

**AGH**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY**

# METODYKA BADAŃ MECHANIZMU PROCESÓW KOROZJI

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

# Metody badań udziału poszczególnych reagentów w procesie transportu materii przez zgorzelinę

---

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

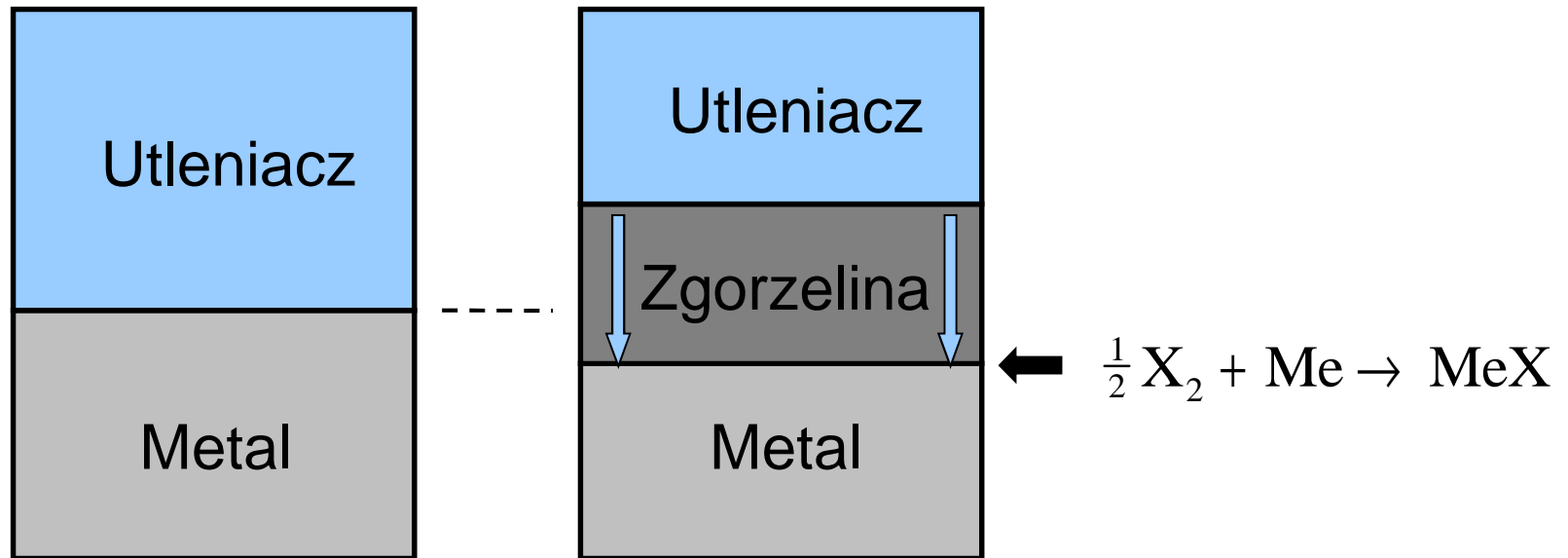
# Metoda markerów

---

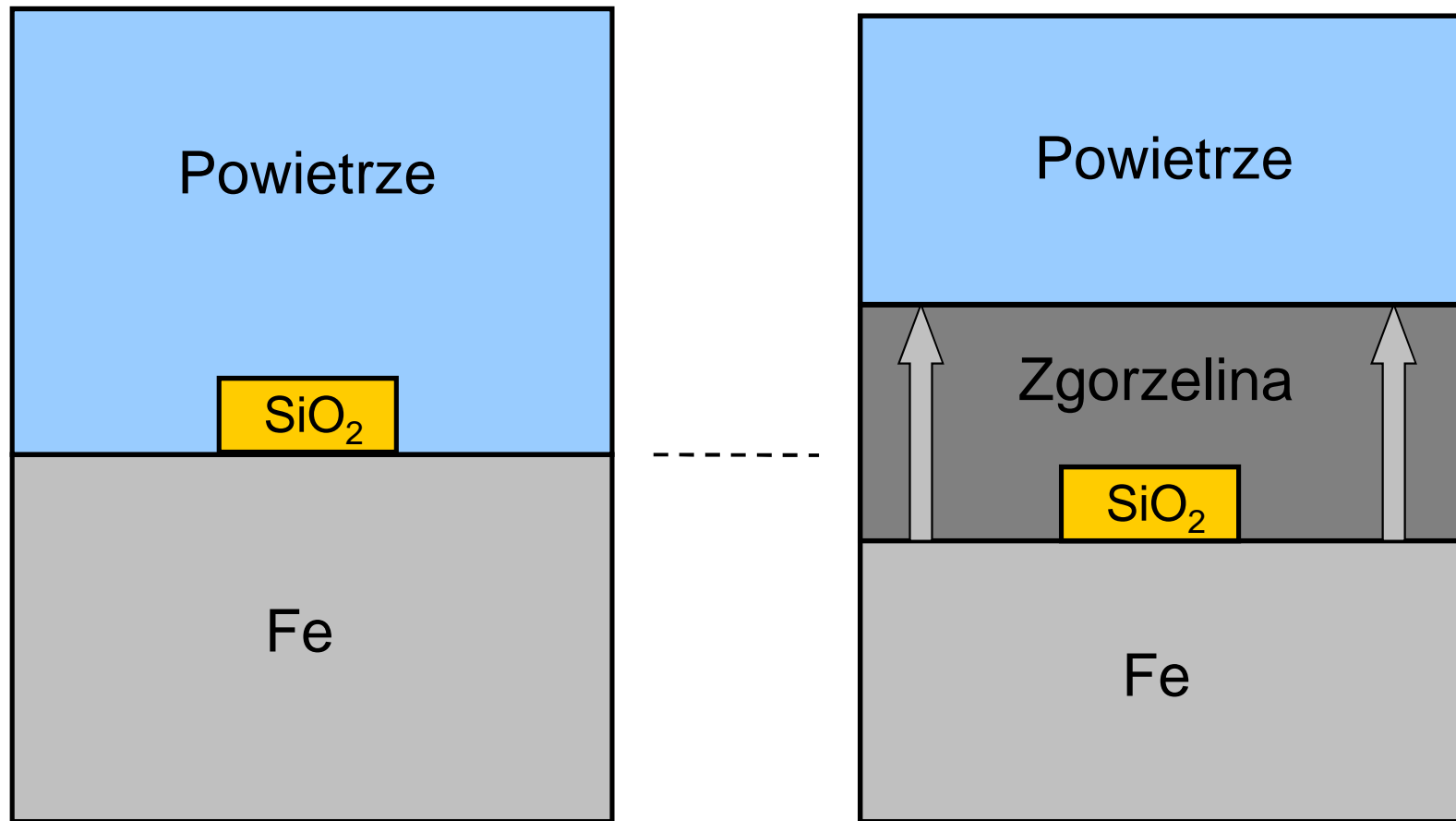
→ Fizykochemia ciała stałego  
Metodyka badań struktury defektów punktowych (I)  
Metoda markerów

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

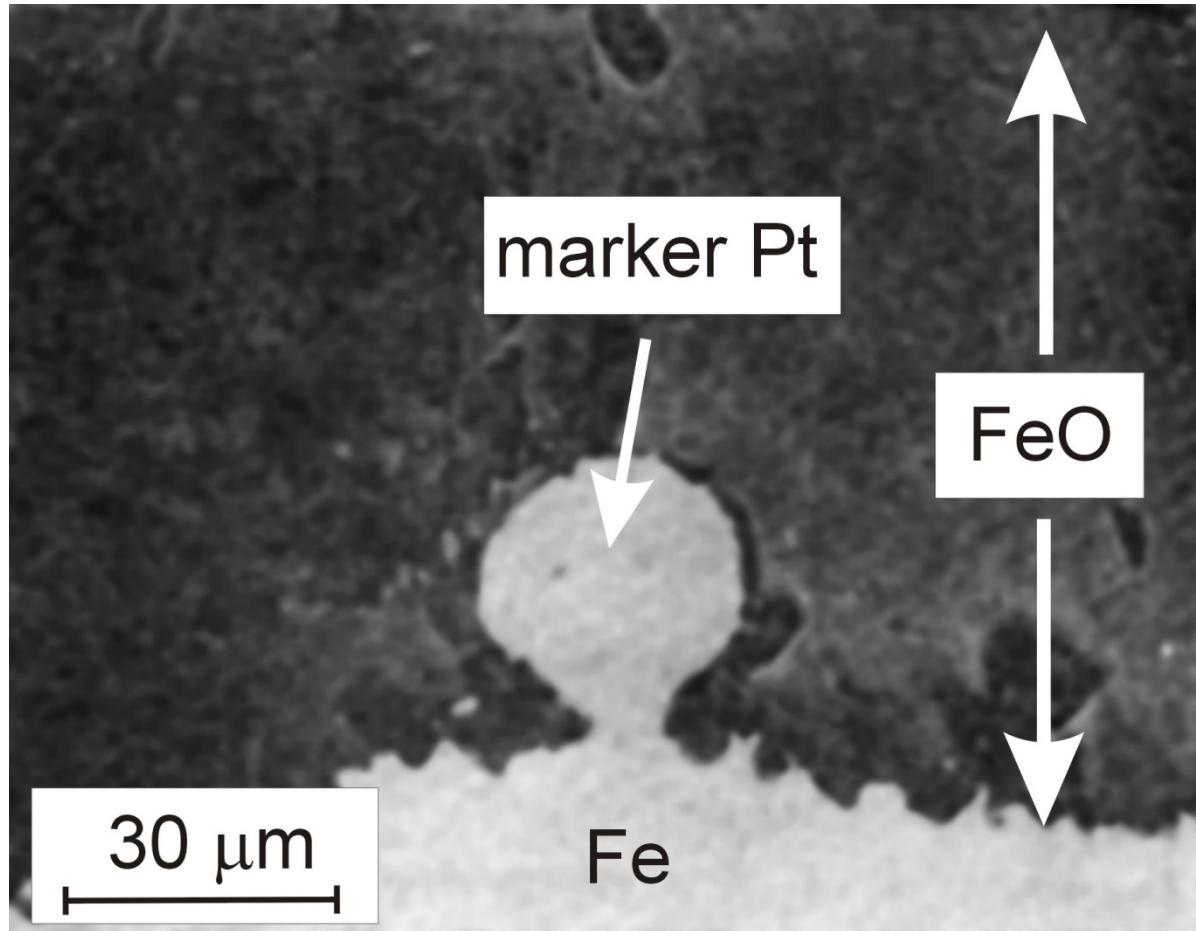
# Schemat proces powstawania zgorzeliny w/g Tamann'a (1920)



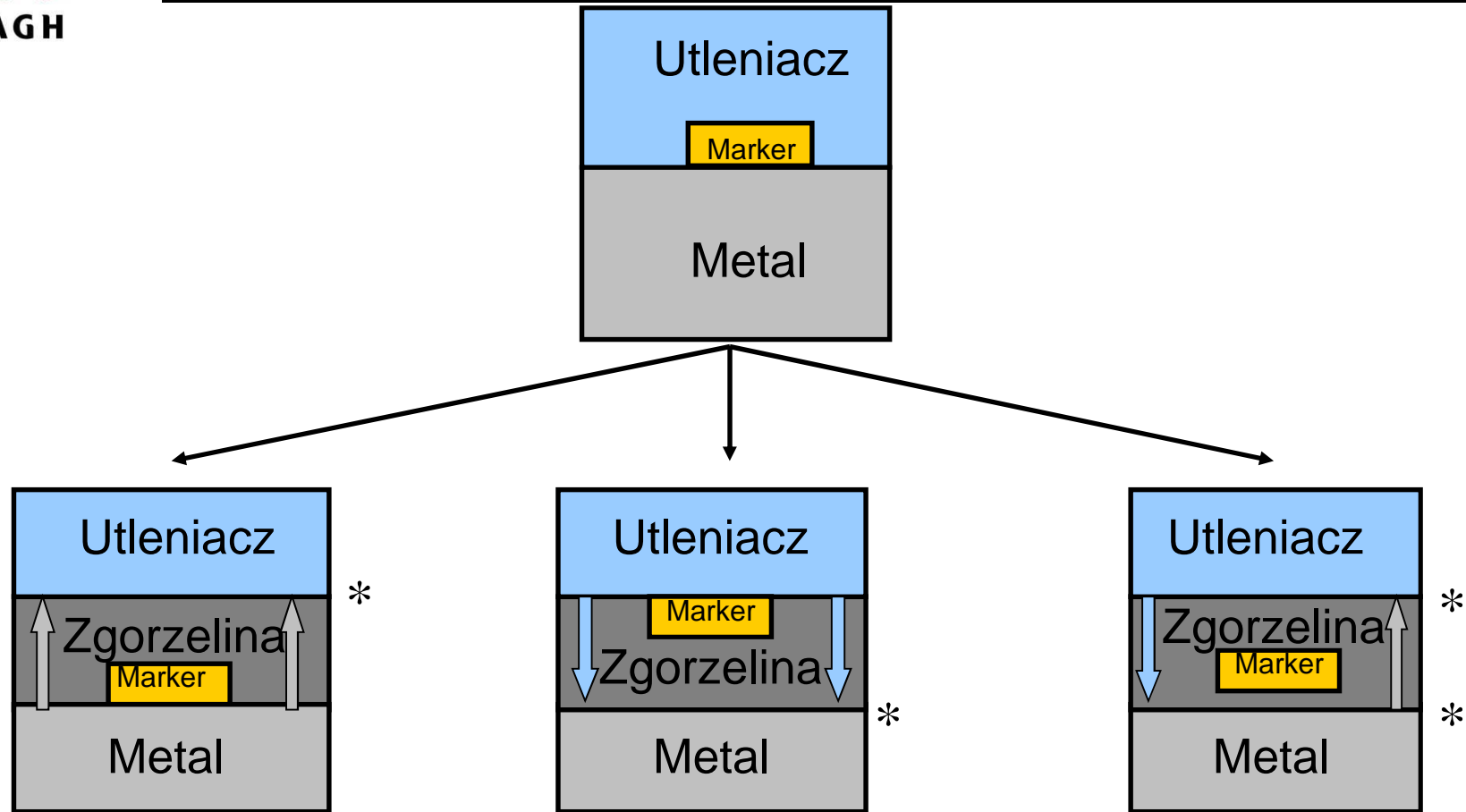
# Metoda markerów - schemat klasycznego doświadczenia Pfeila (1929)



# Eksperyment markerowy w układzie Fe-O

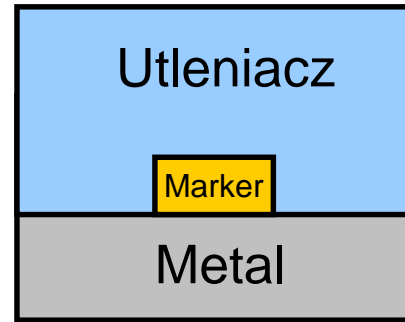


# Metoda markerów – interpretacja wyników

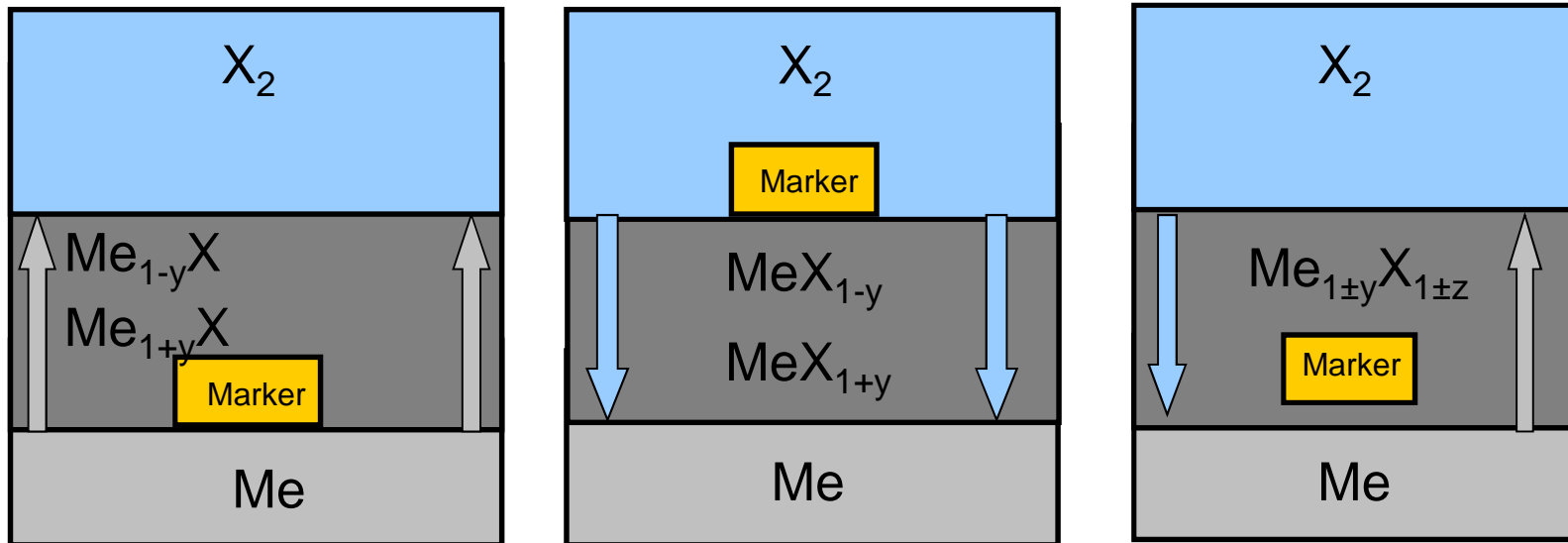


\* Miejsce zachodzenia reakcji:  $\frac{1}{2} X_2 + Me \rightarrow MeX$

# Metoda markerów – interpretacja wyników w przypadku dominowania dyfuzji sieciowej



dla temperatury większej od temperatury Tamann'a





# Warunki poprawnego przebiegu eksperymentu markerowego

---

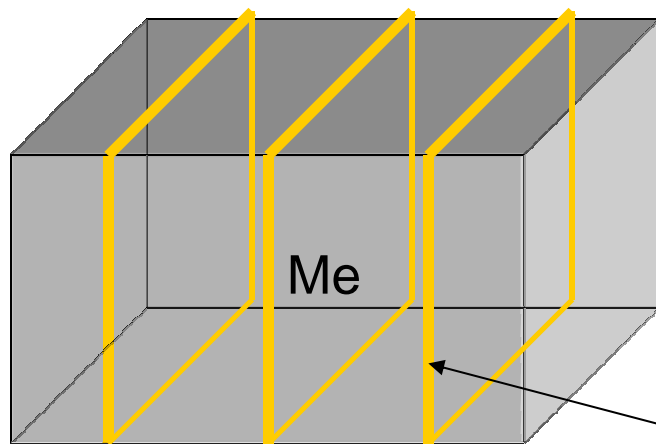
- powierzchnia badanego metalu lub stopu jest gładka
- marker nie reaguje z podłożem metalicznym, utleniaczem oraz z substancjami wchodzącymi w skład zgorzeliny
- przed rozpoczęciem procesu utleniania zachowany jest kontakt pomiędzy markerem, a powierzchnią badanego materiału
- powstająca zgorzelina 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 powierzchni substratów metalicznych

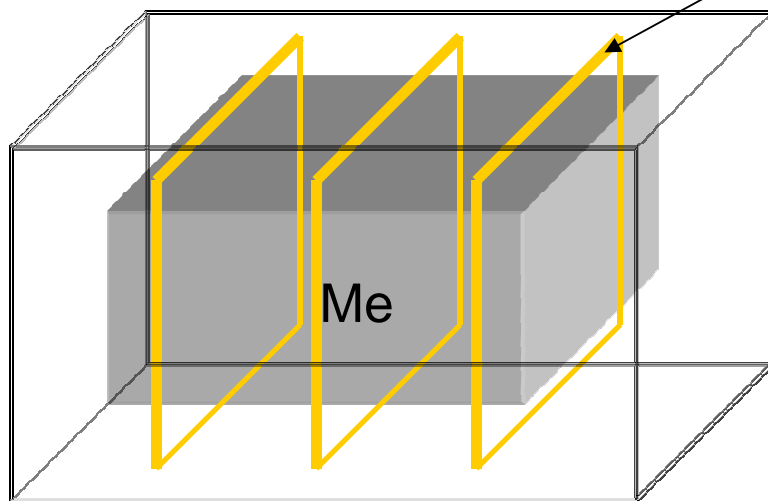
---

- równomierne rozsypanie ziarn markera ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , 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
- metoda fotolityczna
- pokrycie powierzchni próbki rozcieńczoną pastą platynową

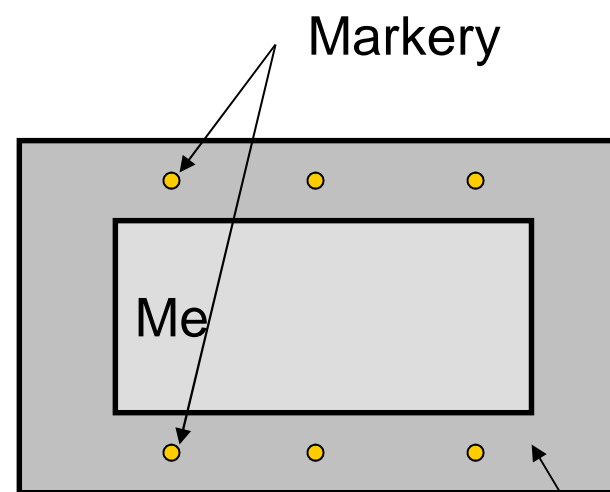
# Przykłady błędnego zastosowania metody markerów zastosowanie nieelastycznego drutu obwiazanego wokół metalu



Markery



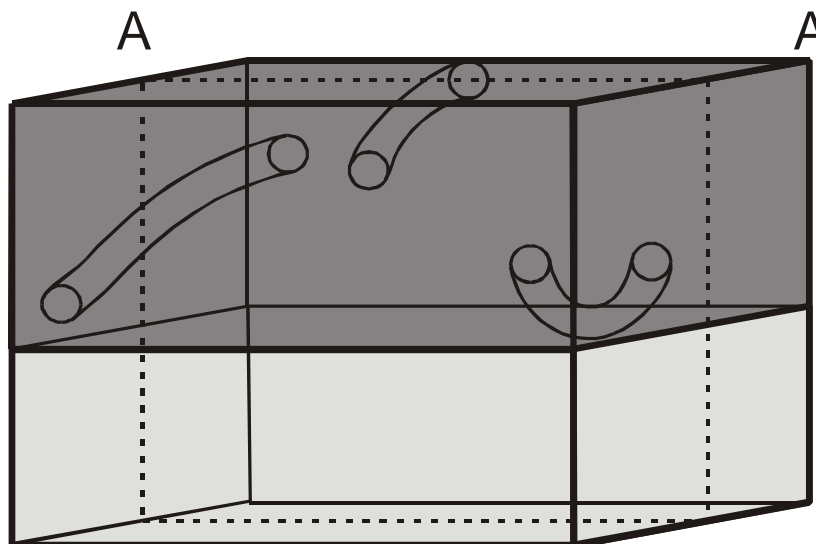
MeX



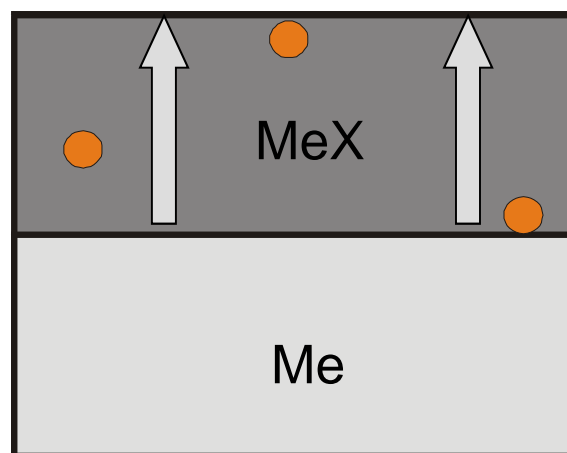
Markery

MeX

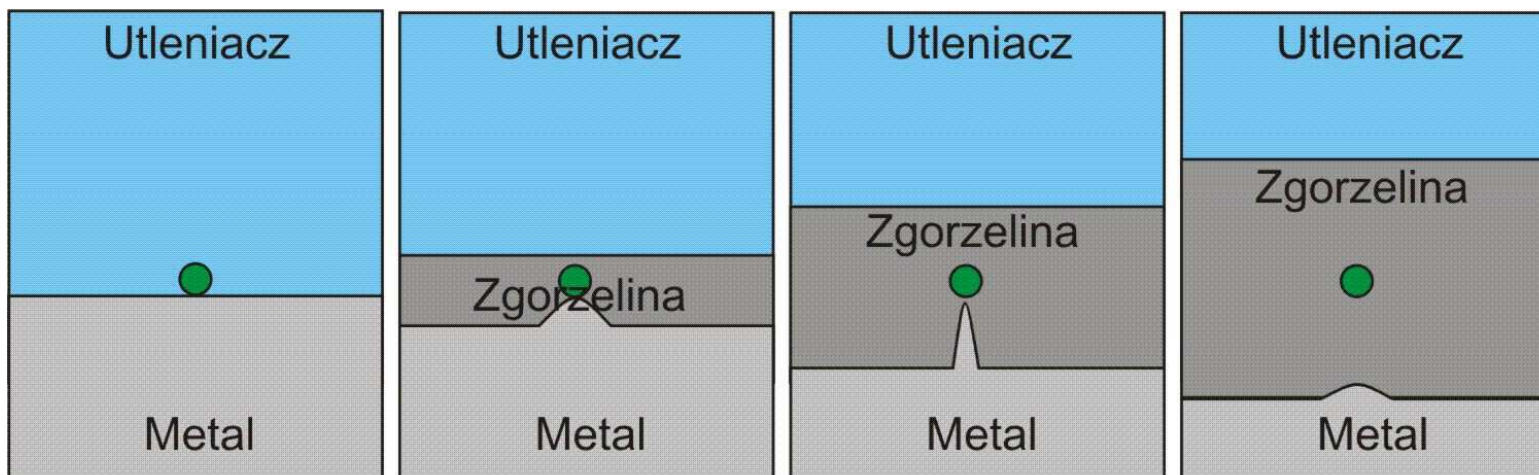
# Przykłady błędnego zastosowania metody markerów marker po nałożeniu nie przylega do metalu



