

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

AGH

WŁASNOŚCI TRANSPORTOWE ZGORZELIN

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



Własności transportowe zgorzelin

Fizykochemia ciała stałego:

fizykochemia_W8_Wyznaczanie odstępstw od stechiometrii.ppt

fizykochemia_W10_Metodyka badan dyfuzji.ppt

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

Metodyka badań struktury defektów i własności transportowych zgorzelin

1. Określenie rodzaju podsieci krystalicznej związku tworzącego zgorzelinę, w której występuje dominujące zdefektowanie (np. metodą markerów)
2. Określenie odstępstwa od stechiometrii związku tworzącego zgorzelinę
3. Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w związku tworzącym zgorzelinę (struktura defektów)
4. Określenie ruchliwości defektów tworzących zgorzelinę (własności transportowe)

Metody badań odstępstw od stechiometrii związków tworzących zgorzeliney

- **Bezpośrednia metoda grawimetryczna**
- **Metoda Rosenburga**
- Metoda wolumetryczna lub manometryczna
- Chemiczna analiza składu zgorzelin
- Metoda elektrochemiczna
- Metoda redoksowa
- Metoda rentgenograficzna

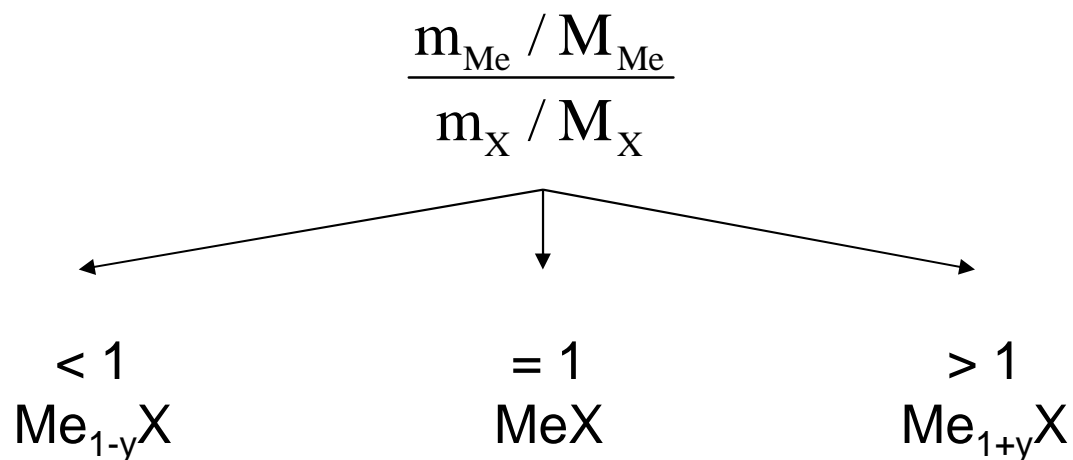
Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład I:

MeX, dominujące zdefektowanie występuje w podsięci kationowej

Etapy badań:

- Zważenie próbki metalu: m_{Me} – masa początkowa próbki
- Całkowite utlenienie metalicznej próbki: m_{X} – zmiana masy próbki
- Określenie stosunku molowego metalu do utleniacza w związku tworzącym zgorzelinę:



M_{Me} i M_{X} – masa molowa metalu i utleniacza

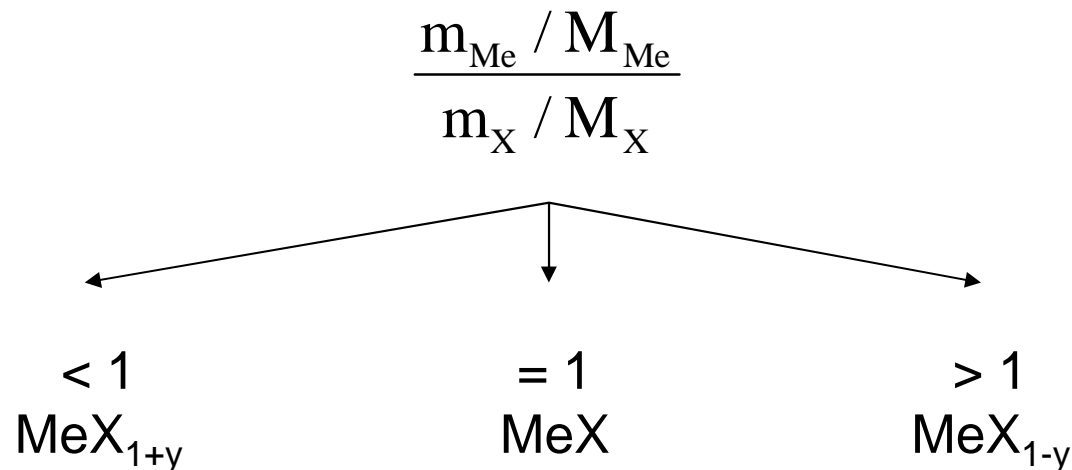
Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład II:

MeX, dominujące zdefektowanie występuje w podsięci anionowej

Etapy badań:

- Zważenie próbki metalu: m_{Me} – masa początkowa próbki
- Całkowite utlenienie metalicznej próbki: m_{X} – zmiana masy próbki
- Określenie stosunku molowego metalu do utleniacza w związku tworzącym zgorzelinę:



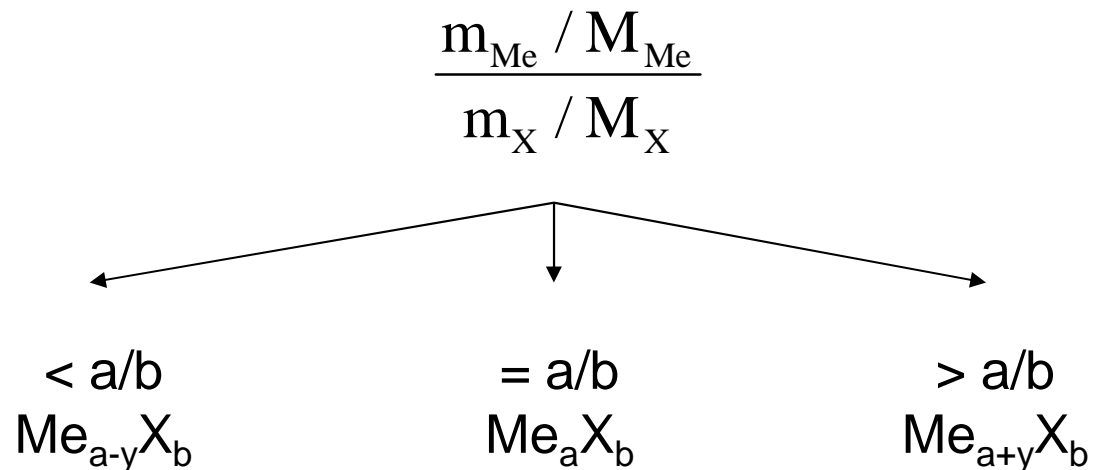
Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład III:

Me_aX_b , dominujące zdefektowanie występuje w podsięci kationowej

Etapy badań:

- Zważenie próbki metalu: m_{Me} – masa początkowa próbki
- Całkowite utlenienie metalicznej próbki: m_{X} – zmiana masy próbki
- Określenie stosunku molowego metalu do utleniacza w związku tworzącym zgorzelinę:





AGH

Bezpośrednia metoda grawimetryczna w badaniach odstępstw od stechiometrii

Przykład III:

Me_aX_b , dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej, c.d.

$$\frac{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}} < \frac{a}{b} \quad \Rightarrow \quad \text{Me}_{a-y}\text{X}_b$$

$$\frac{a-y}{b} = \frac{m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}$$

$$y = a - \frac{b \cdot m_{\text{Me}} / M_{\text{Me}}}{m_{\text{X}} / M_{\text{X}}}$$

Metoda Rosenburga w badaniach odstępstw od stechiometrii



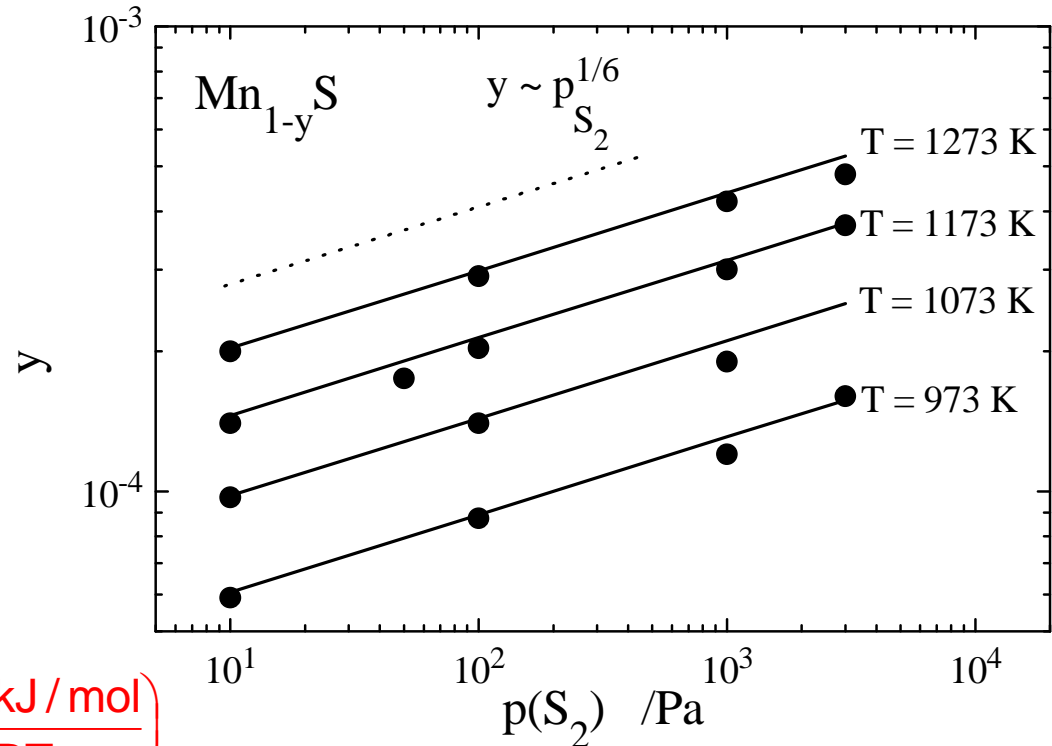
Metoda ta przedstawiona zostanie w części
dotyczącej badań własności transportowych
zgorzelin

Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w związku tworzącym zgorzelinę

Przykład:

Mn_{1-y}S , dominujące zdefektowanie występuje w podsioci kationowej

$$y = 1 - \frac{m_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{S}}}{m_{\text{S}} \cdot M_{\text{Mn}}}$$



$$y = [V_{\text{Mn}}''] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{\text{S}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

S. Mrowec and Z. Grzesik, "Nonstoichiometry and self-diffusion in α -MnS", Solid State Phenomena, **72**, 69-78 (2000).

S. Mrowec, Z. Grzesik, "Defect concentration and their mobility in nonstoichiometric manganous sulphide", Solid State Ionics, **143**, 25-29 (2001).



