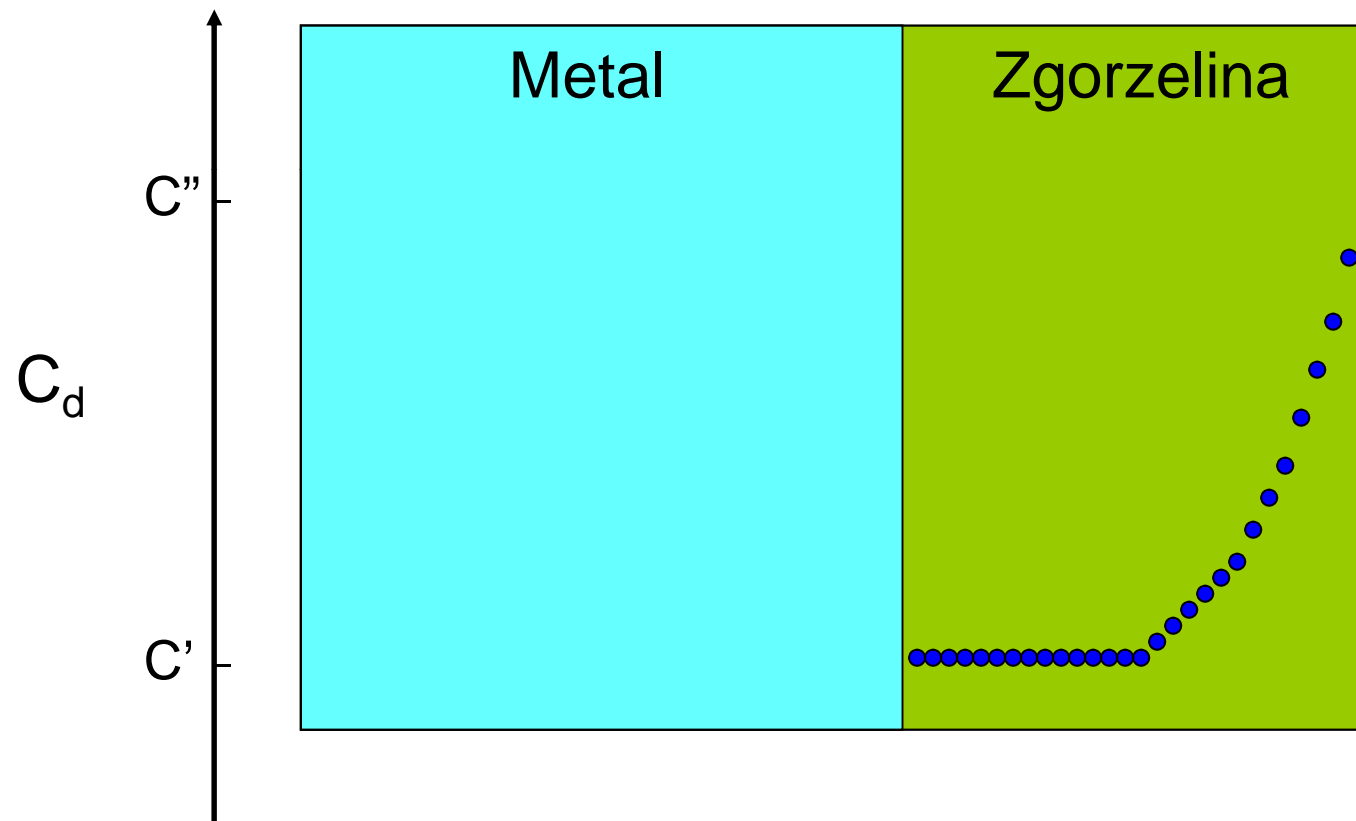
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$

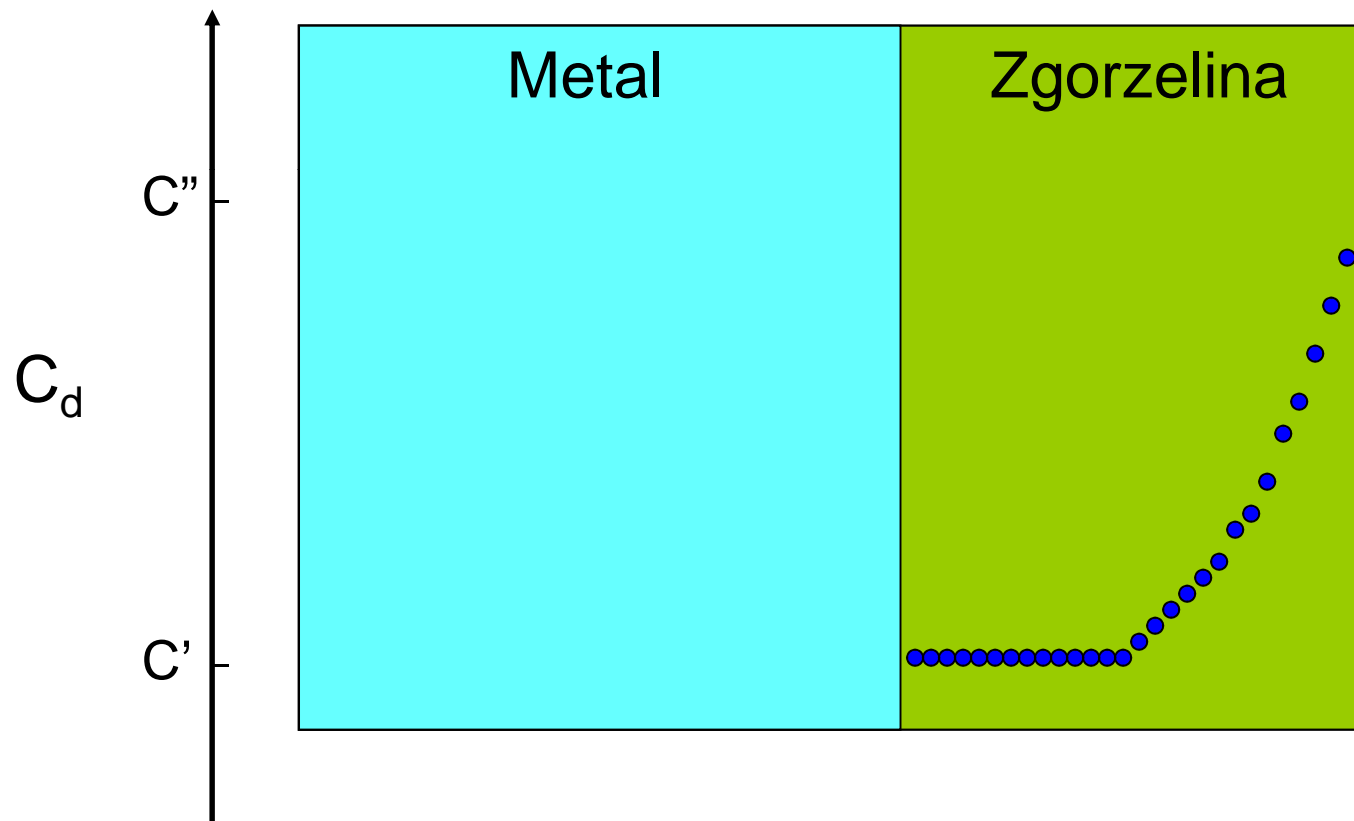




# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

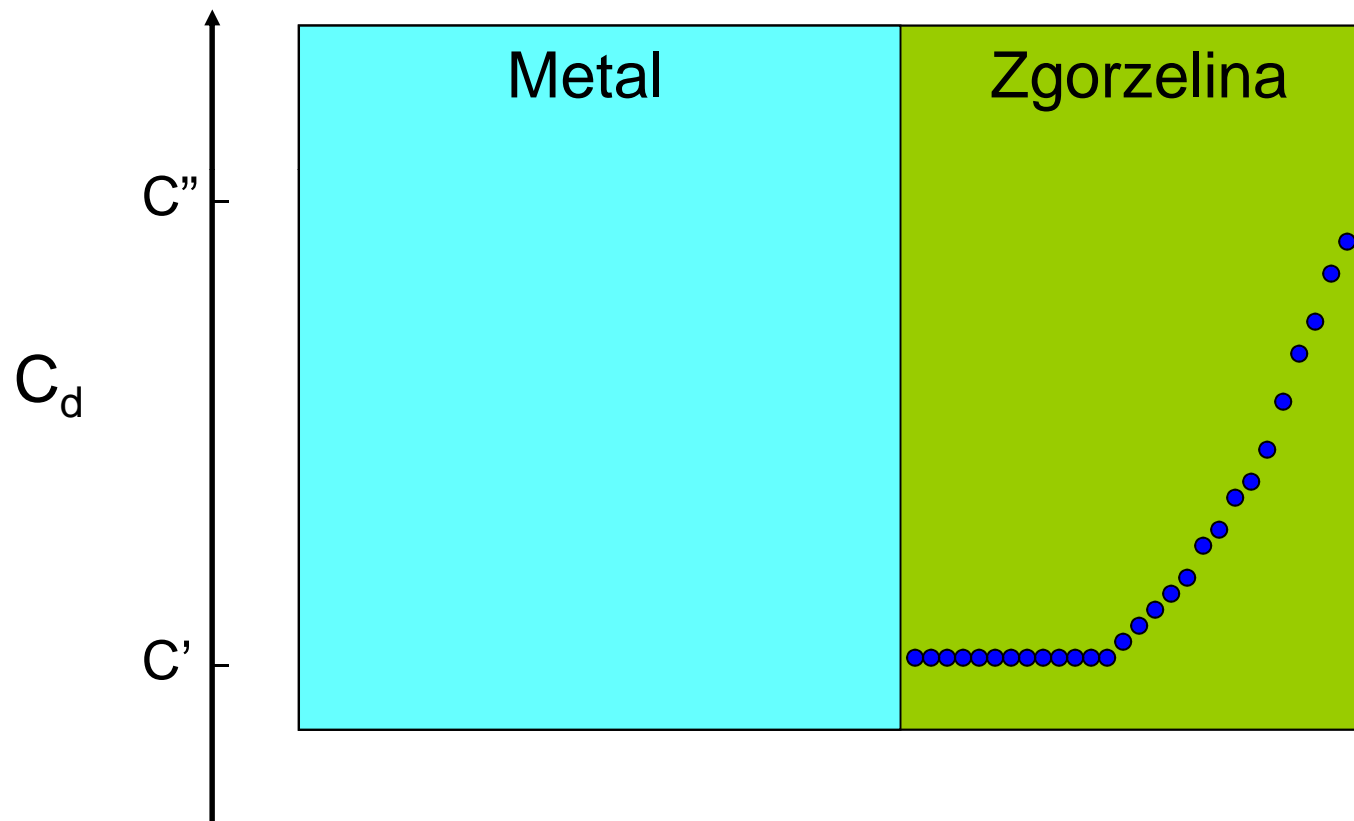
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

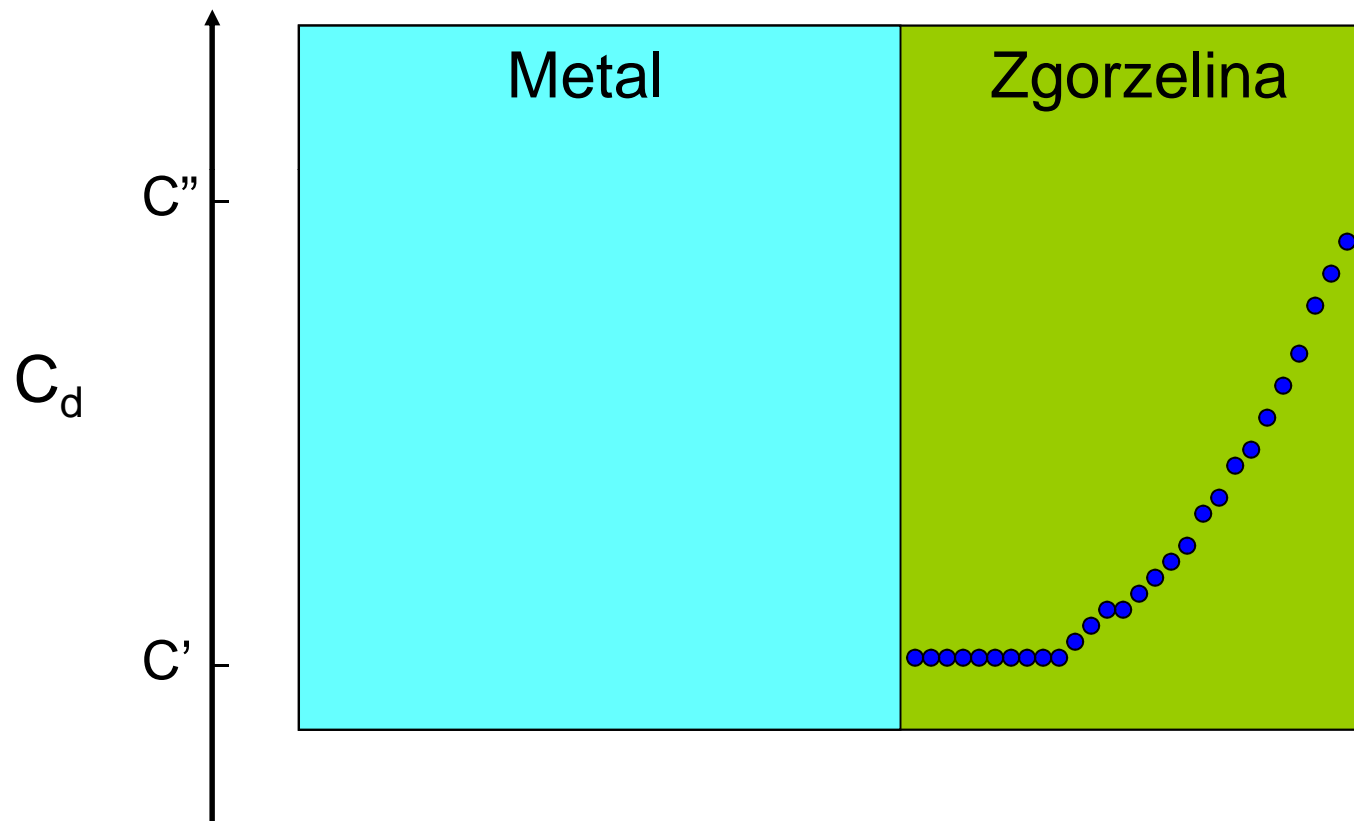
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