Przekrój A-A

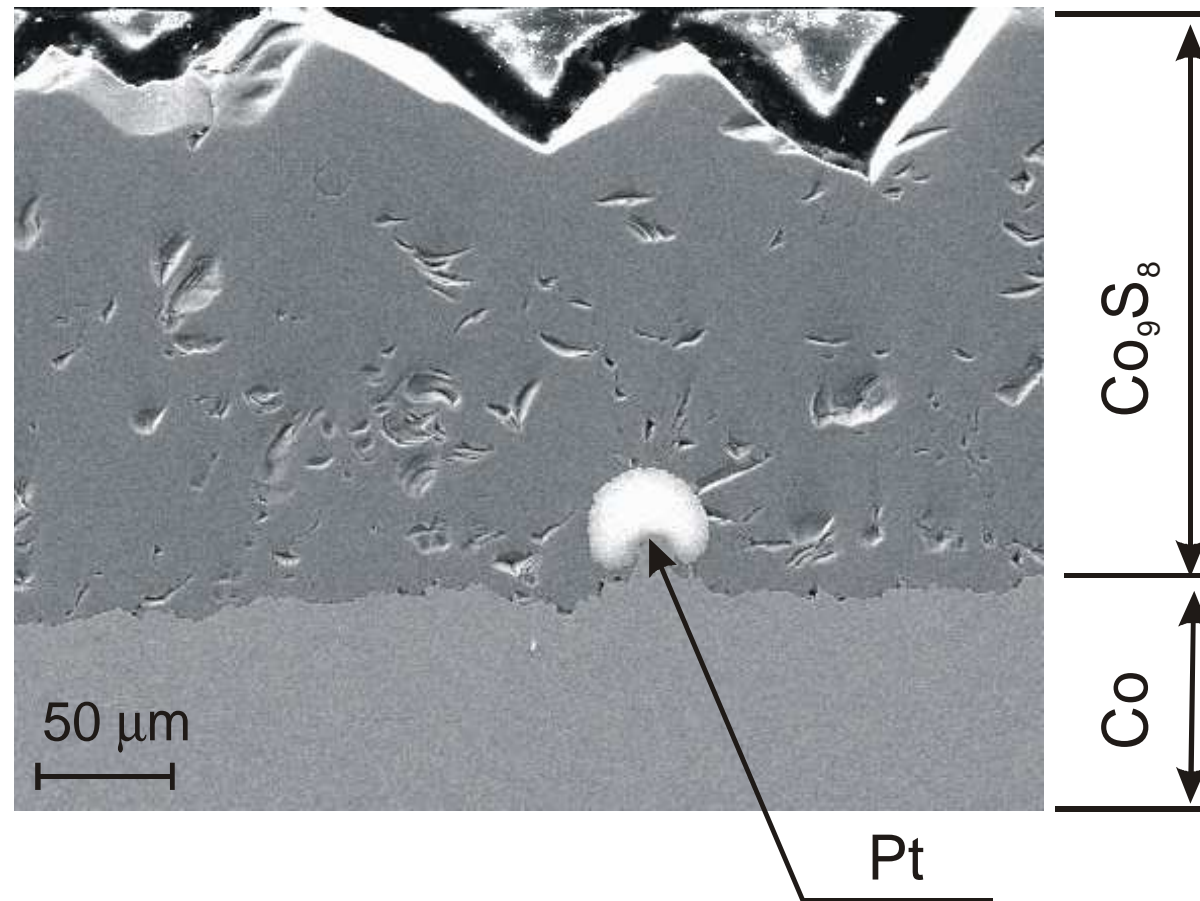


# Przykład możliwości błędnej interpretacji eksperymentu markerowego wynikającego z mechanizmu podcinania



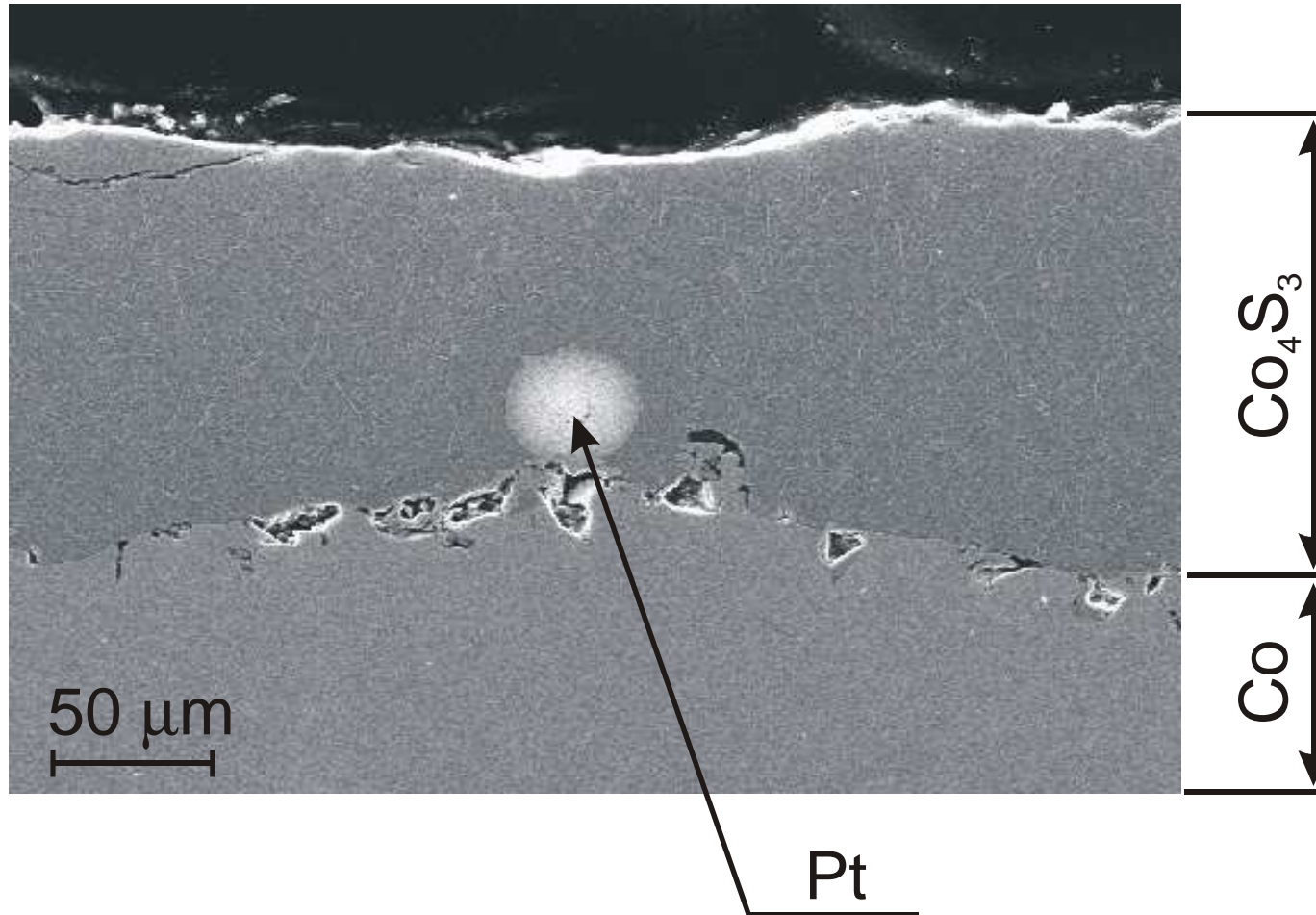
● Marker

# Przekrój zgorzeliny siarczkowej powstałej na kobalcie z zaznaczonym położeniem markera



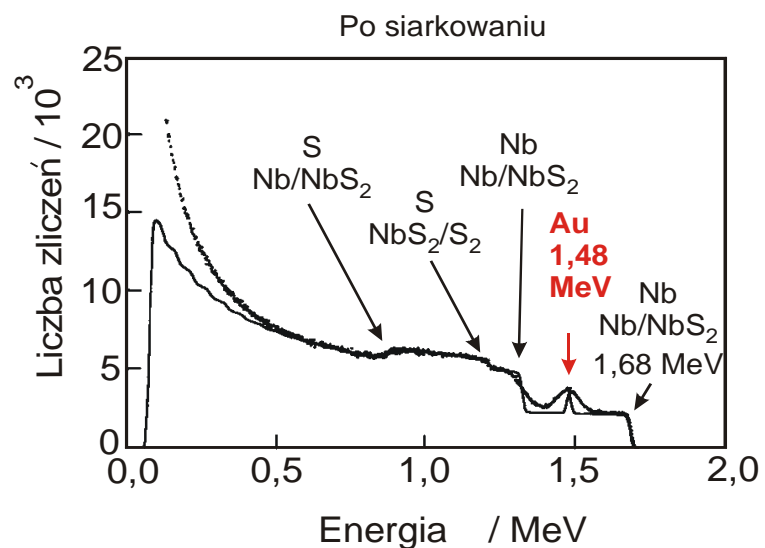
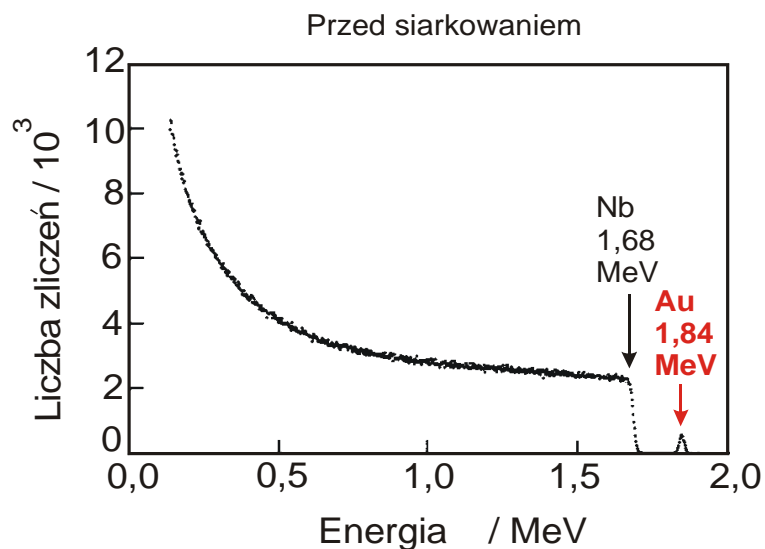
$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{S}_2) = 10^{-2} \text{ Pa}$

# Przekrój zgorzeliny siarczkowej powstałej na kobalcie z zaznaczonym położeniem markera



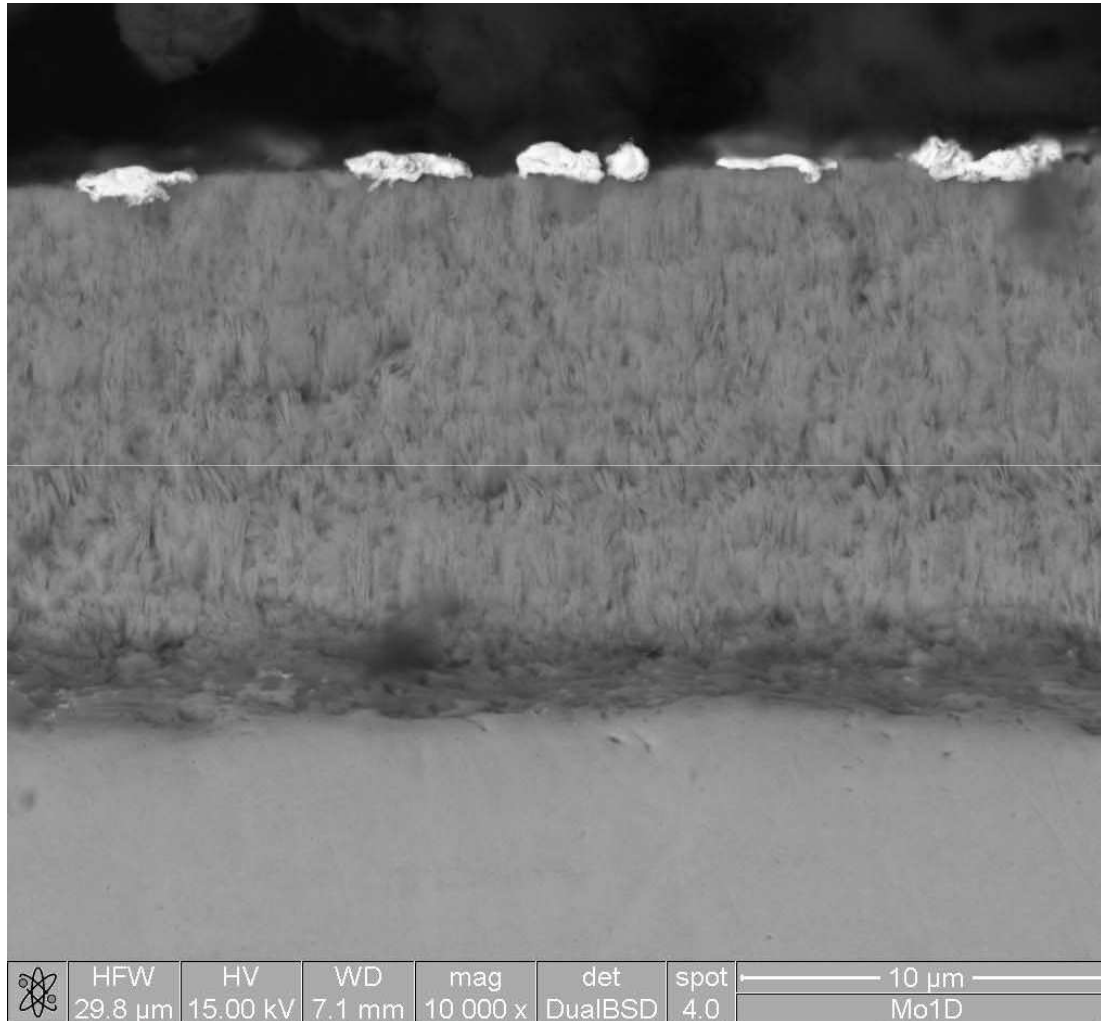
$T = 860\ \text{°C}$ ,  $p(\text{S}_2) = 10^{-1}\ \text{Pa}$

# Spektrum RBS ( $^4\text{He}$ - 2 MeV) próbki Nb zamarkowanej Au, przed i po procesie siarkowania



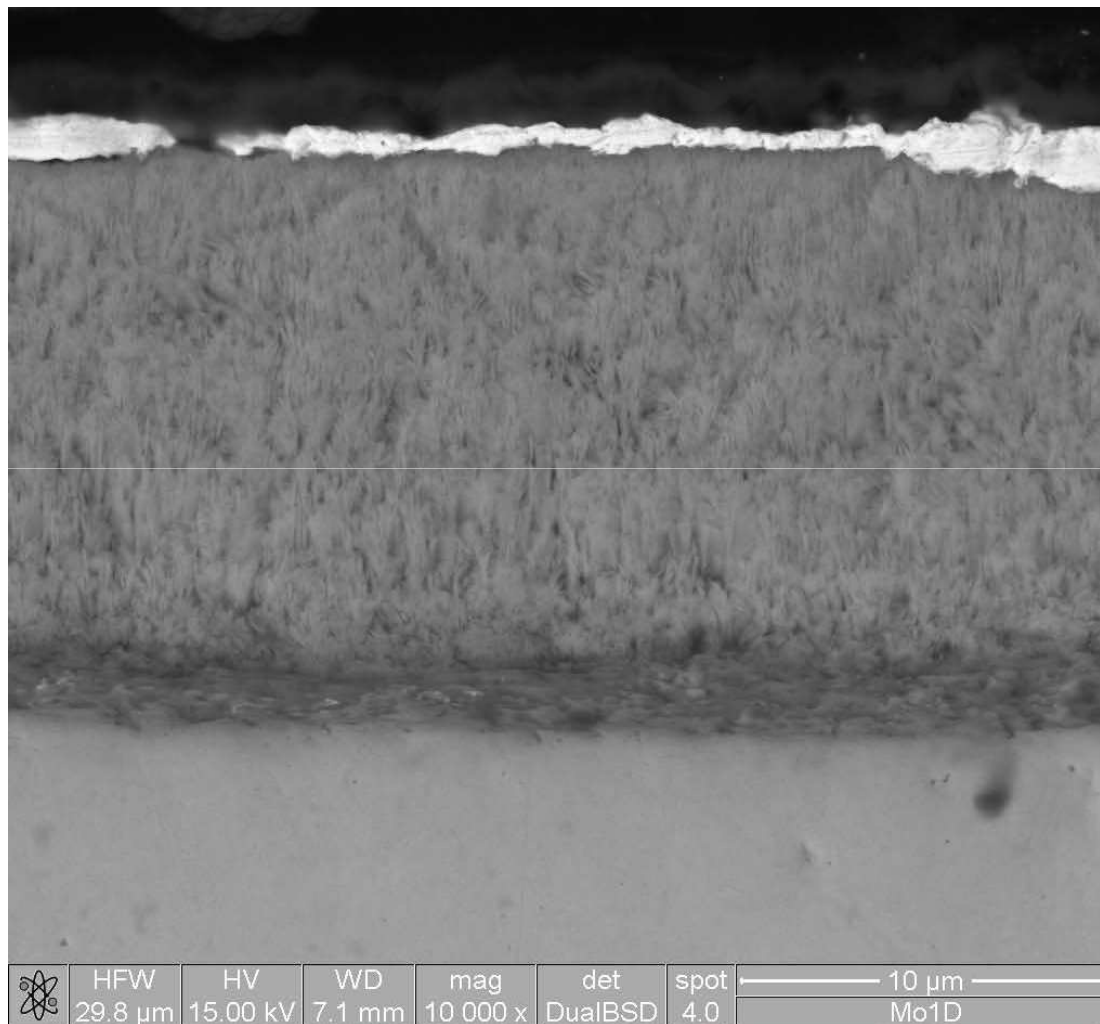


# Przekrój zgorzeliny $\text{MoS}_2$ powstałej na Mo z zaznaczonym położeniem markerów



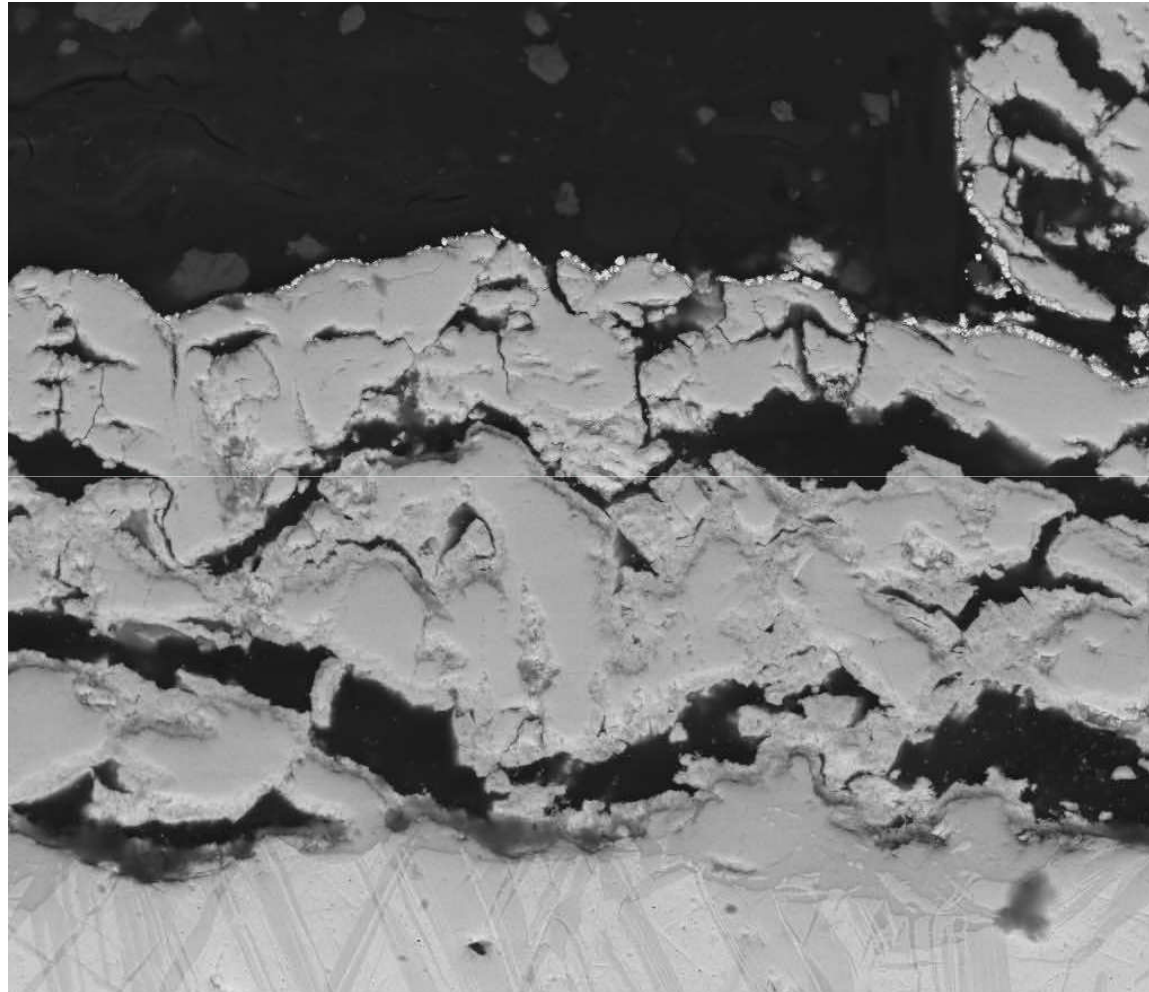
eksperyment  
poprawny

# Przekrój zgorzeliny $\text{MoS}_2$ powstałej na Mo z zaznaczonym położeniem markerów



eksperyment  
źle wykonany

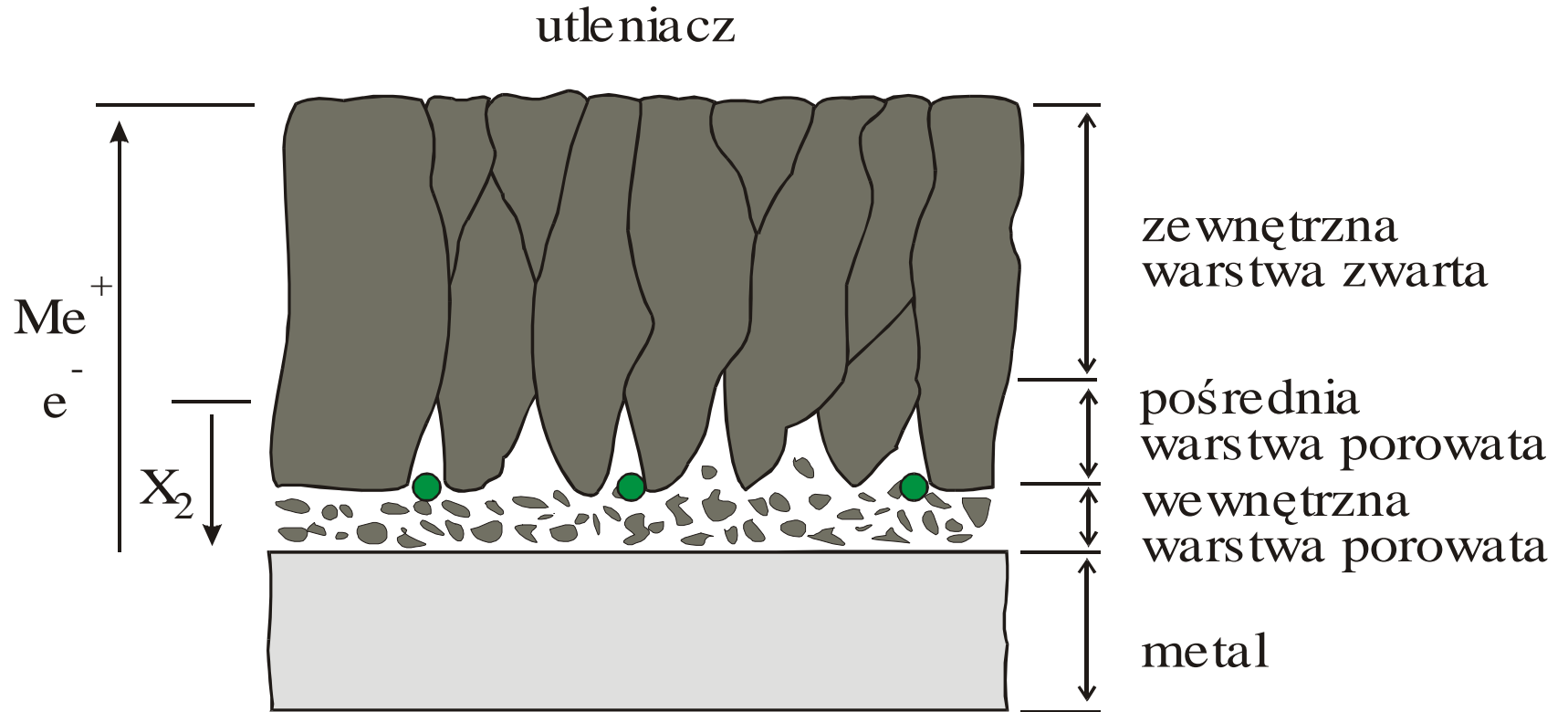
# Przekrój zgorzeliny $TaS_2$ powstałej na Ta z zaznaczonym położeniem markerów



eksperyment  
poprawny

	HFW 99.5 $\mu$ m	HV 15.00 kV	WD 6.4 mm	mag 3 000 x	det DualBSD	spot 4.0	← 30 $\mu$ m → pr3Pt
---	---------------------	----------------	--------------	----------------	----------------	-------------	-------------------------

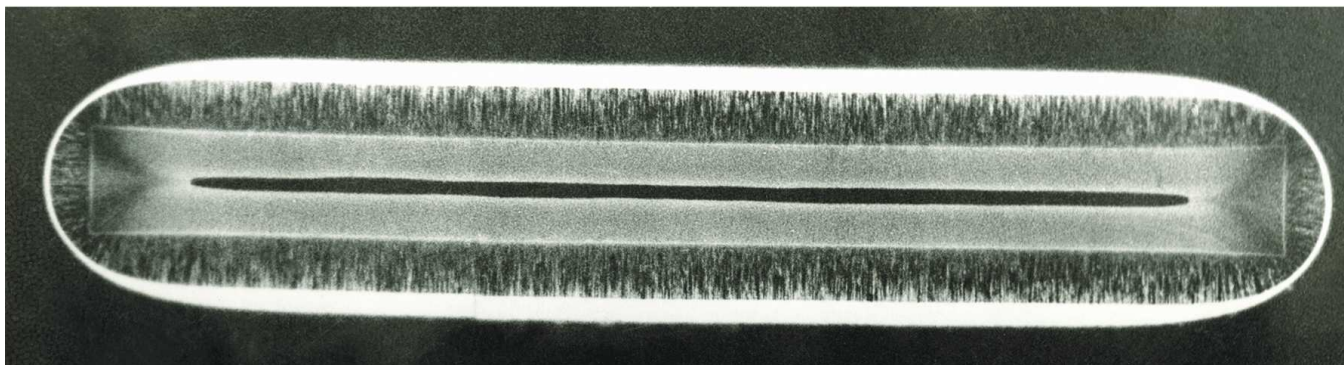
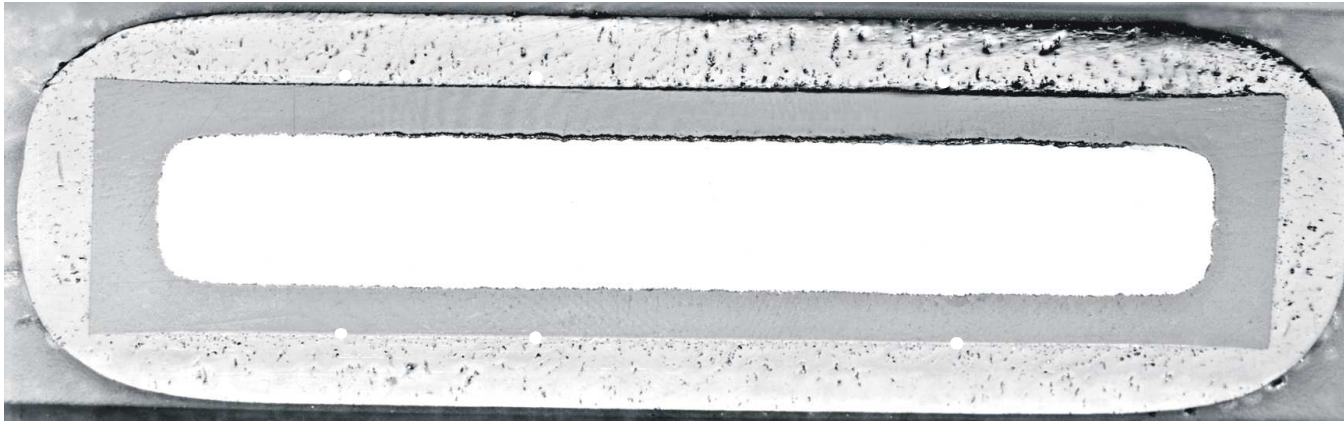
# Przekrój trójwarstwowej zgorzeliny na powierzchni płaskiej z zaznaczonym położeniem markerów



● Marker

# Obraz szczelin dysocjacyjnych w zgorzelinie siarczkowej na stopie Cu-9%Zn, uzyskanej w procesie dwuetapowego siarkowania

---

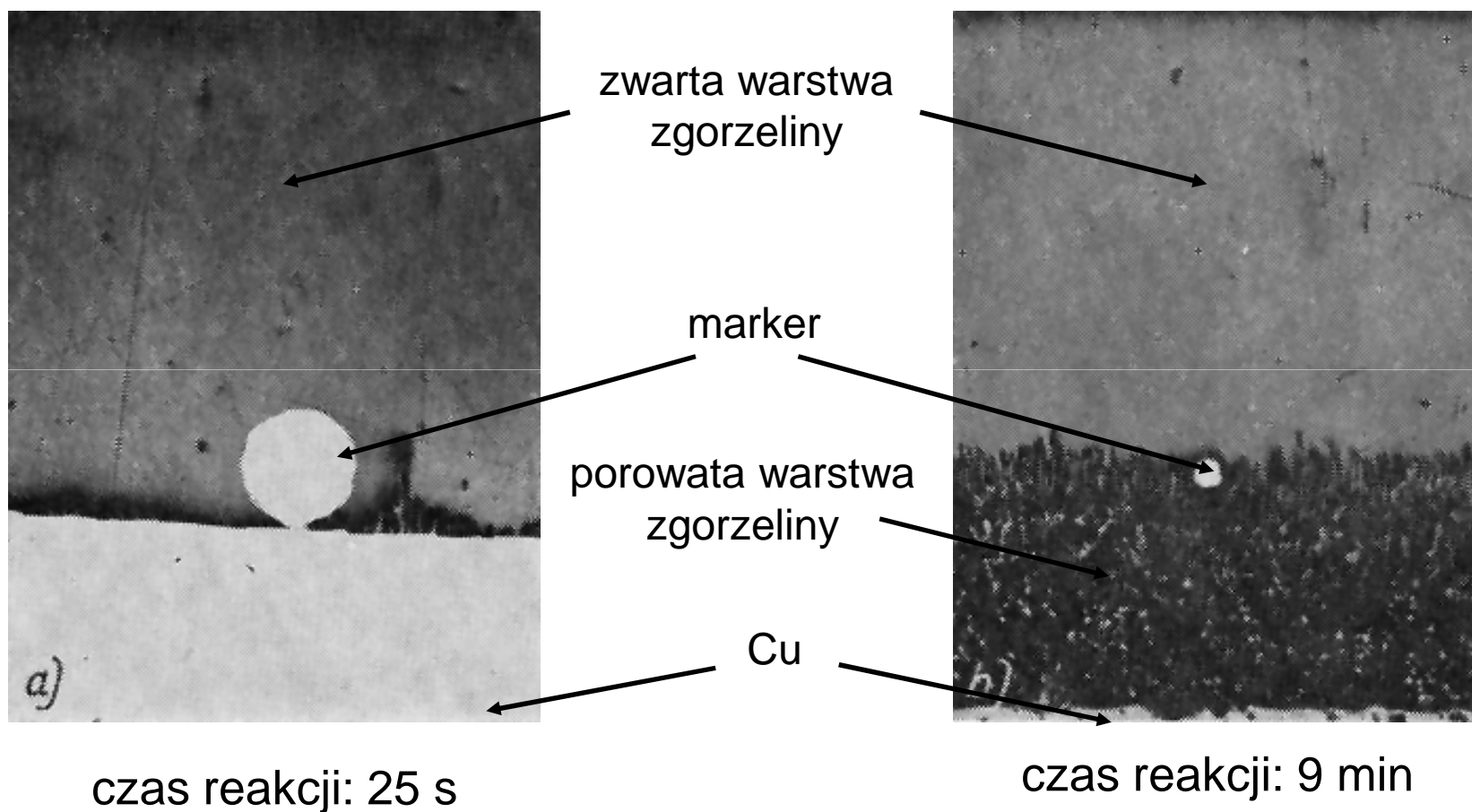


Autoradiogram

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

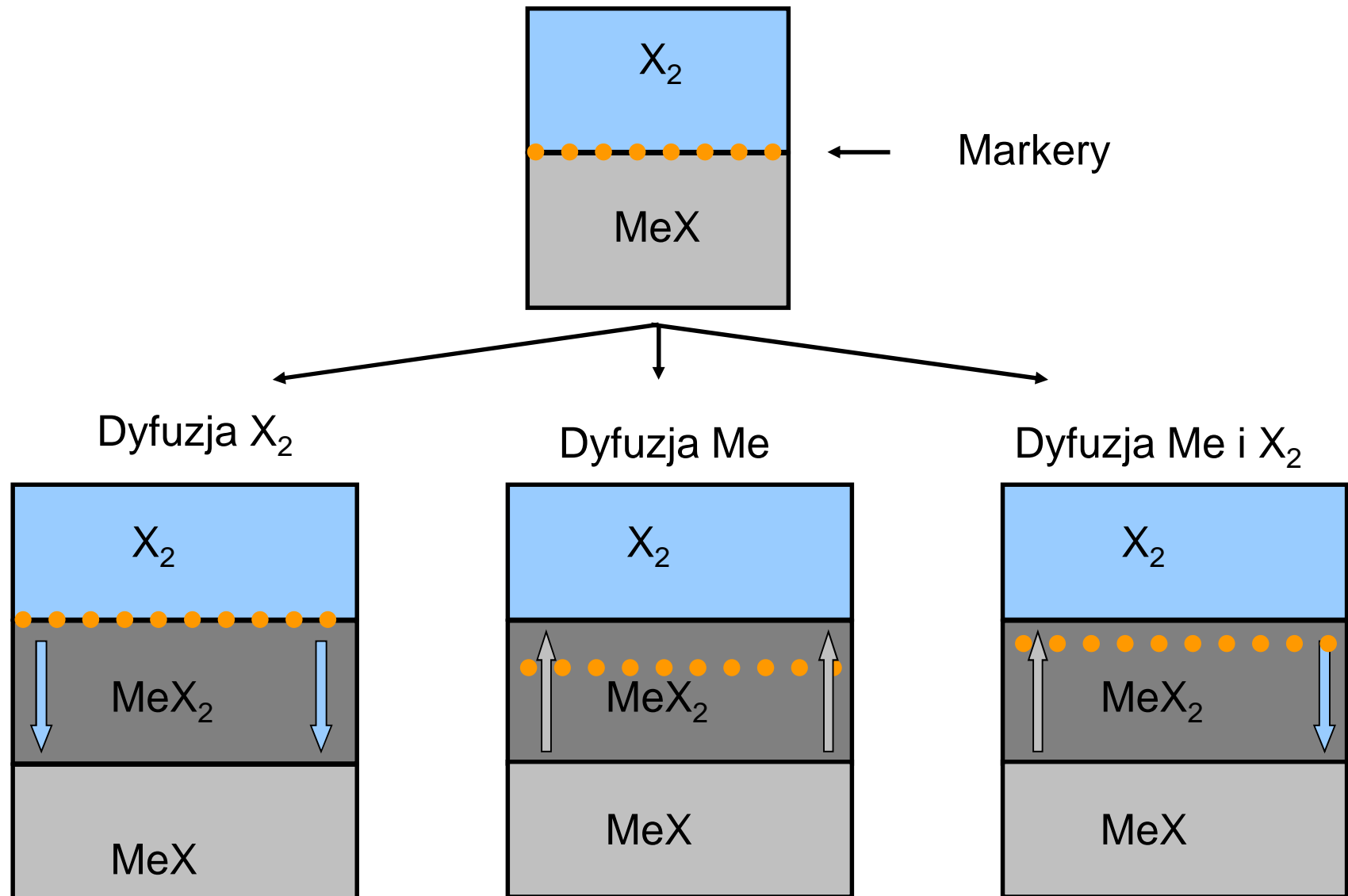


# Metoda markerów w układzie z ceramicznym substratem

---

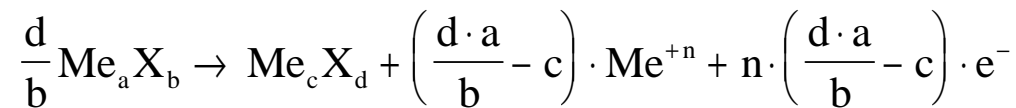
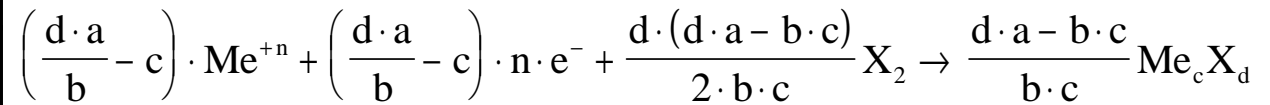
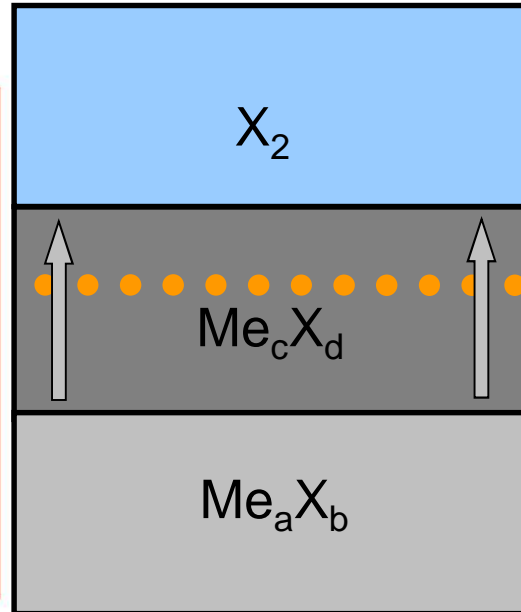
- a) „klasyczna” interpretacja wyników
- b) stężenie defektów punktowych w badanych materiałach, a wynik eksperymentu markerowego
- c) zarodki produktu reakcji wewnątrz substratu, a wynik eksperymentu markerowego
- d) mikrodefekty fizyczne substratu, a wynik eksperymentu markerowego

