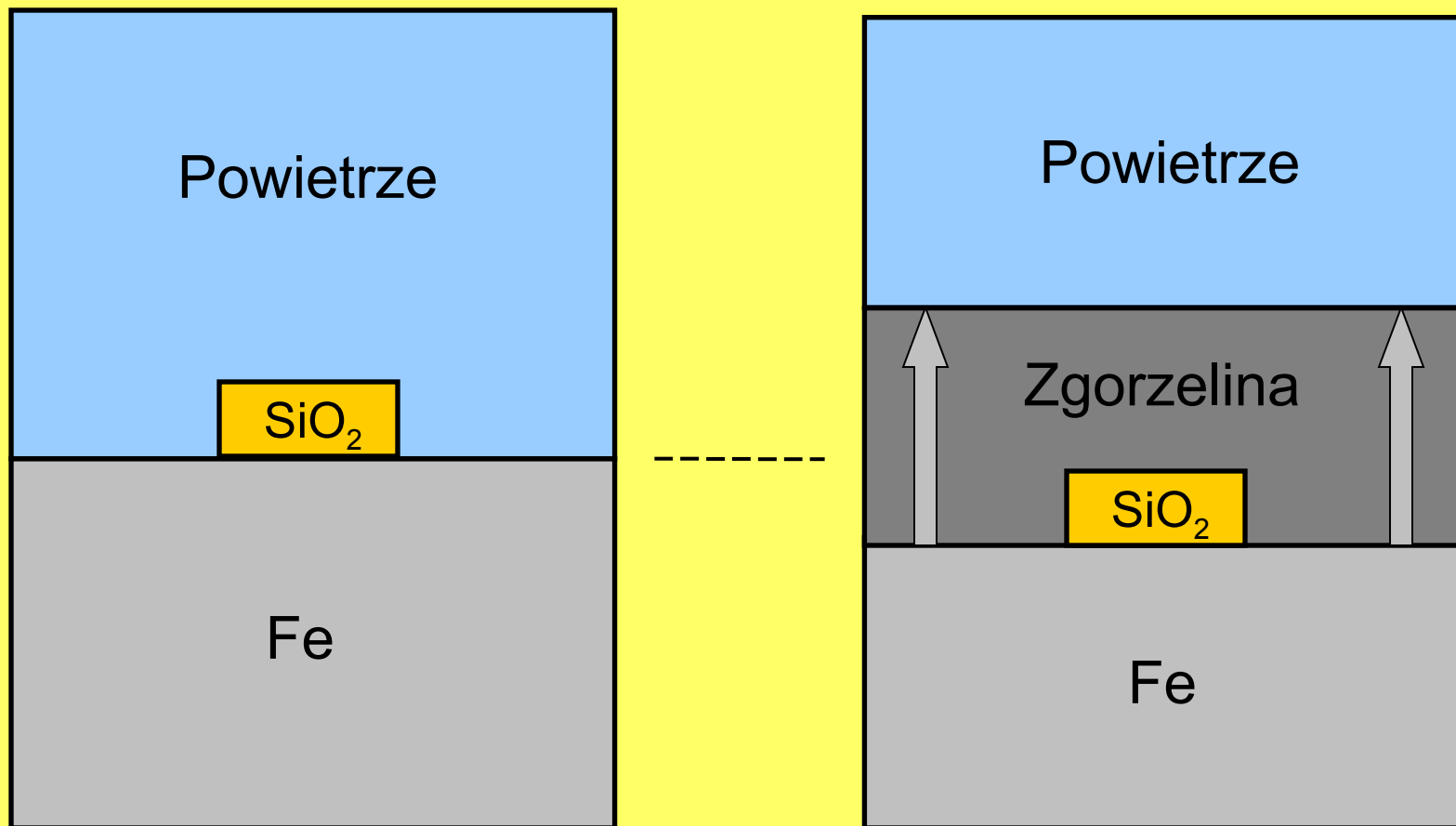


TRANSPORT REAGENTÓW PRZEZ ZWARTĄ WARSTWĘ ZGORZELINY

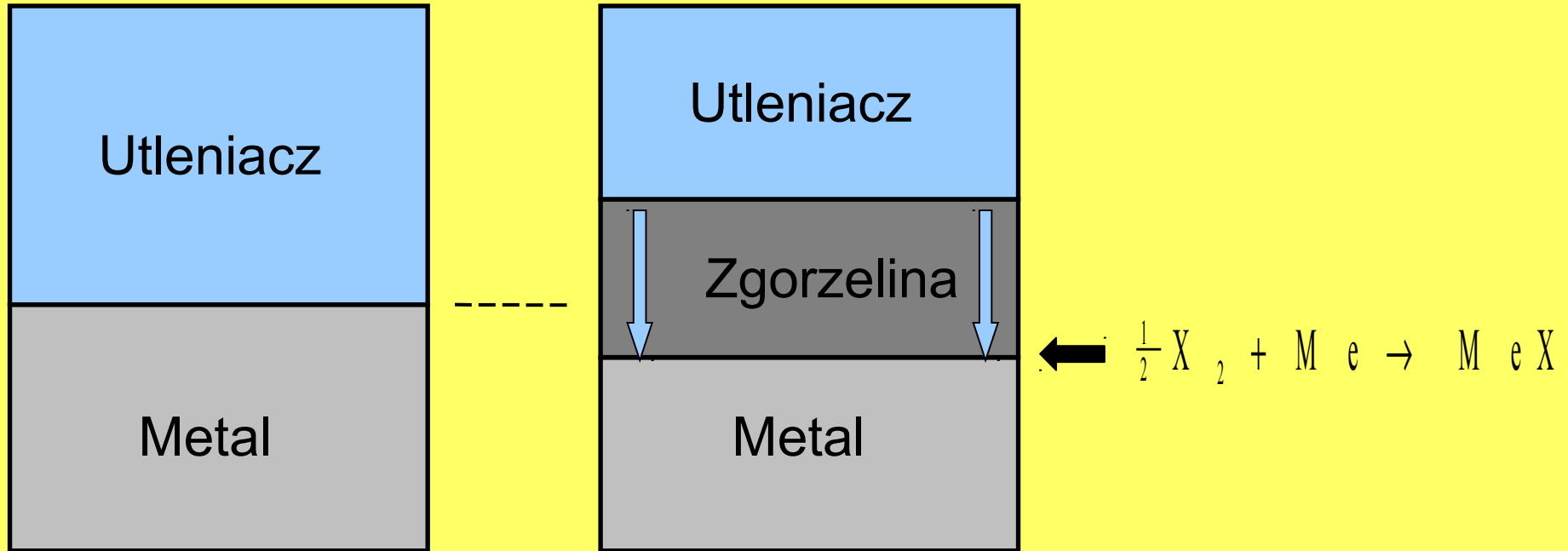
BADANIE UDZIAŁU POSZCZEGÓLNYCH REAGENTÓW W PROCESIE TRANSPORTU MATERII PRZEZ ZGORZELINĘ

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

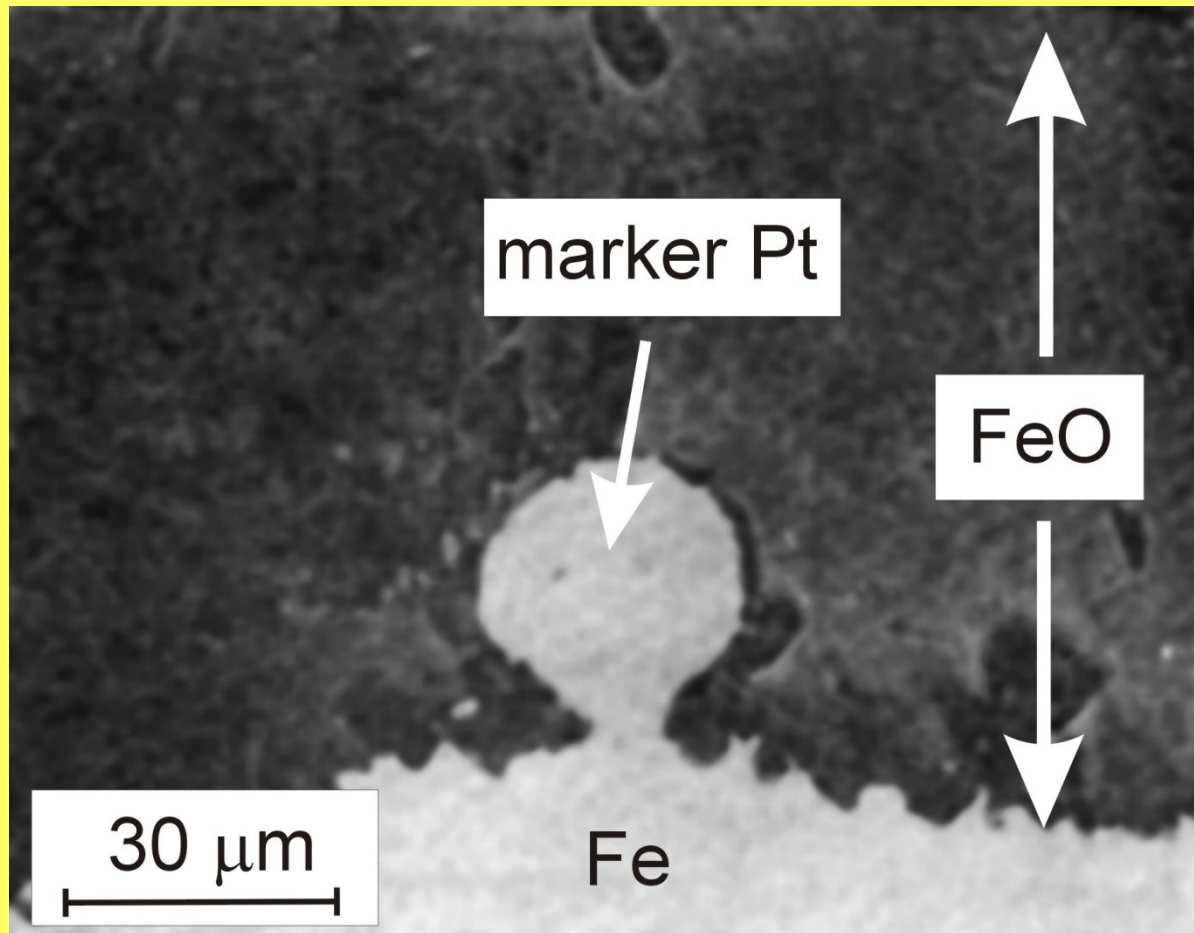
Schemat klasycznego doświadczenia Pfeila (1929)



Proces powstawania zgorzelin w/g Tamanna (1920)

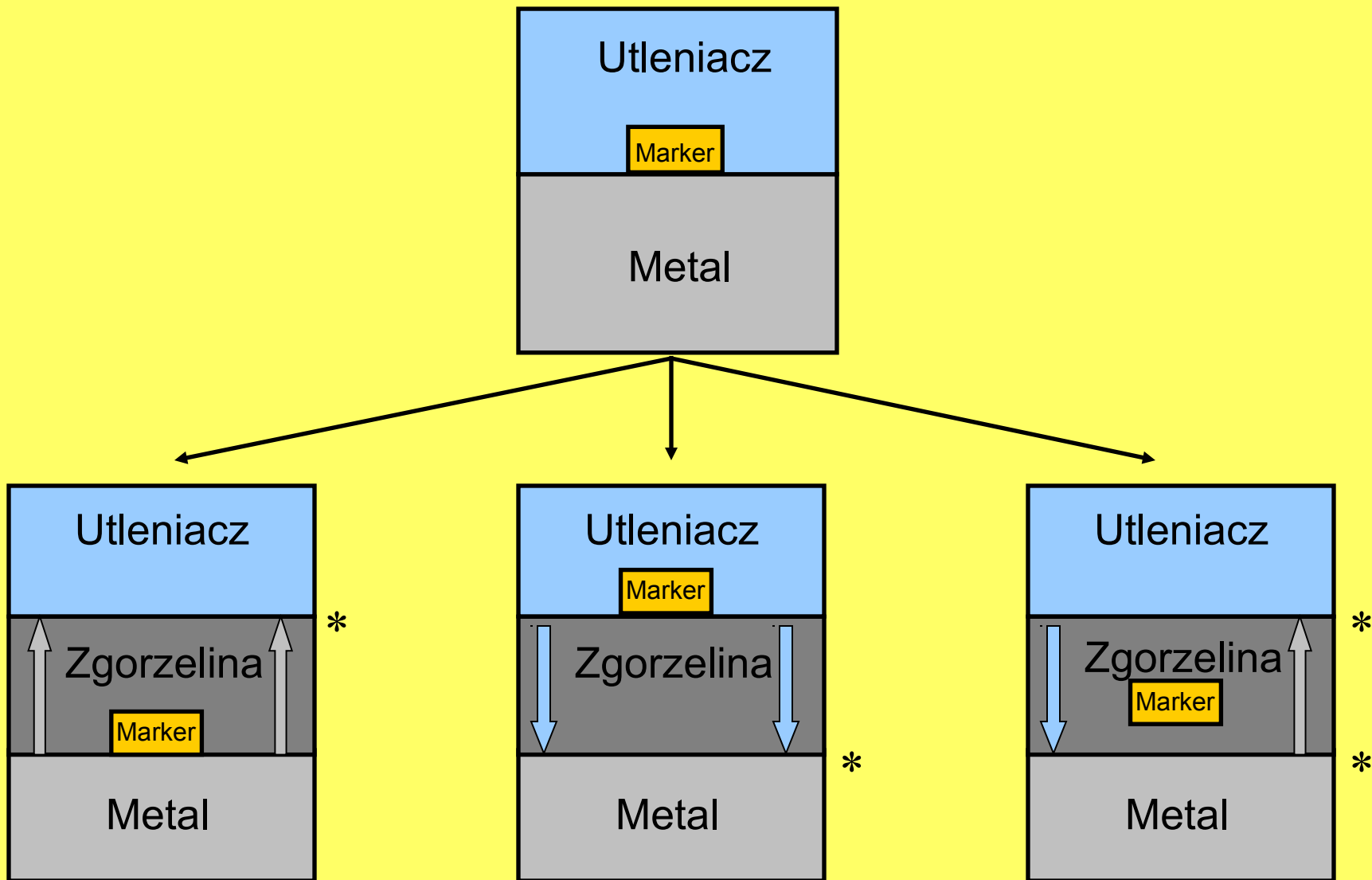


Klasyczny eksperyment markerowy Pfeila (1929)



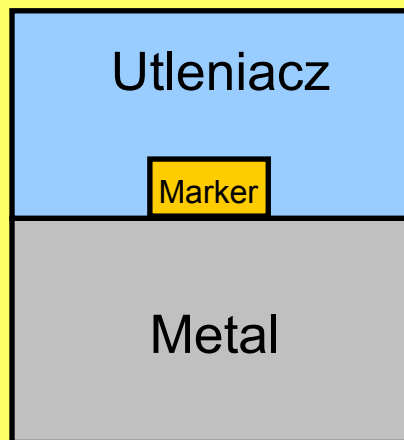
H. Engell, F. Wever, *Acta Met.* **5**, 695-700 (1957)

Metoda markerów – interpretacja wyników

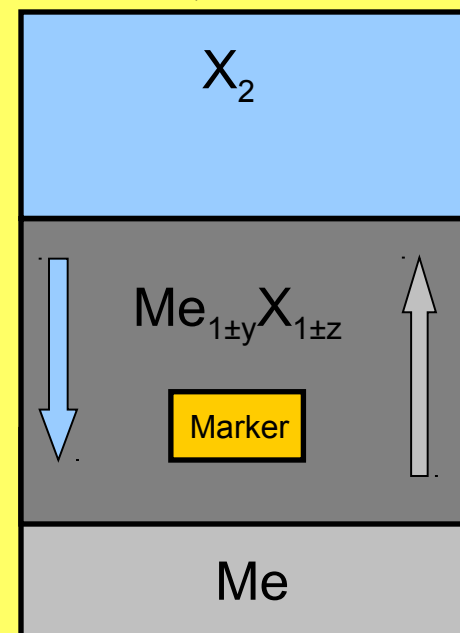
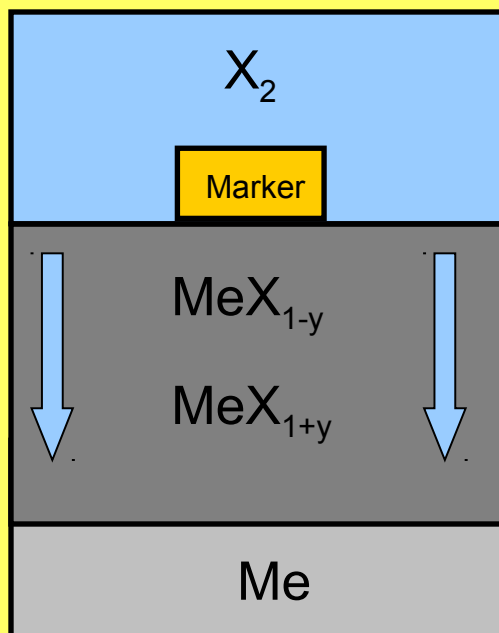
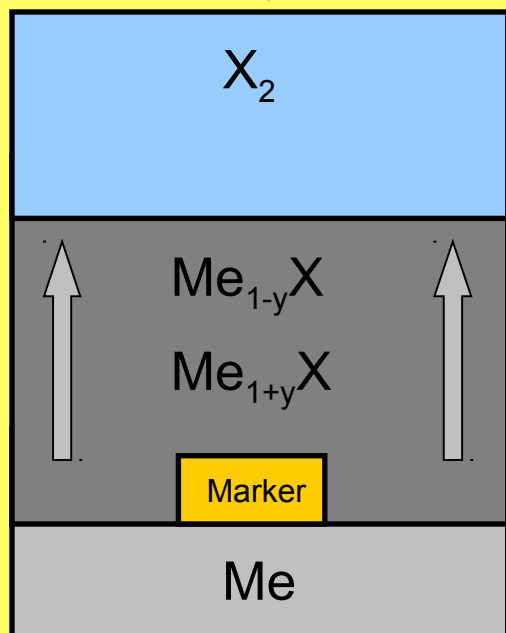


* Miejsce zachodzenia reakcji: $\frac{1}{2} X_2 + M e \rightarrow M e X$

Metoda markerów – interpretacja wyników



Zakres wysokich temperatur



Warunki poprawnego przebiegu eksperymentu markerowego

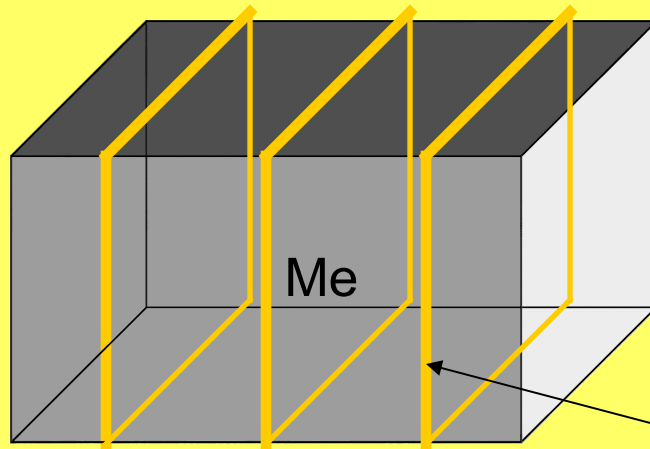
- powierzchnia badanego metalu lub stopu jest gładka
- marker nie reaguje z podłożem metalicznym, utleniaczem oraz z substancjami wchodzącymi w skład zgorzliny
- przed rozpoczęciem procesu utleniania zachowany jest kontakt pomiędzy markerem, a powierzchnią badanego materiału
- powstająca zgorzlina jest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

Metody nanoszenia markerów na powierzchnie substratów metalicznych

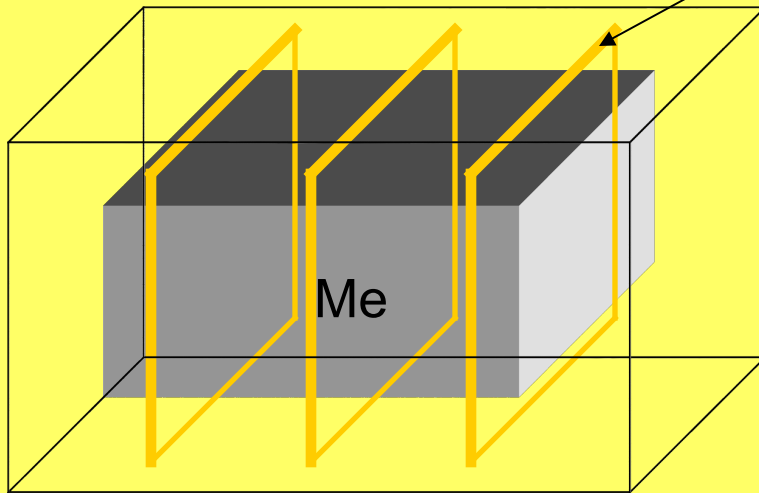
- równomierne rozsypanie ziarn markera (Al_2O_3 , SiO_2 , itp.)
- równomierne rozsypanie cienkiego ($10\ \mu\text{m}$) drutu (Pt, Au) o długości ok. 1 mm
- przyspawanie cienkiego drutu stanowiącego marker
- naparowanie markera (Pt, Au) poprzez odpowiednie siatki (Cu – SEM; Al)
- elektrolityczne nanoszenie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

METODA MARKERÓW

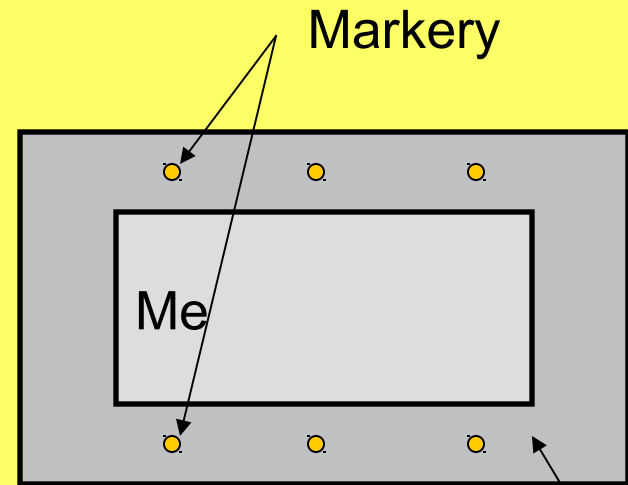
Drut będący markerem jest mocno obwiązany wokół metalu



Markery



MeX

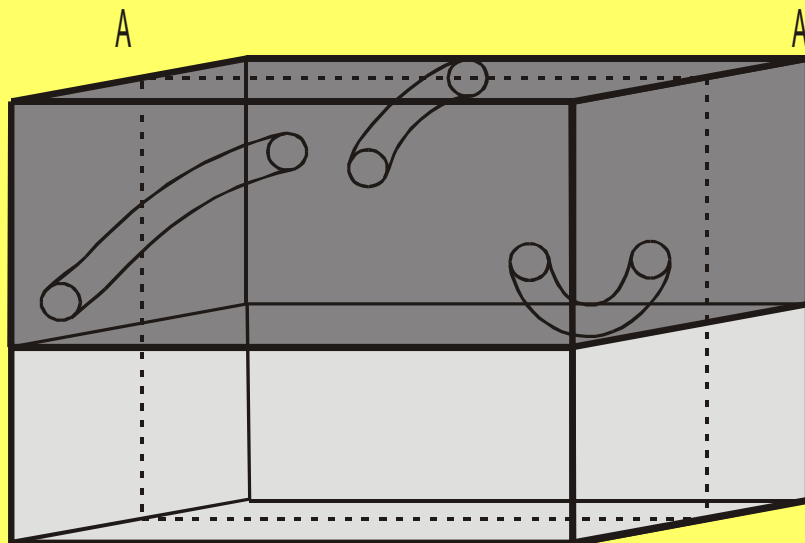


Markery

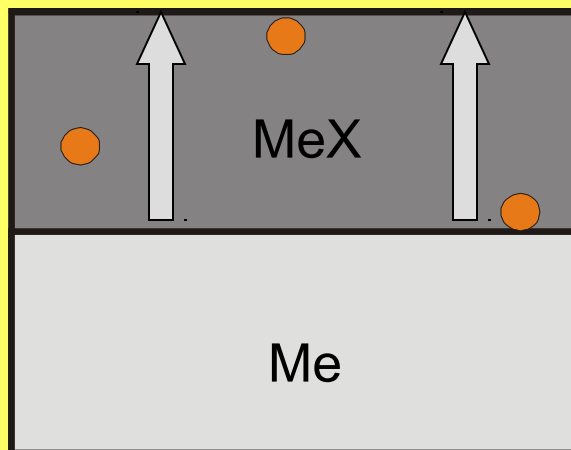
MeX

METODA MARKERÓW

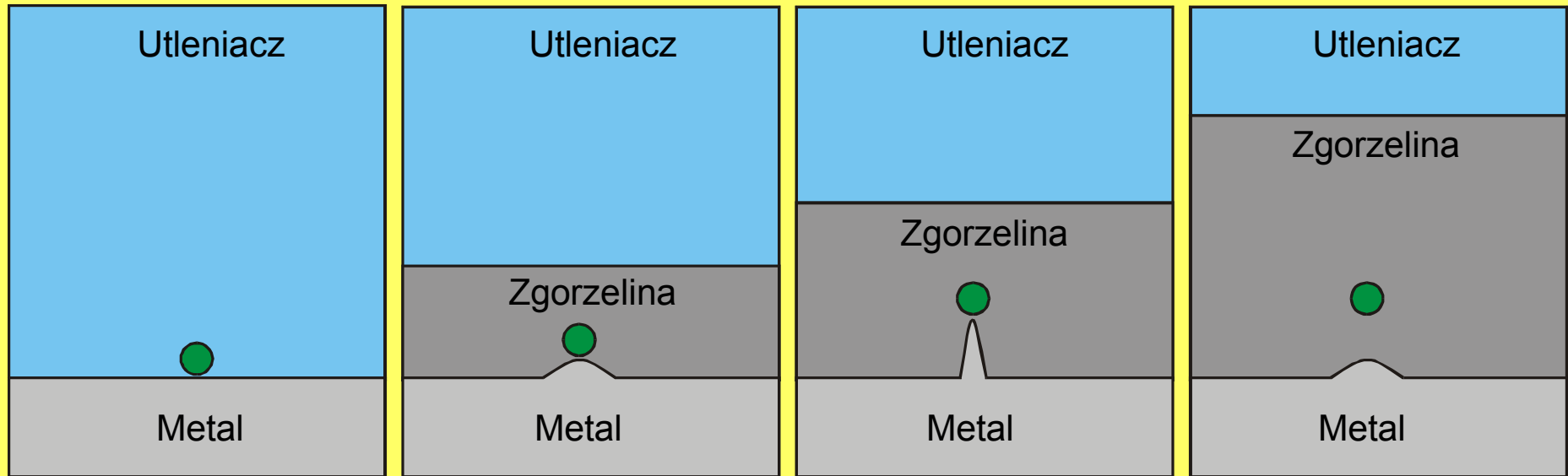
Marker nie przylega do rdzenia metalicznego