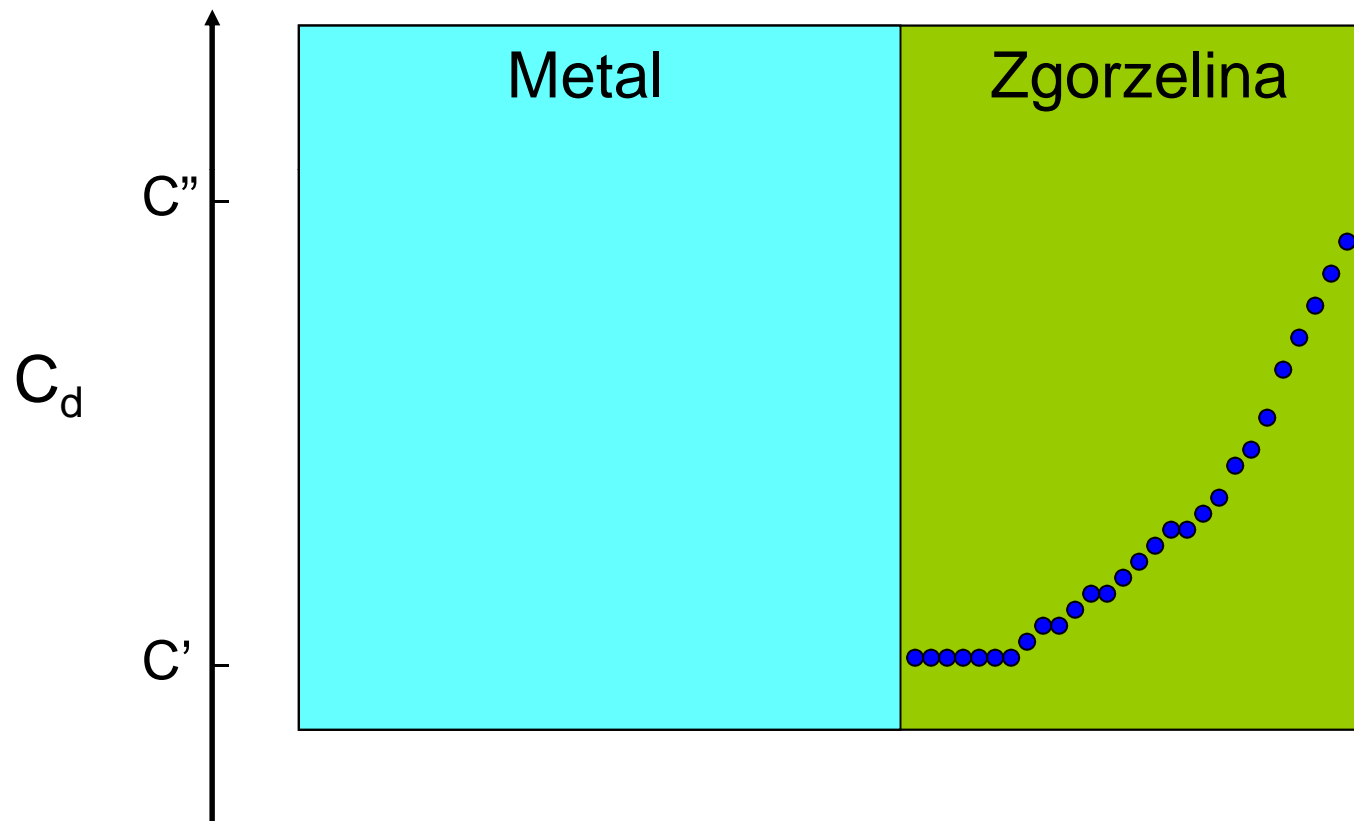
II etap siarkowania

$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

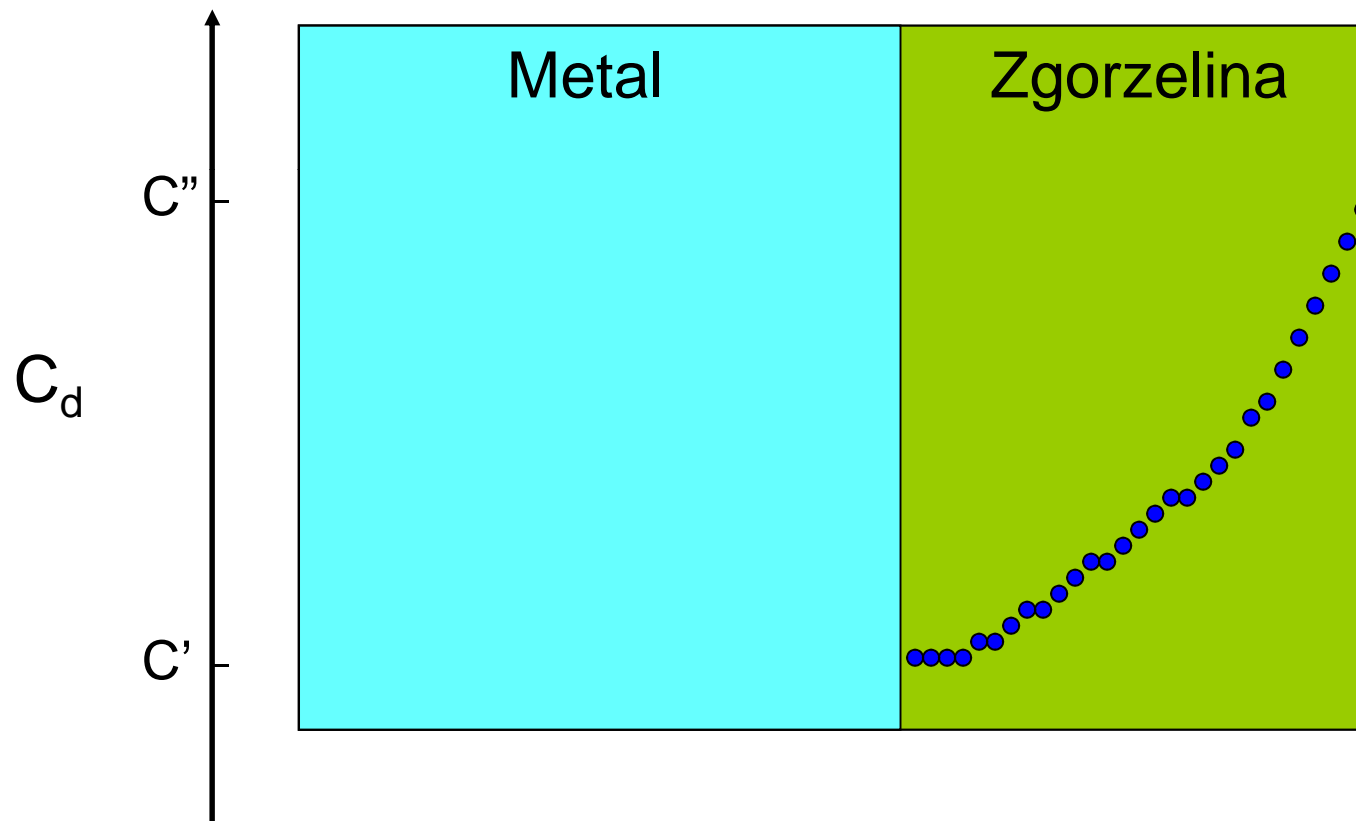
II etap siarkowania  
 $T = \text{const}; p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

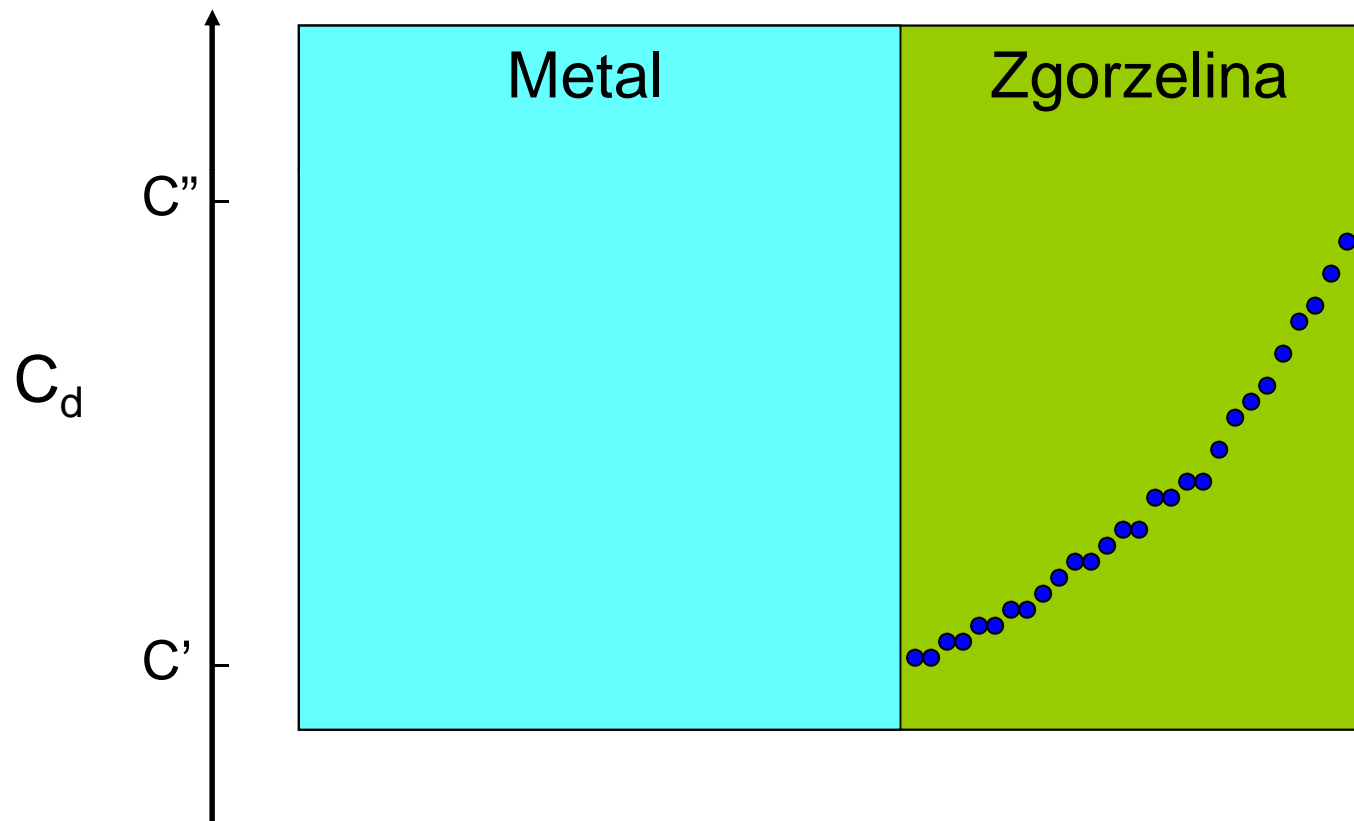
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

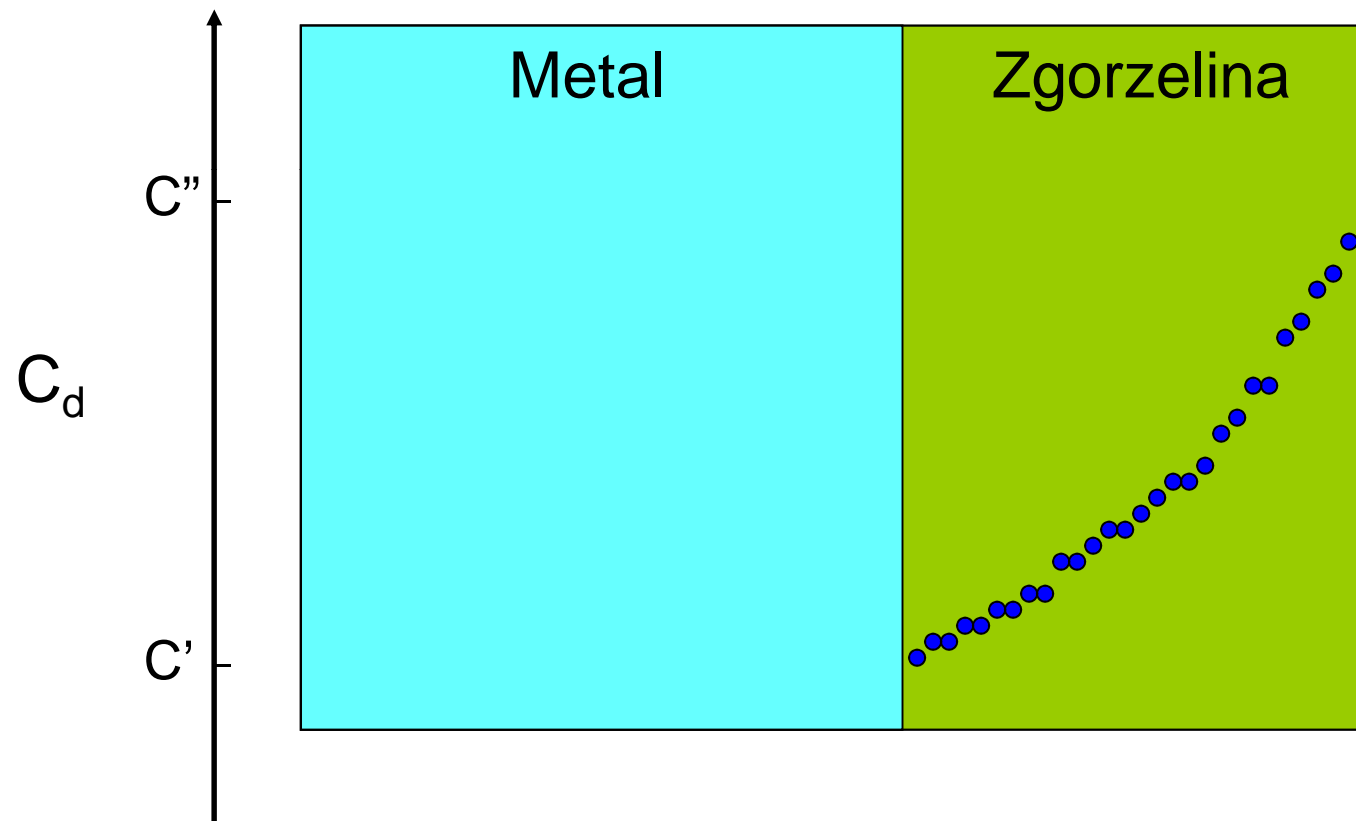
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

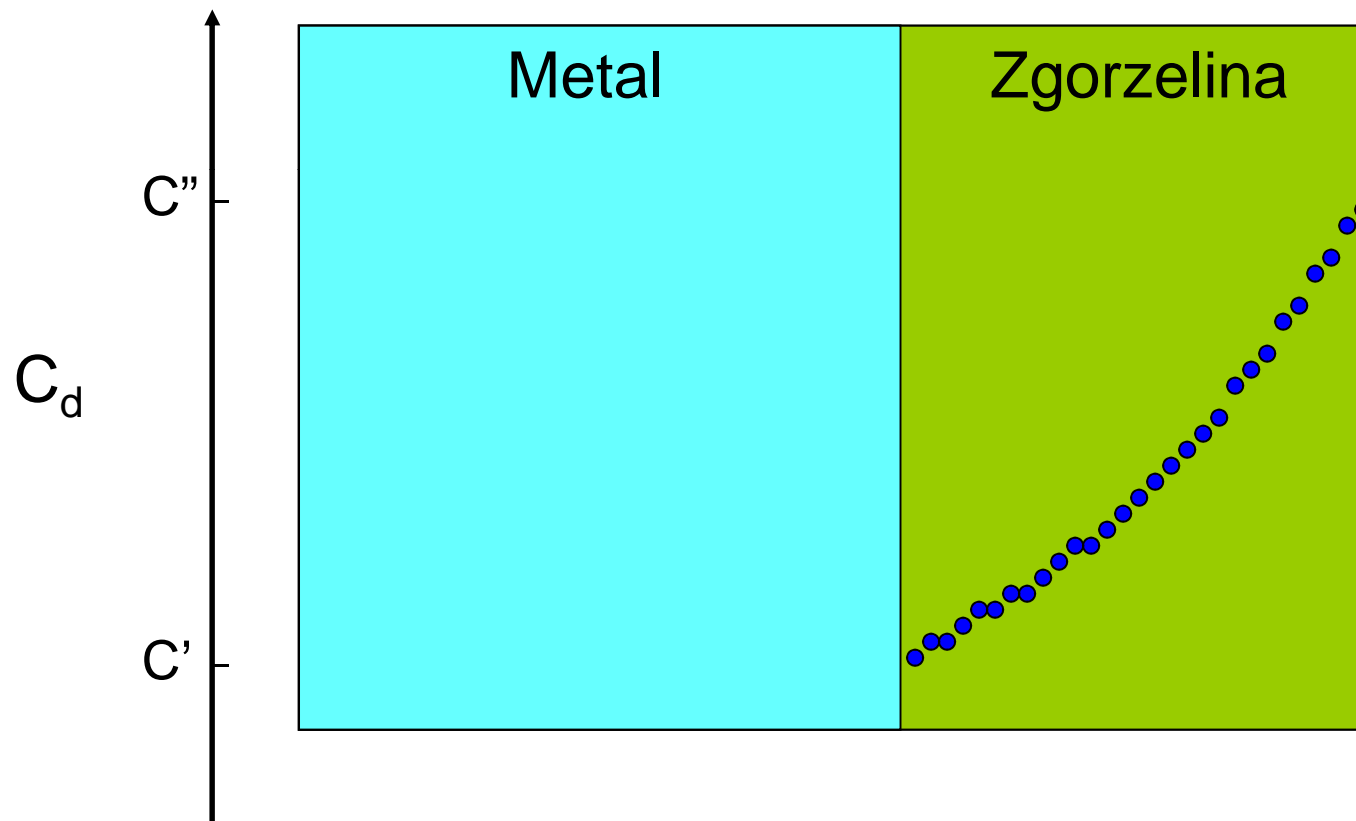
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