# Schemat zastosowania metody markerów w układzie tlenek – utleniacz





# Interpretacja eksperymentu markerowego w układzie tlenek – utleniacz



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

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

# Metody nanoszenia markerów na powierzchni substratów ceramicznych

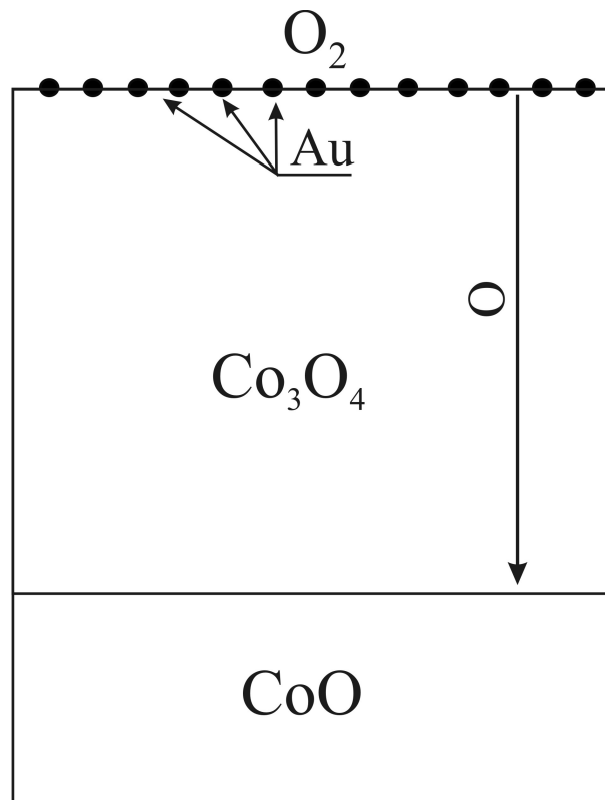
---

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

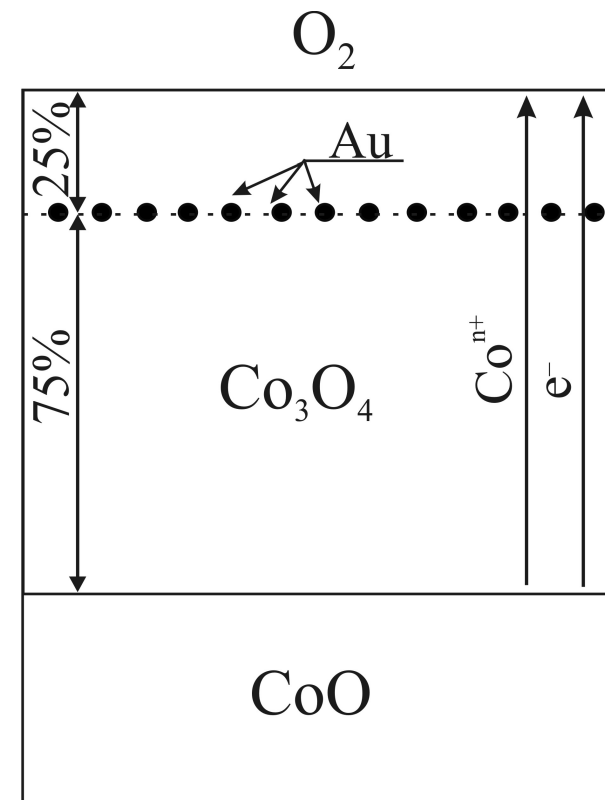
# Schemat położenia markerów w $\text{Co}_3\text{O}_4$ powstałym podczas utleniania $\text{CoO}$



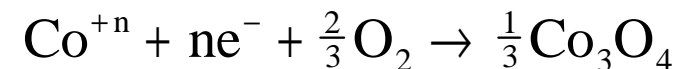
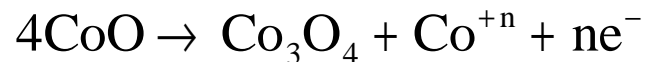
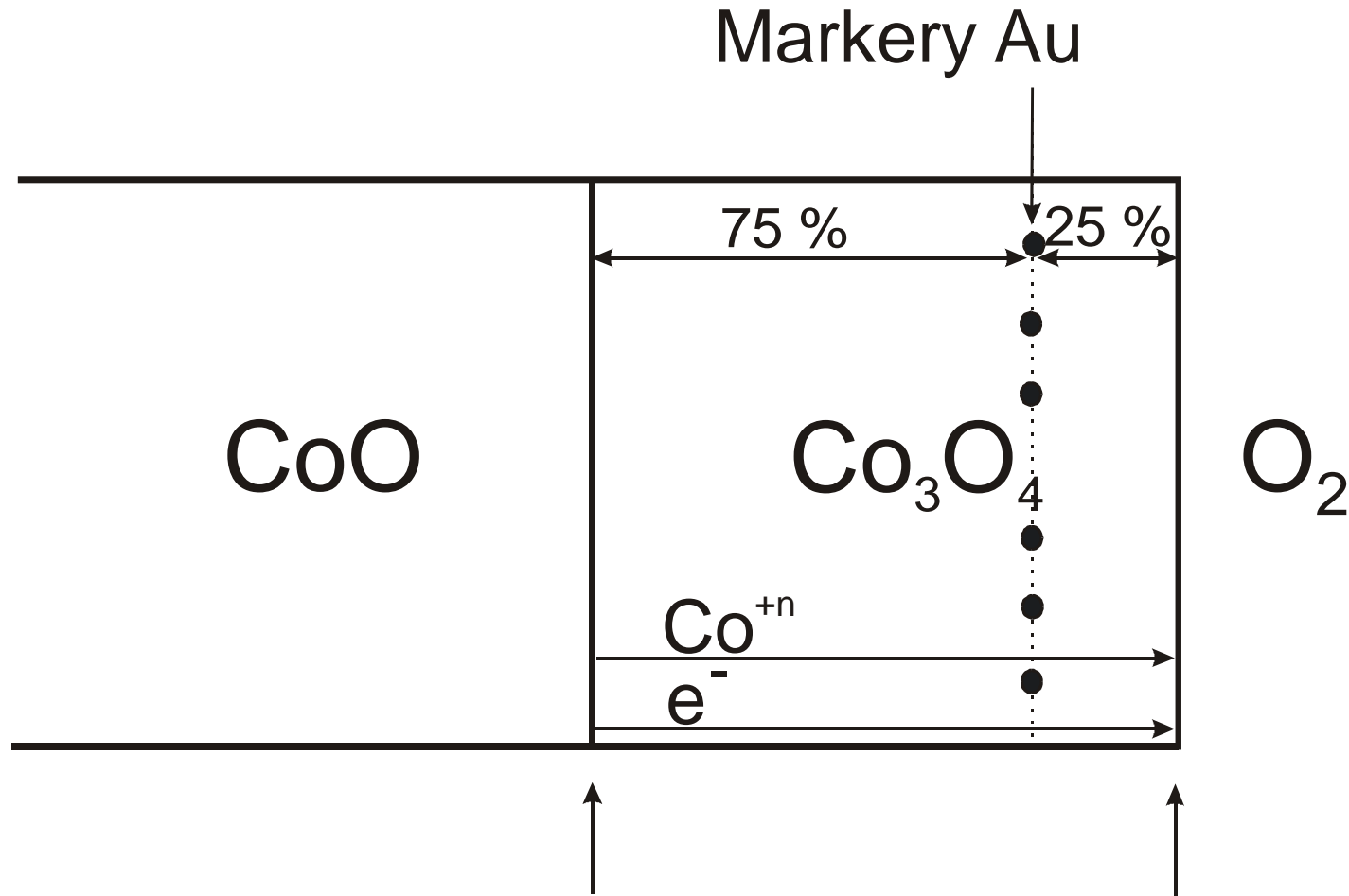
zdefektowana  
podsić anionowa  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$



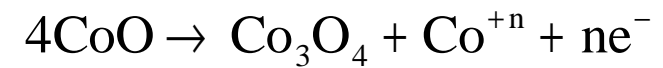
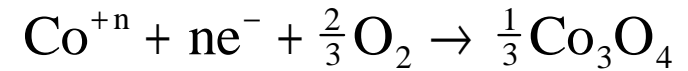
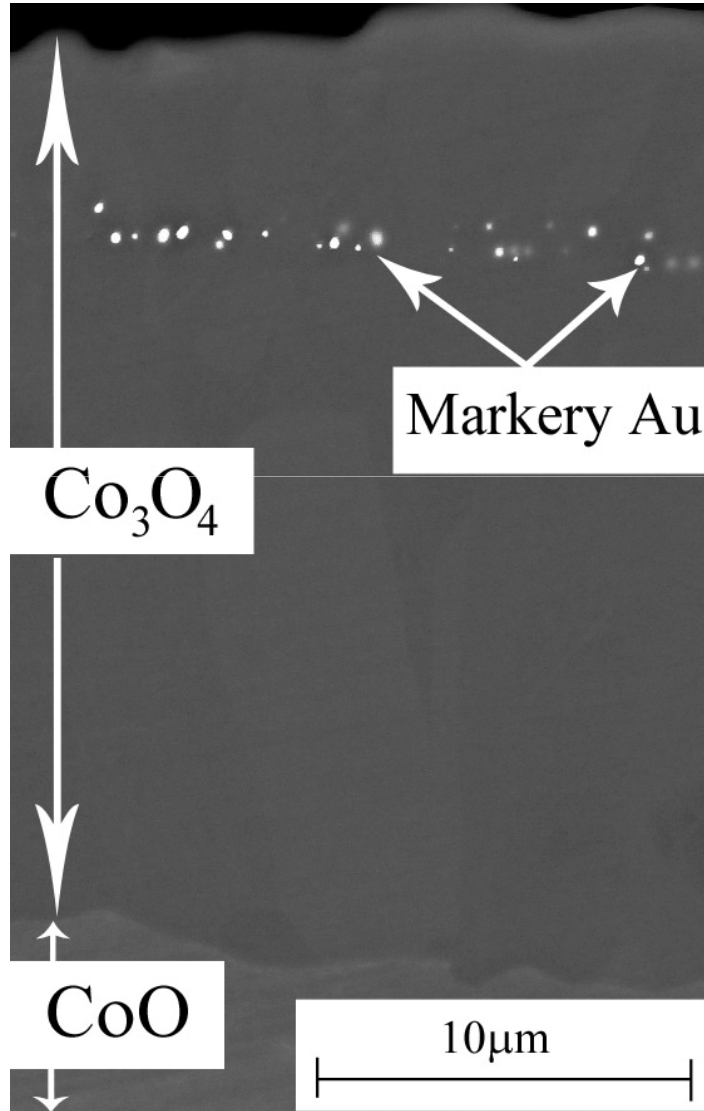
zdefektowana  
podsić kationowa  
 $\text{Co}_3\text{O}_4$



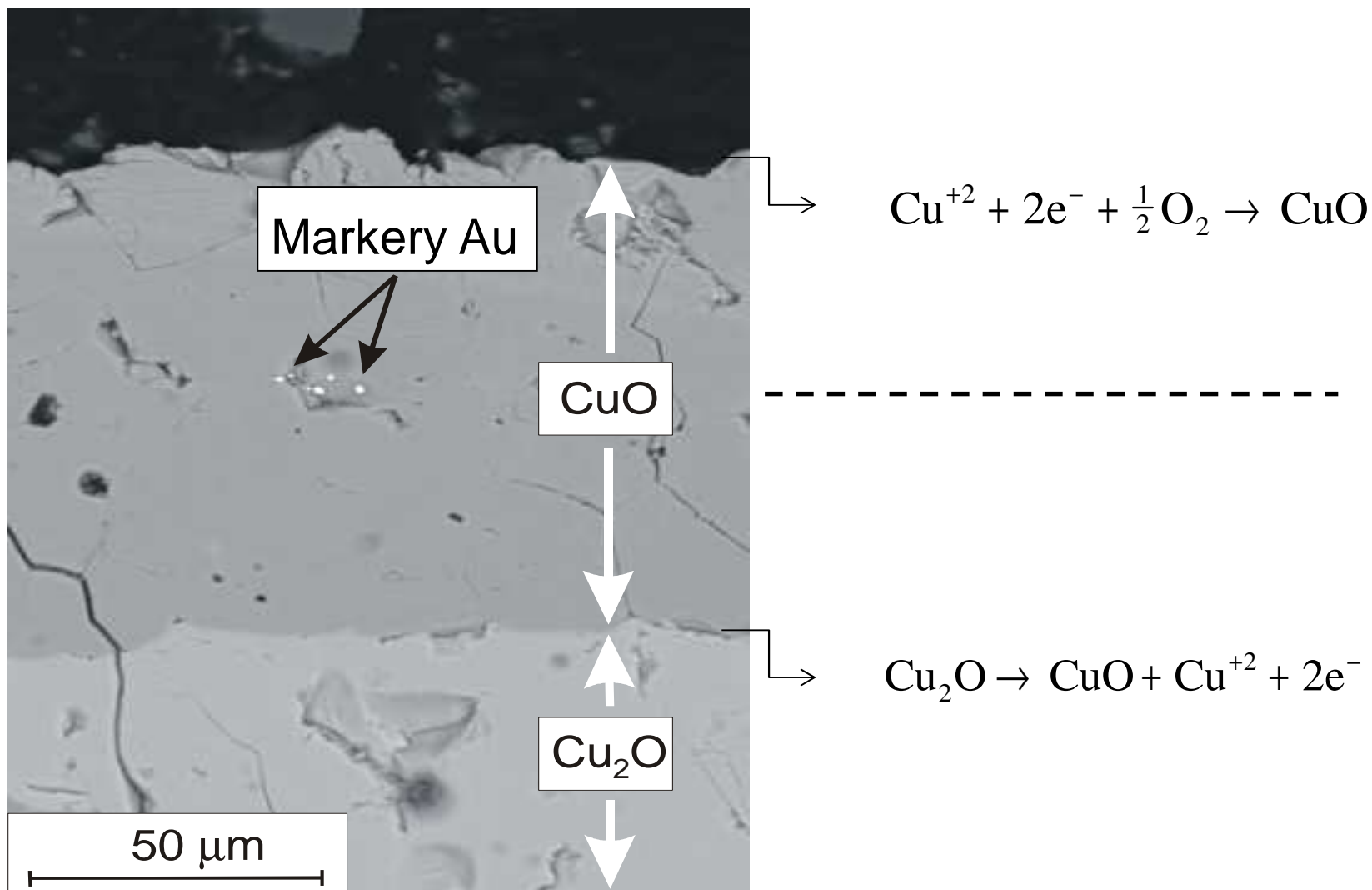
# Schemat położenia markerów w $\text{Co}_3\text{O}_4$ , powstałym podczas utleniania $\text{CoO}$ , przy dominującym zdefektowaniu podsiatki kationowej w $\text{Co}_3\text{O}_4$



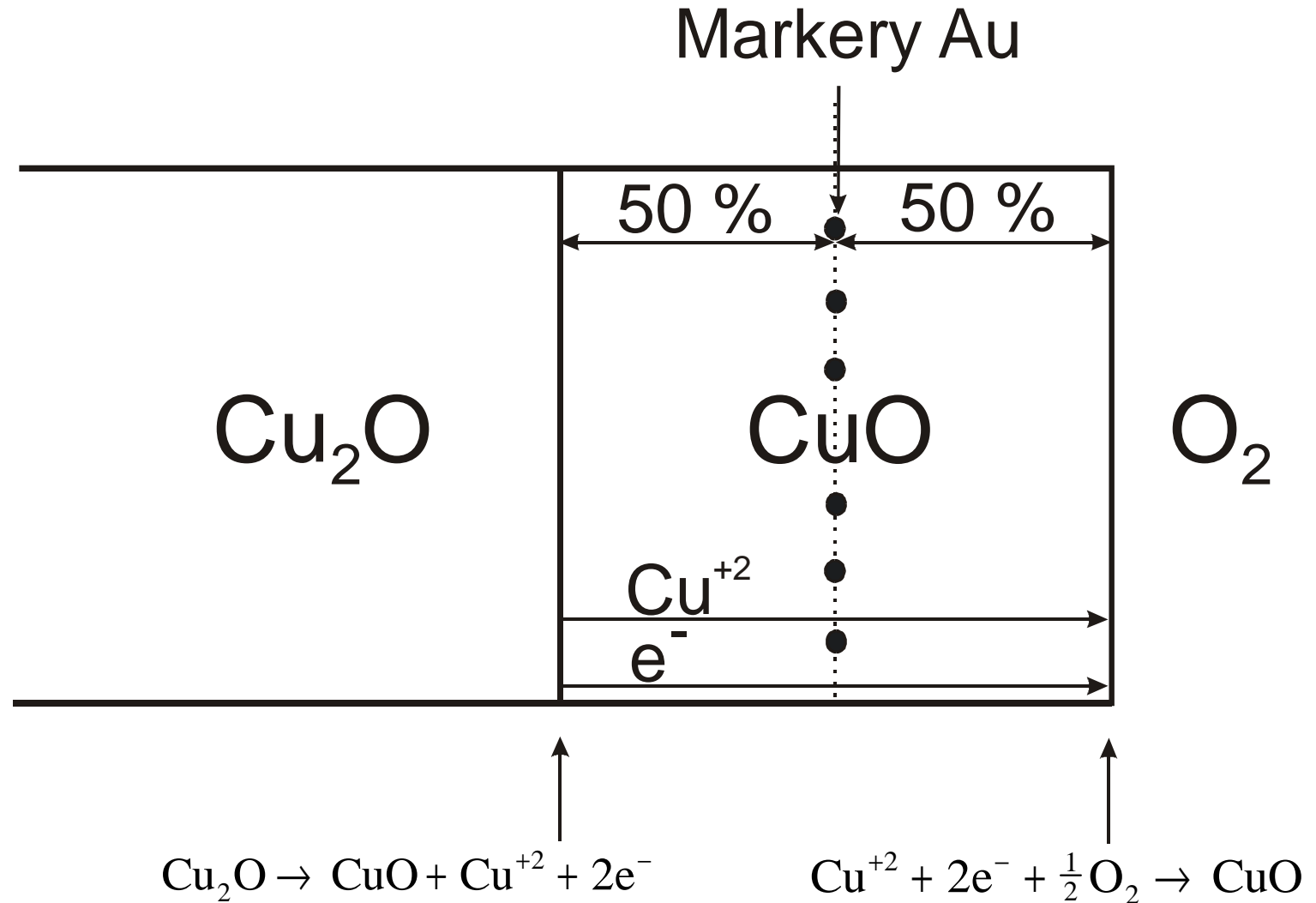
# Przekrój zgorzeliny $\text{Co}_3\text{O}_4$ powstałej na $\text{CoO}$ z zaznaczonym położeniem markerów



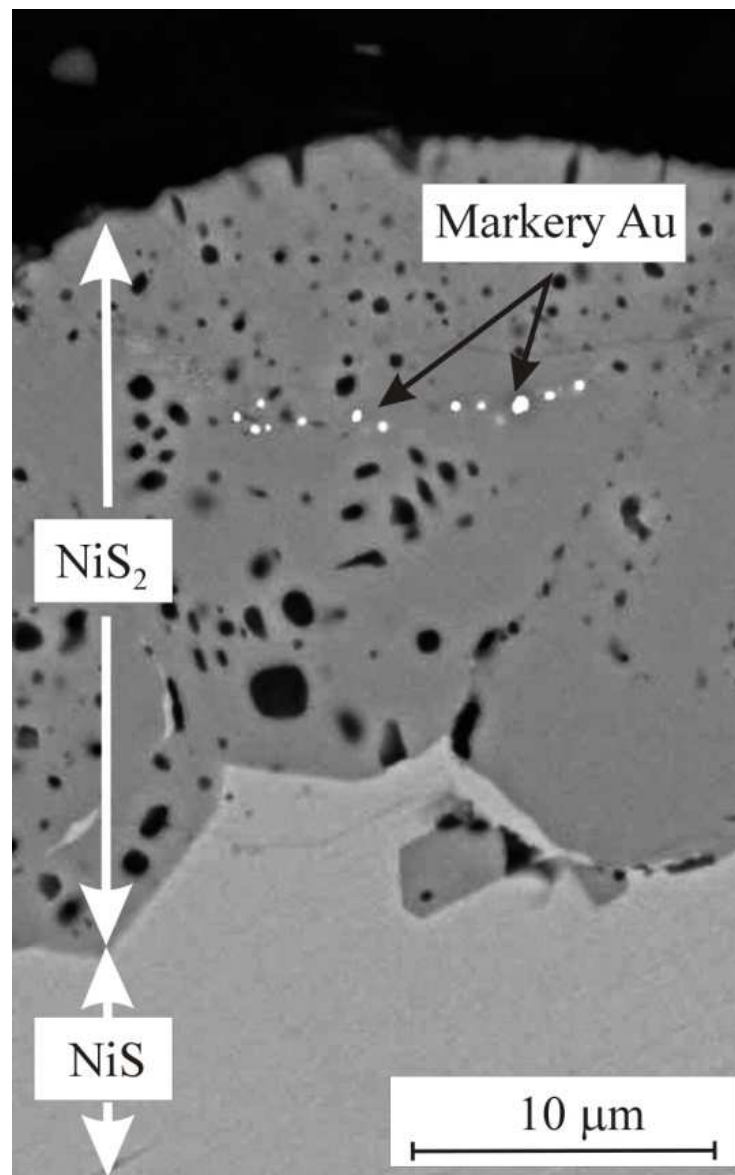
# Przekrój zgorzeliny CuO powstałej na Cu<sub>2</sub>O z zaznaczonym położeniem markerów



# Schemat położenia markerów w CuO powstałym podczas utleniania Cu<sub>2</sub>O, przy dominującym zdefektowaniu podsiatki kationowej w CuO



# Przekrój zgorzeliny $\text{NiS}_2$ powstałej podczas siarkowania $\text{NiS}$ z zaznaczonym położeniem markerów

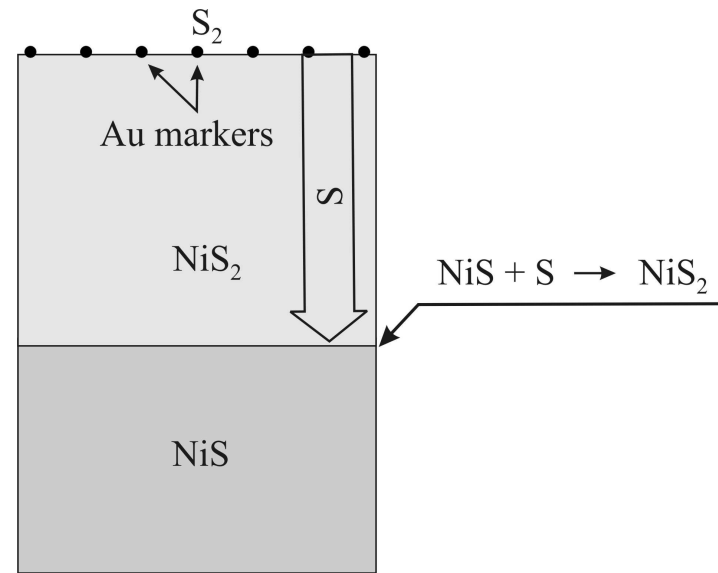




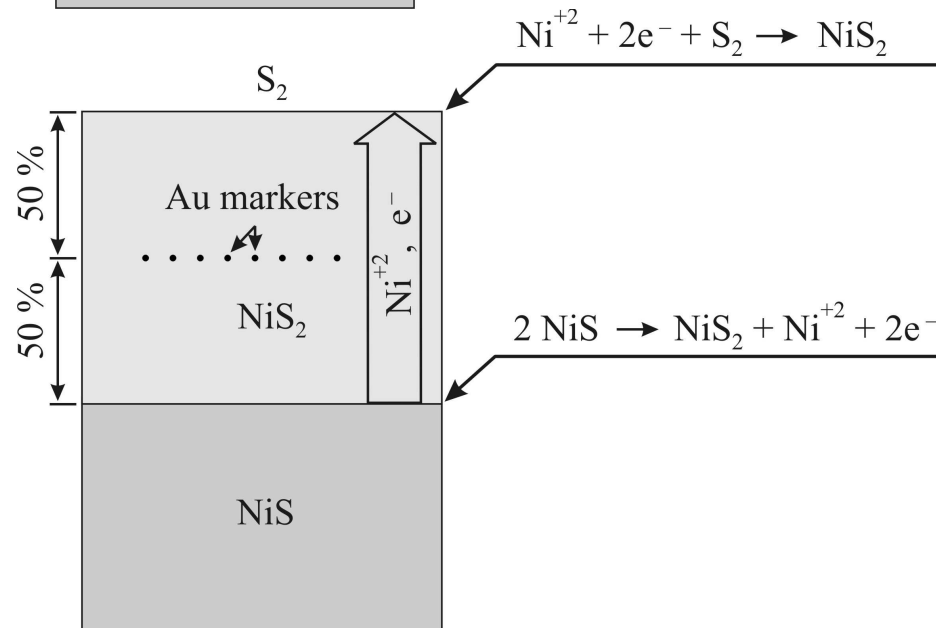
# Schemat położenia markerów w NiS<sub>2</sub> powstałym podczas siarkowania NiS