A - A



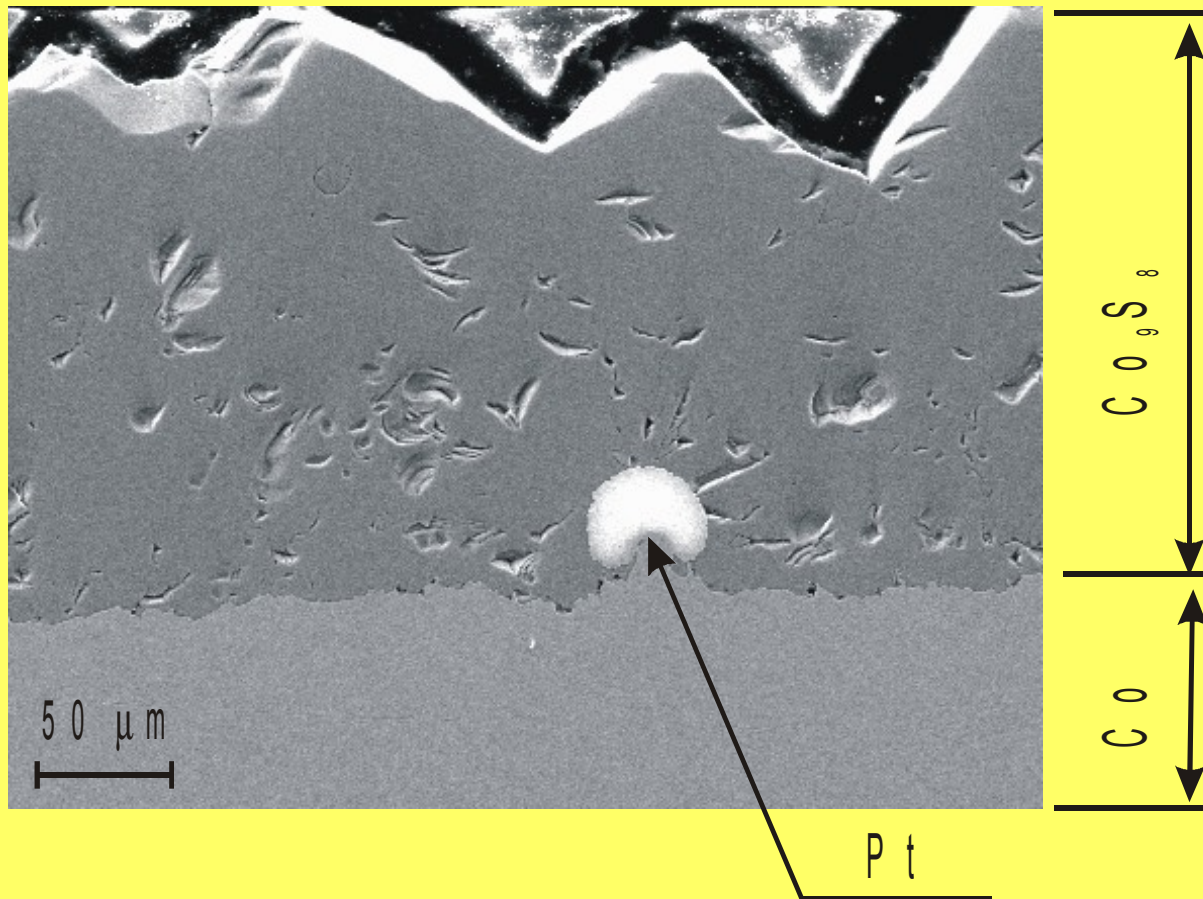
Metoda markerów - mechanizm podcinania



● Marker

Przekrój zgorzeliны siarczkowej na Co

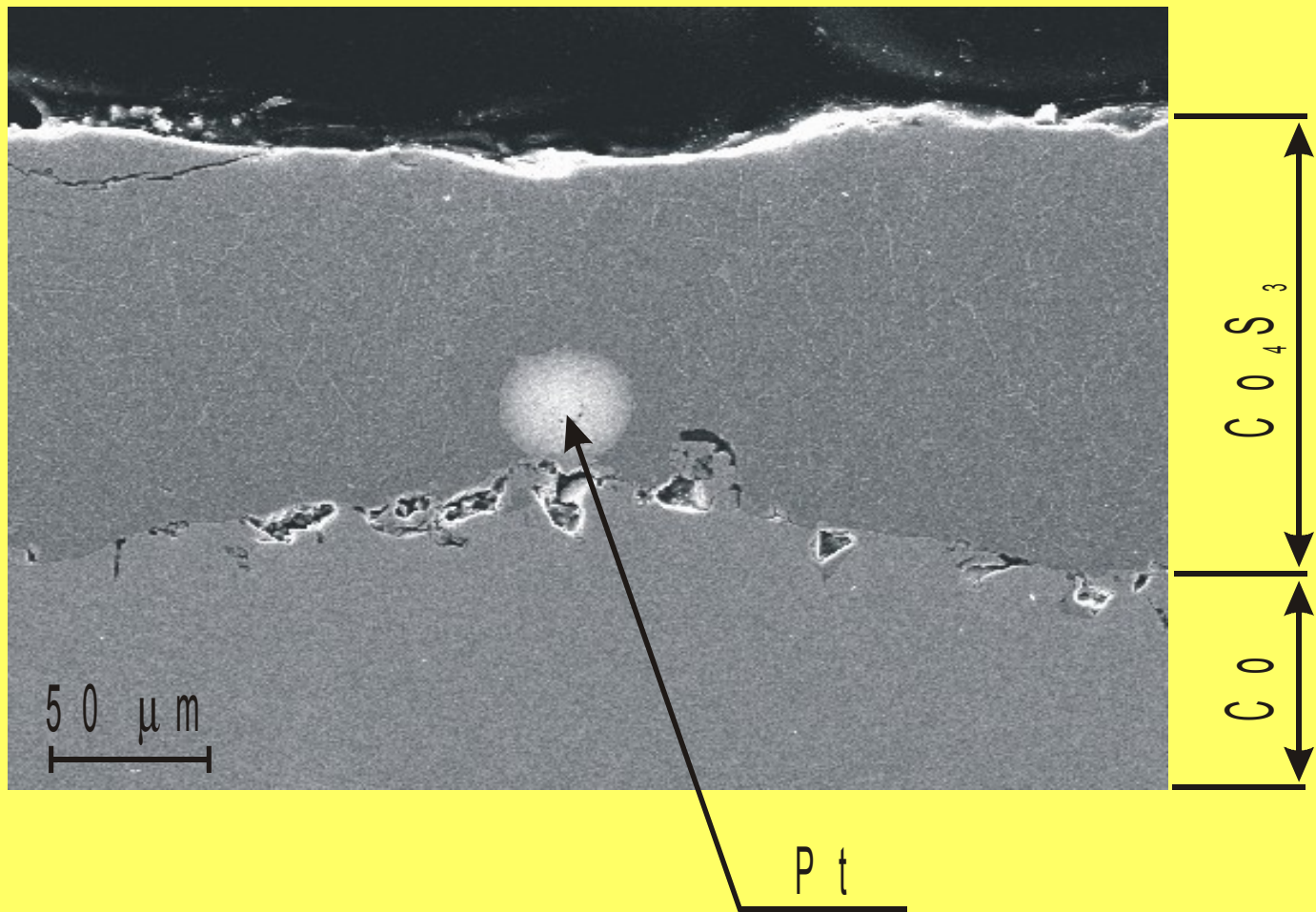
$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{S}_2) = 10^{-2} \text{ Pa}$



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

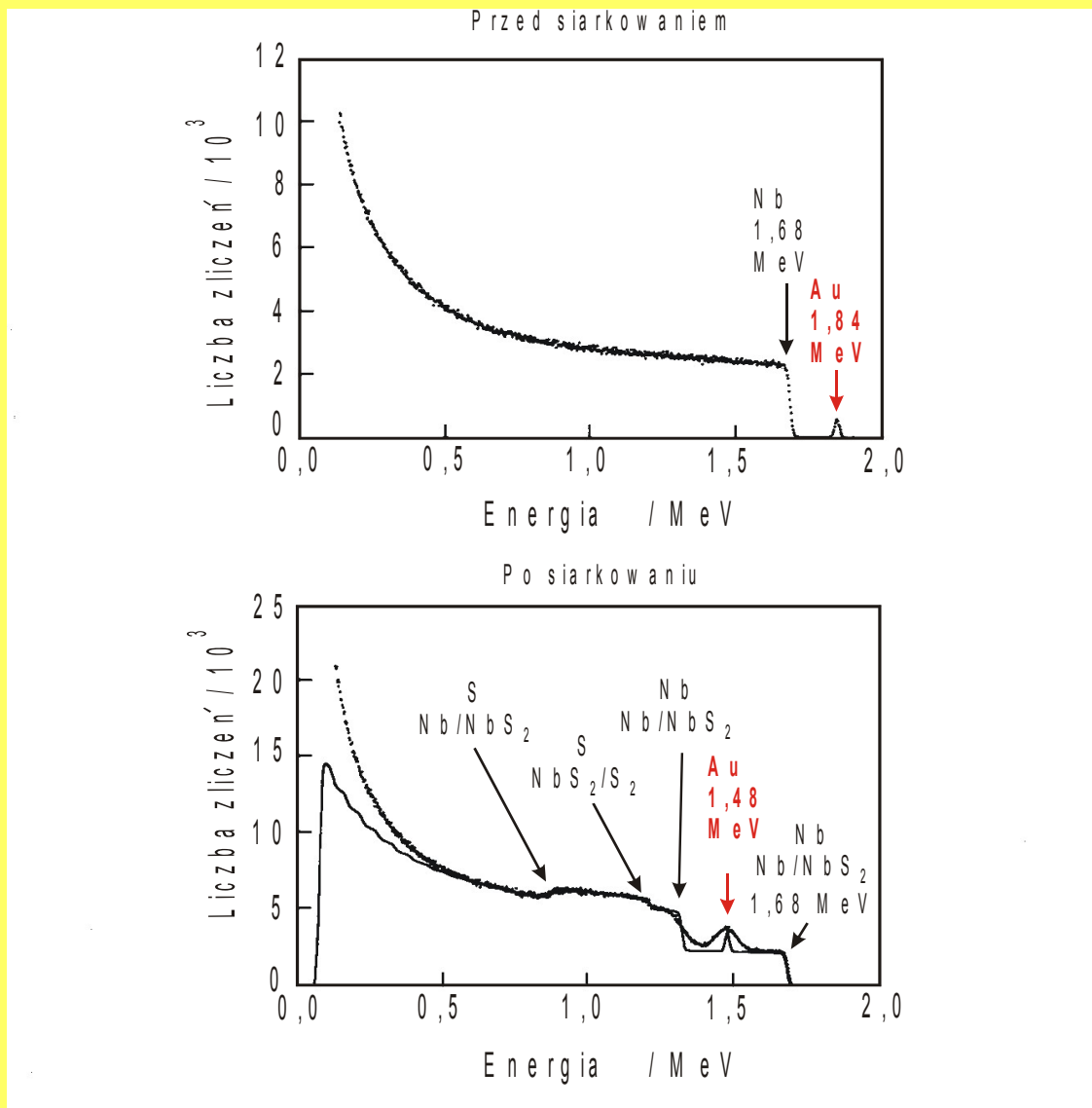
Przekrój zgorzeliны siarczkowej na Co

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



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

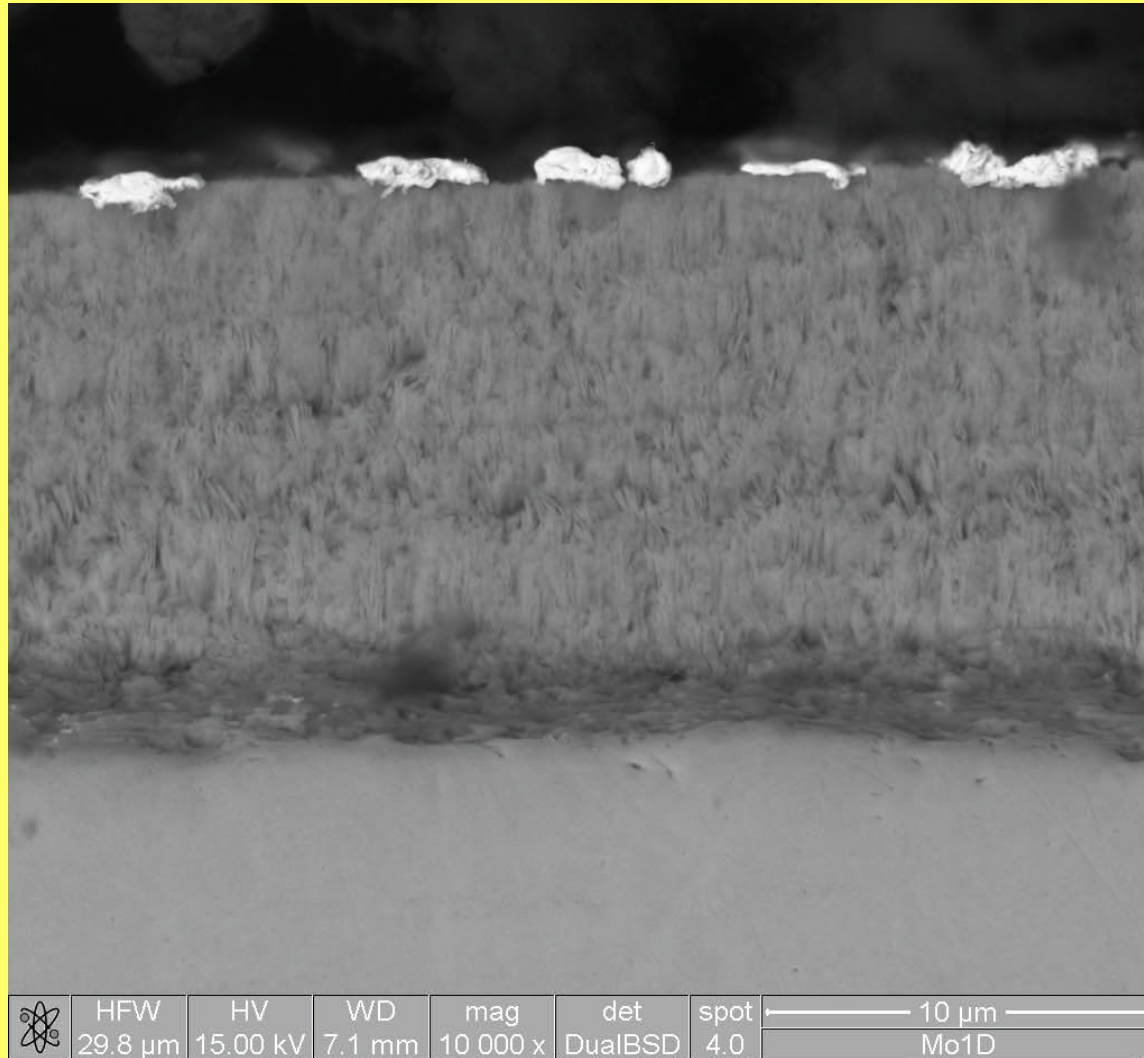
Spektrum RBS ($^4\text{He} - 2 \text{ MeV}$); próbka Nb zamarkowana Au



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

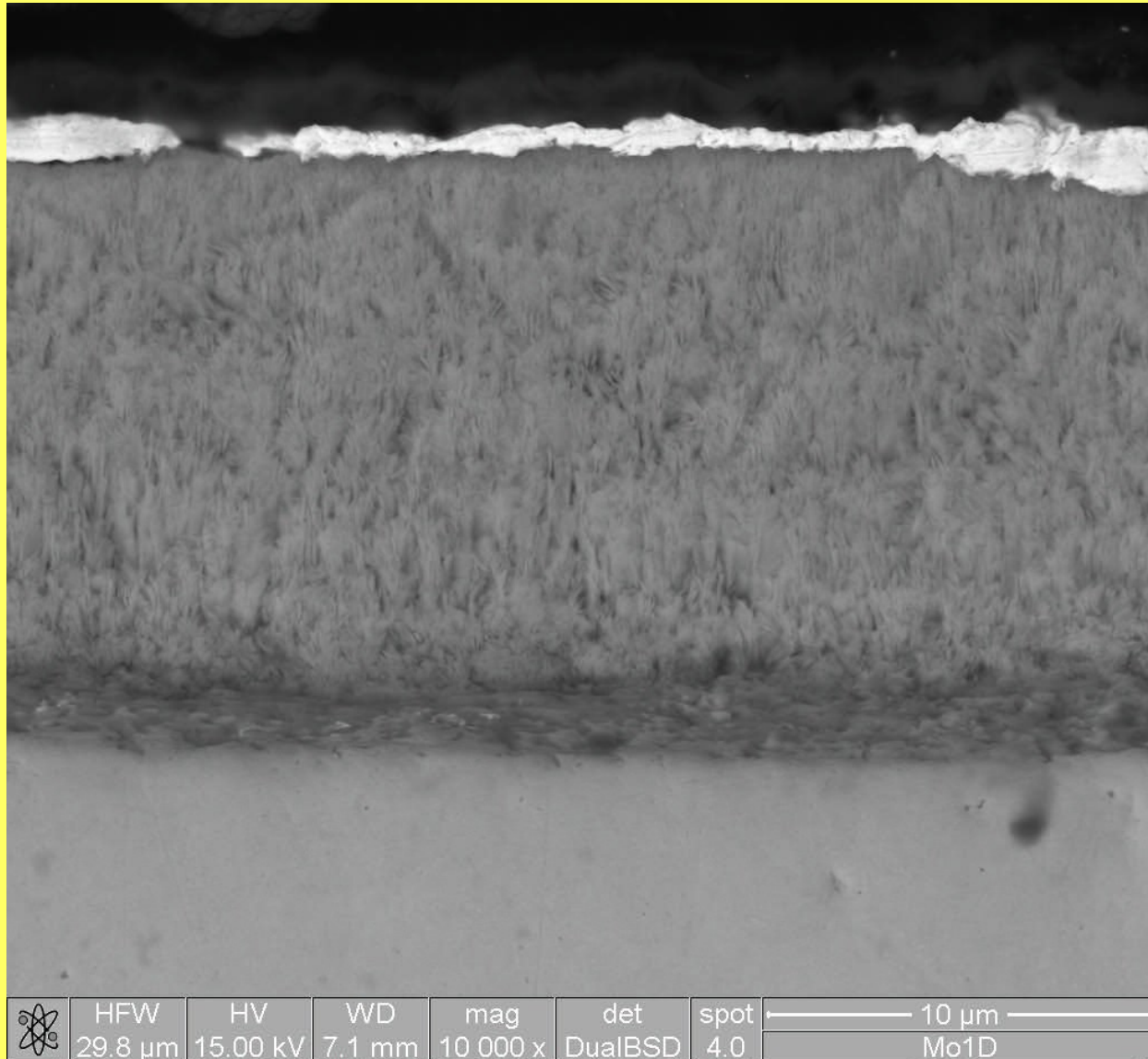
Marker w postaci naparowanego Au poprzez folię Al – eksperyment poprawny



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).

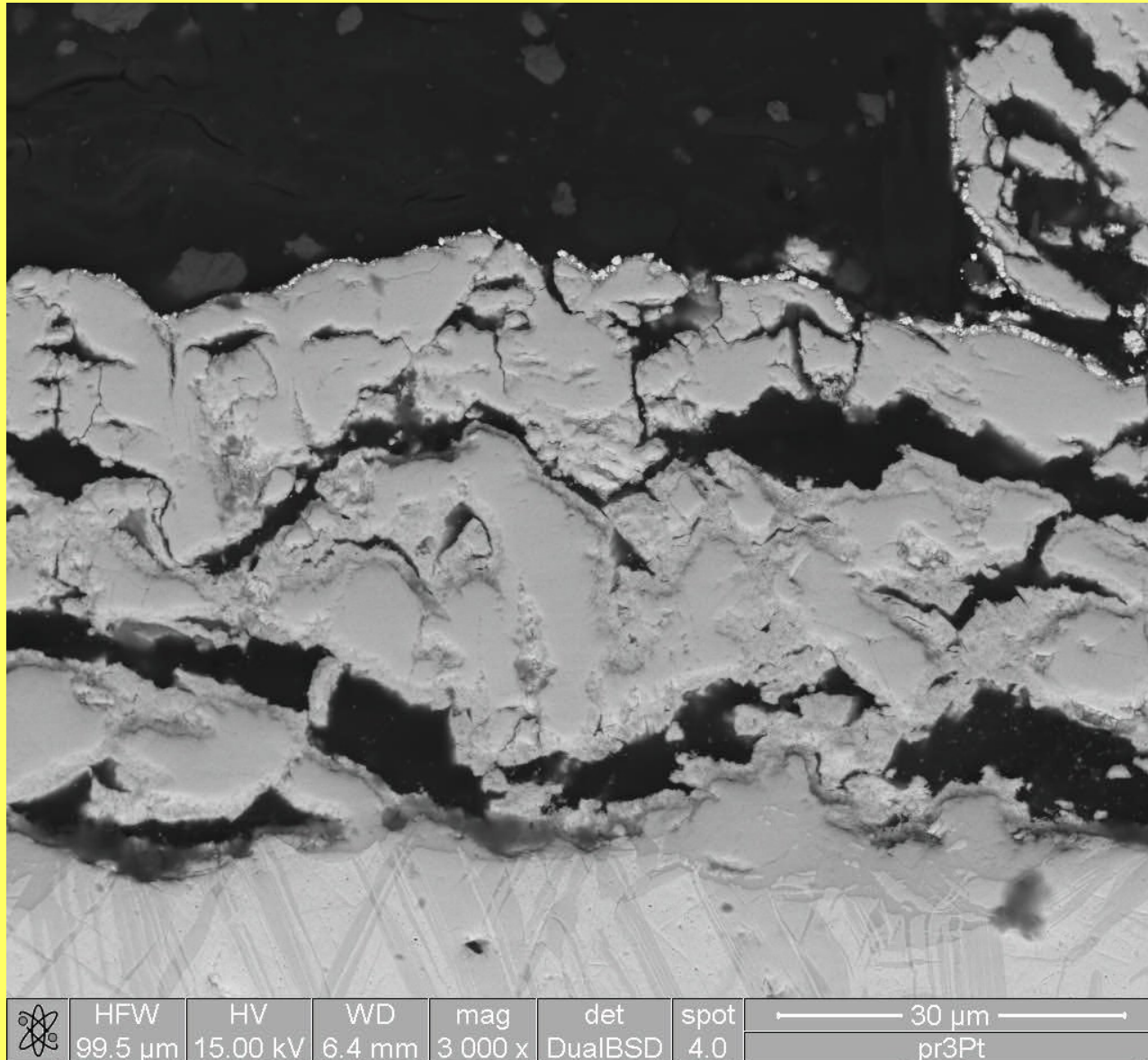
Metoda markerów – MoS₂

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



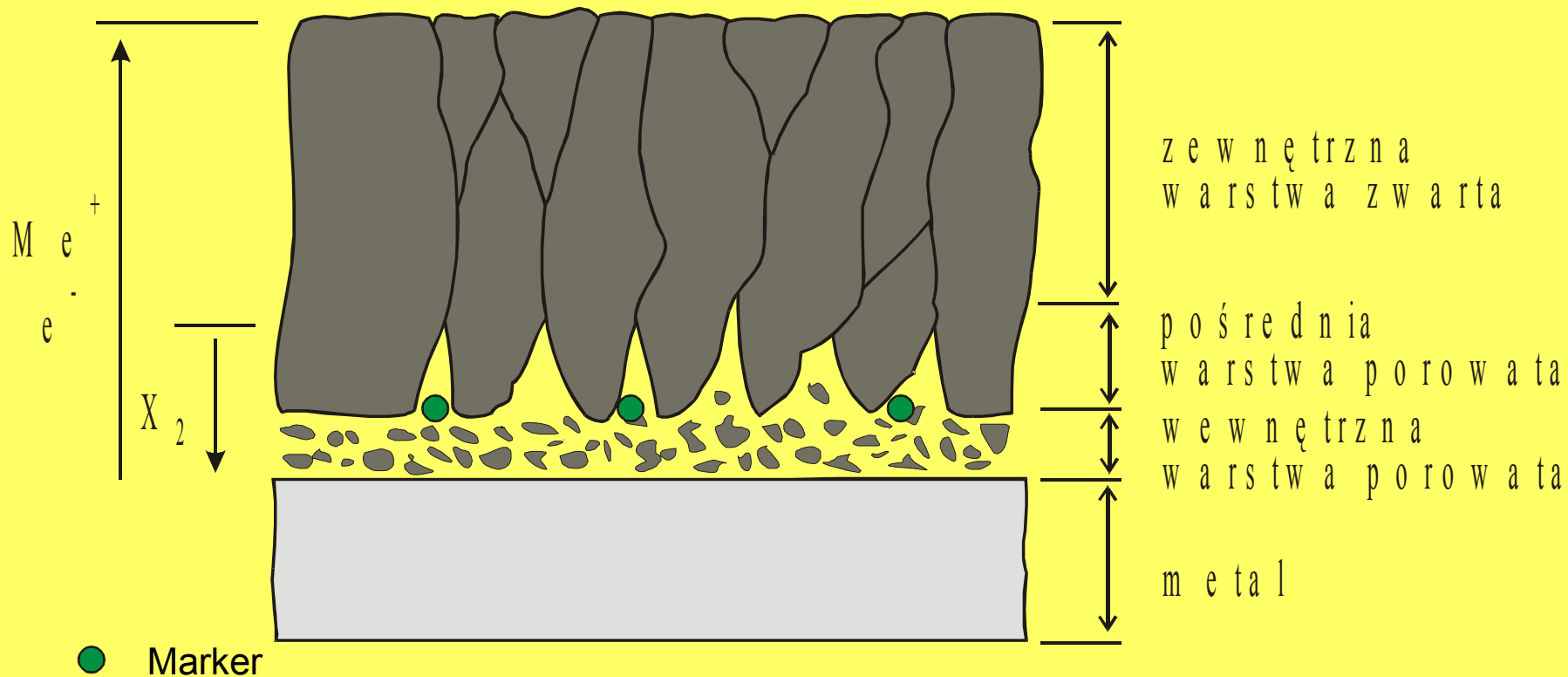
Metoda markerów – TaS₂

Marker w postaci pasty Pt – eksperyment poprawny

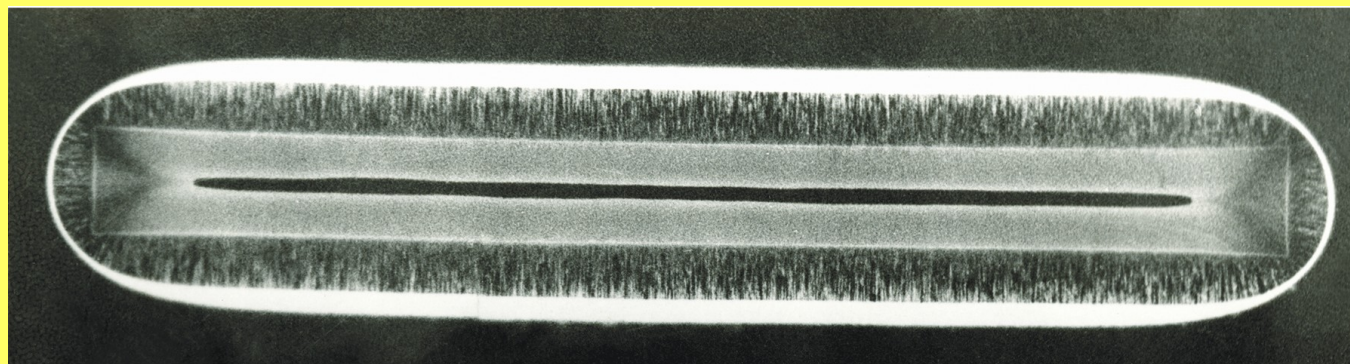
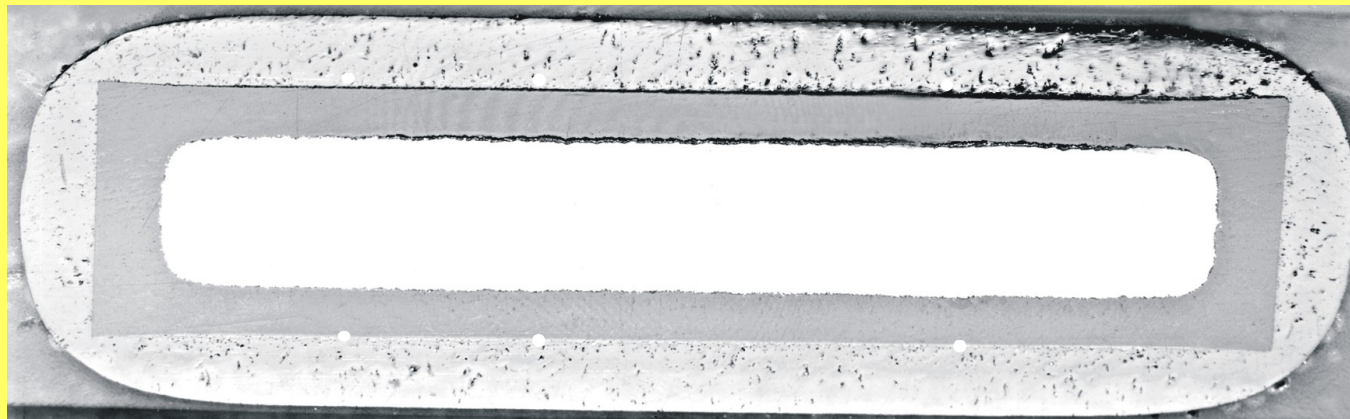


