

AGH

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

**AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY**

METODY BADAŃ MORFOLOGII, SKŁADU CHEMICZNEGO I FAZOWEGO ZGORZELIN

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

Najczęściej stosowane metody badań zgorzelin

- obserwacje wizualne okiem nieuzbrojonym (fotografia, makrofotografia)
- obserwacje mikroskopowe:
 - mikroskopia optyczna
 - mikroskopia elektronowa (SEM, TEM, HRTEM)
 - mikroskopia sił atomowych (AFM)
- dyfrakcja rentgenowska (XRD)
 - rentgenografia niskokątowa (XRR)
 - dyfrakcja z zastosowaniem stałego kąta padania (GIXD)
- dyfrakcja elektronowa
 - dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD)
 - dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru w TEM (SAED)
 - mikroanaliza rentgenowska (EDXS)
- metody spektroskopowe
 - spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni
 - spektroskopia ramanowska
- spektrometria masowa (SIMS, SNMS)
- rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)
- spektrometria elektronów Auger'a (AES)

Obserwacje wizualne okiem nieuzbrojonym

Typ obserwacji, przy którym nie stosowany jest dodatkowy sprzęt, np.: lupa, mikroskop, itp.

W badaniach korozyjnych najczęściej stosowany jest do wstępnej oceny stanu powierzchni materiałów ulegających korozji. Do dokumentacji naukowo-technicznej obserwacji wizualnych stosowana jest fotografia, a w szczególności makrofotografia.



Fragment ekranu kotła elektrowni częściowo pokryty powłoką ochronną po określonym czasie eksploatacji



Próbka stali zaworowej poddanej utlenianiu w warunkach cyklicznych

Typy obserwacji mikroskopowych w badaniach korozyjnych

- obserwacje powierzchni zgorzelin (w temperaturze pokojowej lub w temperaturze reakcji)
- obserwacje powierzchni przekrojów utlenianych próbek (zglądów lub przełamów)
- obserwacje powierzchni rdzenia metalicznego pod zgorzeliną

Zastosowanie obserwacji powierzchni

- badania procesów nukleacji
- określanie mechanizmu wzrostu zgorzelin
- badania wpływu powierzchni substratu na przebieg wzrostu produktu w początkowych stadiach reakcji



Zastosowanie obserwacji powierzchni przekrojów

- badania mikrostruktury zgorzelin
- badania tekstury kryształów tworzących zgorzelinę

Zastosowanie obserwacji powierzchni rdzenia metalicznego

- badania procesów utleniania wewnętrznego
- analiza powstawania wydzielen na granicach międzyziarnowych podłoża metalicznego
- określanie degradacji podłoża wywołanej procesami korozyjnymi

Etapy przygotowania próbek do obserwacji mikroskopowych

Przy obserwacjach powierzchni zgorzelin:

- pobranie próbki
- ewentualne napylenie powierzchni próbek węglem lub złotem (przy obserwacjach SEM)

Przy obserwacjach powierzchni przełamów:

- pobranie próbki
- przełamanie próbki, po ewentualnym jej schłodzeniu w ciekłym azocie
- napylenie powierzchni próbek węglem lub złotem

Przy obserwacjach powierzchni zglądów:

- pobranie próbki
- inkludowanie próbki
- szlifowanie, polerowanie i ewentualnie trawienie próbki
- napylenie powierzchni próbek węglem lub złotem

Przy obserwacjach powierzchni rdzenia metalicznego/wewnętrznej powierzchni zgorzeli:

- pobranie próbki
- oderwanie zgorzeli od próbki metalicznej, np. taśmą klejącą
- napylenie powierzchni próbek węglem lub złotem



AGH

Przygotowanie zgładów

Pobranie próbki - pobiera się z miejsc, w których podejrzewa się występowanie efektów korozji (produktów korozji, pęknięć, zniszczeń, itp.) Nie wolno dopuścić do przegrzania próbki podczas jej wycinania, gdyż może to zmienić lokalną strukturę materiału. Optymalna powierzchnia czołowa próbki: 1-4 cm².

Inkludowanie - polega na zatopieniu próbki w żywicy termoutwardzalnej lub chemoutwardzalnej (w przypadku materiałów kruchych lub mogących ulec przegrzaniu).

Szlifowanie i polerowanie – szlifowanie odbywa się na chłodzonych tarczach szlifierskich (papierach ściernych). Przy zmianie gradacji ziarna z większej na mniejszą należy zmienić kierunek szlifowania o 90°. W celu uzyskania zwierciadlanej powierzchni, próbka polerowana jest mechanicznie i ewentualnie elektrolitycznie. Polerowanie mechaniczne wykonuje się za pomocą obrotowych tarcz obciążonych filcem zwilżonym zawiesiną środków polerujących (np. tlenku glinu lub diamentu).

Trawienie - stosuje się w celu ujawnienia struktury materiałów, granic ziarn, itp. Może być wykonywane chemicznie lub elektrolitycznie. W tym procesie wykorzystuje się różnice w tempie rozpuszczania się poszczególnych faz lub ich barwienie w wyniku utleniania.

Mikroskopowe badania materiałów

Dane dostarczane przez obserwacje mikroskopowe, bez których niemożliwe byłoby przygotowanie całościowego opisu mechanizmu powstawania zgorzelin tlenkowych na metalach:

- budowa morfologiczna produktów utleniania
- tekstura
- rozmiary i kształt kryształów
- porowatość

Mikroskopia optyczna



Mikroskop – urządzenie służące do obserwacji małych obiektów, zwykle niewidocznych gołym okiem. **Mikroskop optyczny** – rodzaj mikroskopu, w którym do generowania powiększonego obrazu badanej próbki jest wykorzystywane światło przechodzące przez układ optyczny składający się z zestawu od kilku do kilkunastu soczewek optycznych.