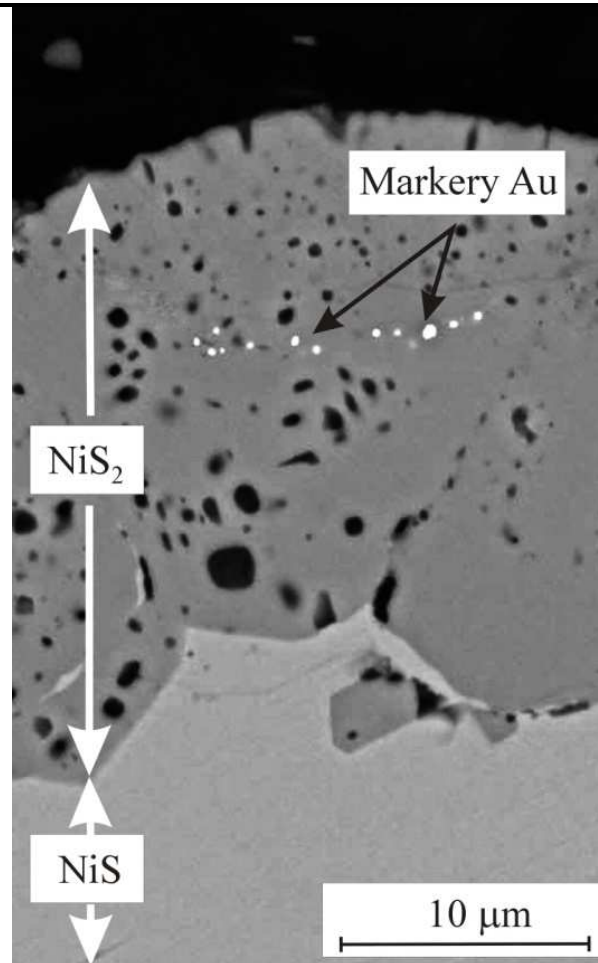
zdefektowana  
podsieć anionowa  
NiS<sub>2</sub>



zdefektowana  
podsieć kationowa  
NiS<sub>2</sub>

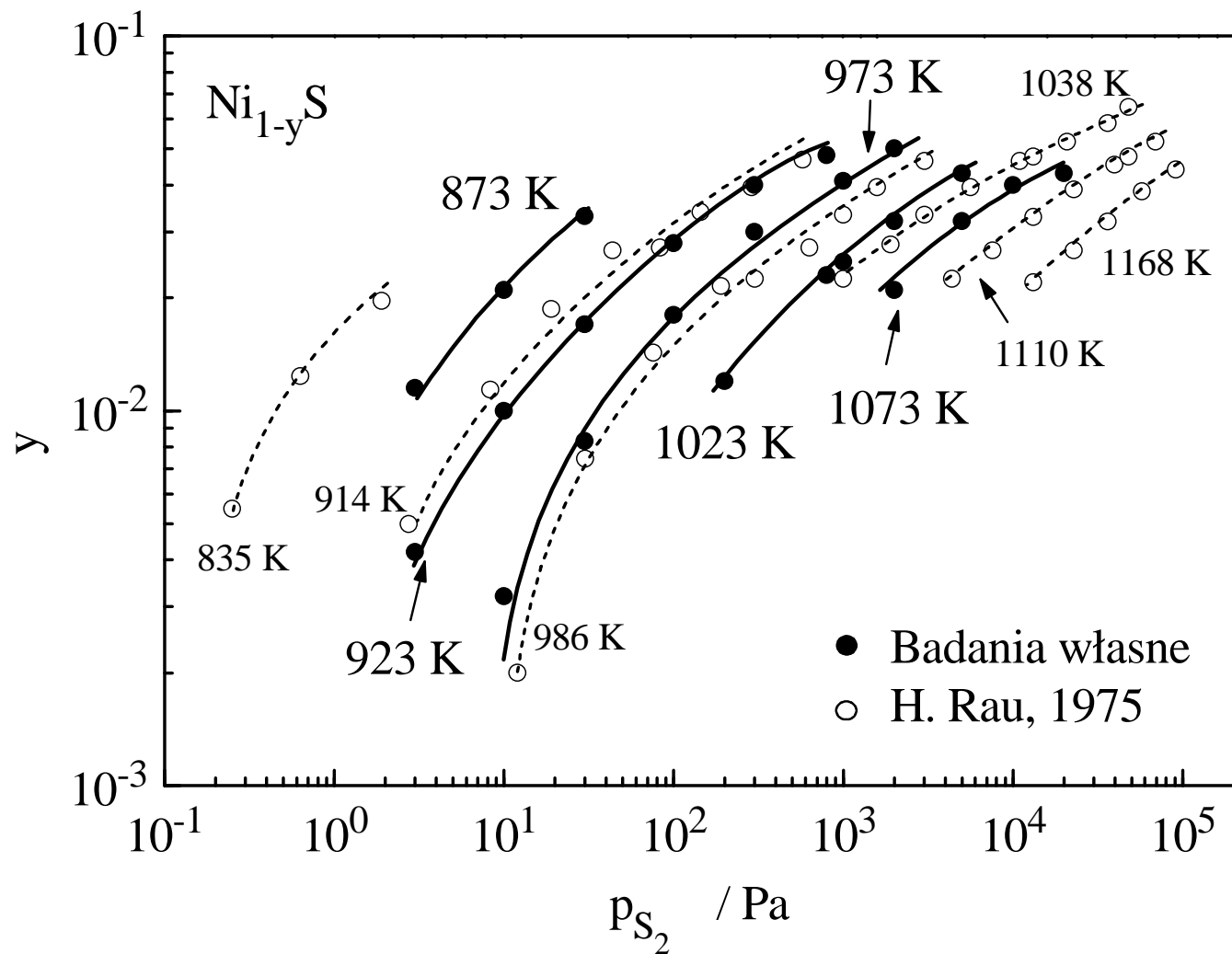


# Przekrój zgorzeliny $\text{NiS}_2$ powstałej podczas siarkowania $\text{NiS}$ z zaznaczonym położeniem markerów



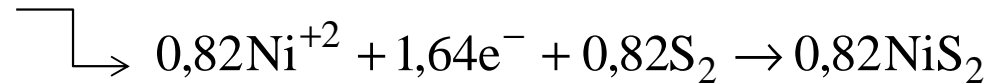
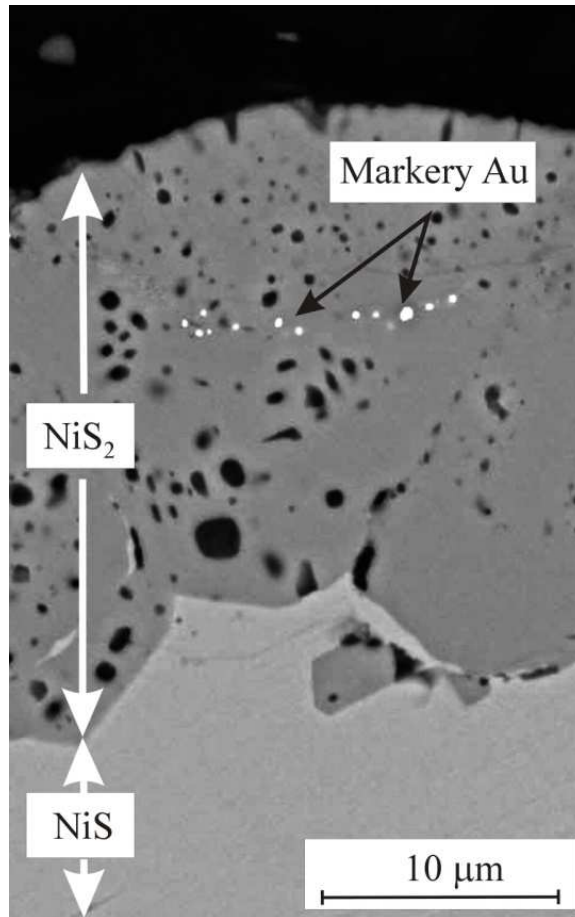
Stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku  $\text{NiS}_2$  wynosi około 0,82

# Zależność odstępstwa od stechiometrii w $\text{Ni}_{1-y}\text{S}$ od ciśnienia par siarki



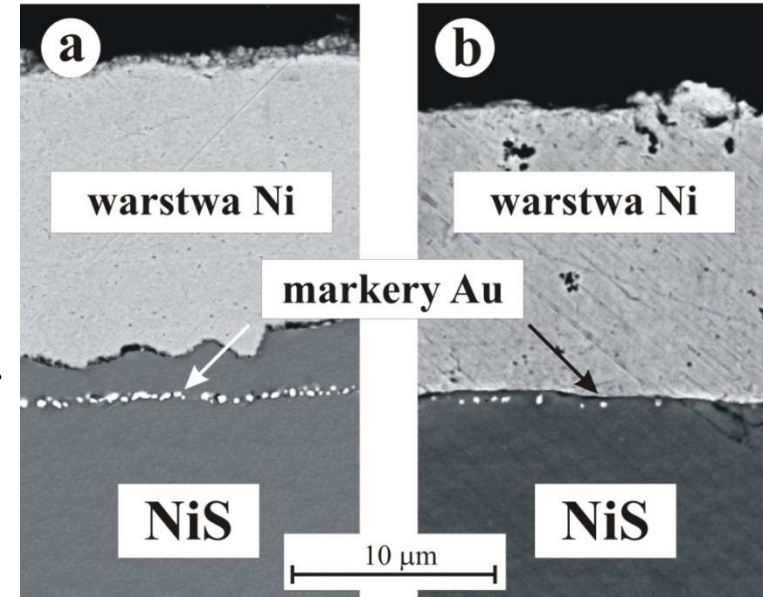
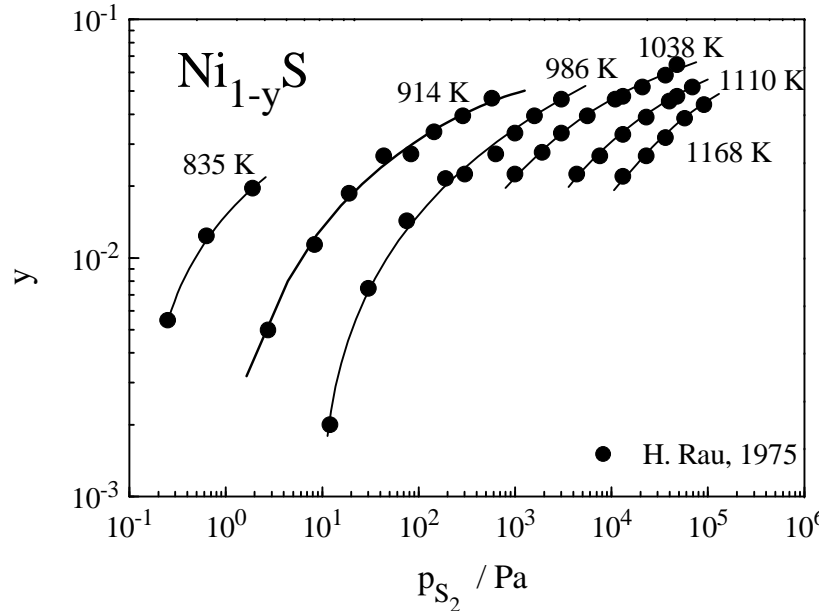
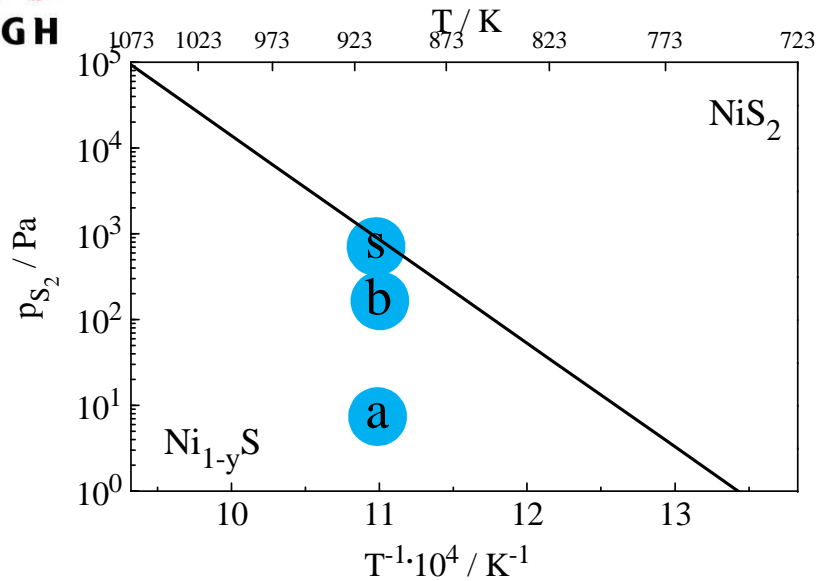
$y_{\text{max}}$  w  $\text{Ni}_{1-y}\text{S} \approx 0,09$

# Przekrój zgorzeliny $\text{NiS}_2$ powstałej podczas siarkowania $\text{NiS}$ z zaznaczonym położeniem markerów



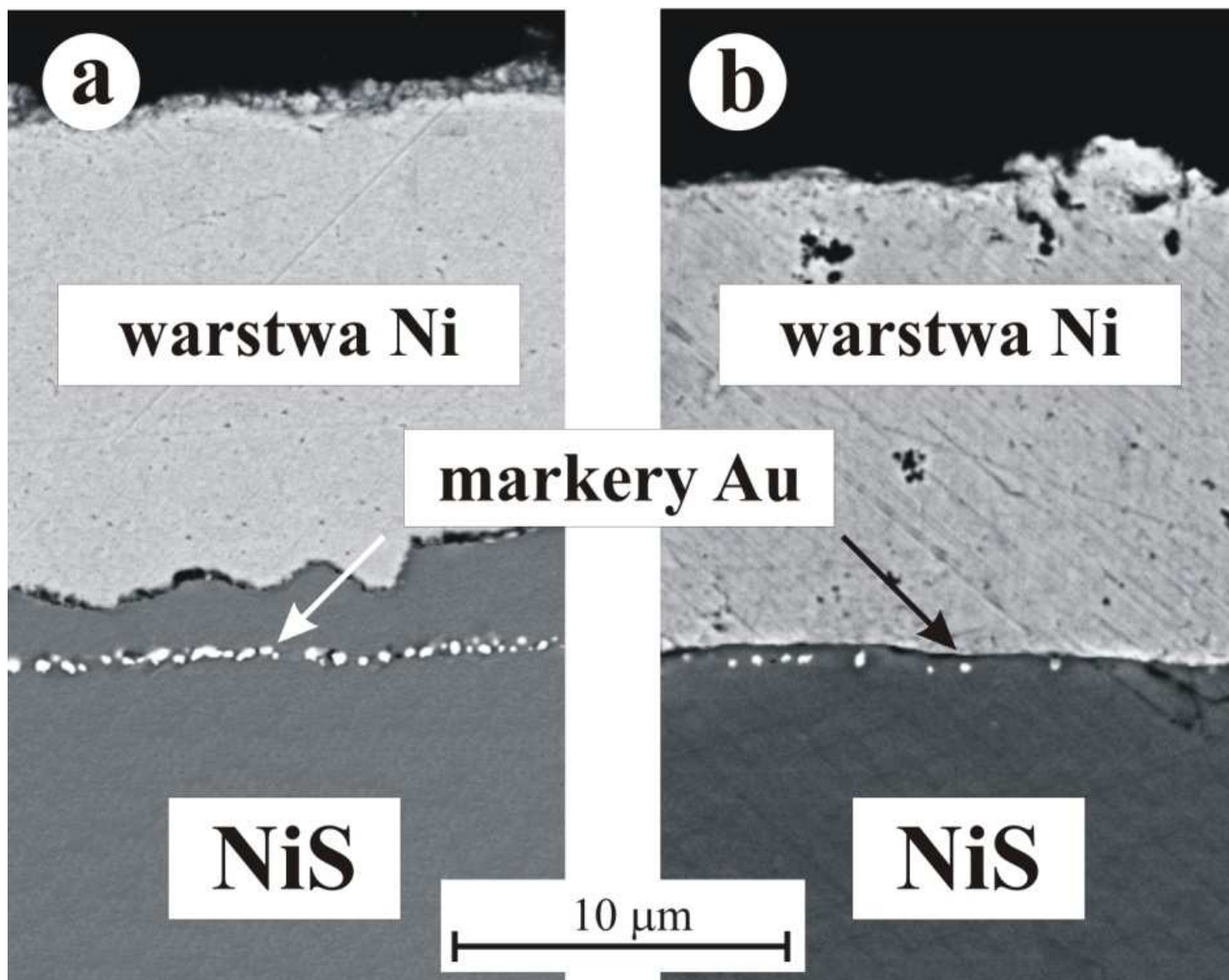
Eksperymentalnie wyznaczony stosunek grubości zewnętrznej do wewnętrznej części warstwy siarczku  $\text{NiS}_2$  wynoszący 0,82, pozostaje w zgodności z wartością teoretyczną, uzyskaną przy założeniu występowania odstępstwa od stechiometrii w  $\text{Ni}_{1-y}\text{S}$  na poziomie 0,91

# Wpływ parametrów homogenizacji NiS na położenie markerów w początkowym etapie powstawania NiS<sub>2</sub>

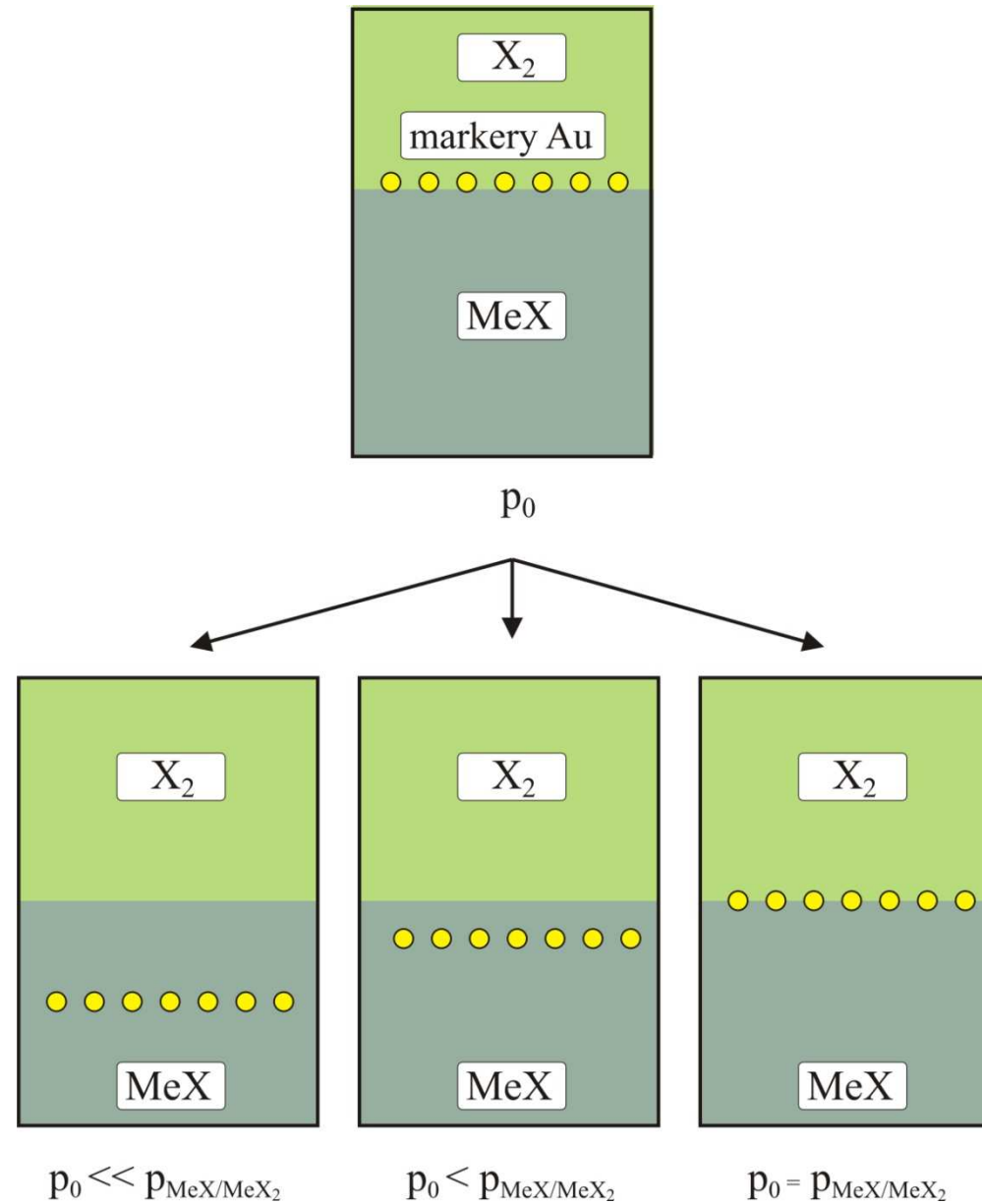


- a** homogenizacja: 873 K, 10 Pa, 24 h
- b** homogenizacja: 873 K, 200 Pa, 24 h
- s** siarkowanie: 873 K, 1000 Pa, 5 min

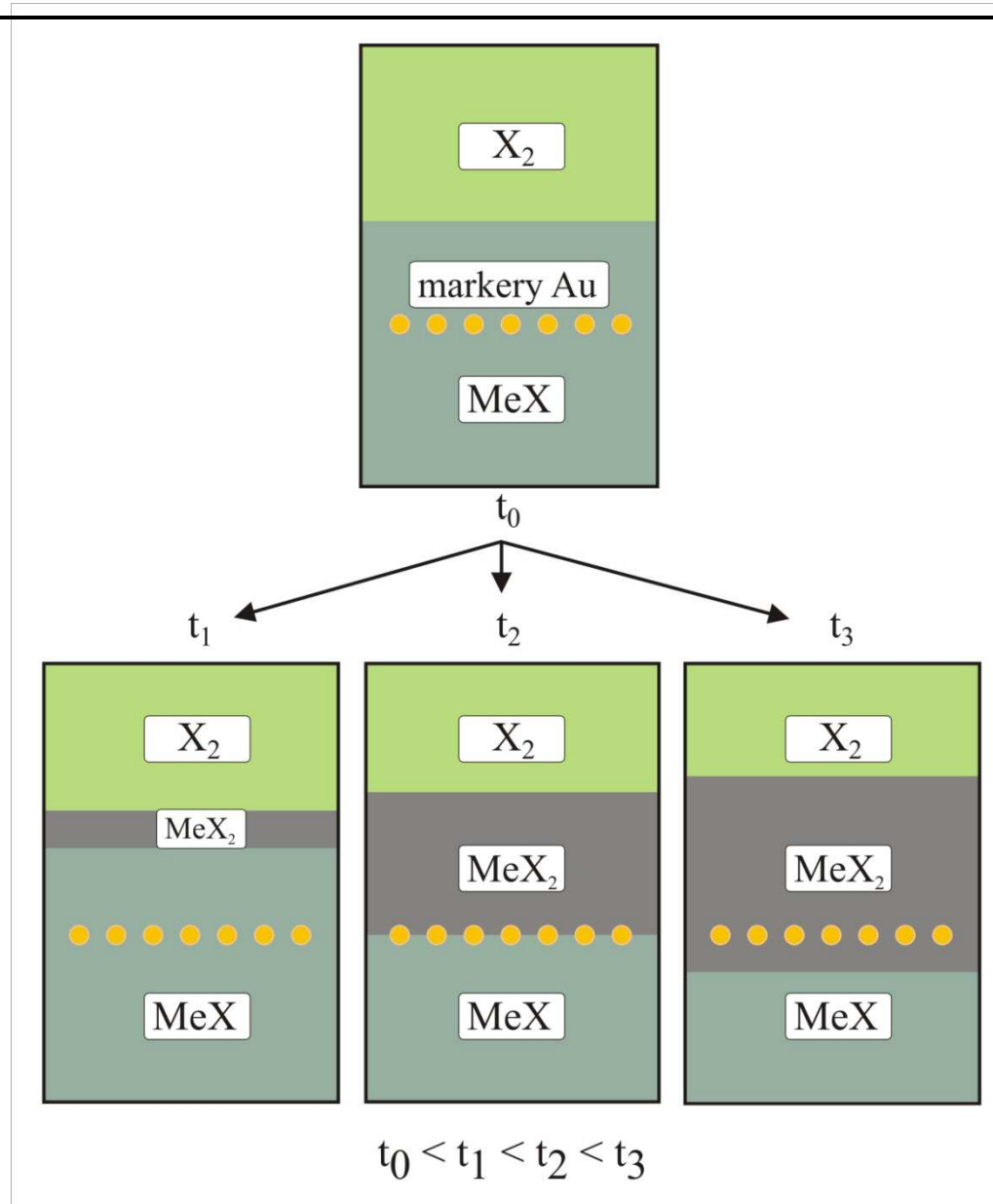
## Położenie markerów po procesie homogenizacji NiS



# Wpływ parametrów homogenizacji MeX na położenie markerów w początkowym etapie powstawania MeX<sub>2</sub>

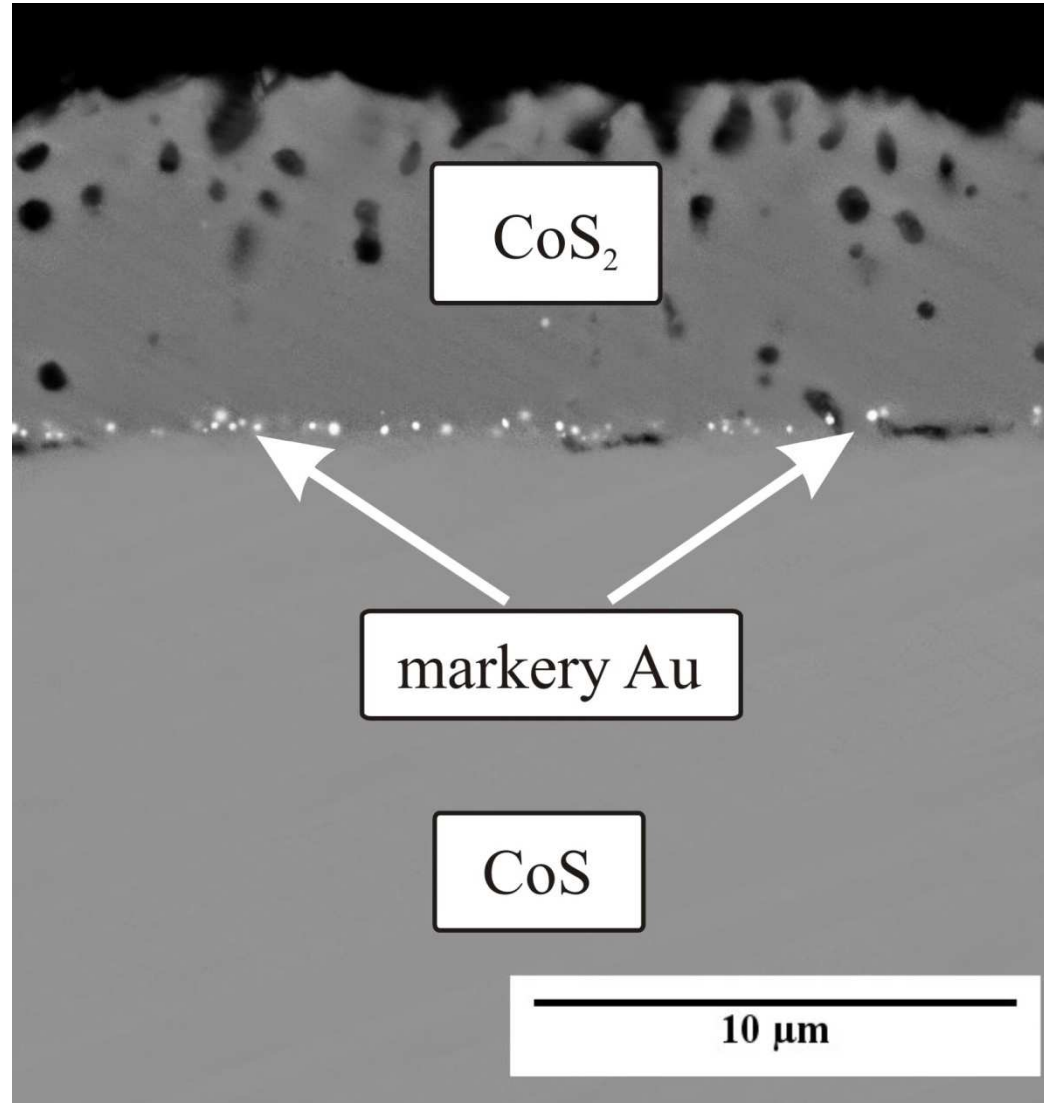


# Położenia markerów po procesie homogenizacji MeX przy ciśnieniu utleniacza niższym od prężności dysocjacyjnej MeX<sub>2</sub>

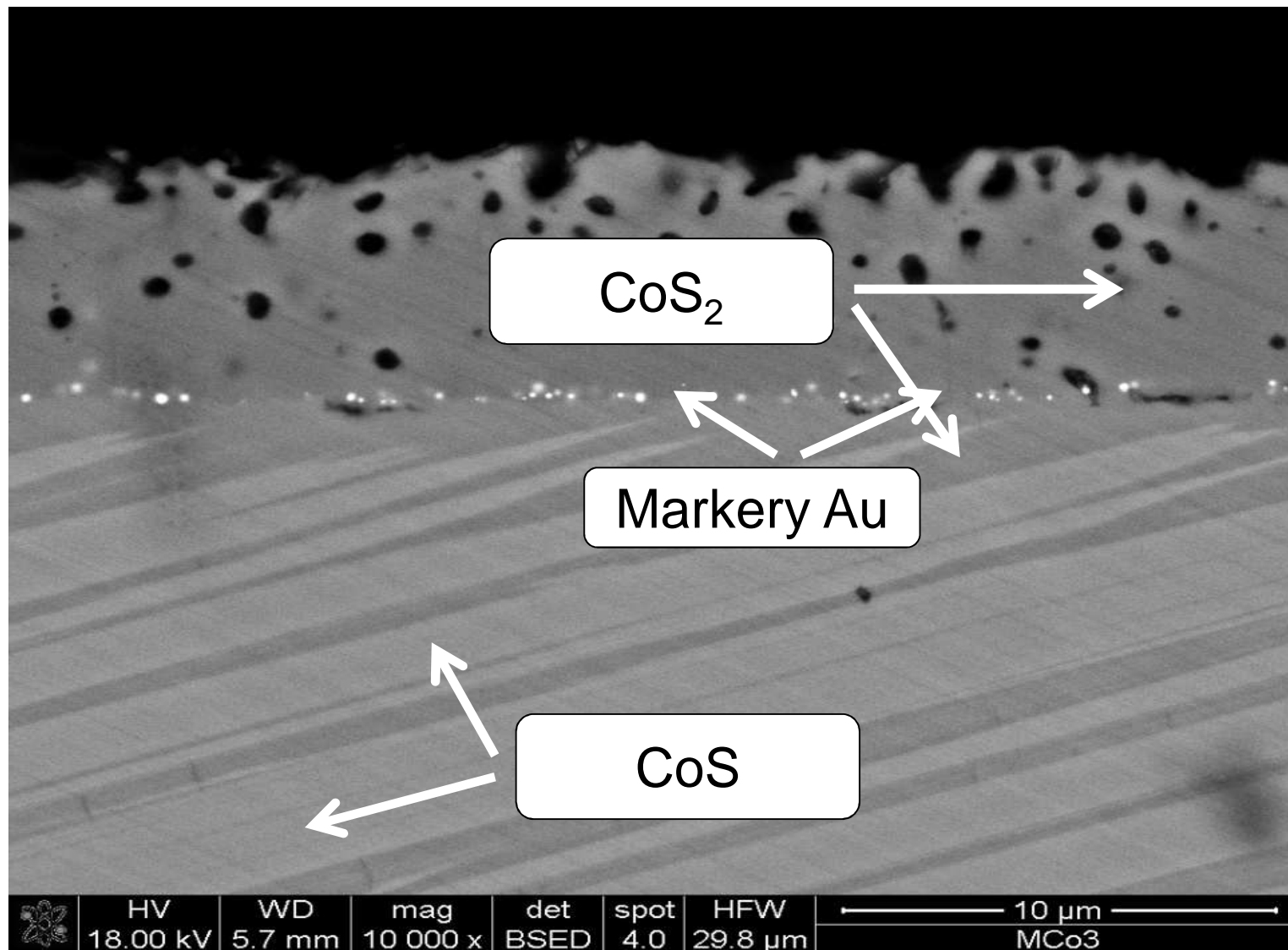




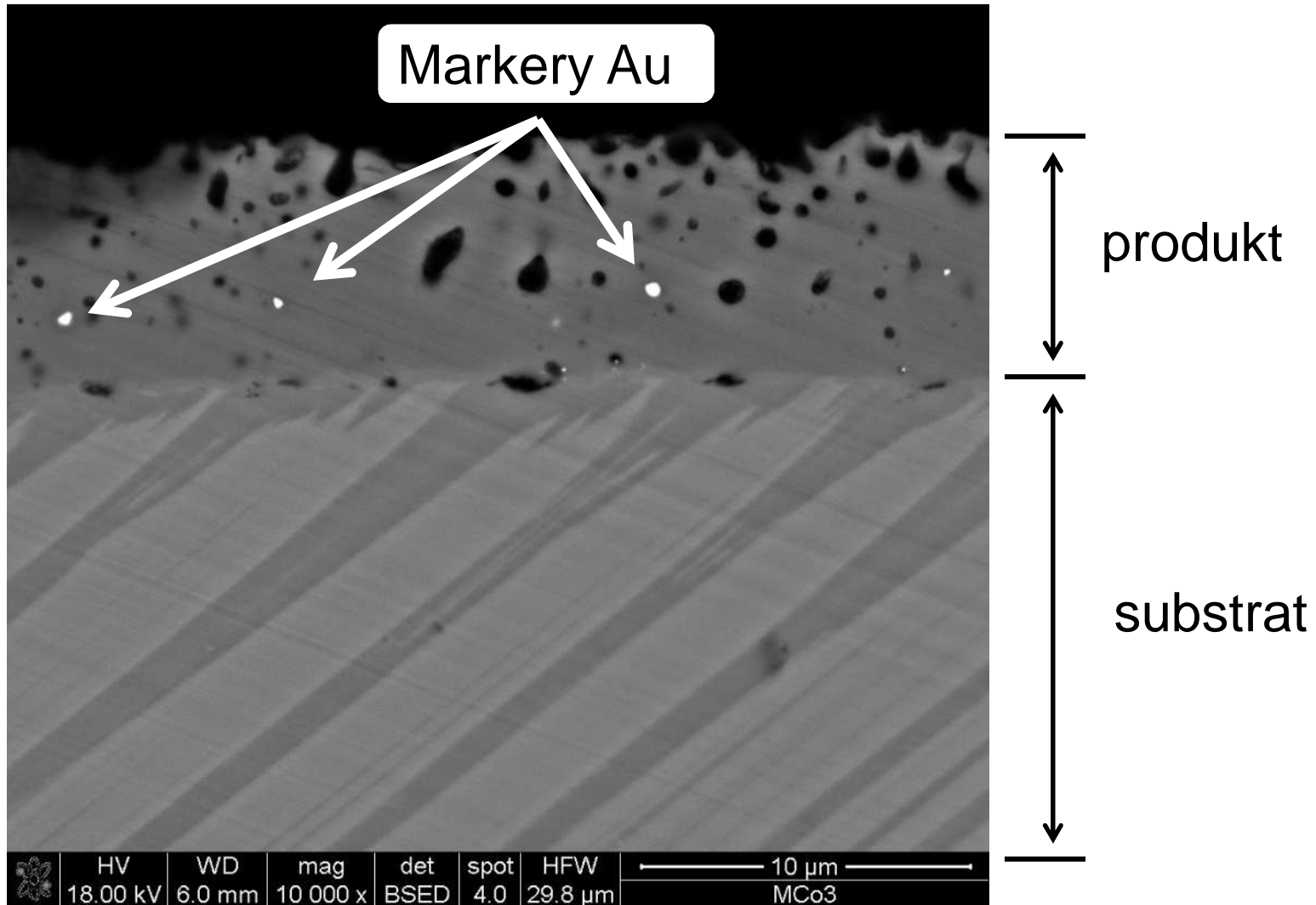
# Położenie markerów po procesie siarkowania CoS do CoS<sub>2</sub> (SEI)