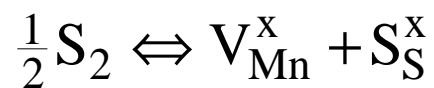
AGH

Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w związku tworzącym zgorzelinę

Przykład:

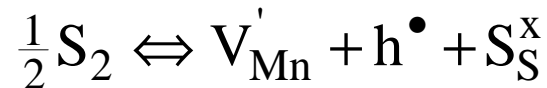
$Mn_{1-y}S$, dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej, c.d.

$$y = [V''_{Mn}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$K = [V^x_{Mn}] \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

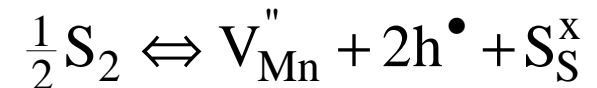
$$[V^x_{Mn}] = K \cdot p_{S_2}^{1/2}$$



$$K = [V'_{Mn}] \cdot [h^\bullet] \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

$$[V'_{Mn}] = [h^\bullet]$$

$$[V'_{Mn}] = K^{1/2} \cdot p_{S_2}^{1/4}$$



$$K = [V''_{Mn}] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{S_2}^{-1/2}$$

$$2[V''_{Mn}] = [h^\bullet]$$

$$[V''_{Mn}] = 0,63 \cdot K^{1/3} \cdot p_{S_2}^{1/6}$$



AGH

Określenie rodzaju i stężenia defektów punktowych w związku tworzącym zgorzelinę

Przykład:

Mn_{1-y}S , dominujące zdefektowanie występuje w podsięci kationowej, c.d.

$$y = [V''_{\text{Mn}}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{\text{S}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$



$$[V''_{\text{Mn}}] \cdot [h^\bullet]^2 \cdot p_{\text{S}_2}^{-1/2} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

$$2[V''_{\text{Mn}}] = [h^\bullet]$$

$$[V''_{\text{Mn}}] = \frac{1}{2}[h^\bullet] = 0,63 \cdot p_{\text{S}_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_f}{3R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3RT}\right)$$

ΔS_f i ΔH_f – entropia i entalpia formowania się defektów

Własności transportowe zgorzelin

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

Zależności wiążące współczynniki dyfuzji

$$D_{Me} = D_d \cdot N_d$$



$$D_{Me} \cdot C_{Me} = D_d \cdot C_d$$

$$D_{Me} \cdot \frac{C_{Me}}{C_{Me} + C_d} = D_d \cdot \frac{C_d}{C_{Me} + C_d}$$

$$C_{Me} \gg C_d \Rightarrow D_{Me} = D_d \cdot N_d$$

$$D_d = 2 \tilde{D} \frac{d \ln N_d}{d \ln p_{X_2}}$$



$$\tilde{D} = (1 + |p|) D_d$$

- C_d – stężenie defektów
- N_d – ułamek molowy stężenia defektów
- p – stopień jonizacji defektów

Własności transportowe zgorzelin

$$D_d = \alpha a_0^2 \omega$$

$$\omega = \kappa \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

$$D_d = \alpha a_0^2 \kappa \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

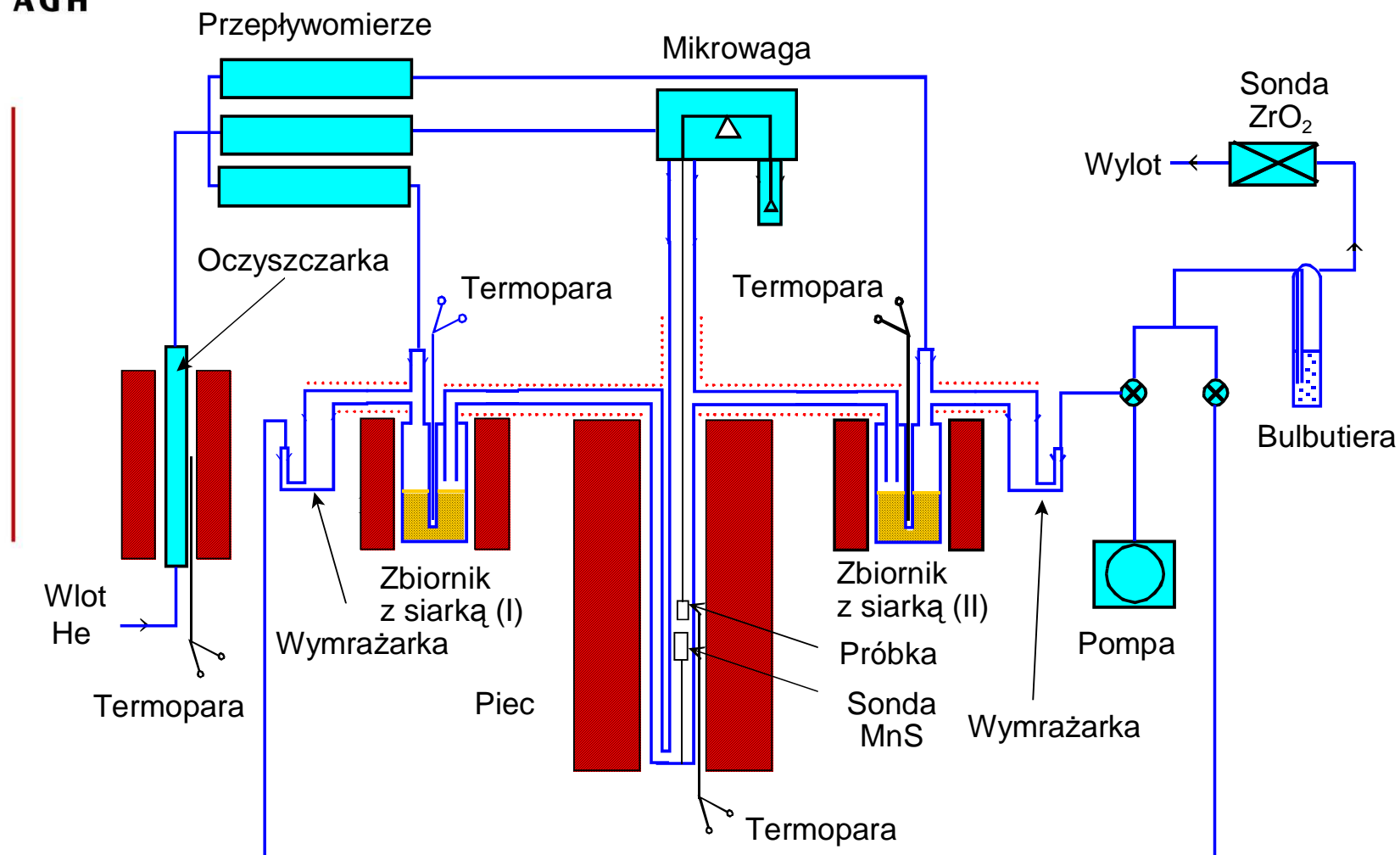
$$\nu = \frac{2}{\pi a_0} \sqrt{\frac{\Delta H_m}{M}}$$