MECHANIZM POWSTAWANIA TRÓJWARSTWOWEJ ZGORZELINY W OBSZARZE POWIERZCHNI PŁASKICH

u t l e n i a c z



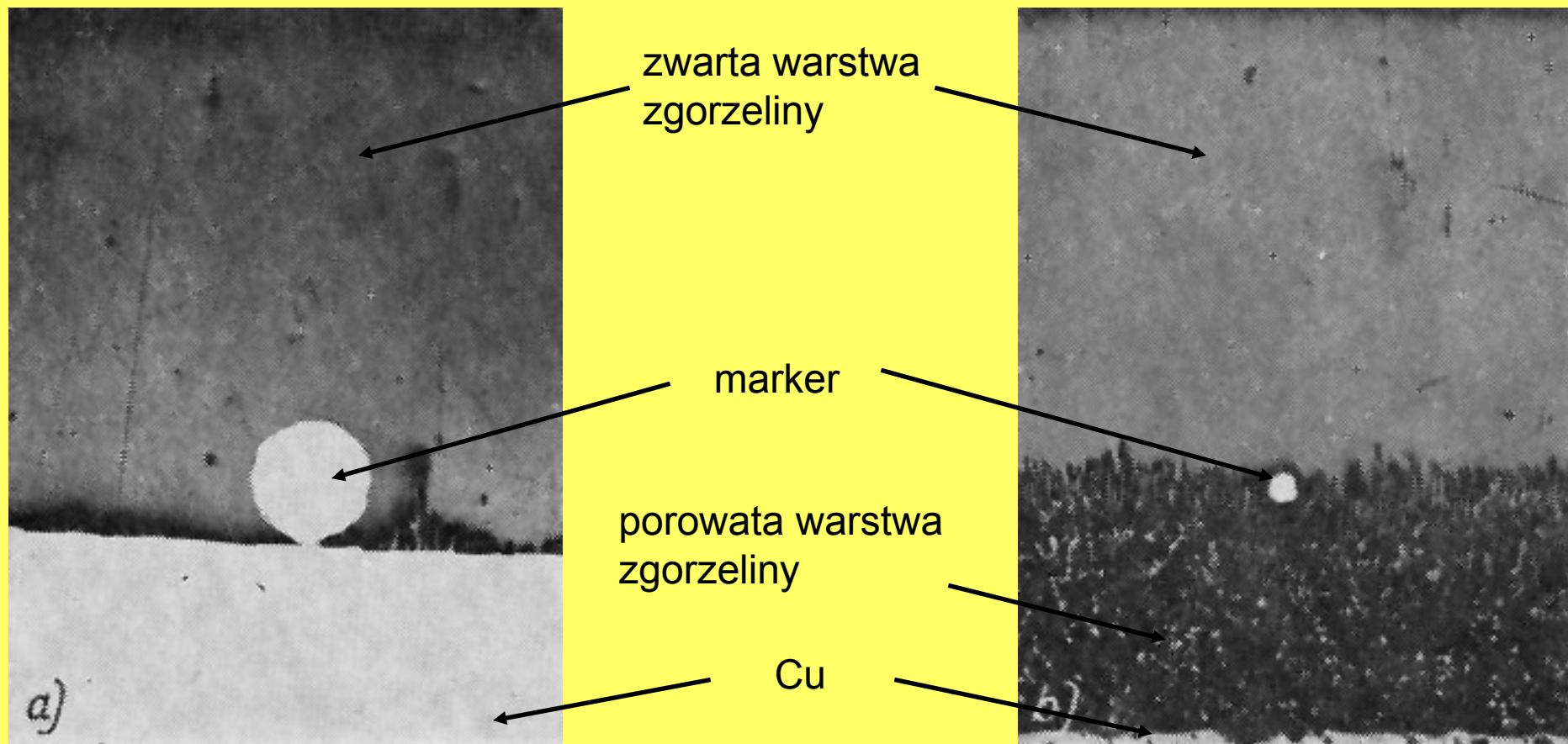
OBRAZ SZCZELIN DYSOCJACYJNYCH W ZGORZELINIE
SIARCZKOWEJ NA STOPIE Cu-9%Zn, UZYSKANEJ
W PROCESIE DWUETAPOWEGO SIARKOWANIA



Autoradiogram

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

Przekrój zgorzeliny siarczkowej na miedzi, otrzymanej w 444 °C



Czas reakcji: 25 s

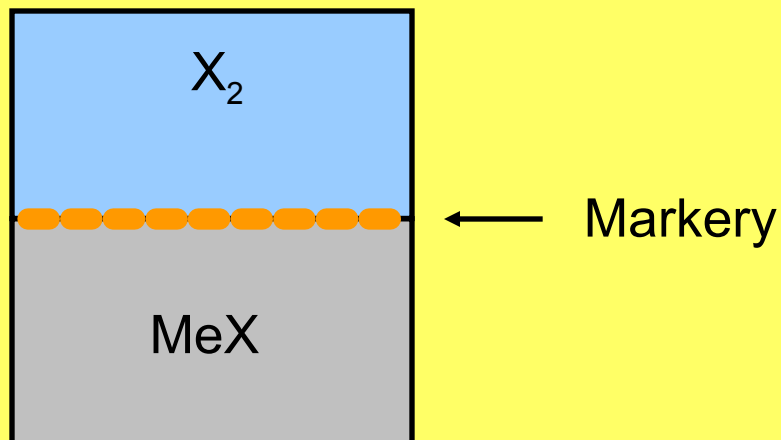
Czas reakcji: 9 min.

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

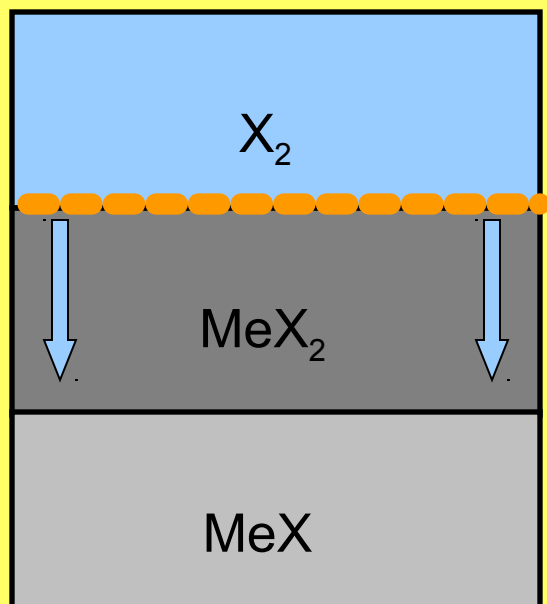
Metoda markerów w układzie z ceramicznym substratem

- a) „klasyczna” interpretacja wyników
- b) stężenie defektów punktowych w badanych materiałach, a wynik eksperymentu markerowego
- c) zarodki produktu reakcji wewnątrz substratu, a wynik eksperymentu markerowego
- d) mikrodefekty fizyczne substratu, a wynik eksperymentu markerowego

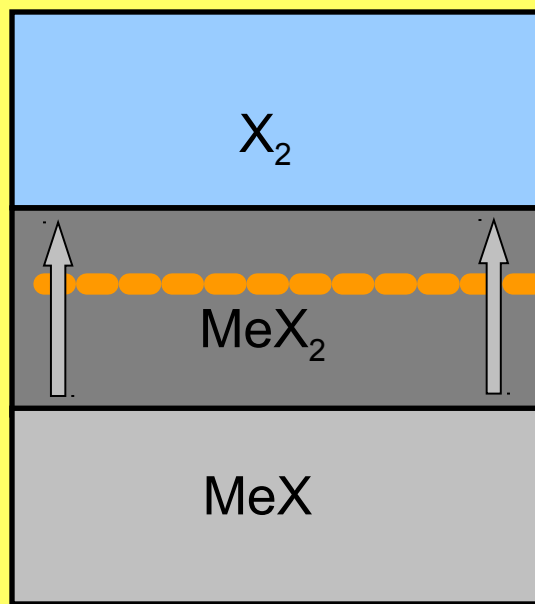
METODA MARKERÓW – UTLENIANIE TLENKU



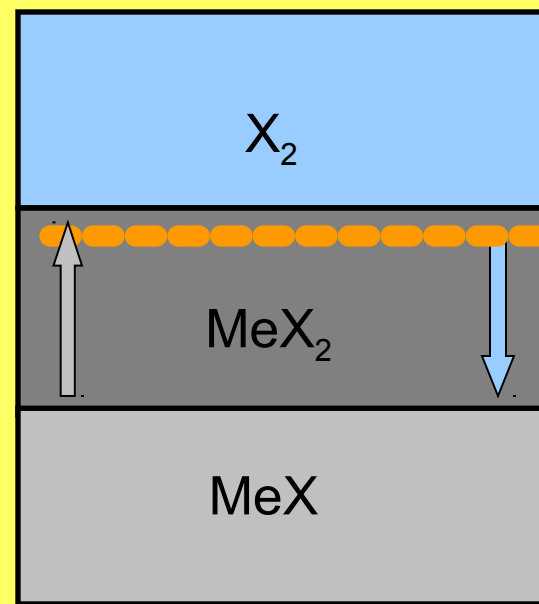
Dyfuzja X_2



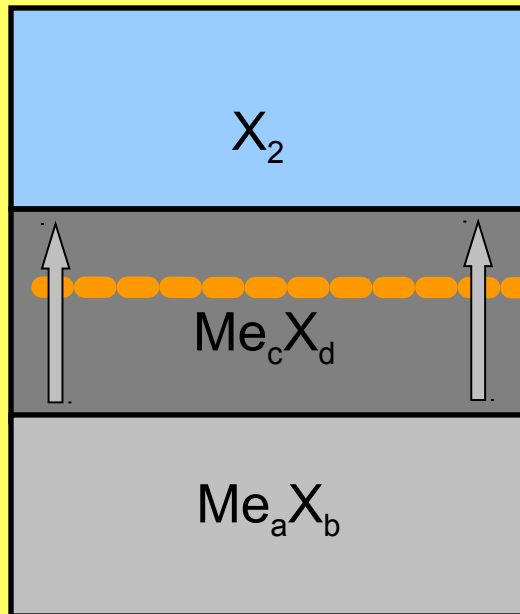
Dyfuzja Me



Dyfuzja Me i X_2



METODA MARKERÓW – UTLENIANIE TLENKU



$$\left(\frac{d \cdot a}{b} - c\right) \cdot M e^{+n} + \left(\frac{d \cdot a}{b} - c\right) \cdot n \cdot e^{-} + \frac{d \cdot (d \cdot a - b \cdot c)}{2 \cdot b \cdot c} X_2 \rightarrow \frac{d \cdot a - b \cdot c}{b \cdot c} M e_c X_d$$

$$\frac{d}{b} M e_a X_b \rightarrow M e_c X_d + \left(\frac{d \cdot a}{b} - c\right) \cdot M e^{+n} + n \cdot \left(\frac{d \cdot a}{b} - c\right) \cdot e^{-}$$

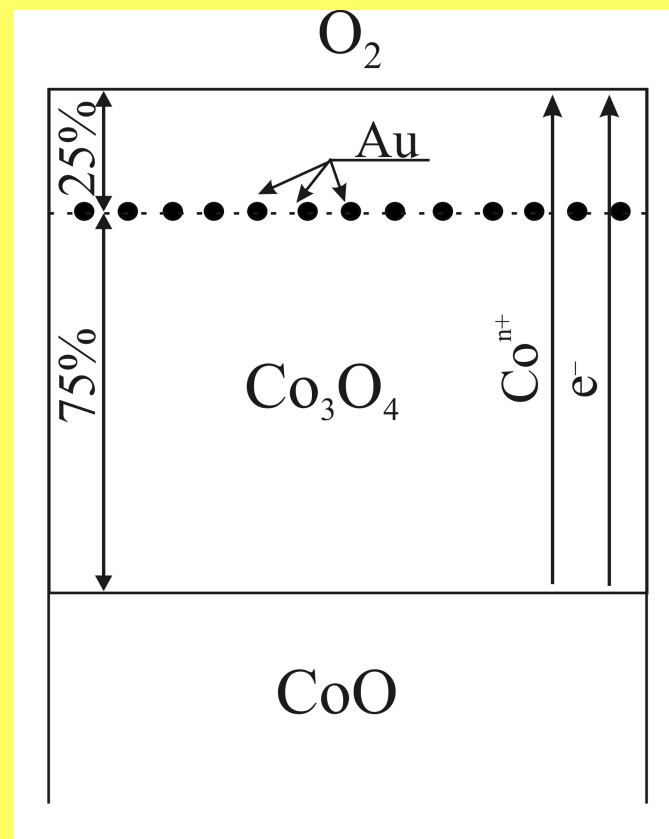
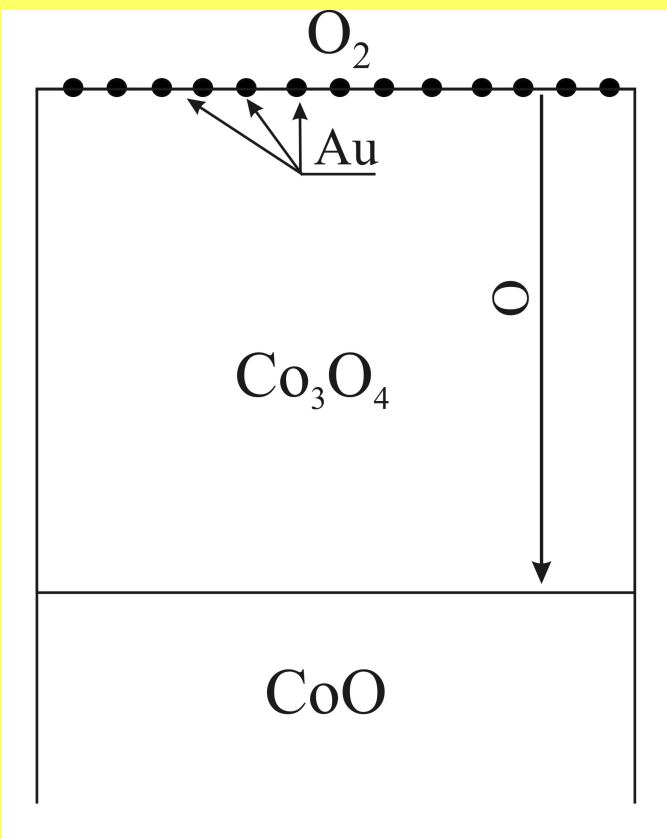
Stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy tlenku Me_cX_d

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

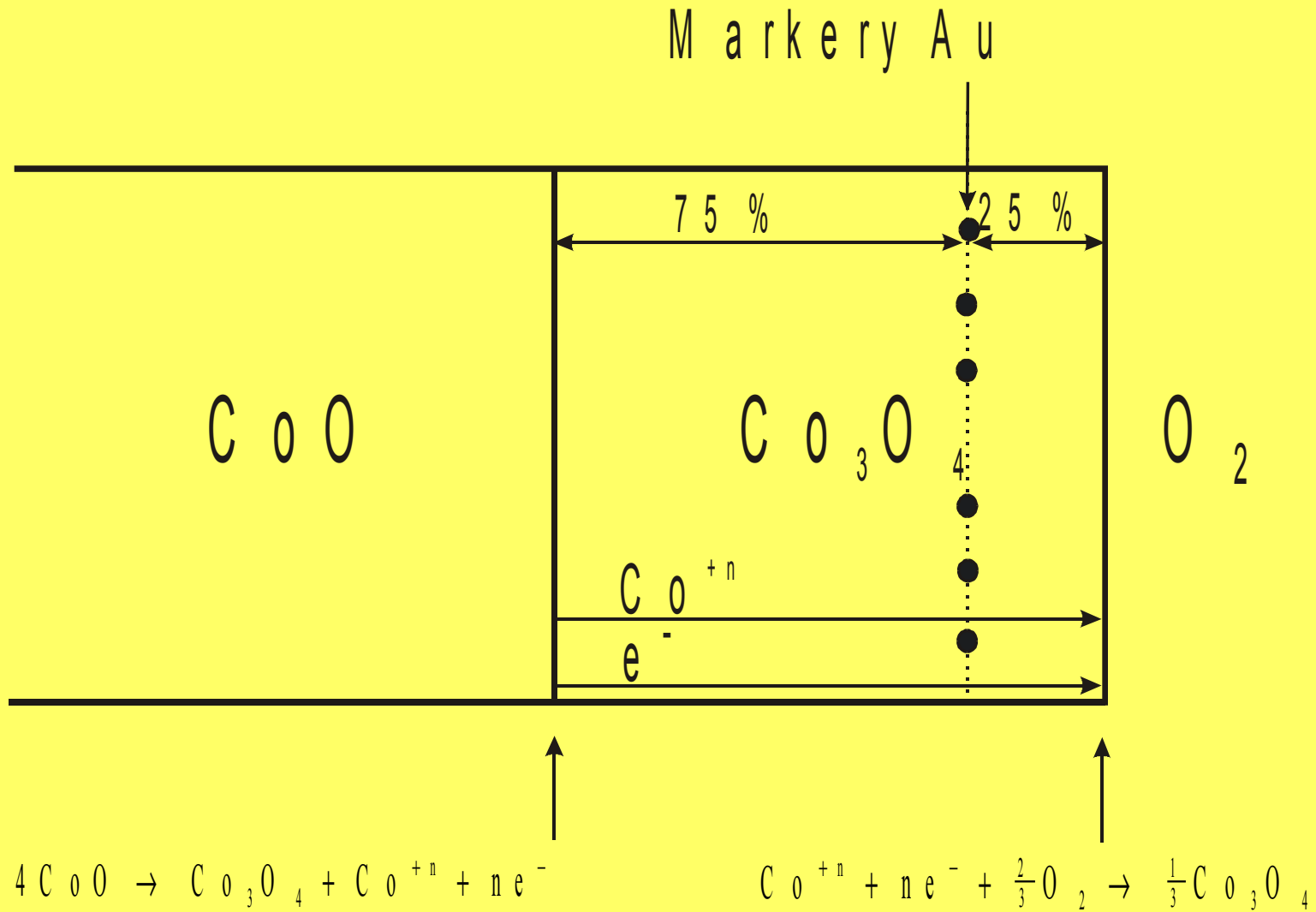
Metody nanoszenia markerów na powierzchnie substratów ceramicznych

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

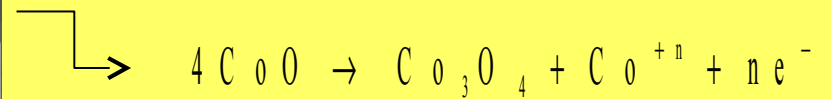
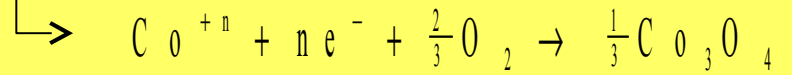
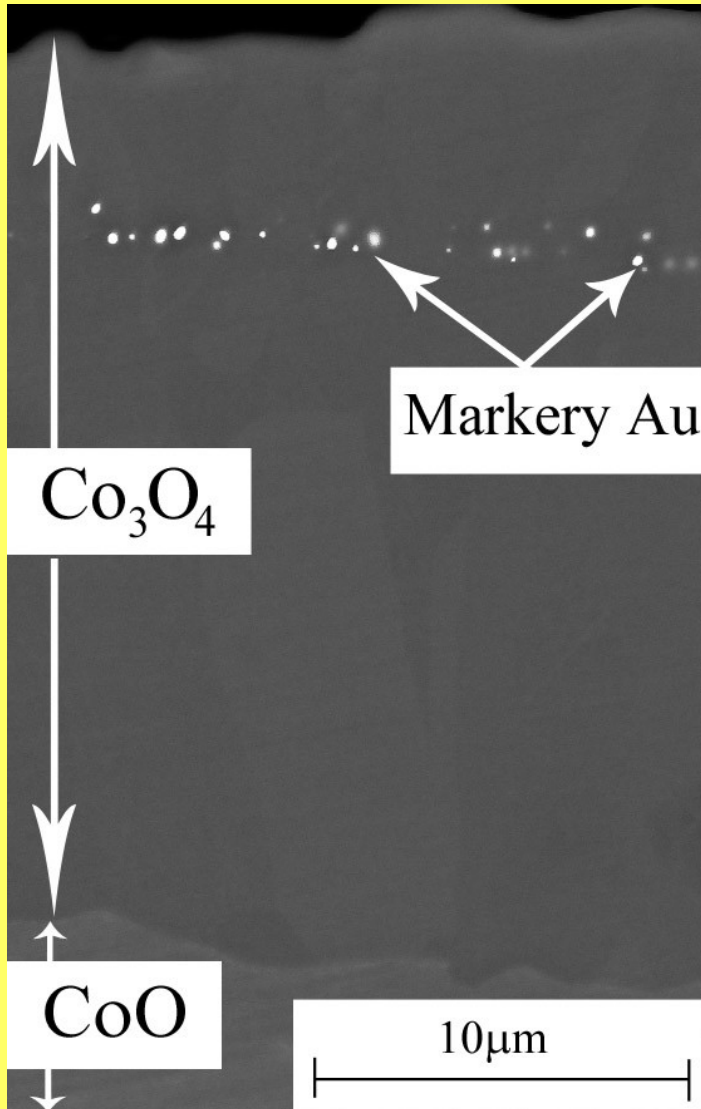
Utlenianie CoO do Co_3O_4



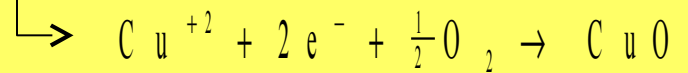
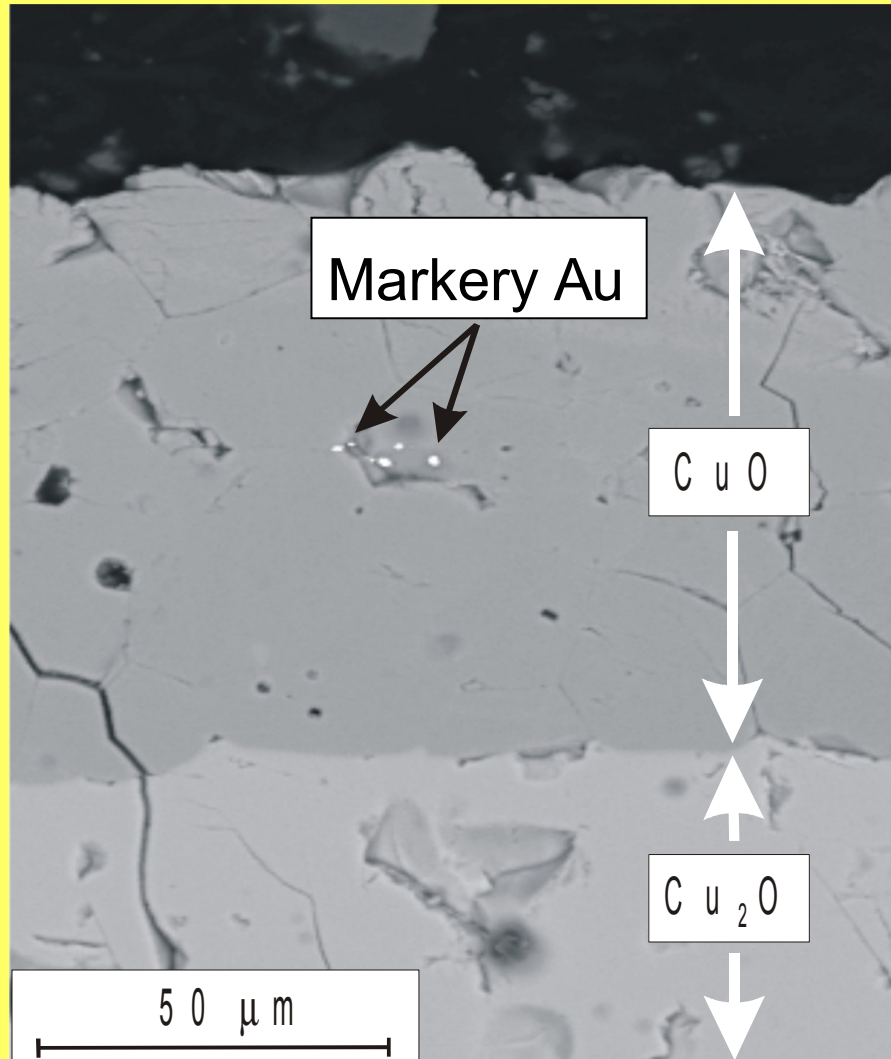
Utlenianie CoO do Co₃O₄