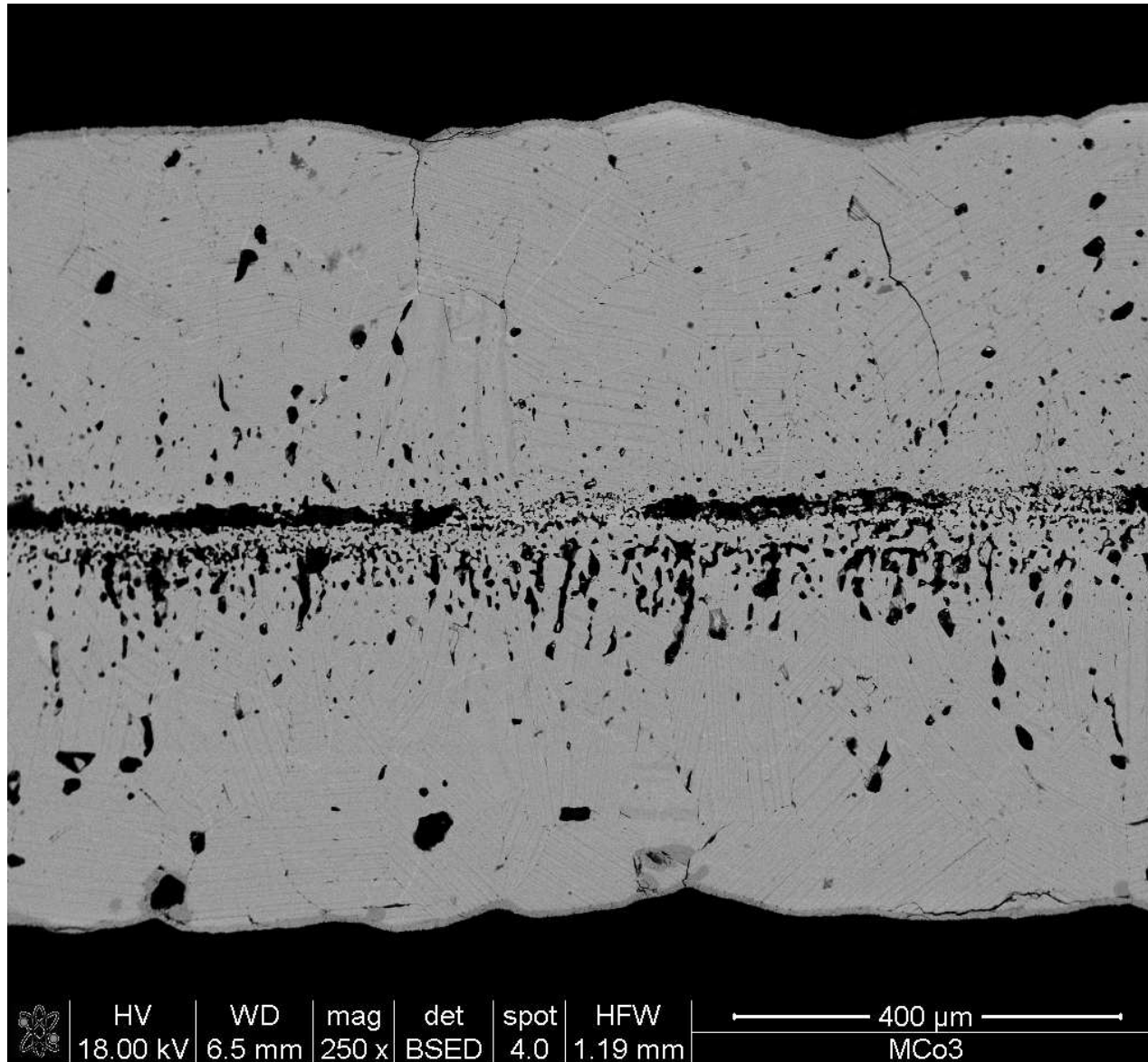
# Położenie markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS<sub>2</sub> (BSE)



# Położenie markerów w początkowym etapie powstawania $\text{CoS}_2$ na powierzchni siarczku $\text{CoS}$ homogenizowanym przy ciśnieniu dysocjacyjnym $\text{CoS}_2$

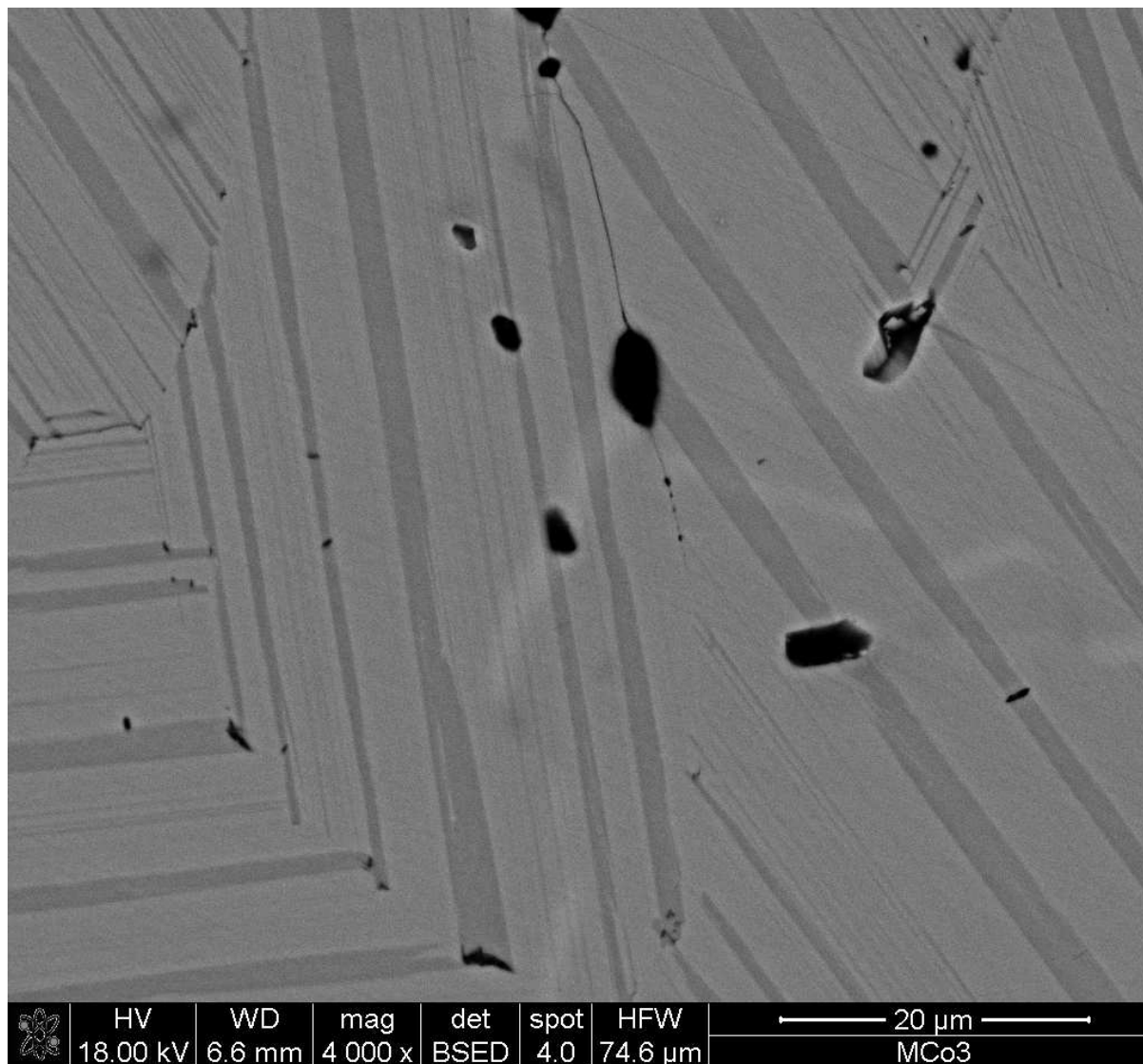


# Przekrój próbki CoS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się $\text{CoS}_2$

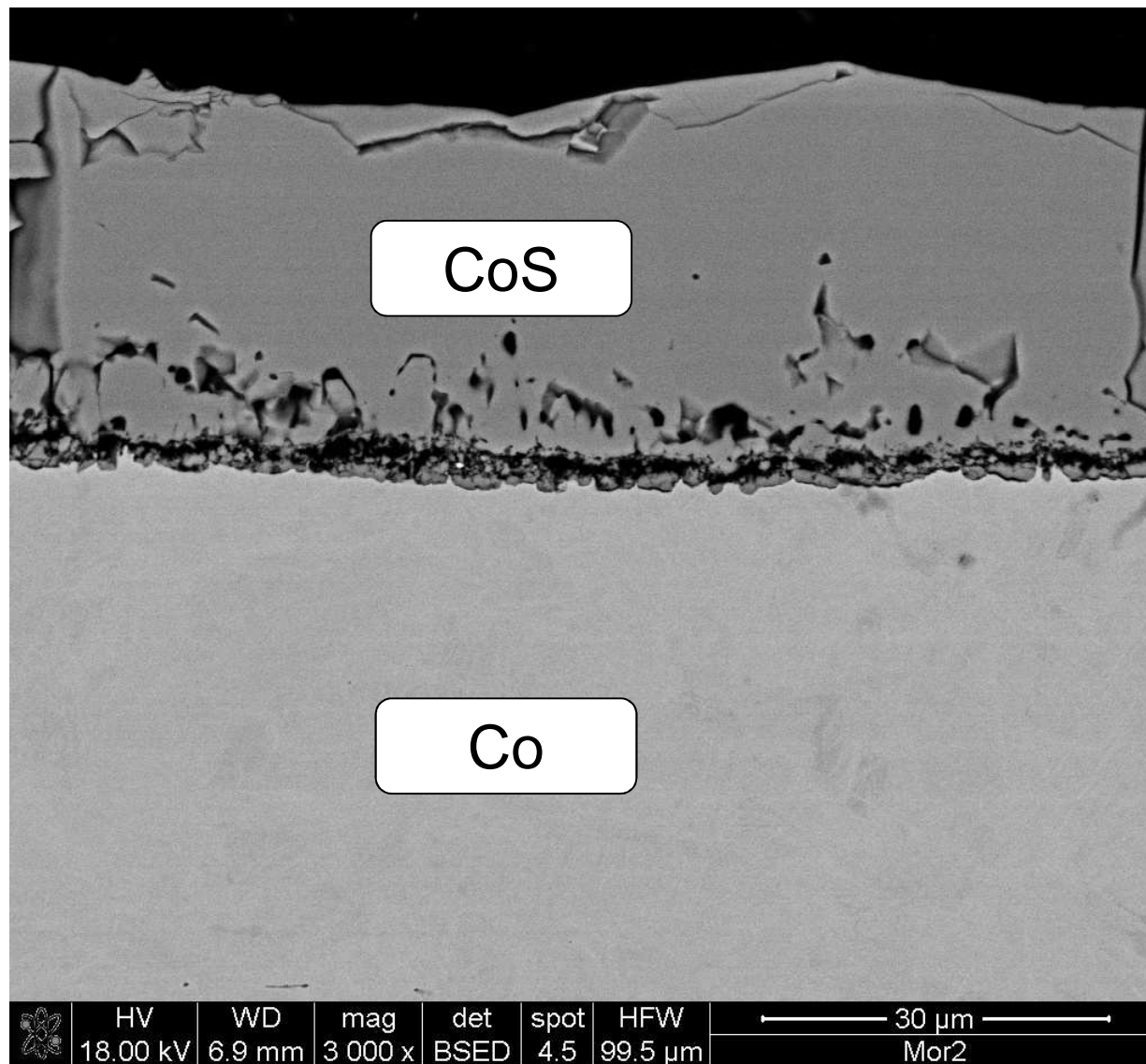




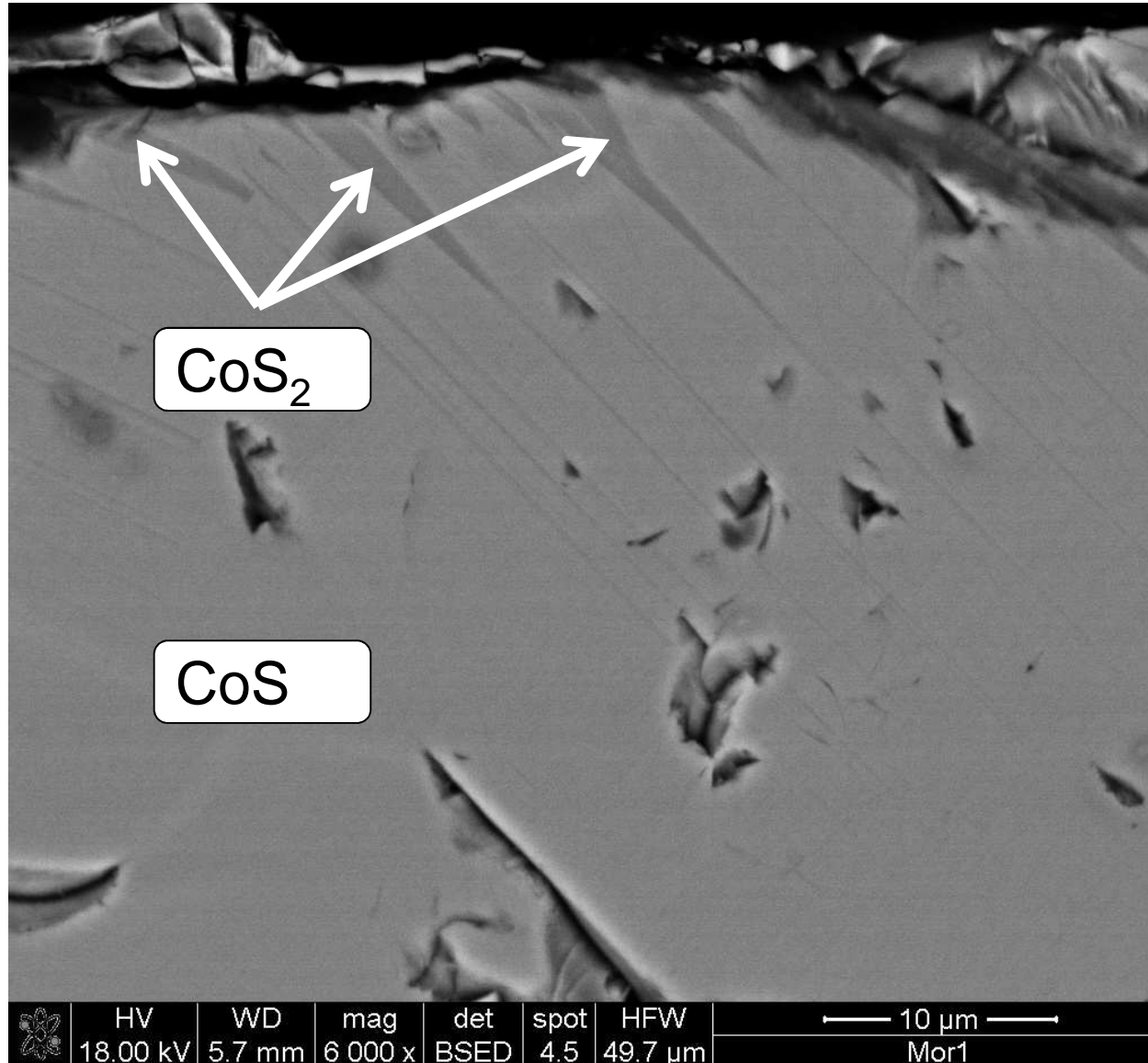
# Wnętrze próbki CoS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się $\text{CoS}_2$



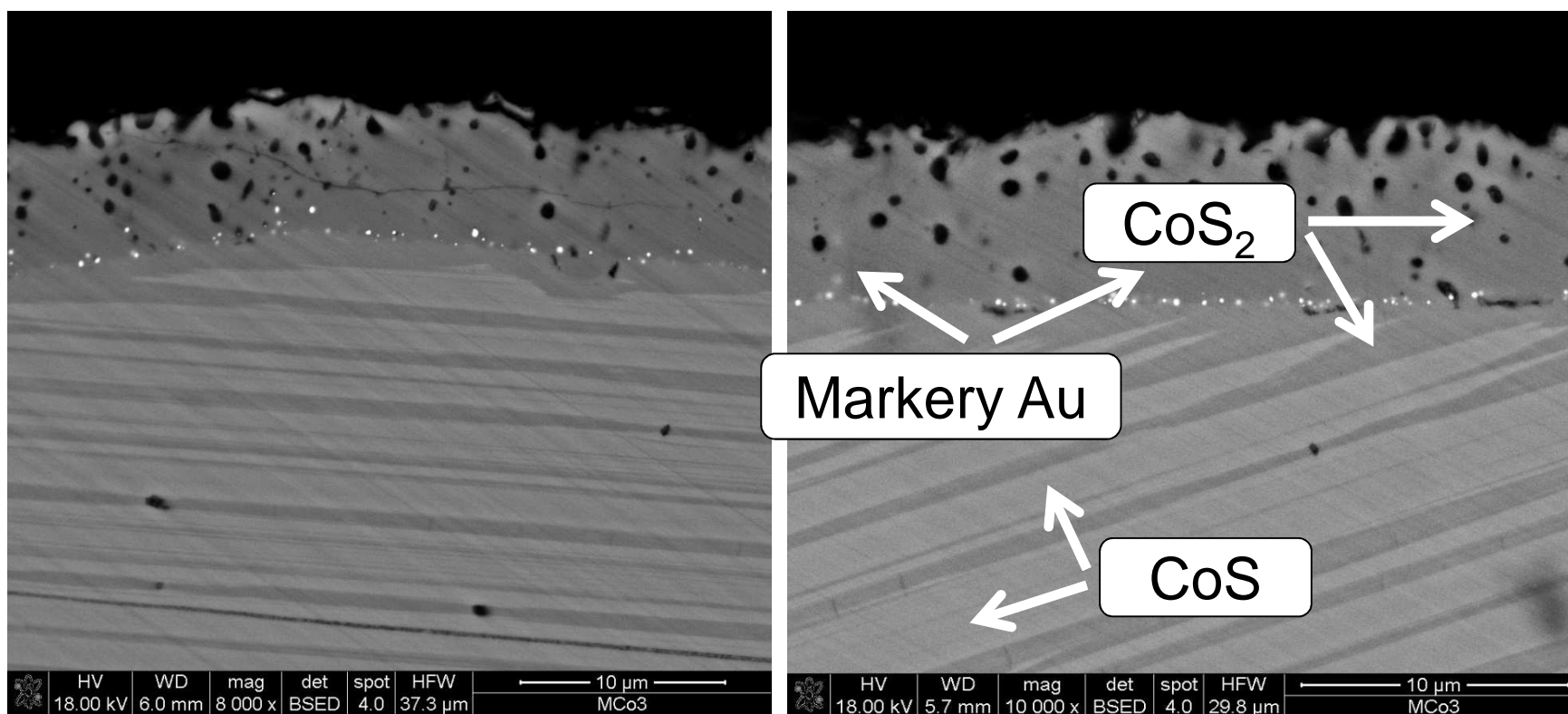
# Przekrój próbki Co pokrytej siarczkiem CoS



# Początkowy etap powstawania $\text{CoS}_2$ w obrębie siarczku $\text{CoS}$

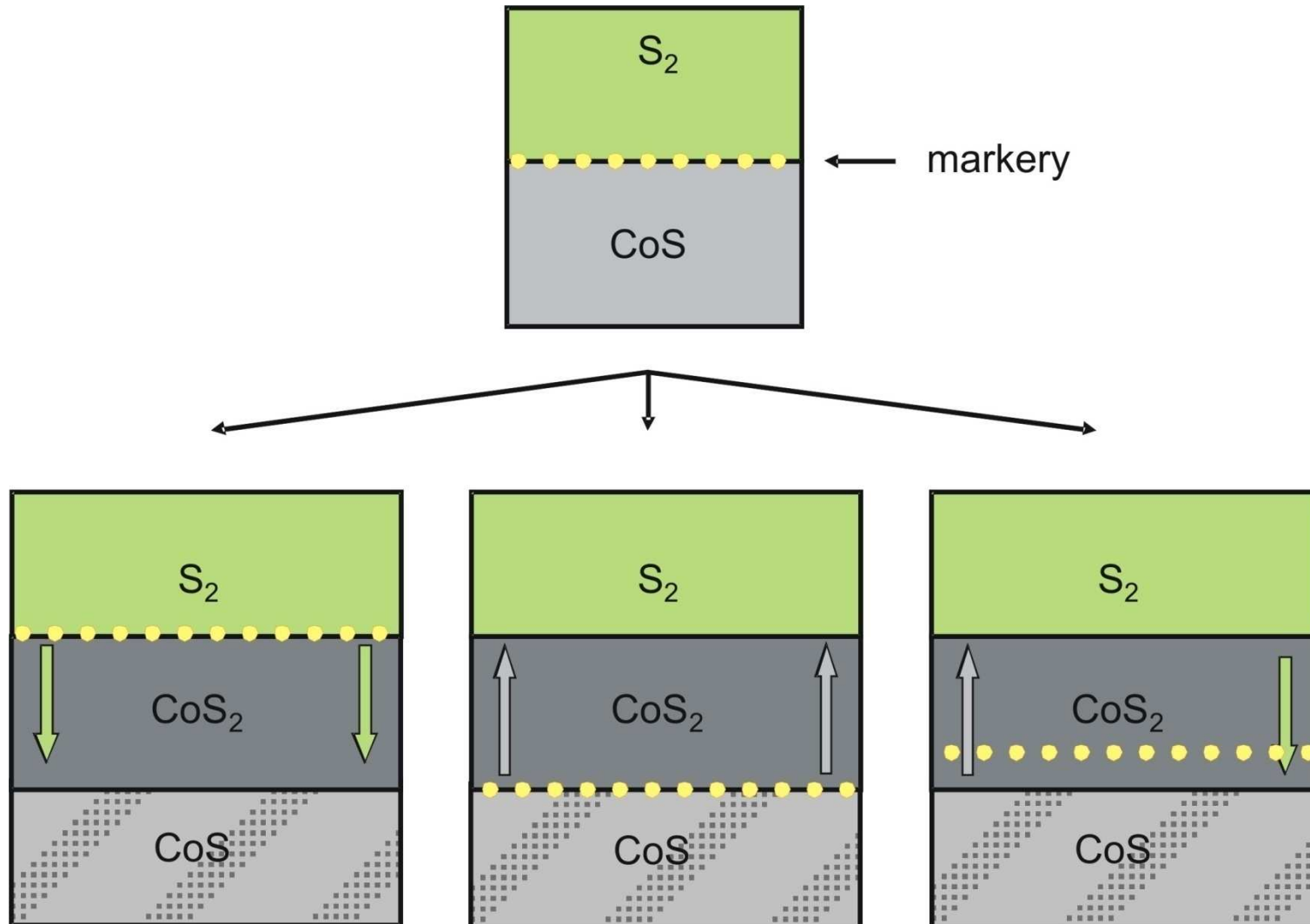


# Położenie markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS<sub>2</sub>

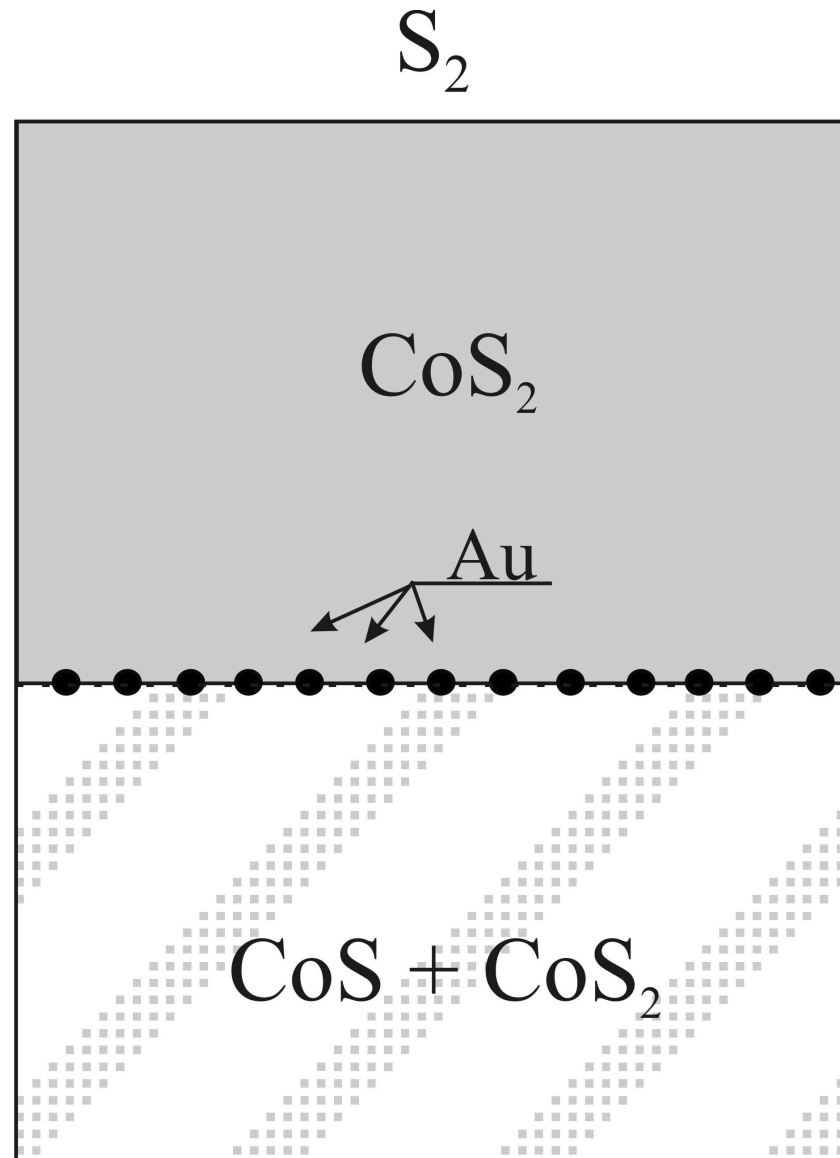




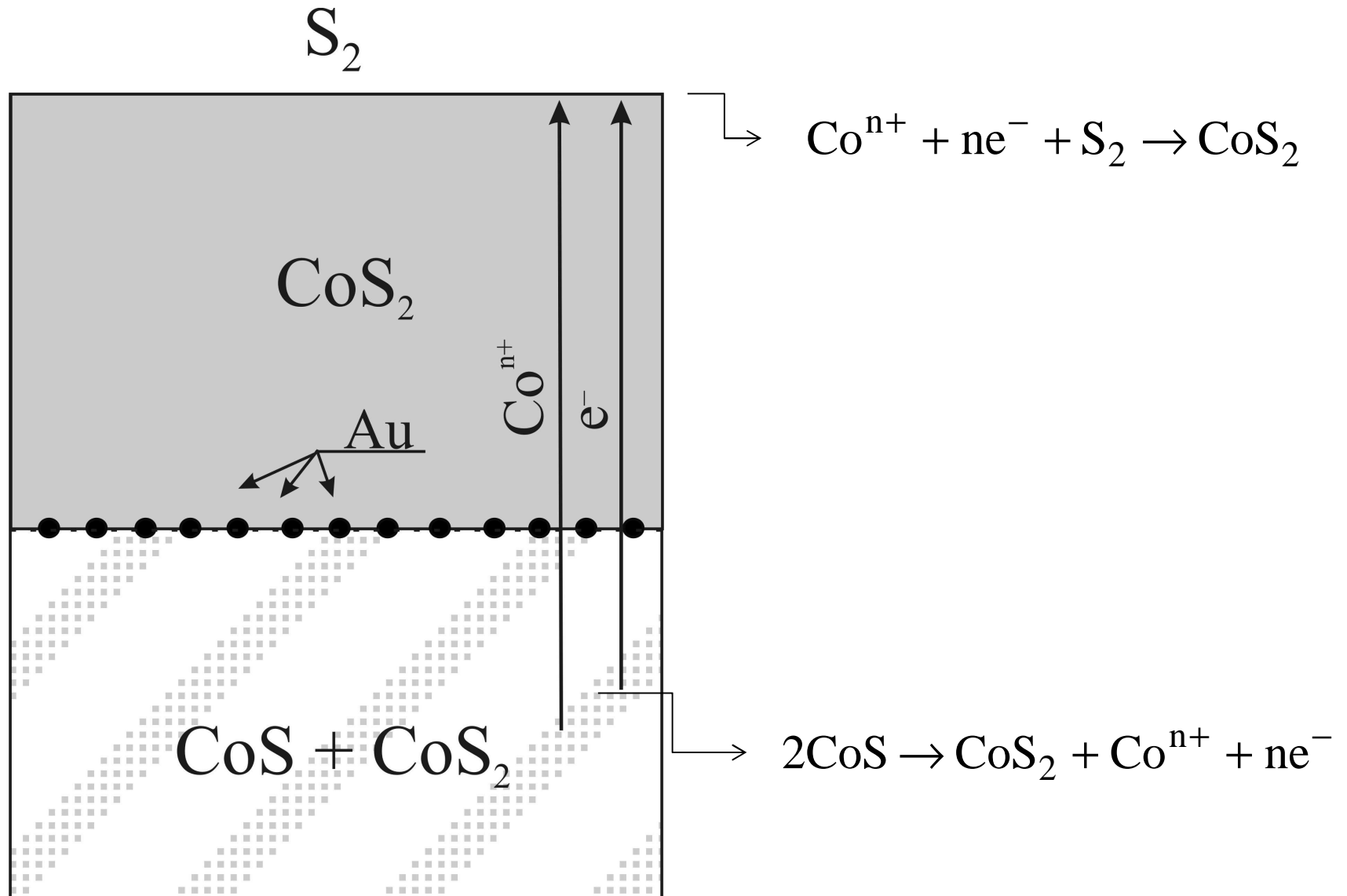
# Możliwe położenia markerów w układzie $\text{CoS-CoS}_2$ w zależności od dominującego kierunku dyfuzji reagentów