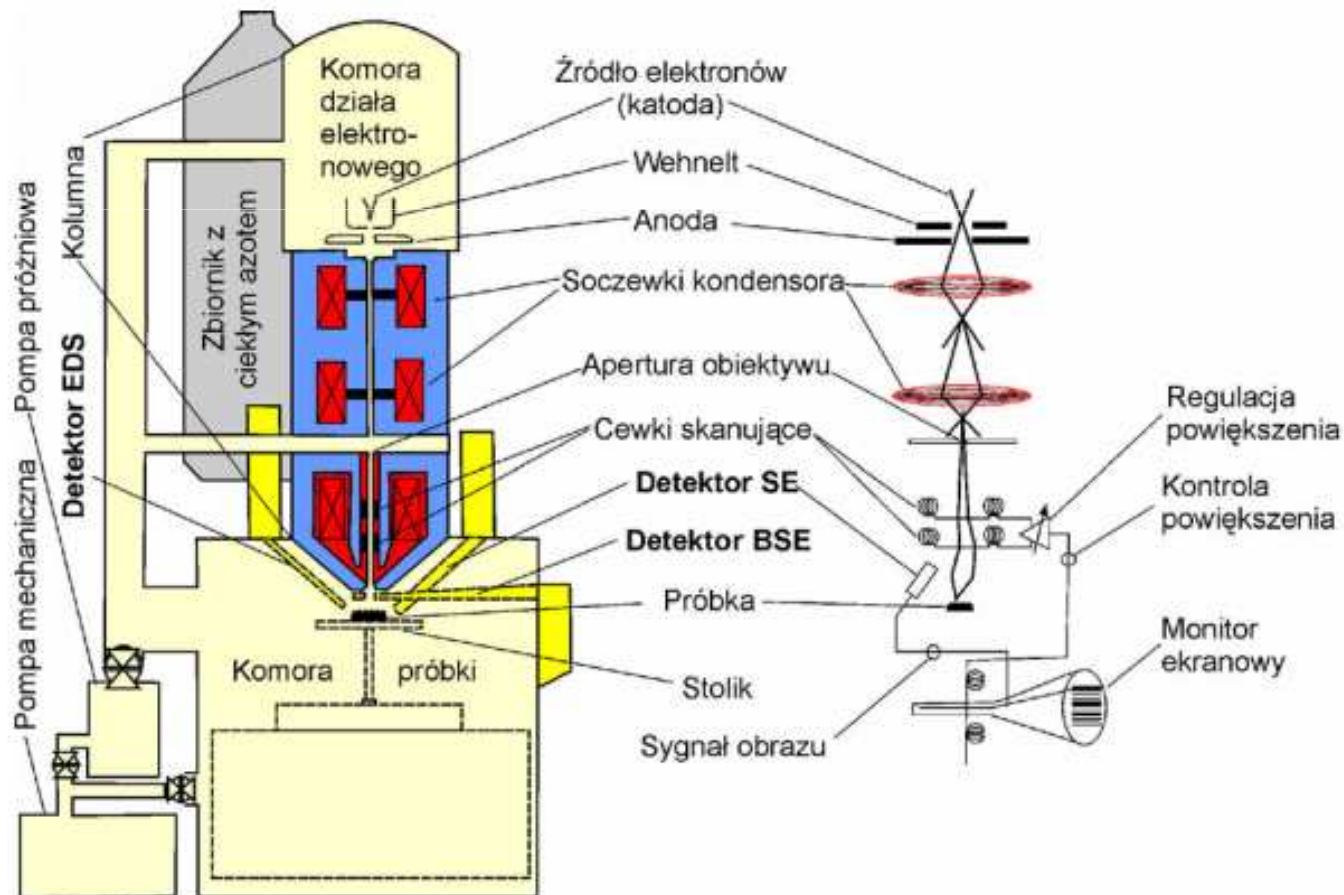


Budowa mikroskopu optycznego:

1. Okular;
2. Rewolwer;
3. Obiektyw;
4. Śruba makrometryczna;
5. Śruba mikrometryczna;
6. Stolik;
7. Źródło światła;
8. Kondensator;
9. Statyw

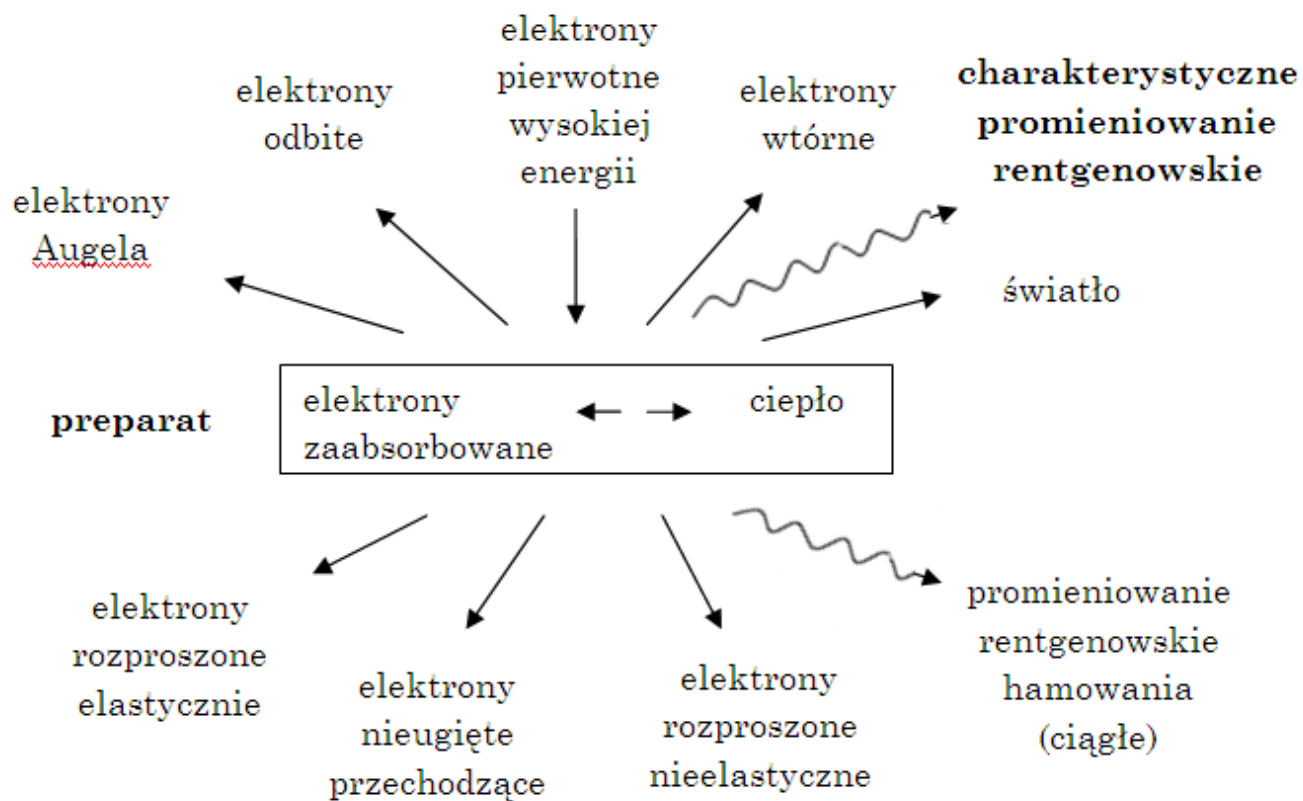
Scanningowy mikroskop elektronowy (SEM)

Rodzaj mikroskopu elektronowego umożliwiający obserwację topografii badanego materiału w skali od nanometrycznej do mikrometrycznej. Wiązką pierwotną w tym mikroskopie jest wiązka elektronów.



