

Metodyka badań struktury defektów punktowych
(I)
Metoda markerów

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

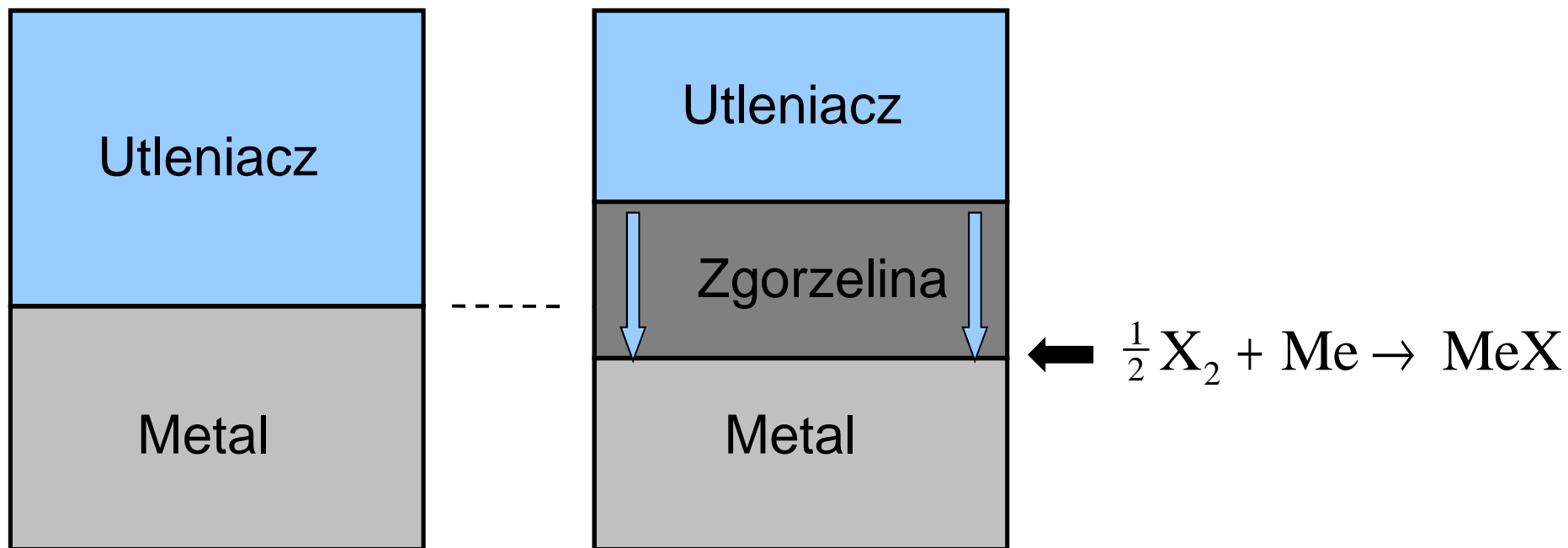
Metodyka badań struktury defektów

1. Określenie rodzaju podsieci krystalicznej związku jonowego, w której występuje dominujące zdefektowanie (np. metodą markerów).
2. Pomiar odstępstwa od stechiometrii danego związku.
3. Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w danym związku w funkcji temperatury i ciśnienia utleniacza (struktura defektów).

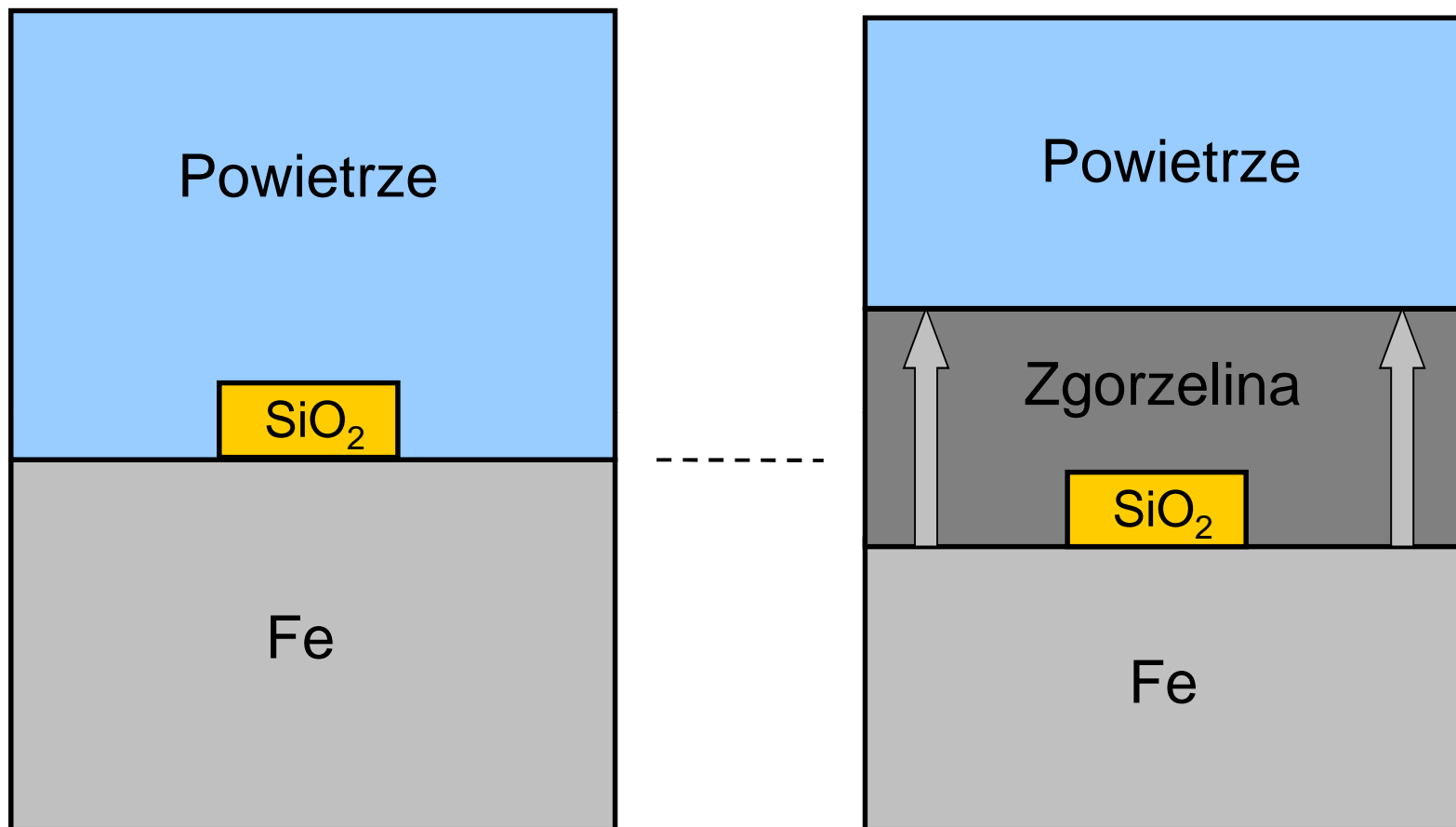
Określenie rodzaju podsięci krystalicznej związku jonowego,
w której występuje dominujące zdefektowanie

- Metoda markerów
- Metoda dwustopniowego utleniania
- Badania współczynników dyfuzji własnej
- Metoda rysy
- Metoda pastylkowa

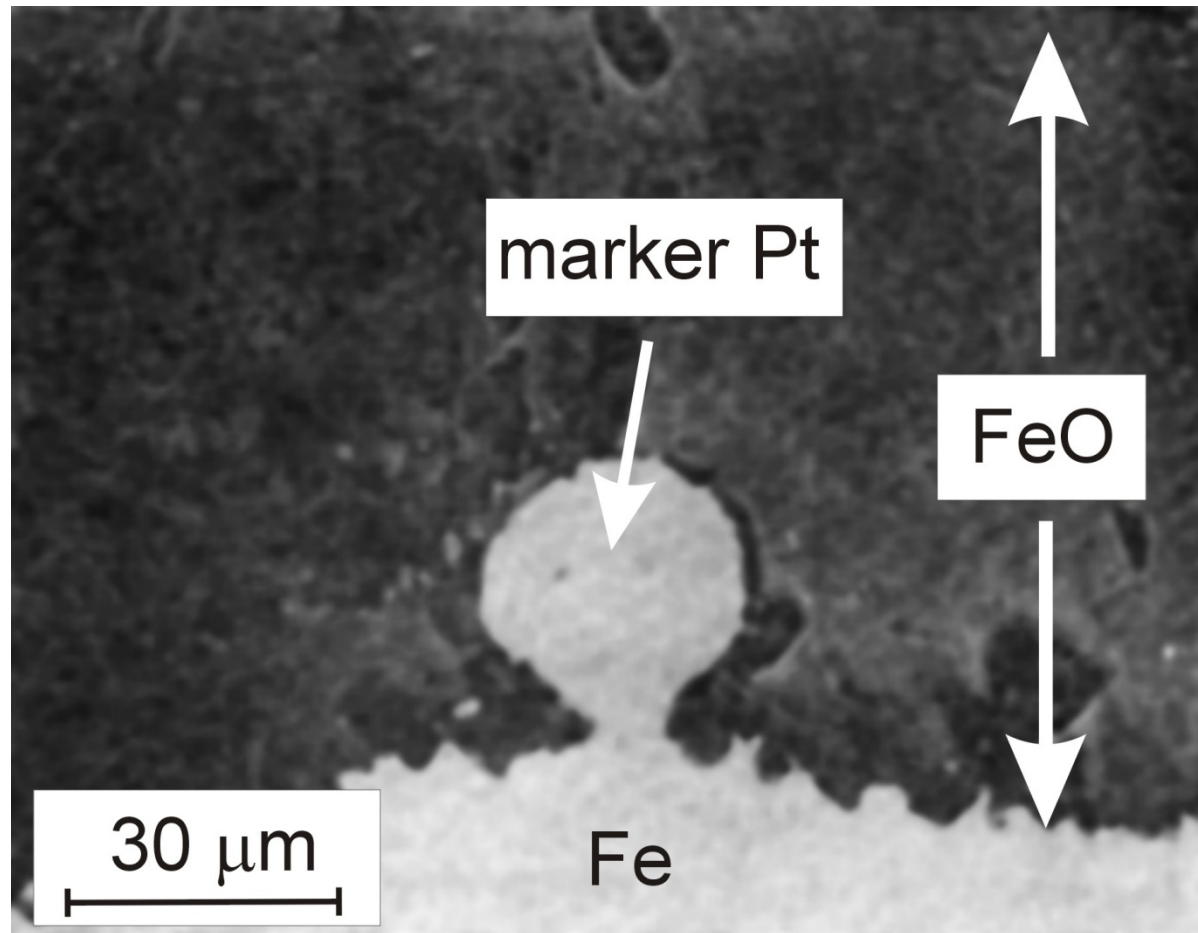
Proces powstawania zgorzelin w/g Tamann'a (1920)



Schemat klasycznego doświadczenia Pfeila (1929)

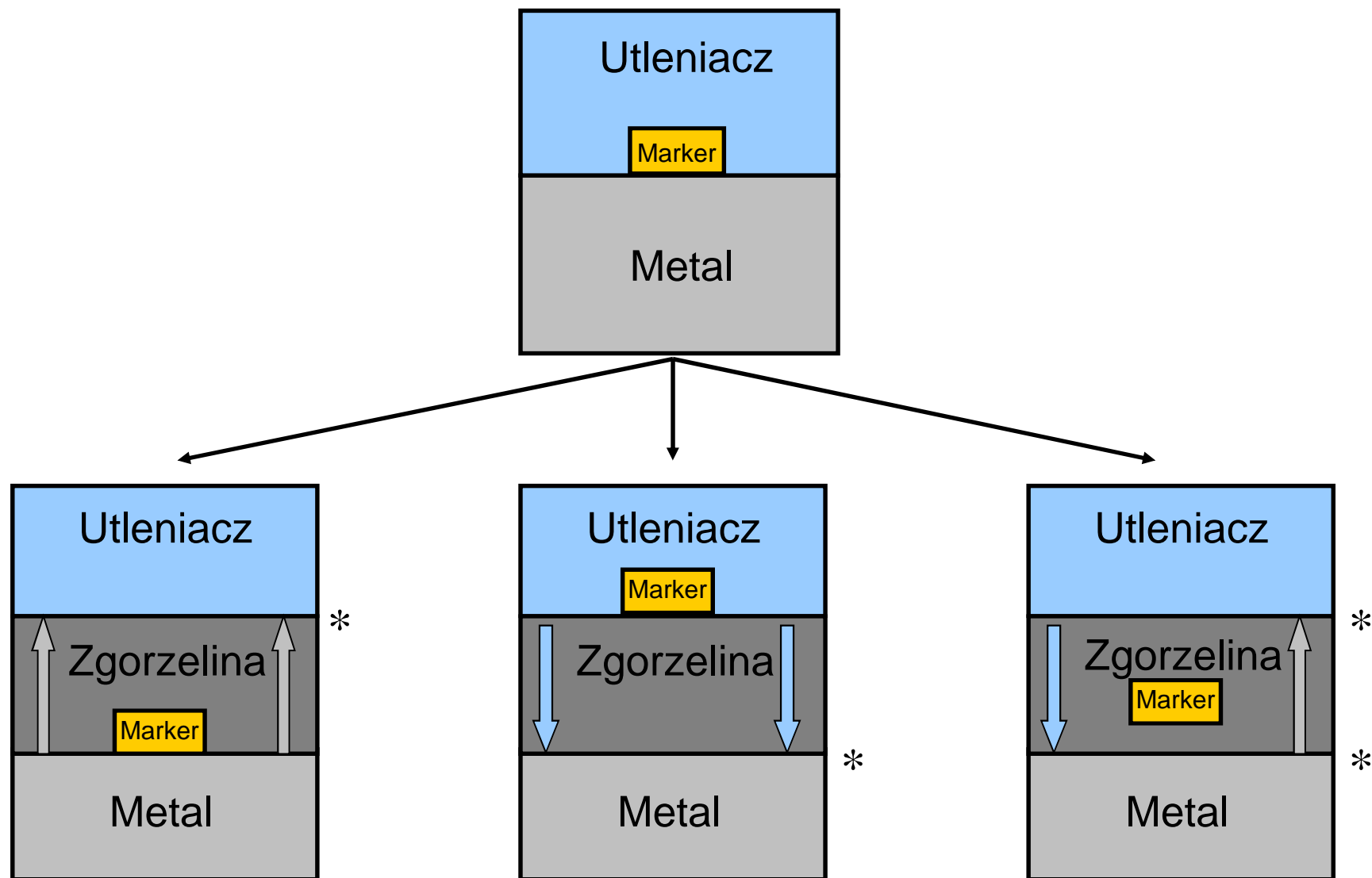


Klasyczny eksperyment markerowy Pfeila (1929)



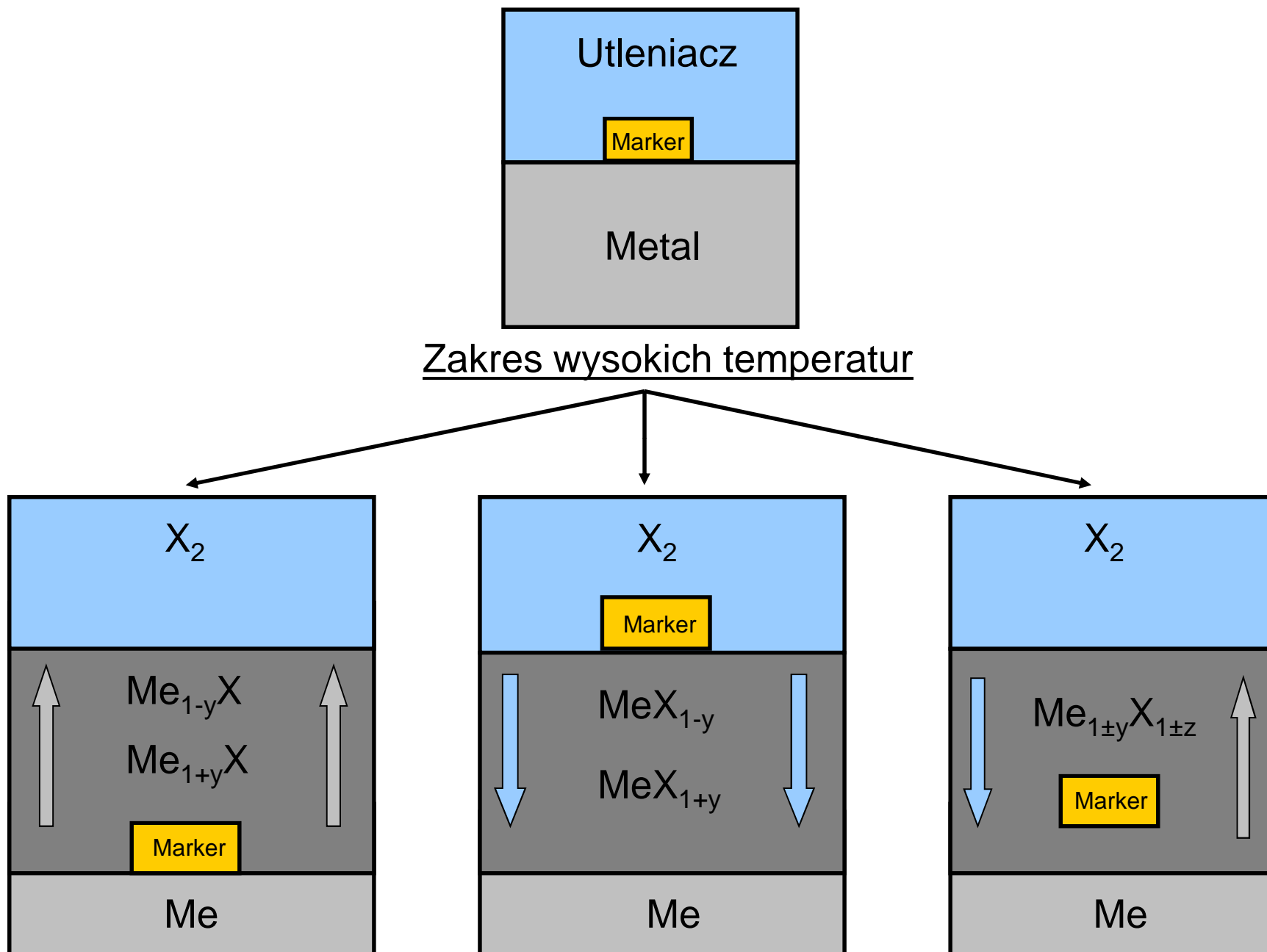
H. Engell, F. Wever, Acta Met. **5**, 695-700 (1957)

Metoda markerów – interpretacja wyników



* Miejsce zachodzenia reakcji: $\frac{1}{2} X_2 + Me \rightarrow MeX$

Metoda markerów – interpretacja wyników



Warunki poprawnego przebiegu eksperymentu markerowego

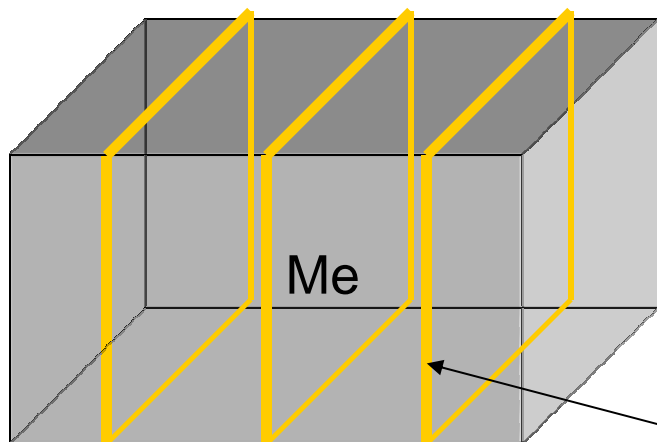
- powierzchnia badanego metalu lub stopu jest gładka
- marker nie reaguje z podłożem metalicznym, utleniaczem oraz z substancjami wchodzącymi w skład zgorzeliny
- przed rozpoczęciem procesu utleniania zachowany jest kontakt pomiędzy markerem, a powierzchnią badanego materiału
- powstająca zgorzelina jest zwarta, jednofazowa i ściśle przylegająca do rdzenia metalicznego
- czas utleniania jest tak dobrany, iż grubość zgorzeliny jest o przynajmniej rząd wielkości większa od rozmiaru markera