- α – współczynnik geometryczny
- ω – częstość przeskoków
- a_0 – droga przebywana przez atom podczas przeskoku
- κ – współczynnik przejścia
- ν – współczynnik częstości
- ΔH_m – entalpia aktywacji dyfuzji defektów
- M – masa molowa metalu



Grawimetria w badaniach struktury defektów i własności transportowych zgorzelin

Schemat aparatury mikrotermogravimetrycznej do badań w atmosferze He-S₂

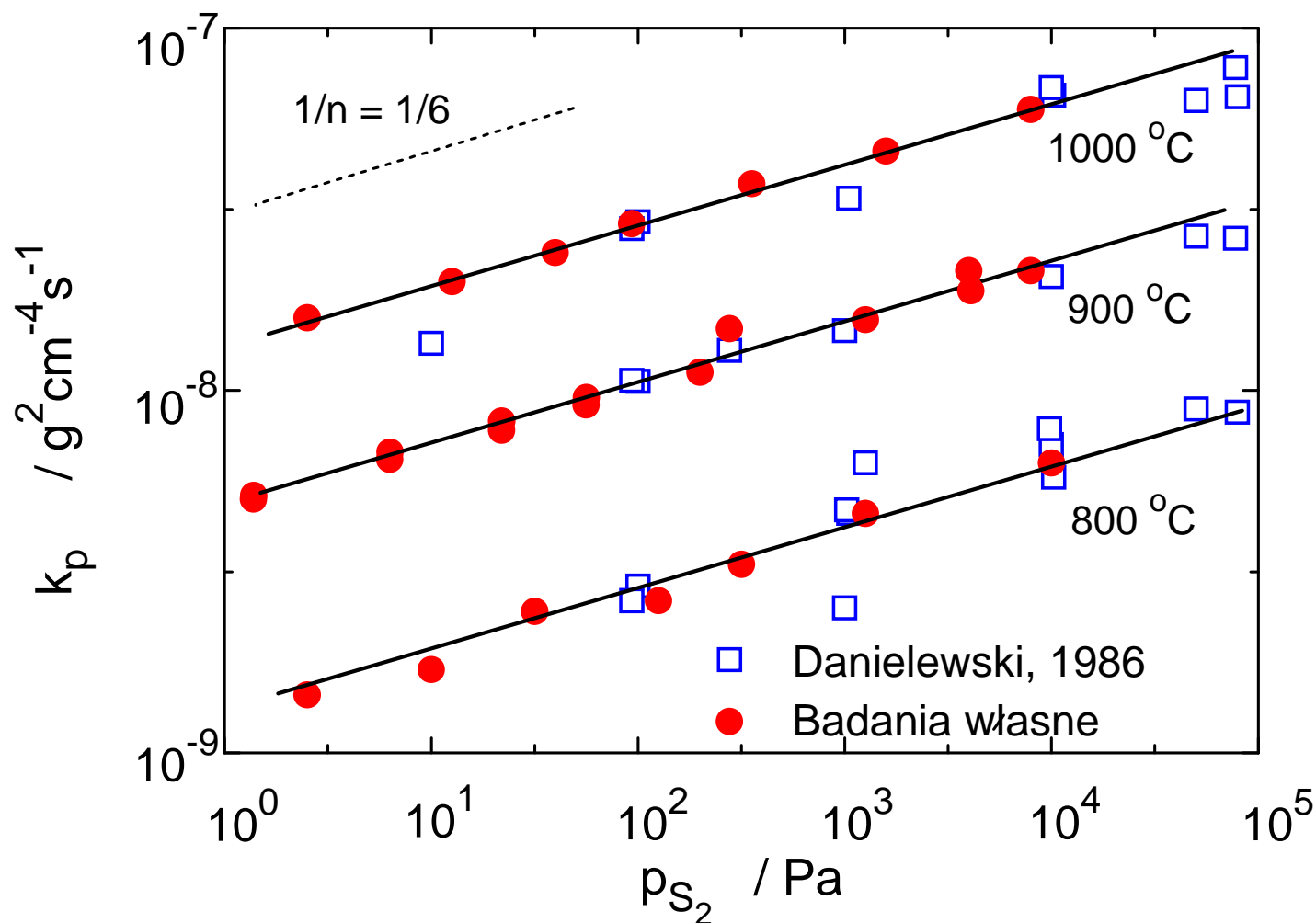


Z. Grzesik, S. Mrowec, T. Walec and J. Dąbek, "New microthermogravimetric apparatus, kinetics of metal sulphidation and transport properties of transition metal sulphides", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**, 985-997 (2000).