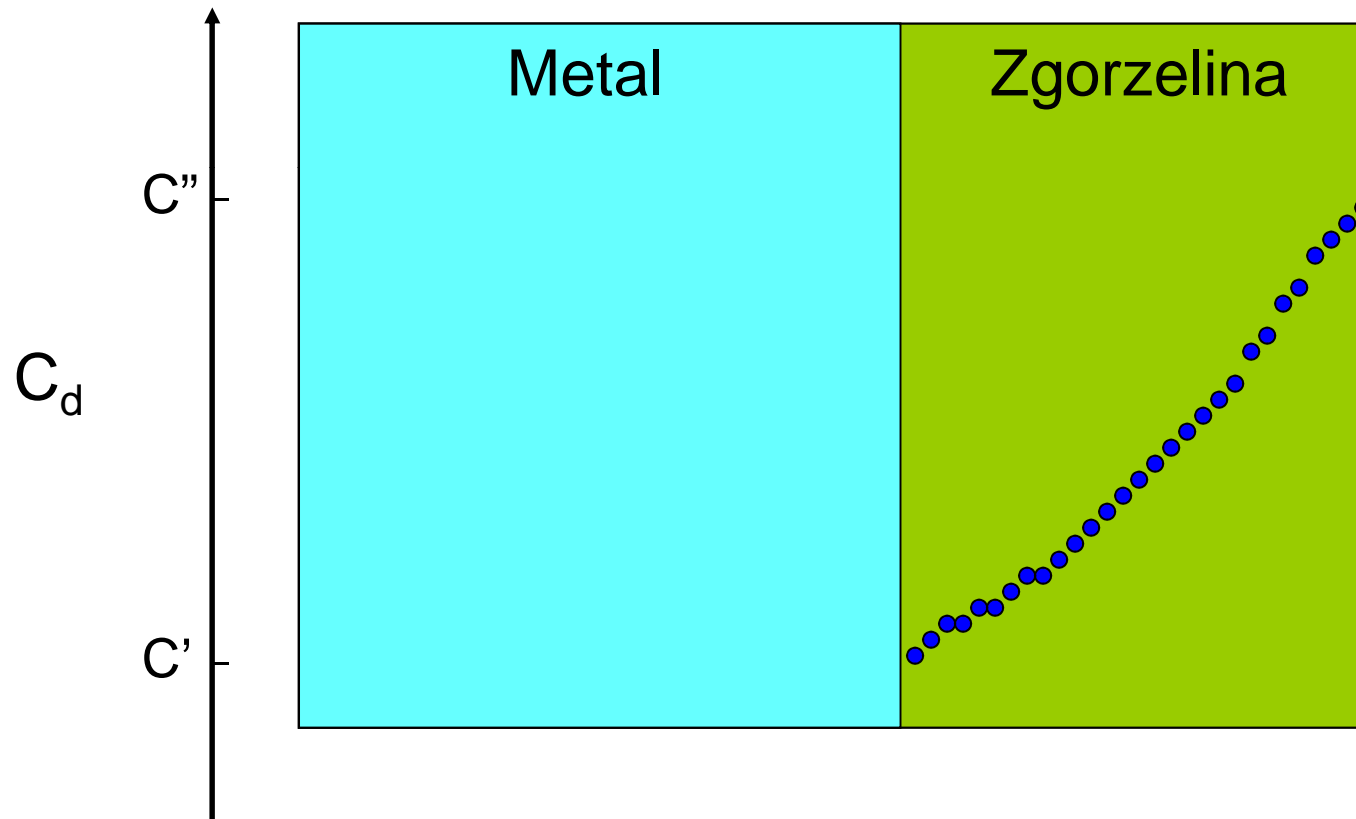
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$





# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

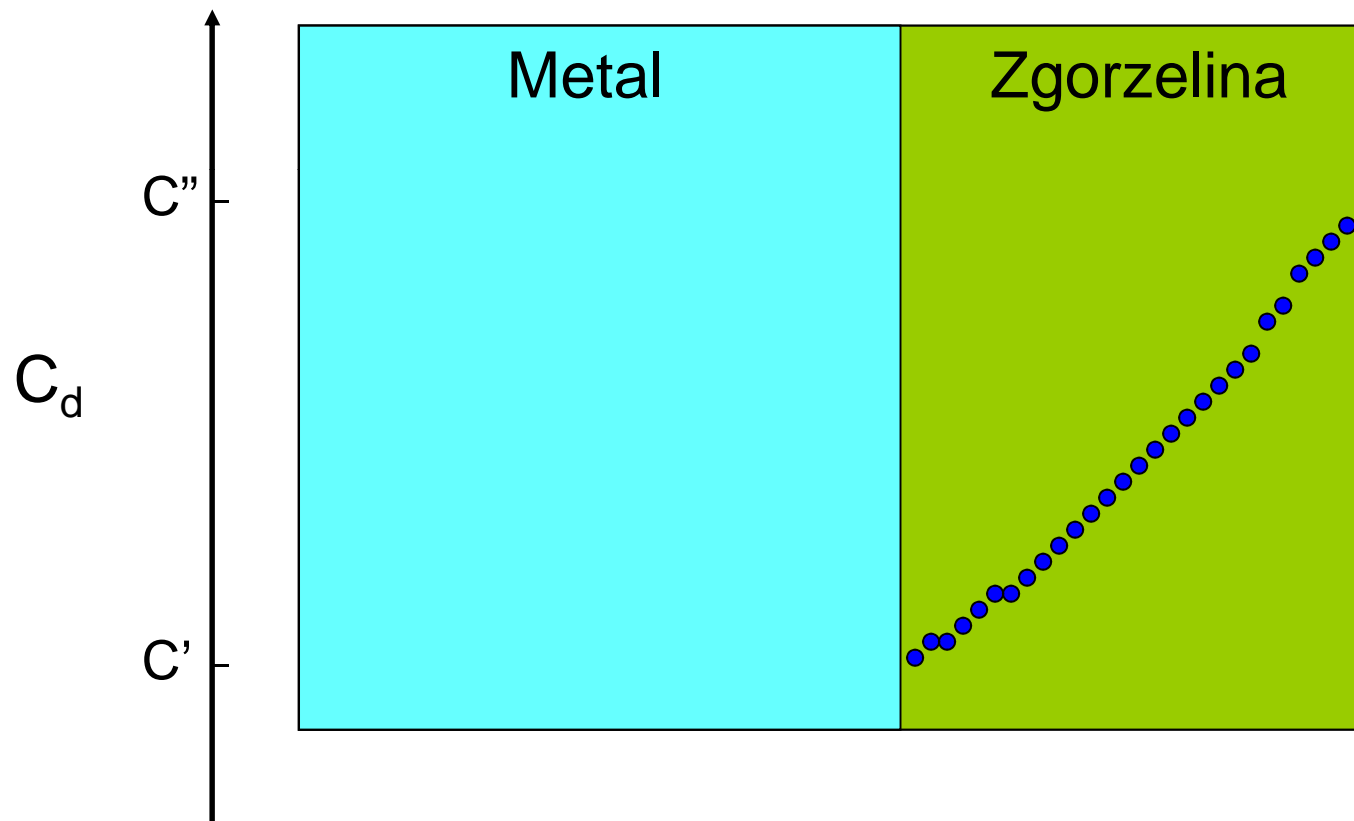
II etap siarkowania  
 $T = \text{const}; p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

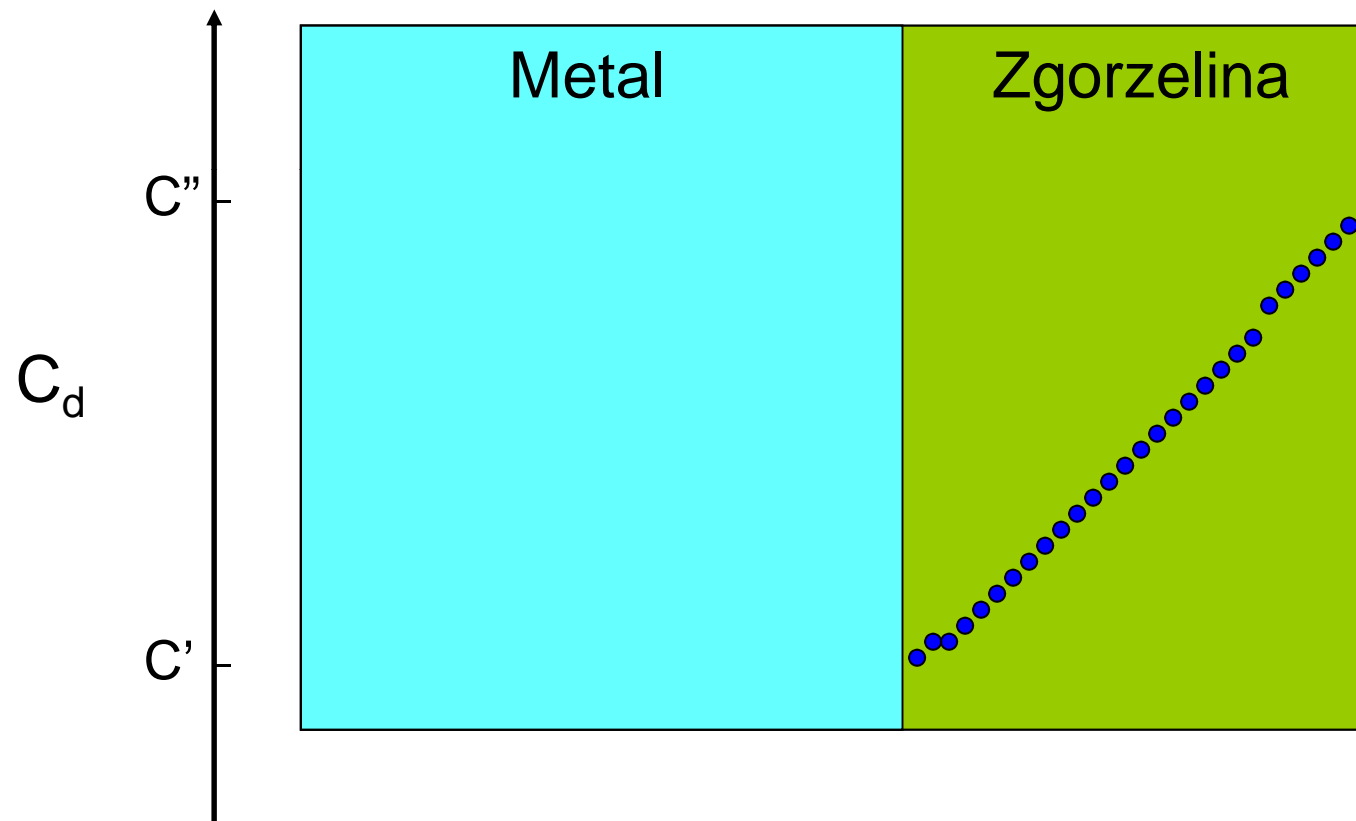
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

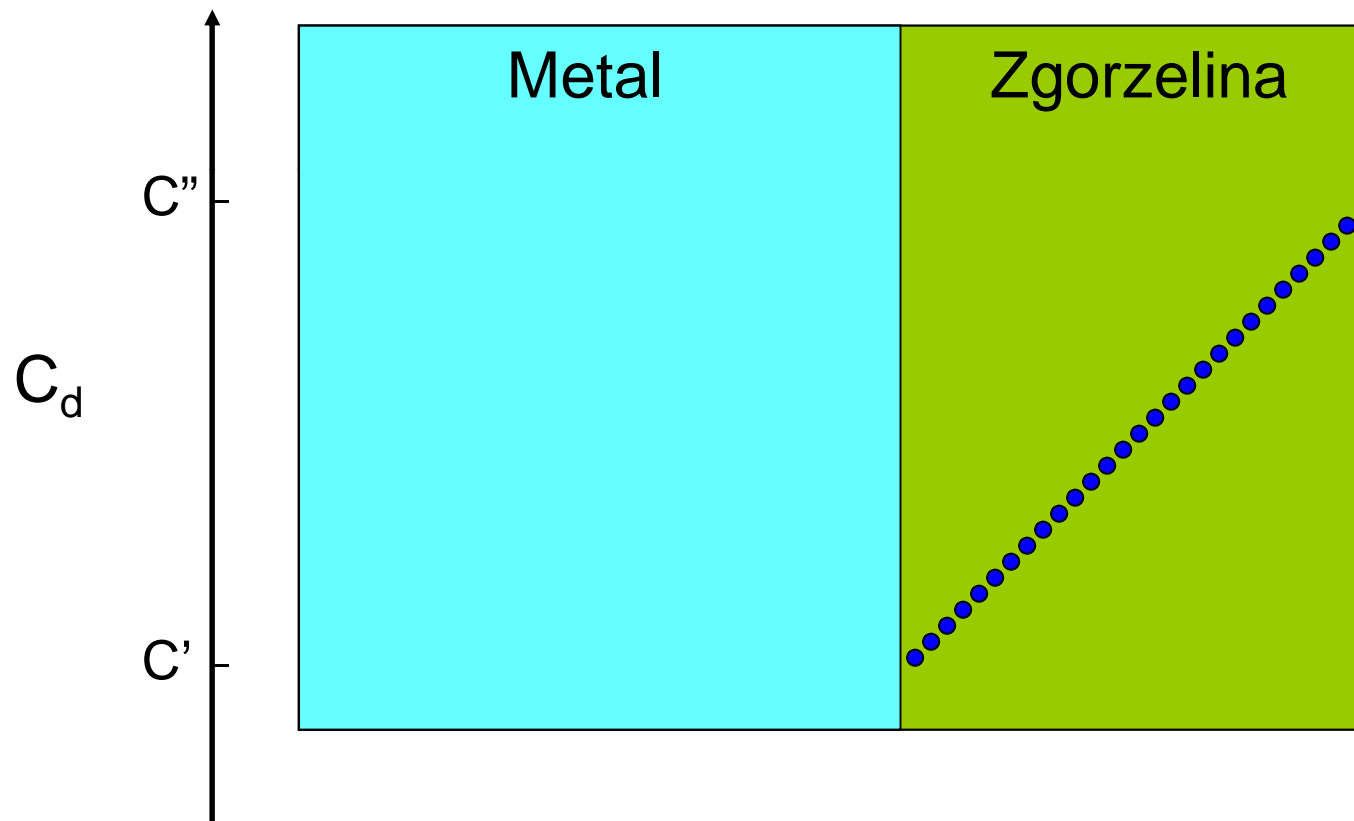
$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



# Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $\text{Me}_{1-y}\text{X}$

II etap siarkowania

$T = \text{const}$ ;  $p'' = \text{const}$



$$C(x) = C_0 + (C_k - C_0) \frac{x}{X_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_k \cos(n\pi) - C_0}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{X_0}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \tilde{D} t}{X_0^2}\right) +$$

$$+ \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{X_0}\right) \exp\left(-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 \tilde{D} t}{X_0^2}\right)$$

$$N_d = \tilde{D} \int_0^t \left( \frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_0} dt = -\frac{2C_k X_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\tilde{D} \pi^2 n^2 t}{X_0^2}\right) - 1 \right] +$$

$$\frac{\tilde{D} C_k t}{X_0} + \frac{4C_k X_0}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\tilde{D} \pi^2 (2m+1)^2 t}{X_0^2}\right) - 1 \right]$$

$$N_d = \frac{\tilde{D} C_k t}{X_0} + \frac{X_0 C_k}{3} \quad \text{dla } t > X_0^2 / 2\tilde{D}$$

$$N_d = \frac{2C_k \sqrt{\tilde{D} t}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{dla } t \ll X_0^2 / \tilde{D}$$