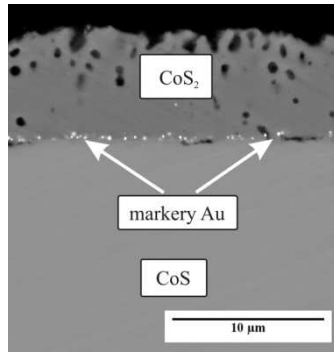
Mikroanaliza rentgenowska (EDS, WDS)

Efekty oddziaływania elektronów z ciałem stałym

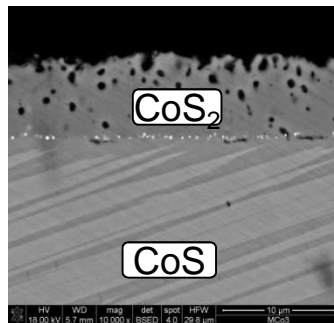


SEM – przykładowe techniki

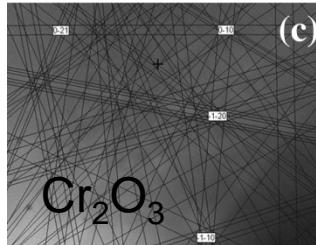
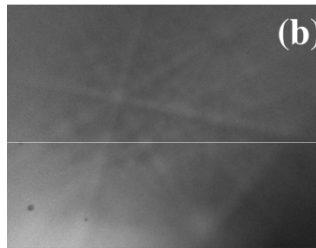
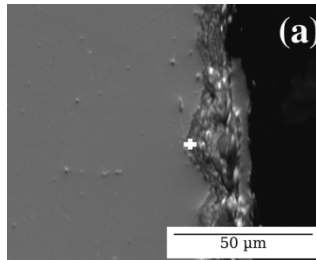
SEI



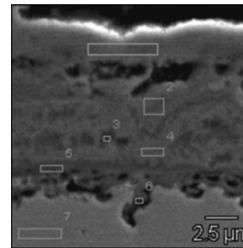
BSE



EBSD

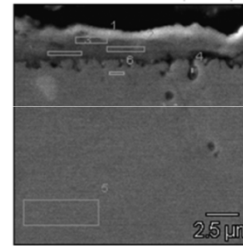


EDS



X2CrNiMo17-12-2

	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L
pt1	2.9	18.9	1.1	64.5	11.8	0.8
pt2	2.9	33.1	1.9	40.6	19.4	2.2
pt3	2.7	38.3	2.3	41.9	12.7	2.1
pt4	2.2	31.5	2.3	33.3	28.6	2.0
pt5	2.9	59.3	1.0	31.7	3.2	1.8
pt6	5.4	41.7	3.1	34.8	13.4	1.6
pt7	1.1	18.8	1.6	67.0	10.4	1.0



Super 304H

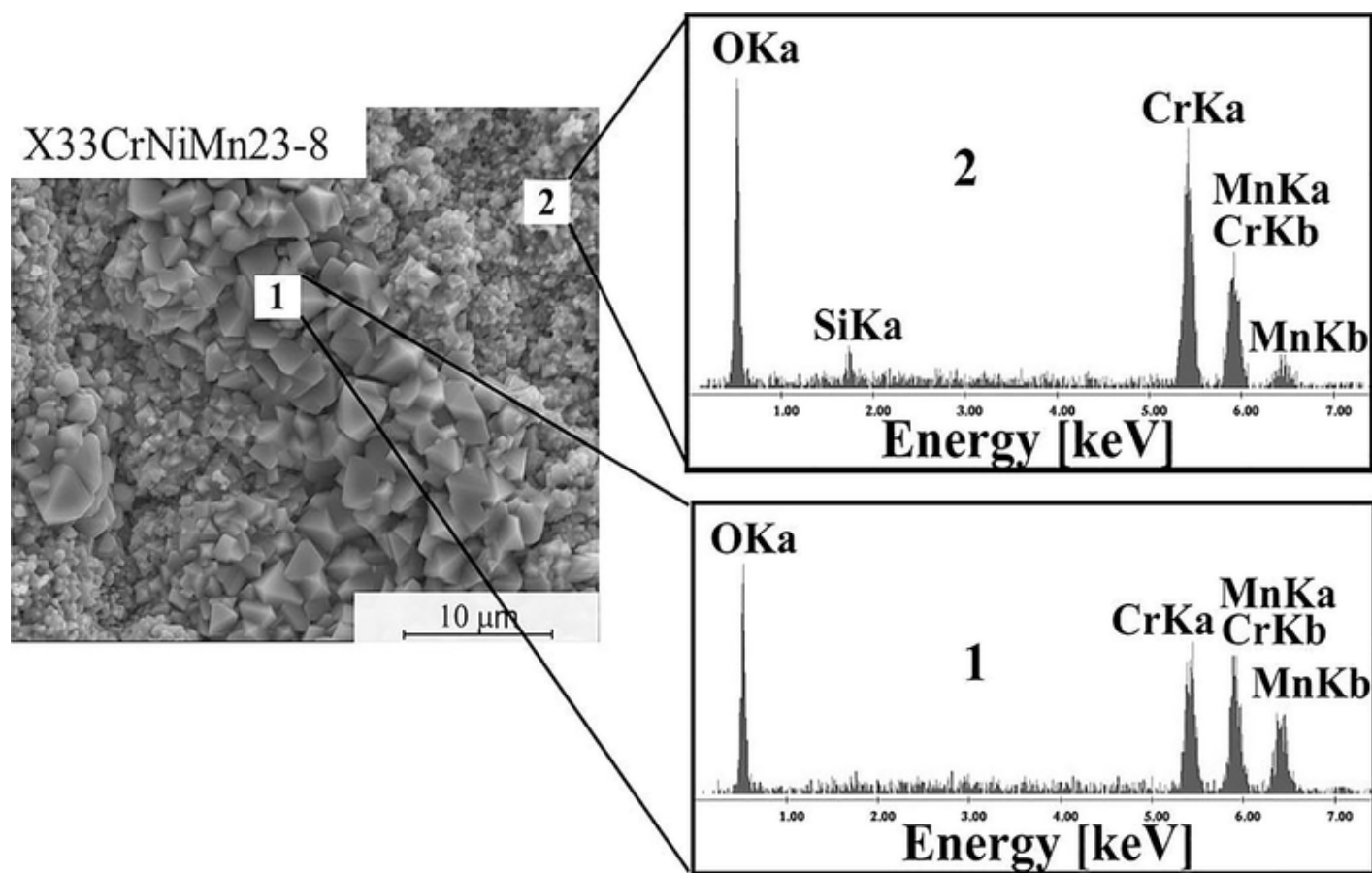
	Si-K	S-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K
pt1	4.8		37.9	2.9	54.3		
pt2	3.1		72.7	4.3	20.0		
pt3	1.5	0.4	72.4	2.5	23.1		
pt4	3.6		15.2	0.5	69.5	9.4	1.7
pt5	0.8		20.1	0.7	68.4	7.9	2.1
pt6	0.9	0.4	14.3		70.6	10.4	3.4