Metody nanoszenia markerów na powierzchnie substratu

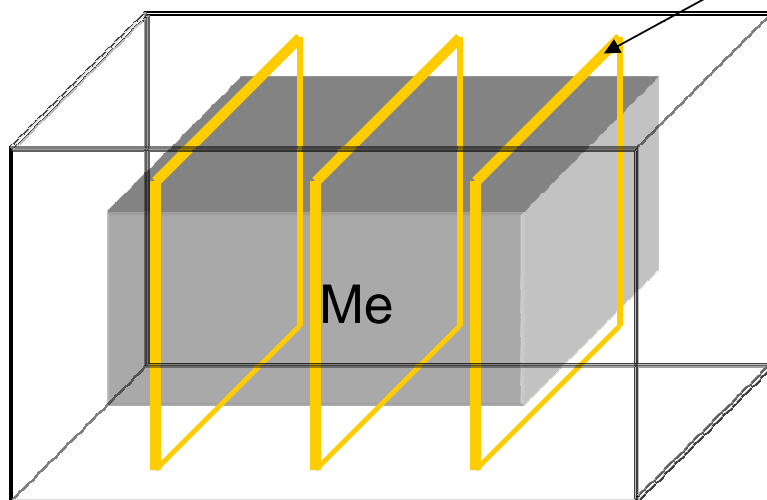
- równomierne rozsypanie ziarn proszku markera (Al_2O_3 , SiO_2 , itp.)
- równomierne rozsypanie cienkiego ($10\ \mu\text{m}$) drutu (Pt, Au) o długości ok. 1 mm
- naparowanie markera (Pt, Au) poprzez odpowiednie siatki (Cu – SEM; Al)
- elektrolityczne nanoszenie warstwy markera
- rozkład soli metalu szlachetnego, umieszczonej na powierzchni próbki
- fotolityczne
- pokrycie powierzchni próbki rozcieńczoną pastą platynową

BŁĘDY METODOLOGICZNE

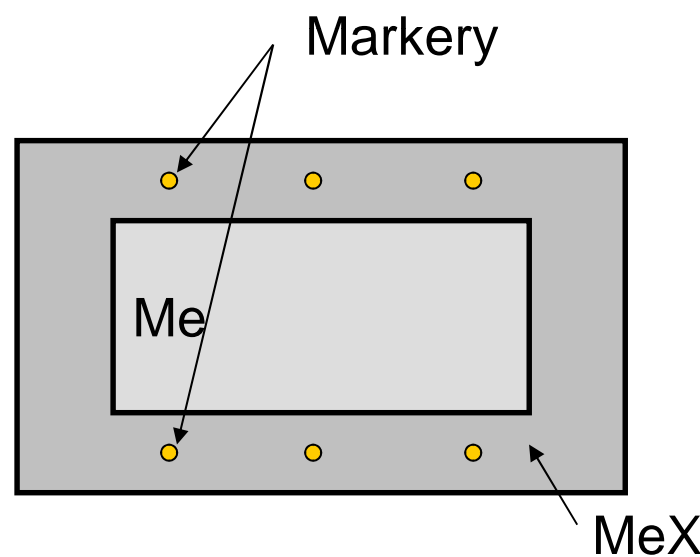
Drut będący markerem jest mocno obwiązany wokół metalu



Markery



MeX

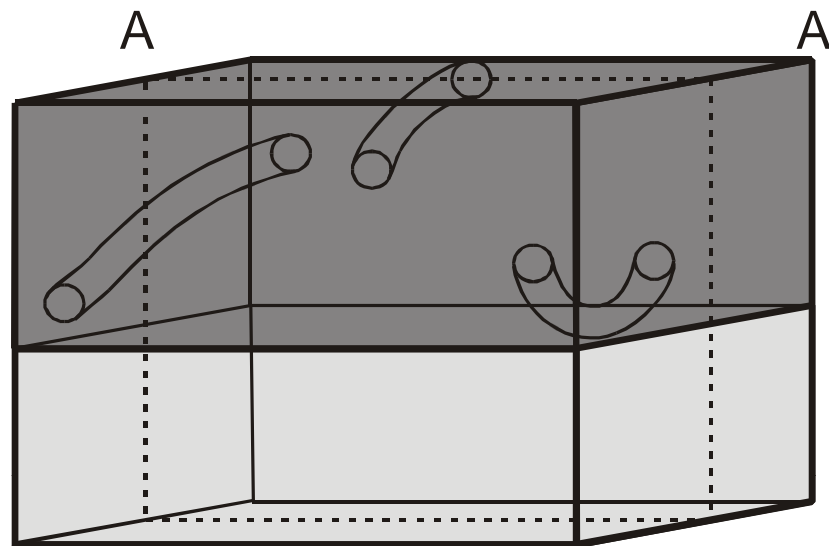


Markery

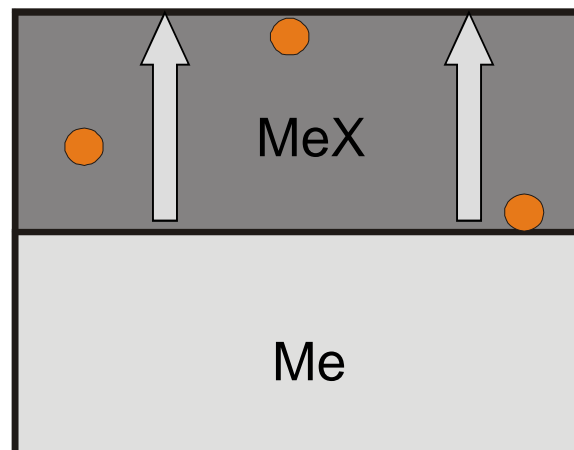
MeX

BŁĘDY METODOLOGICZNE

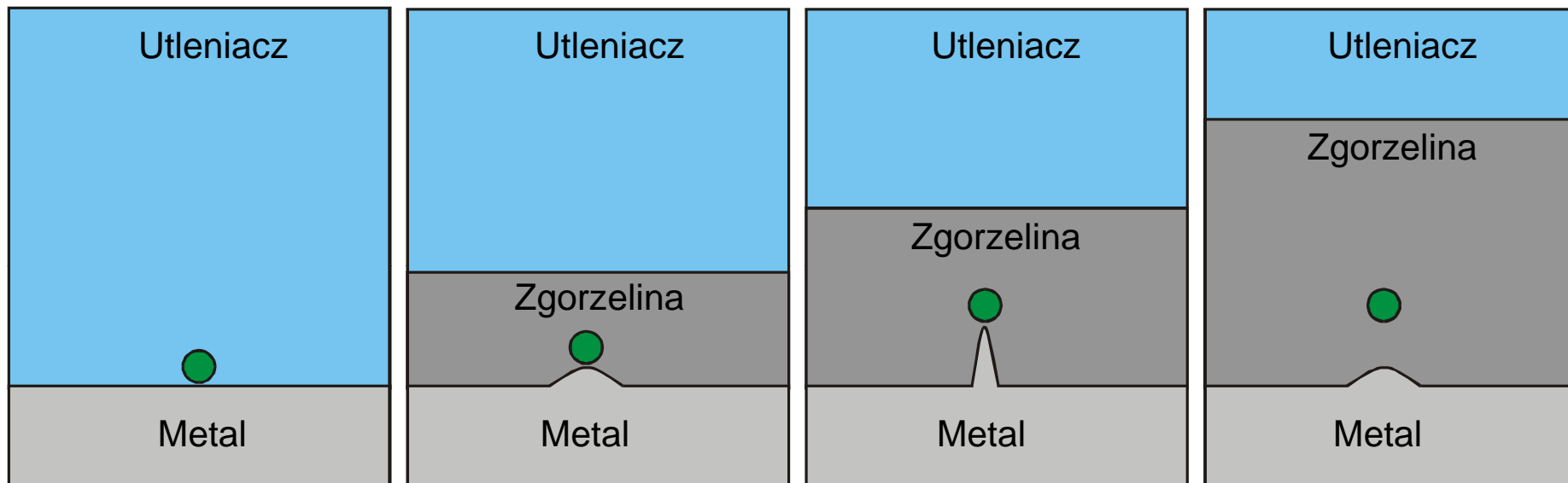
Marker nie przylega do substratu przed rozpoczęciem utleniania



A-A



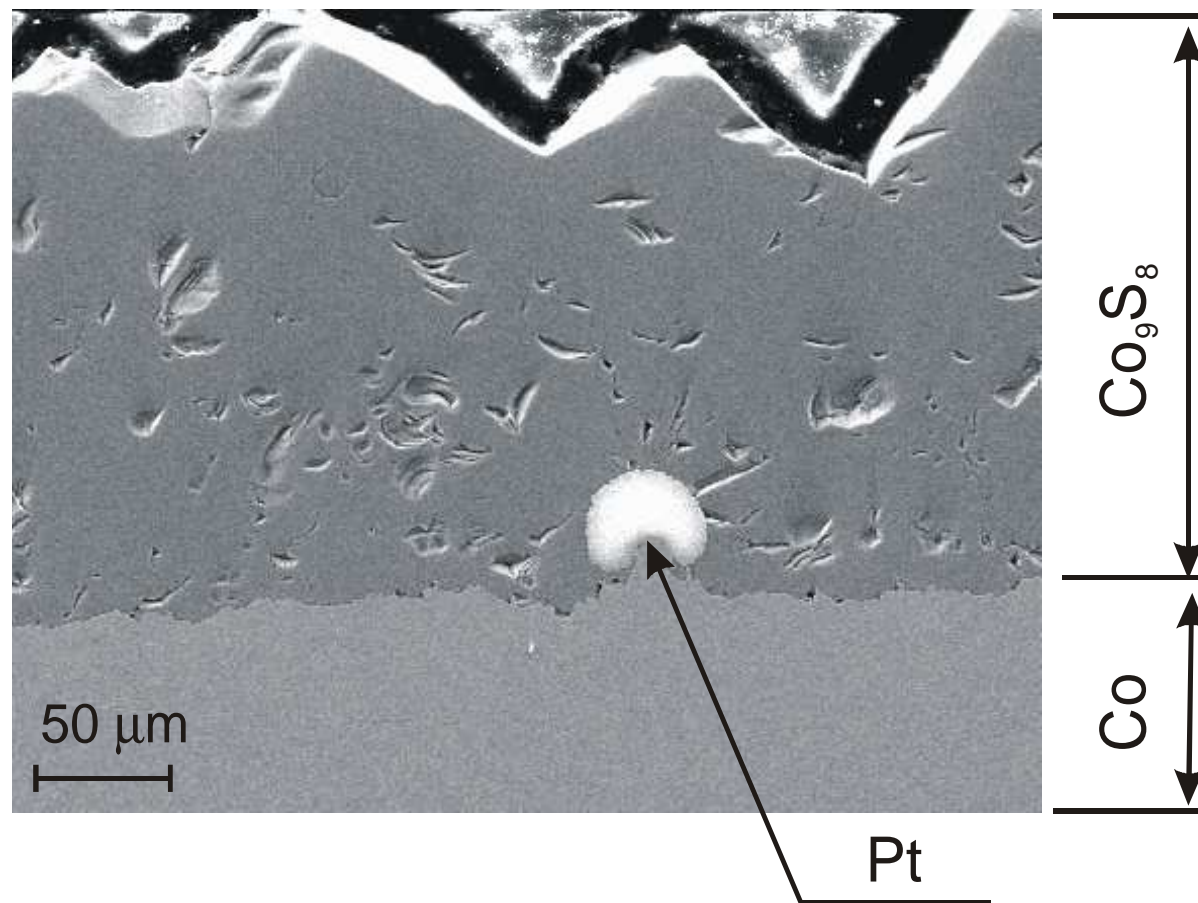
Metoda markerów - mechanizm podcinania



● Marker

Przekrój zgorzeliны siarczkowej na Co

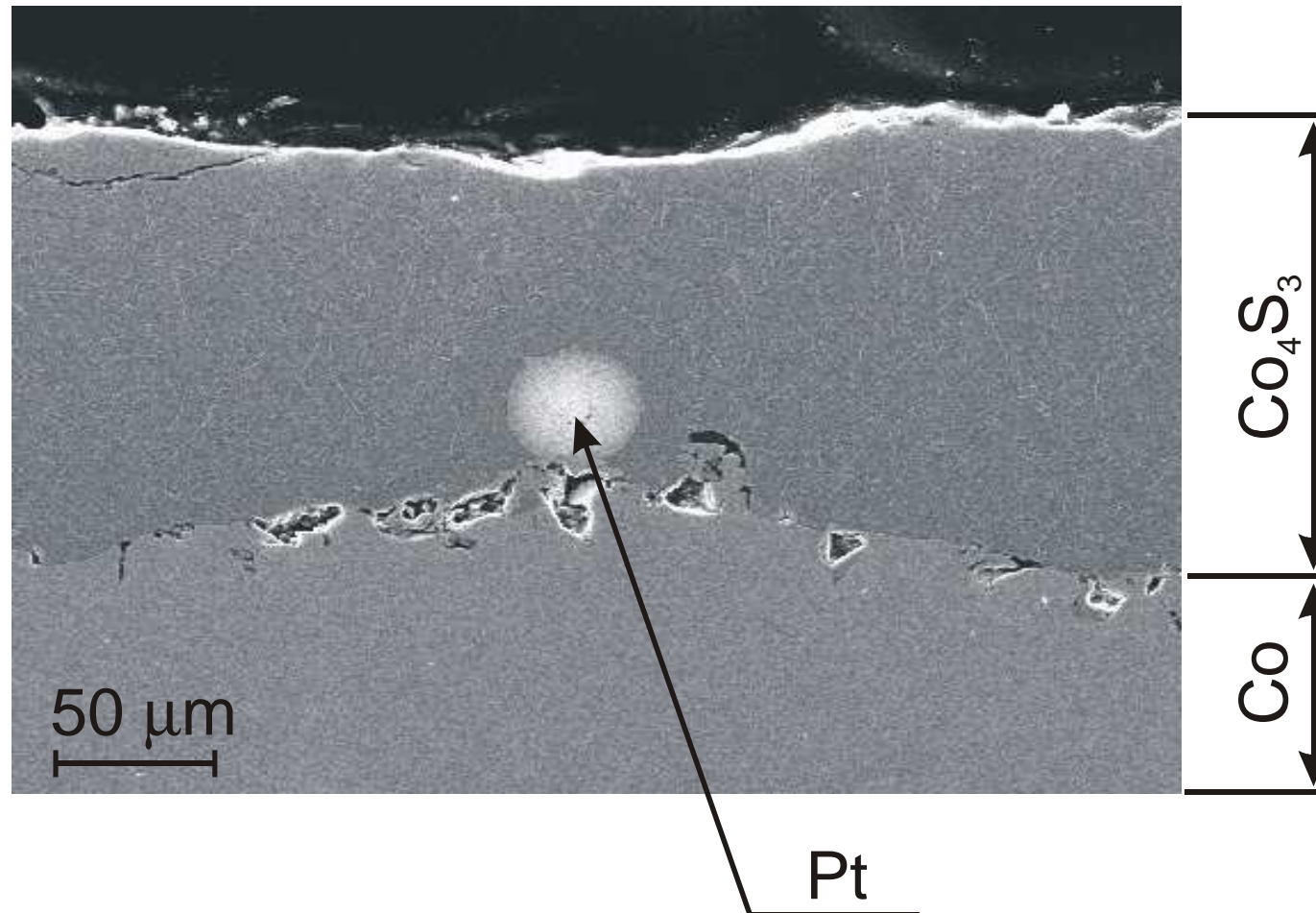
$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{S}_2) = 10^{-2} \text{ Pa}$



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

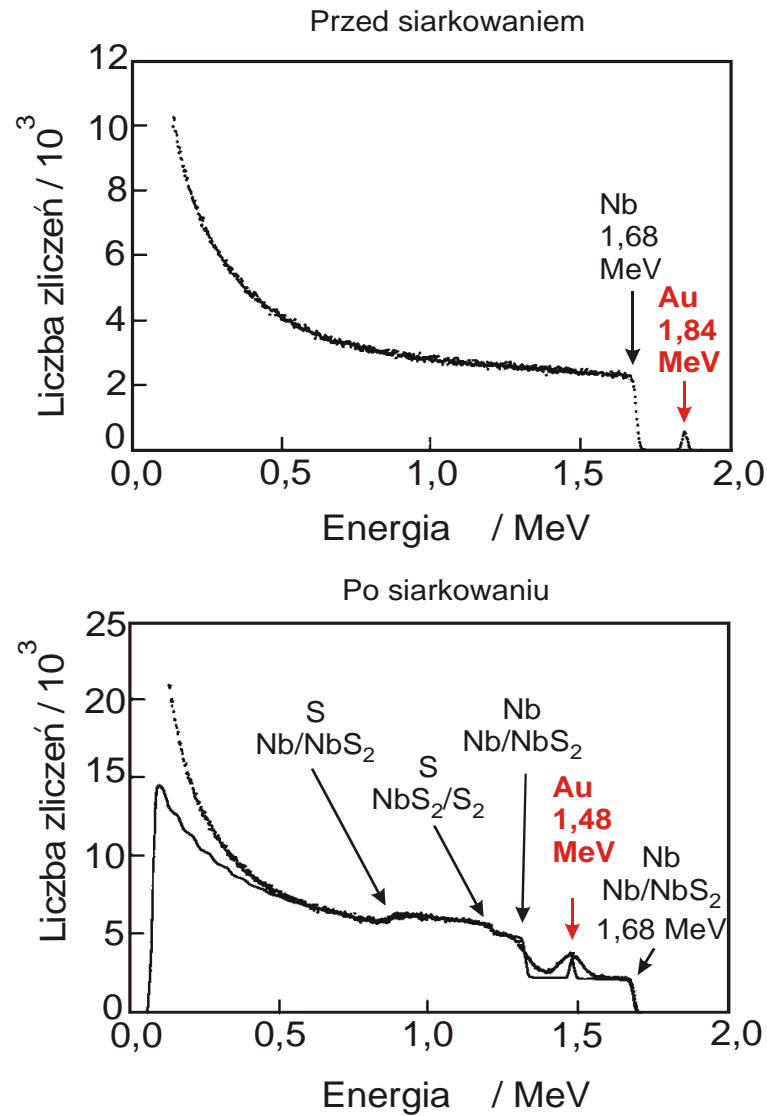
Przekrój zgorzeliny siarczkowej na Co

$T = 860 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{S}_2) = 10^{-1} \text{ Pa}$