## Metoda Rosenburga

$$\tilde{D} = \left( \frac{1,128 k_l X_0}{k_p} \right)^2$$

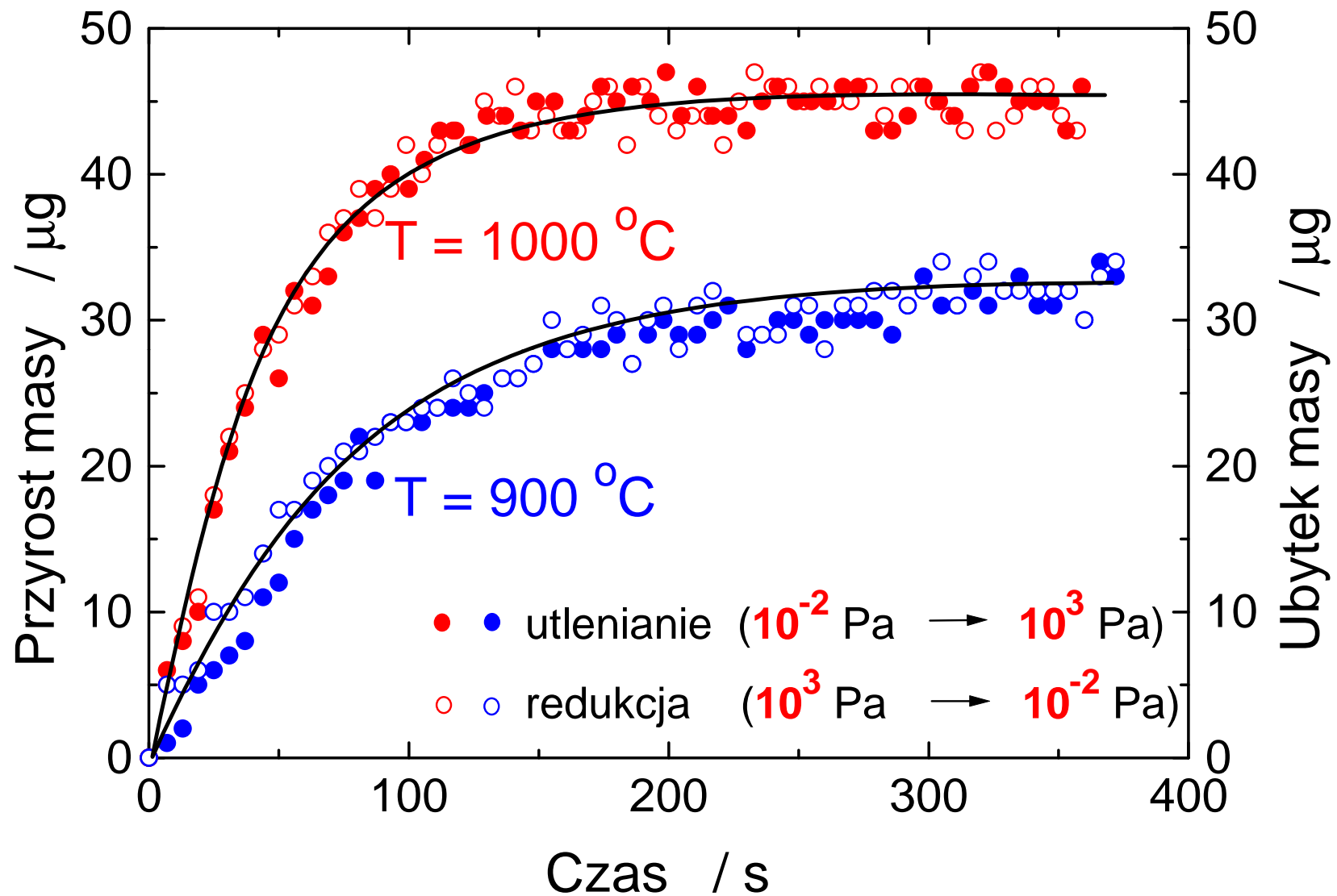
$$C_d = \frac{\left( \frac{k_p}{1,128} \right)^2}{k_l X_0}$$

gdzie:

$\tilde{D}$  – współczynnik dyfuzji chemicznej,  $C_d$  – stężenie defektów,  $X_0$  – grubość zgorzeli w I etapie utleniania,  $k_p$  ( $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-0,5}$ ) i  $k_l$  ( $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) – współczynniki kierunkowe prostych wykreślonych odpowiednio w układzie parabolicznym i liniowym.

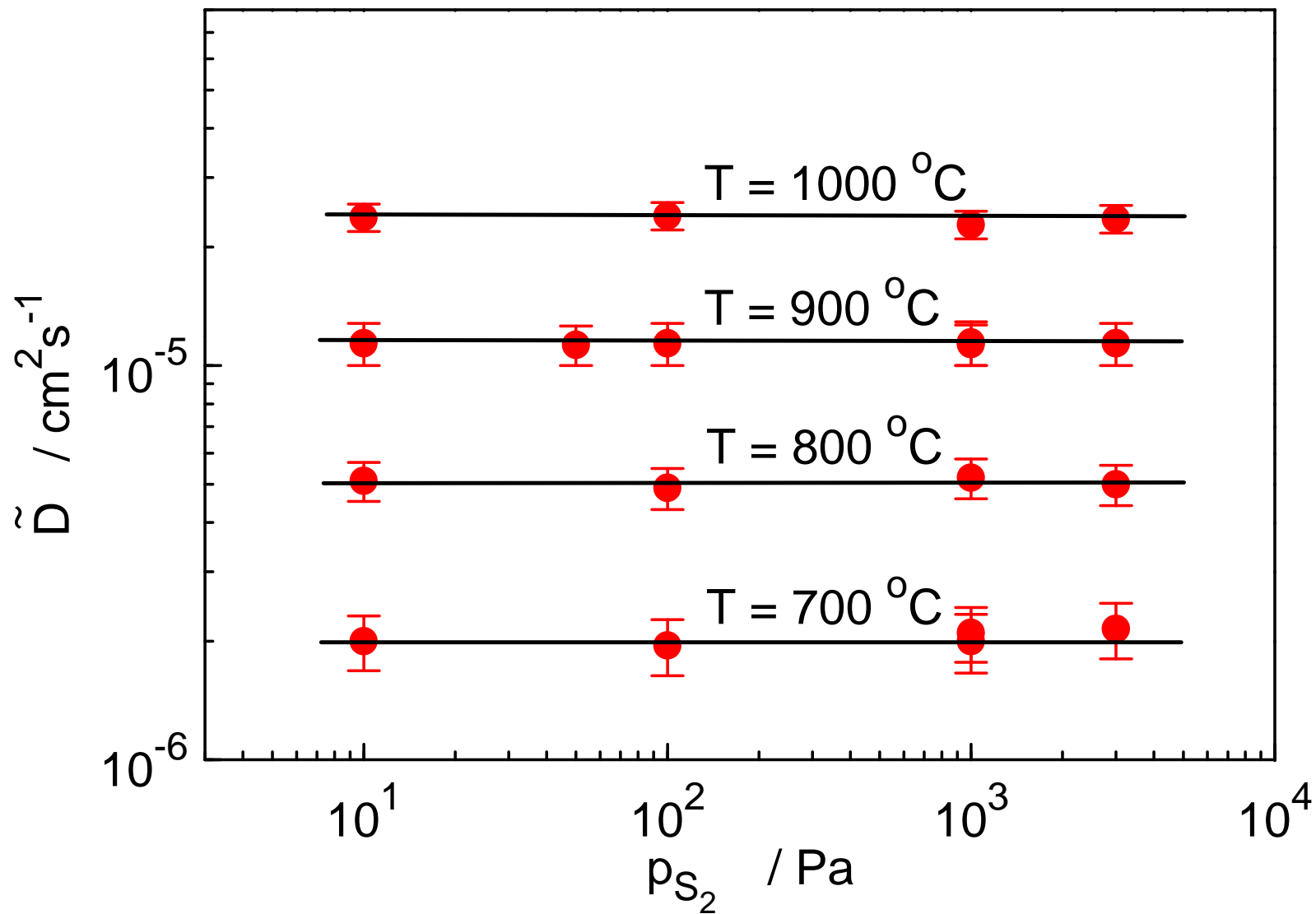
Przykłady badań struktury defektów i własności transportowych tlenków i siarczków metali

# $Mn_{1-y}S$ – kinetyka reekwilibracji





# $\text{Mn}_{1-y}\text{S}$ – zależność $\tilde{D}$ od ciśnienia



# Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości $k'_p$

$$k'_p = \tilde{D} \cdot y$$

## I. Kinetyka siarkowania Mn (*eksperyment*)

$$k'_p = 3,49 \cdot 10^{-3} \cdot p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{127,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

## II. Reekwilibracja i odstępstwo od stechiometrii (*obliczenia*)

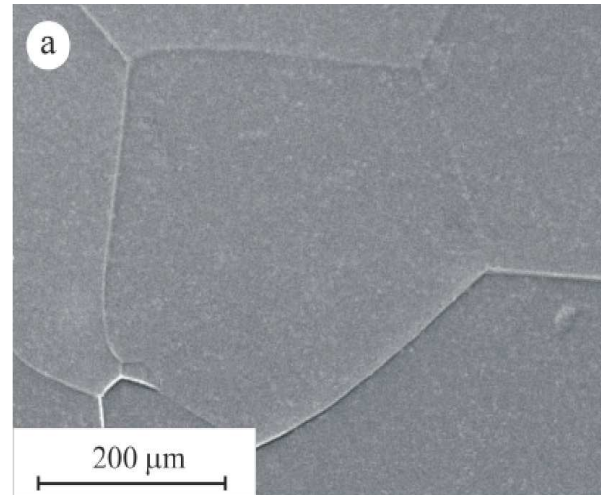
$$k'_p = 2,09 \cdot 10^{-3} \cdot p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{123,5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

## III. Dwuetapowe siarkowanie (*obliczenia*)

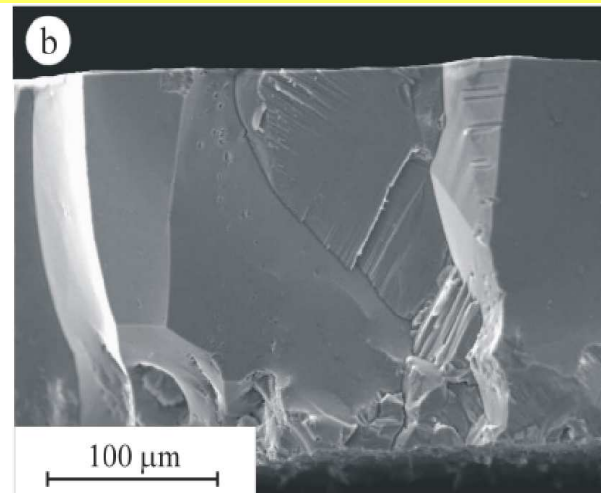
$$k'_p = 2,62 \cdot 10^{-3} \cdot p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{124,4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

# Zgorzelina siarczkowa na **Mn**

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



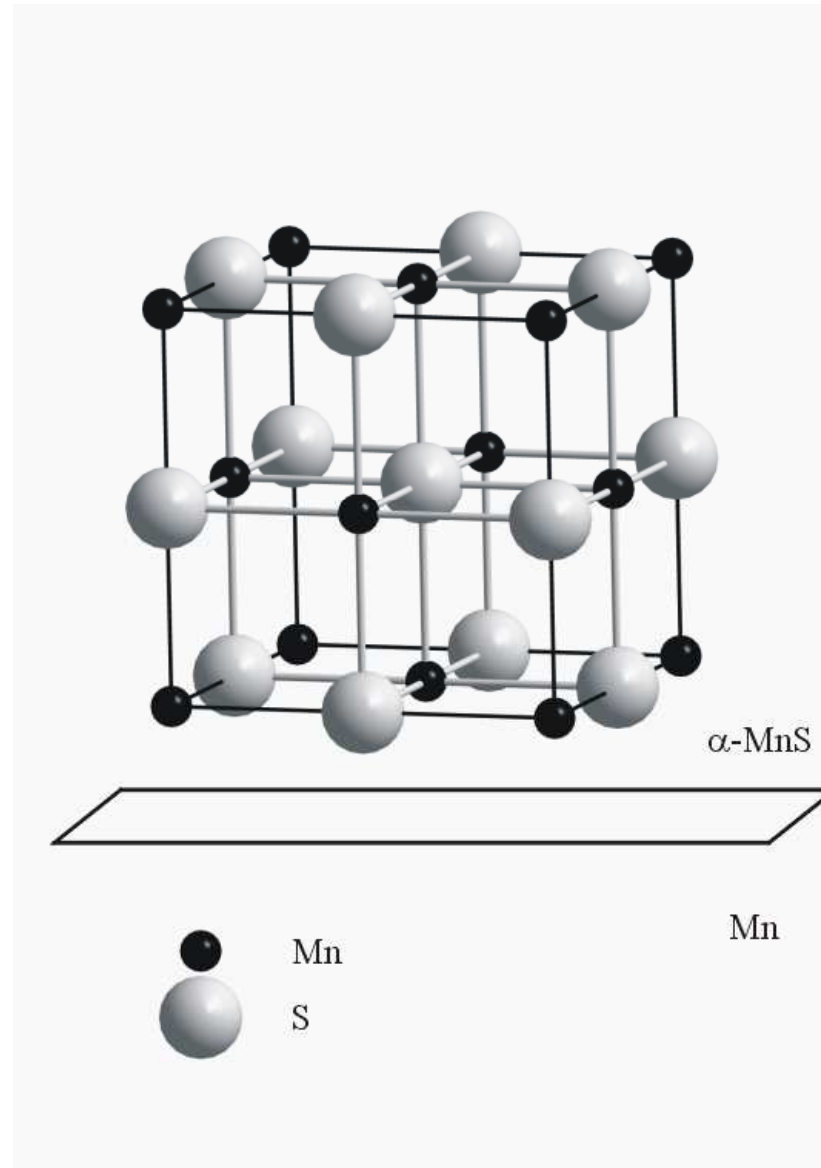
powierzchnia



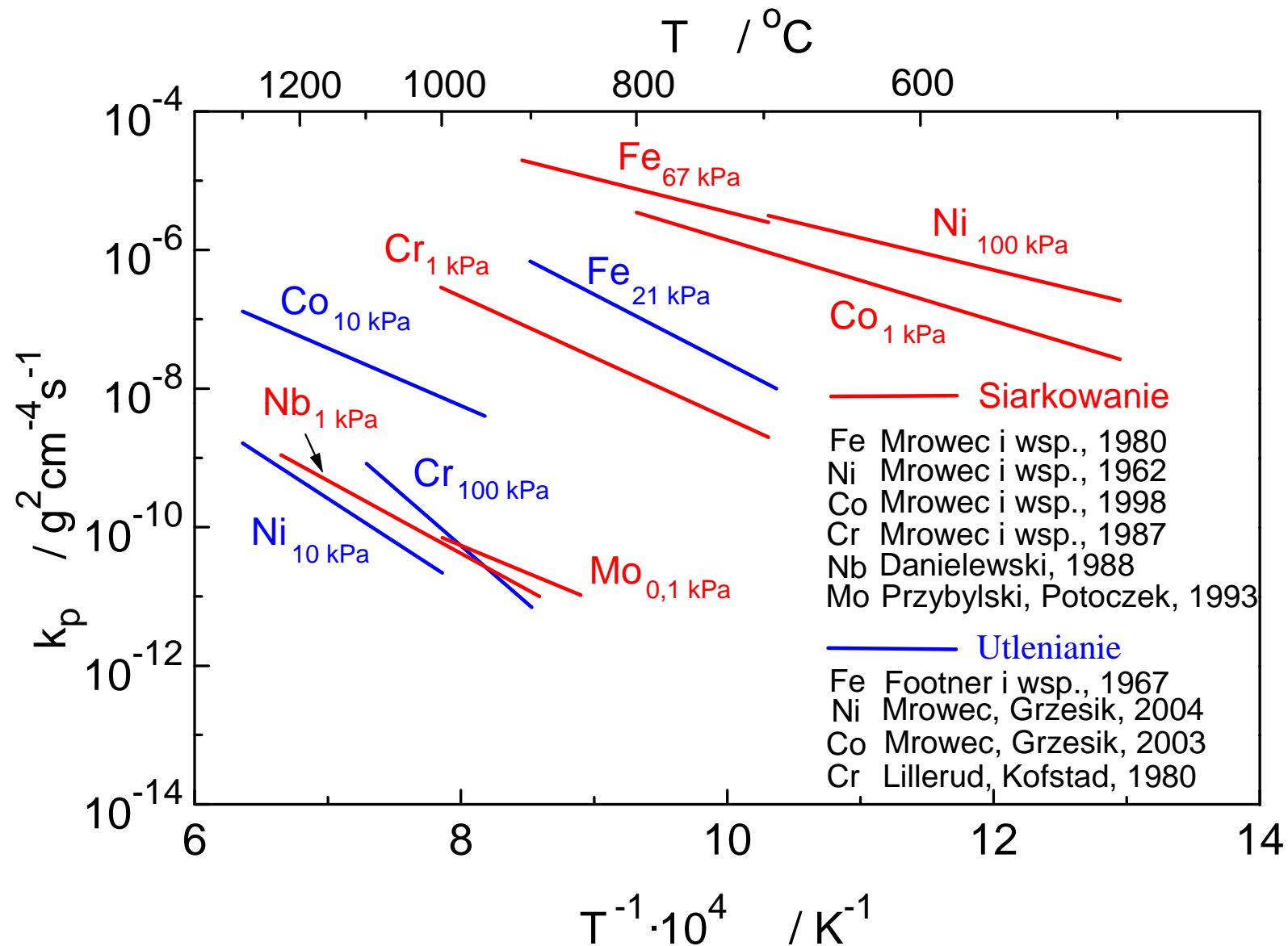
przełam

Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", *Ceramika*, **87**, 1-124 (2005).