B. Kościelniak, G. Smoła, Z. Grzesik, A. Hernas, High Temperature Materials and Processes, 37(4), 341-350 (2018)

Z. Grzesik, G. Smoła, Ochrona przed Korozją, 57, 147-149 (2014)

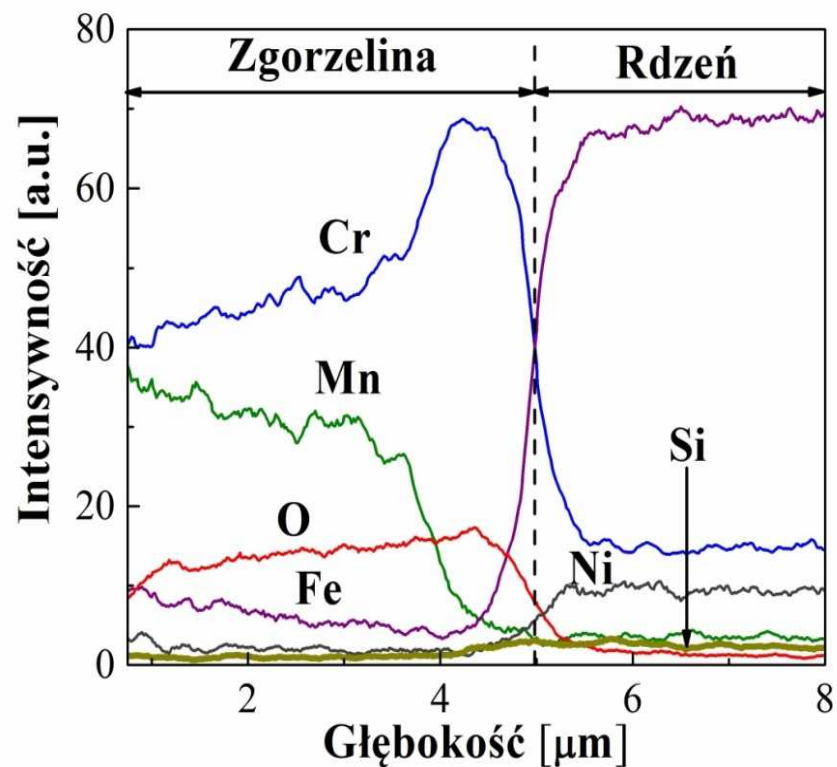
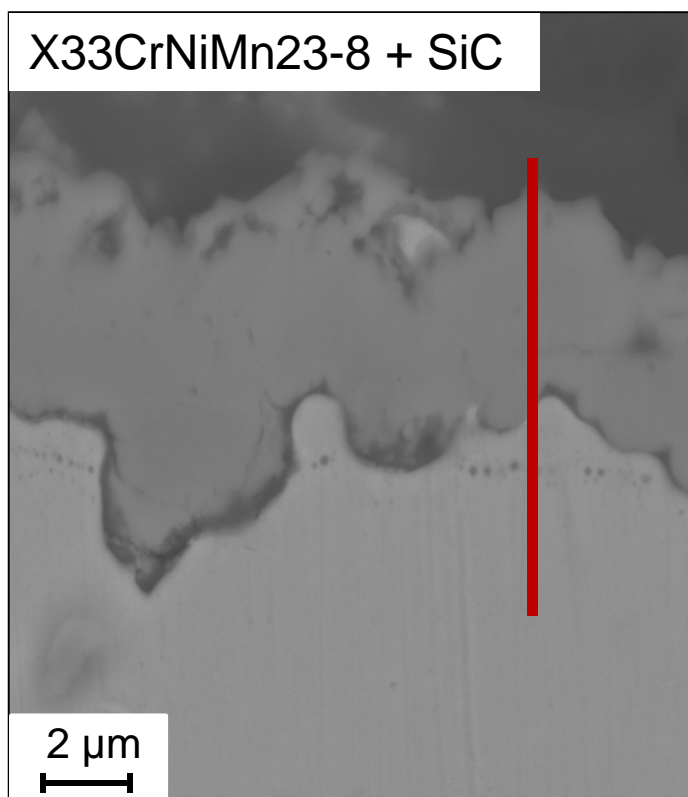
EDS – przykładowe zastosowania

Mikrofotografia SEM powierzchni zgorzeliny na stali X33CrNiMn23-8 pokrytej powłoką SiC po 100 godz. Utleniania w 1173 K w powietrzu i punktowa analiza EDS



EDS – przykładowe zastosowania

Mikrofotografia SEM przekroju próbki stali X33CrNiMn23-8 pokrytej powłoką SiC po 100 godz. utleniania w 1173 K w powietrzu i liniowa analiza EDS rozkładu pierwiastków