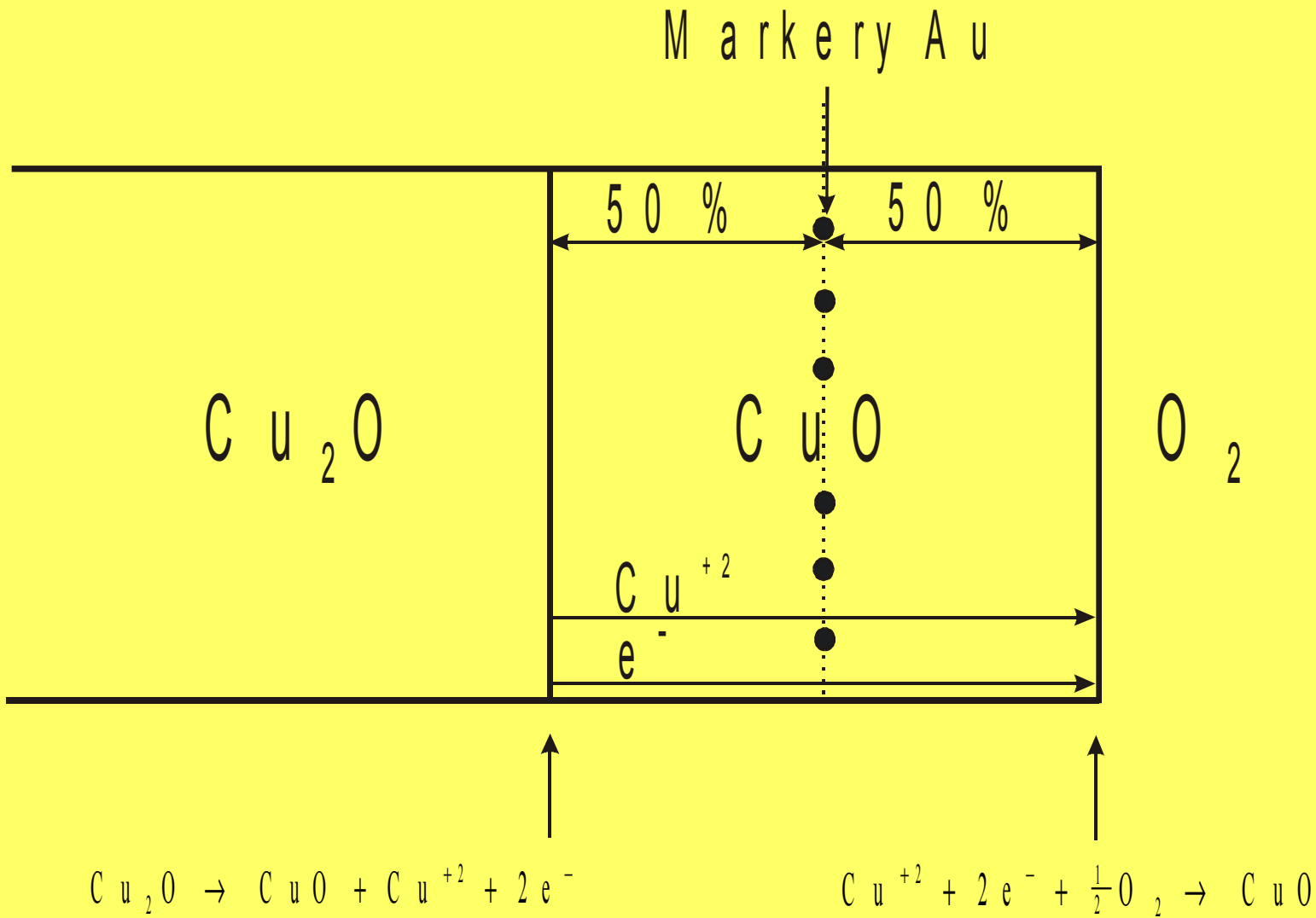
Utlenianie CoO do Co₃O₄



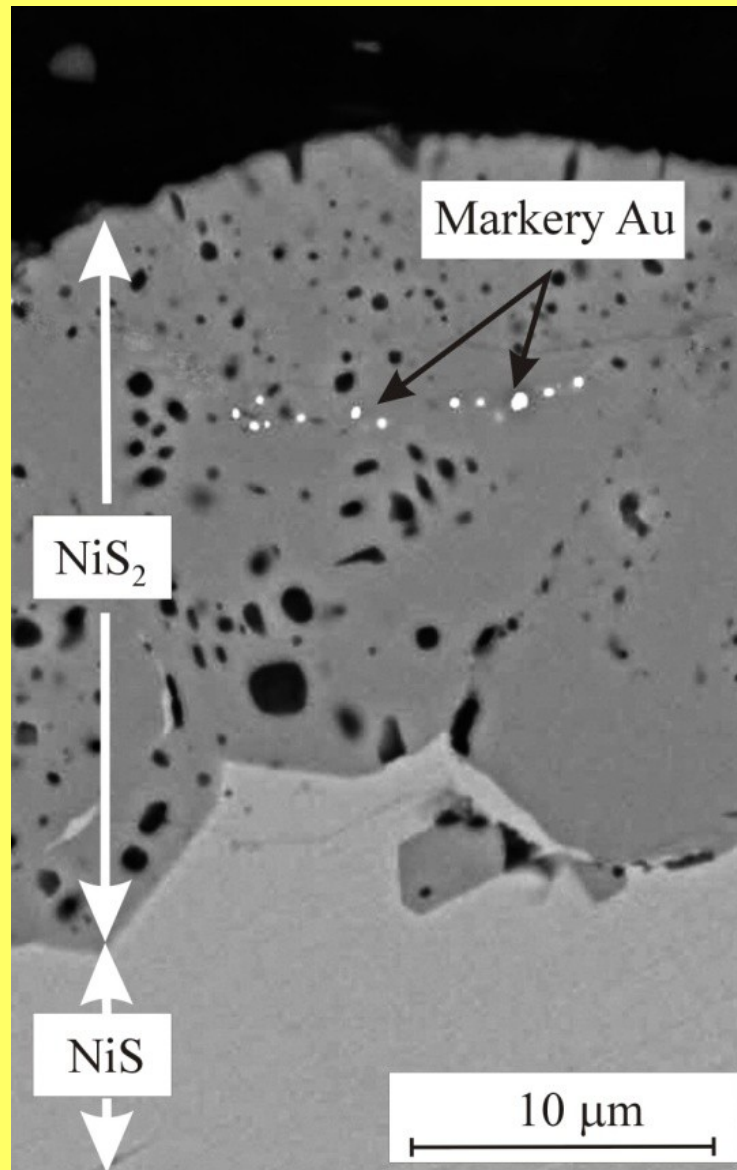
Utlenianie Cu_2O do CuO



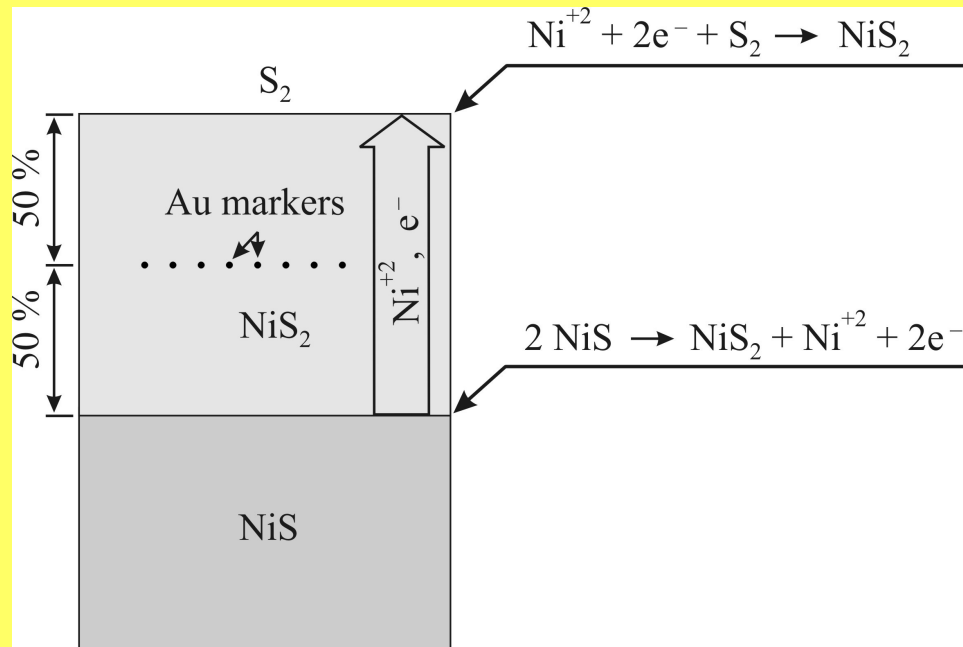
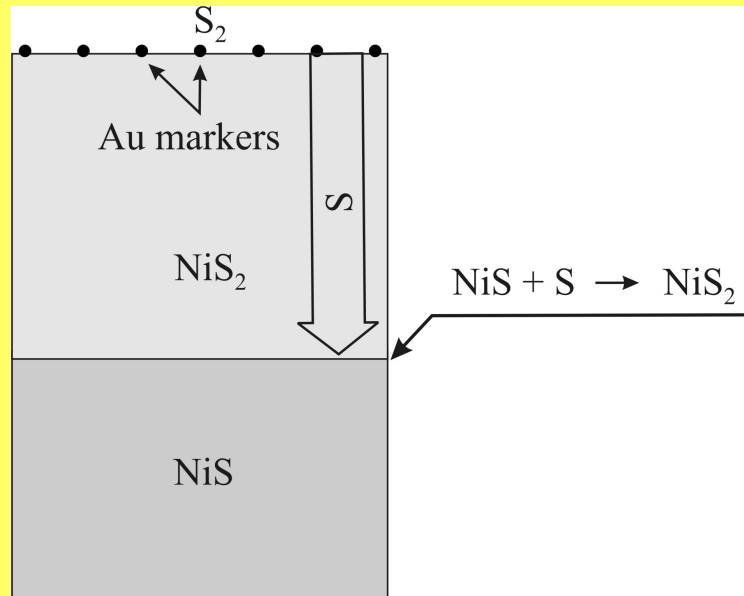
Utlenianie Cu_2O do CuO



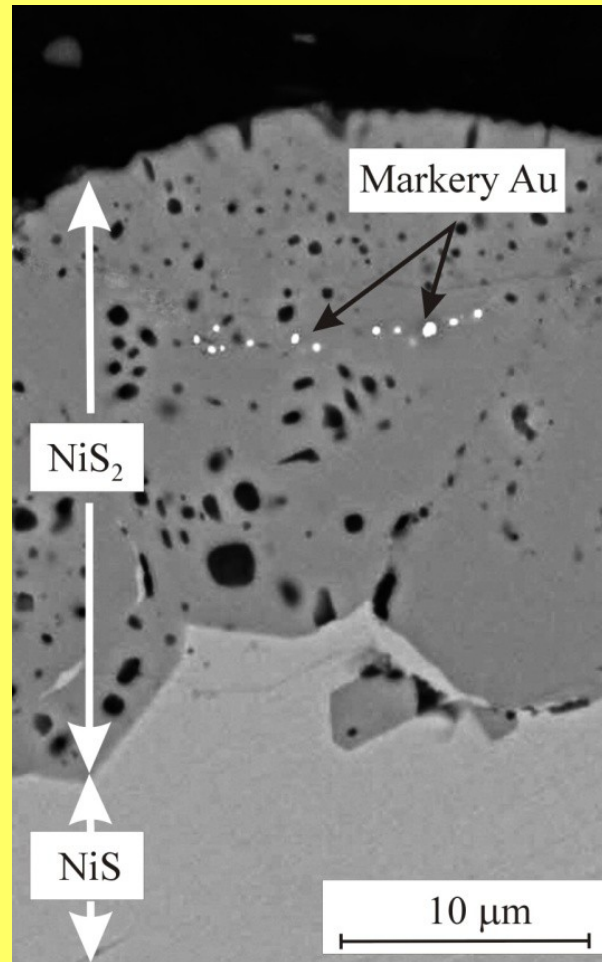
Siarkowanie NiS do NiS₂



Siarkowanie NiS do NiS₂

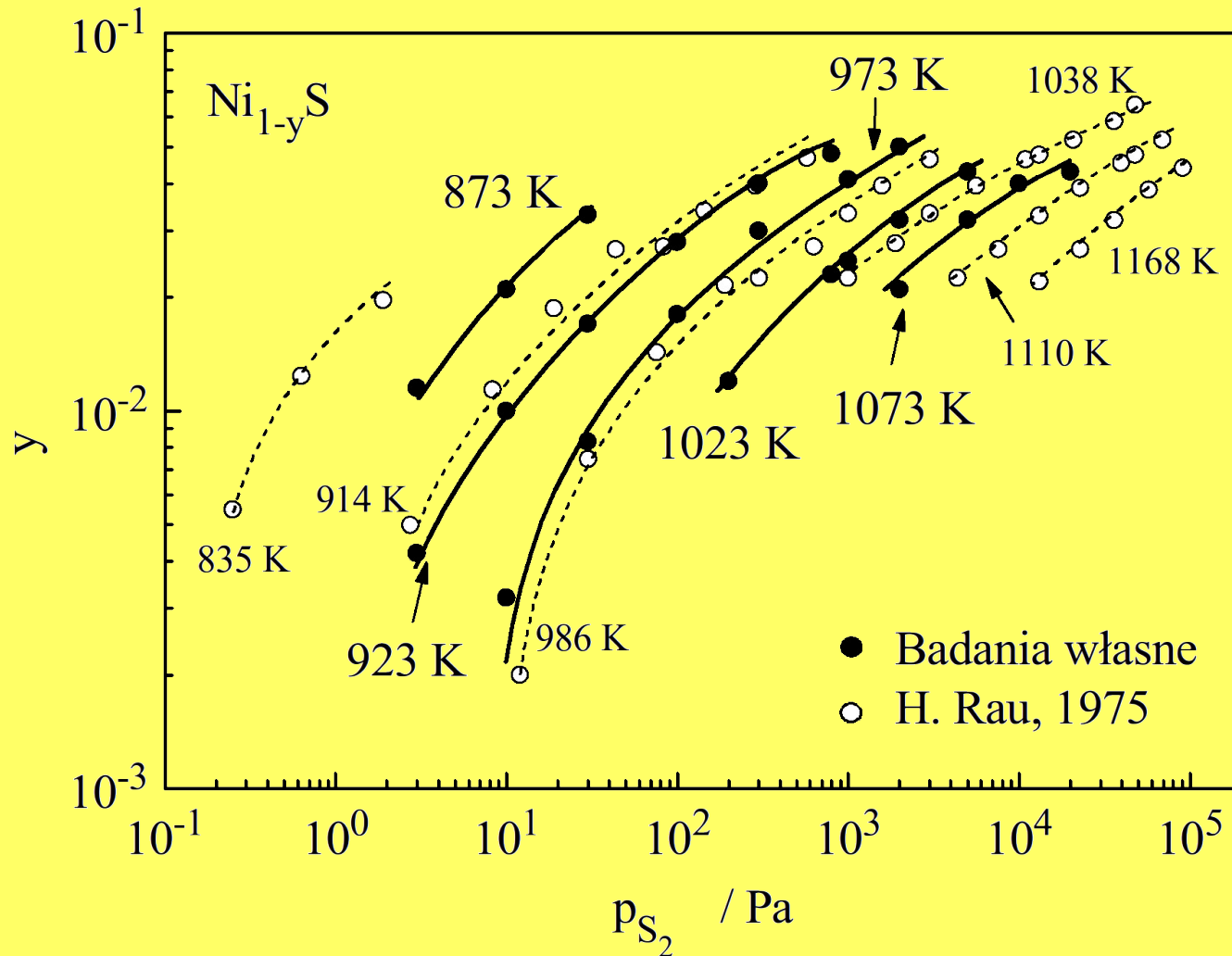


Siarkowanie NiS do NiS₂



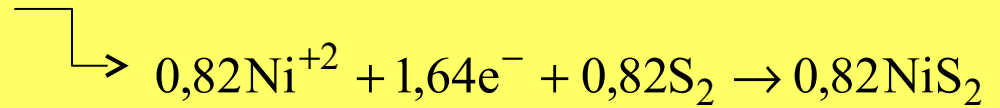
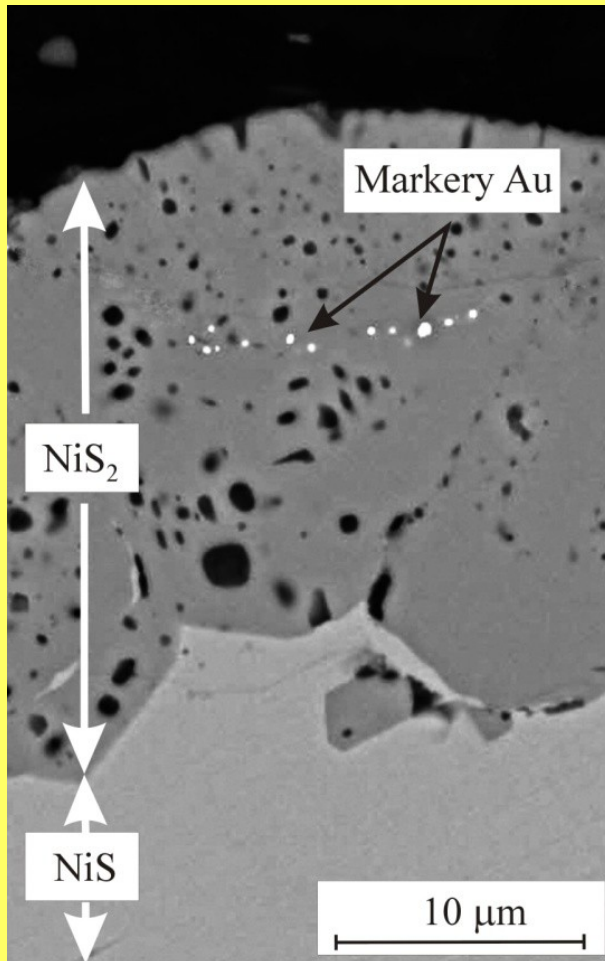
Stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku NiS₂ wynosi około 0,82

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



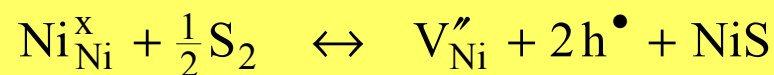
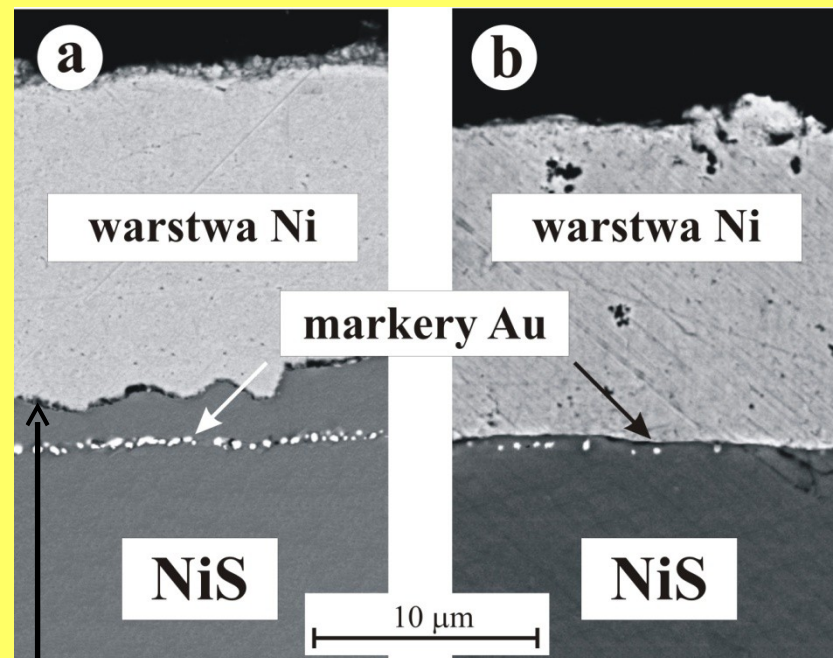
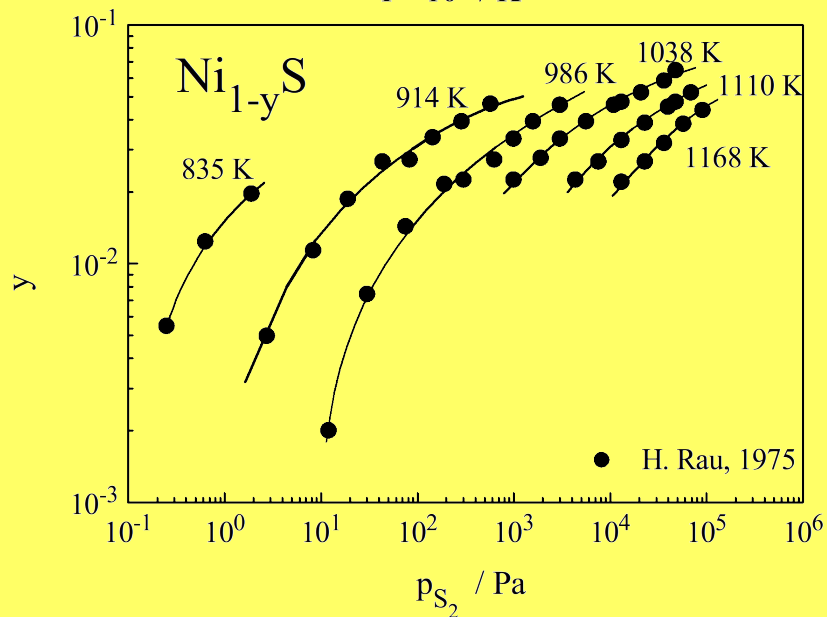
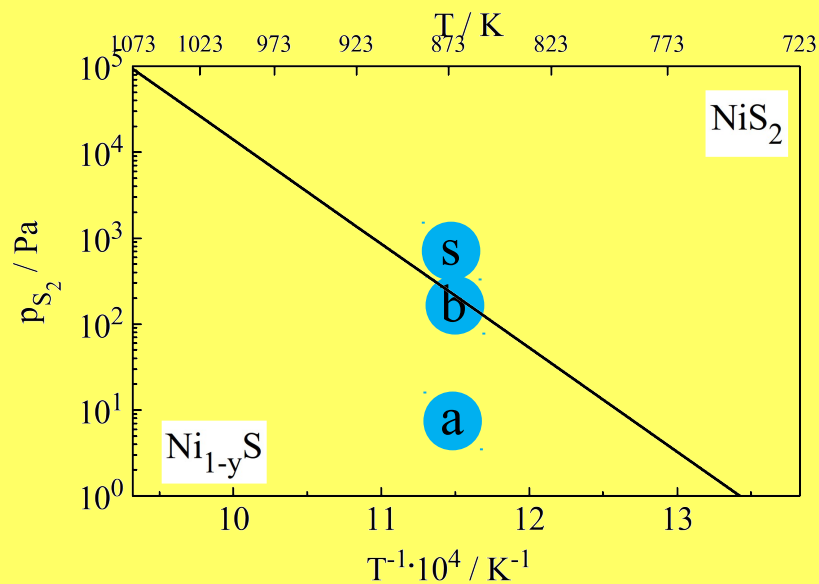
y_{max} w $\text{Ni}_{1-y}\text{S} \approx 0,09$

Siarkowanie NiS do NiS₂



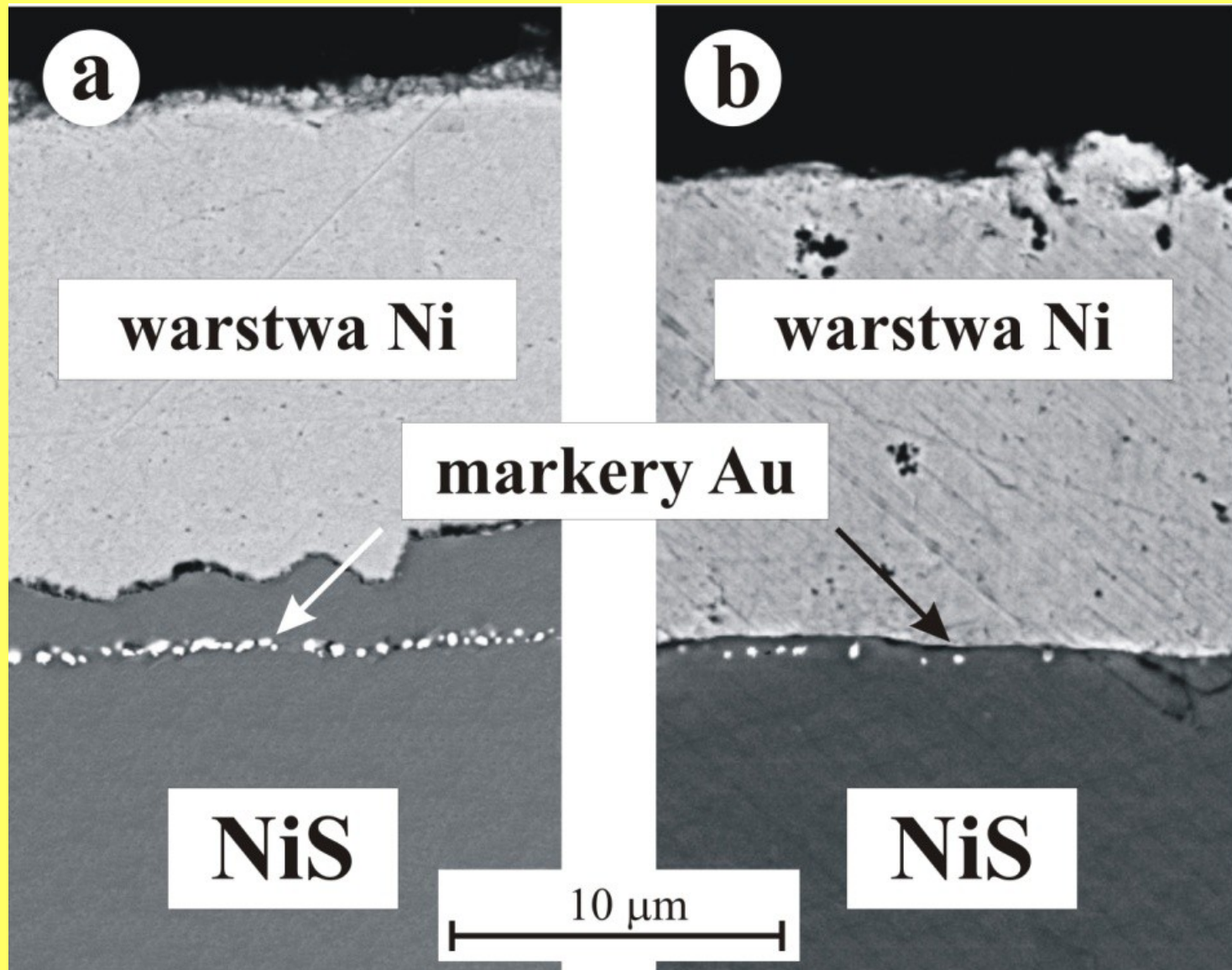
Eksperymentalnie wyznaczony stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku NiS₂ wynoszący 0,82, pozostaje w zgodności z wartością teoretyczną, uzyskaną przy założeniu występowania odstępstwa od stechiometrii w Ni_{1-y}S na poziomie 0,91

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

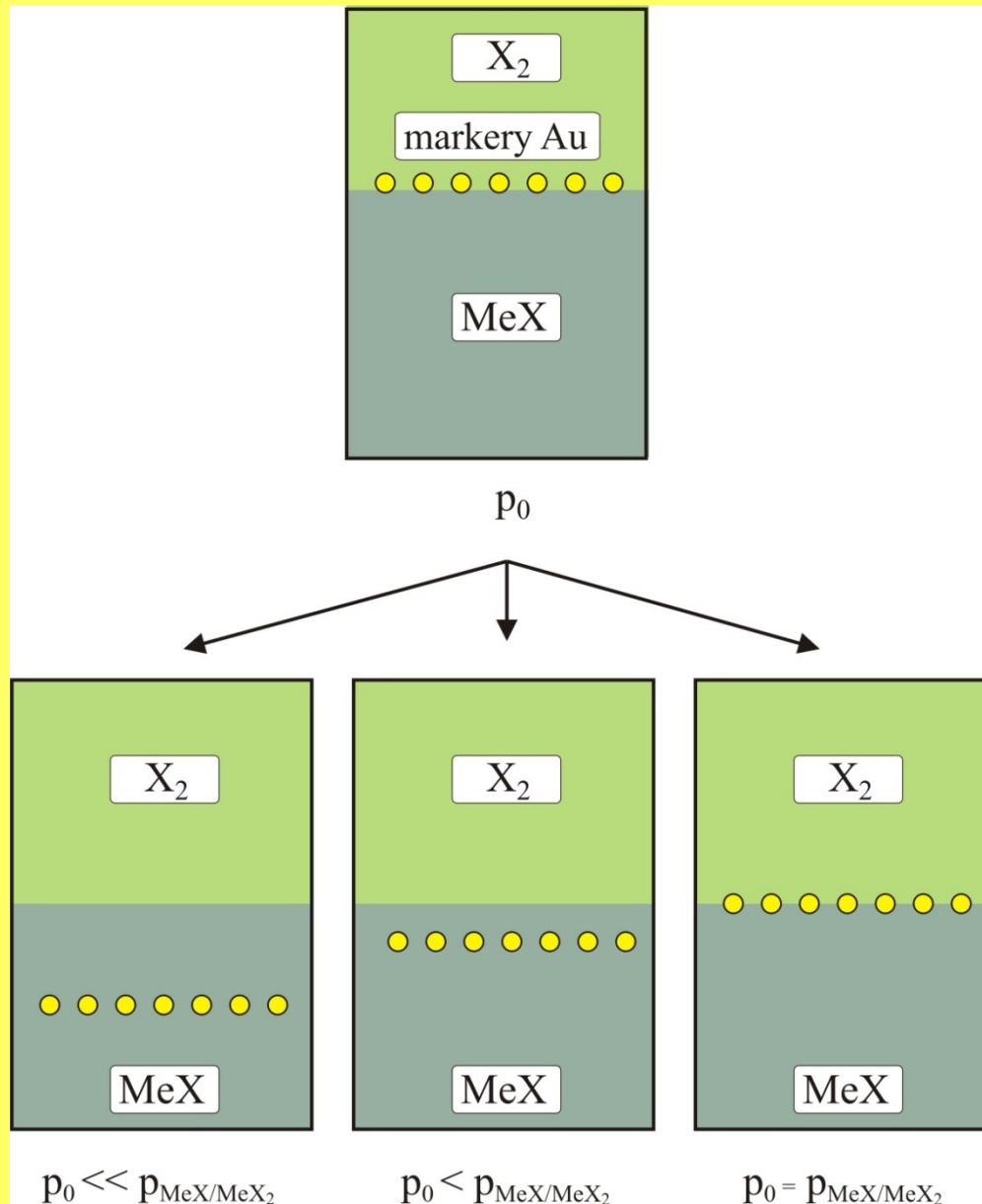


- a** homogenizacja: 873 K, 10 Pa, 24 h
- b** homogenizacja: 873 K, 200 Pa, 24 h
- s** siarkowanie: 873 K, 1000 Pa, 5 min