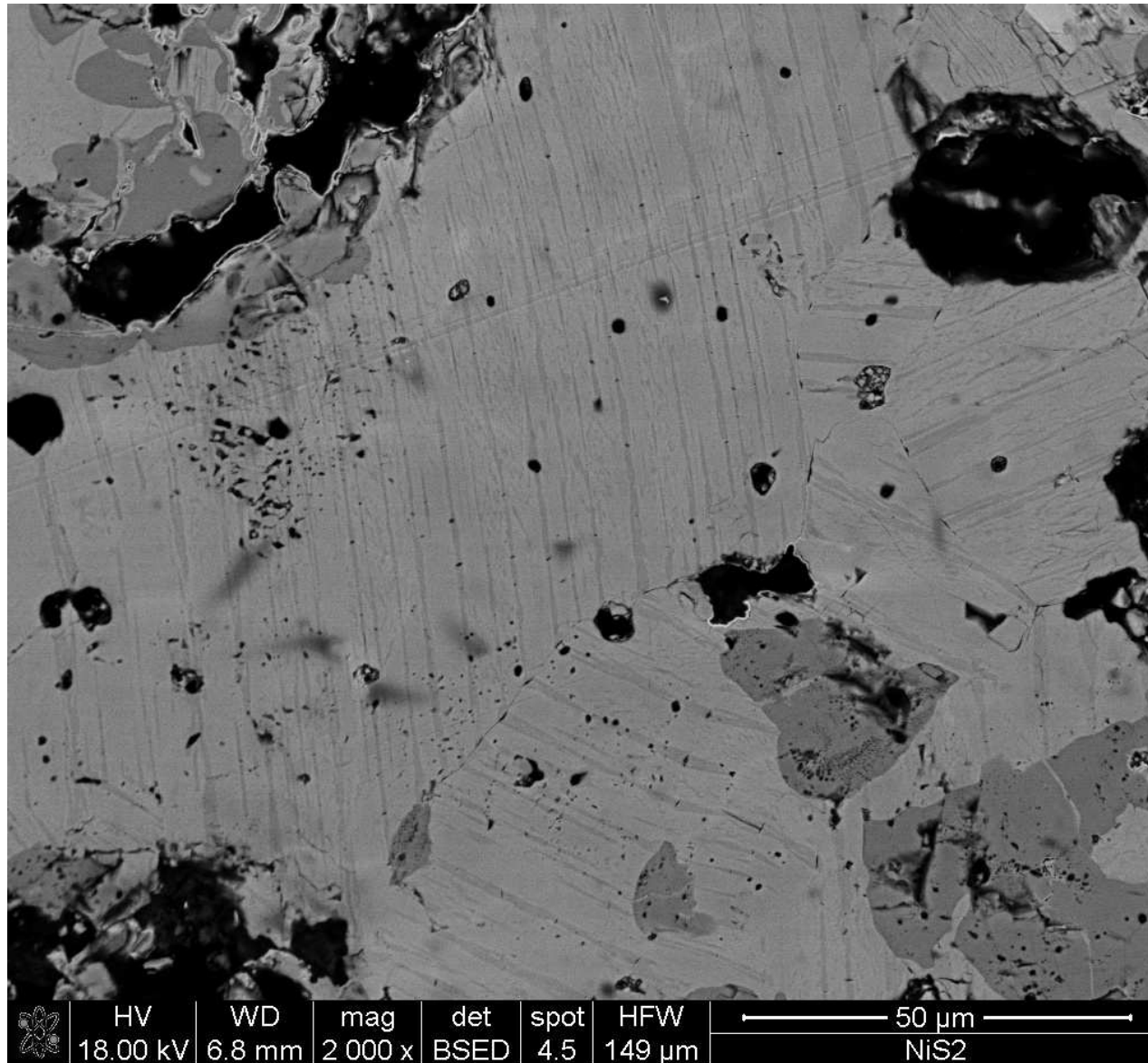
# Schemat położenia markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS<sub>2</sub>



# Schemat położenia markerów w próbce CoS siarkowanej do CoS<sub>2</sub>

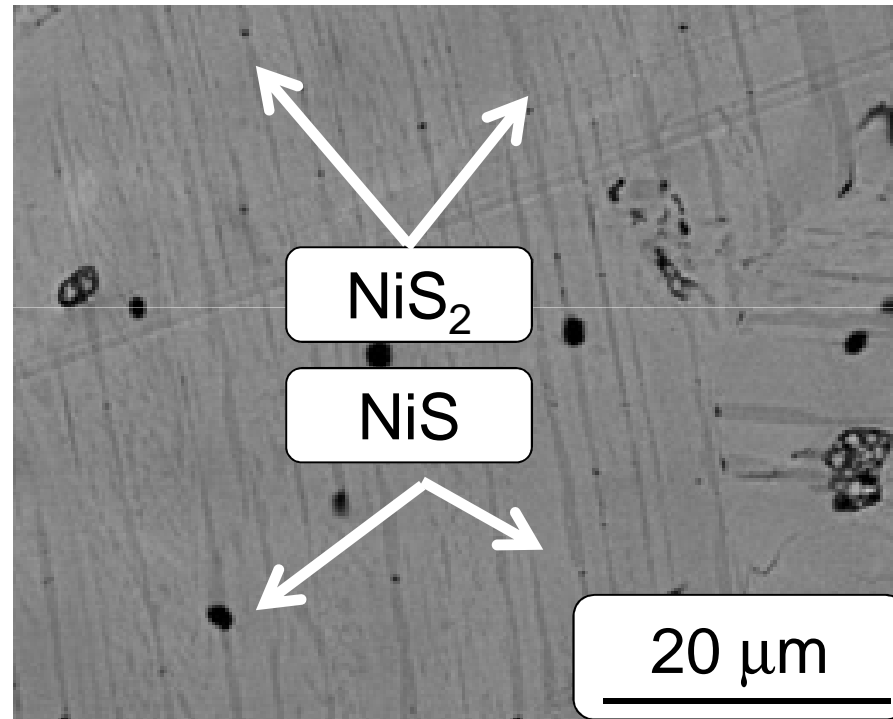


# Wnętrze próbki NiS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się NiS<sub>2</sub>

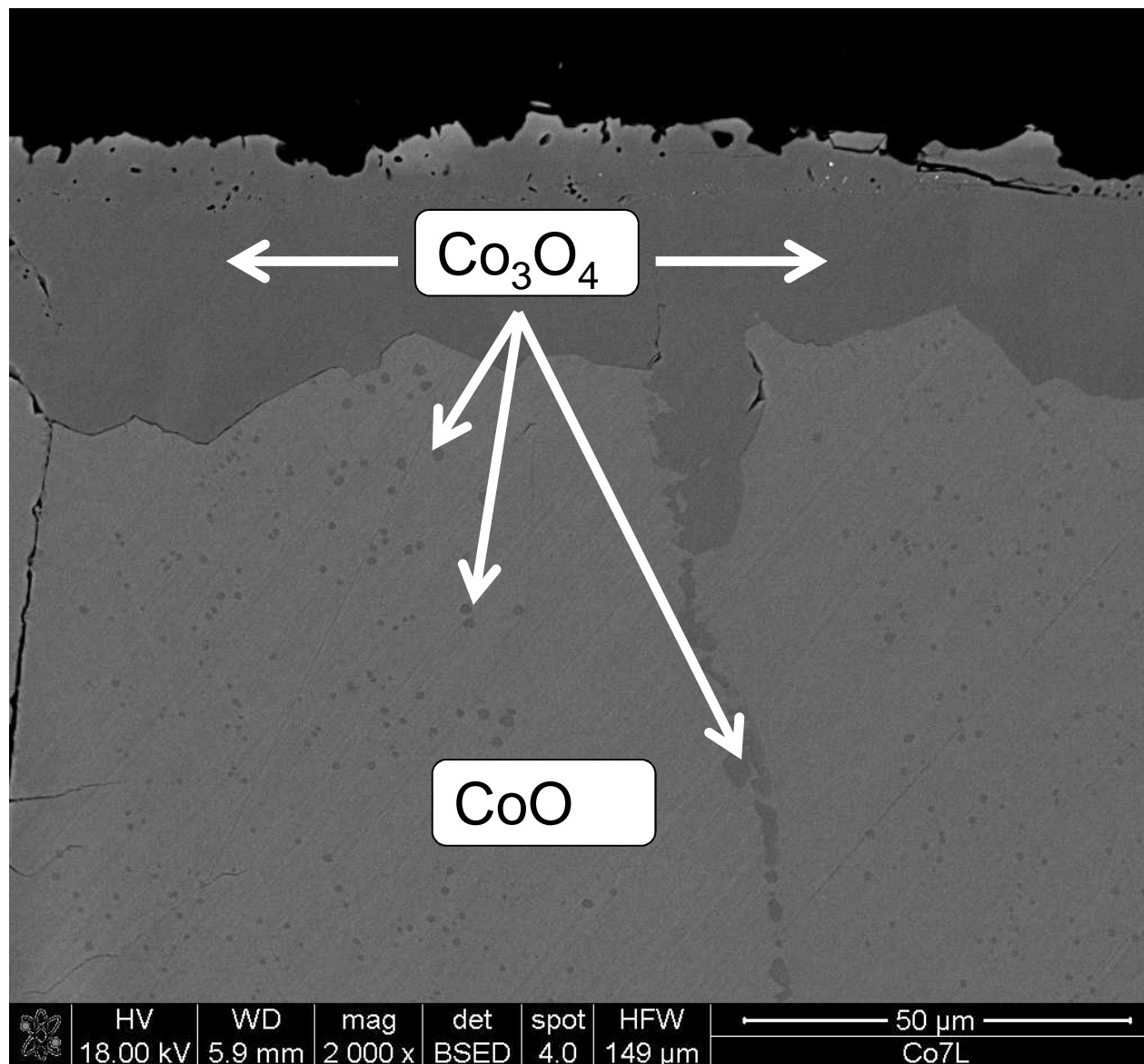


# Wnętrze próbki NiS siarkowanej przy ciśnieniu par siarki umożliwiającym tworzenie się NiS<sub>2</sub>

---



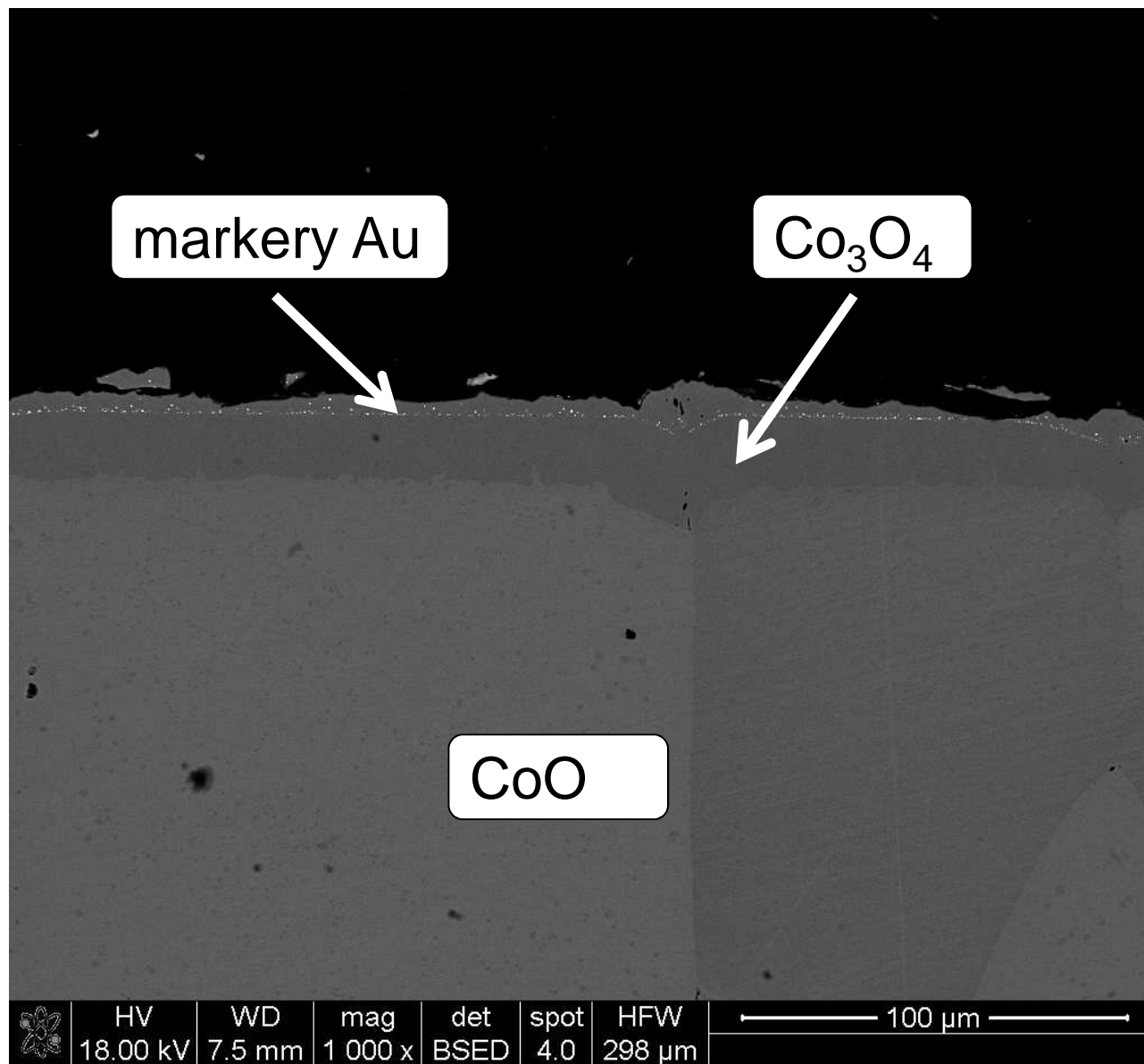
# Przekrój próbki CoO pokrytej tlenkiem $\text{Co}_3\text{O}_4$



# Położenie markerów w tlenku $\text{Co}_3\text{O}_4$ narastającym na $\text{CoO}$

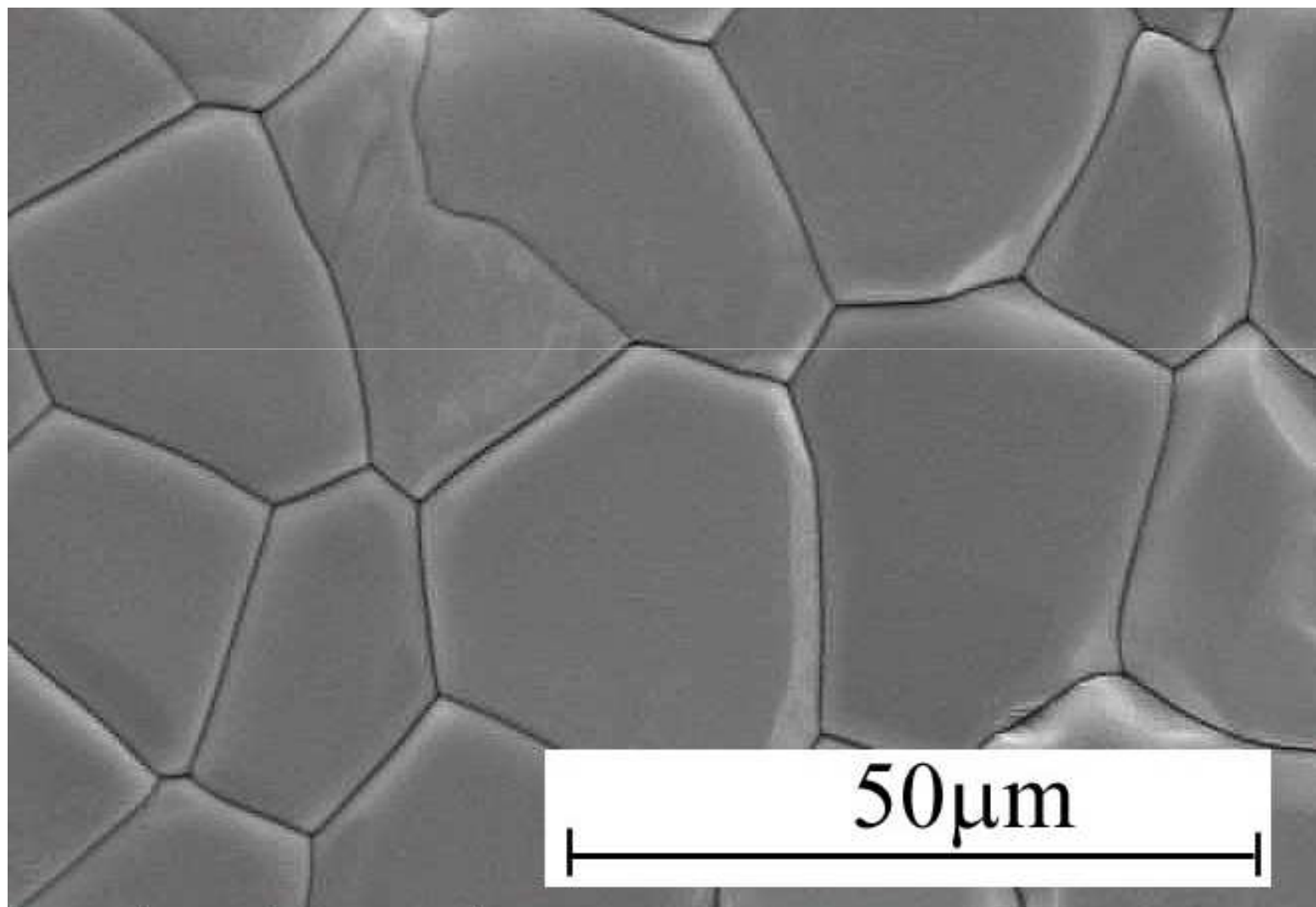


www.agh.edu.pl



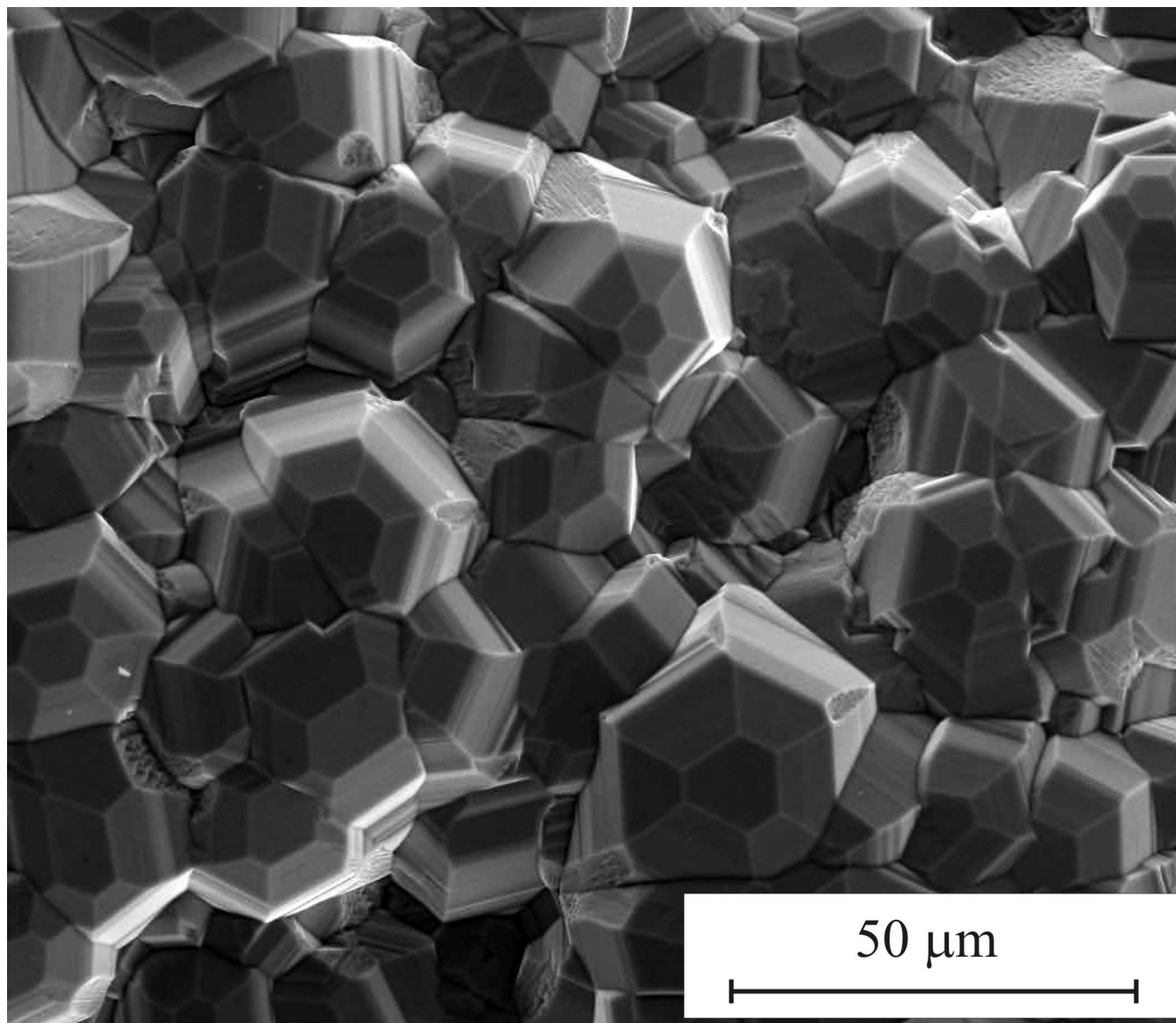


Powierzchnia CoO powstała w wyniku utleniania Co w temperaturze 900 C i przy ciśnieniu tlenu 1000 Pa

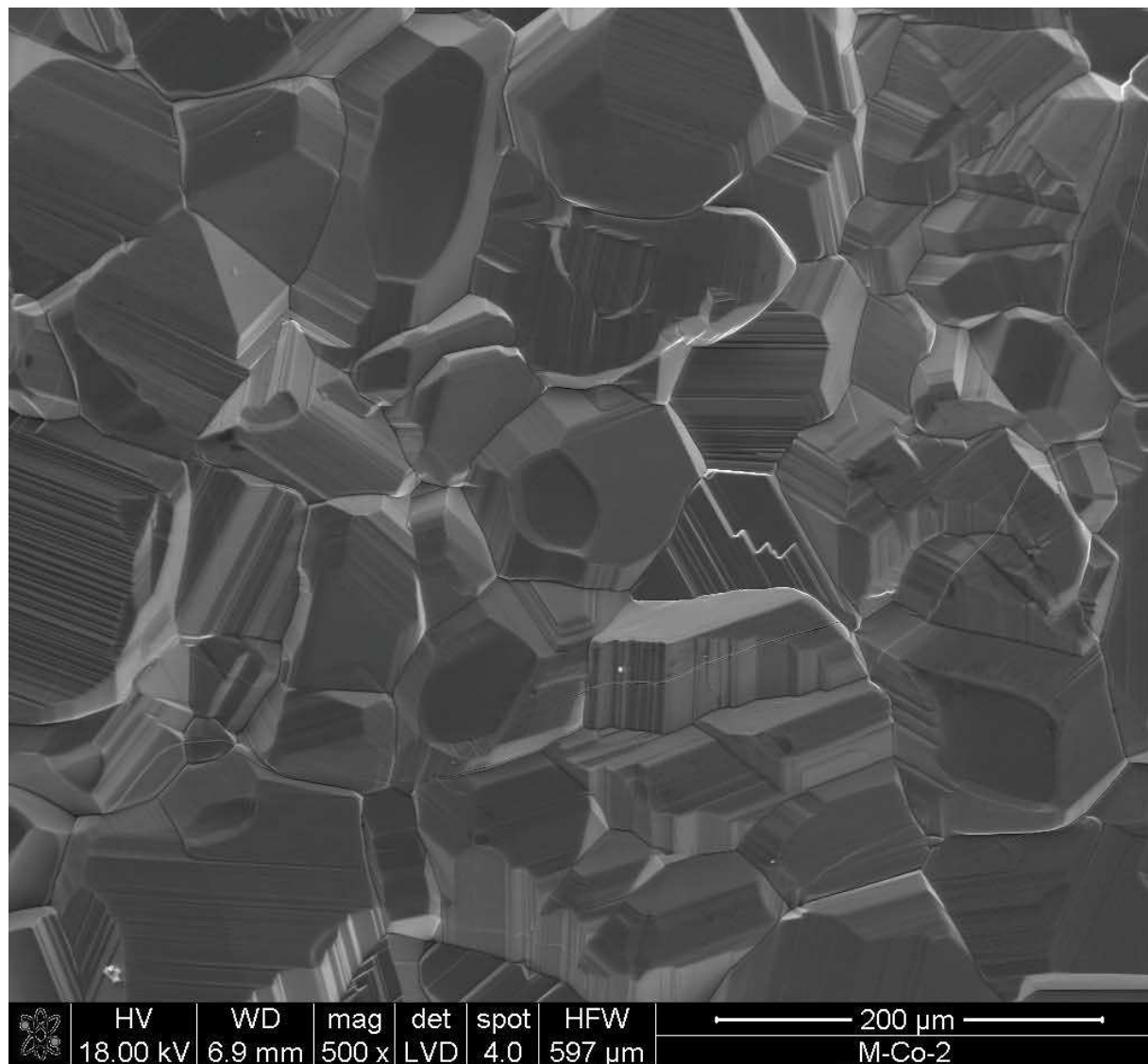




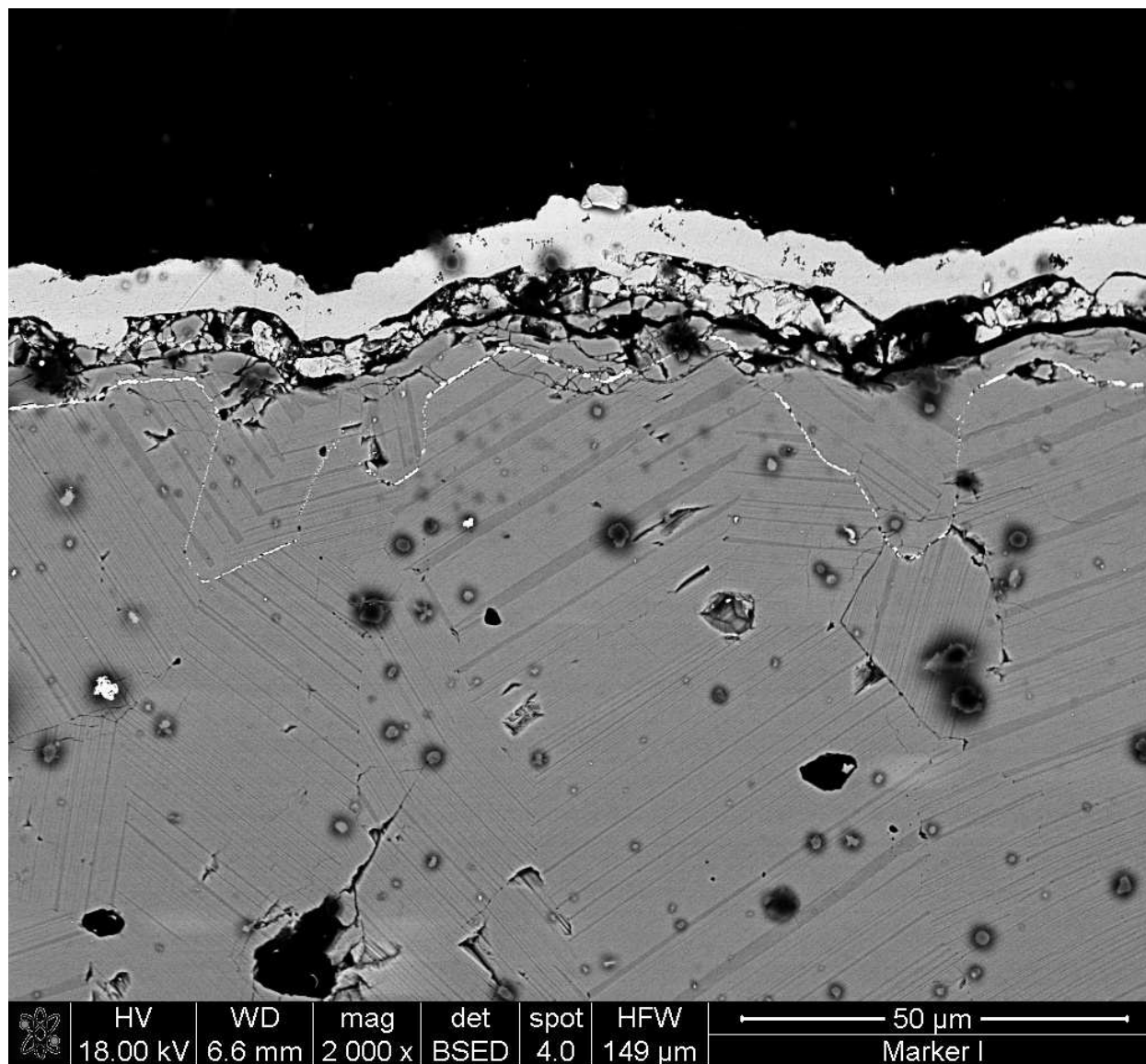
Powierzchnia NiS powstała w wyniku siarkowania Ni w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