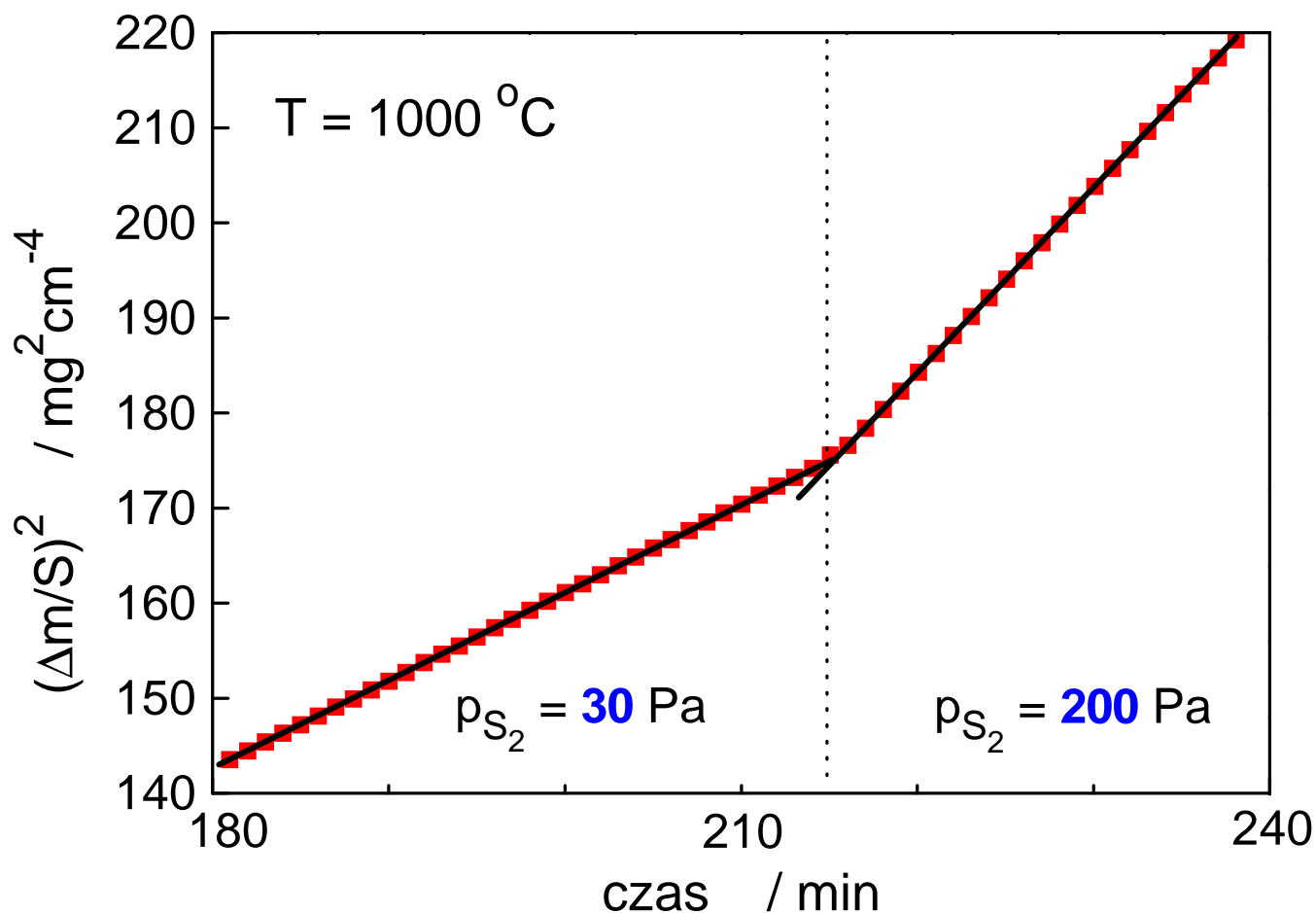
Główne zalety aparatury

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

Ciśnieniowa zależność parabolicznej stałej szybkości siarkowania manganu

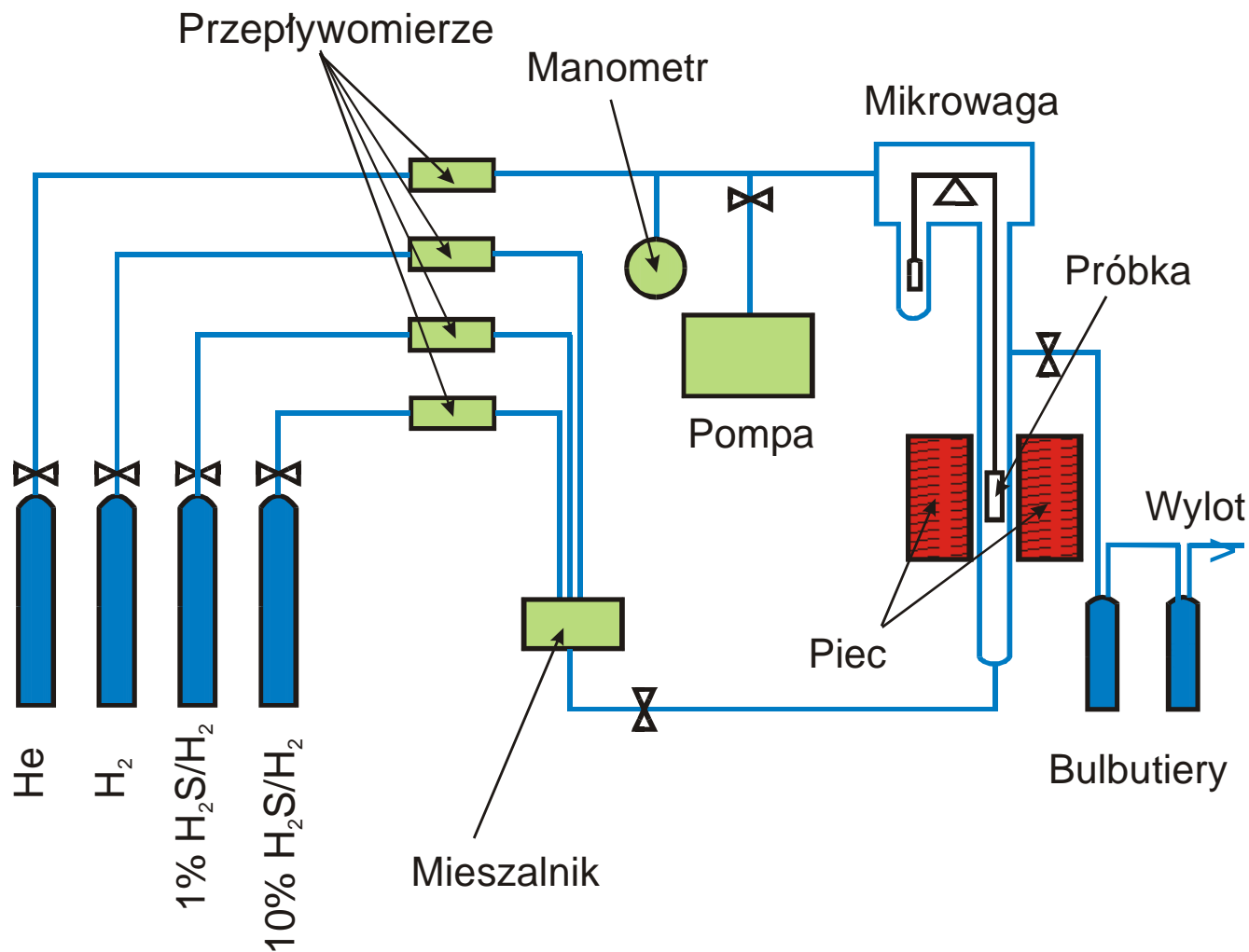


Kinetyka siarkowania Mn przy gwałtownie zmienionym ciśnieniu par siarki



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