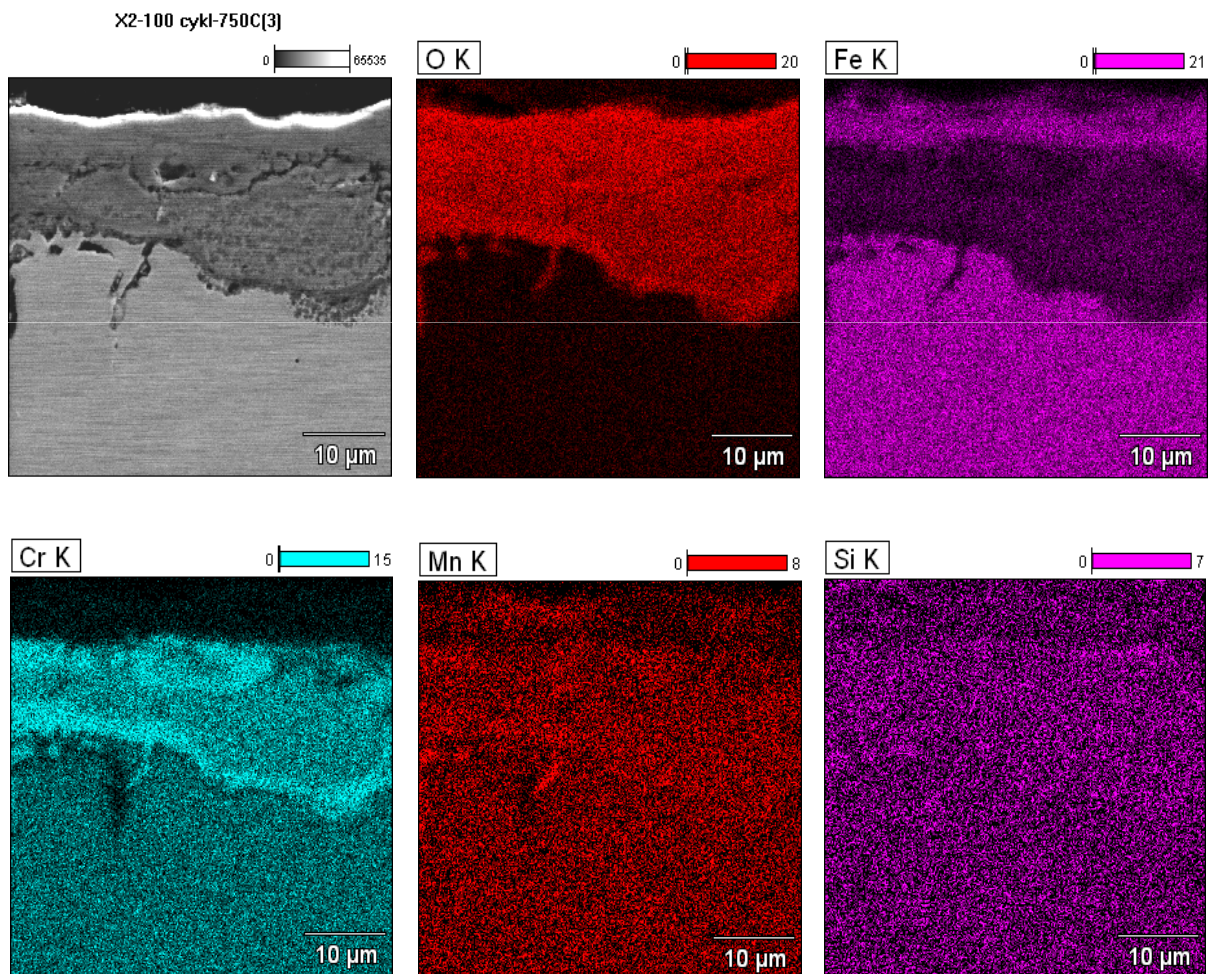




AGH

EDS – przykładowe zastosowania

Mapa EDS rozkładu elementów na przekroju stali X2CrNiMo17-12-2 utlenianej cyklicznie przez 200 godzin w atmosferze O_2 -50% H_2O , w temperaturze 750°C



Analiza odporności na szoki termiczne stali austenitycznych w temperaturze 750°C
(A. Hernas, Z. Grzesik, B. Kościelniak, G. Smoła, M. Staszewski)

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Technika XRD dostarcza informacji o strukturze krystalicznej i składzie fazowym badanych materiałów, wykorzystując zjawisko uginania fal promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalicznych.

Zalety:

- technika nieniszcząca, wykorzystująca małe rozmiary próbek
- umożliwia identyfikację struktury oraz faz występujących w preparacie
- umożliwia ilościowe wyznaczenie koncentracji faz w materiale
- pozwala na określenie rozmiarów ziaren oraz ich orientacji
- pozwala na pomiary naprężeń w warstwach powierzchniowych kryształów
- rentgenografia niskokątowa dla analiz cienkich warstw

Wady:

- nie pozwala na określenie składu chemicznego
- złożone widma dyfrakcyjne uzyskane z materiałów wielofazowych utrudniają identyfikację poszczególnych faz.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

W technice TEM rejestrowane są elektrony przechodzące przez cienką, tj. rzędu setek nanometrów, próbkę.

Zalety:

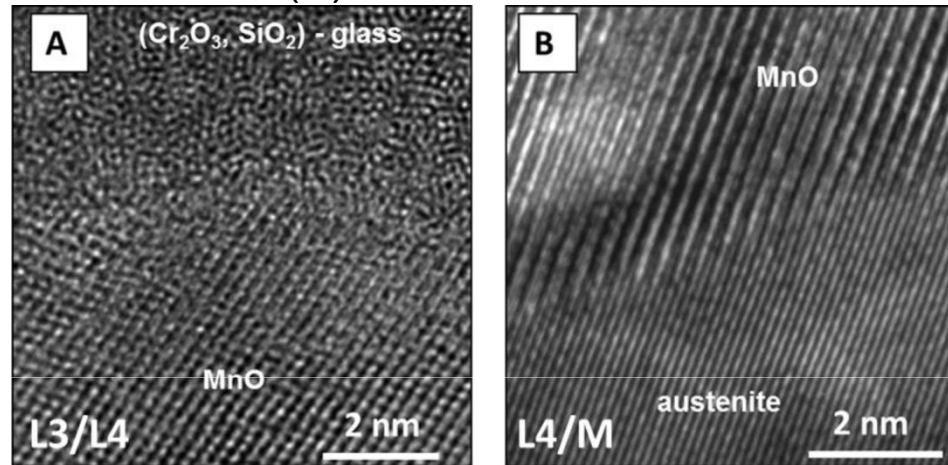
- analiza wielkości ziaren/kryształitów/cząstek,
- analiza zdefektowania materiału, rozmieszczenia i rozkładu wielkości wydzielen
- identyfikacja faz w mikroobszarach
- analiza lokalnej orientacji mikroobszarów

Wady:

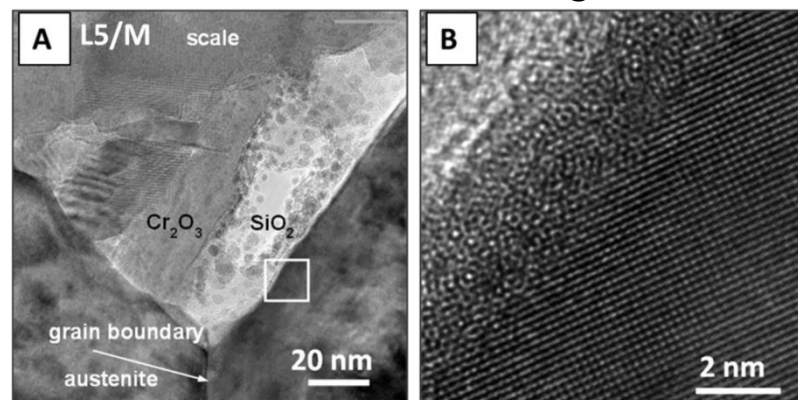
- trudności w przygotowaniu próbki

Transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości (HRTEM)