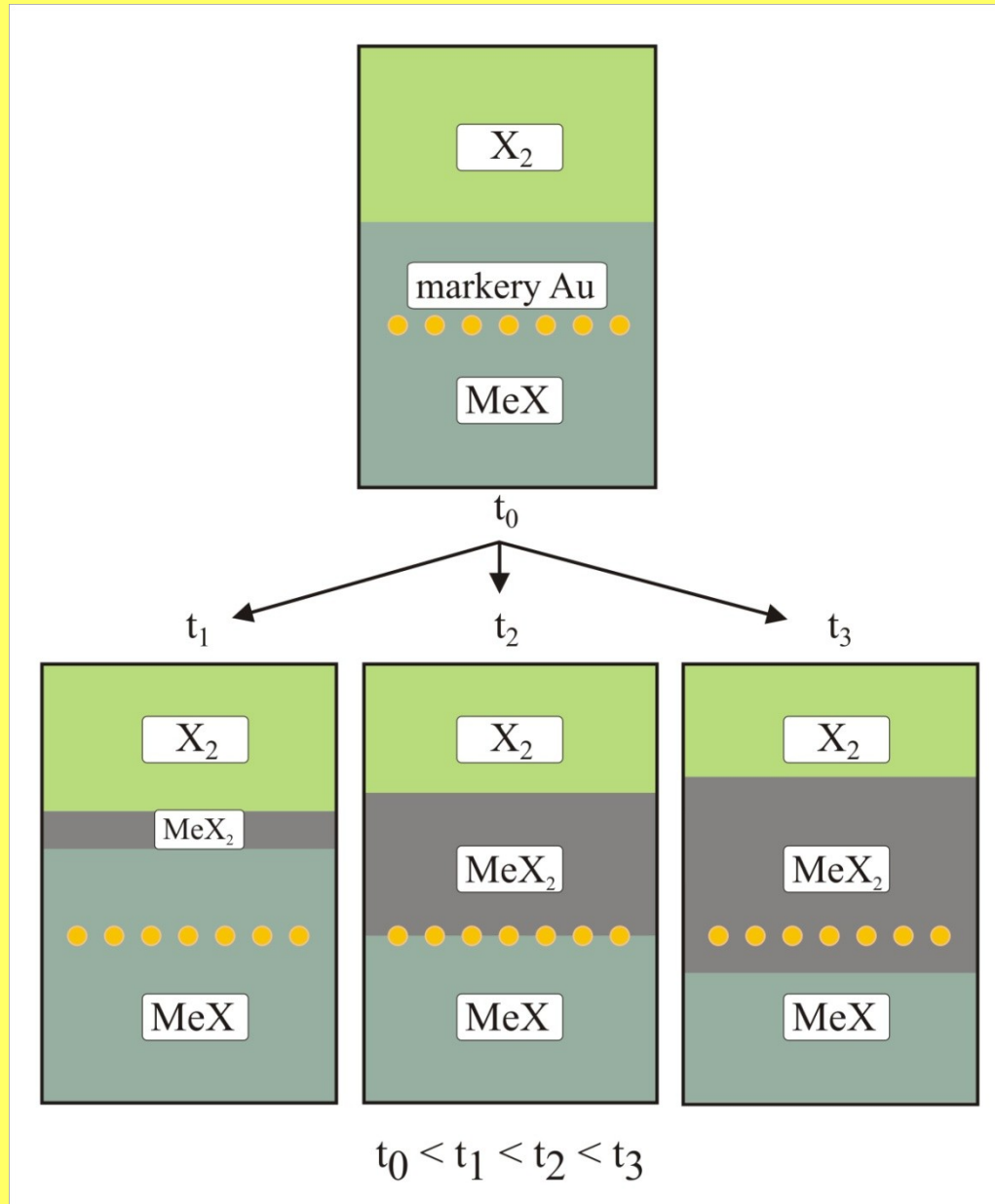
Położenie markerów po procesie homogenizacji NiS



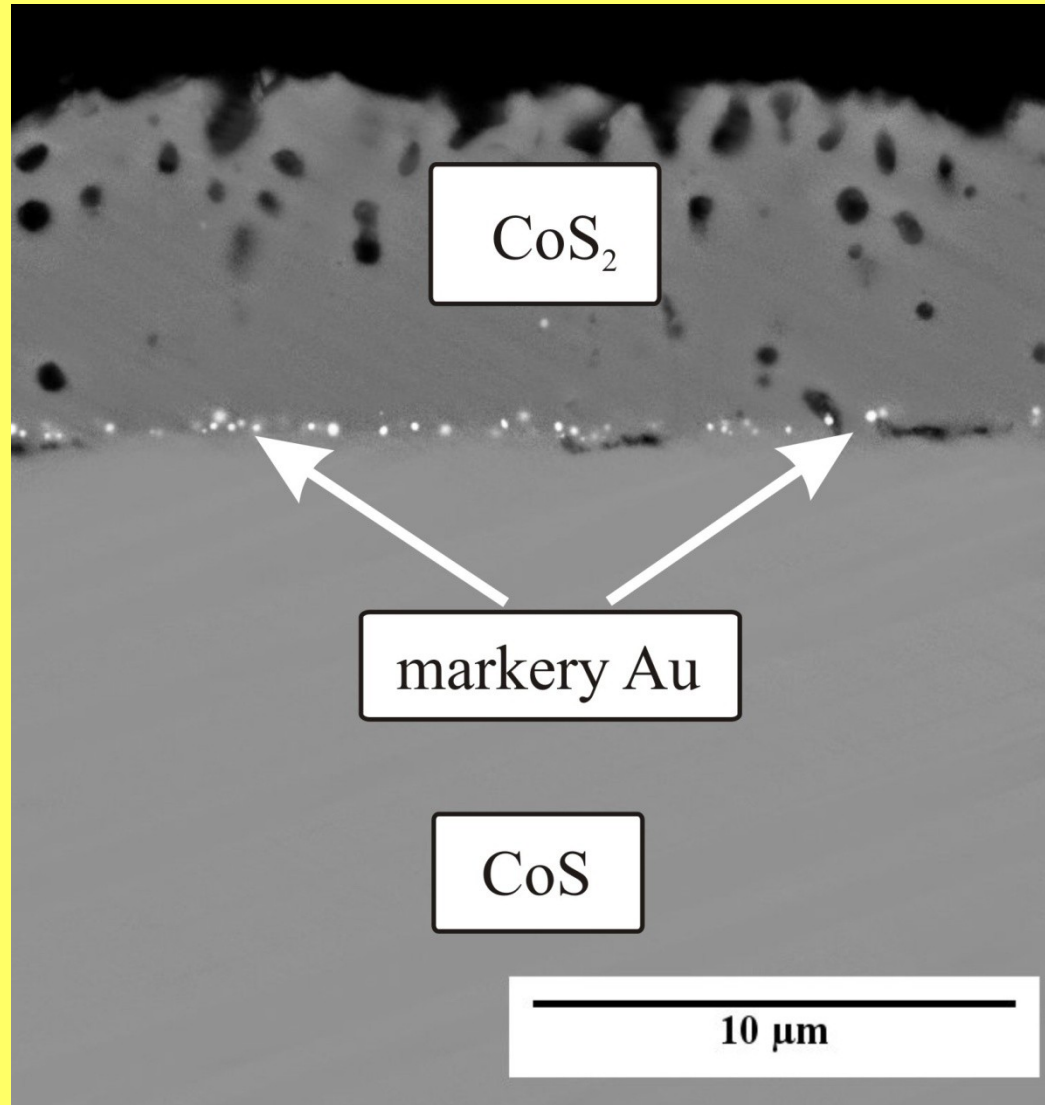
Wpływ parametrów homogenizacji MeX na położenie markerów w początkowym etapie powstawania MeX₂



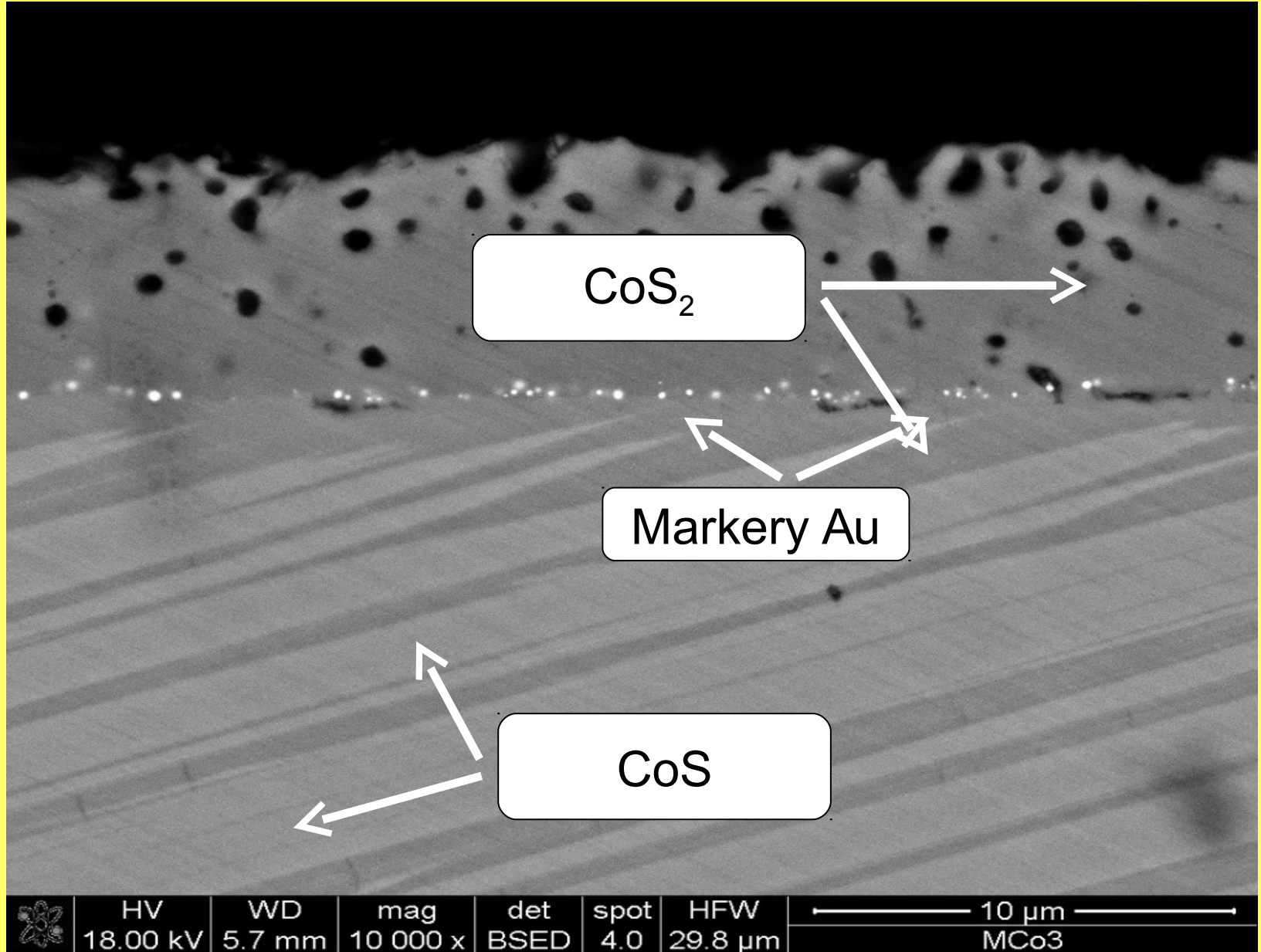
Położenia markerów po procesie homogenizacji MeX przy ciśnieniu utleniacza niższym od prężności dysocjacyjnej MeX_2



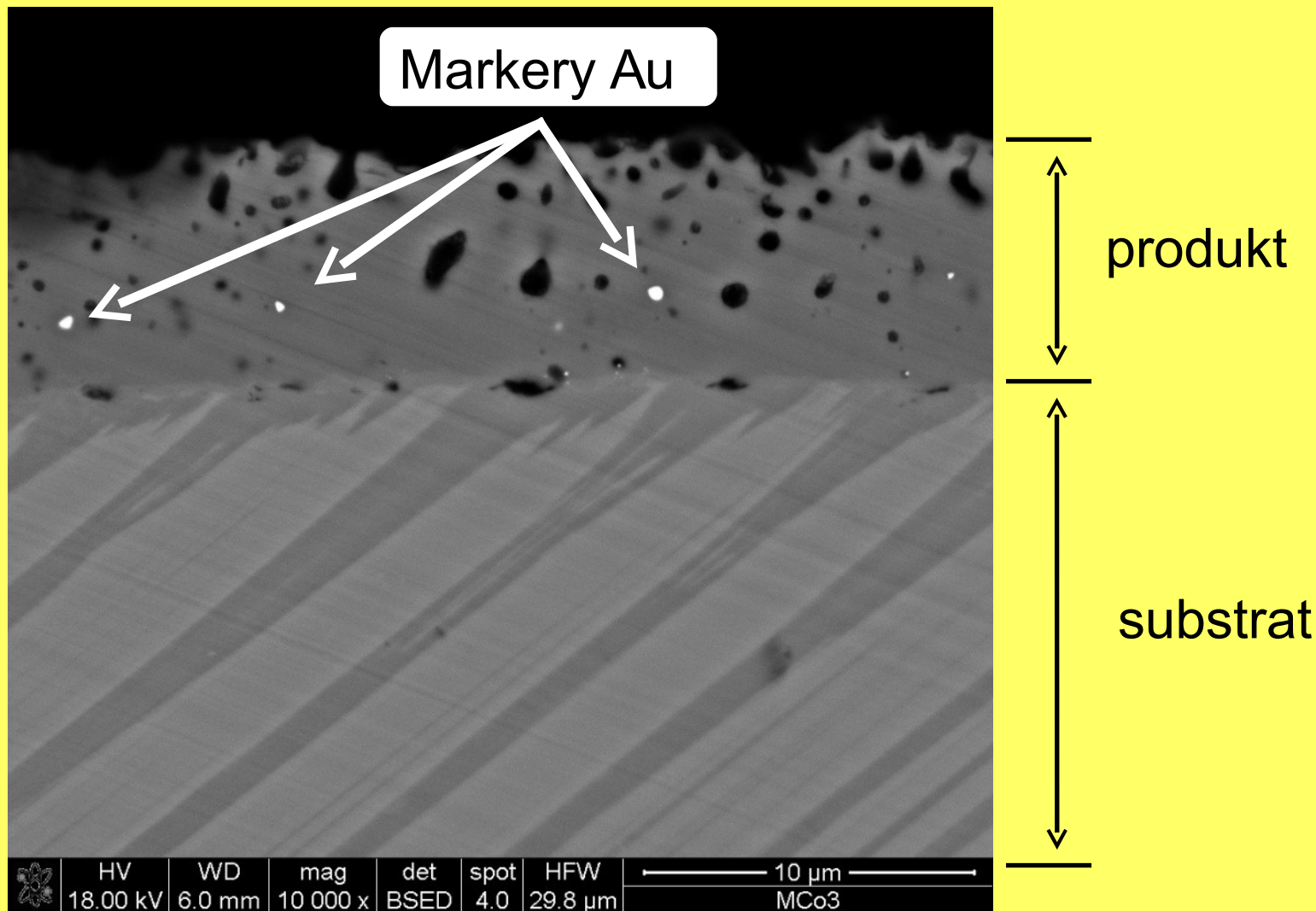
Położenie markerów po procesie siarkowania CoS do CoS₂ (SEI)



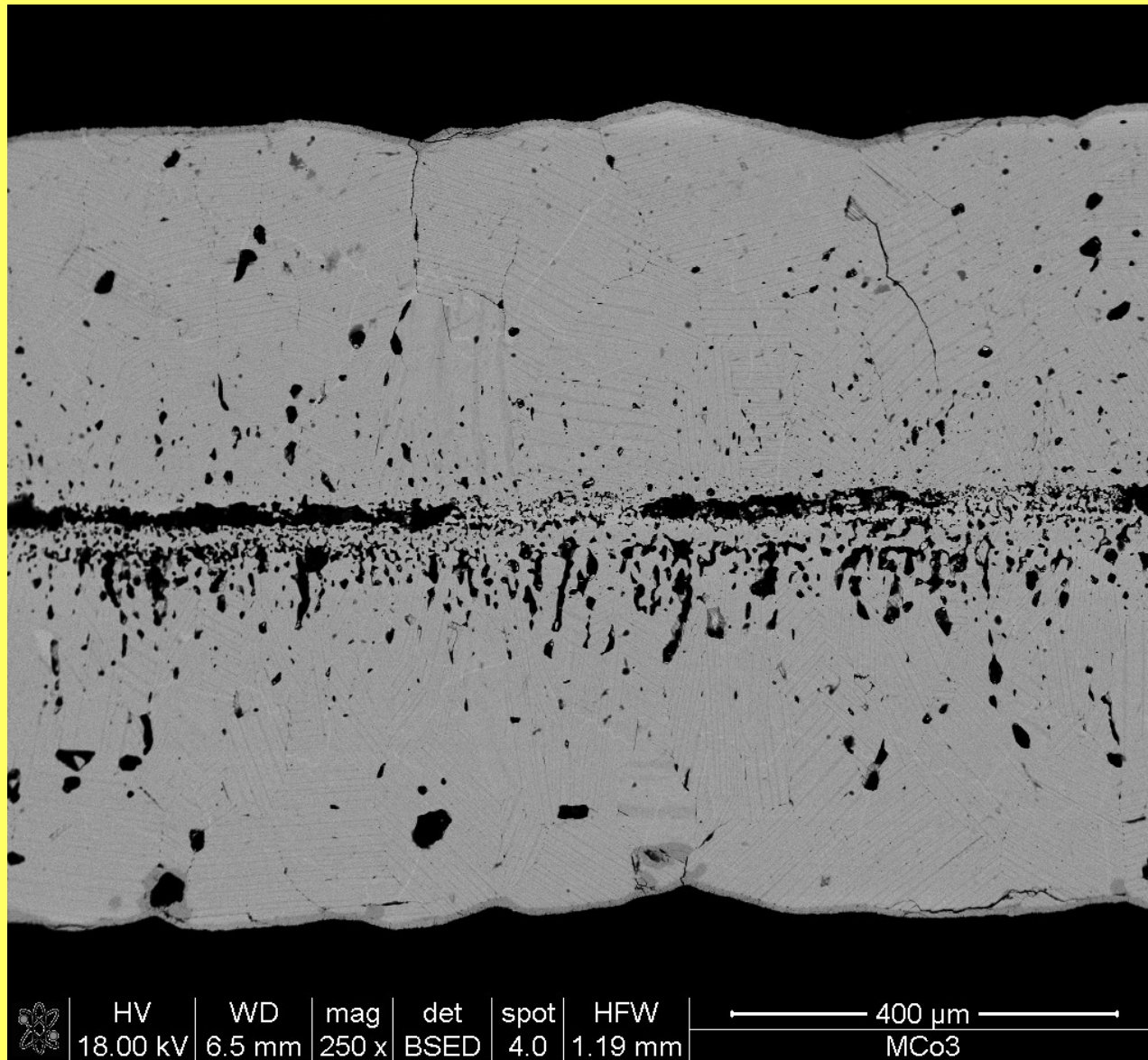
Położenie markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS_2 (BSE)



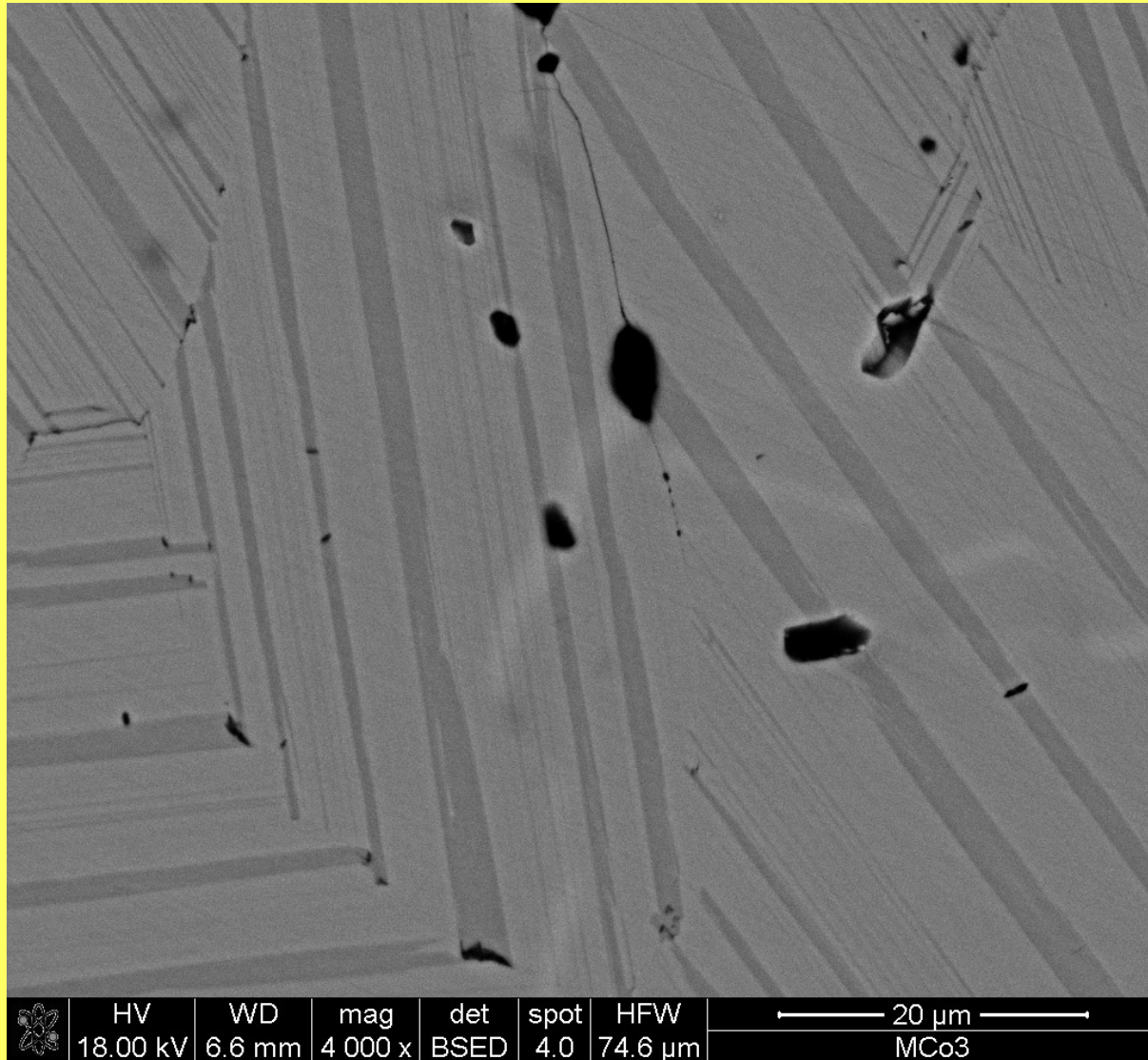
Położenie markerów w początkowym etapie powstawania CoS_2
na powierzchni siarczku CoS homogenizowanym
przy ciśnieniu dysocjacyjnym CoS_2



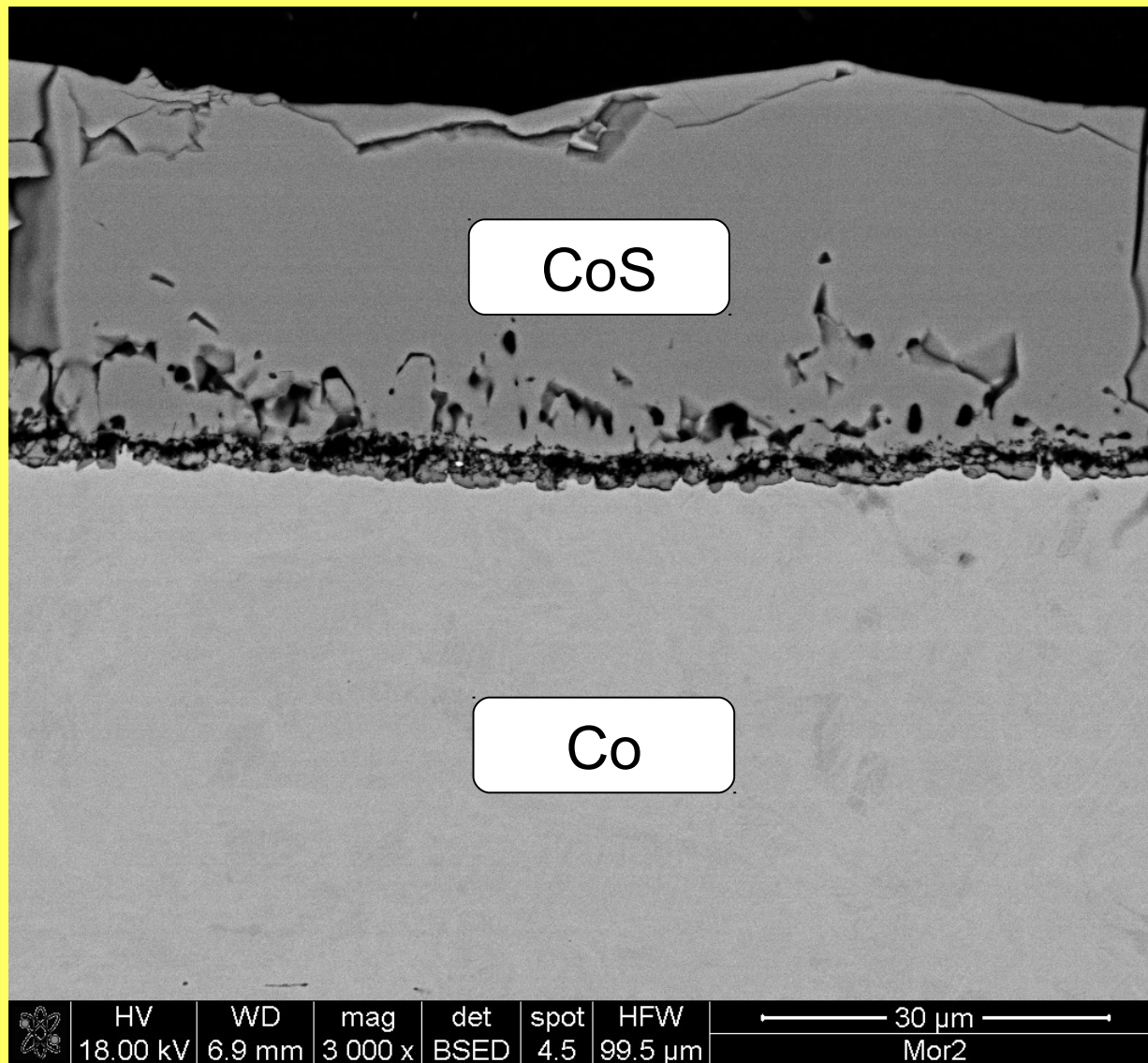
Przekrój próbki CoS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się CoS_2



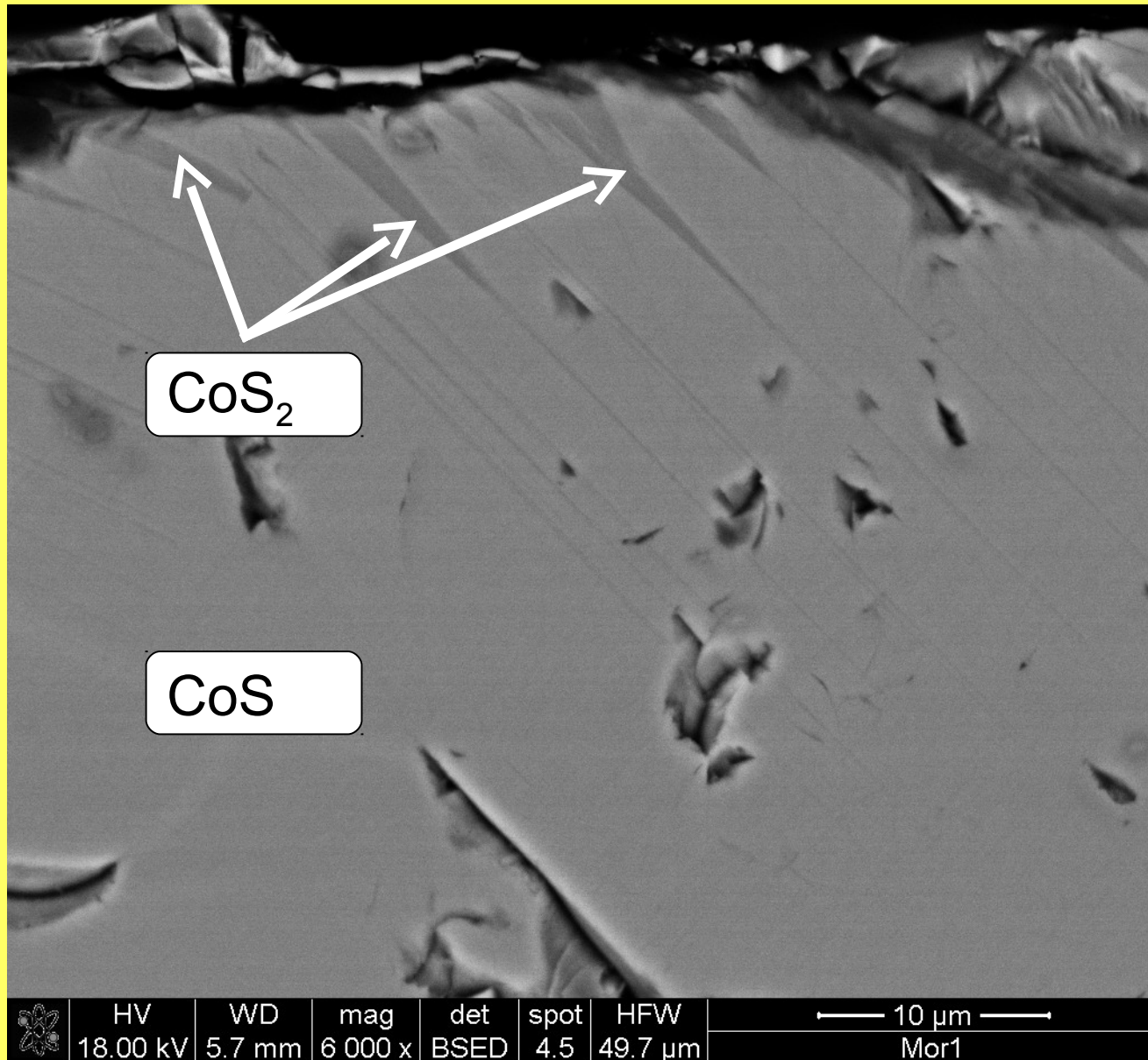
Wnętrze próbki CoS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się CoS_2