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

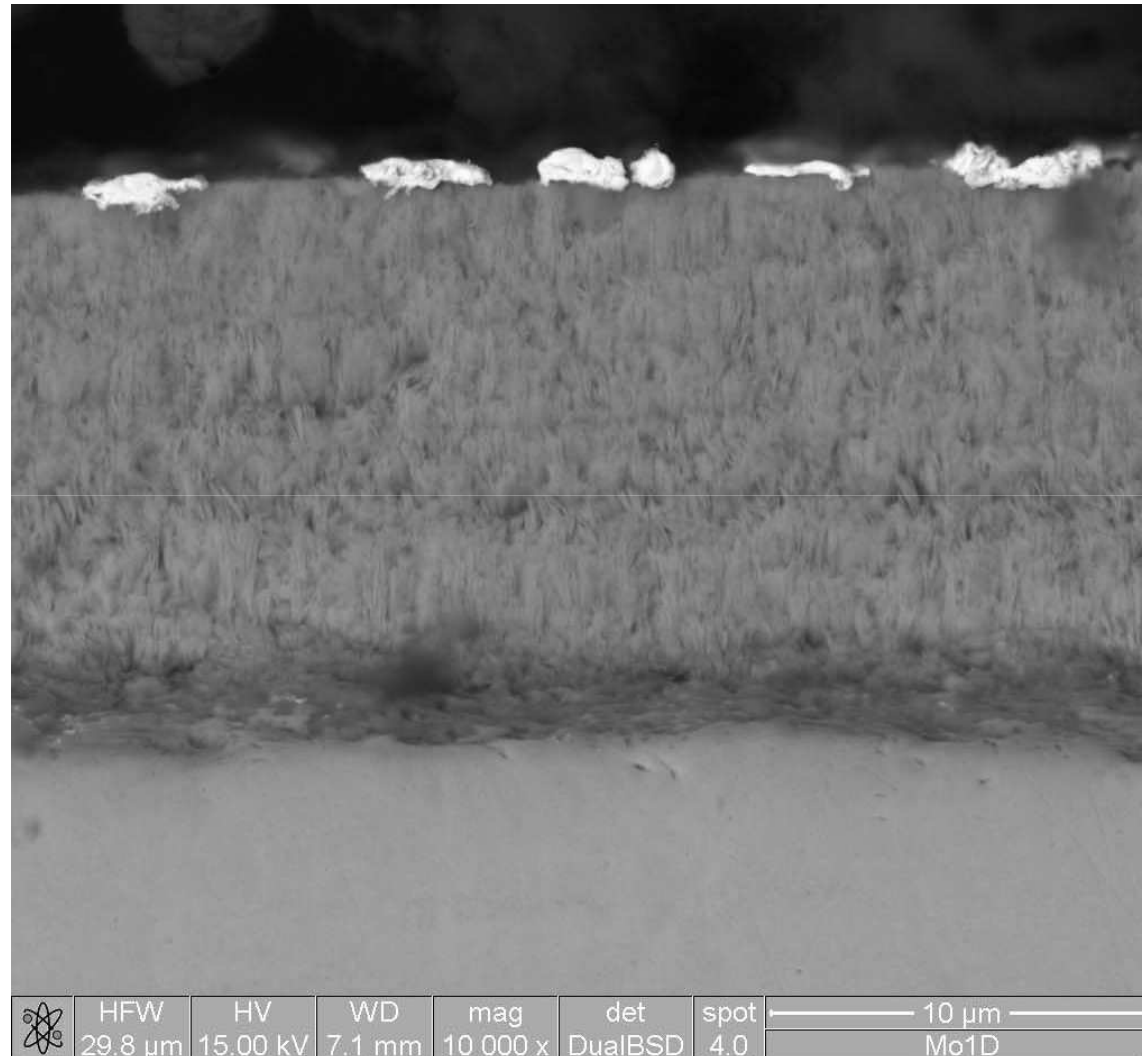
Spektrum RBS (^4He - 2 MeV); próbka Nb zamarkowana Au



Z. Grzesik, K. Takahiro, S. Yamaguchi, K. Hashimoto and S. Mrowec, "An RBS study of the sulphidation behavior of niobium and Nb-Al alloys", Corrosion Science, **37**, 801-810 (1995).

Metoda markerów – MoS₂

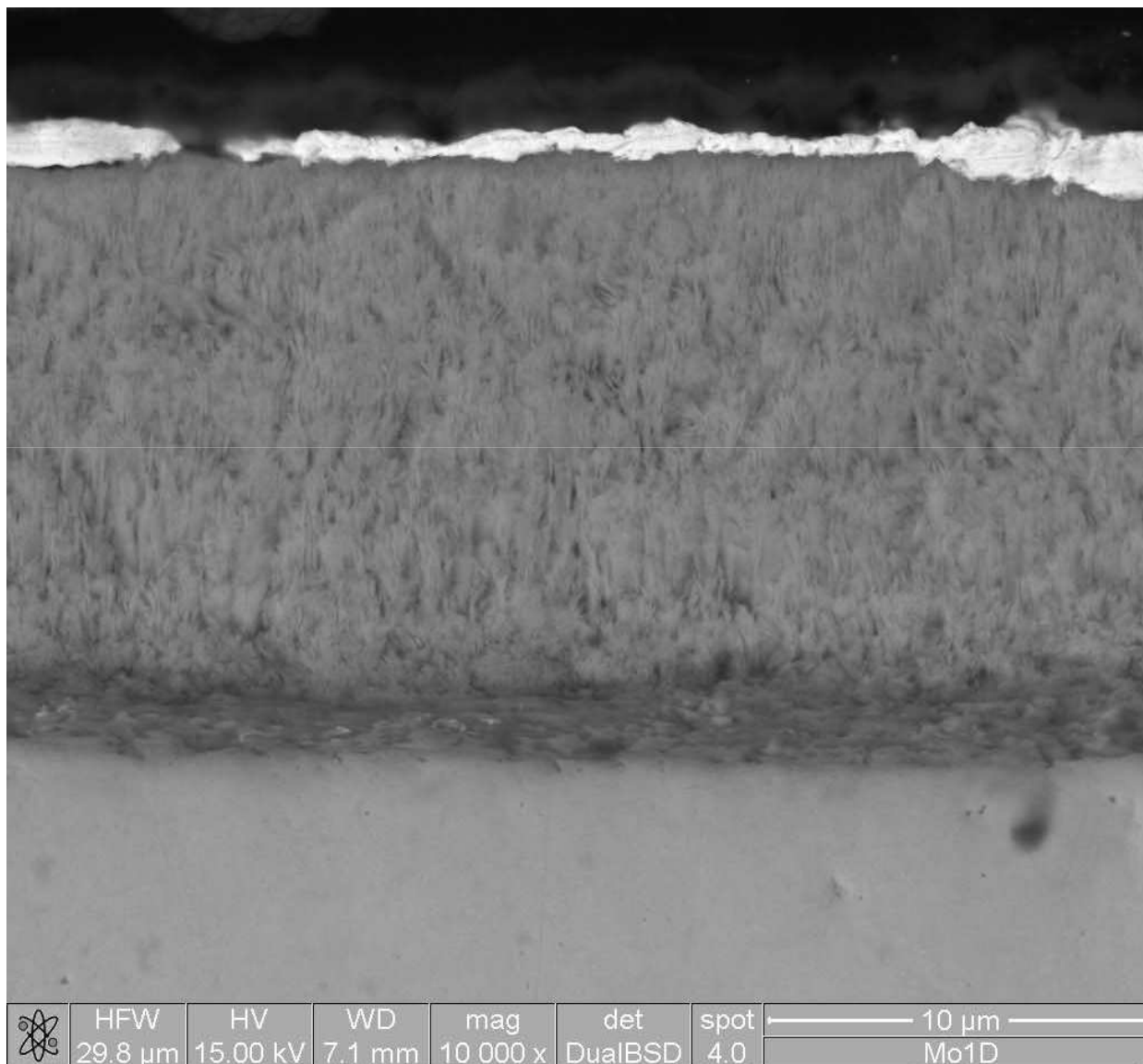
Marker w postaci naparowanego Au poprzez folię Al – eksperyment poprawny



Z. Grzesik, M. Migdalska, S. Mrowec, "The Influence of Lithium on the Sulphidation Behavior of Molybdenum at High Temperatures", High Temperature Materials and Processes, **26**, 355-364 (2007).

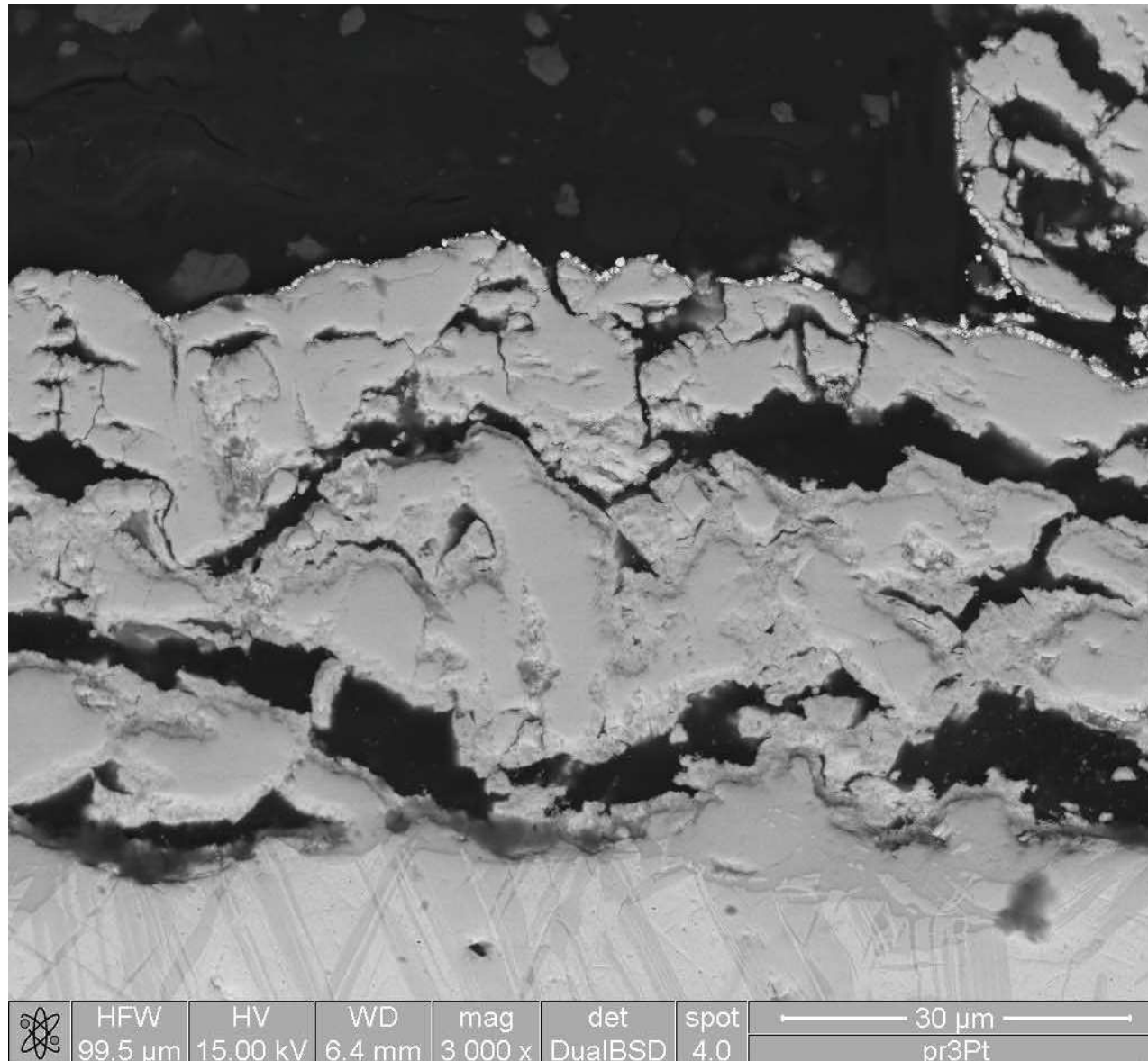
Metoda markerów – MoS₂

Marker w postaci naporowanego Au poprzez folię Al – eksperyment źle przeprowadzony

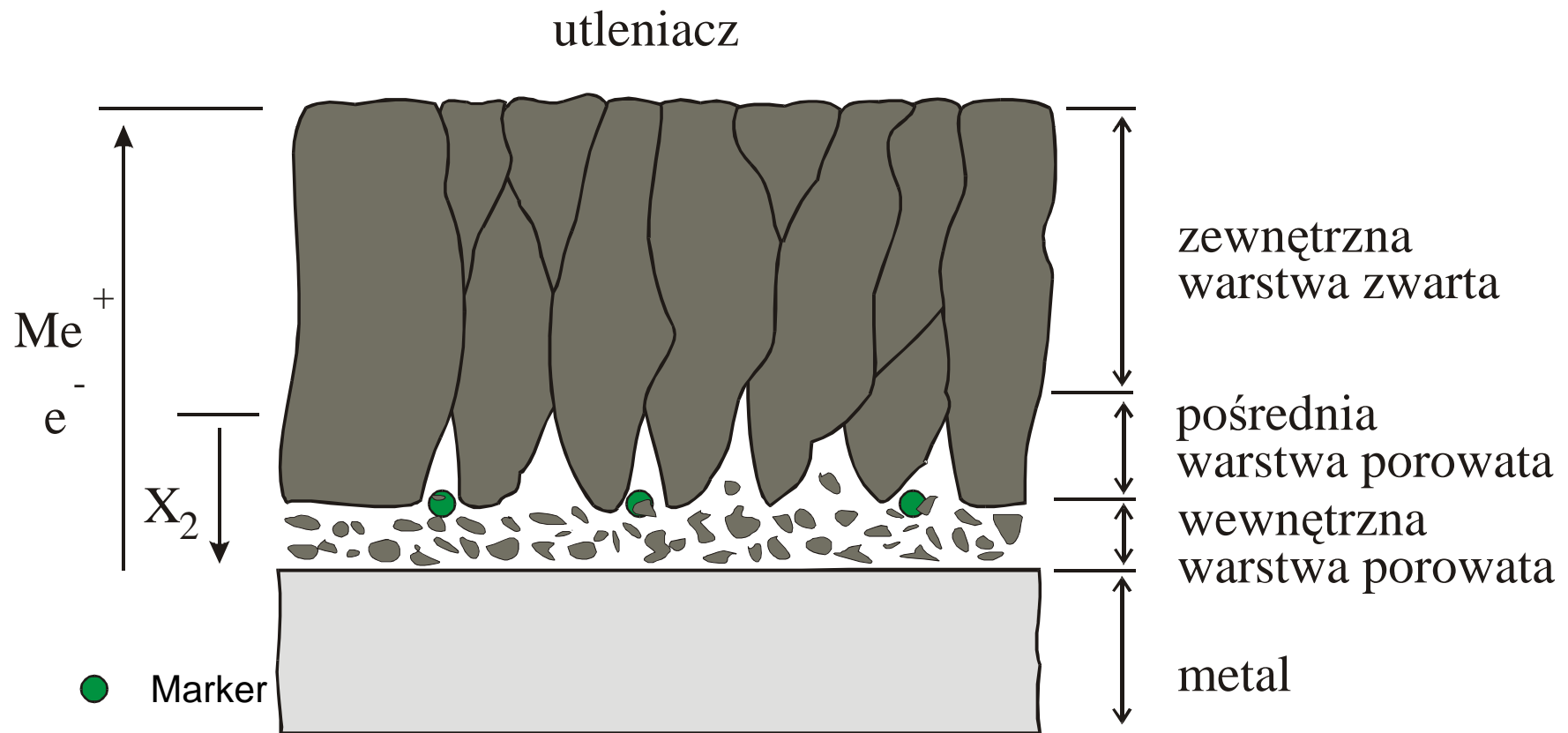


Metoda markerów – TaS₂

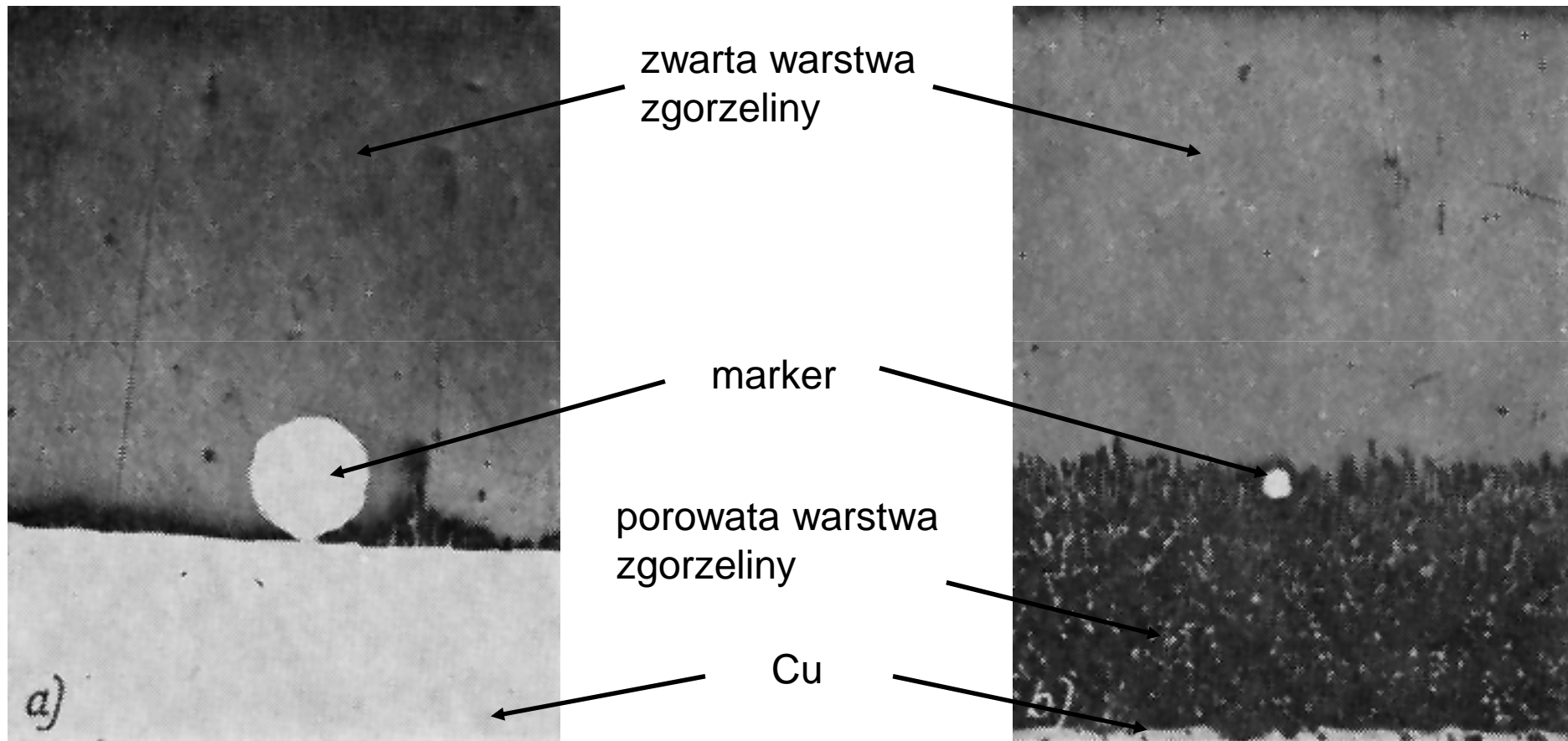
Marker w postaci pasty Pt – eksperyment poprawny



Położenie markerów w zgorzelinie narastającej zgodnie z mechanizmem dysocjacyjnym



Położenie markerów w zgorzelinie siarczkowej na miedzi,
otrzymanej w 444 °C



Czas reakcji: 25 s

Czas reakcji: 9 min.