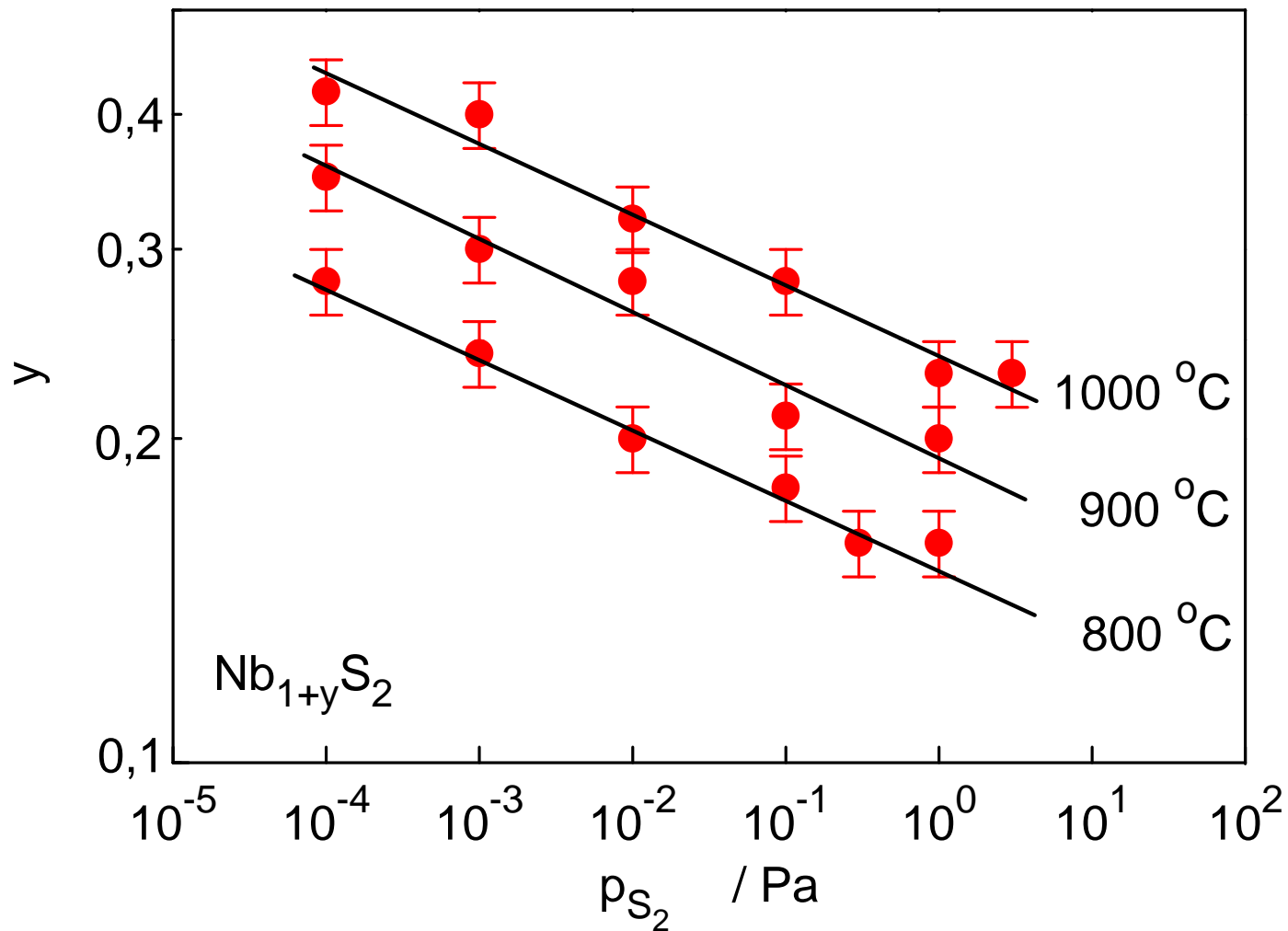
# MnS – rzut struktury krystalograficznej w kierunku $\langle 100 \rangle$



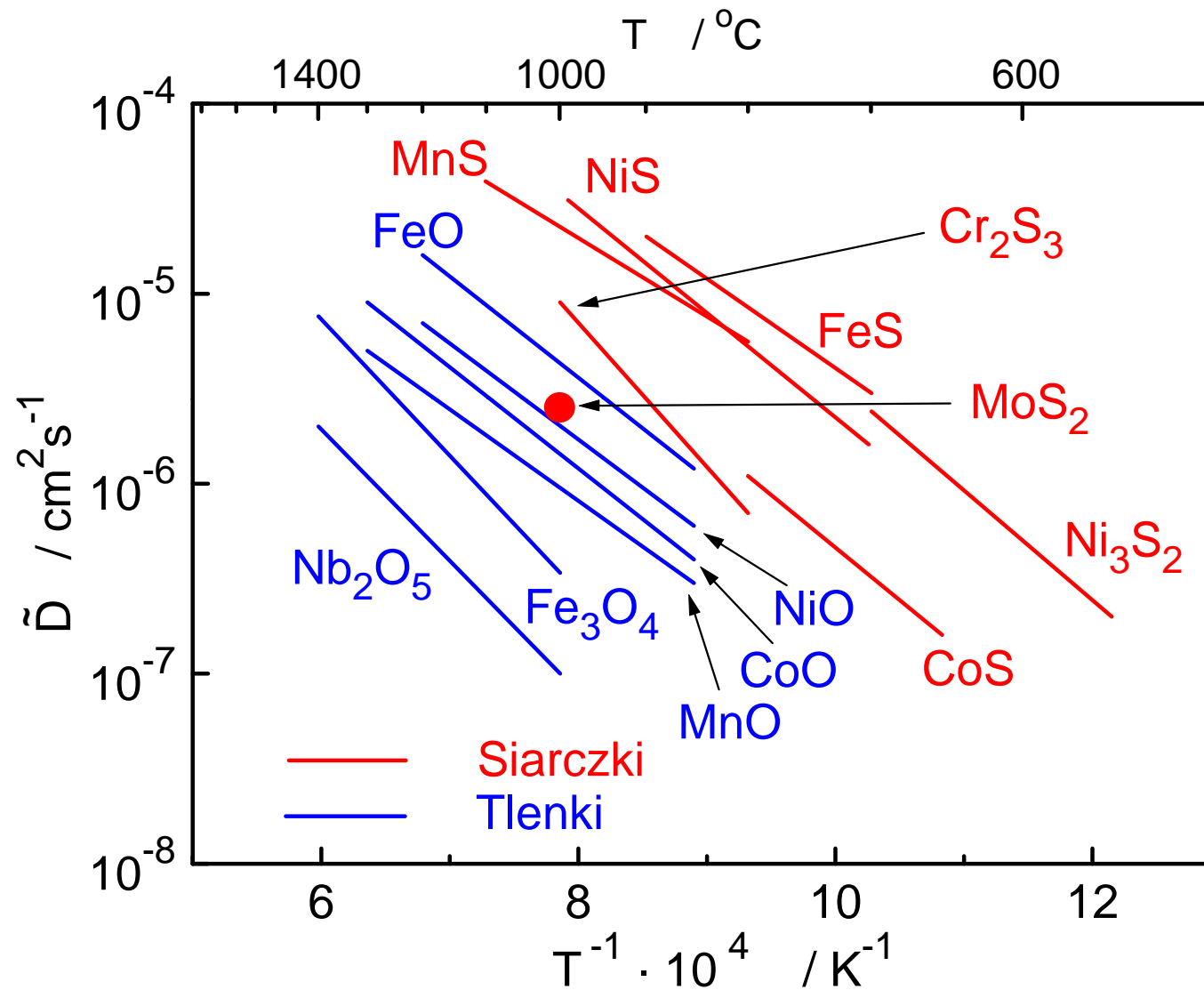
# Porównanie szybkości siarkowania i utleniania metali



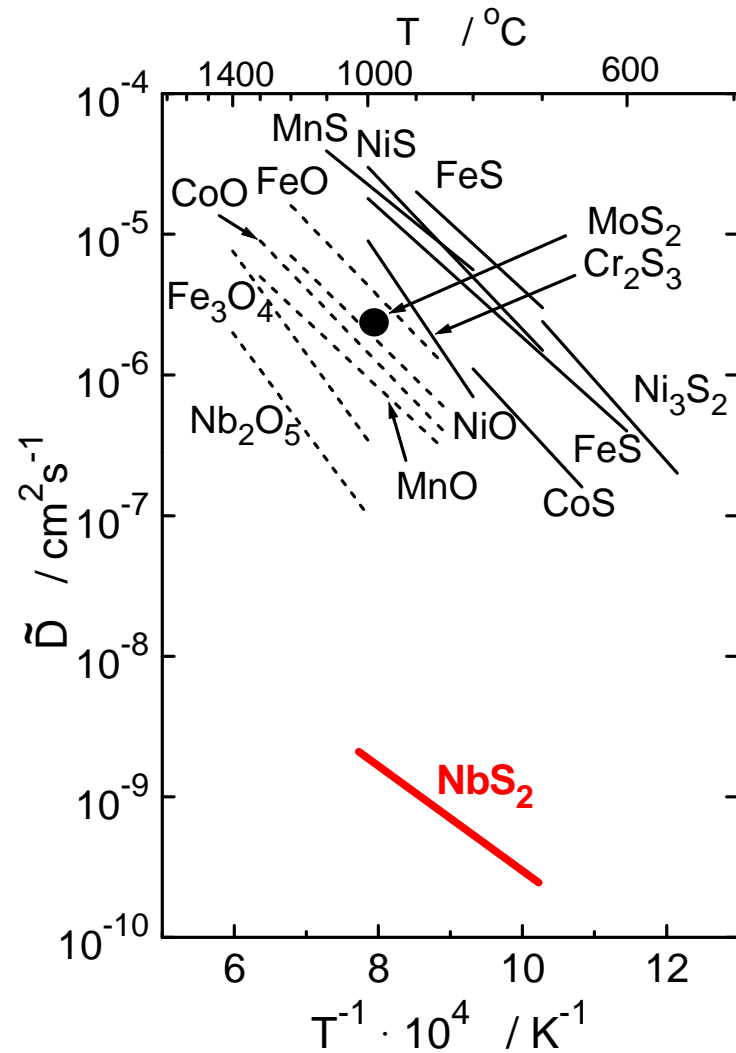
# $\text{Nb}_{1+y}\text{S}_2$ – ciśnieniowa zależność odstępstwa od stechiometrii



# Zależność $\tilde{D}$ od temperatury dla wybranych siarczków i tlenków metali



# Nb<sub>1+y</sub>S<sub>2</sub> – zależność $\tilde{D}$ od temperatury – badania własne

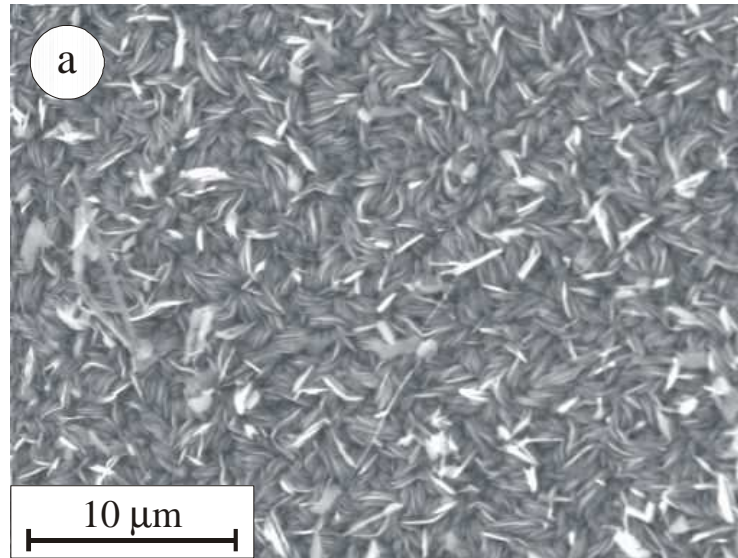


Z. Grzesik, S. Mrowec, "On the sulphidation mechanism of niobium and some Nb-alloys at high temperatures", Corrosion Science, **50**, 605-613 (2008).

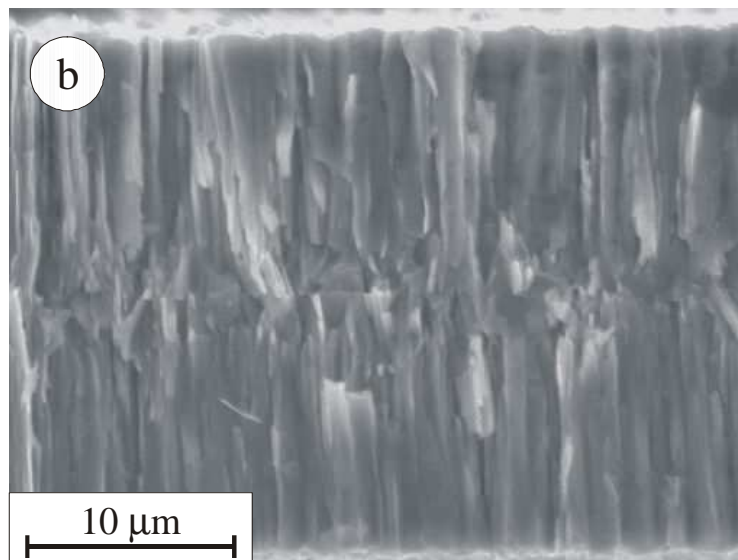


# Zgorzelina siarczkowa na **Nb**

(1000 °C,  $p(\text{S}_2) = 1 \text{ Pa}$ , 120 h)