Schemat aparatury mikrotermogravimetrycznej do badań w mieszaninach H₂-H₂S



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

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

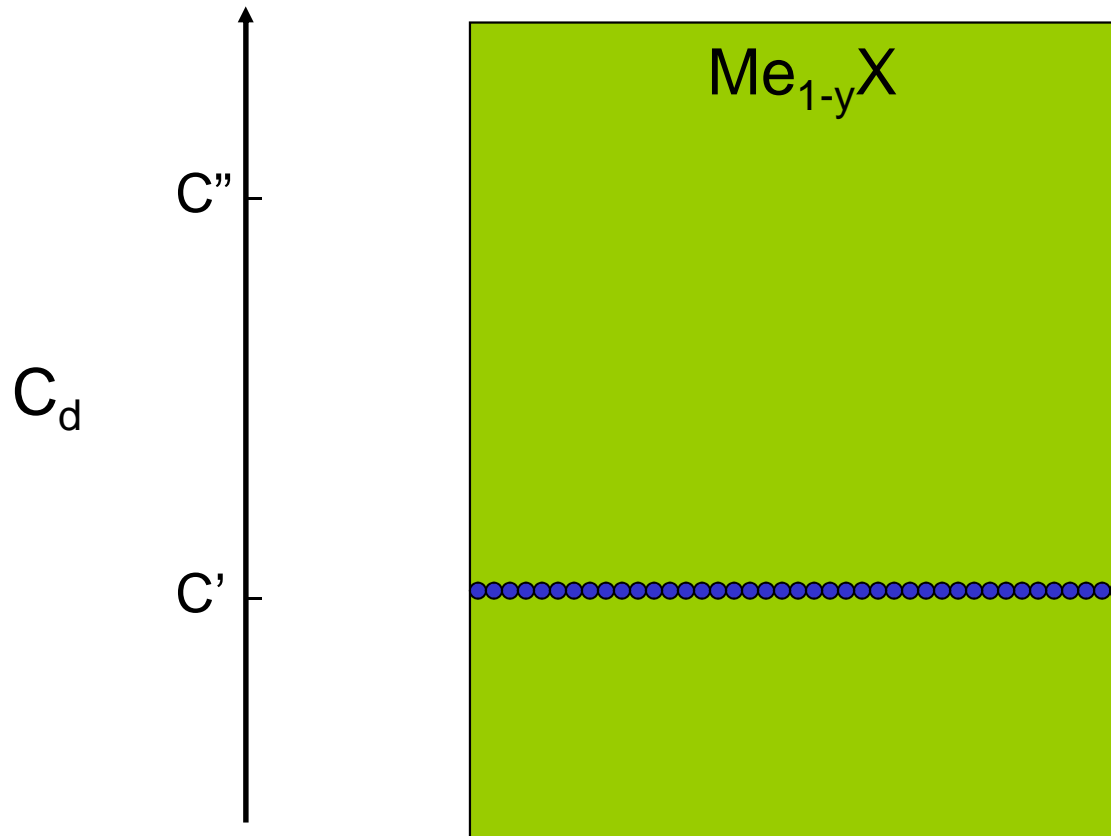
Z. Grzesik and S. Mrowec, "Kinetics and thermodynamics of point defects in nonstoichiometric metal oxides and sulphides. Microthermogravimetric study", *J. Therm. Anal. Cal.*, **90**, 269-282 (2007).