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

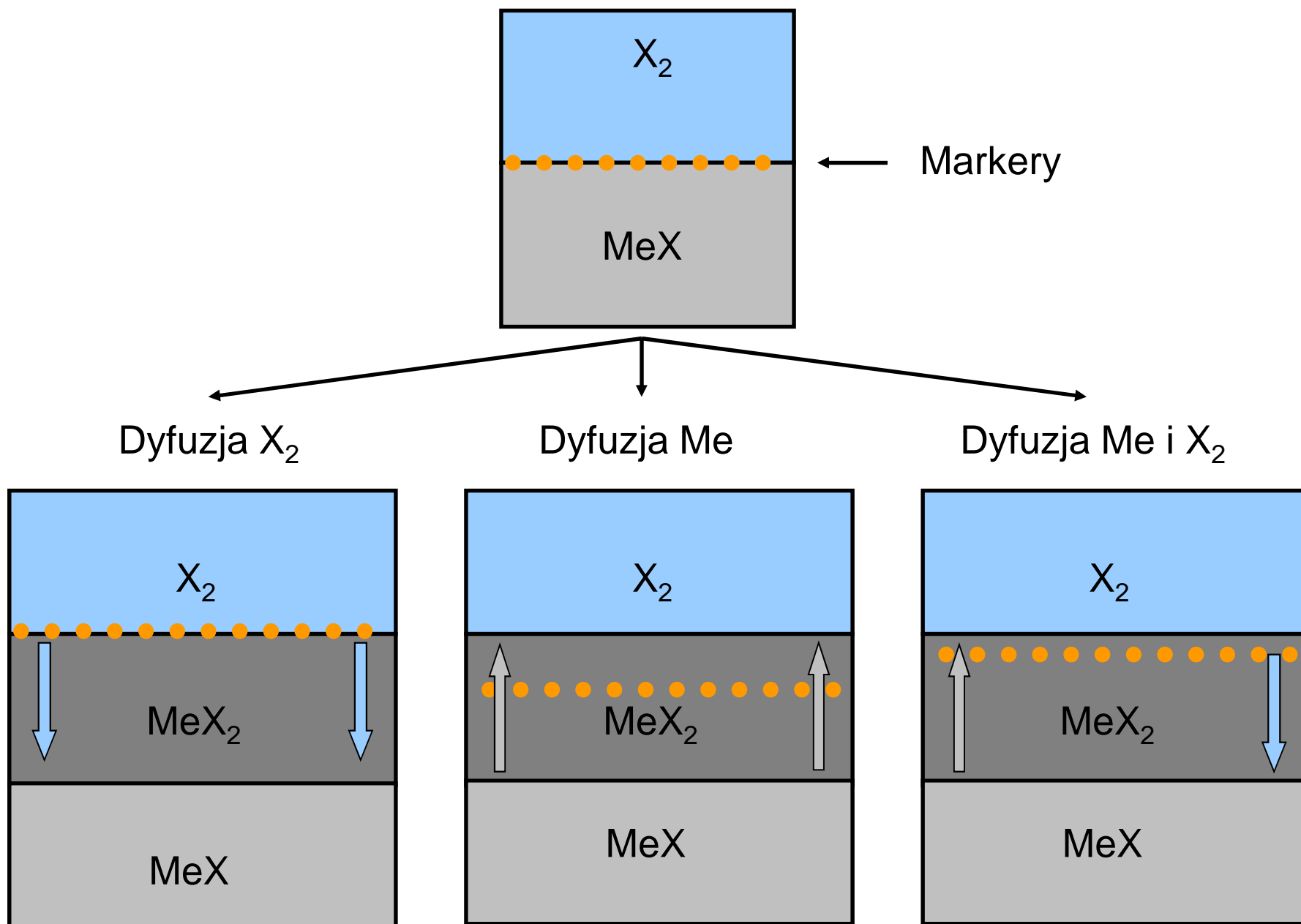
Metoda markerów w układzie z ceramicznym substratem

- a) interpretacja wyników
- b) wpływ stężenie defektów punktowych w badanych materiałach na wynik eksperymentu markerowego
- c) wpływ powstawania produktu reakcji w substracie na wynik eksperymentu markerowego

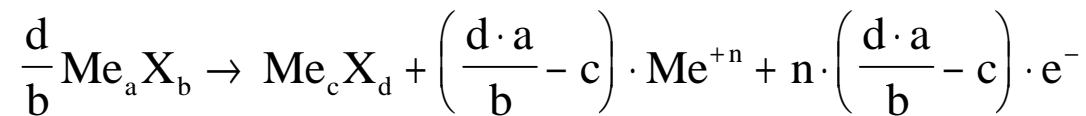
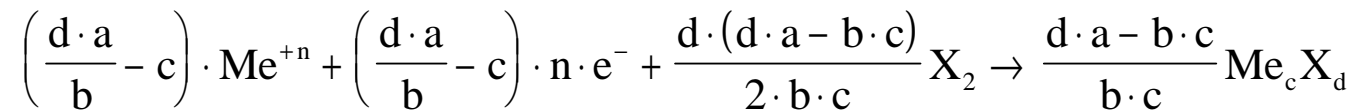
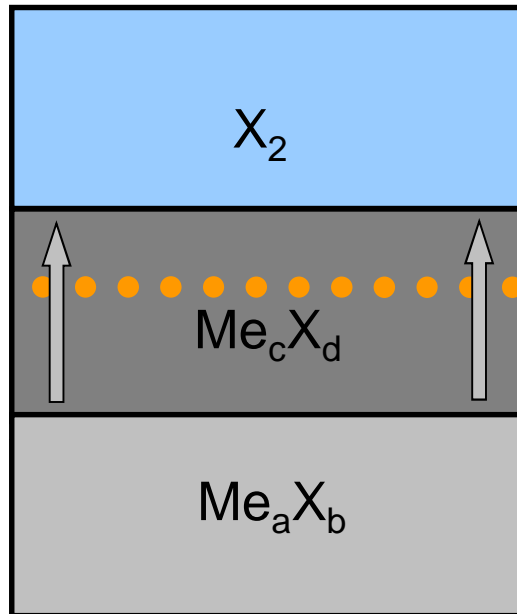
Metody nanoszenia markerów na powierzchnie substratów ceramicznych

- naparowanie markera (Pt, Au) poprzez odpowiednie siatki (Cu – SEM; Al)
- fotolityczne
- pokrycie powierzchni próbki rozcieńczoną pastą platynową

Metoda markerów – utlenianie tlenku



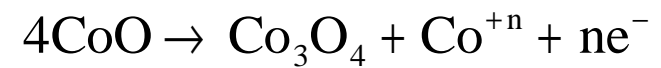
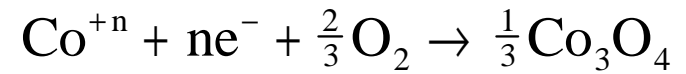
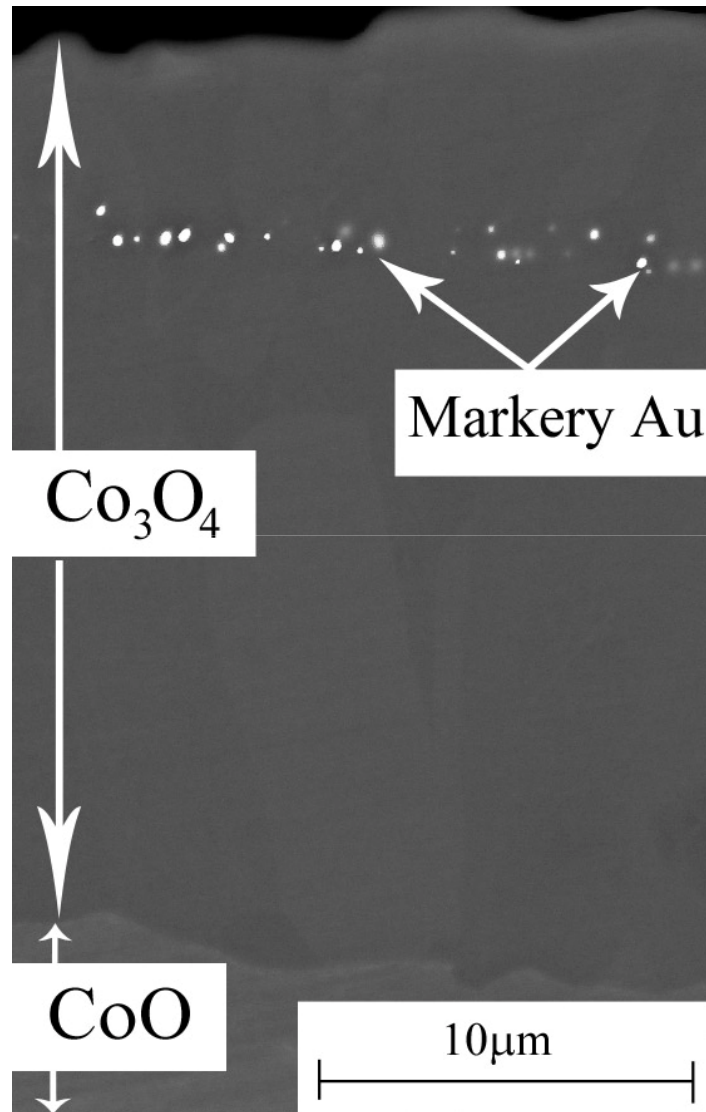
Metoda markerów – utlenianie tlenku



Stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy tlenku $\text{Me}_c X_d$

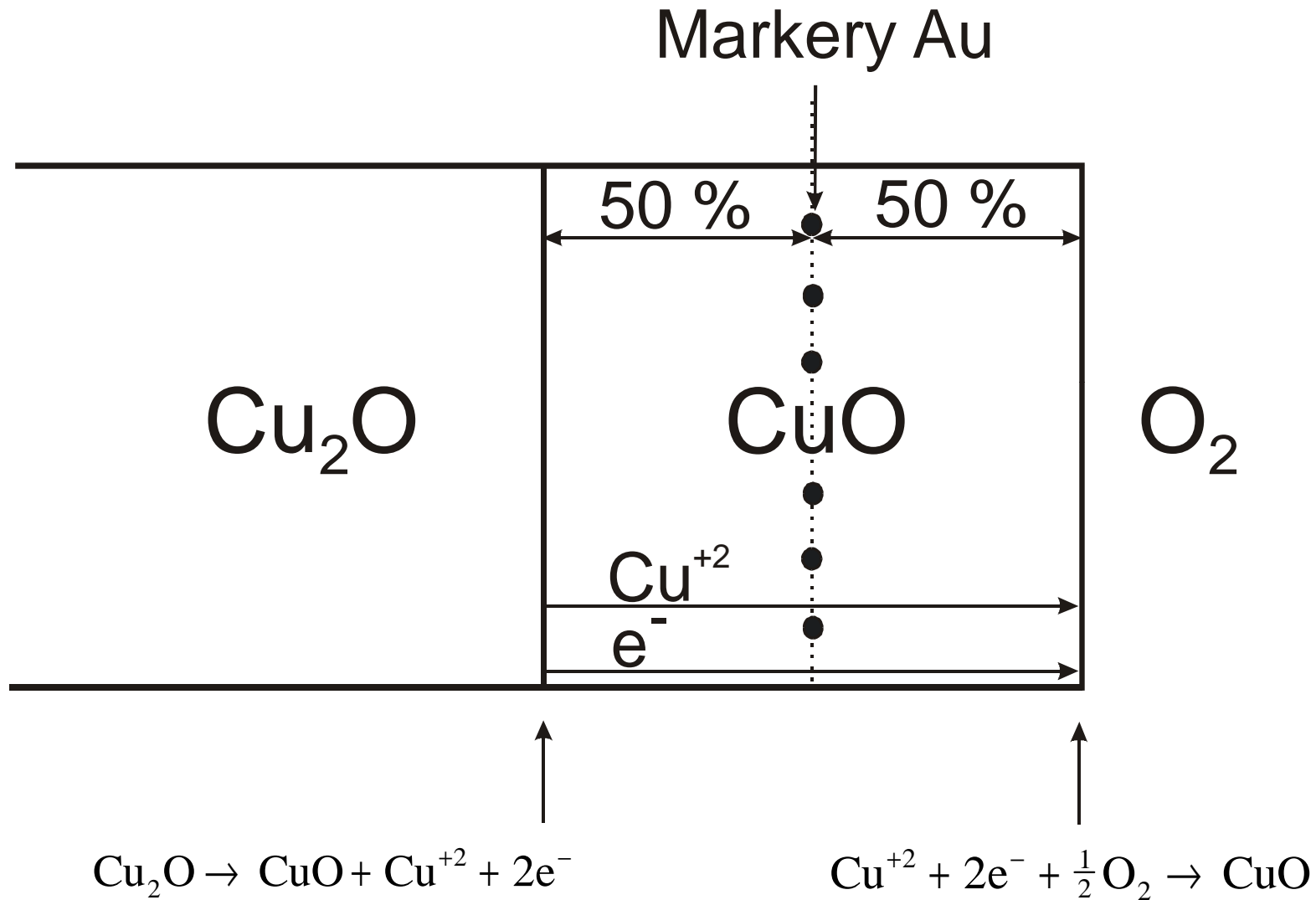
$$\frac{d \cdot a - b \cdot c}{b \cdot c}$$

Utlenianie CoO do Co₃O₄

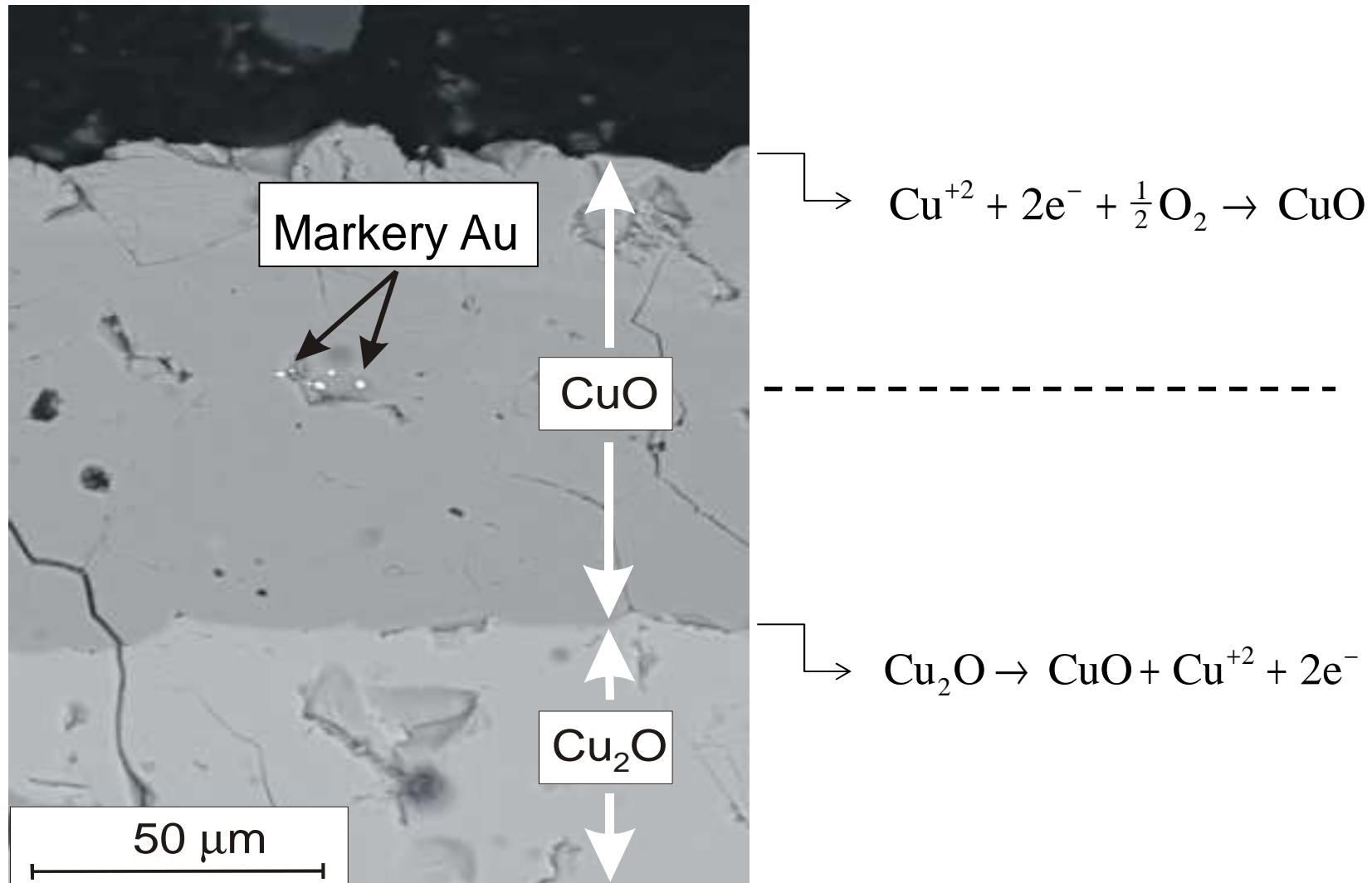


A. Kaczmarska, Z. Grzesik, S. Mrowec, „On the defect structure and transport properties of Co₃O₄ cobalt oxide”, High Temperature Materials and Processes, 31, 371-379 (2012)

Utlenianie Cu_2O do CuO

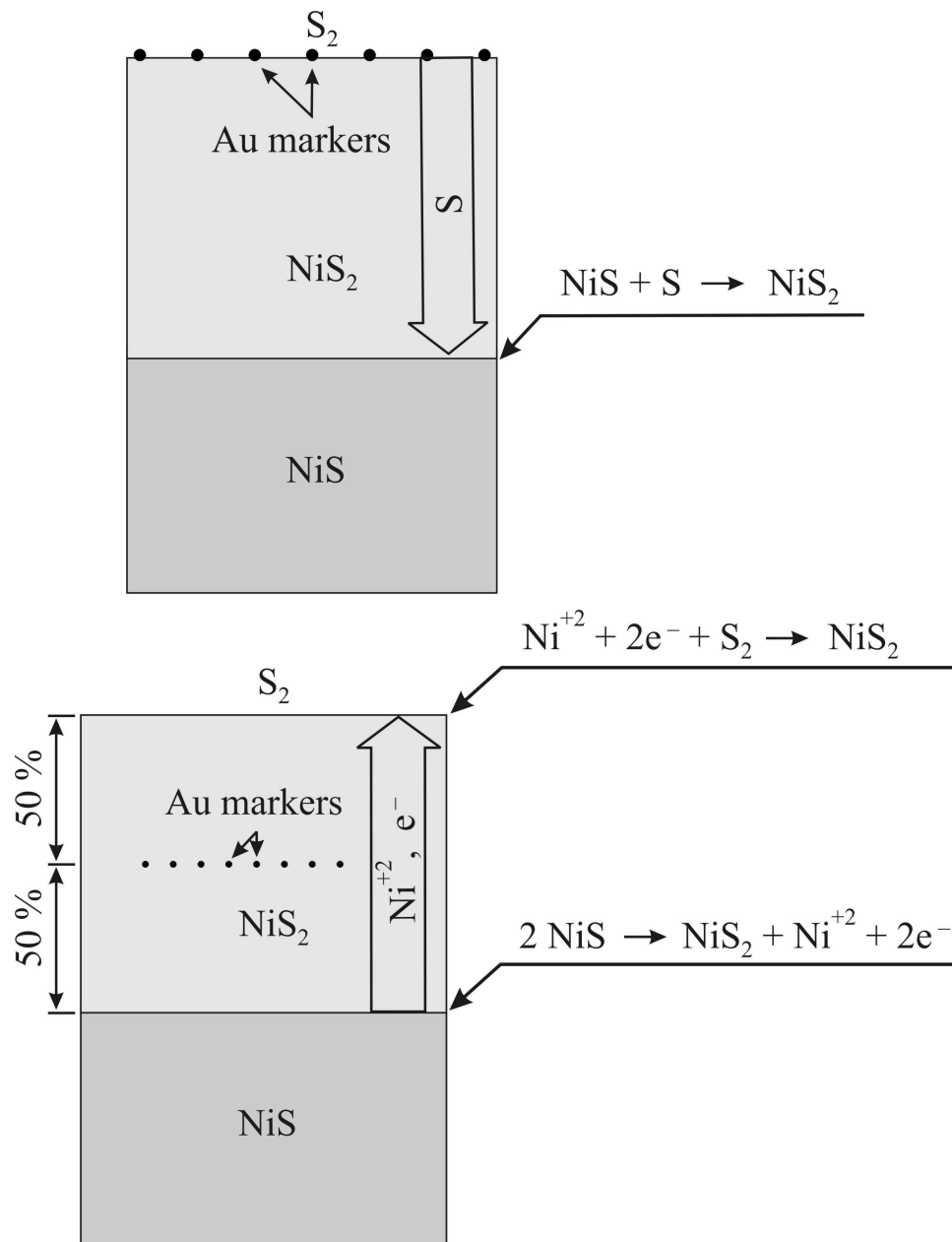


Utlenianie Cu_2O do CuO

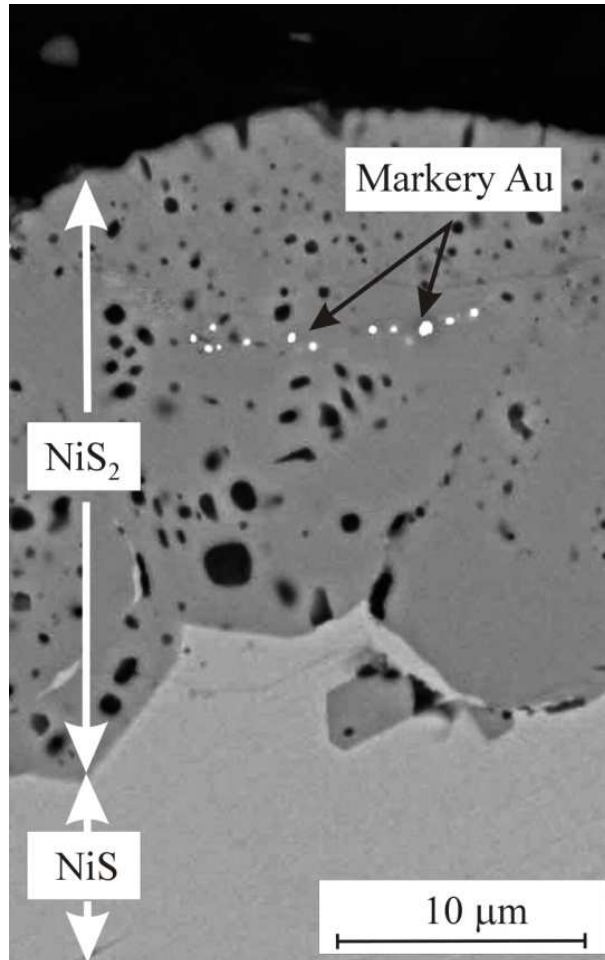


M. Migdalska, Z. Grzesik, S. Mrowec, „On the mechanism of Cu_2O oxidation at high temperatures”, Defect and Diffusion Forum, **289-292**, 429-436 (2009).