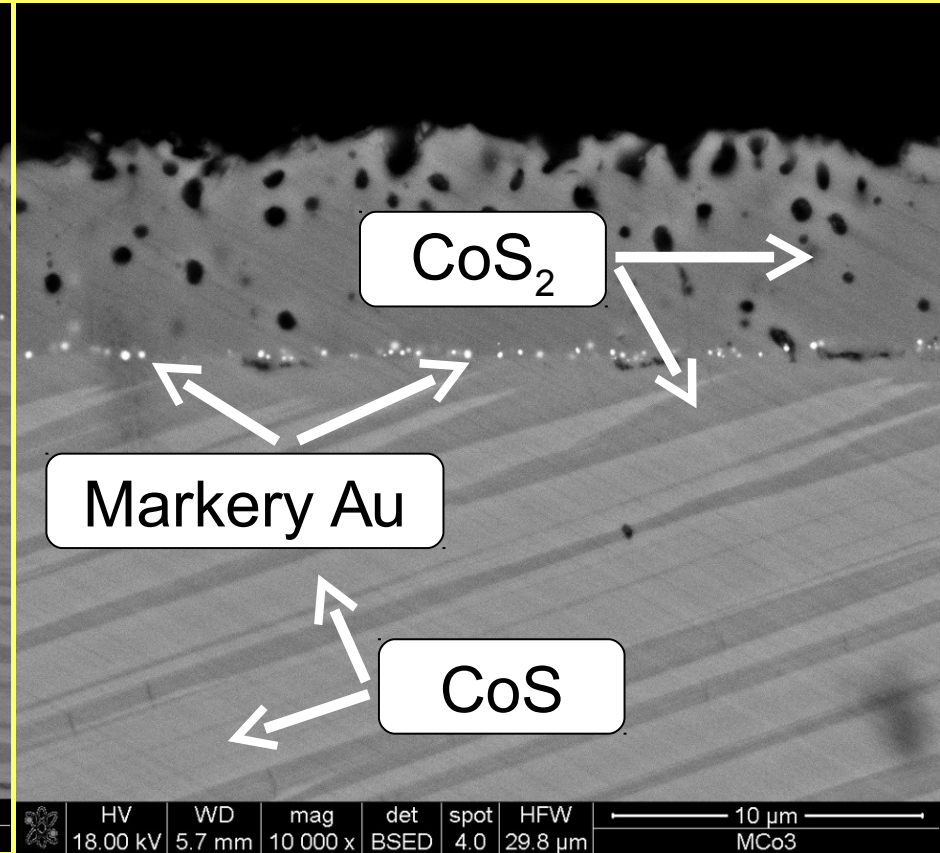
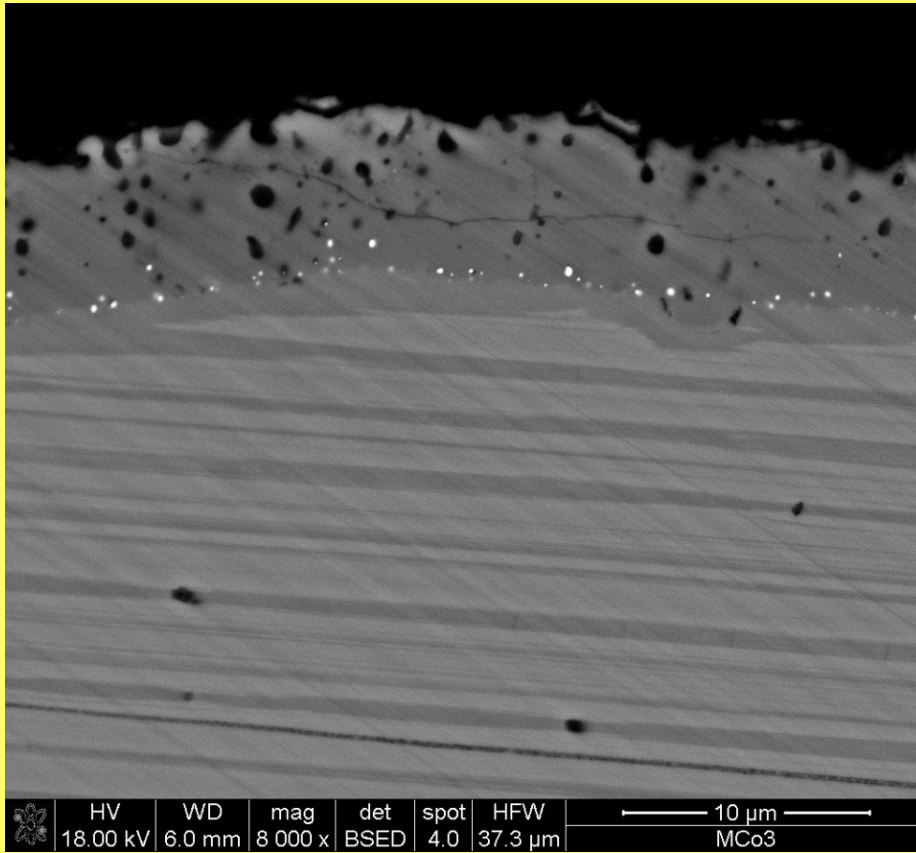
Przekrój próbki Co pokrytej siarczkiem CoS



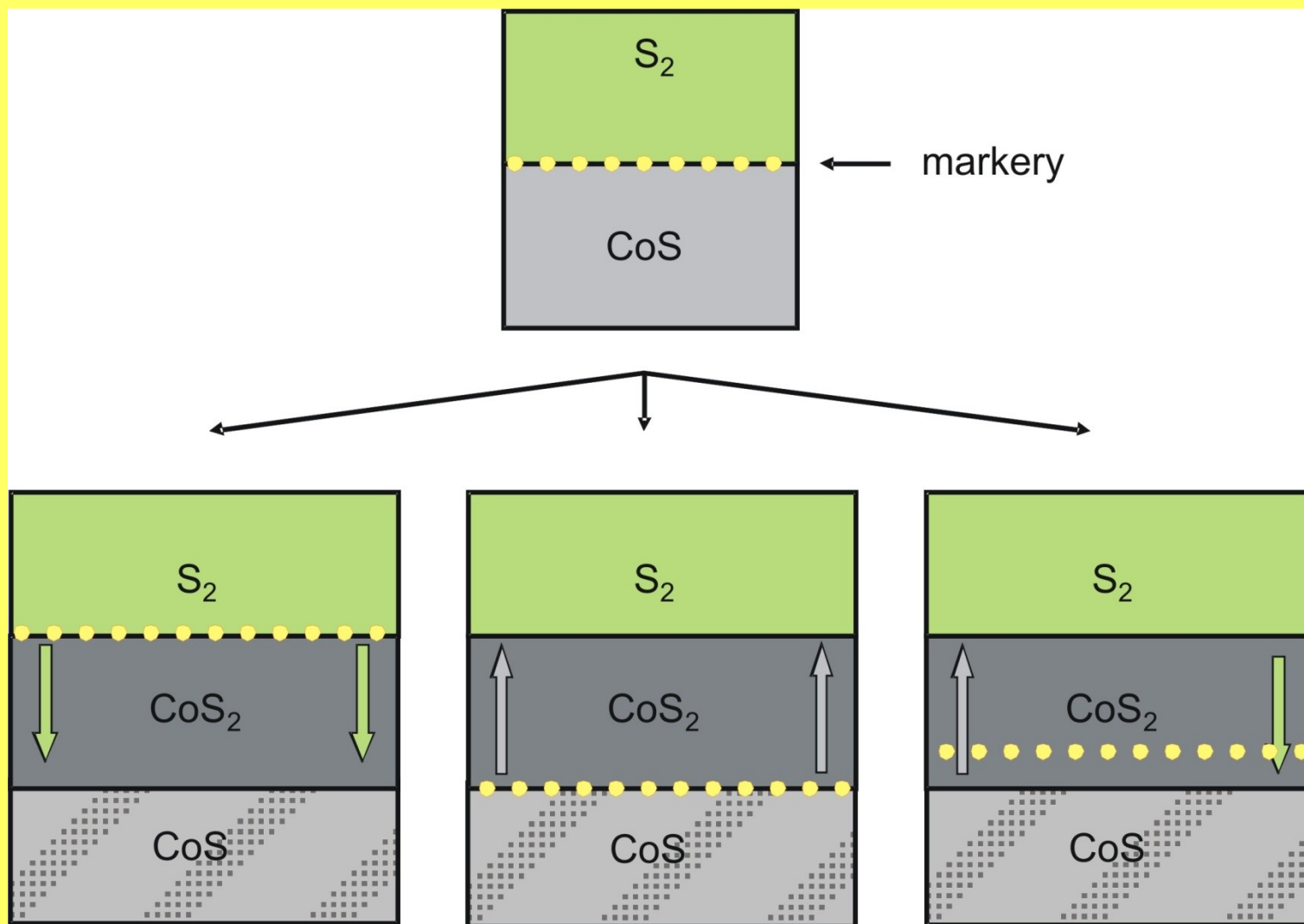
Początkowy etap powstawania CoS_2 w obrębie siarczku CoS



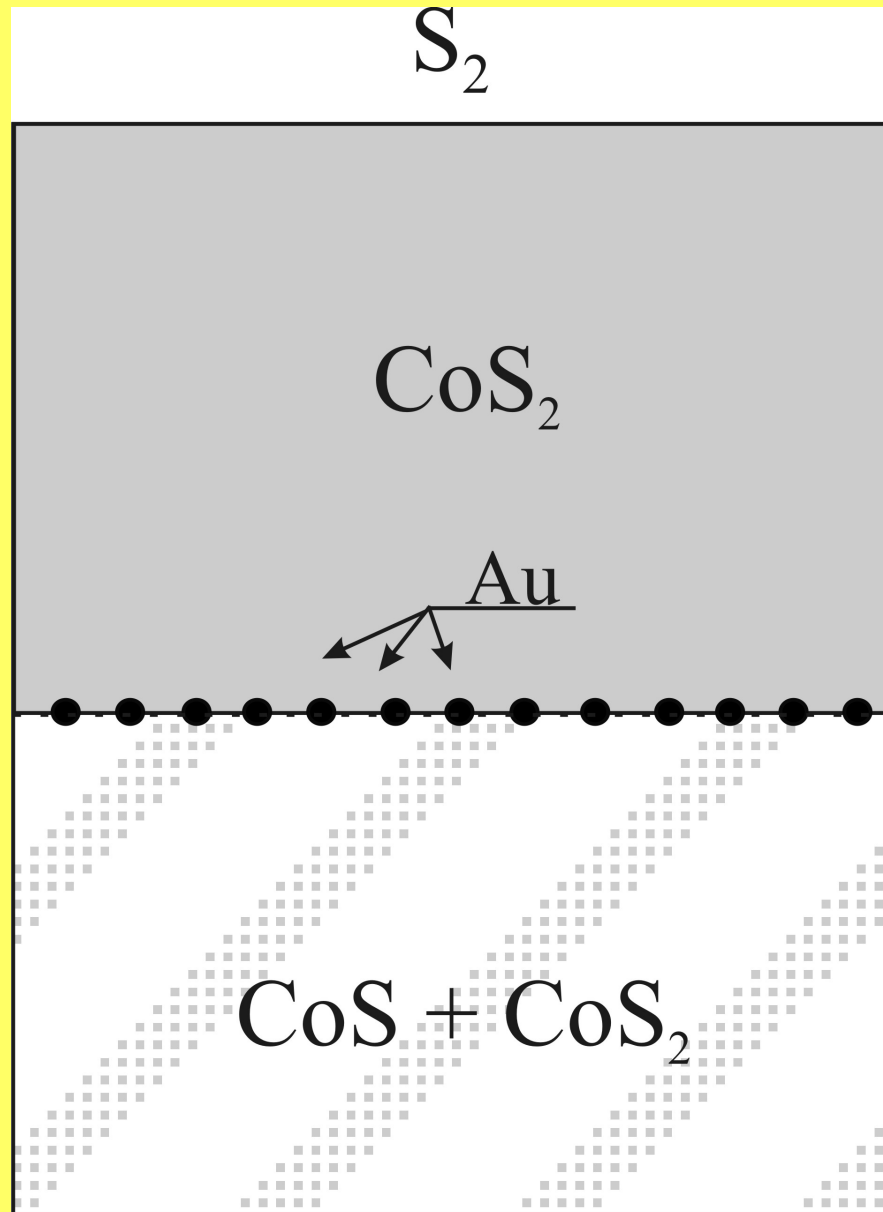
Położenie markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS_2



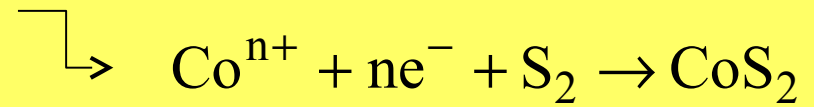
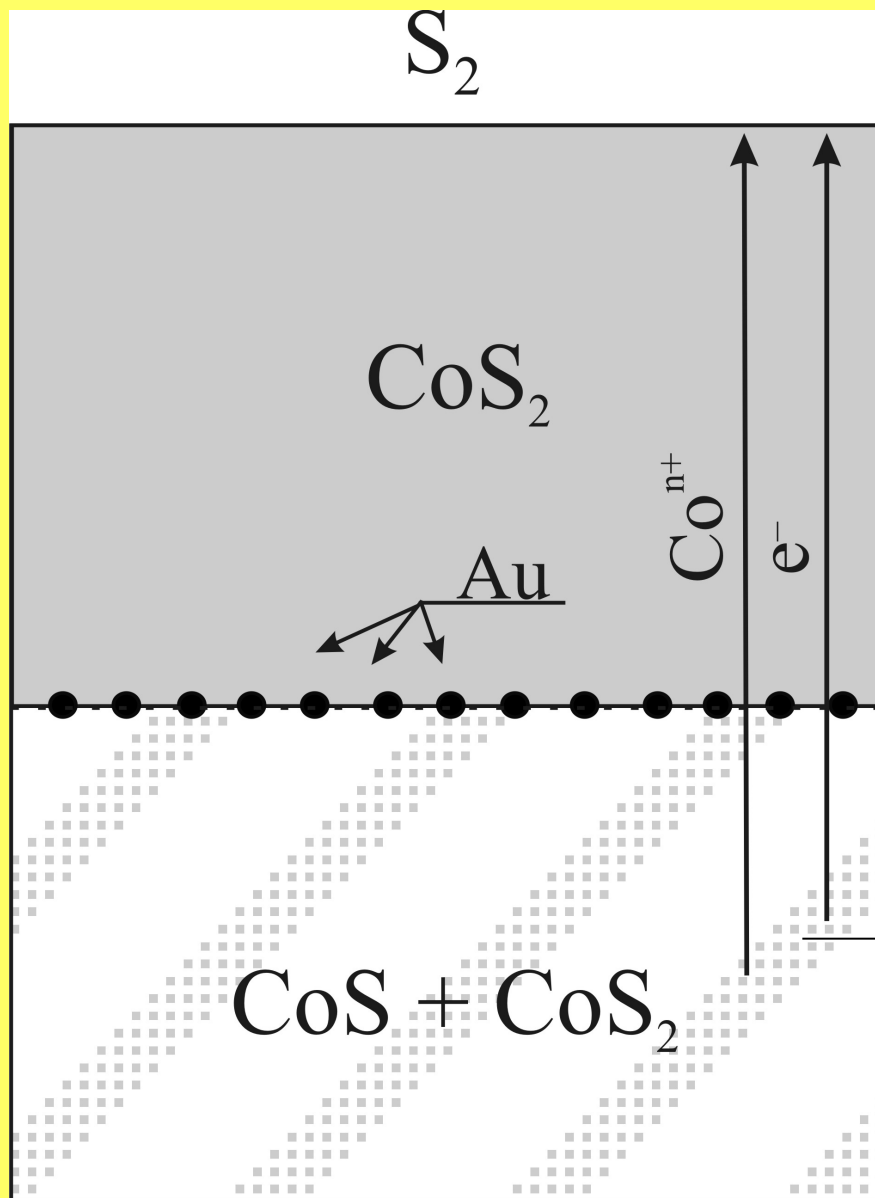
Możliwe położenia markerów w układzie CoS-CoS_2 w zależności od dominującego kierunku dyfuzji reagentów



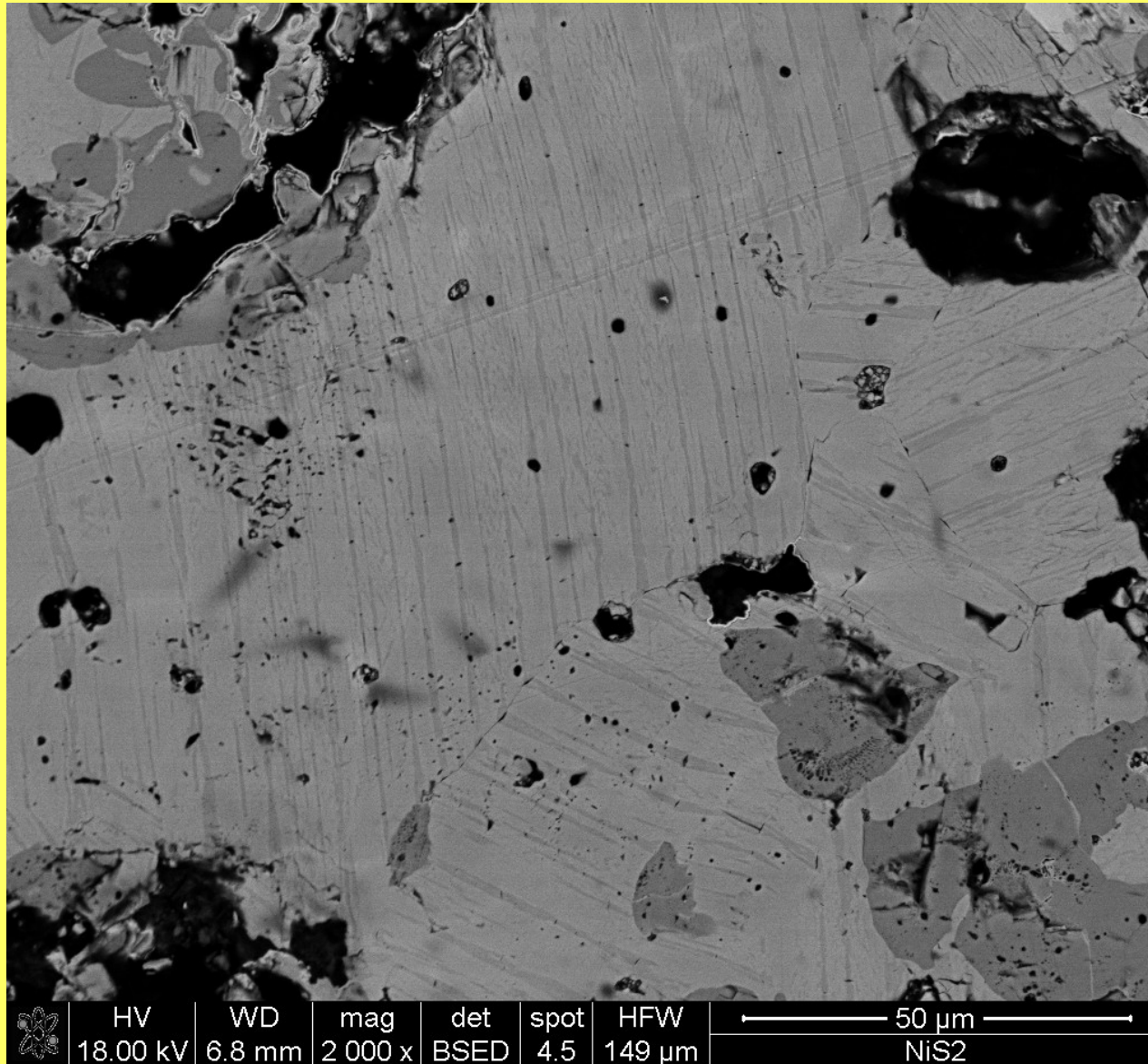
Schemat położenia markerów w próbce CoS
siarkowanej do CoS_2



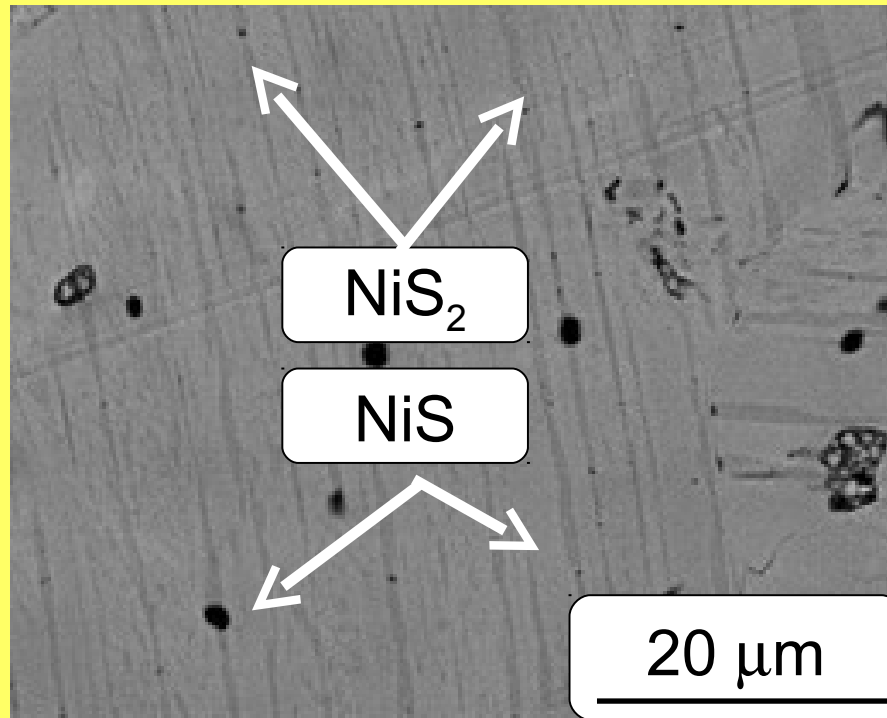
Schemat położenia markerów w próbce CoS
siarkowanej do CoS₂



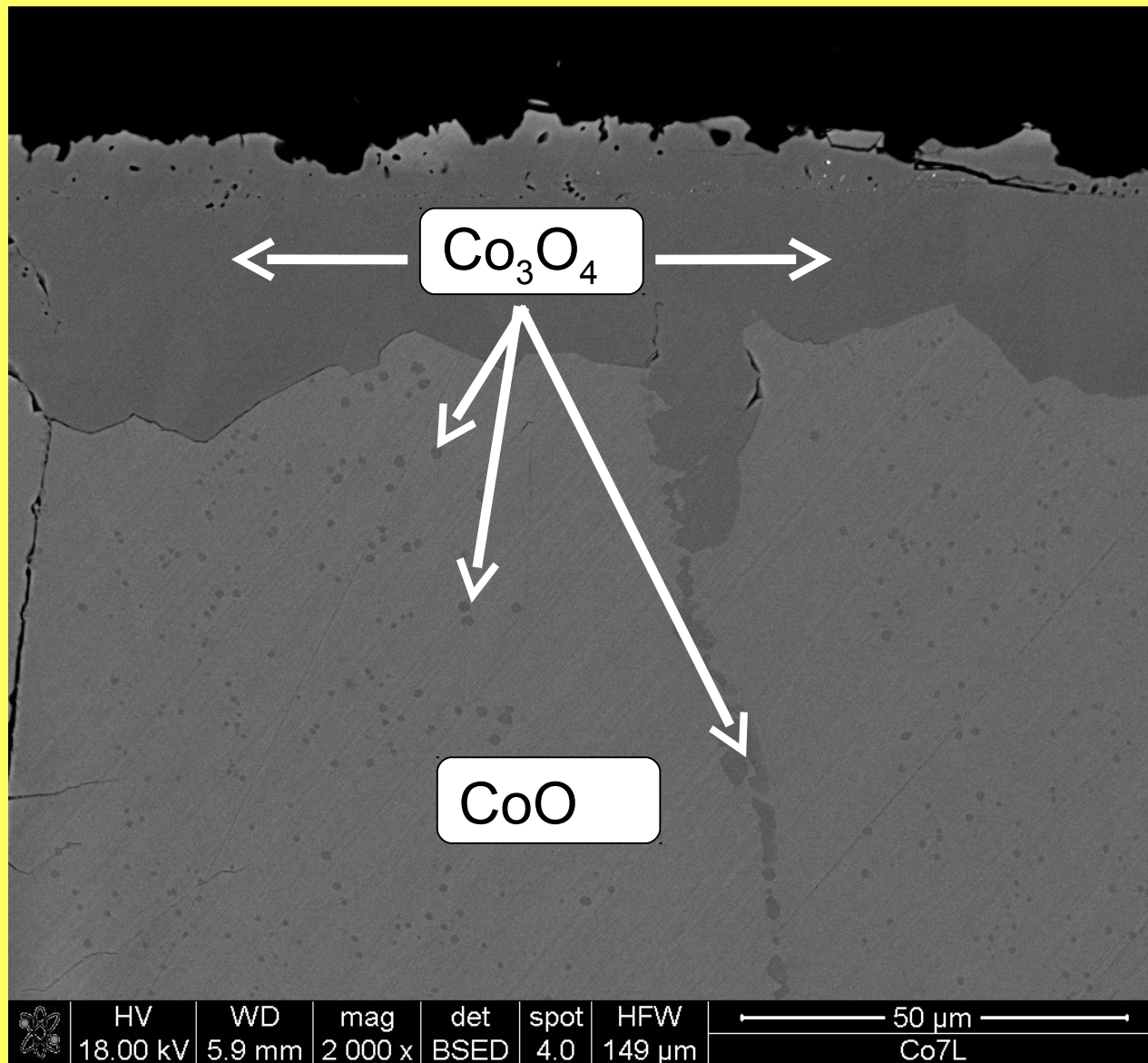
Wnętrze próbki NiS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się NiS_2