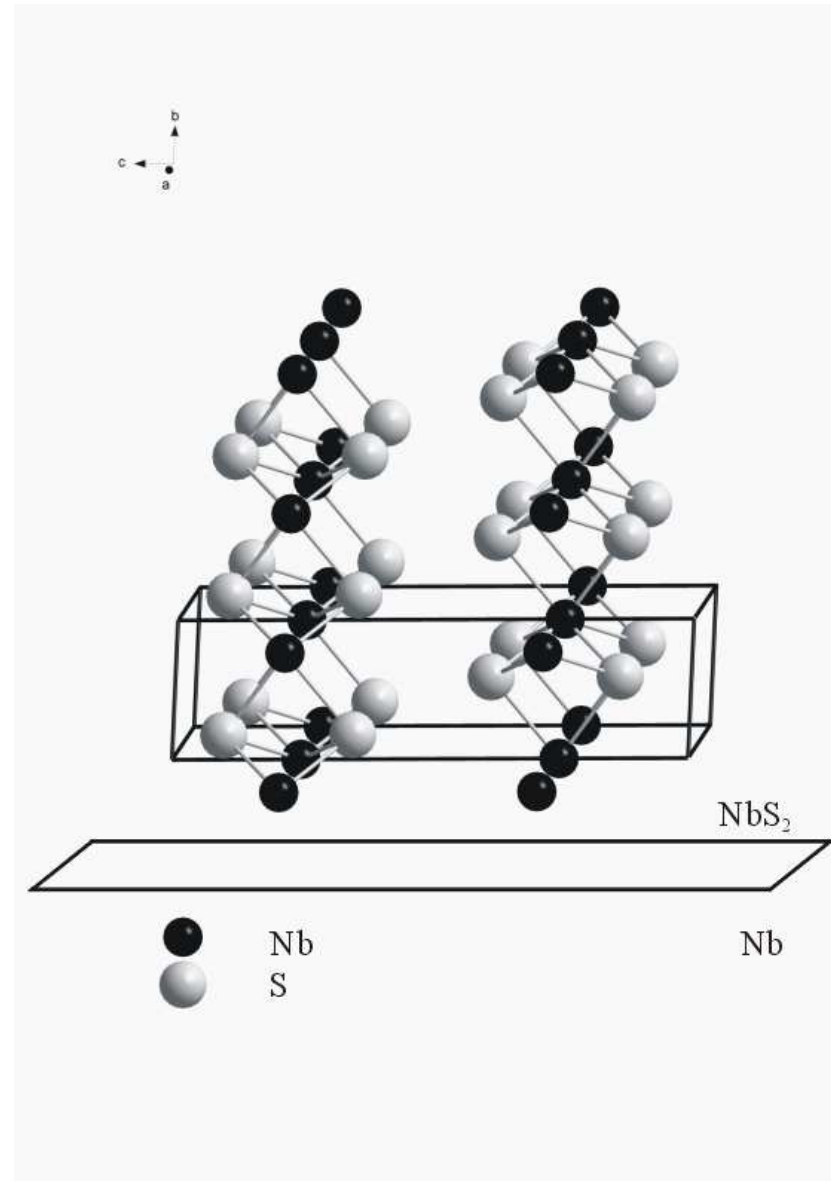


powierzchnia



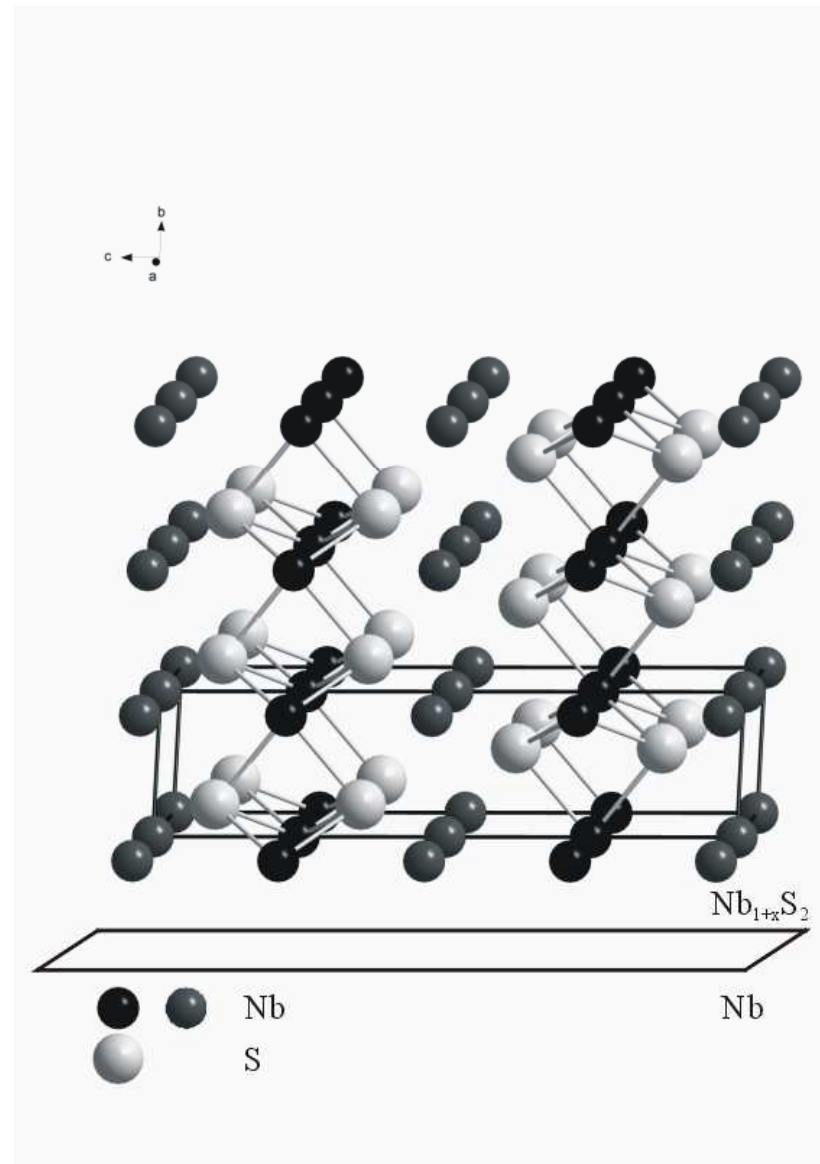
przełam

# 2H-NbS<sub>2</sub> – rzut perspektywiczny struktury krystalograficznej w kierunku $\langle 100 \rangle$

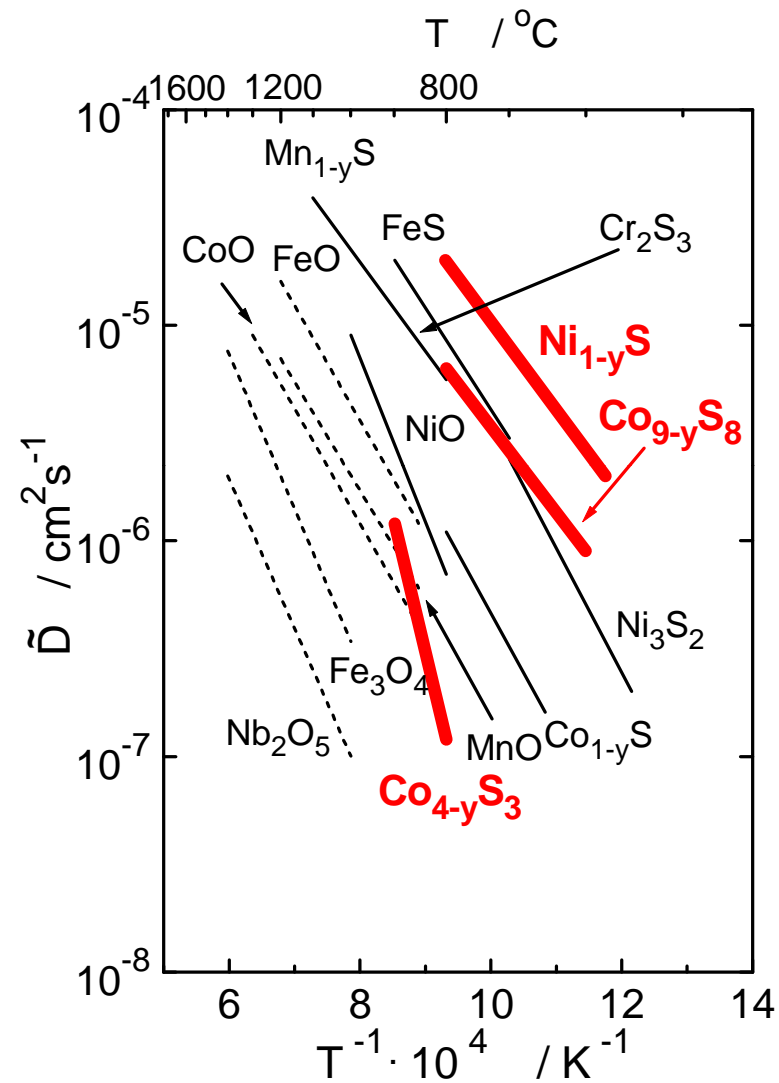


**Nb<sub>1+y</sub>S<sub>2</sub>** – rzut perspektywiczny struktury krystalograficznej

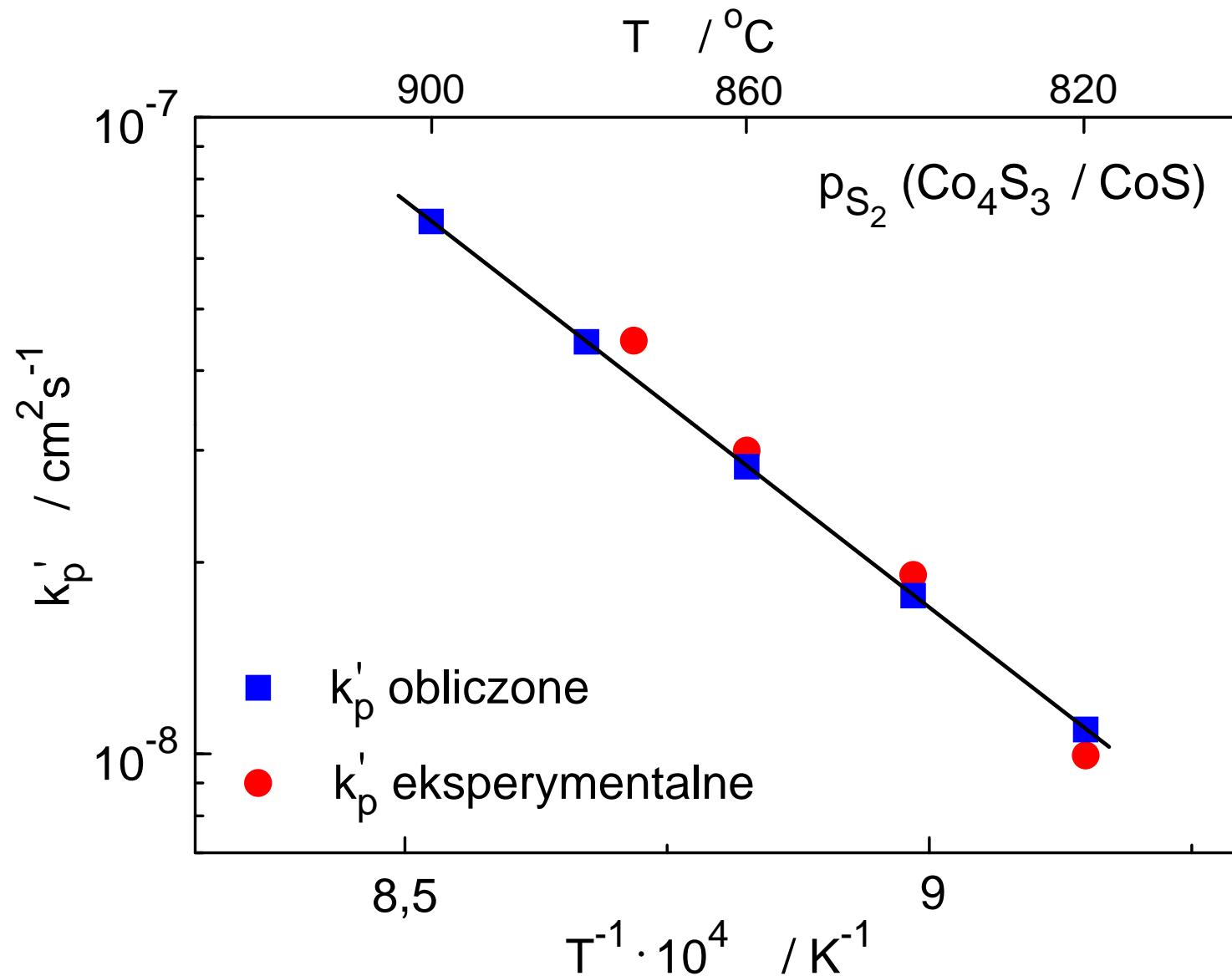
(dla  $y = 1/3$ ) w kierunku  $\langle 100 \rangle$



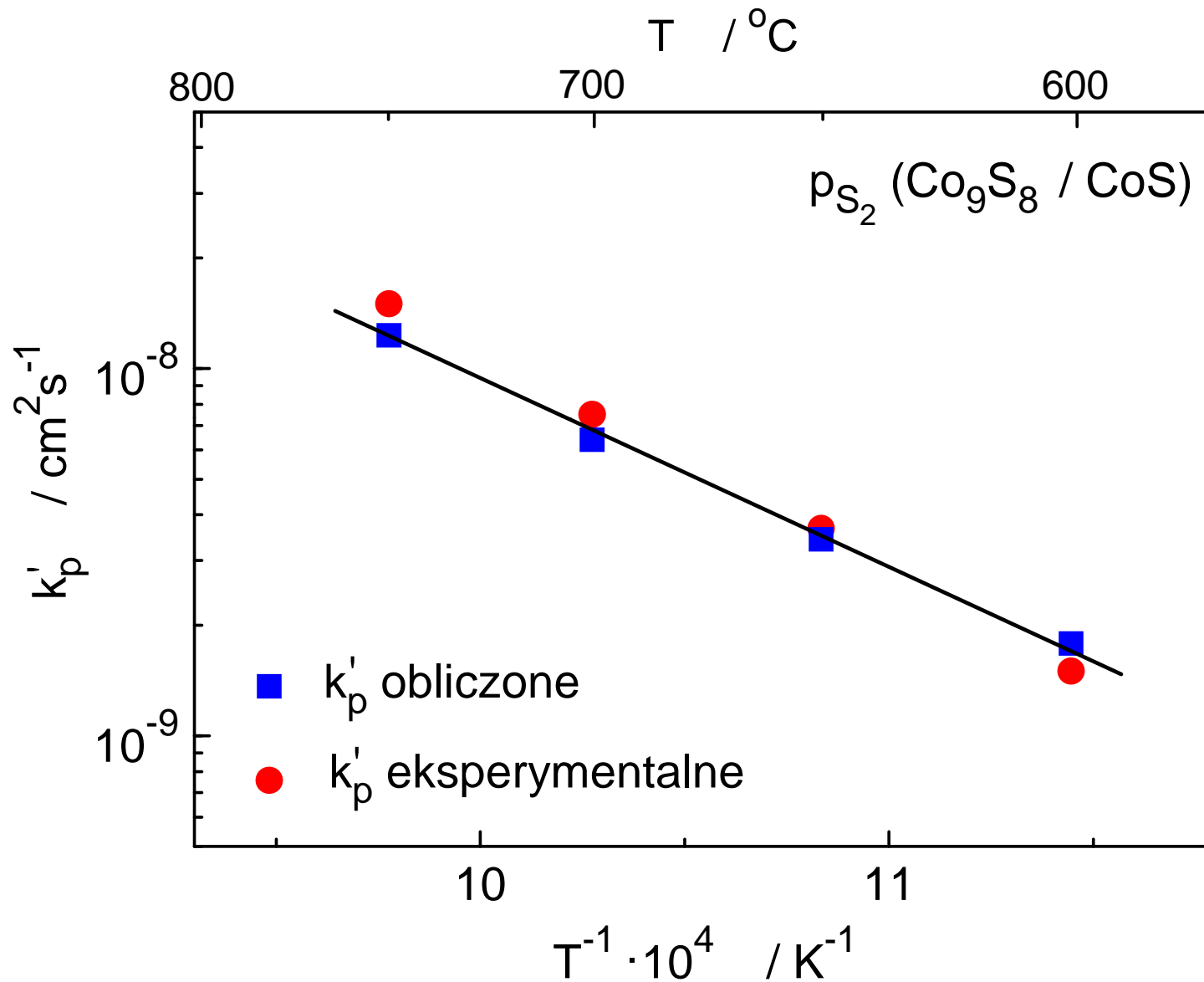
# Zależność $\tilde{D}$ od temperatury dla siarczków niklu i kobaltu – badania własne



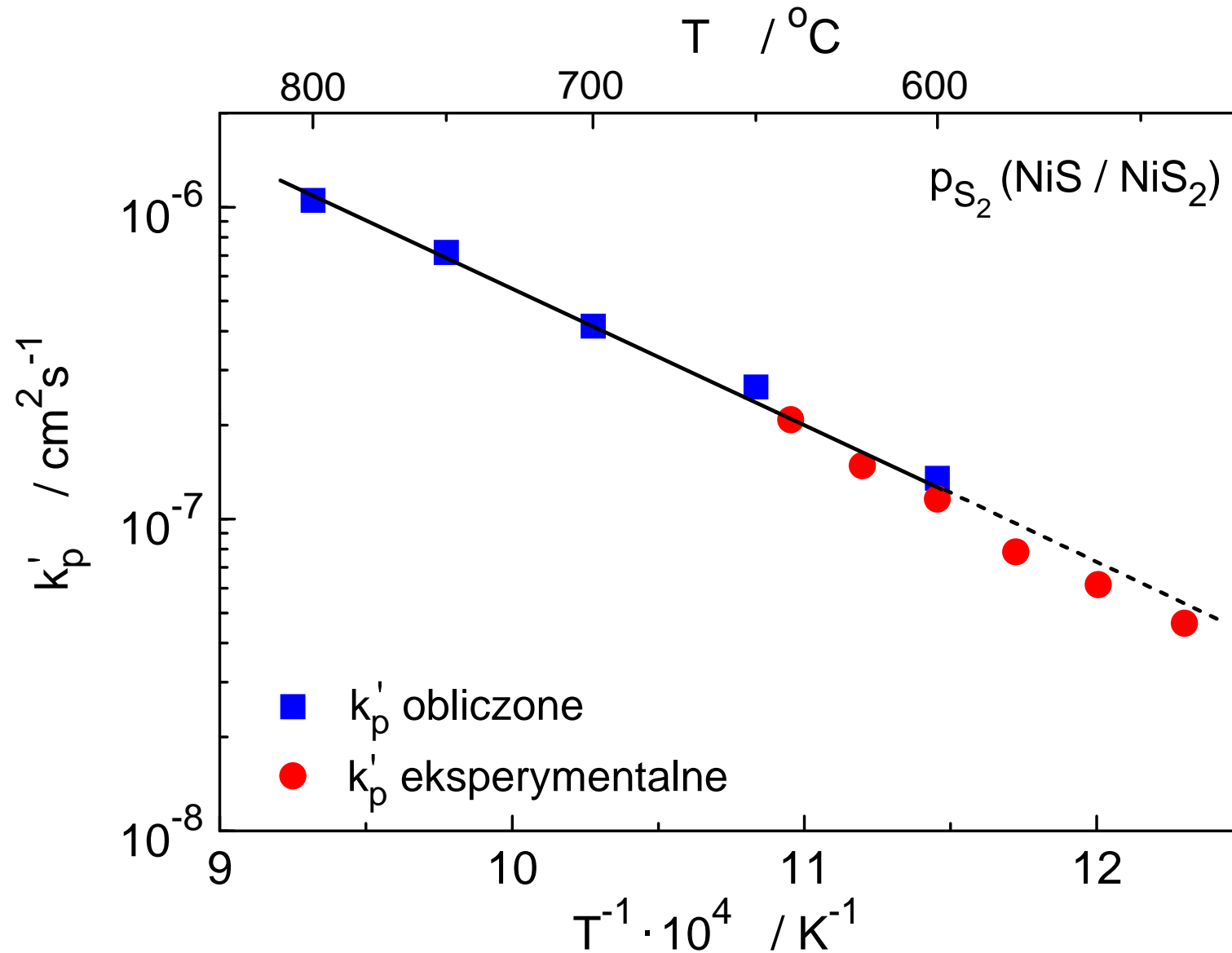
**Co<sub>4-y</sub>S<sub>3</sub>** – porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości  $k'_p$