Siarkowanie NiS do NiS₂



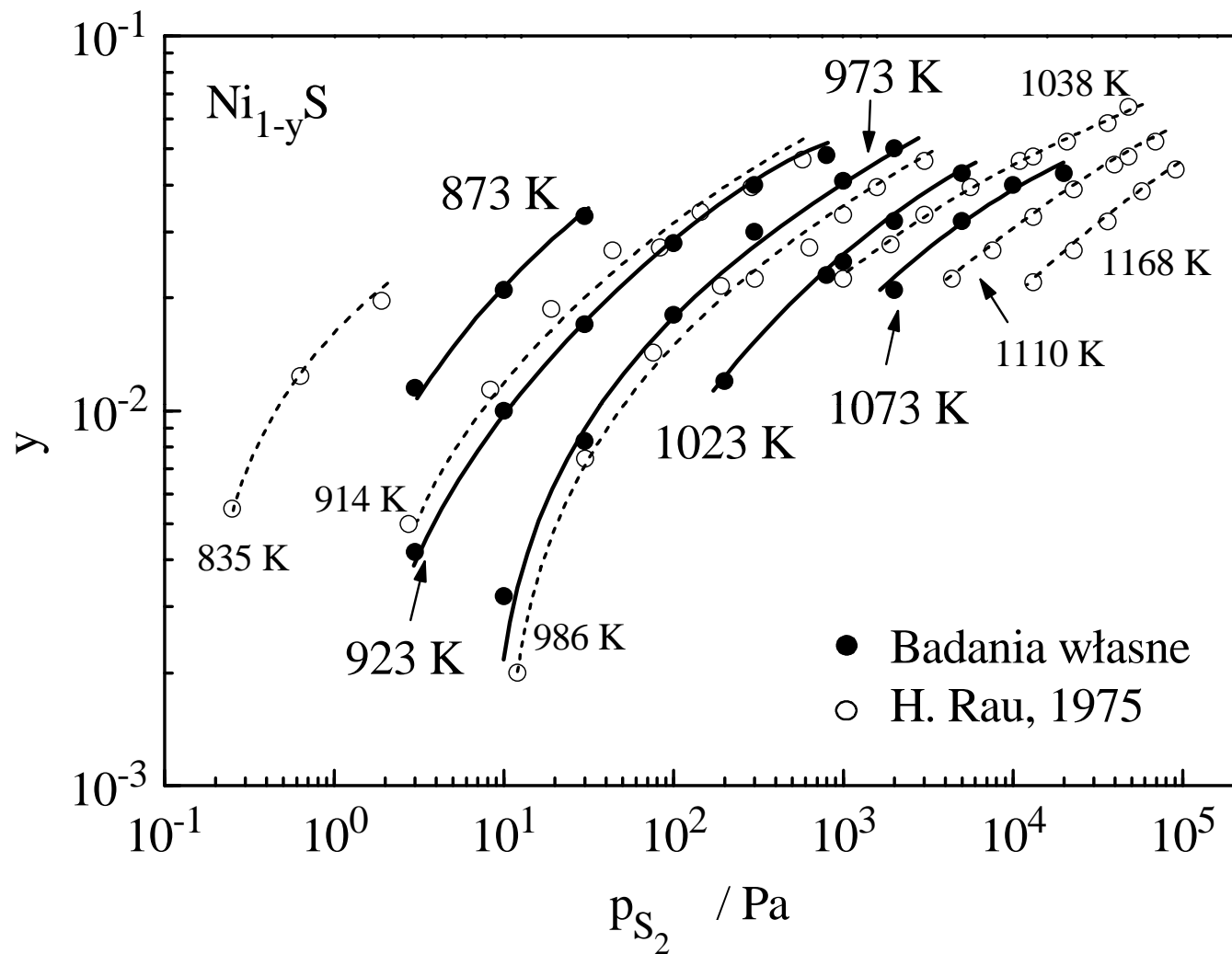
Siarkowanie NiS do NiS₂



Stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku NiS₂ wynosi około 0,82

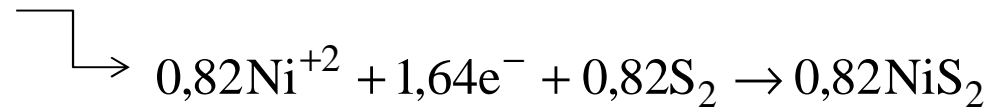
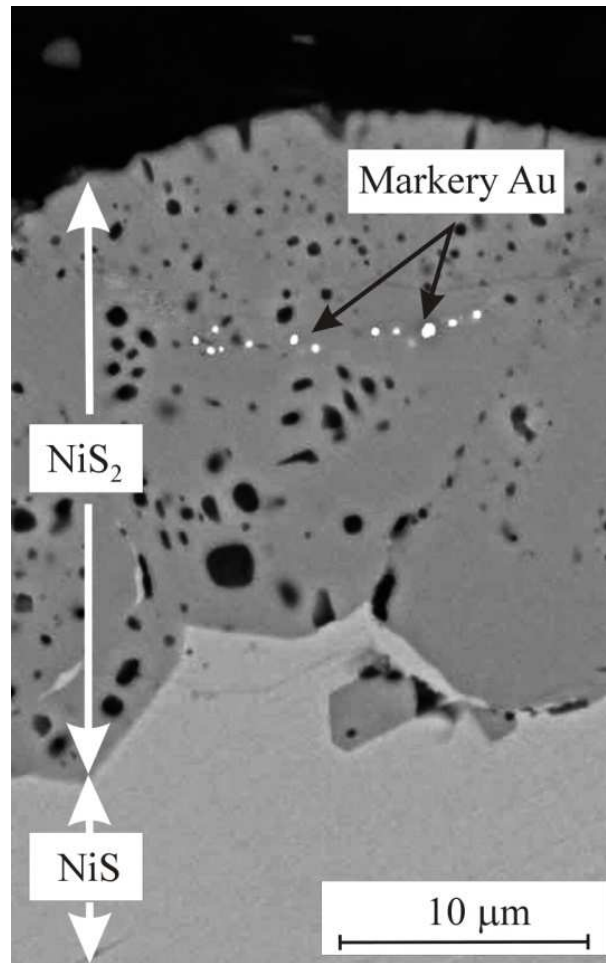
Z. Grzesik, A. Poczekajlo, G. Smola, S. Mrowec, „Marker method in studying the defect structure in products of the oxidation of highly disordered substrates”, High Temperature Materials and Processes, 35, 21-28 (2016)

Zależność odstępstwa od stechiometrii w Ni_{1-y}S od ciśnienia par siarki



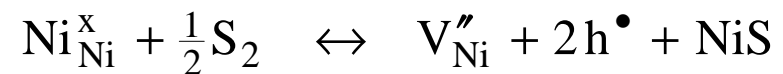
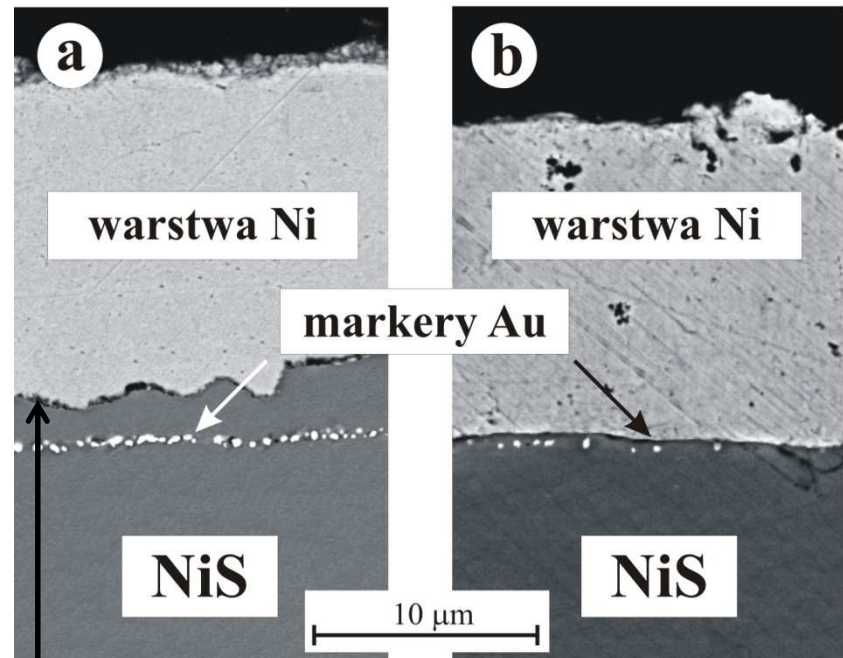
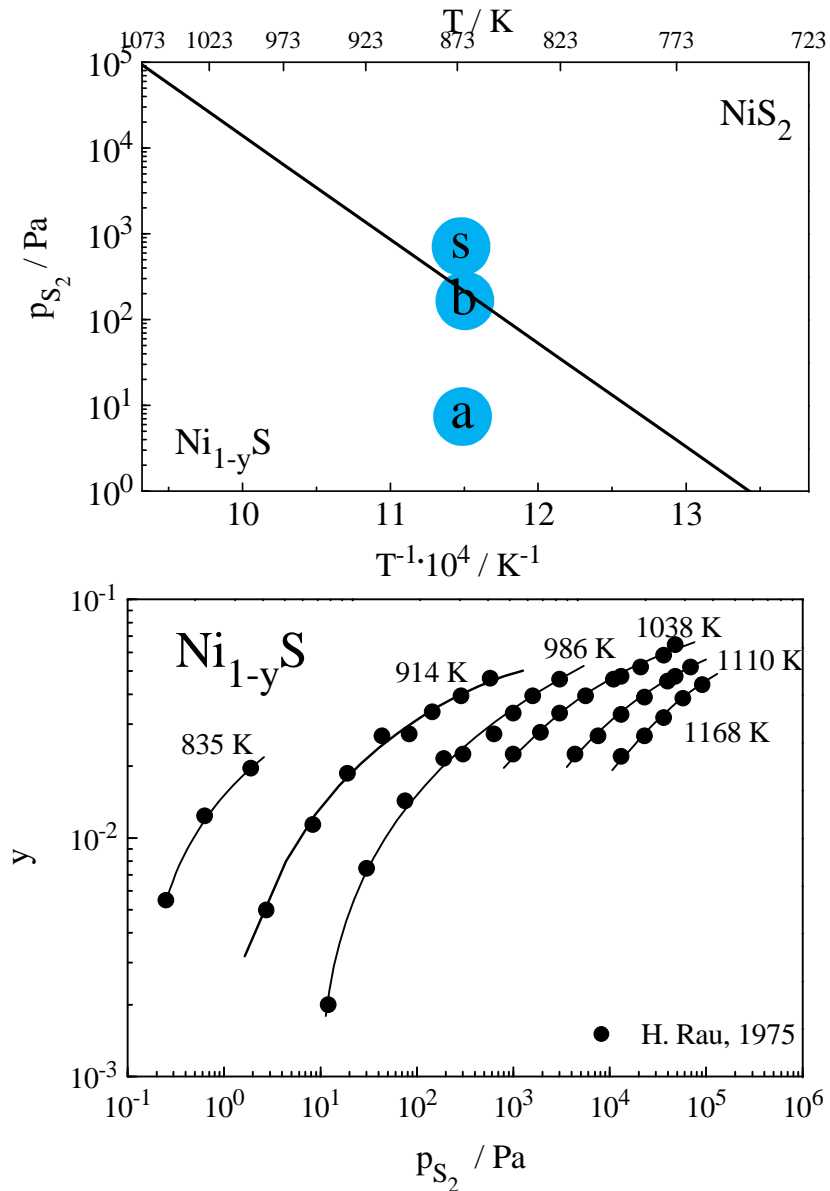
y_{max} w $\text{Ni}_{1-y}\text{S} \approx 0,09$

Siarkowanie NiS do NiS₂



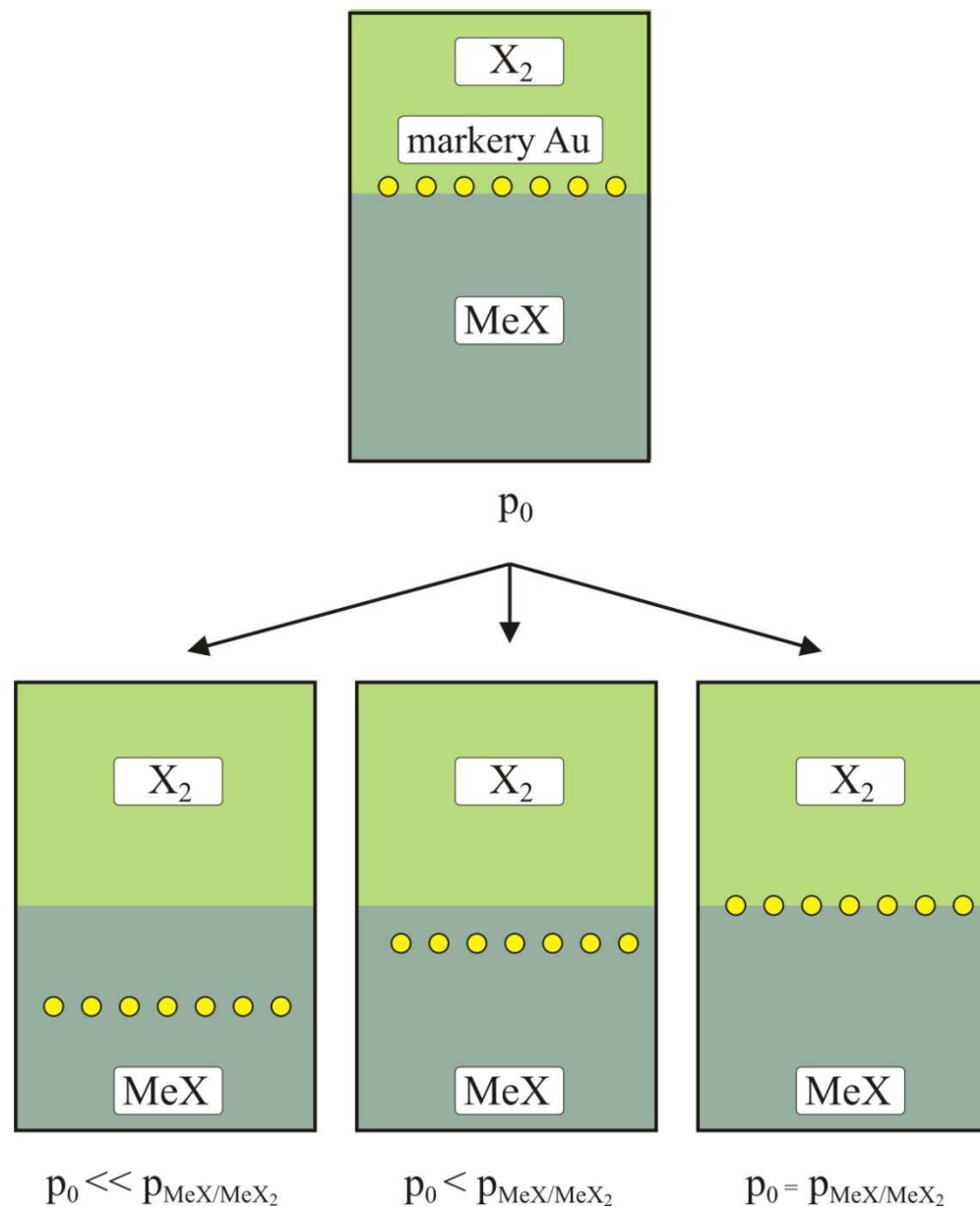
Eksperymentalnie wyznaczony stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku NiS₂ wynoszący 0,82, pozostaje w zgodności z wartością teoretyczną, uzyskaną przy założeniu występowania odstępstwa od stechiometrii w Ni_{1-y}S na poziomie 0,91

Wpływ parametrów homogenizacji NiS na położenie markerów w początkowym etapie powstawania NiS₂

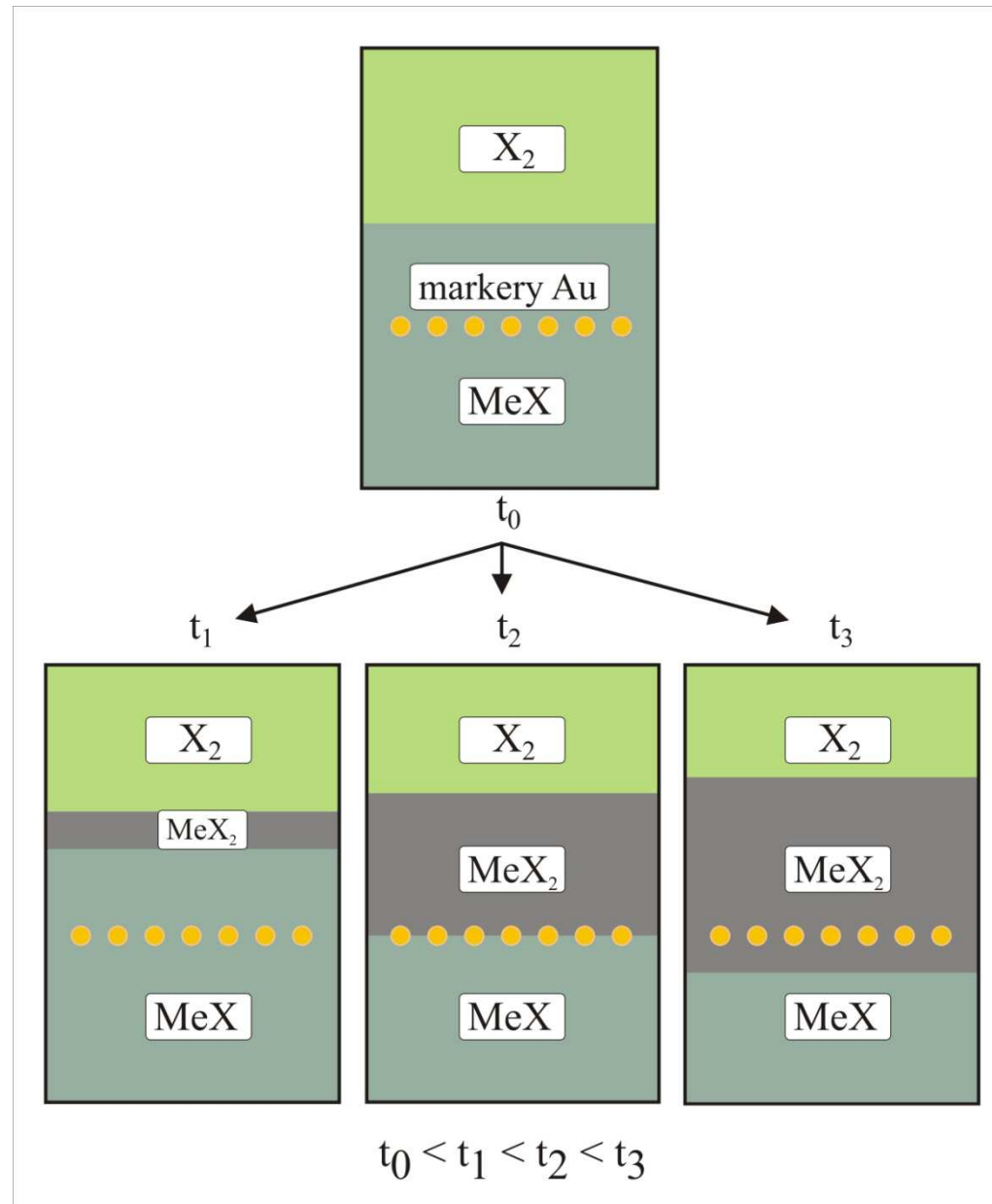


- a** homogenizacja: 873 K, 10 Pa, 24 h
- b** homogenizacja: 873 K, 200 Pa, 24 h
- s** siarkowanie: 873 K, 1000 Pa, 5 min