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

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

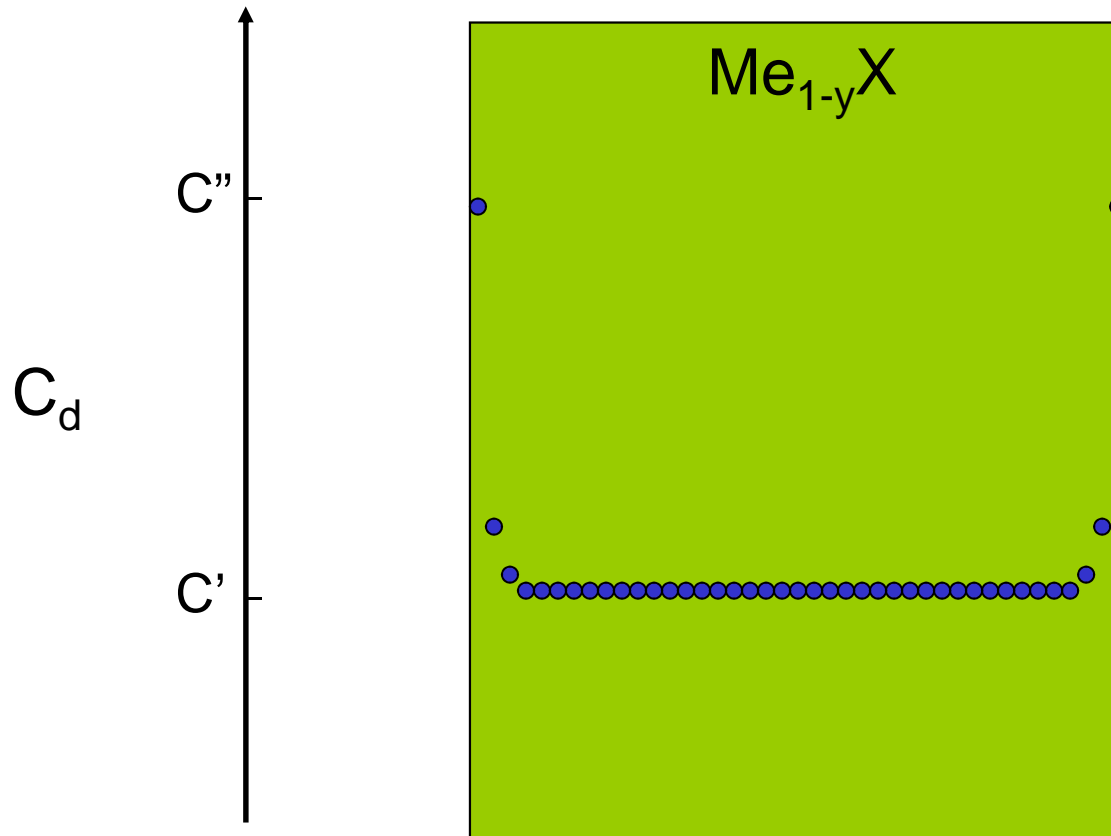
A. J. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 795 (1960).

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



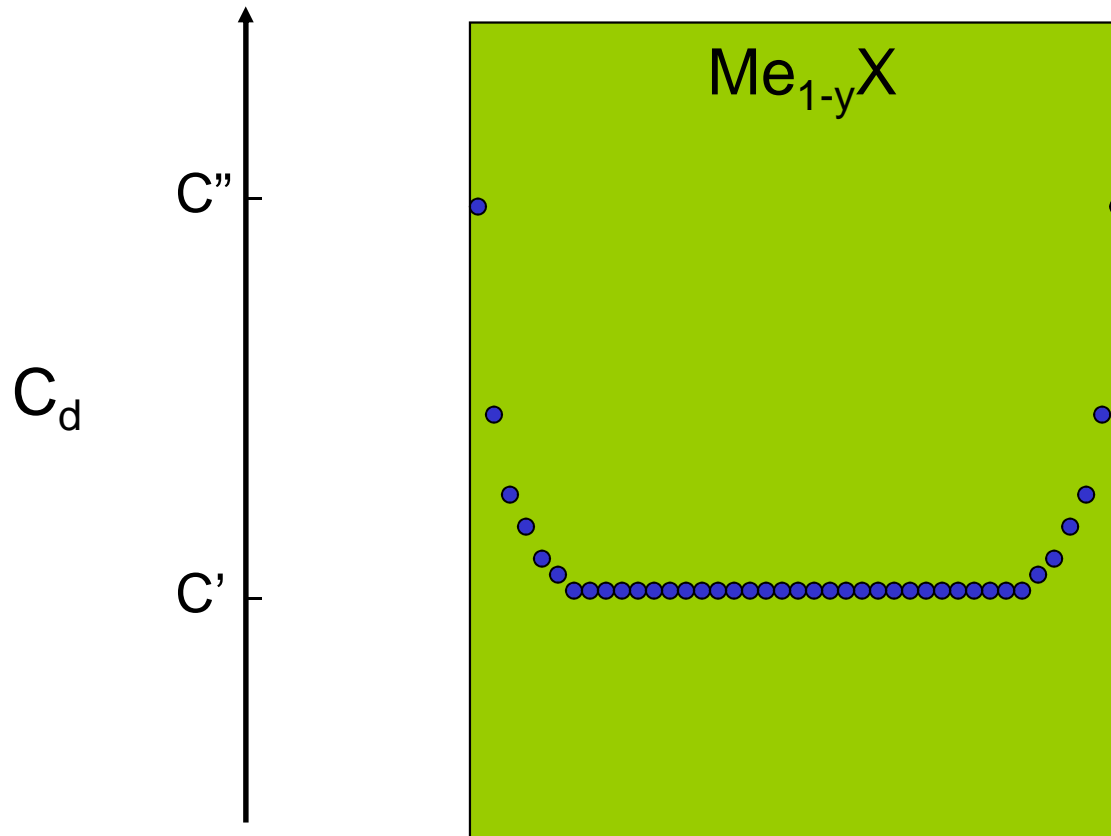
$$T = \text{const}; p' = \text{const}$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