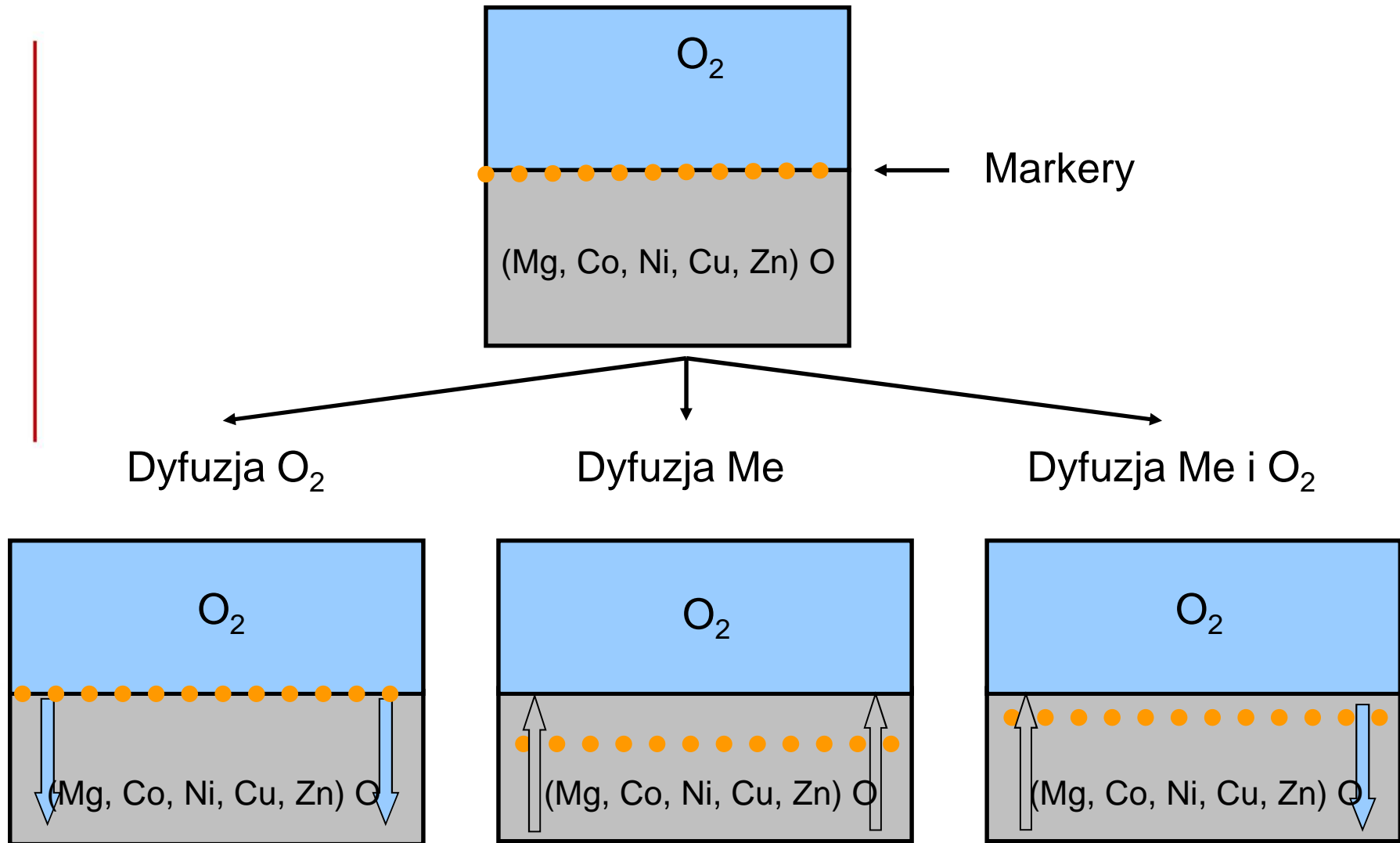
# Powierzchnia CoS powstała w wyniku siarkowania Co w temperaturze 700 C i przy ciśnieniu siarki 1000 Pa



# Położenie markerów na rozwiniętej powierzchni CoS

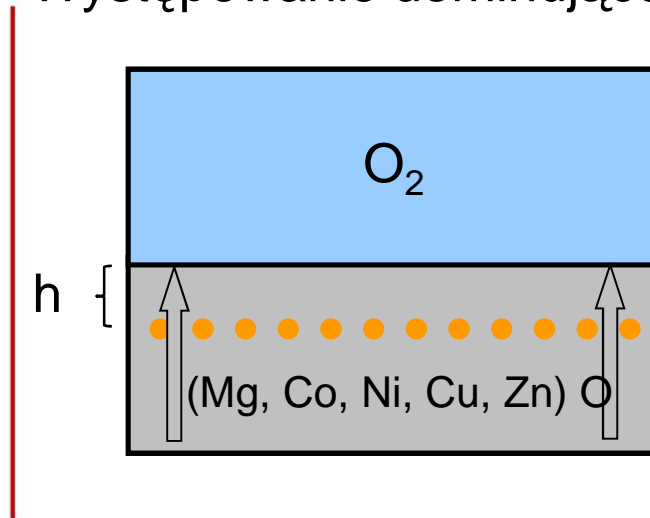


# Metoda markerów – utlenianie tlenku wysokoentropowego (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O

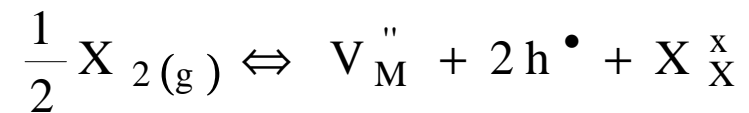
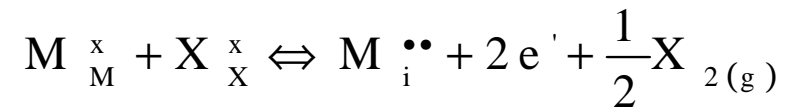


# Metoda markerów – utlenianie tlenku wysokoentropowego (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O

Występowanie dominującego zdefektowania w obrębie podsieci kationowej



miejsce zachodzenia reakcji:



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

gdzie:

$h$  – grubość tlenku utworzonego nad warstwą markerów

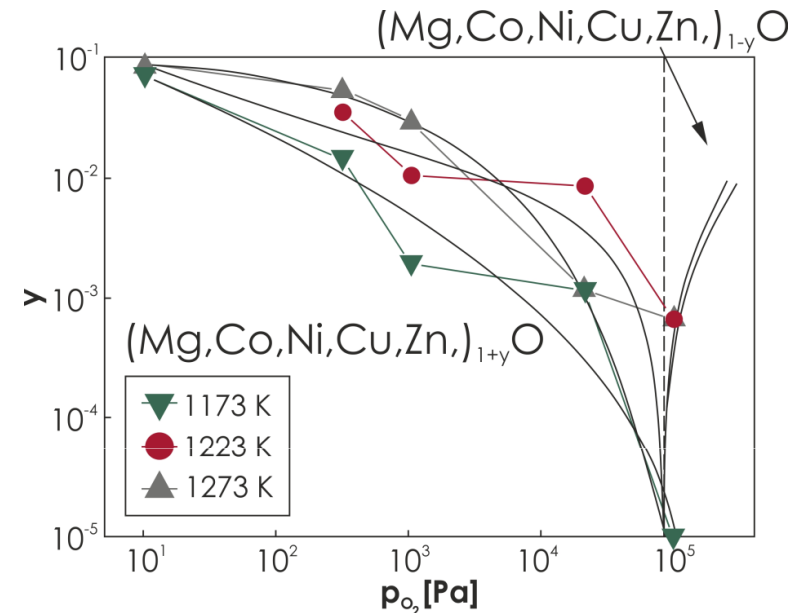
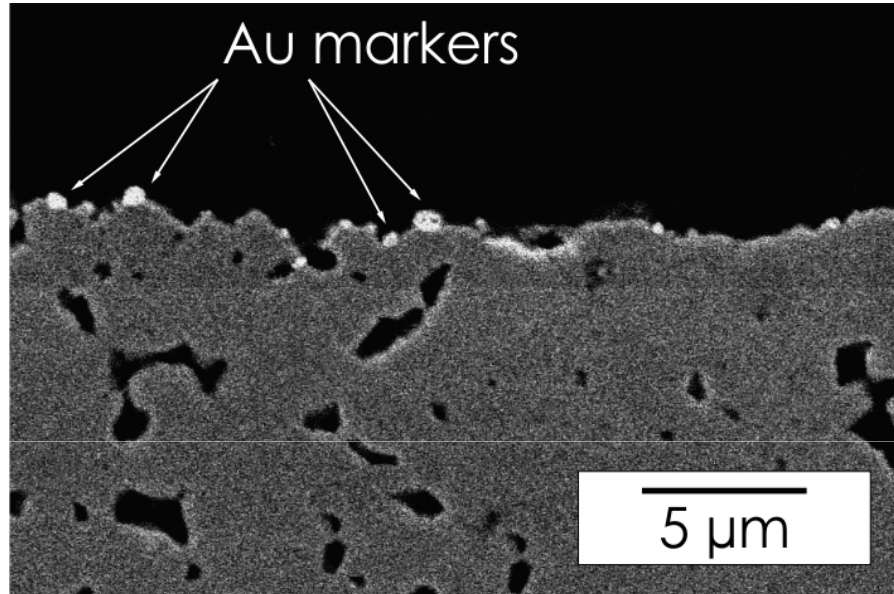
$A$  – współczynnik proporcjonalności

$d$  – gęstość tlenku

$\Delta m$  – 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.



AGH

## Warunki konieczne do uzyskania pozytywnych wyników zmodyfikowaną metodą markerów

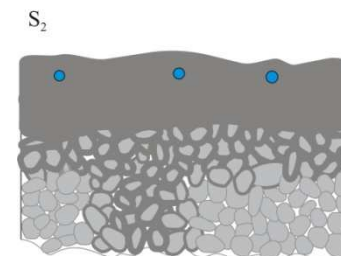
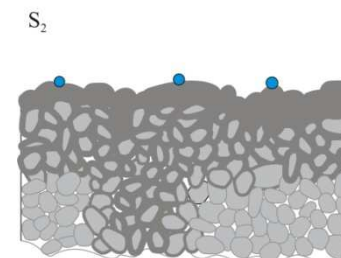
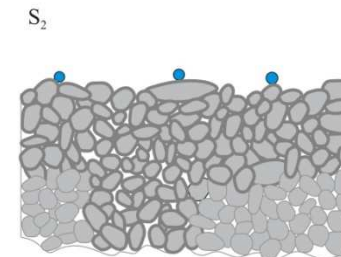
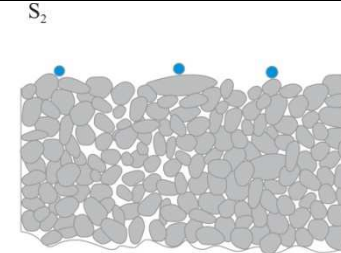
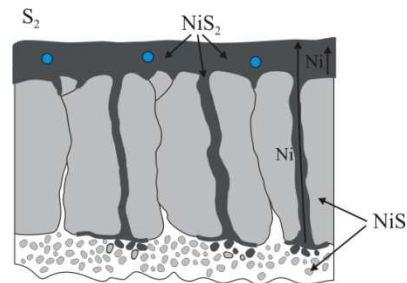
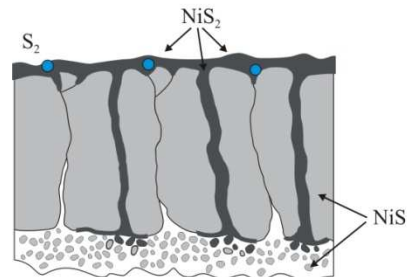
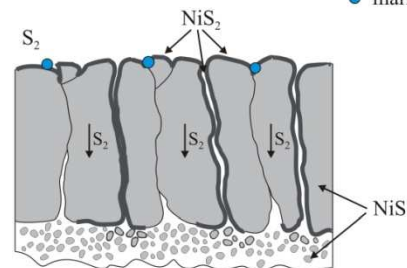
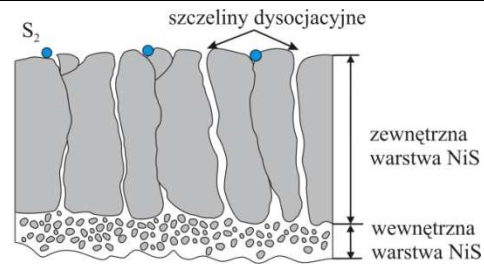
---

- 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.

# Położenie markerów podczas utleniania porowatego substratu



- marker
- NiS
- NiS<sub>2</sub>



## Eksperyment markerowy – podsumowanie

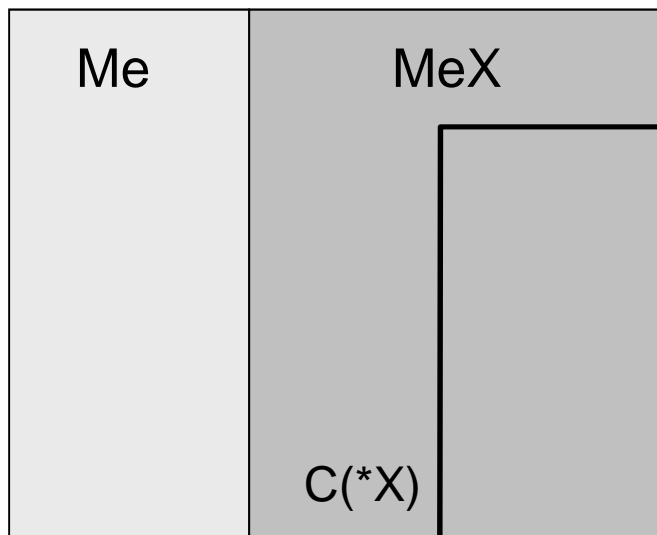
---

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. 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.

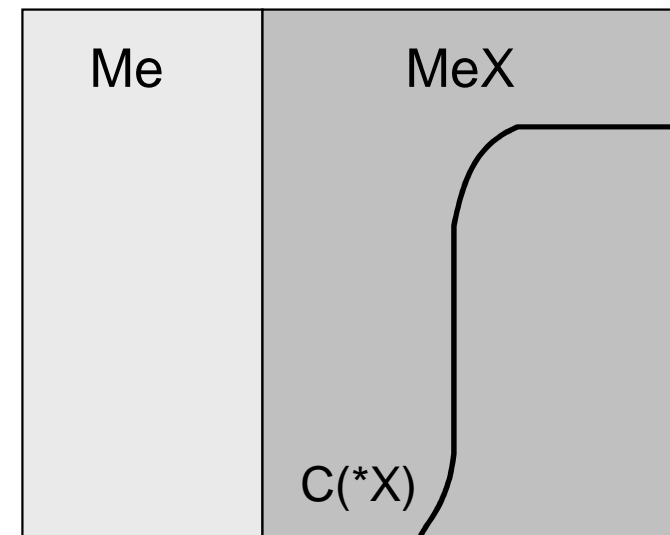
# Metoda dwustopniowego utleniania

## ODRDZENIOWA SIECIOWA DYFUZJA METALU

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



Przypadek rzeczywisty  
(mieszanie się atomów X i \*X)

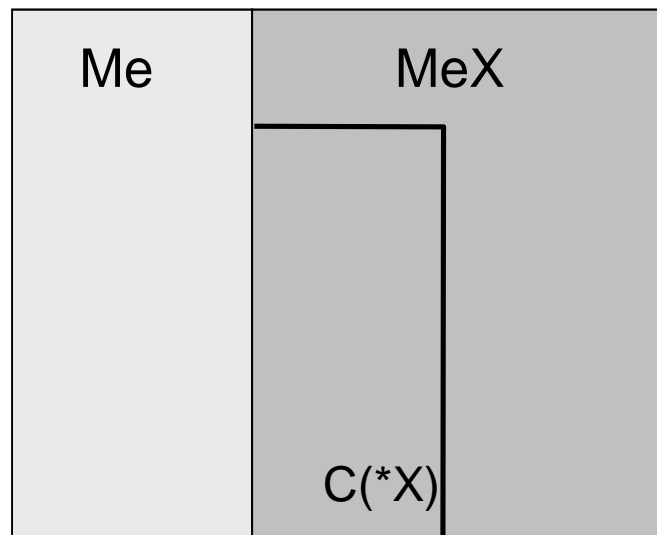


$C(*X)$  – stężenie izotopu (trasyera) utleniacza

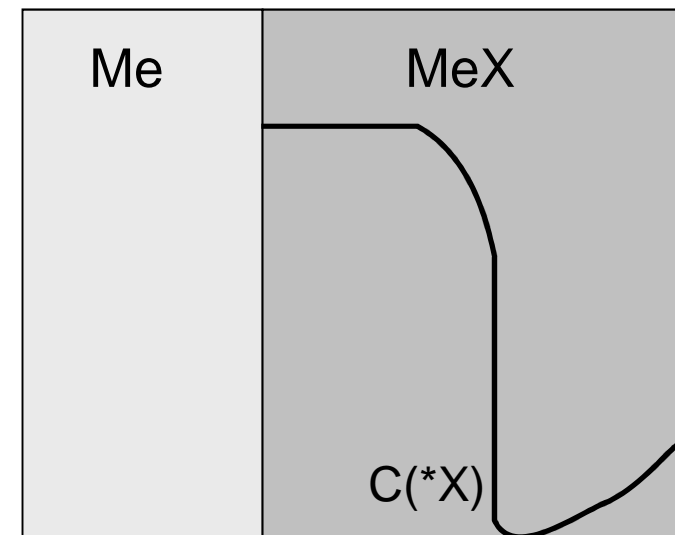
# Metoda dwustopniowego utleniania

## DORDZENIOWA DYFUZJA UTLENIACZA PO GRANICACH ZIARN

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



Przypadek rzeczywisty  
(mieszanie się atomów X i \*X)

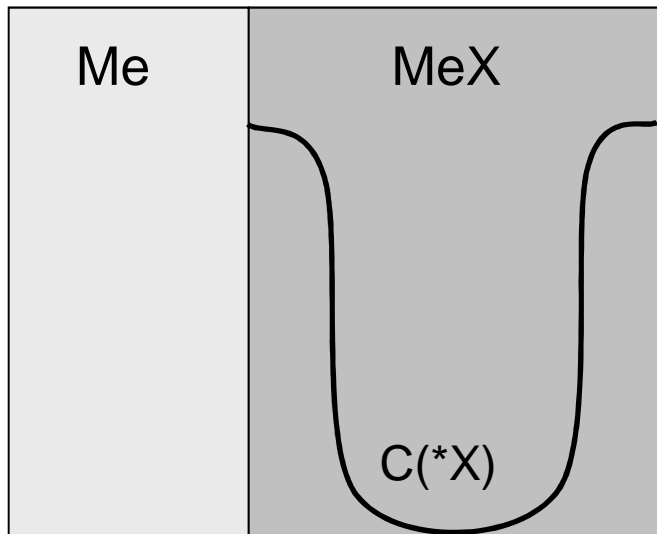


$C(*X)$  – stężenie izotopu (trasyera) utleniacza

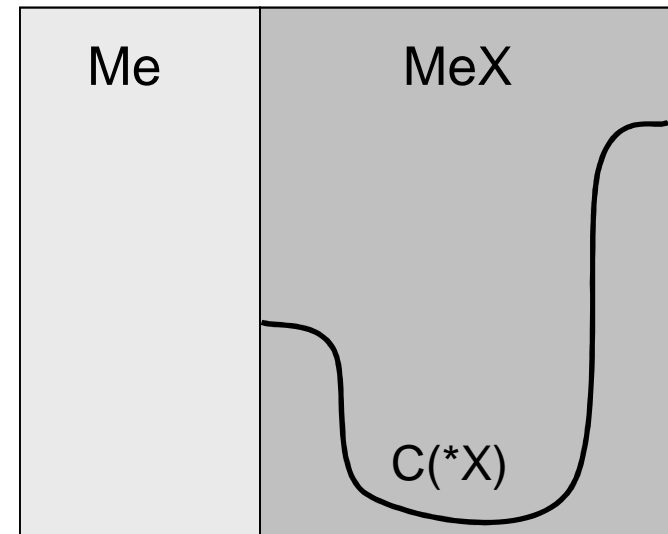
# Metoda dwustopniowego utleniania

## RÓWNOCZESNA DYFUZJA OBU REAGENTÓW

Powolne mieszanie się atomów X i \*X

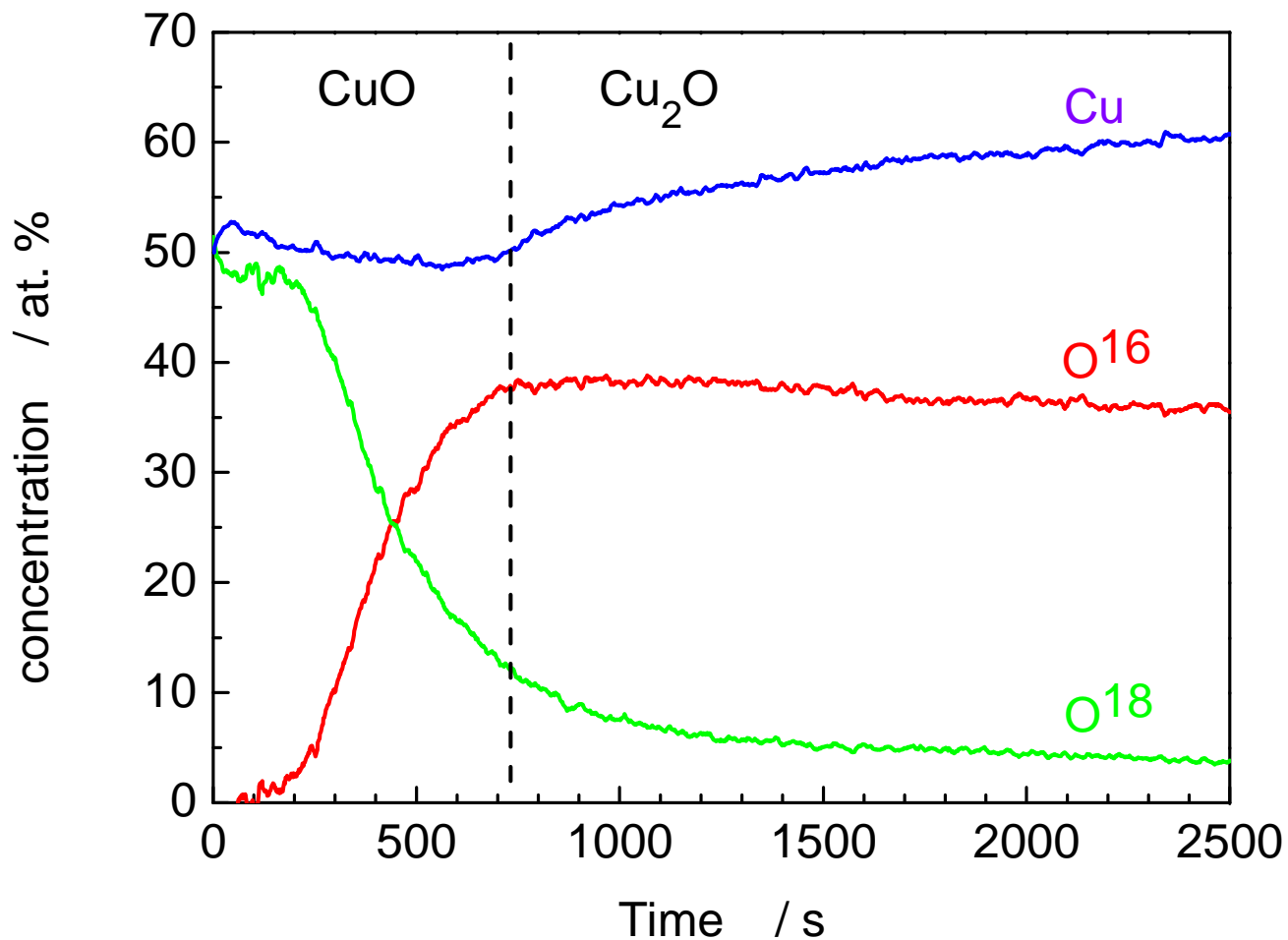


Szybkie mieszanie się atomów X i \*X



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

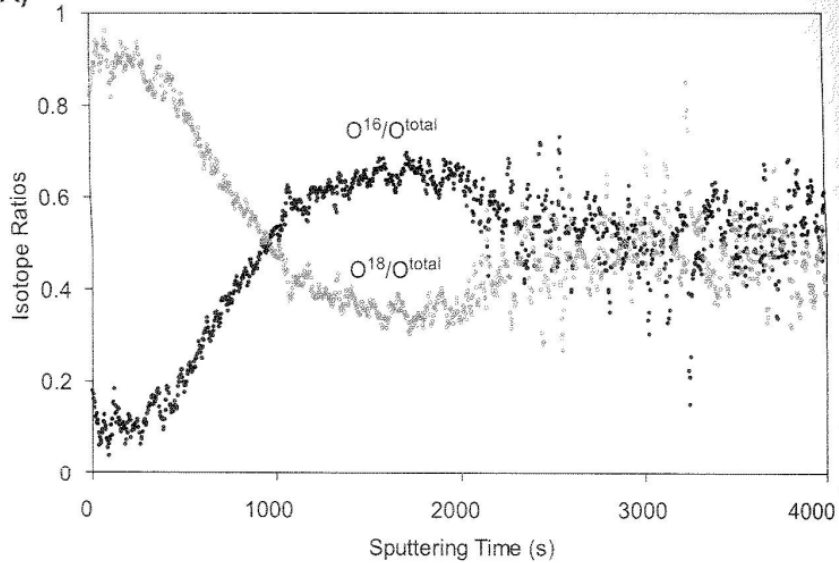
# Profile stężenia Cu, O<sup>16</sup> i O<sup>18</sup> wewnątrz próbki, otrzymanej podczas utleniania Cu<sub>2</sub>O w 1273 K przy ciśnieniu tlenu 10<sup>5</sup> Pa



# Profile stężenia $O^{16}$ i $O^{18}$ w próbce Ni-Cr po procesie dwuetapowego utleniania w 1323 K

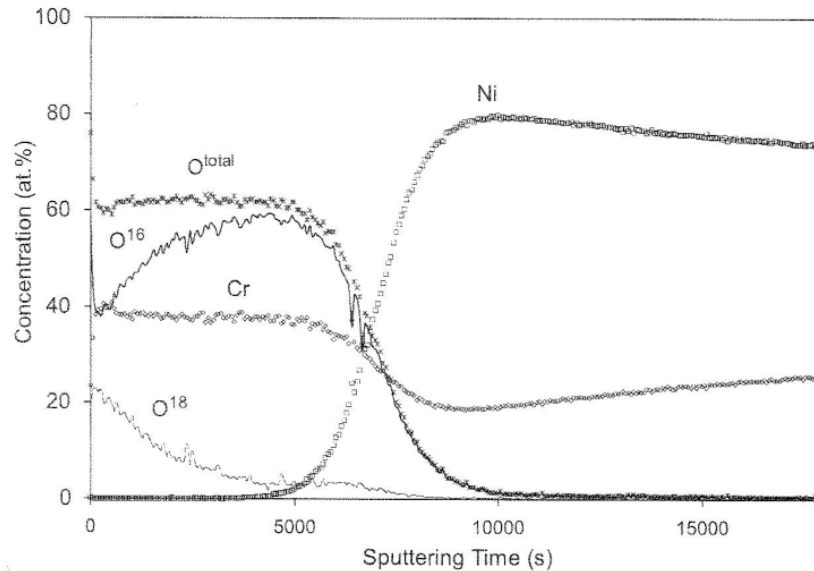


AGH (A)



I etap: Ar-20% $^{16}O_2$ ; 0,5 h  
II etap: Ar-20% $^{18}O_2$ ; 2 h

(B)



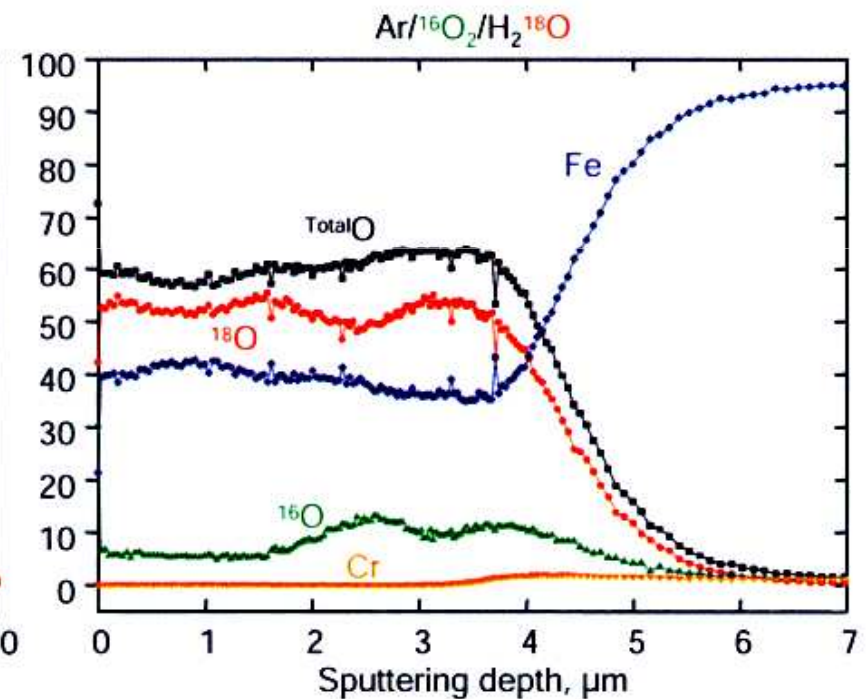
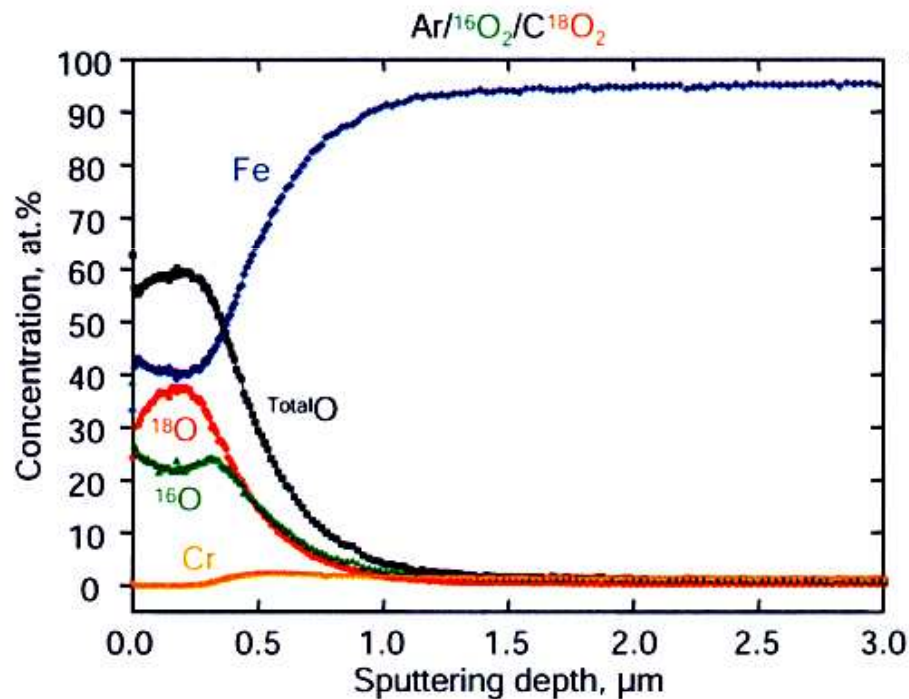
I etap: Ar-4% $H_2$ -2% $H_2^{16}O_2$ ; 0,5 h  
II etap: Ar-4% $H_2$ -2% $H_2^{18}O_2$ ; 2 h