Obrazy HRTEM granic pomiędzy (A) fazą szklistą i MnO
oraz (B) MnO i austenitem



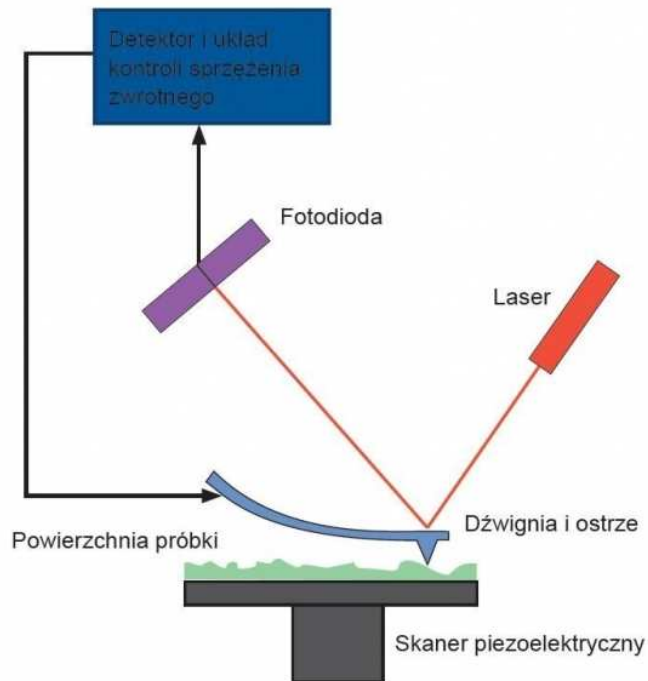
Obraz TEM wtrąceń tlenkowych na granicy ziarn stali Sanicro 25
oraz HRTEM zaznaczonego obszaru



Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskop sił atomowych – rodzaj mikroskopu ze skanującą sondą, umożliwiającą uzyskanie obrazu o zdolności rozdzielczej rzędu pojedynczego atomu dzięki wykorzystaniu sił oddziaływań międzyatomowych.

Schemat AFM



Obraz powierzchni Si o orientacji (111)



Porównanie możliwości mikroskopu optycznego, SEM i AFM

Cecha mikroskopu	Mikroskop optyczny	SEM	AFM
Rozdzielczość względem osi x,y	1000 nm	5 nm	0,1 nm
Rozdzielczość względem osi z	-	-	0,01 nm
Powiększenie	do 2000	do 10^6	do 10^8
Głębina ostrości	średnia	mała	mała
Środowisko prowadzenia badań	powietrze, ciecz, próżnia	próżnia	powietrze, ciecz, próżnia
Sposób przygotowania próbek	prosty	dość złożony	prosty
Wymagane cechy próbek	Nie może być całkowicie przezroczysta dla fal świetlnych	Brak powierzchniowego ładunku elektrycznego, brak gazowania w próżni	Powierzchnia nie może mieć punktów o dużych różnicach współrzędnej z

Spektroskopia elektronów Augera (AES)

AES – odmiana spektroskopii elektronowej, polegająca na analizie rozkładu energetycznego elektronów Augera.

Zalety:

- pozwala na uzyskanie informacji o pierwiastkach obecnych na powierzchni (można analizować wszystkie pierwiastki z wyjątkiem H i He)
- pozwala na wyznaczanie rodzaju wiązań chemicznych
- umożliwia wyliczenie stężenie pierwiastków
- możliwość pomiaru punktowego.
- możliwość otrzymania mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków i związków chemicznych.

Wady:

- występowanie efektów termicznych
- bardzo wysoki poziom tła w widmie

Spektrometria mas (MS)

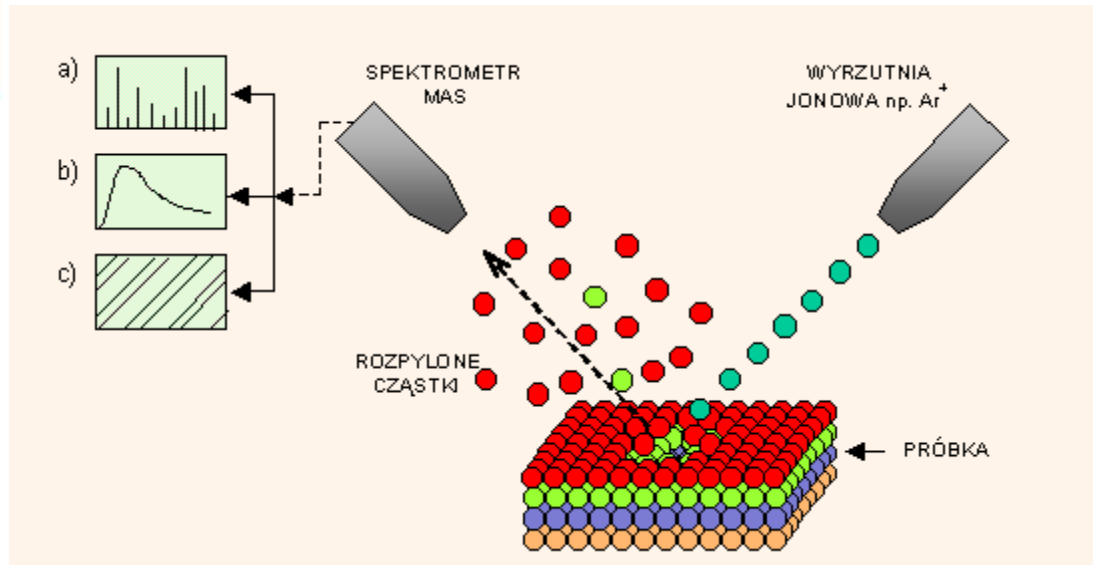
MS – technika, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku elektrycznego danego jonu.

Możliwości:

- identyfikacja związków chemicznych i ich mieszanin,
- określanie struktury związków chemicznych,
- określanie składu chemicznego (pierwiastkowego),
- określanie składu izotopowego analizowanych substancji
- ustalanie składu złożonych mieszanin związków o dużych masach molowych

Spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS)

- Jest to metoda badania **powierzchni ciał stałych** umieszczanych w próżni, które poddaje się działaniu wiązki jonów pierwotnych.
- W wyniku wzajemnego oddziaływania jonów wiązki pierwotnej z atomami badanego materiału następuje rozpylenie próbki (metoda niszcząca).
- W wyniku rozpylania z próbki emitowane są elektrony, atomy, grupy atomów (klastery), jony dodatnie i ujemne oraz klastery obdarzone ładunkiem.
- Metoda *SIMS* polega na zebraniu i analizie przez spektrometr masowy jonów wtórnych niosących informacje o składzie analizowanego materiału.