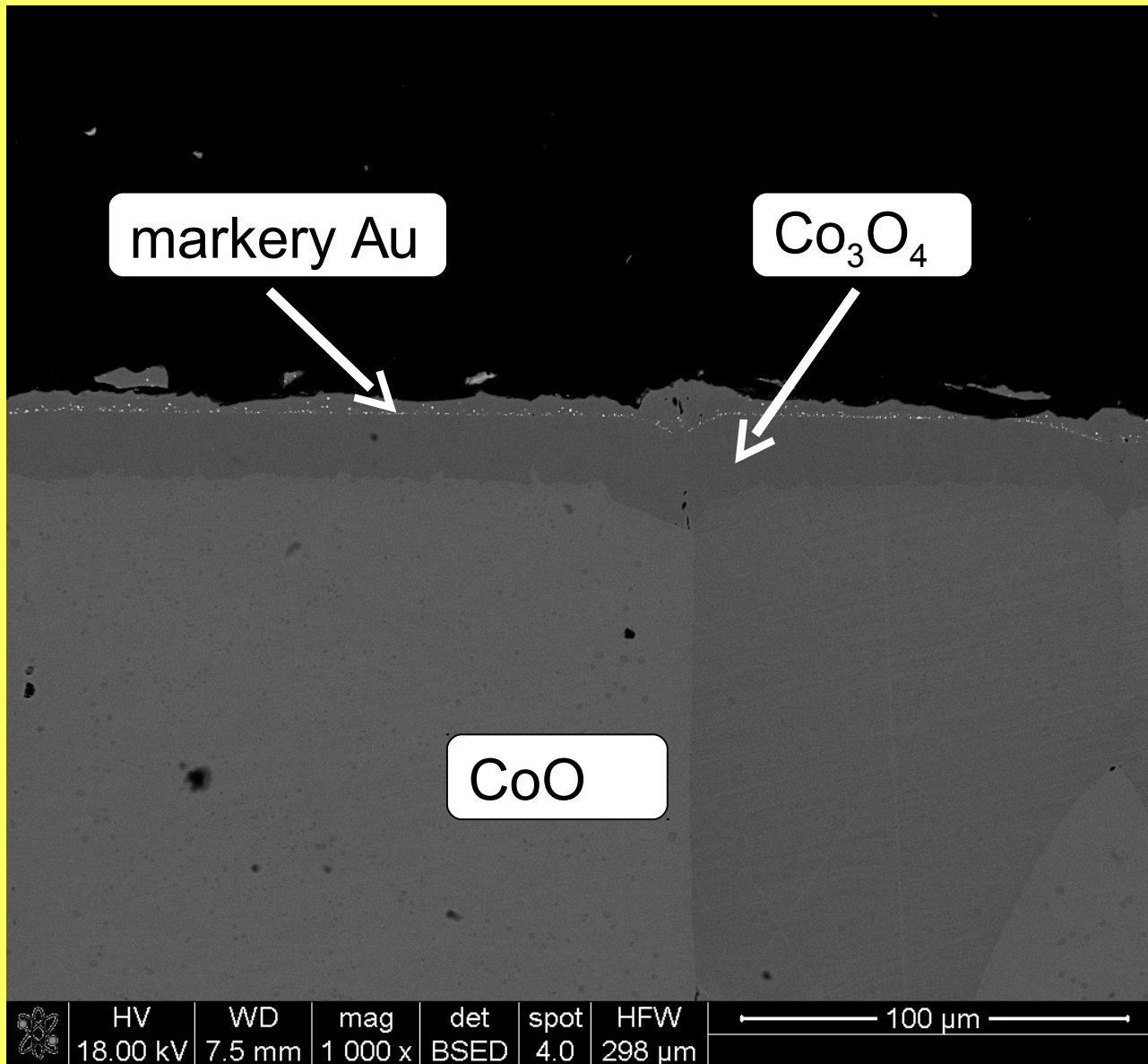
Wnętrze próbki NiS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się NiS_2



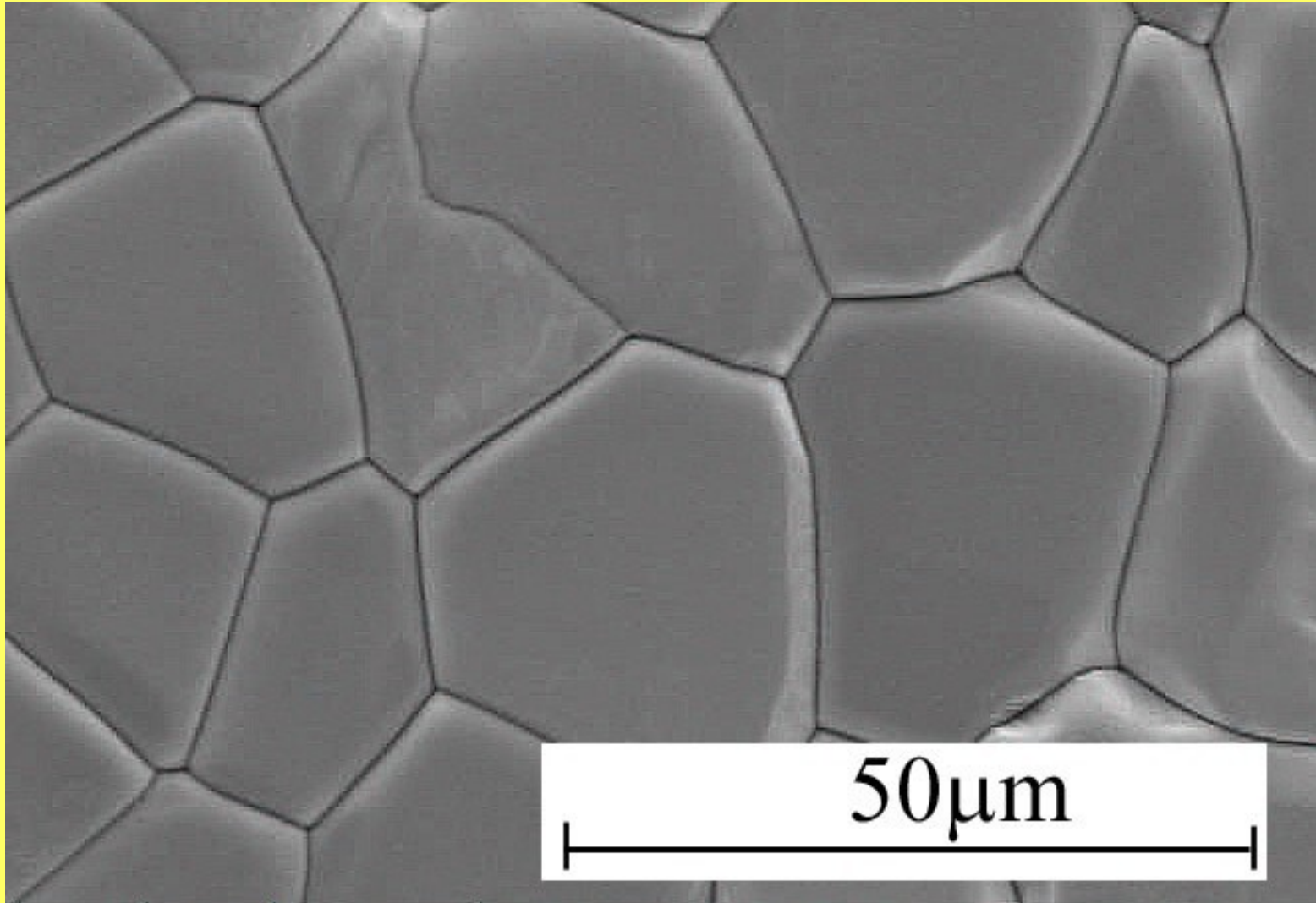
Przekrój próbki CoO pokrytej tlenkiem Co_3O_4



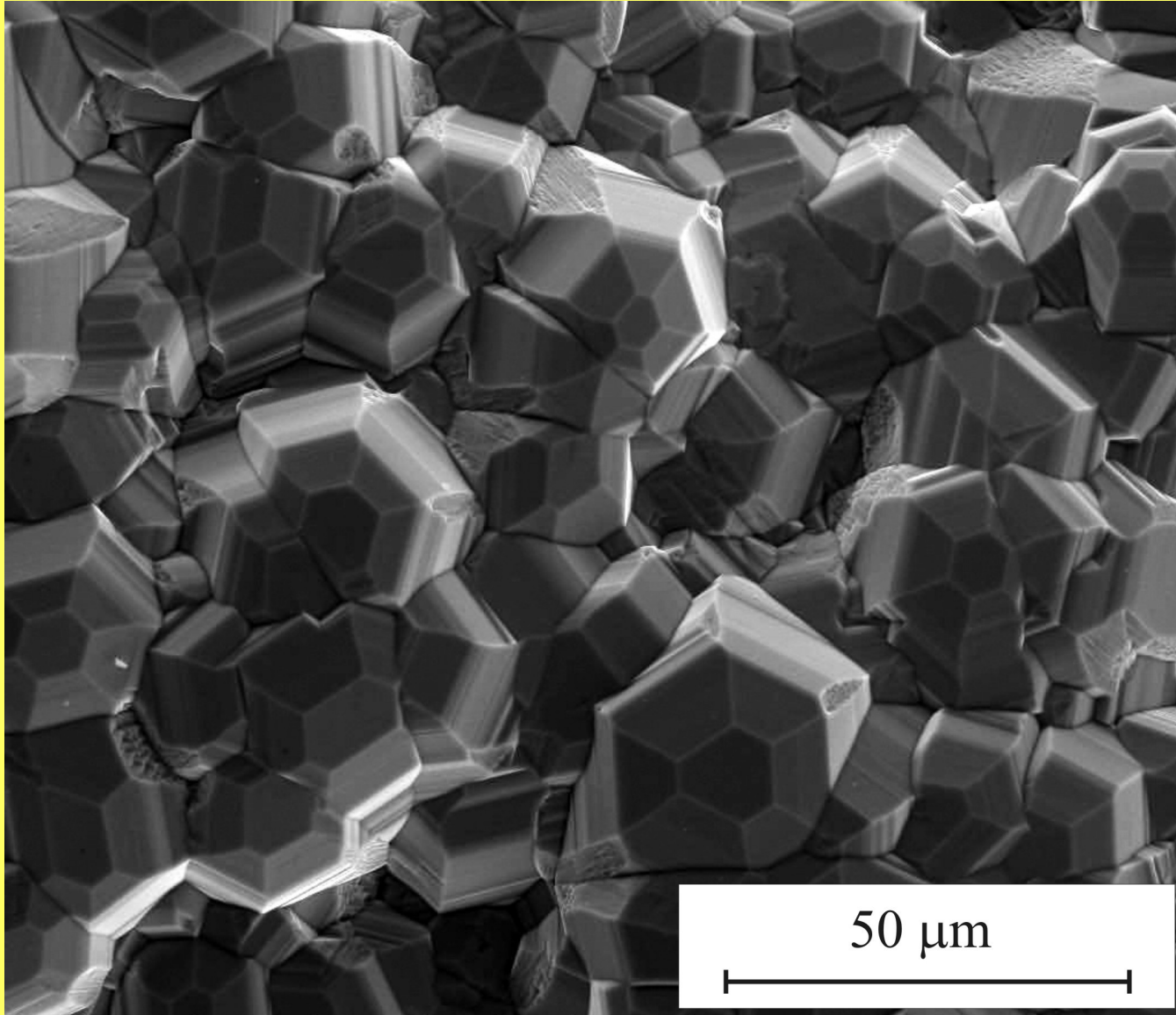
Położenie markerów w tlenku Co_3O_4 narastającym na CoO



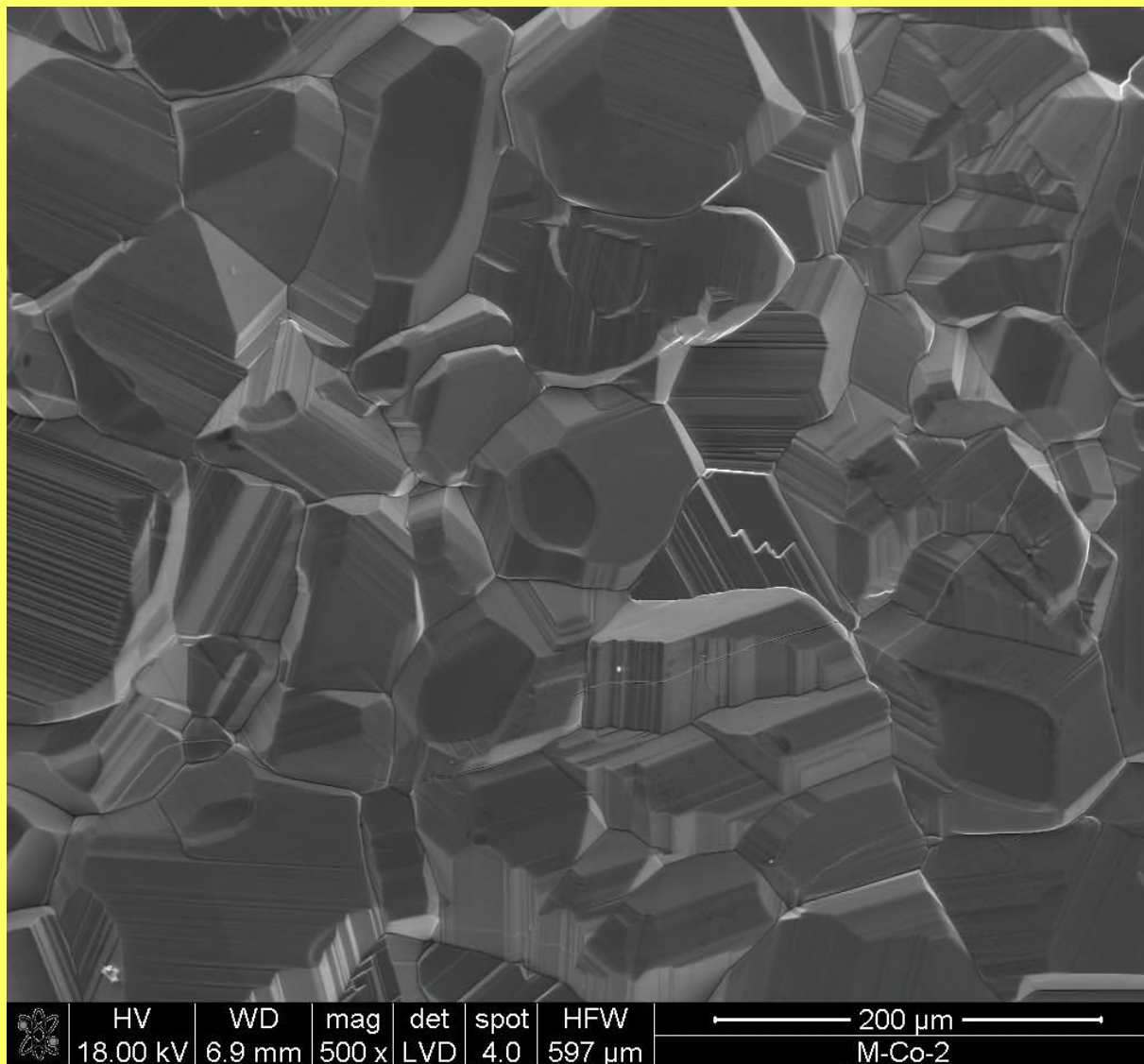
Powierzchnia CoO powstała w wyniku utleniania Co w temperaturze 900 C i przy ciśnieniu tlenu 1000 Pa



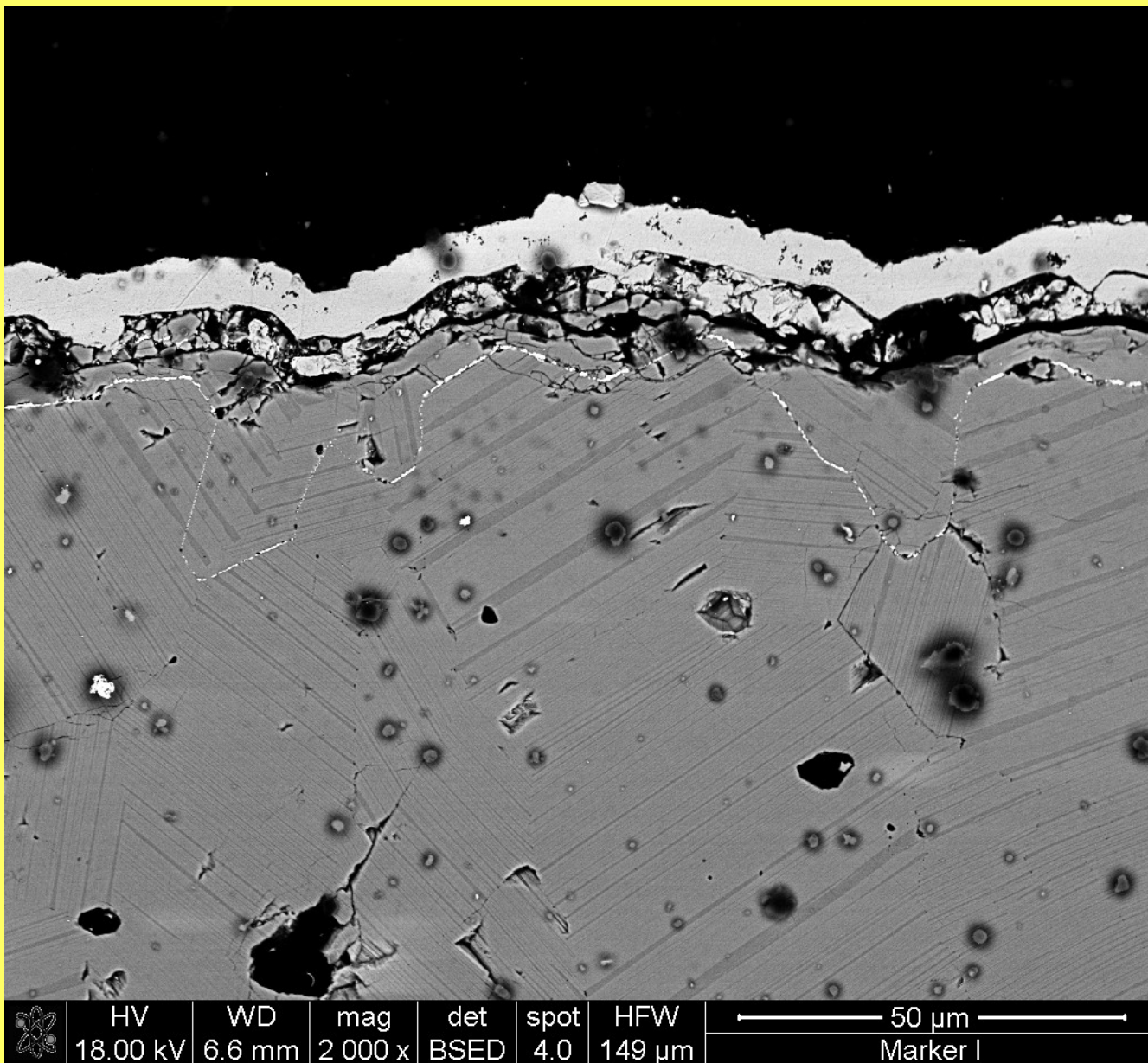
Powierzchnia NiS powstała w wyniku siarkowania Ni w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



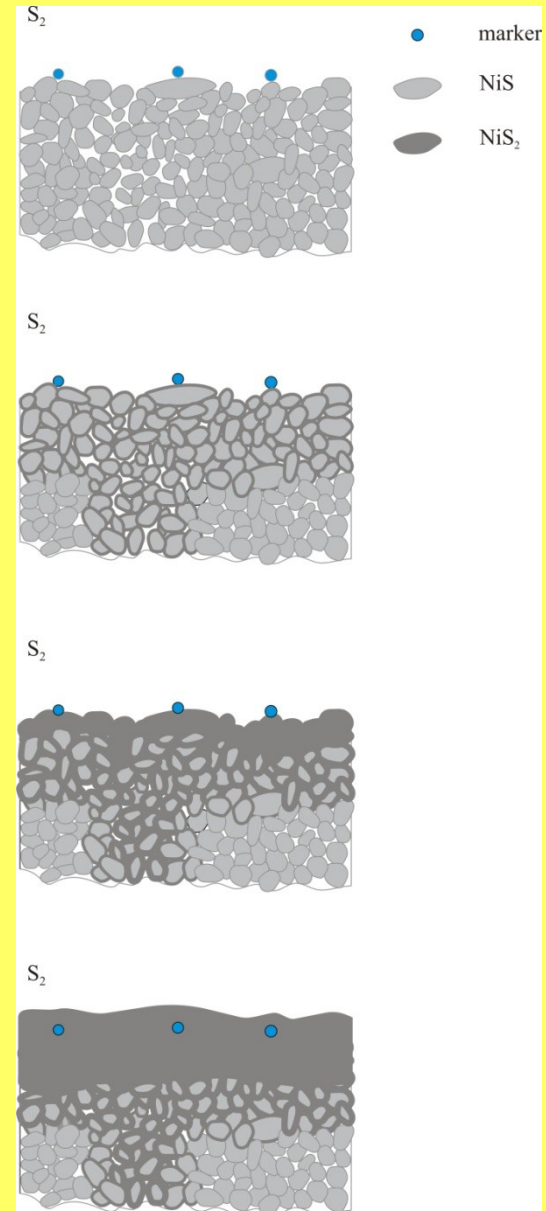
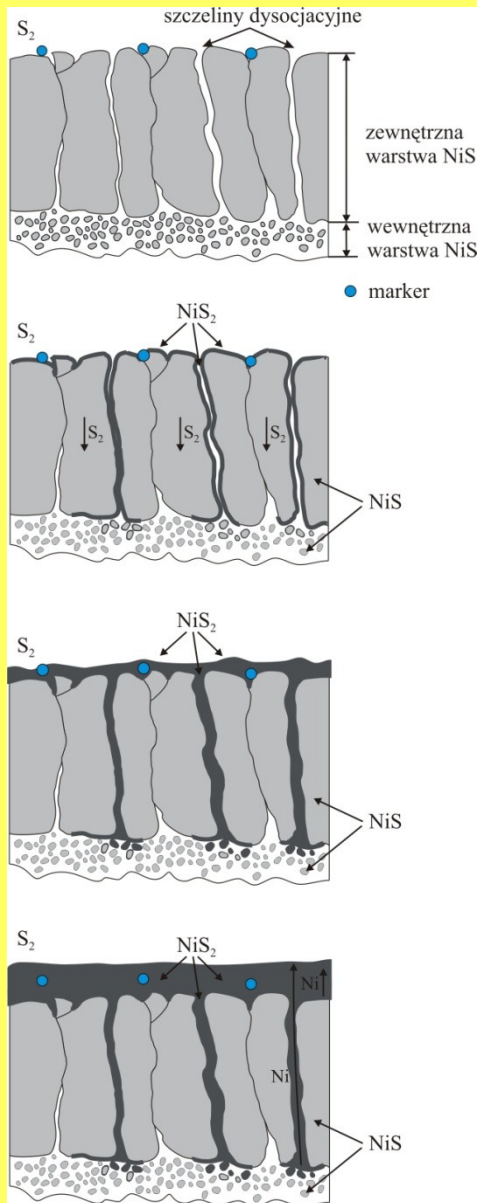
Powierzchnia CoS powstała w wyniku siarkowania Co w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



Położenie markerów na rozwiniętej powierzchni CoS



Położenie markerów podczas utleniania porowatego substratu



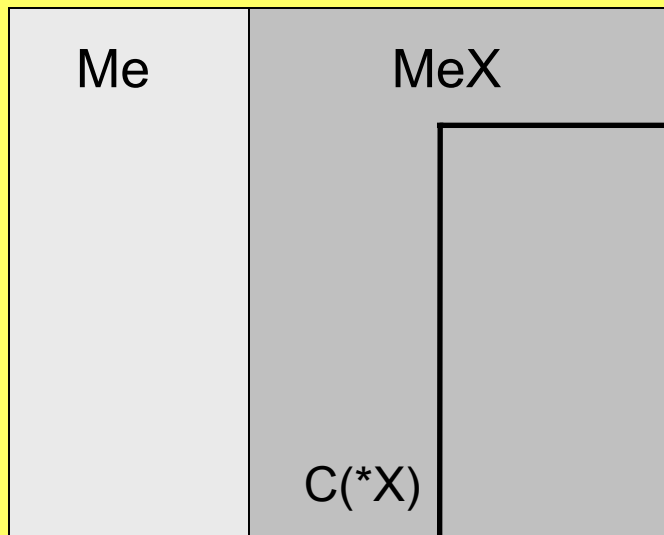
PODSUMOWANIE

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.

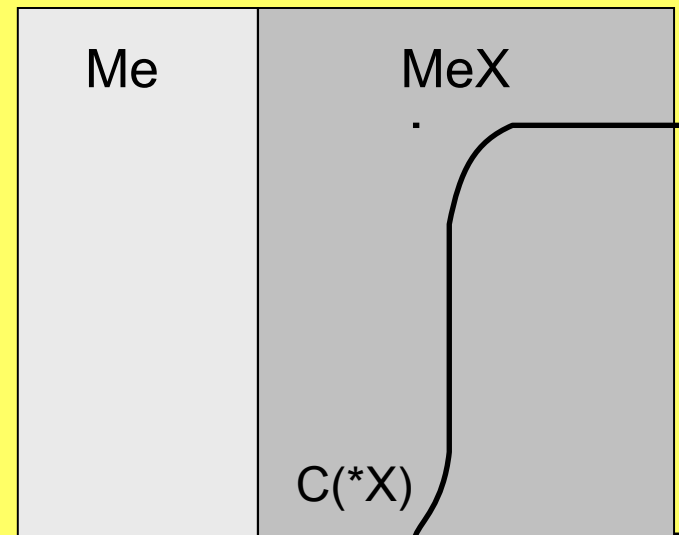
METODA DWUSTOPNIOWEGO UTLENIANIA

ODRDZENIOWA SIECIOWA DYFUZJA METALU

Przypadek idealny
(brak mieszania się atomów X i *X)



Przypadek rzeczywisty
(mieszanie się atomów X i *X)

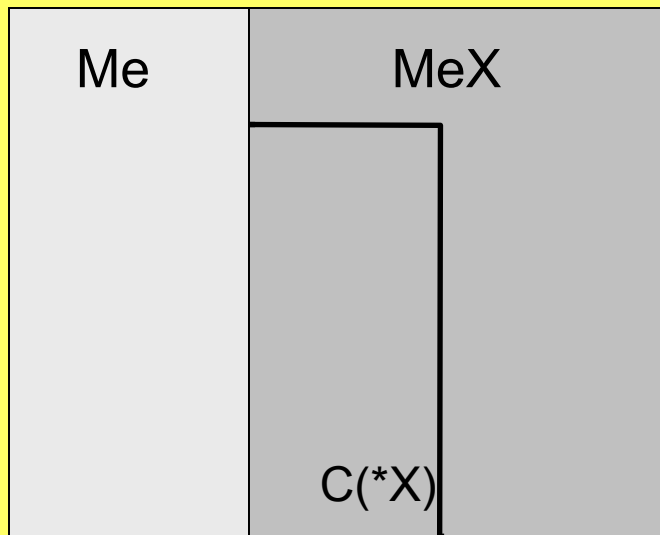


$C(^*X)$ – stężenie izotopu (trasera) utleniacza

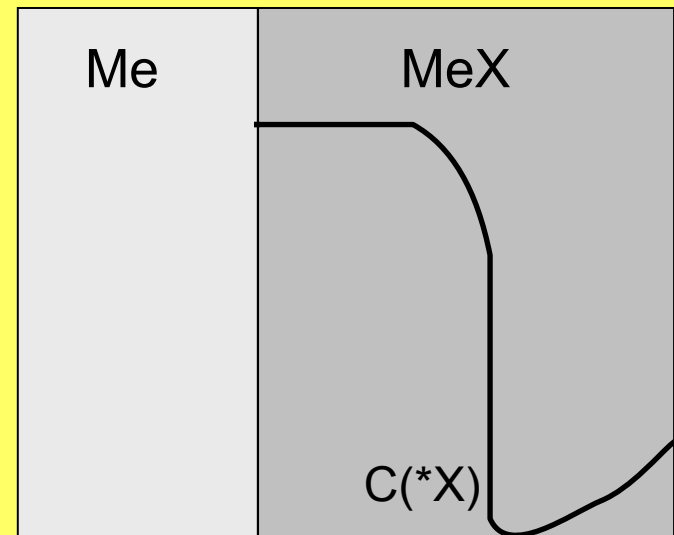
METODA DWUSTOPNIOWEGO UTLENIANIA

DORDZENIOWA DYFUZJA UTLENIACZA PO GRANICACH ZIARN

Przypadek idealny
(brak mieszania się atomów X i *X)



Przypadek rzeczywisty
(mieszanie się atomów X i *X)