David J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2016

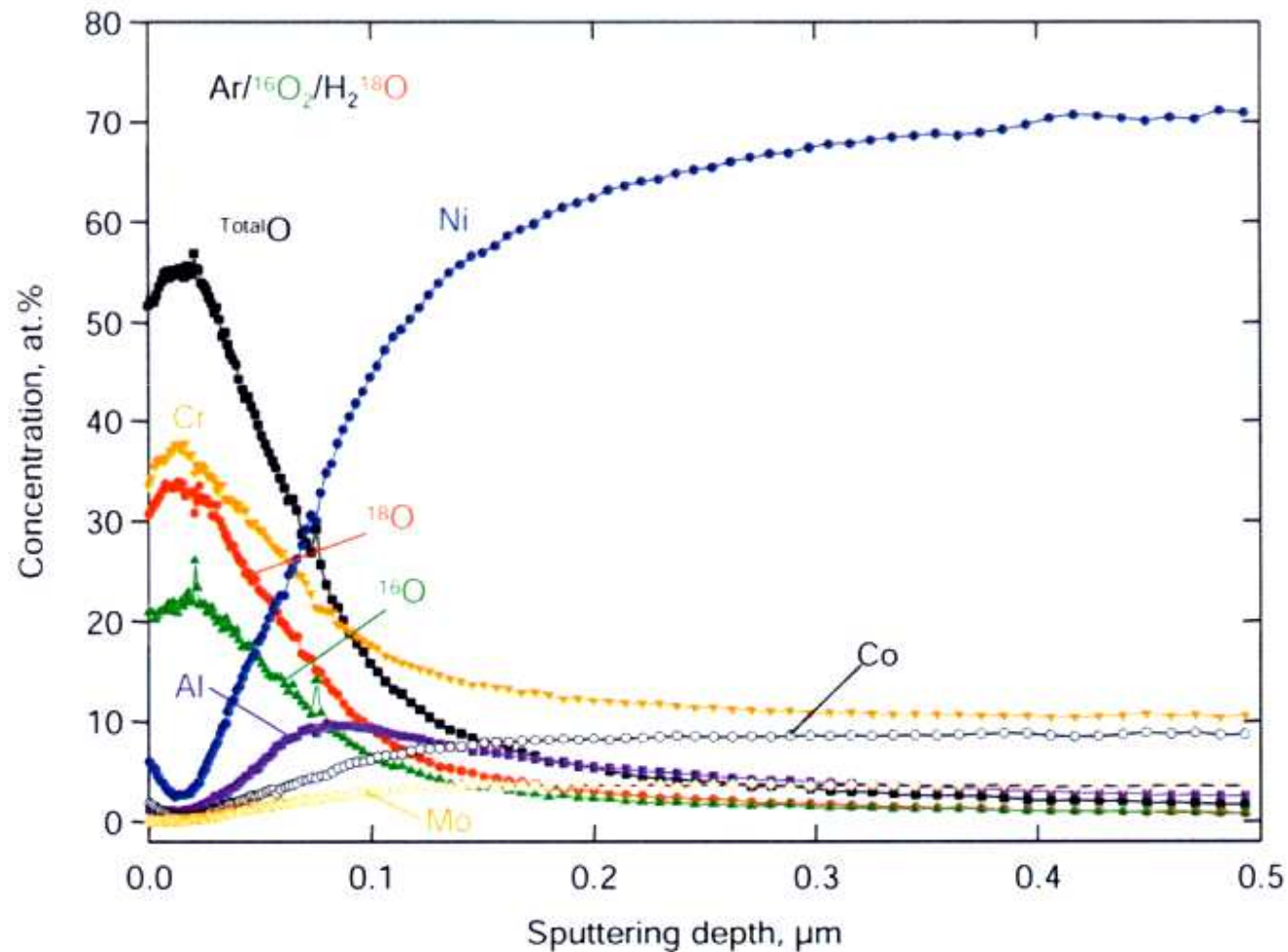
# Profile stężenia Cr, Fe, O<sup>16</sup> i O<sup>18</sup> w próbce stali 13CrMo4-4 po procesie utleniania w 823 K

Ar / 1% <sup>16</sup>O<sub>2</sub> / 1% C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>; 2 h

Ar / 1% <sup>16</sup>O<sub>2</sub> / 2% H<sub>2</sub><sup>18</sup>O; 2 h



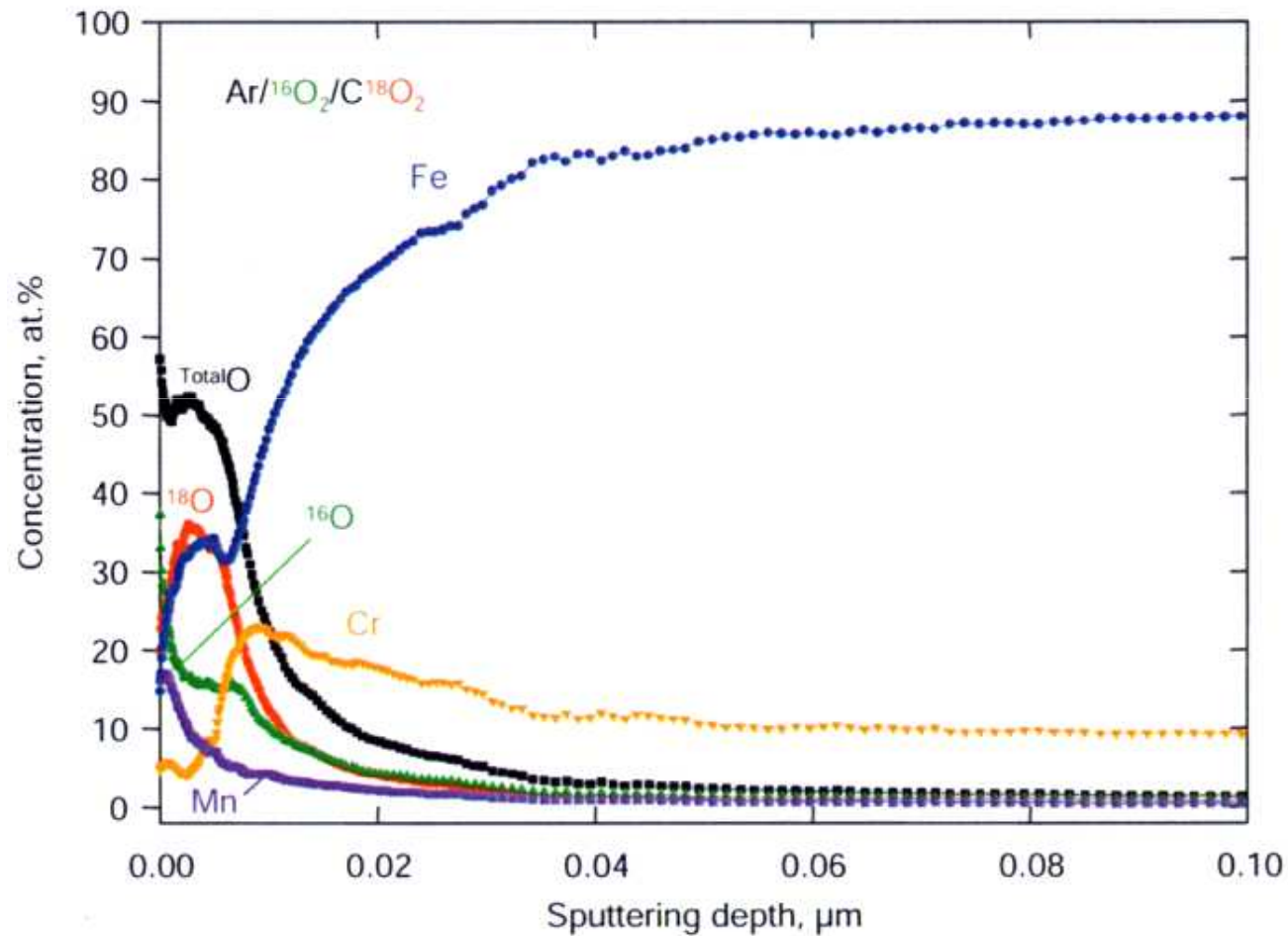
# Profile stężenia pierwiastków w próbce stali P92 po procesie utleniania w atmosferze Ar / 1% $^{16}\text{O}_2$ / 1% $\text{C}^{18}\text{O}_2$ w 923 K



T. Olszewski, „Oxidation mechanisms of materials for heat exchanging components in  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -containing gases relevant to oxy-fuel environments”, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2012

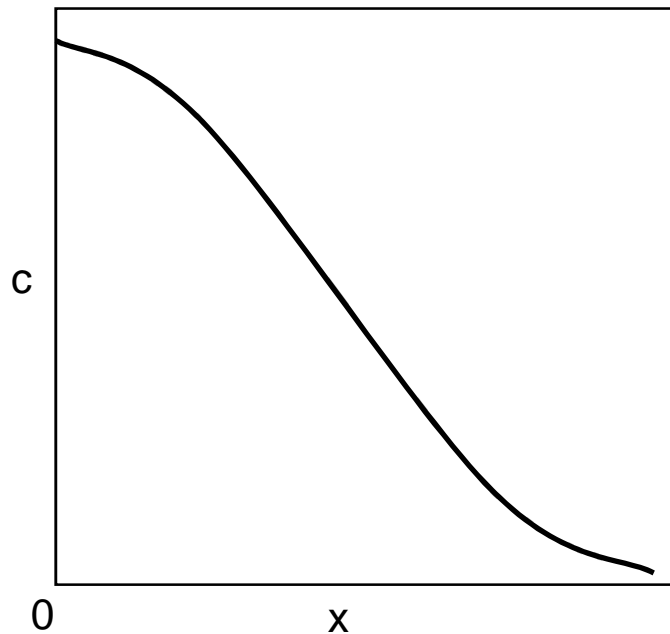


# Profile stężenia pierwiastków w próbce INCONEL 617 po procesie utleniania w atmosferze Ar / 1% $^{16}\text{O}_2$ / 2% $\text{H}_2^{18}\text{O}$ w 1173 K

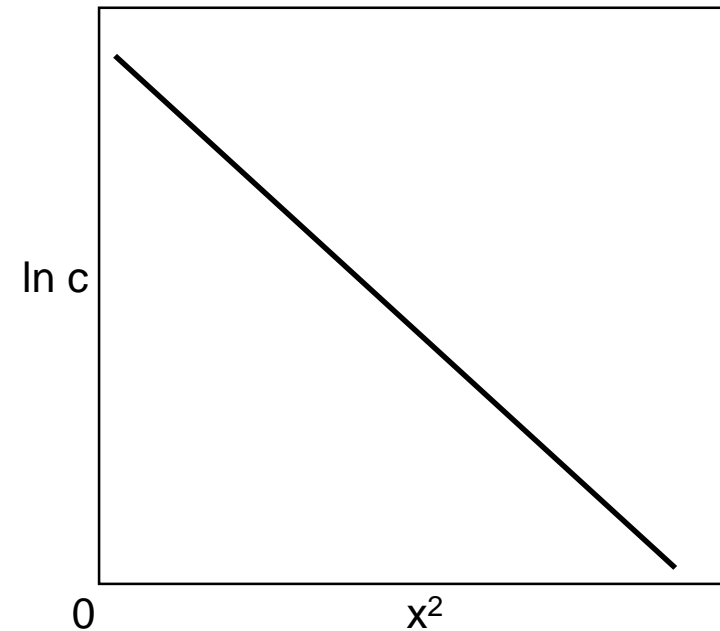


# Badania współczynników dyfuzji własnej

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



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

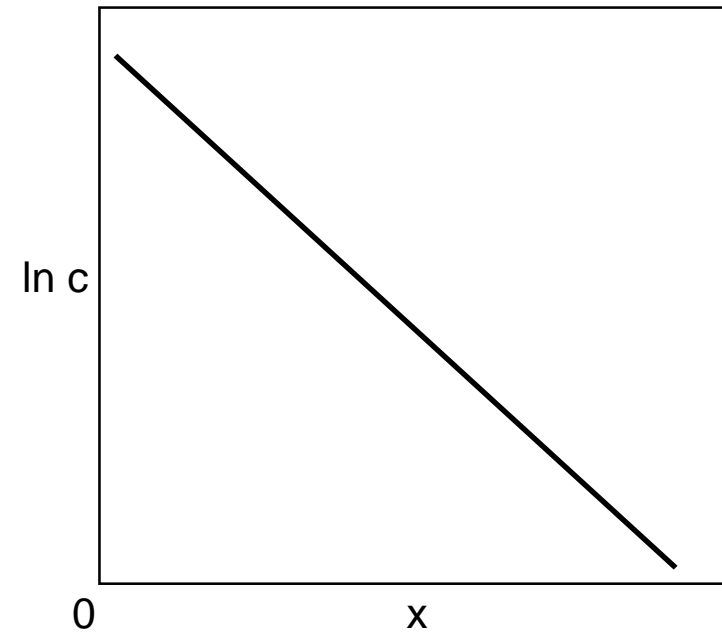
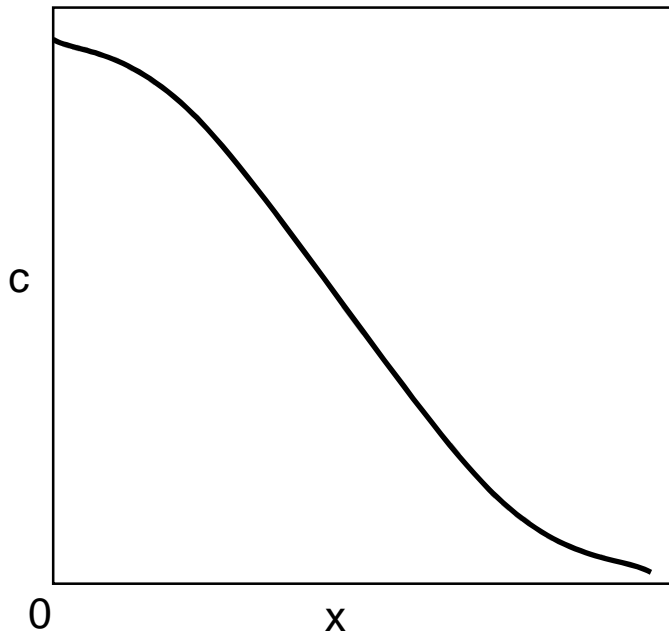


$$\ln c = \ln\left(\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\right) - \frac{x^2}{4Dt}$$

- 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)

# Badania współczynników dyfuzji własnej

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

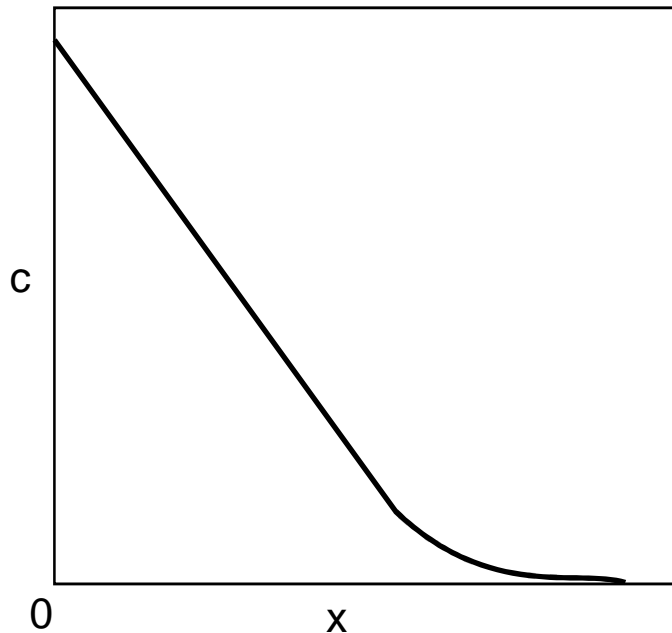


$$\ln c = - \left( \frac{2 \left( D_v / D_g \right) \sqrt{d}}{\sqrt[4]{\pi D_v t}} \right) \cdot x + \text{const}$$

- c – stężenie traseru w odległości x od powierzchni kryształu,
- t – czas wygrzewania
- $D_v$  – współczynnik dyfuzji sieciowej
- $D_g$  – współczynnik dyfuzji międzyziarnowej

# Badania współczynników dyfuzji własnej

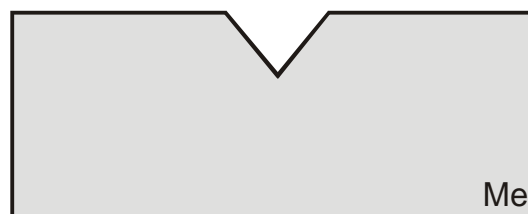
Rozkład stężenia traseru w kryształ MeX, gdy stężenie traseru na powierzchni kryształu jest stałe (dyfuzja sieciowa)



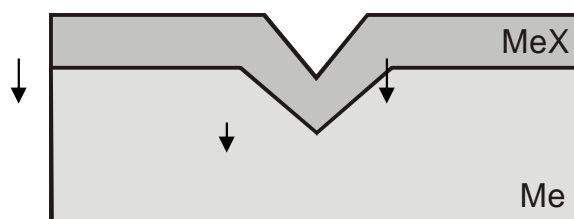
$$c = c_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

- $c$  – 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)

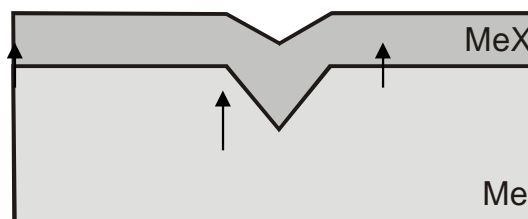
# Metoda rysy



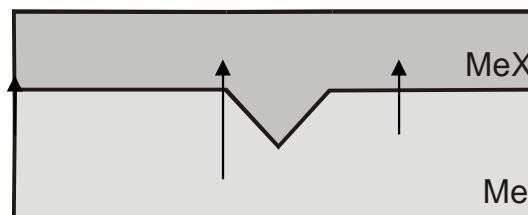
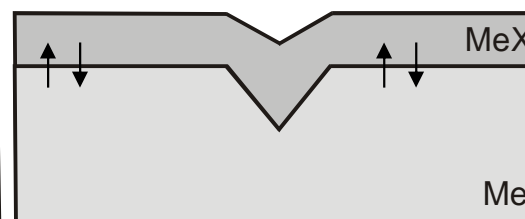
dyfuzja dordzeniowa



dyfuzja odrdzeniowa



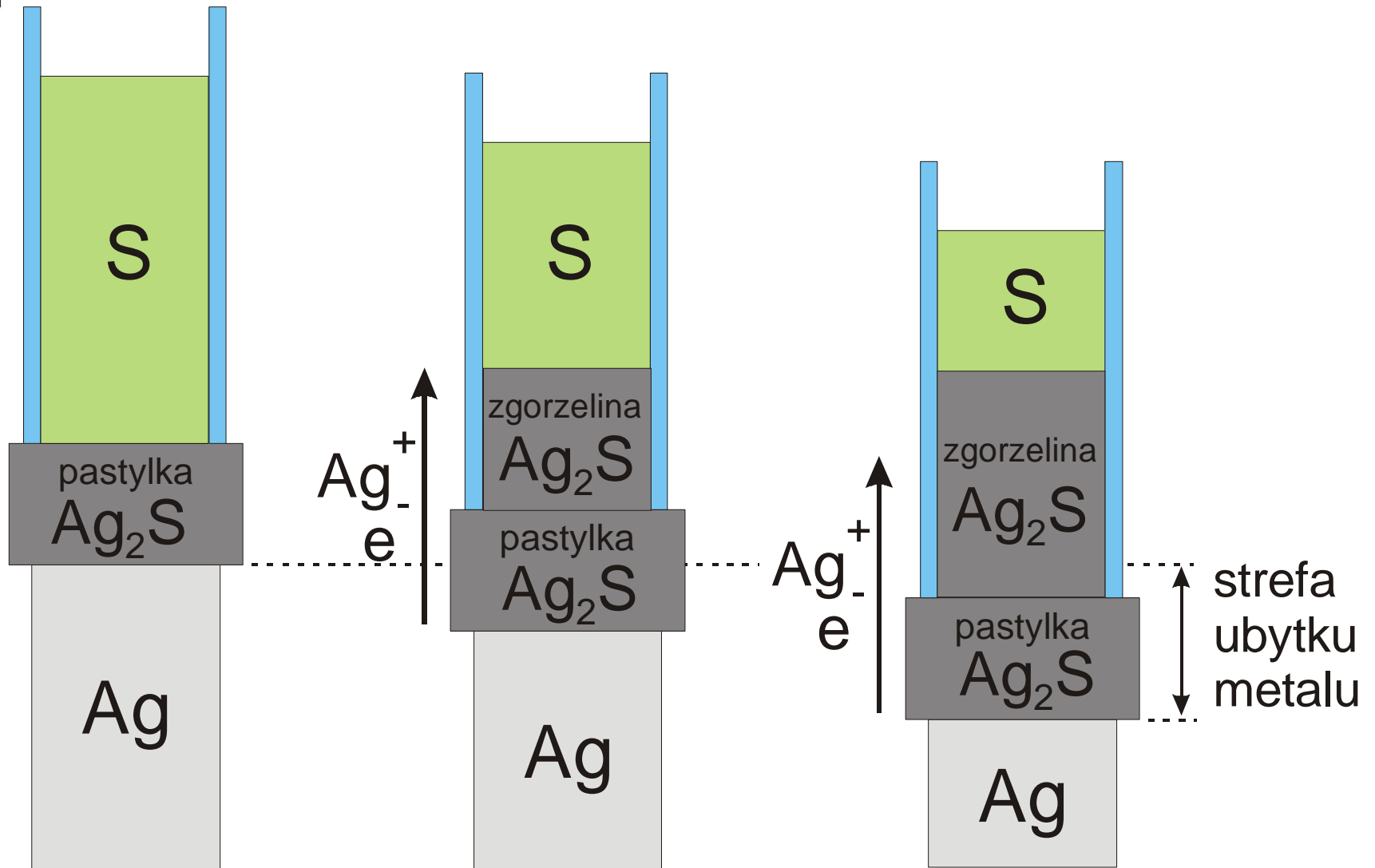
dyfuzja wzajemna



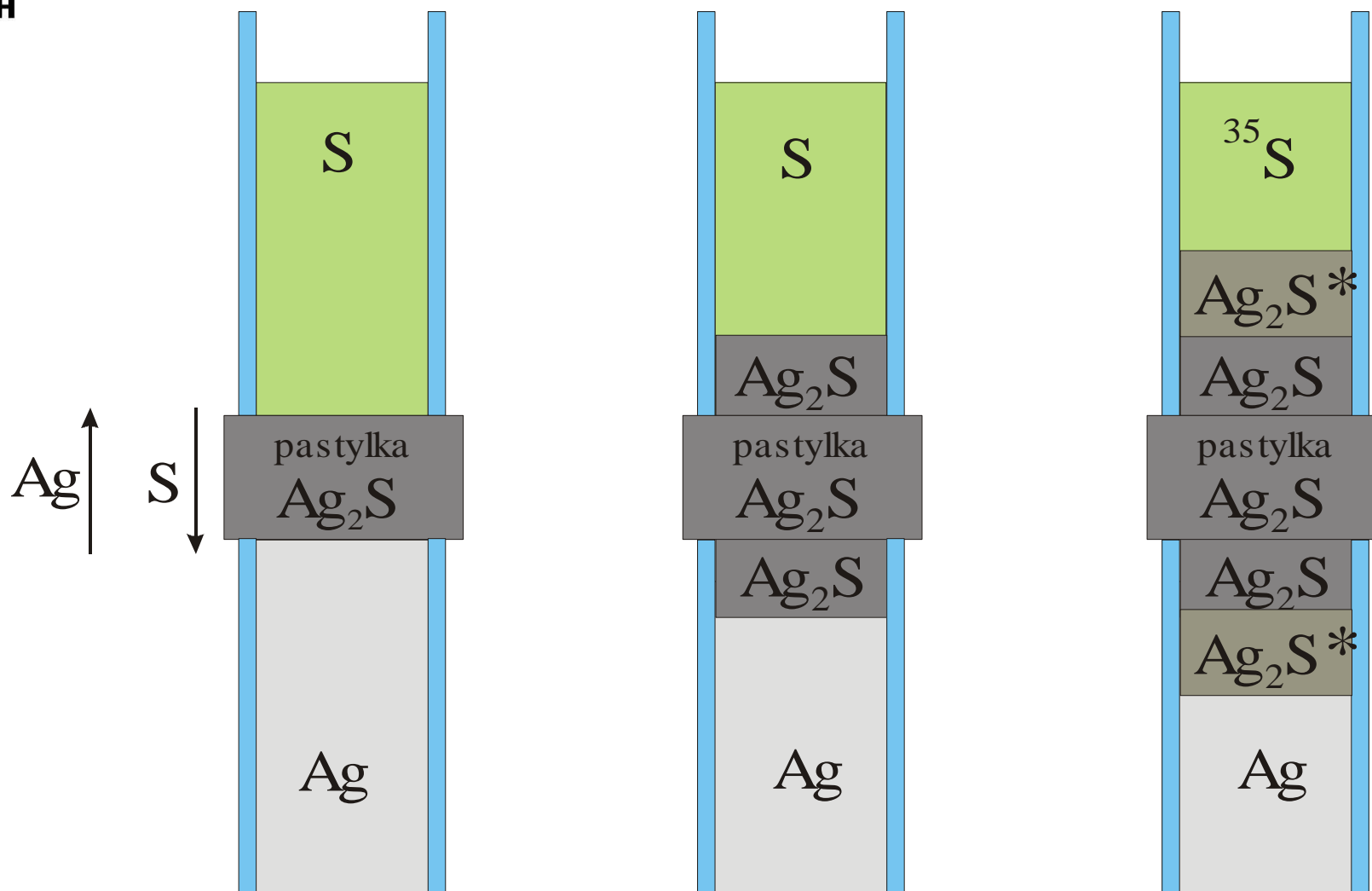
# Metoda pastylkowa Wagnera



www.agh.edu.pl

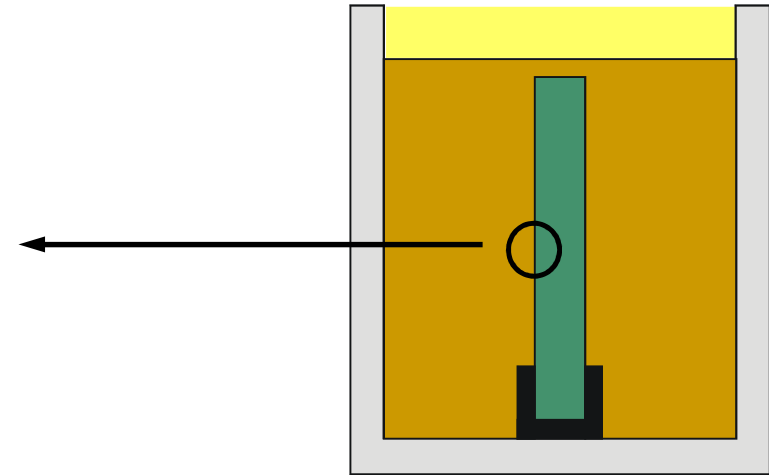
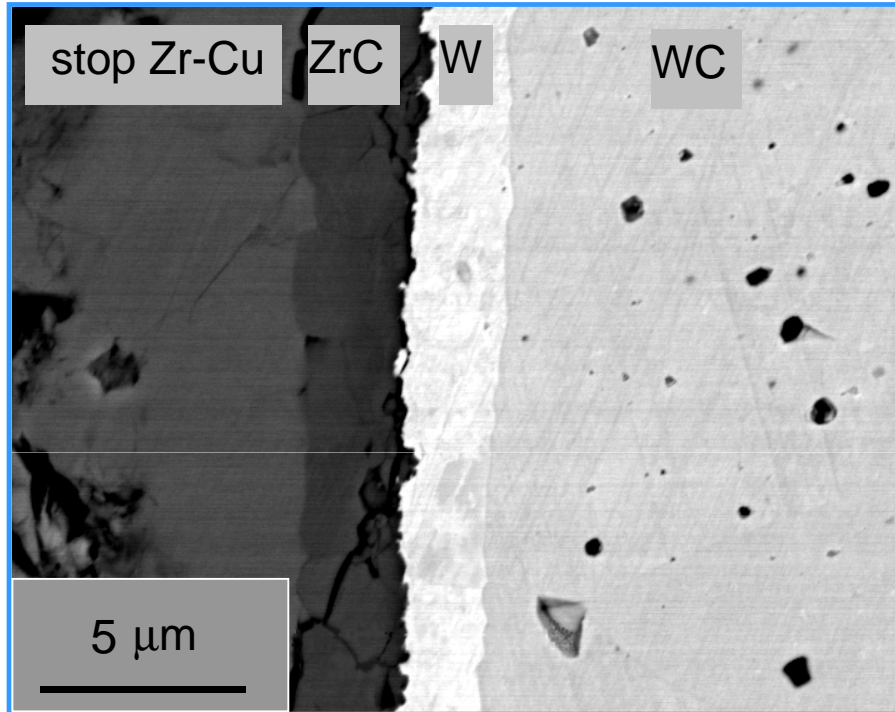


# Zmodyfikowana metoda pastylkowa Wagnera





# Przekrój próbki WC poddanej reakcji z Zr



temperatura: 1400 °C

czas: 1,5 h



**KONIEC**