W wyniku badania można uzyskać 3 rodzaje danych:

- Spektrum masowe** – skład izotopowy
- Analizę profilową** – rozkład izotopów względem głębokości
- Analizę obrazu powierzchni** – powierzchniowy rozkład izotopów



AGH

Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)

XPS – odmiana spektroskopii elektronowej, polegająca na analizie rozkładu energii kinetycznej fotoelektronów emitowanych w wyniku wzbudzenia próbki promieniowaniem charakterystycznym z zakresu miękkiego promieniowania rentgenowskiego.

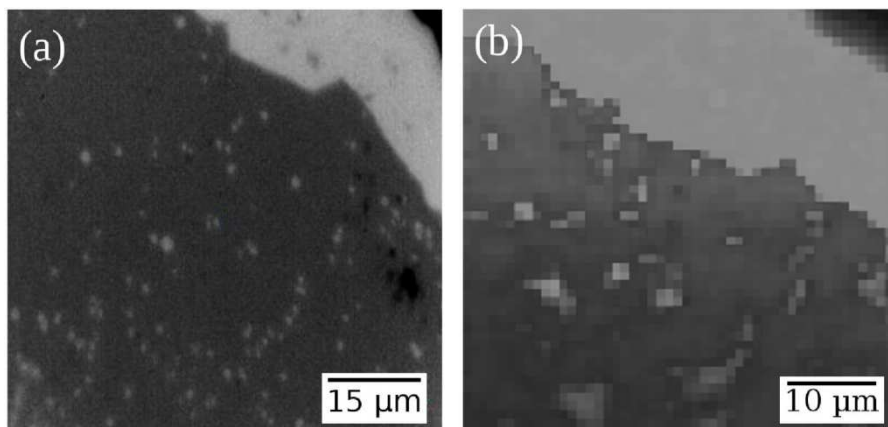
Zalety:

- umożliwia detekcję i analizę ilościową wszystkich pierwiastków z czułością 0,1–1%at. (z wyjątkiem wodoru)
- pozwala na wyznaczanie rodzaju wiązań chemicznych, w których biorą udział pierwiastki obecne na powierzchni
- istnieje możliwość wykorzystania trawienia jonowego zwiększającego możliwości pomiarowe

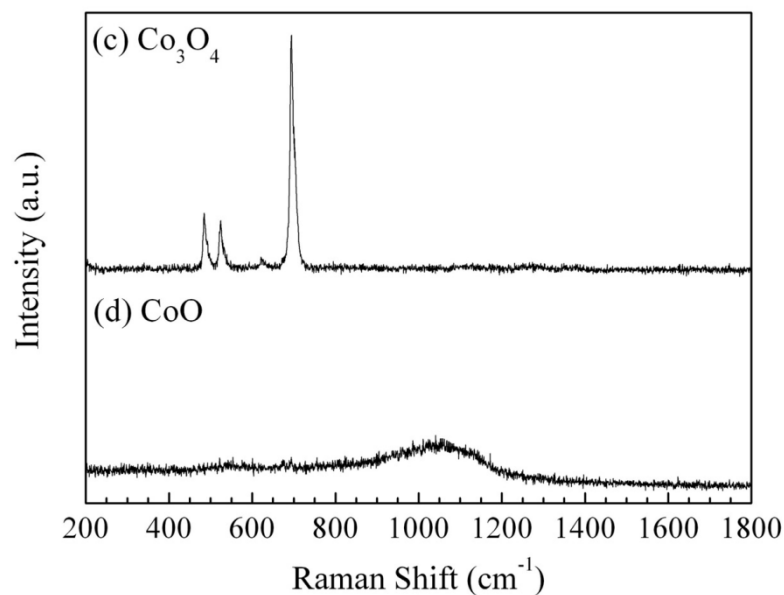
Wady:

- występowanie efektów termicznych
- duża powierzchnia poddawana analizie z powodu trudności jakie sprawia skupianie wiązki promieniowania rentgenowskiego, a co za tym idzie uzyskiwanie uśrednionego wyniku z dużej powierzchni.

Przykład zastosowania spektroskopii ramana do badań utleniania CoO w 1173 K



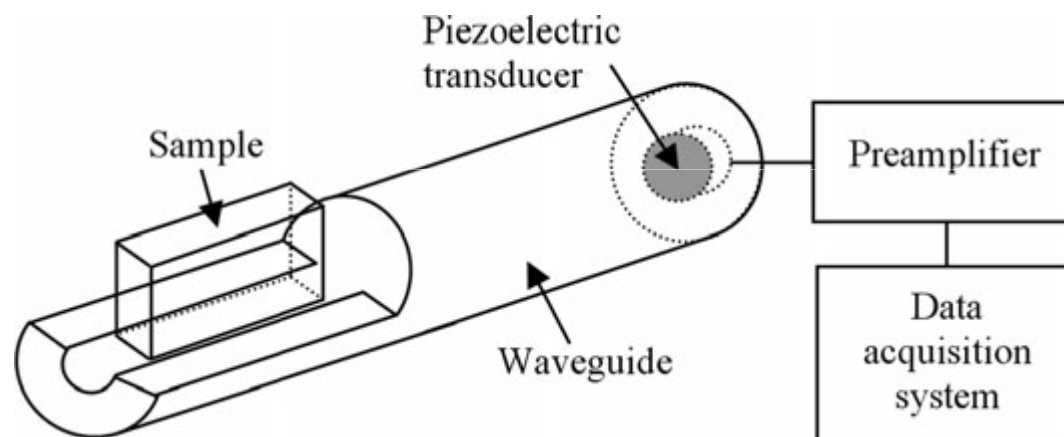
Spektroskopia Ramana
- technika spektroskopowa polegająca na pomiarze nieelastycznego rozpraszania fotonów.