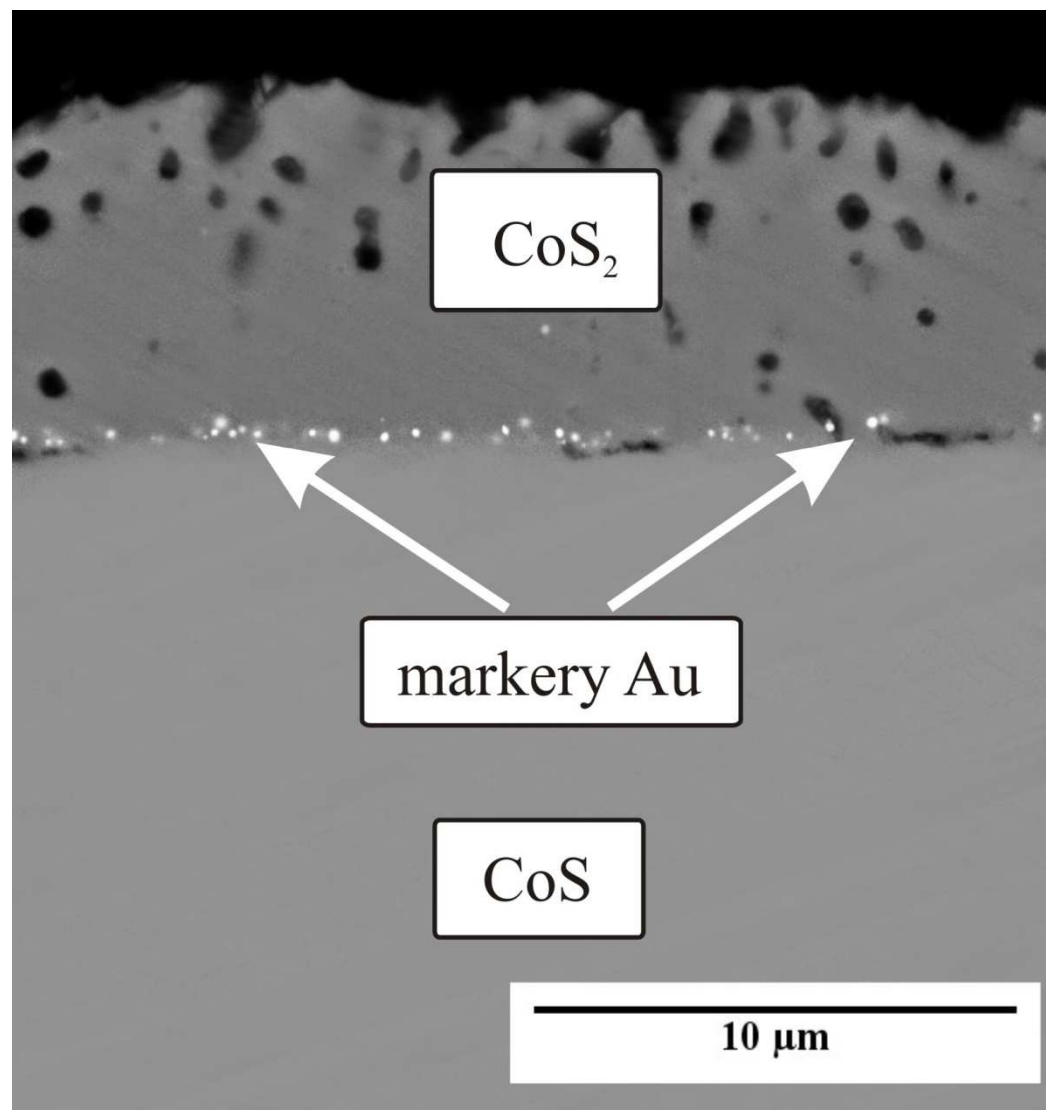
Wpływ parametrów homogenizacji MeX na położenie markerów w początkowym etapie powstawania MeX₂



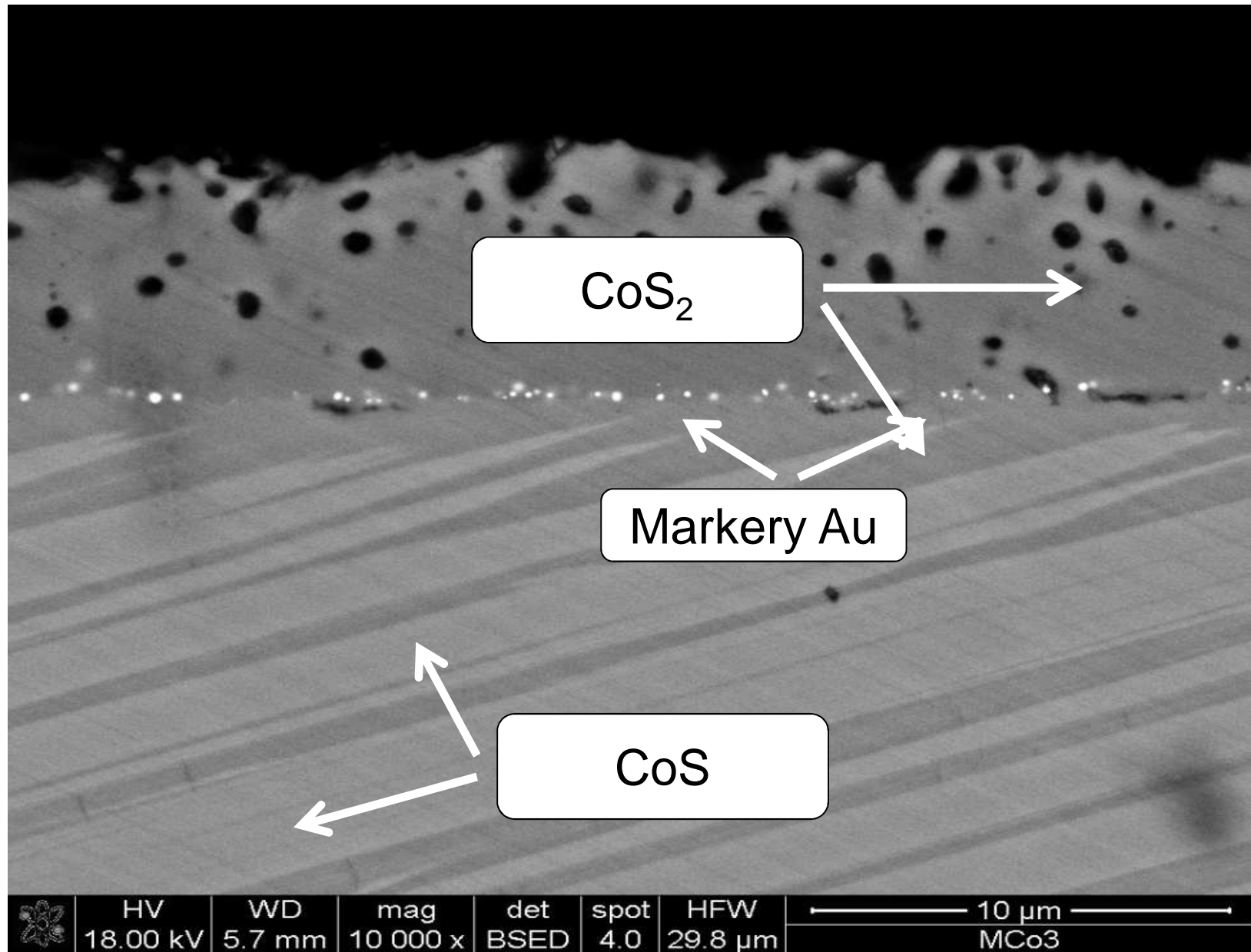
Położenia markerów po procesie homogenizacji MeX przy ciśnieniu utleniacza niższym od prężności dysocjacyjnej MeX_2



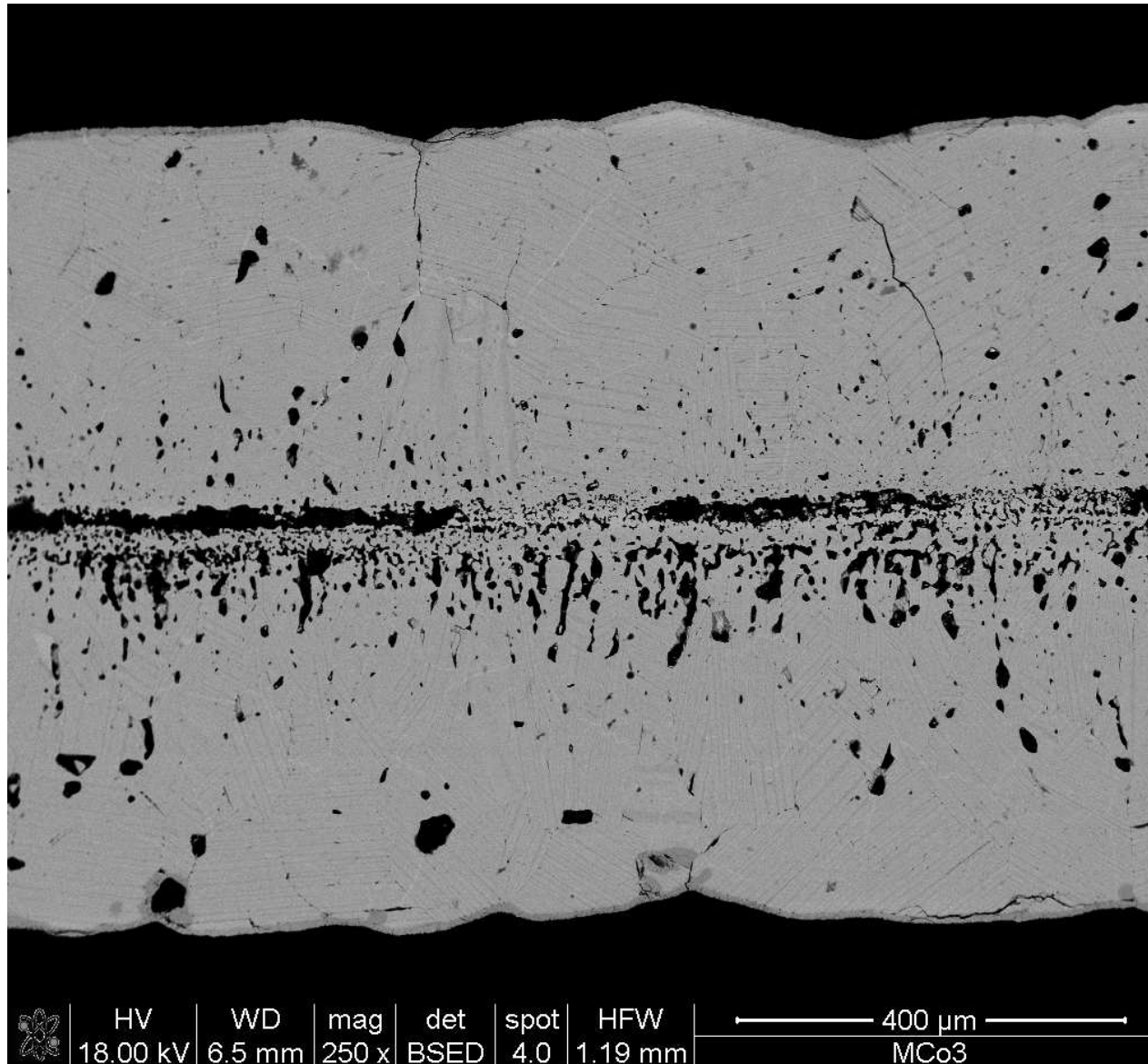
Położenie markerów po procesie siarkowania
CoS do CoS₂ (SEI)



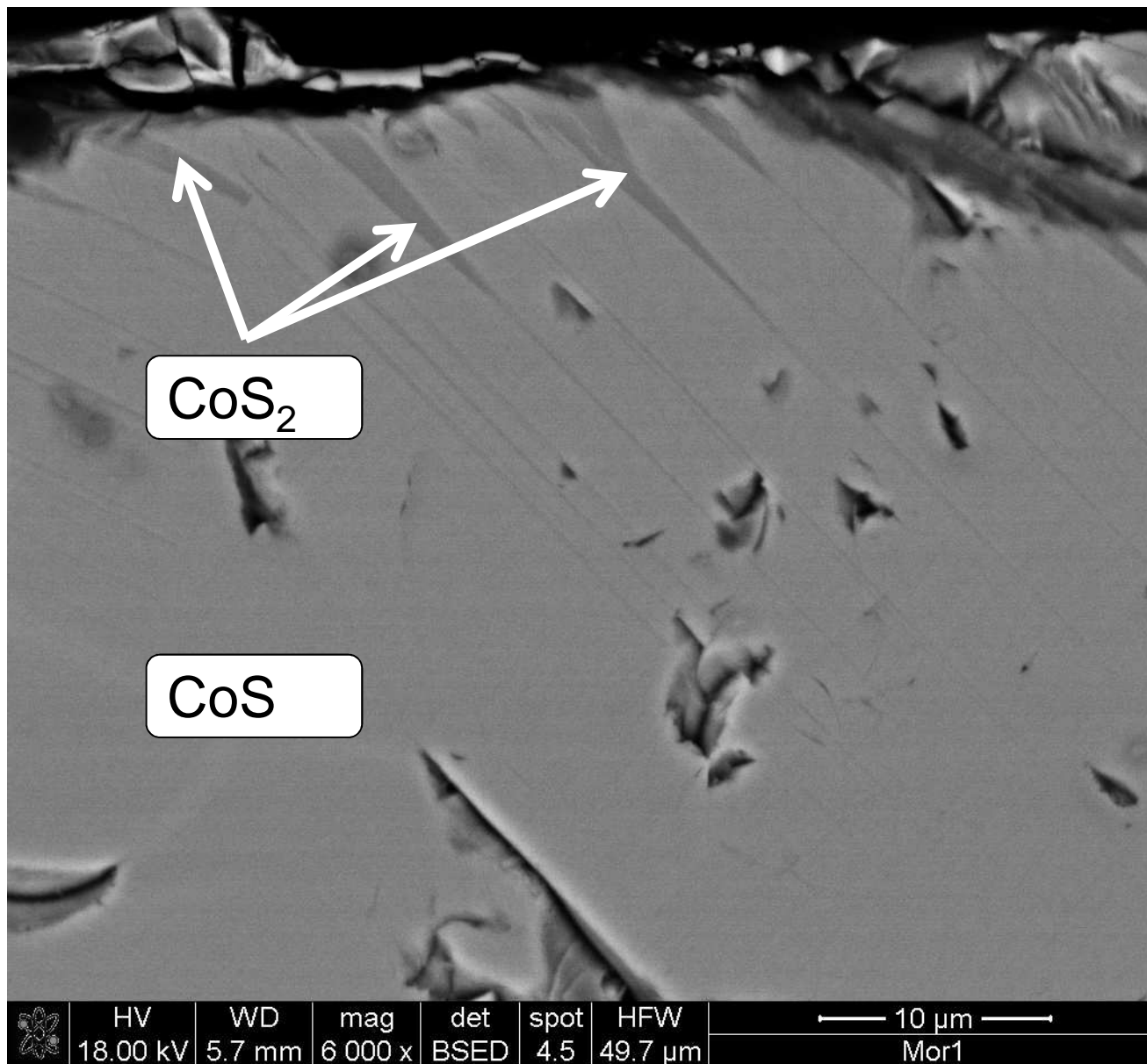
Położenie markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS₂ (BSE)



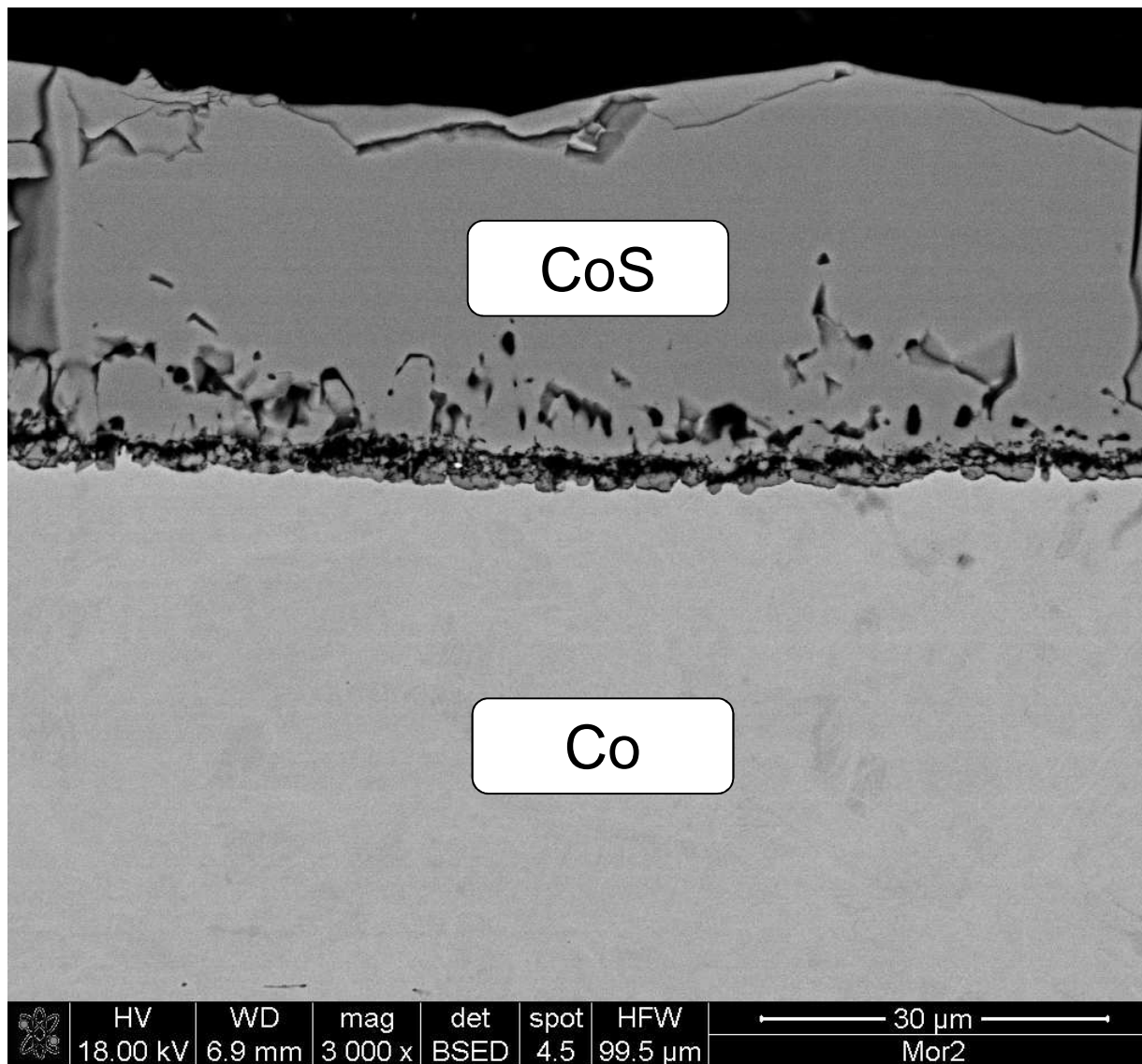
Przekrój próbki CoS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się CoS_2