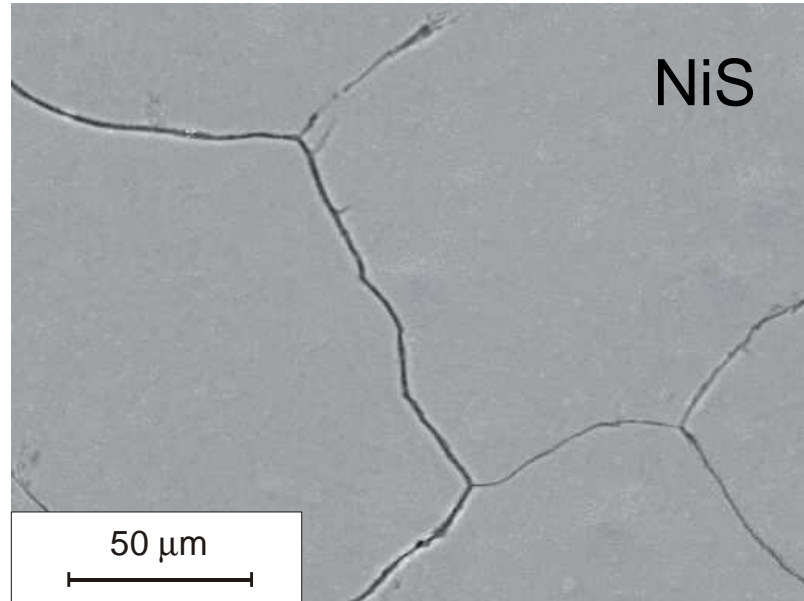
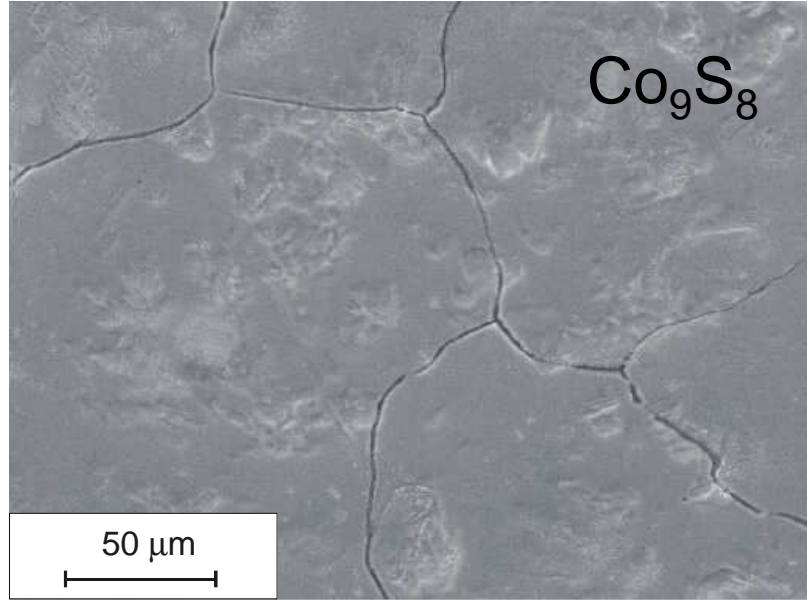
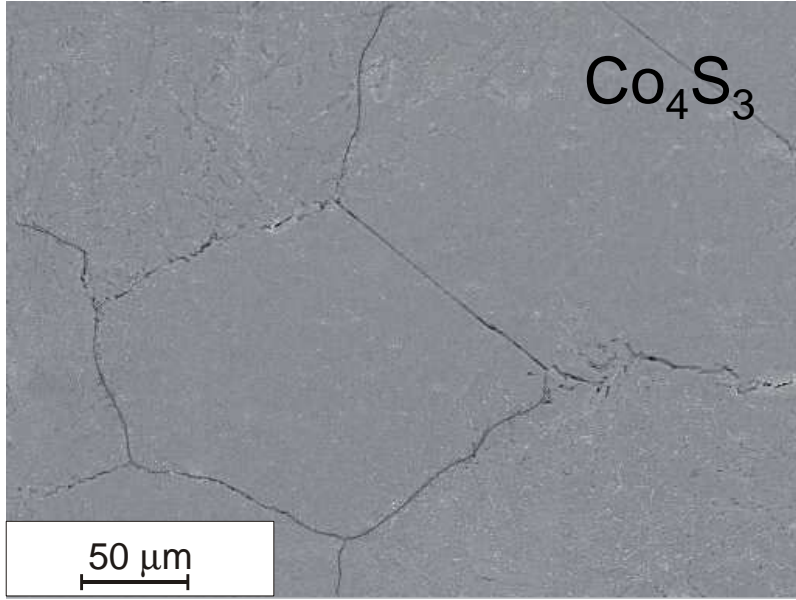


# $\text{Co}_{9-y}\text{S}_8$ – porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości $k'_p$



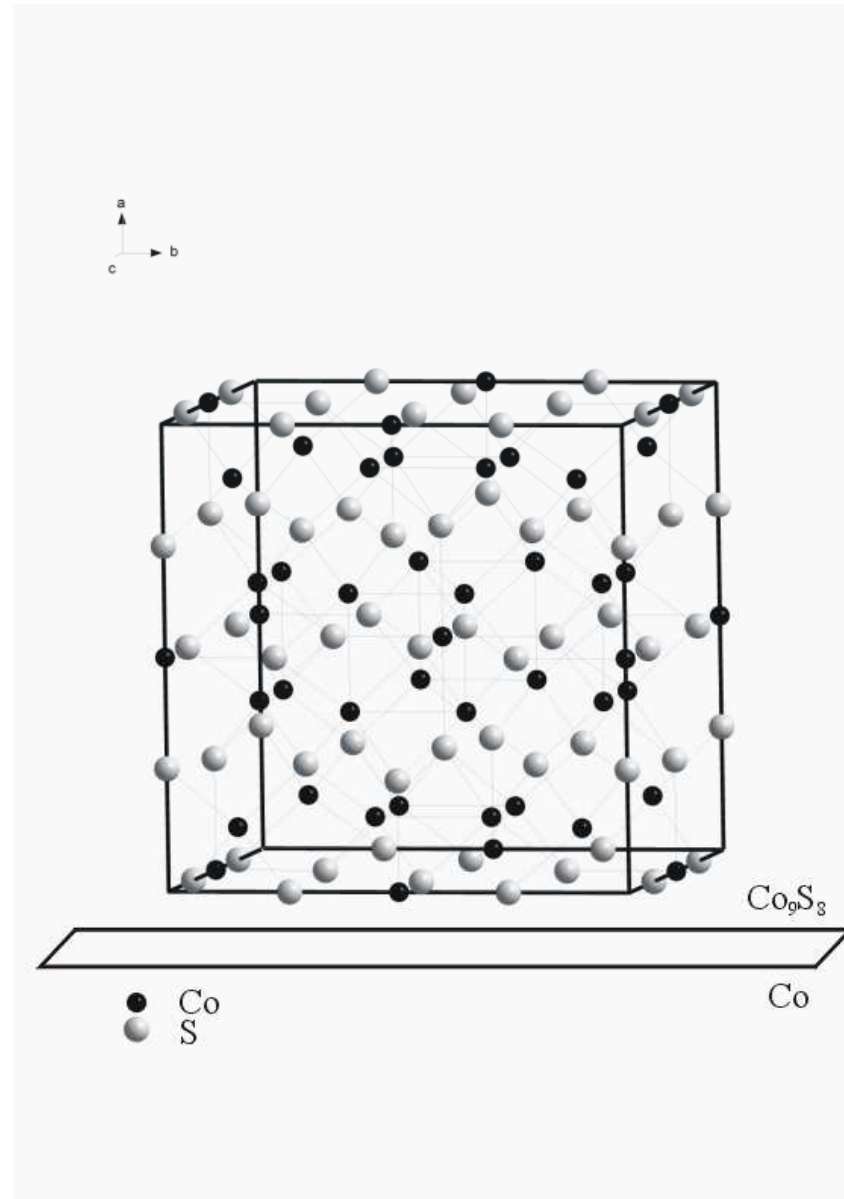
# $\text{Ni}_{1-y}\text{S}$ – porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości $k'_p$



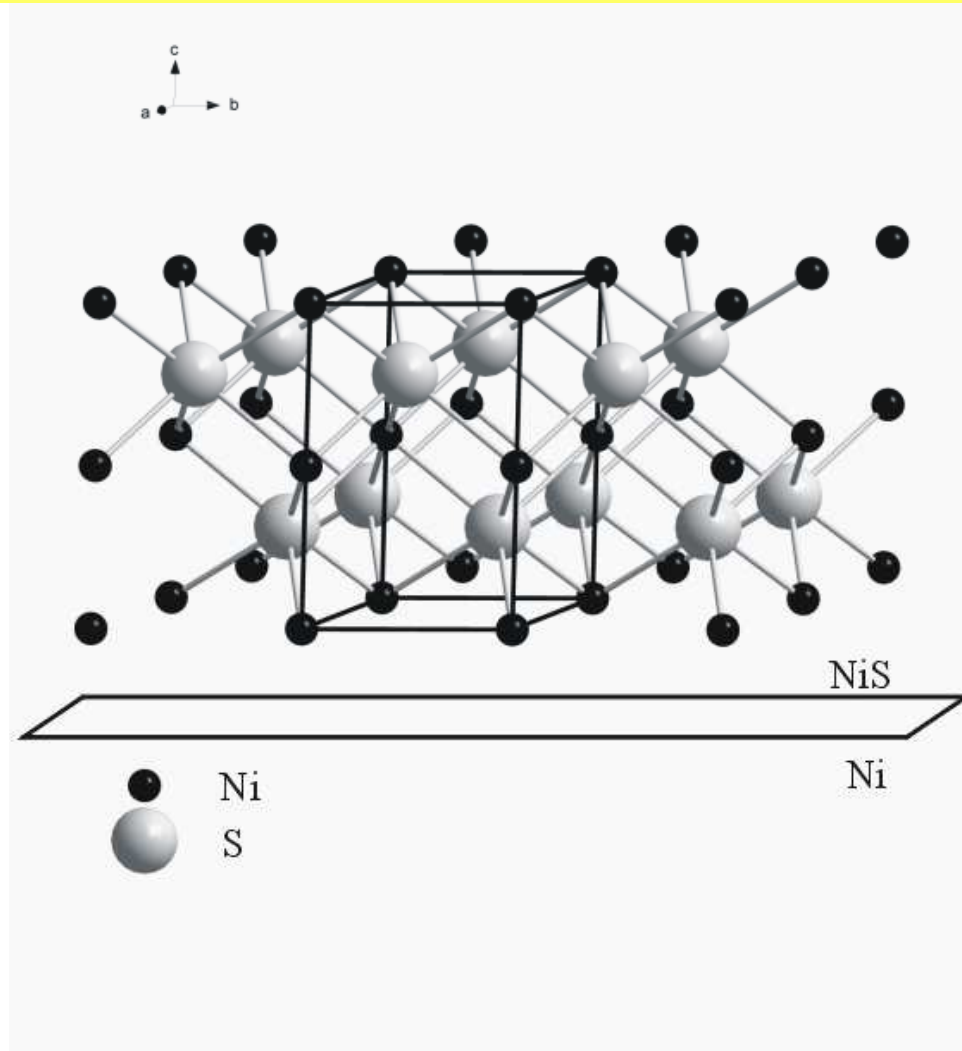




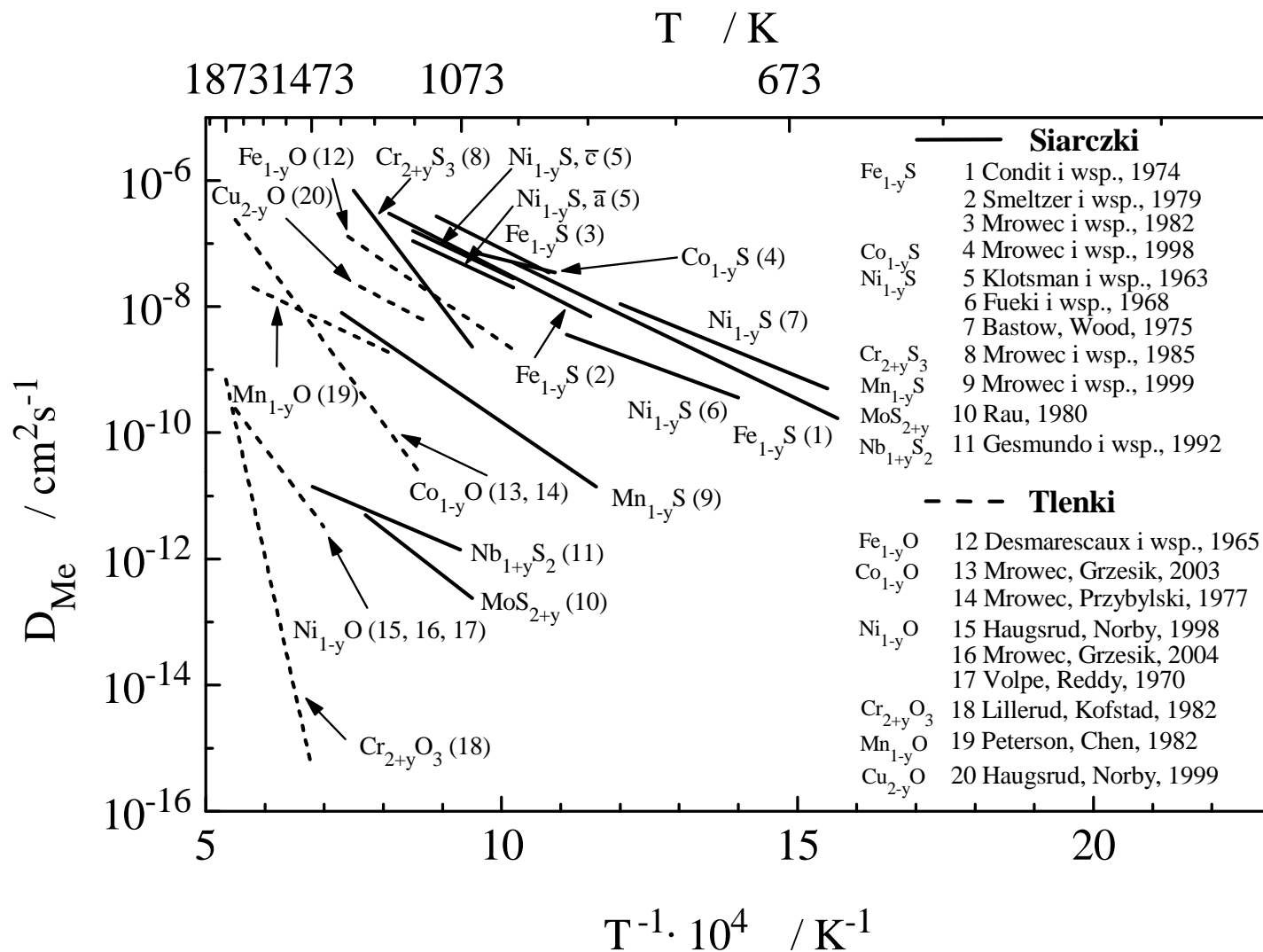
# $\text{Co}_9\text{S}_8$ – rzut struktury krystalograficznej w kierunku $\langle 100 \rangle$