- a) obraz z mikroskopu optycznego;
- b) mapa ramana analizowanego obszaru;
- c) spektrum ramana uzyskane z obszaru jasnego;
- d) spektrum ramana uzyskane z obszaru ciemnego

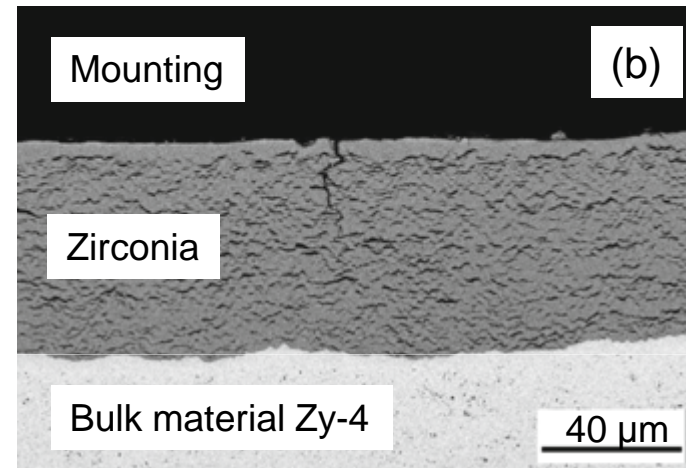
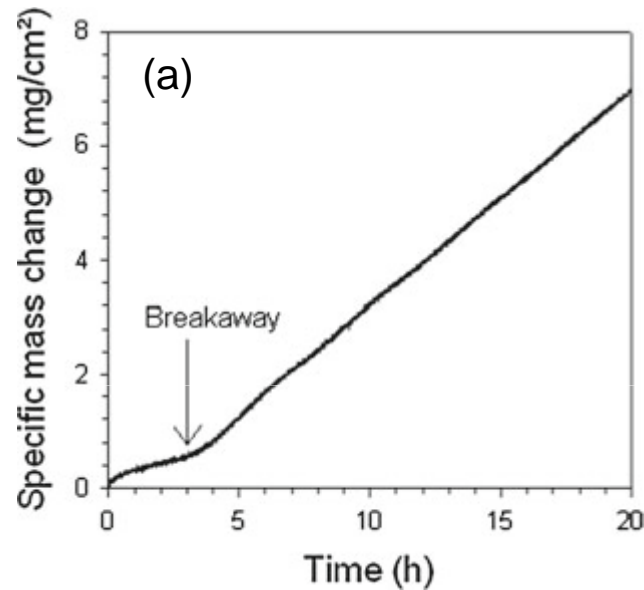
Analiza poziomu naprężeń w zgorzelinie metodą emisji akustycznej

W metodzie emisji akustycznej mierzone jest natężenie fal dźwiękowych towarzyszących procesowi powstawania zgorzelin.



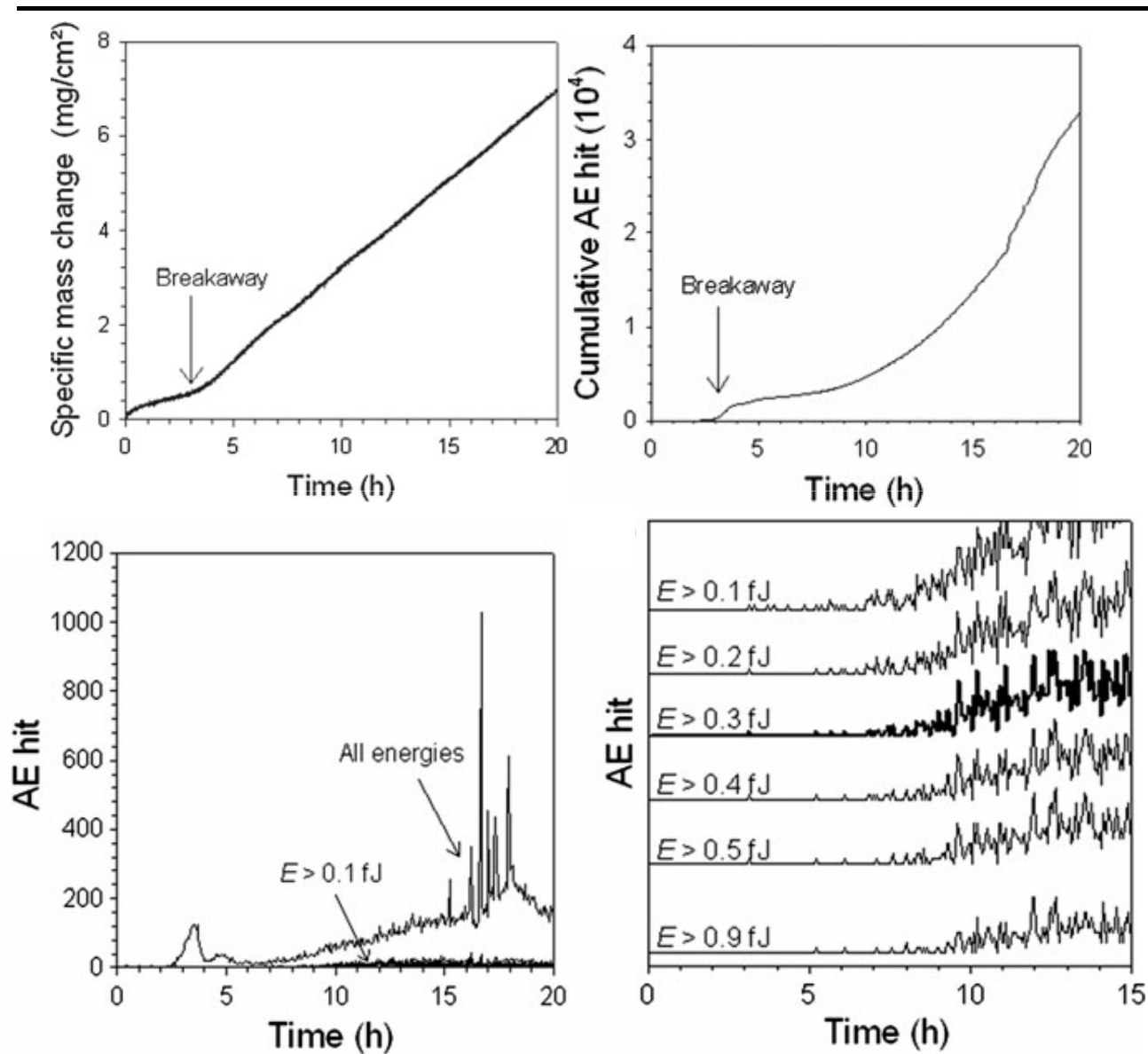
Schemat typowego urządzenia do pomiarów EA.

Analiza poziomu naprężeń w zgorzelinie metodą emisji akustycznej



Kinetyka utleniania (a) i obraz SEM przekroju próbki Zr-4 utlenianej przez 20 h w temperaturze 700 °C w atmosferze Ar/O₂, p(O₂) = 150 mbar (b)

Analiza emisji akustycznej podczas utleniania stopu Zr-4





AGH

KONIEC