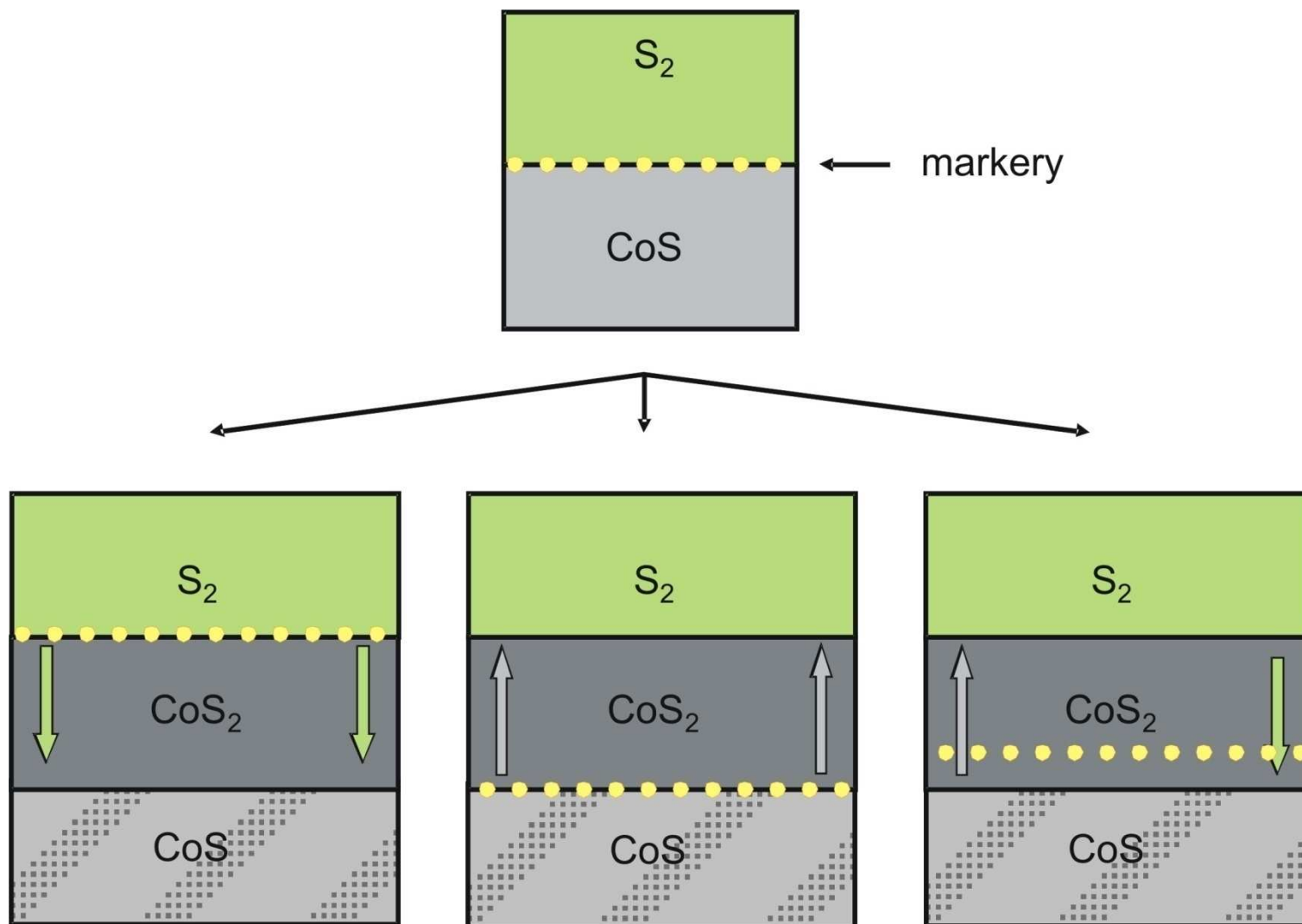
Początkowy etap powstawania CoS_2 w obrębie siarczku CoS



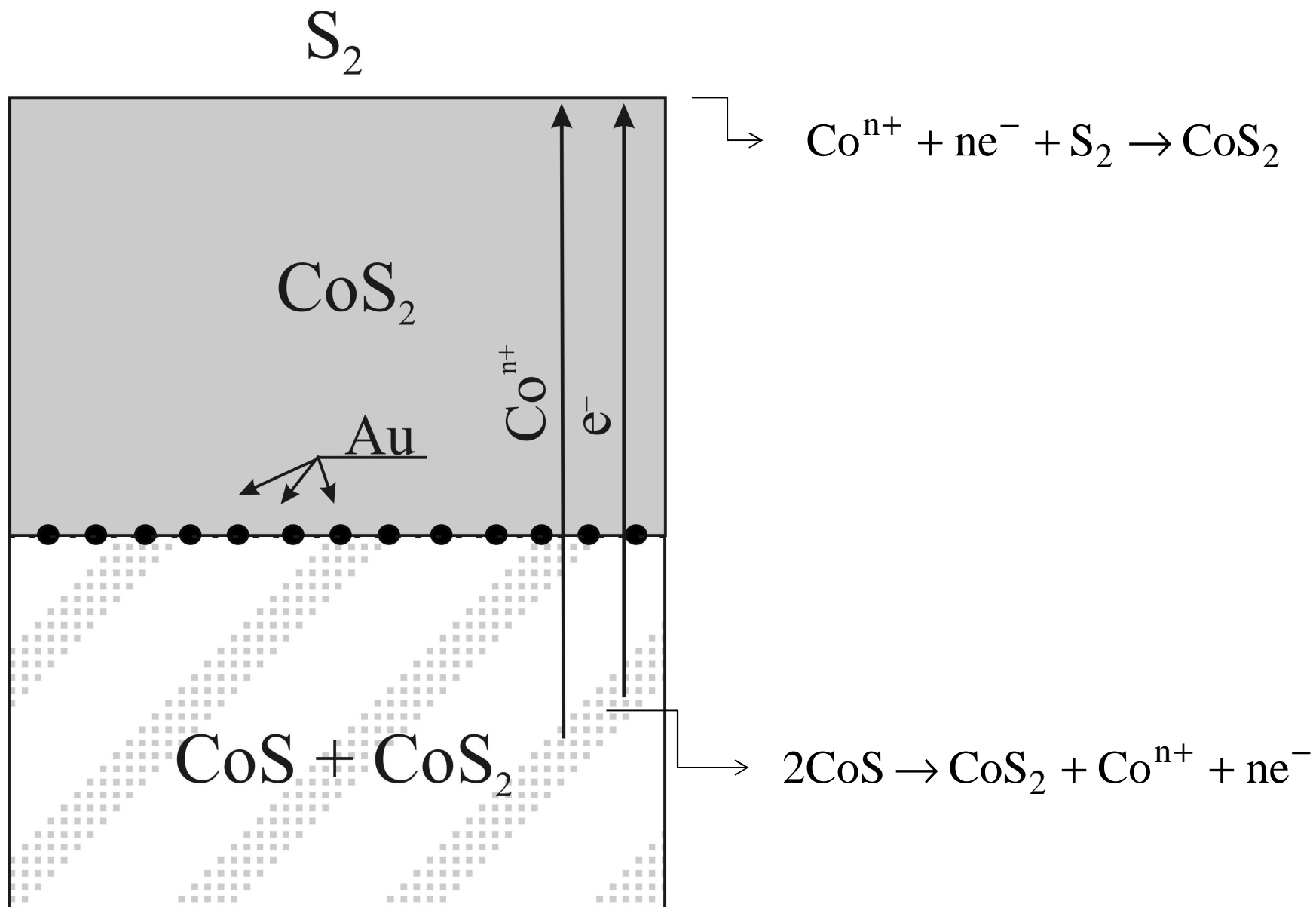
Przekrój próbki Co pokrytej siarczkiem CoS



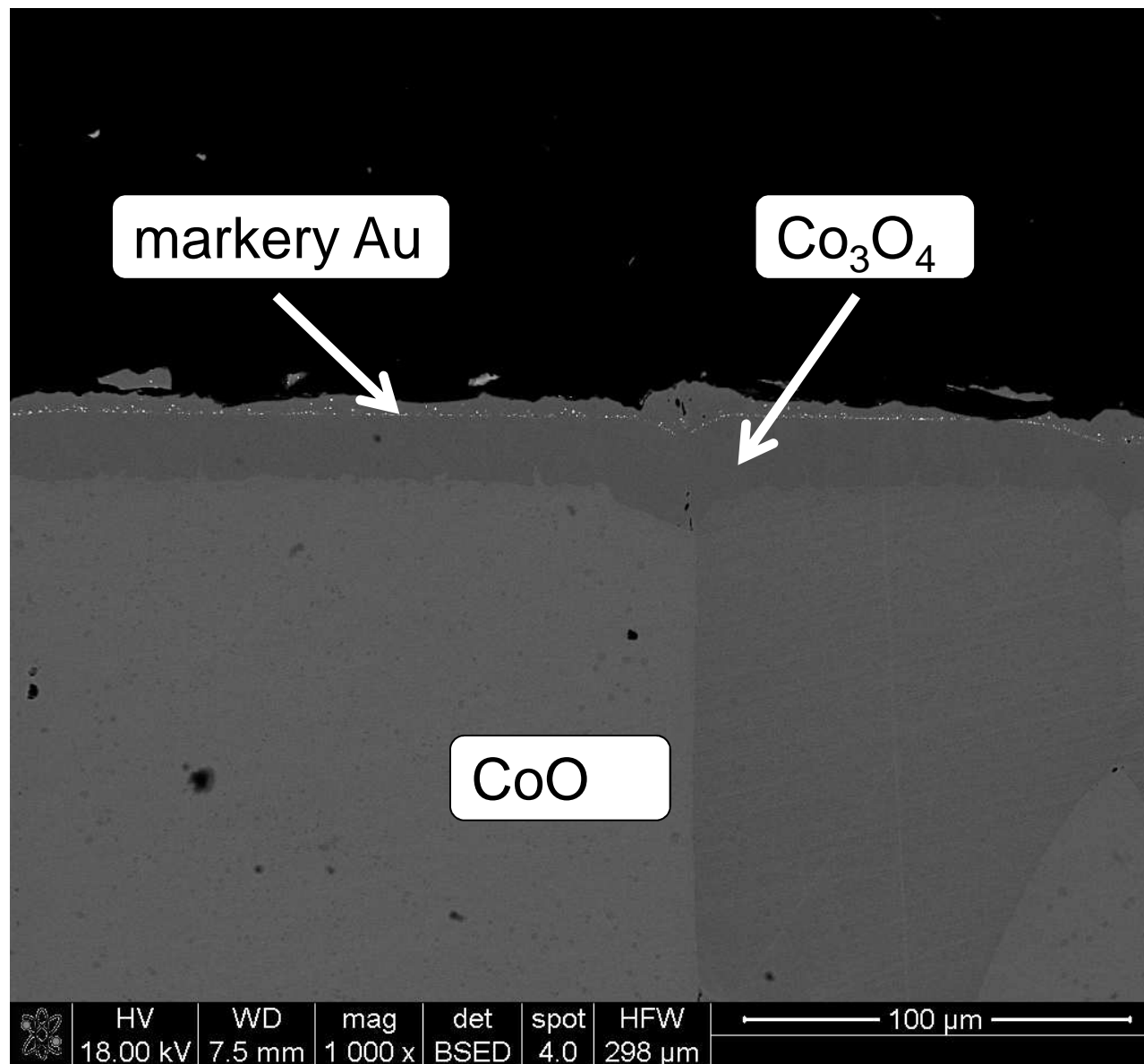
Możliwe położenia markerów w układzie CoS-CoS_2 w zależności od dominującego kierunku dyfuzji reagentów



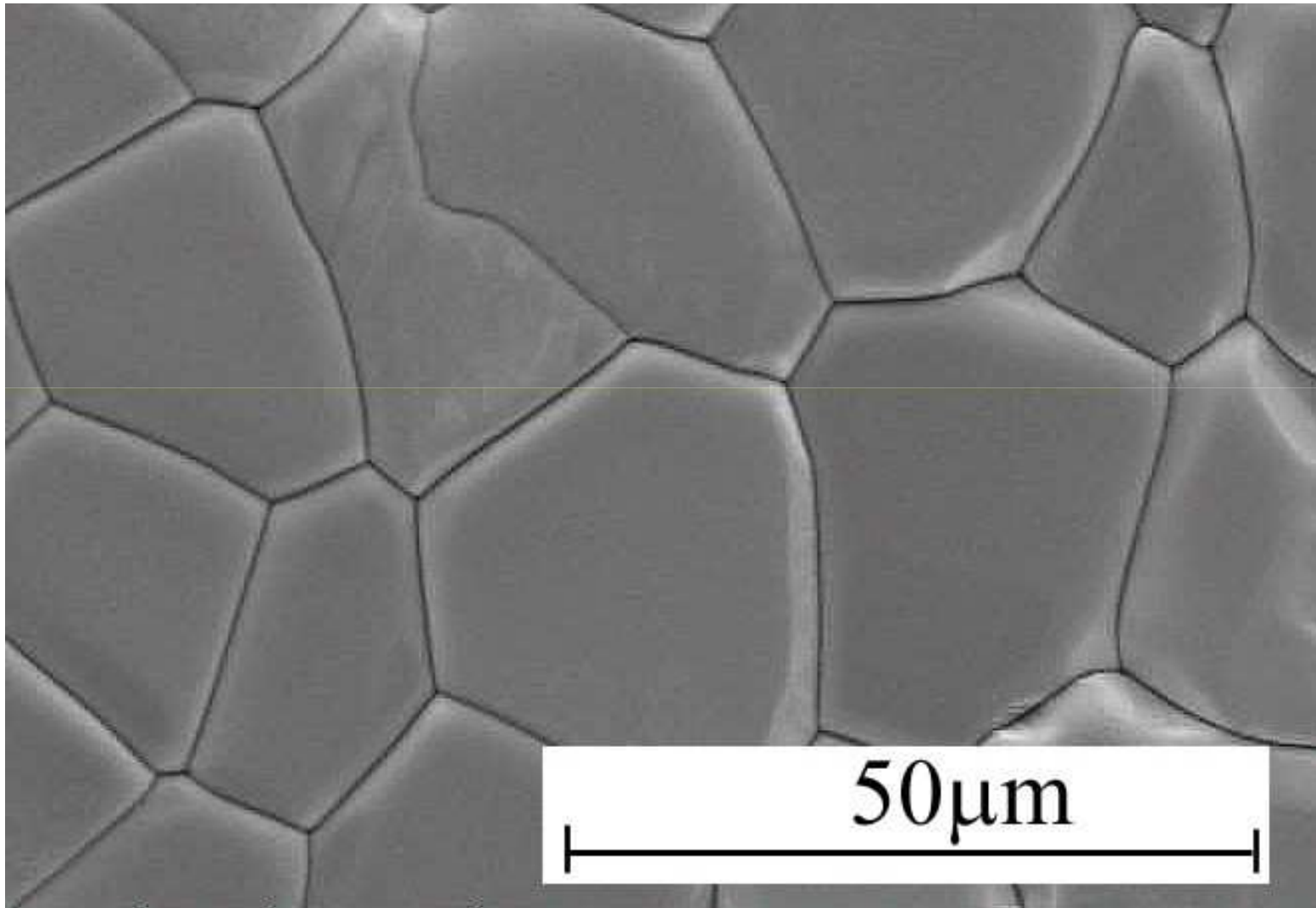
Schemat położenia markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS₂



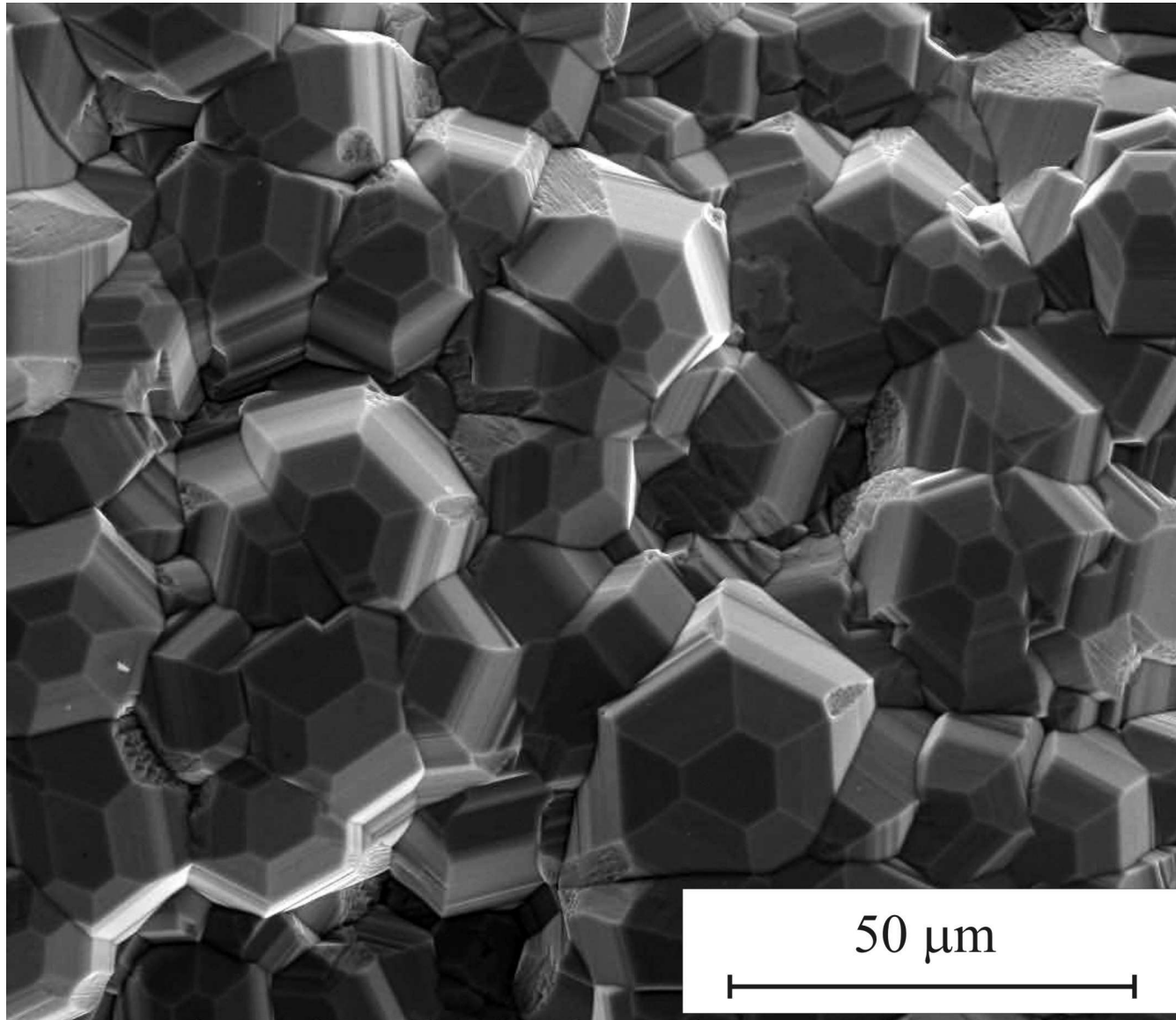
Położenie markerów w tlenku Co_3O_4 narastającym na CoO