# NiS – rzut struktury krystalograficznej w kierunku $\langle 100 \rangle$

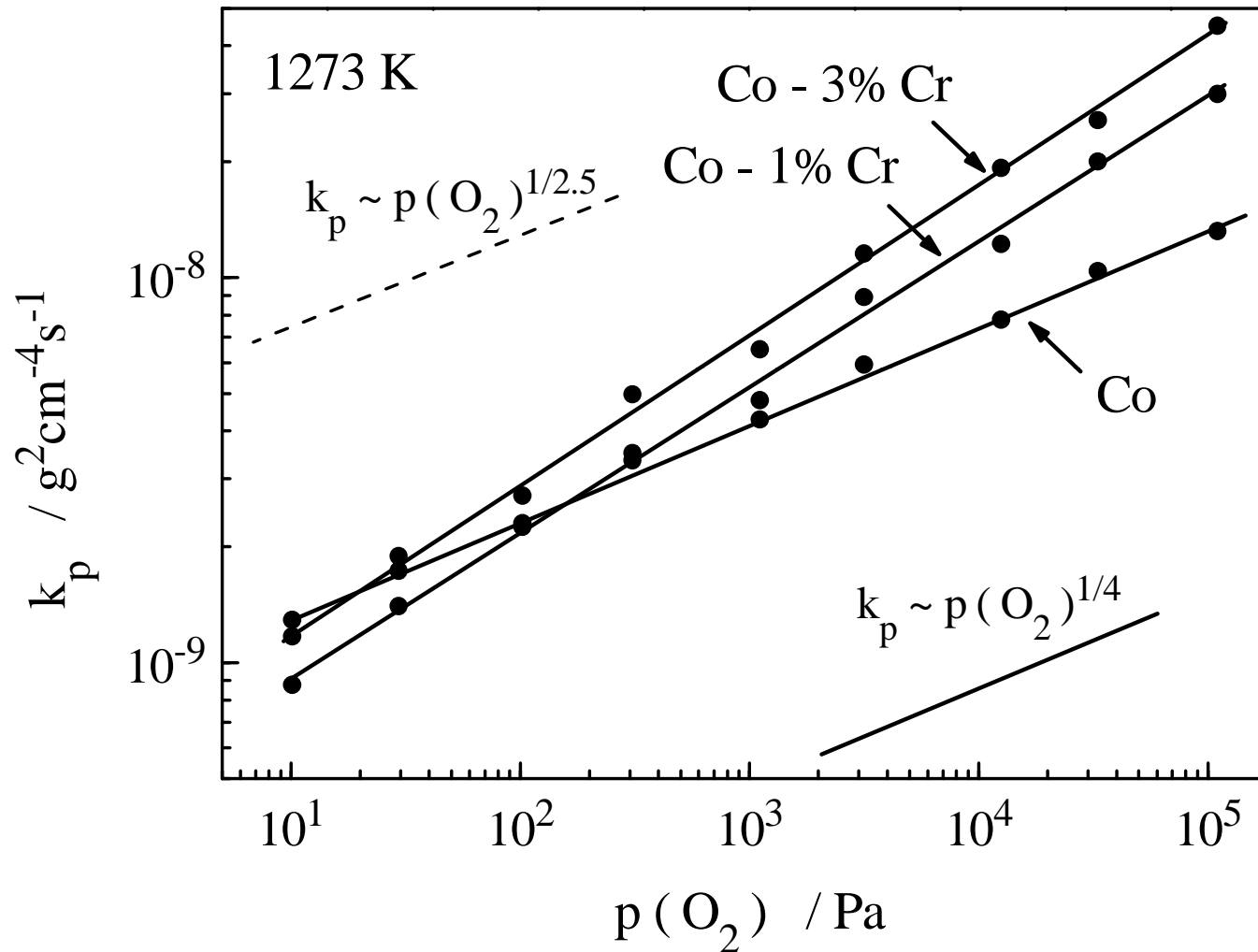


# Zależność współczynnika dyfuzji własnej od temperatury

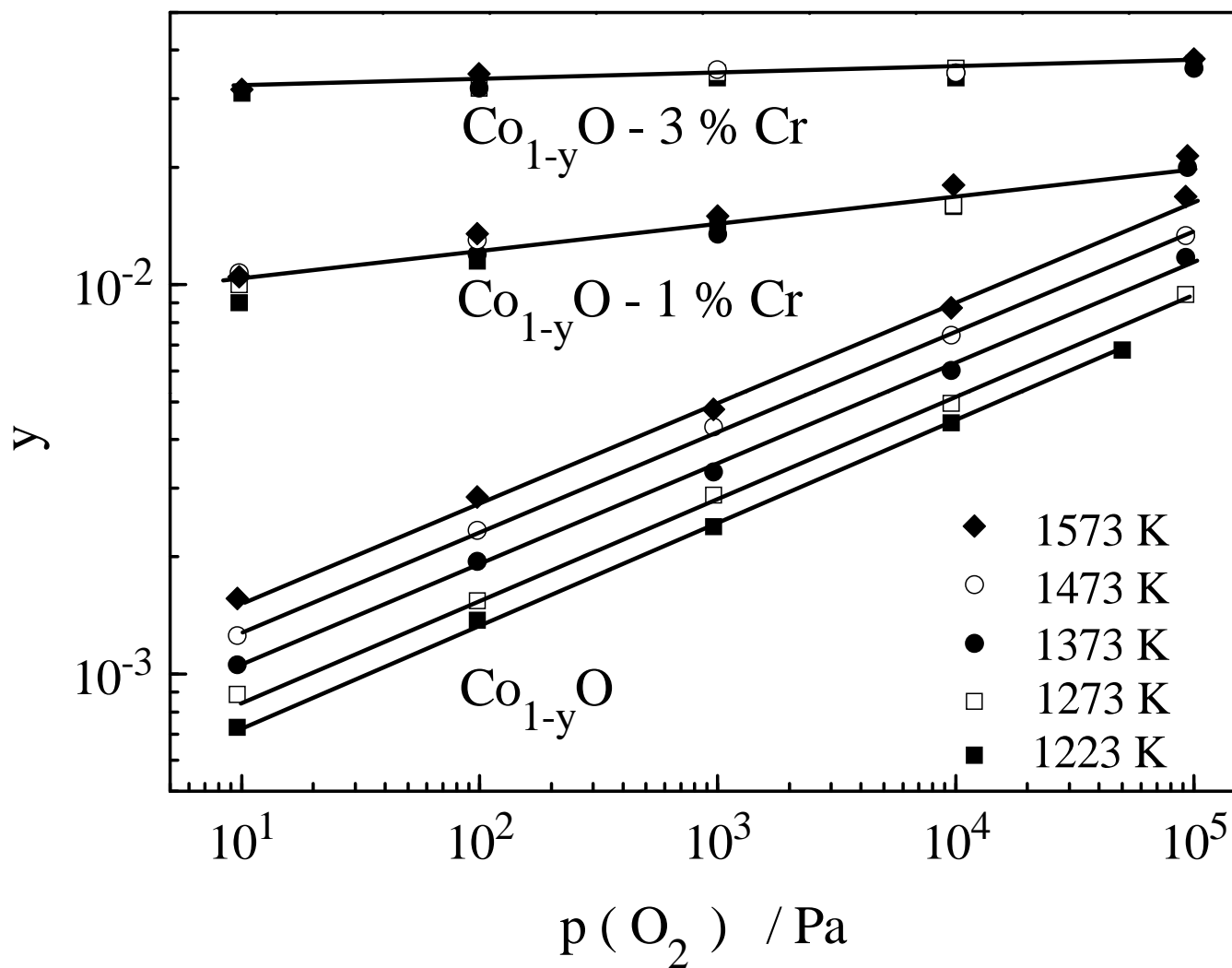


Z. Grzesik, "Własności transportowe zgorzelin siarczkowych powstających w procesie wysokotemperaturowej korozji metali", *Ceramika*, **87**, 1-124 (2005).

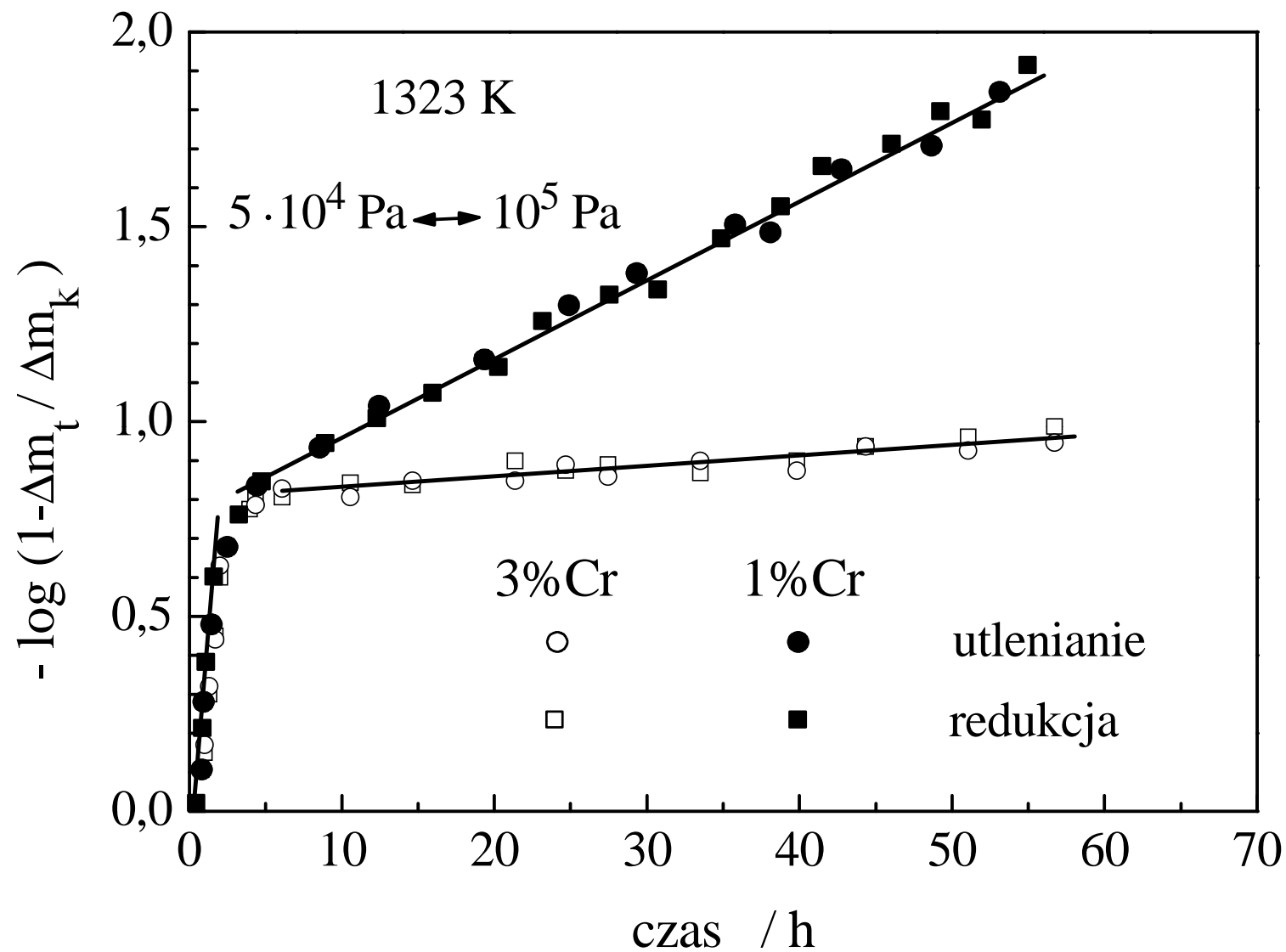
# Wpływ domieszkowania Cr na szybkość utleniania Co



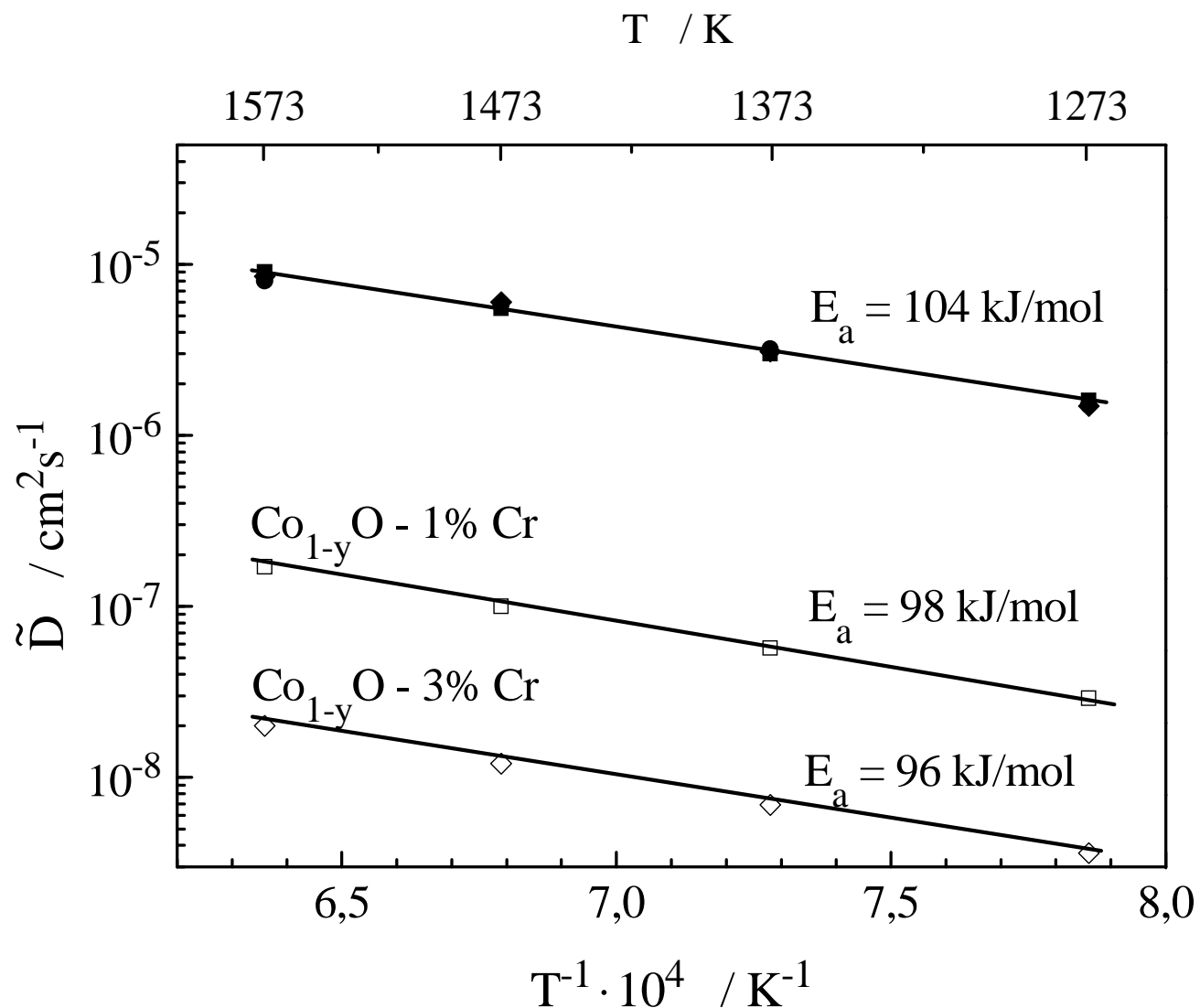
# Wpływ domieszkowania Cr na odstępstwo od stechiometrii w $\text{Co}_{1-y}\text{O}$



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



# Wpływ domieszkowania Cr na dyfuzję chemiczną defektów w $\text{Co}_{1-y}\text{O}$



**KONIEC**