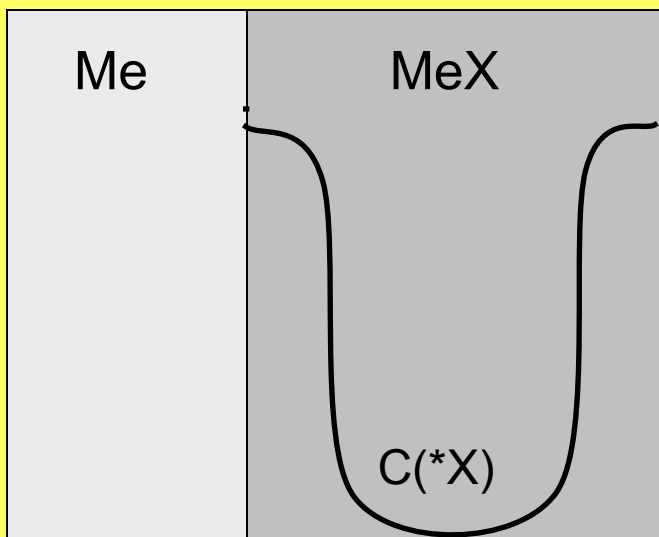


$C(*X)$ – stężenie izotopu (trasera) utleniacza

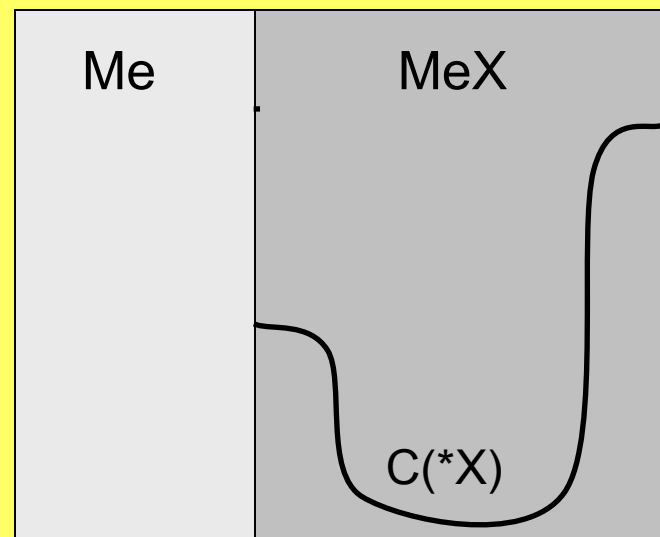
METODA DWUSTOPNIOWEGO UTLENIANIA

RÓWNOCZESNA DYFUZJA OBU REAGENTÓW

Powolne mieszanie się atomów X i *X

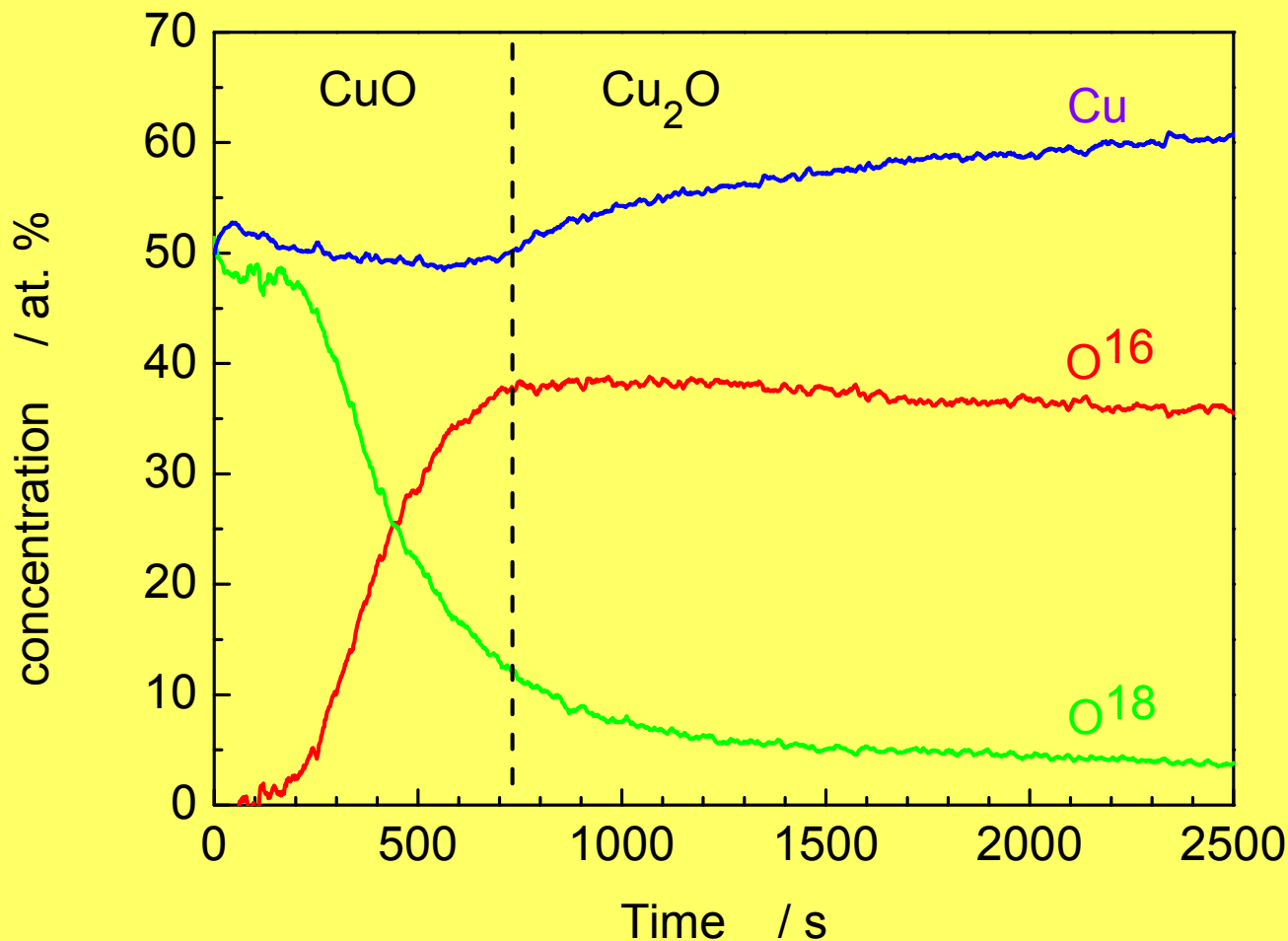


Szybkie mieszanie się atomów X i *X



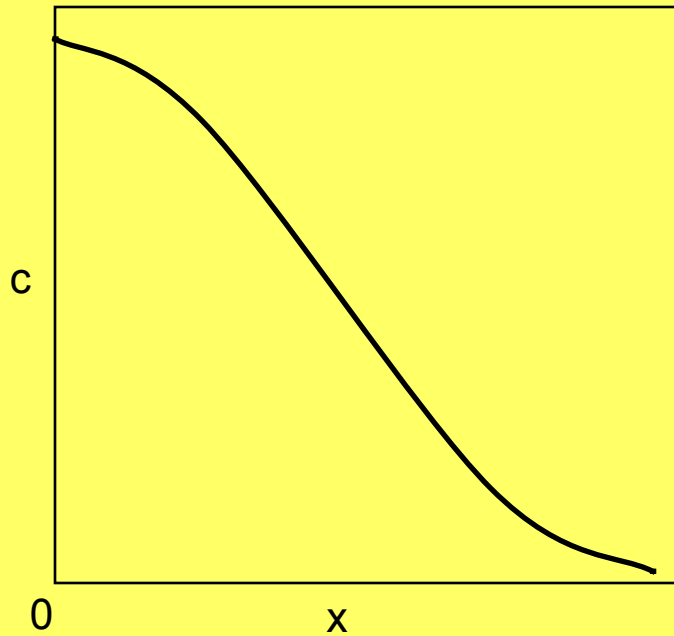
$C(^*X)$ – stężenie izotopu (trasera) utleniacza

Profile stężenia Cu, O¹⁶ i O¹⁸ wewnątrz próbki, otrzymanej podczas utleniania Cu₂O w 1273 K przy ciśnieniu tlenu 10⁵ Pa

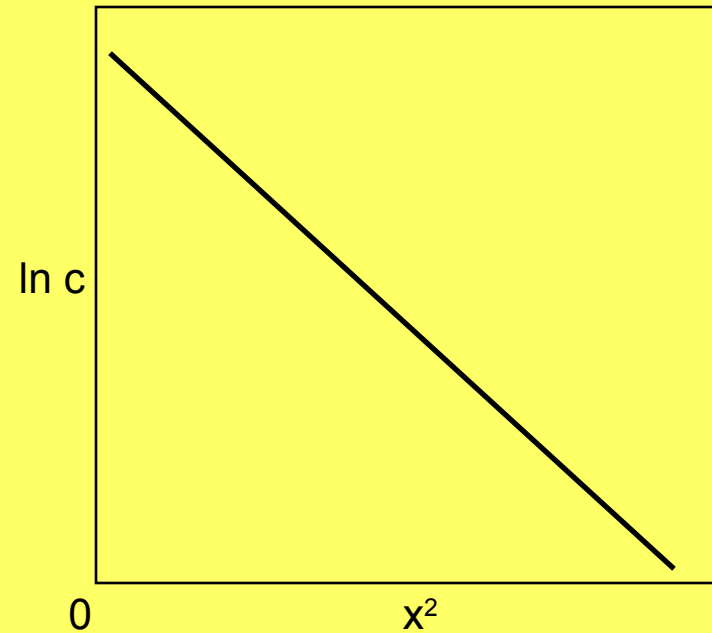


BADANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI WŁASNEJ

Rozkład stężenia traseru, wprowadzonego do przypowierzchniowej warstwy kryształu MeX (dyfuzja sieciowa)



$$c = \frac{c_0}{2 \sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

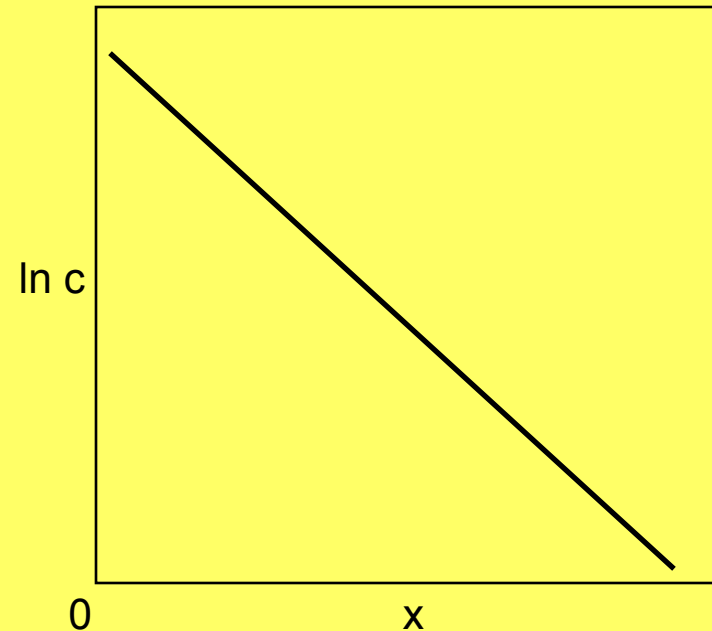
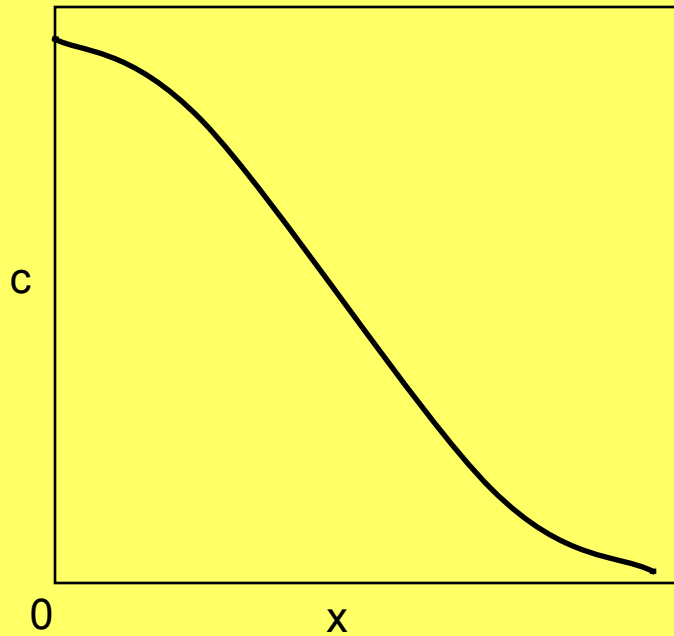


$$\ln c = \ln\left(\frac{c_0}{2 \sqrt{\pi D t}}\right) - \frac{x^2}{4 D t}$$

- c – stężenie traseru w odległości x od powierzchni kryształu,
- c_0 – stężenie traseru na powierzchni przed rozpoczęciem wygrzewania,
- t – czas wygrzewania
- D – współczynnik dyfuzji własnej (traseru)

BADANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI WŁASNEJ

Rozkład stężenia traseru, wprowadzonego do przypowierzchniowej warstwy kryształu MeX (dyfuzja międzyziarnowa)



$$\ln c = - \left(\frac{2 \left(D_v / D_g \right) \sqrt{d}}{\sqrt[4]{\pi D_v t}} \right) \cdot x + \text{const}$$

c – stężenie traseru w odległości x od powierzchni kryształu,

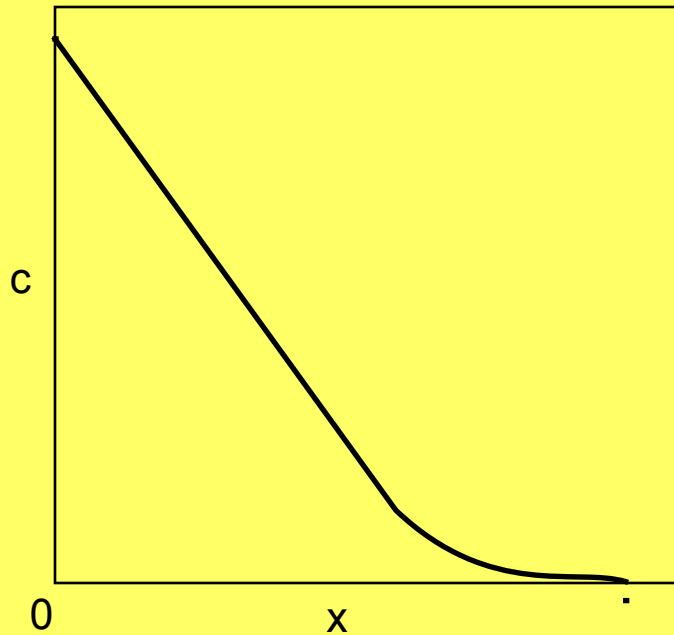
t – czas wygrzewania

D_v – współczynnik dyfuzji sieciowej

D_g – współczynnik dyfuzji międzyziarnowej

BADANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW DYFUZJI WŁASNEJ

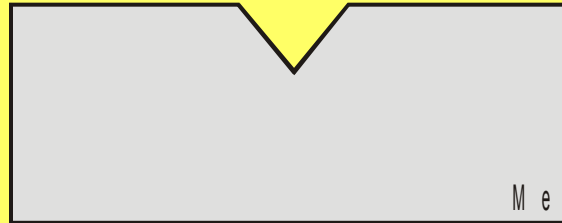
Rozkład stężenia traseru w kryształ MeX, gdy stężenie traseru na powierzchni kryształu jest stałe (dyfuzja sieciowa)



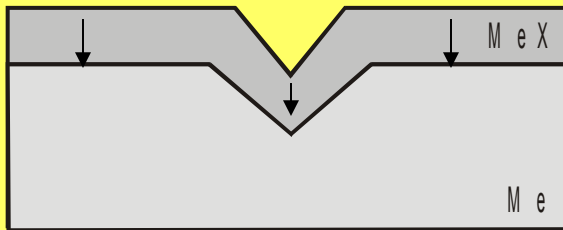
$$c = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D t}} \right)$$

- c – stężenie traseru w odległości x od powierzchni kryształu,
- c_0 – stężenie traseru na powierzchni przed rozpoczęciem wygrzewania,
- t – czas wygrzewania
- D – współczynnik dyfuzji własnej (traseru)

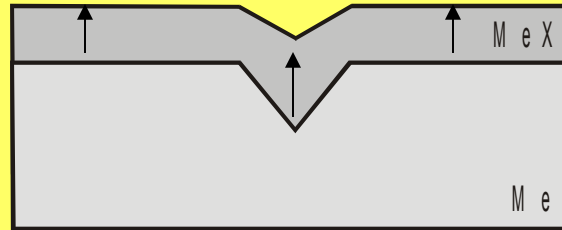
METODA RYSY



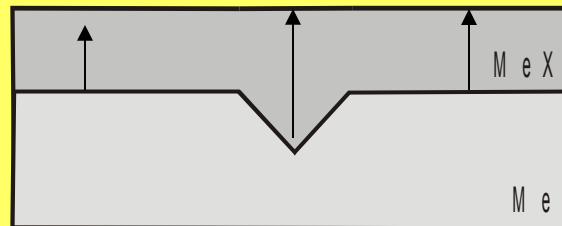
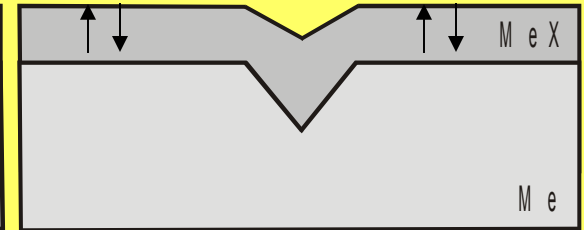
Dyfuzja dordzeniowa



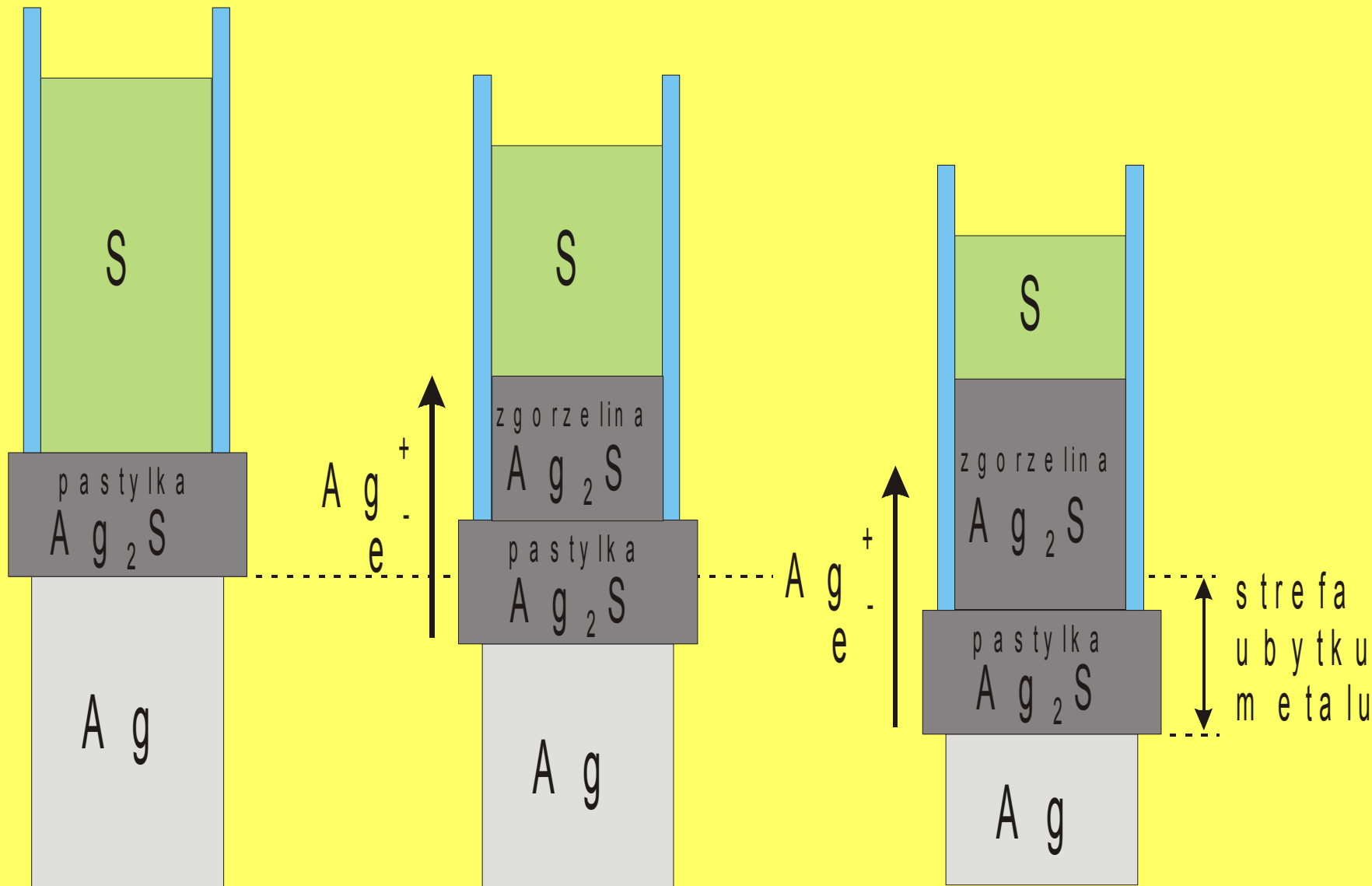
Dyfuzja odrdzeniowa



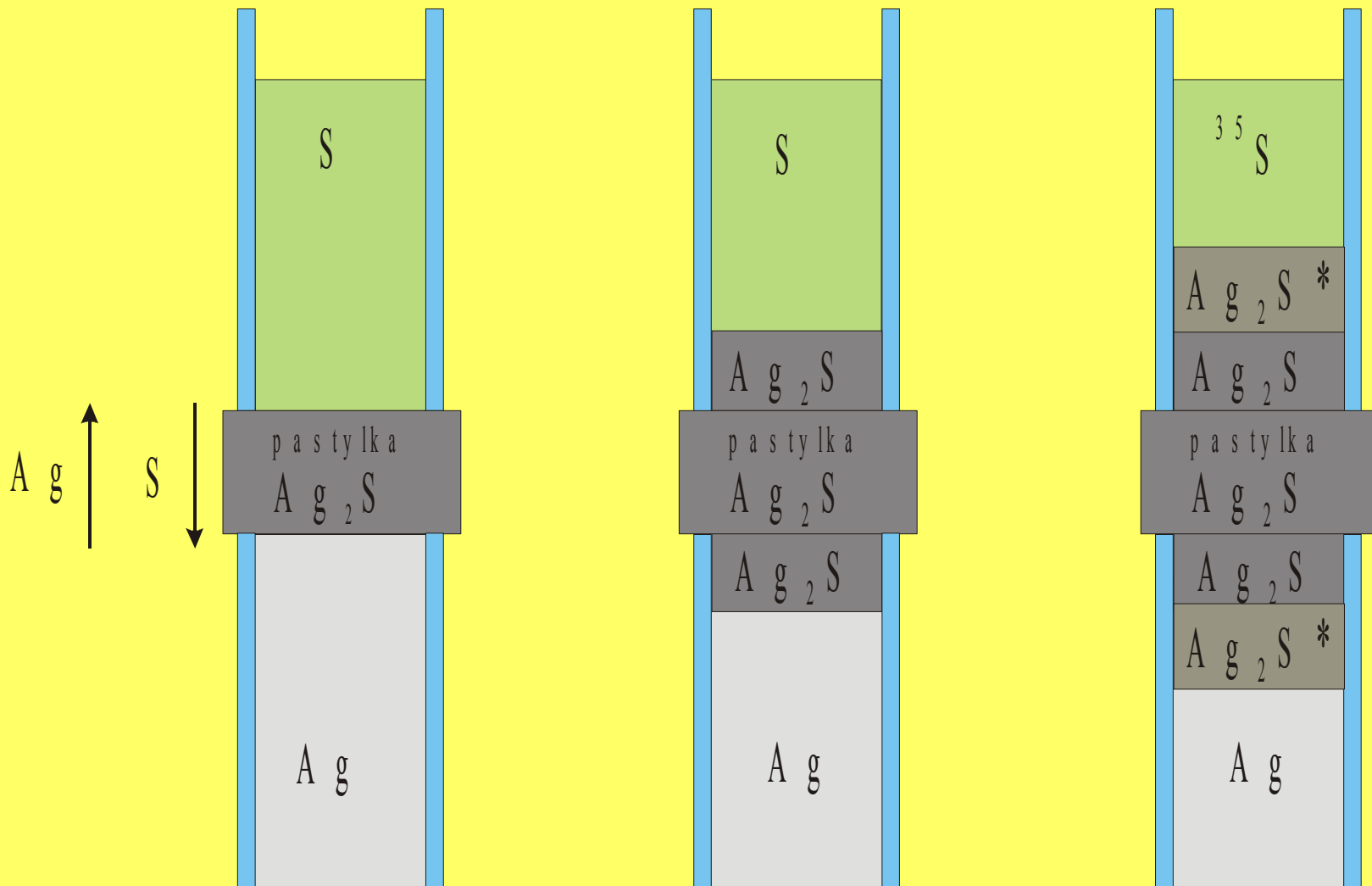
Dyfuzja wzajemna



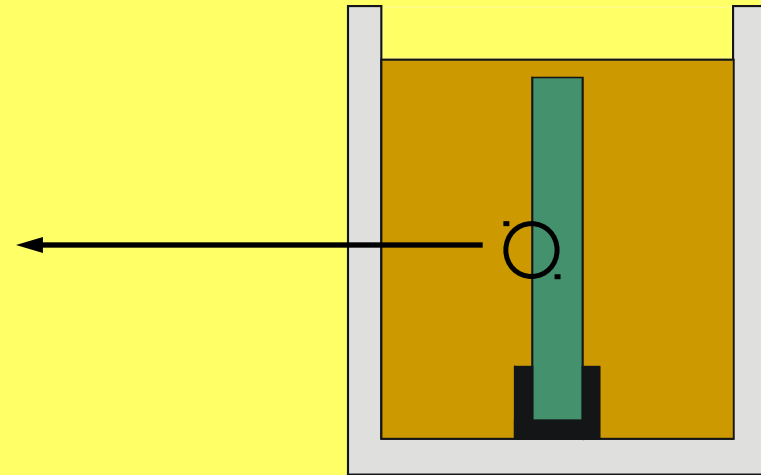
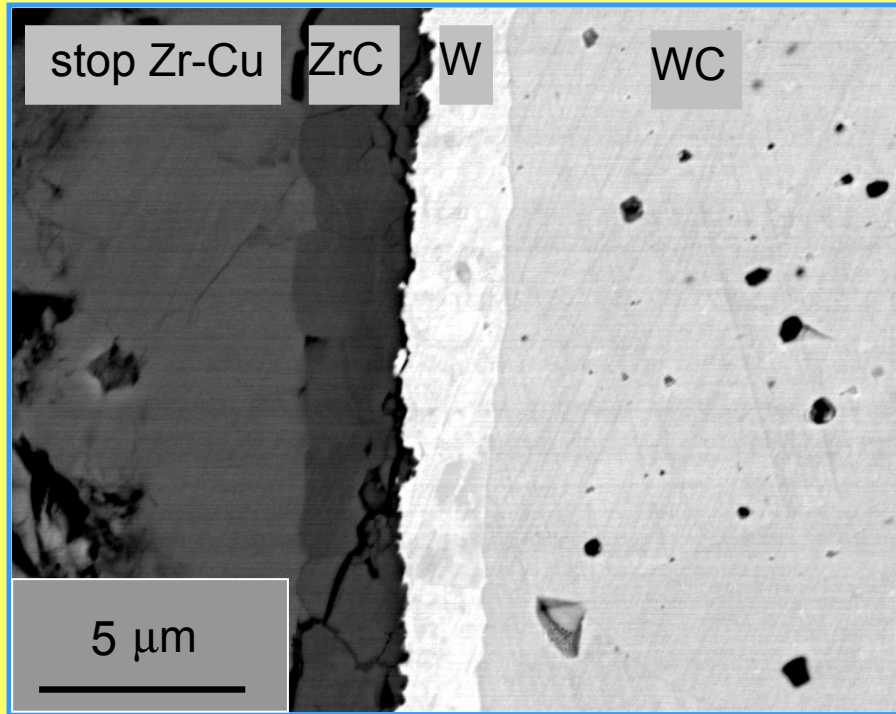
METODA PASTYLKOWA WAGNERA



ZMODYFIKOWANA METODA PASTYLKOWA



MECHANIZM POWSTAWANIA KOMPOZYTÓW W/ZrC



temperatura: 1400 °C

czas: 1,5 h

Z. Grzesik, M. B. Dickerson, K. Sandhage, "Incongruent reduction of tungsten carbide by a zirconium-copper melt", *Journal of Materials Research*, **18**, 2135-2140 (2003).

KONIEC