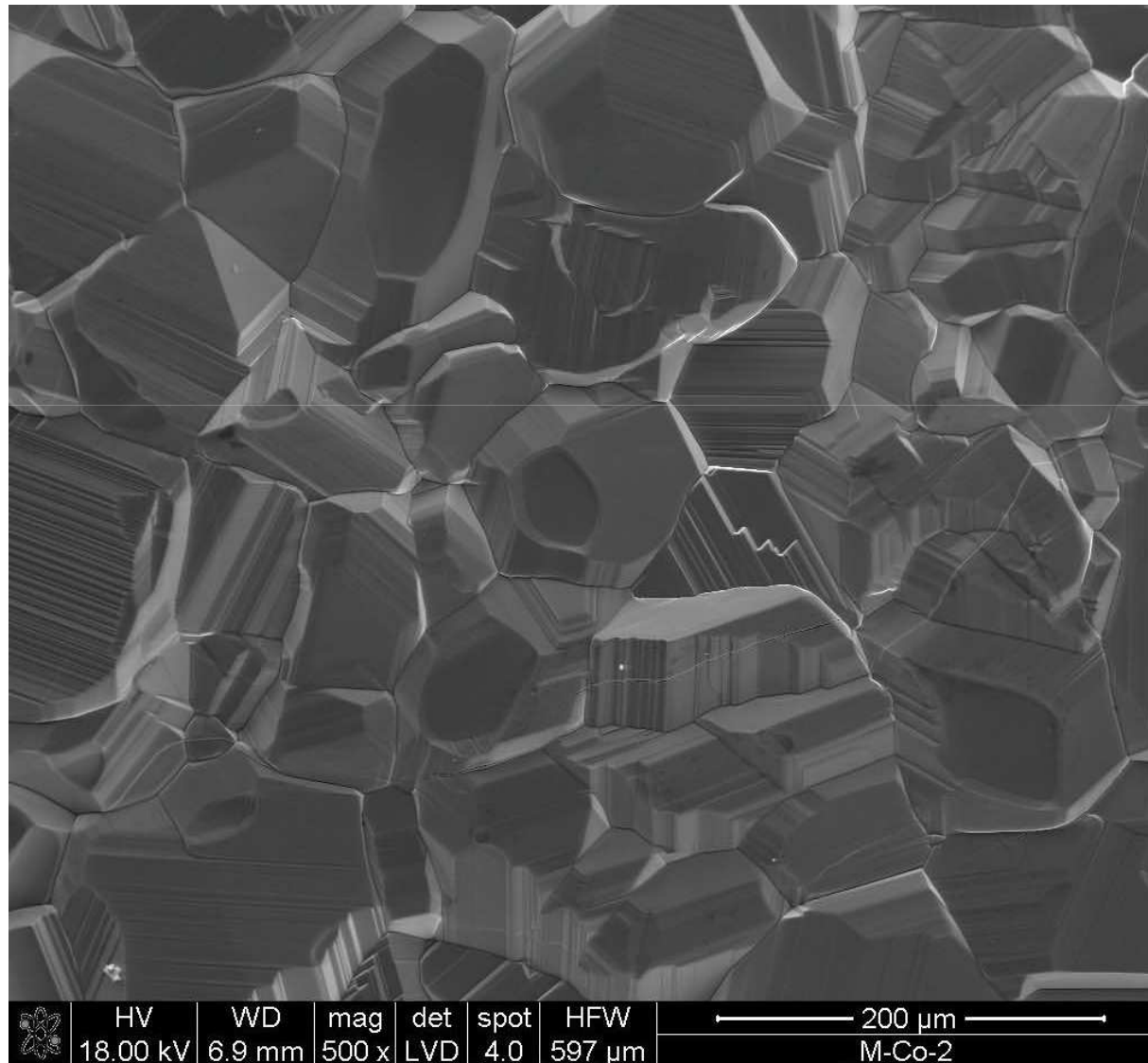
Powierzchnia CoO powstała w wyniku utleniania Co w temperaturze 900 C i przy ciśnieniu tlenu 1000 Pa



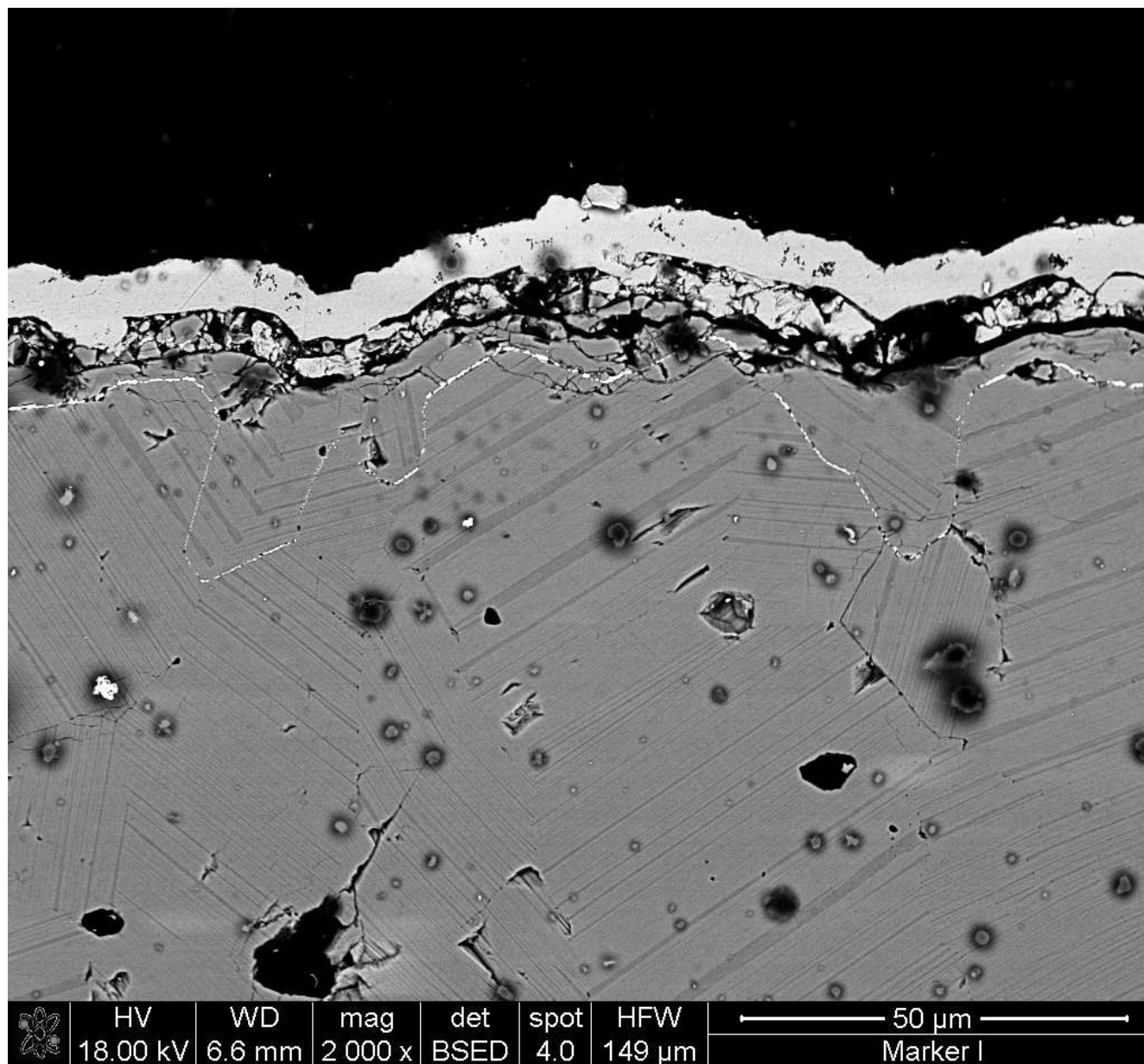
Powierzchnia NiS powstała w wyniku siarkowania Ni w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



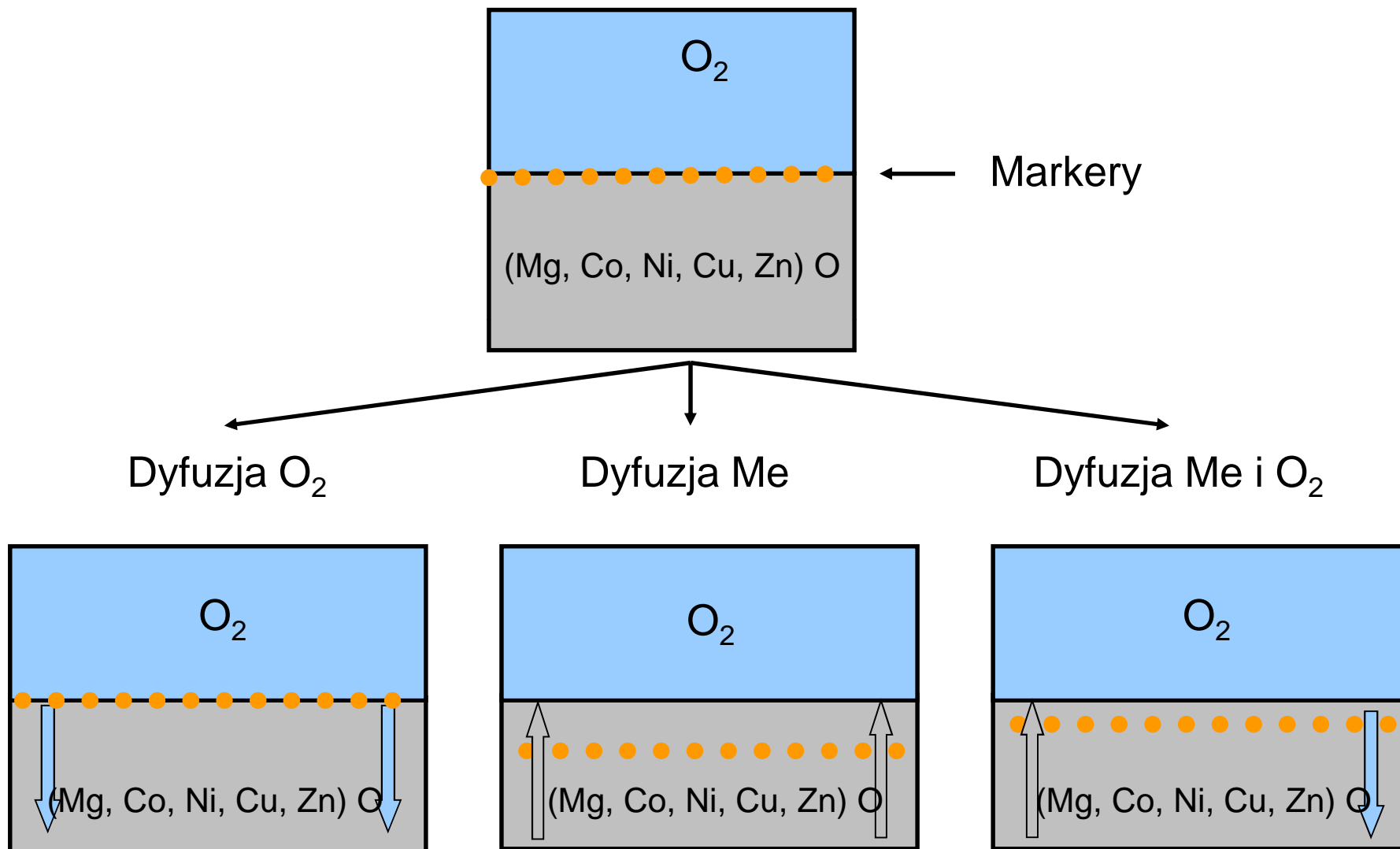
Powierzchnia CoS powstała w wyniku siarkowania Co w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



Położenie markerów na rozwiniętej powierzchni CoS

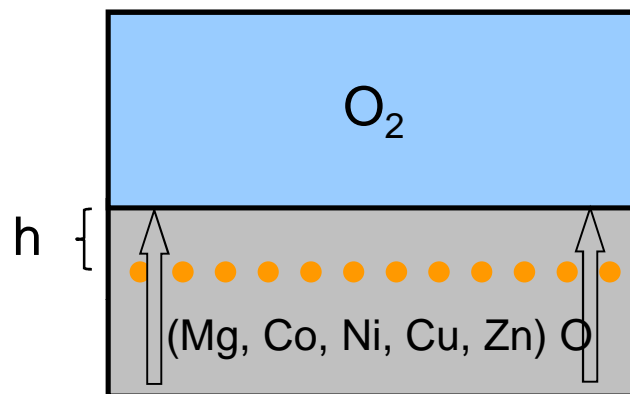


Metoda markerów – utlenianie tlenku wysokoentropowego (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O

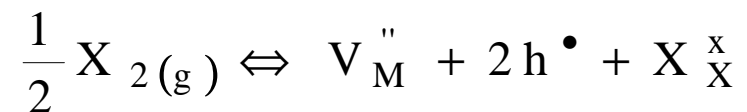
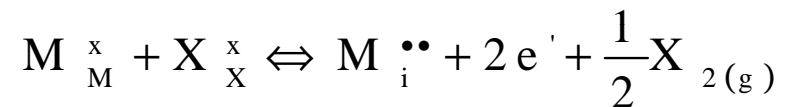


Metoda markerów – utlenianie tlenku wysokoentropowego (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O

Występowanie dominującego zdefektowania w obrębie podsiatki kationowej



miejsce zachodzenia reakcji:



$$h = A \cdot d \cdot \Delta m$$

gdzie:

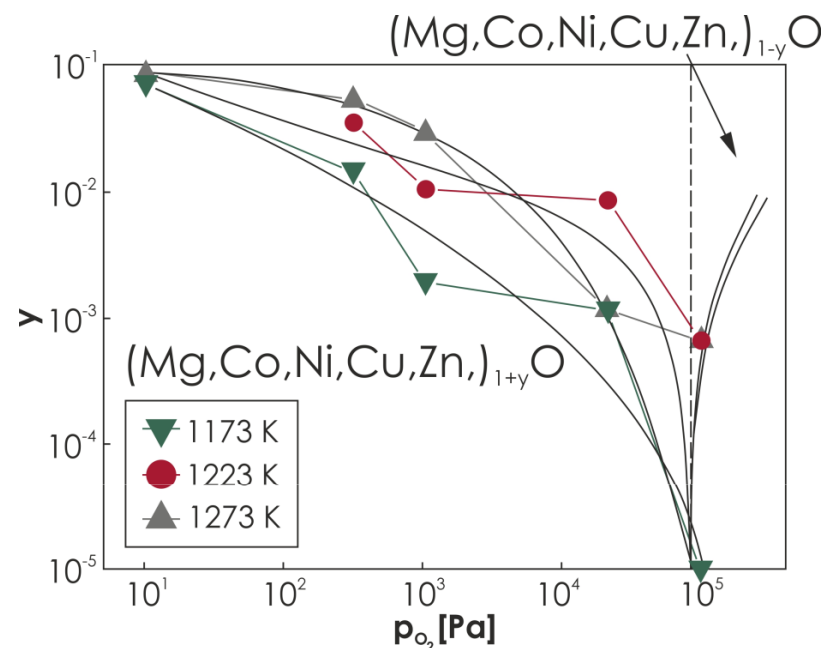
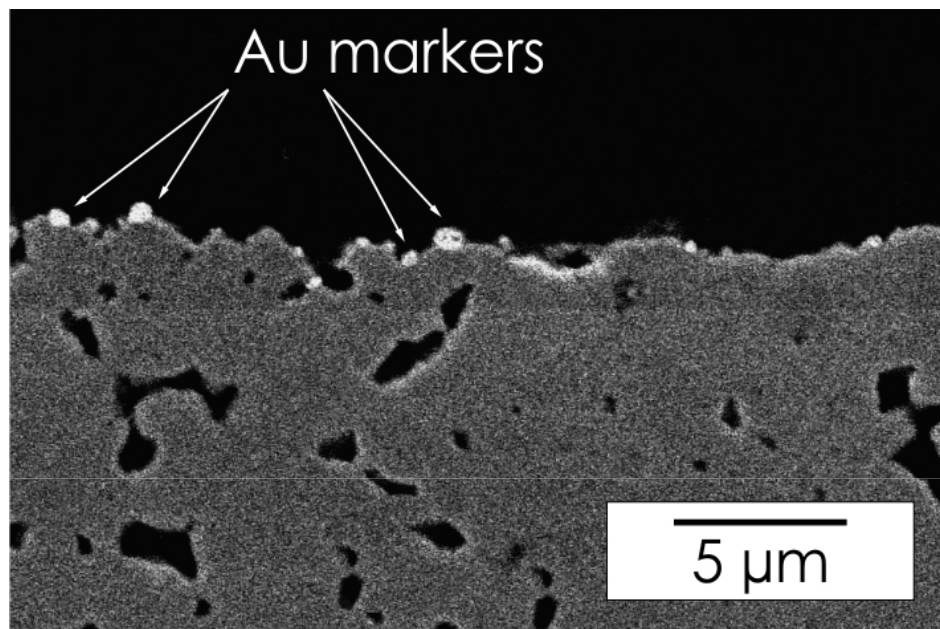
h – grubość tlenku utworzonego nad warstwą markerów

A – współczynnik proporcjonalności

d – gęstość tlenku

Δm – zmiana masy tlenku podczas zmiany ciśnienia utleniacza

Metoda markerów – utlenianie tlenku wysokoentropowego (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O



$$h = 12 \mu\text{m}$$

Wniosek:

W przypadku występowania zdefektowania dominującego w obrębie podsieci kationowej, markery powinny znajdować się 12 mikrometrów pod powierzchnią tlenku.

Warunki konieczne do uzyskania pozytywnych wyników zmodyfikowaną metodą markerów

- Przed nałożeniem markerów próbka tlenku musi być wygrzewana przy mniejszym ciśnieniu tlenu od stosowanego podczas utleniania próbki pokrytej markerami.
- Zmiana odstępstwa od stechiometrii badanego tlenku podczas eksperymentu markerowego musi być duża (rzędu kilku procent).
- Grubość próbki powinna przekraczać 1 mm.
- Czas reekwilibracji stężenia defektów podczas zmiany ciśnienia tlenu powinien być wielokrotnie większy od około 1 minuty (co oznacza mały współczynnik dyfuzji chemicznej defektów i/lub dużą grubość próbki).

Wniosek:

Pełna interpretacja zmodyfikowanego eksperymentu markerowego jest możliwa po zakończeniu zarówno badań markerowych, jak i badań stężenia i ruchliwości defektów punktowych w danym tlenku.

PODSUMOWANIE

Uzyskanie racjonalnych wyników podczas badań typu dominującego zdefektowania metodą markerów w układach ceramicznych, a w szczególności w układach porowatych, jest znacznie trudniejszym zadaniem niż w układach metal-utleniacz. Do interpretacji wyników konieczna jest dokładna analiza lokalizacji powstającego produktu reakcji w substracie. W przypadku substratów ceramicznych charakteryzujących się dużym stężeniem defektów punktowych, przed procesem „markowania” powinny być one homogenizowane przy maksymalnym ciśnieniu utleniacza, przy którym związek chemiczny tworzący substrat pozostaje stabilny. Należy podkreślić, że w przypadku związków o dużym odstępstwie od stechiometrii, fakt ten powinien być uwzględniany przy pisaniu odpowiednich reakcji chemicznych, w oparciu o które przewiduje się położenie markerów wewnątrz produktu reakcji.

KONIEC