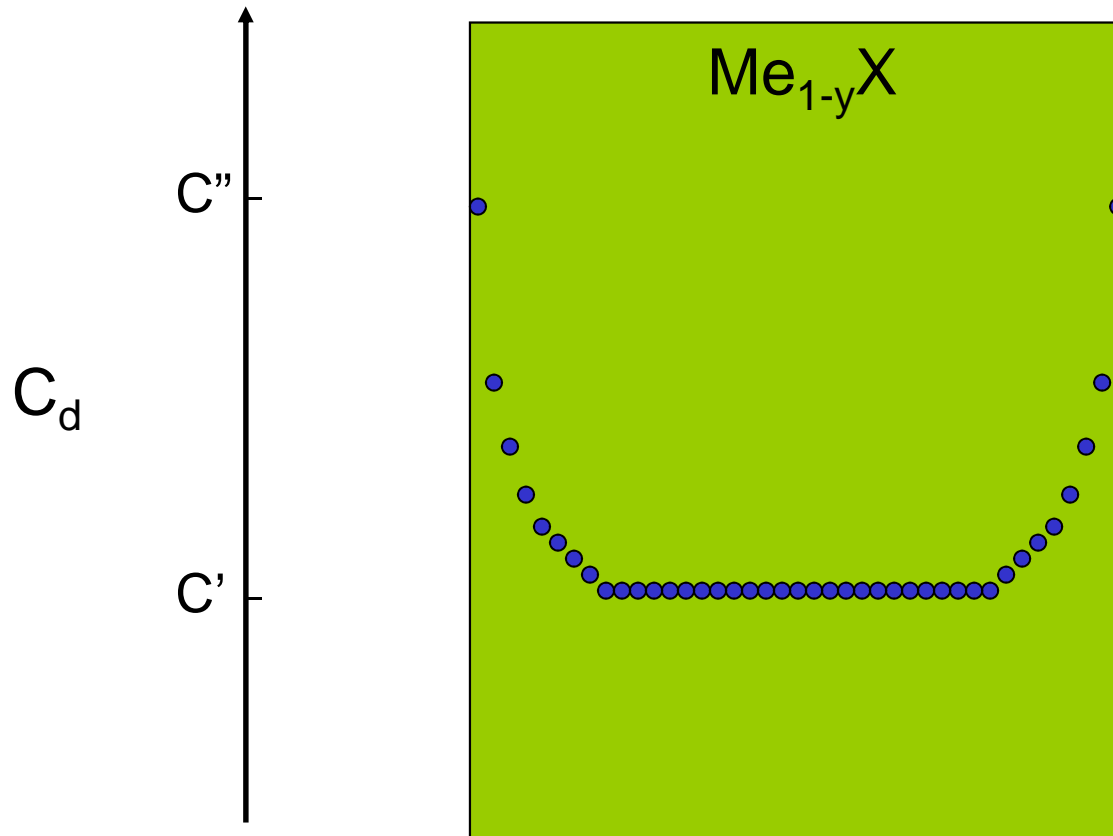
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



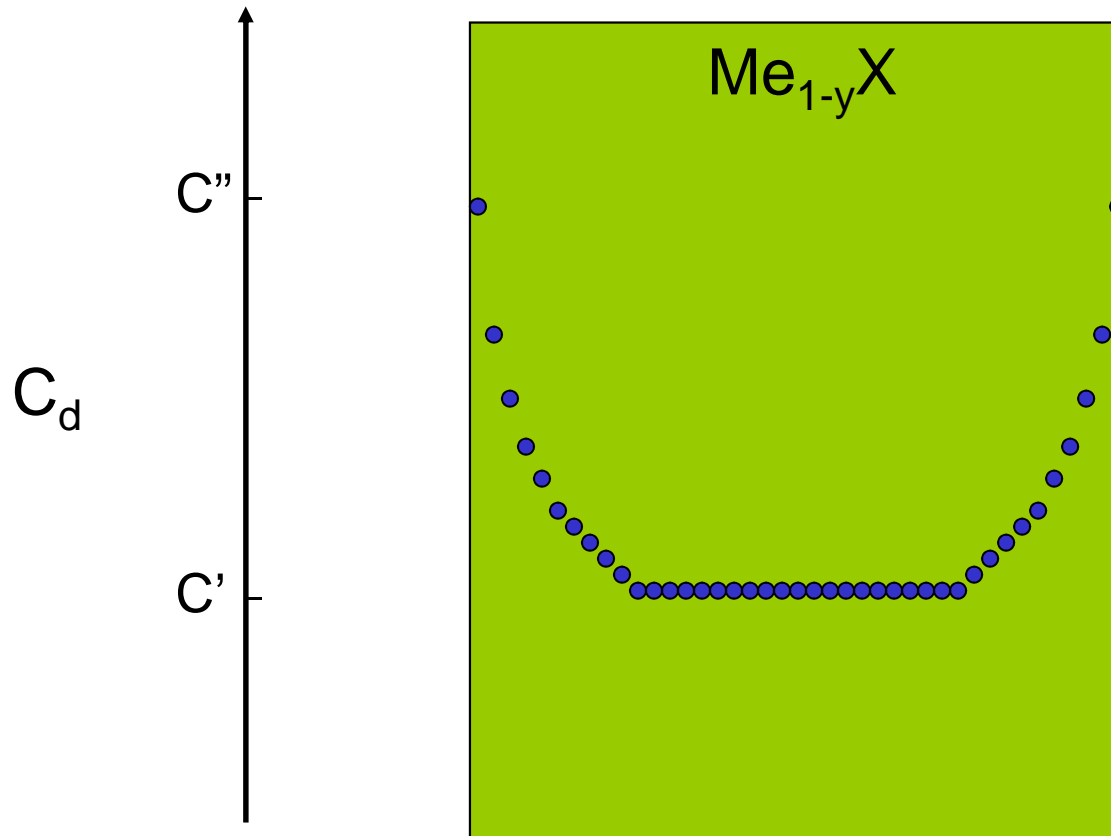
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



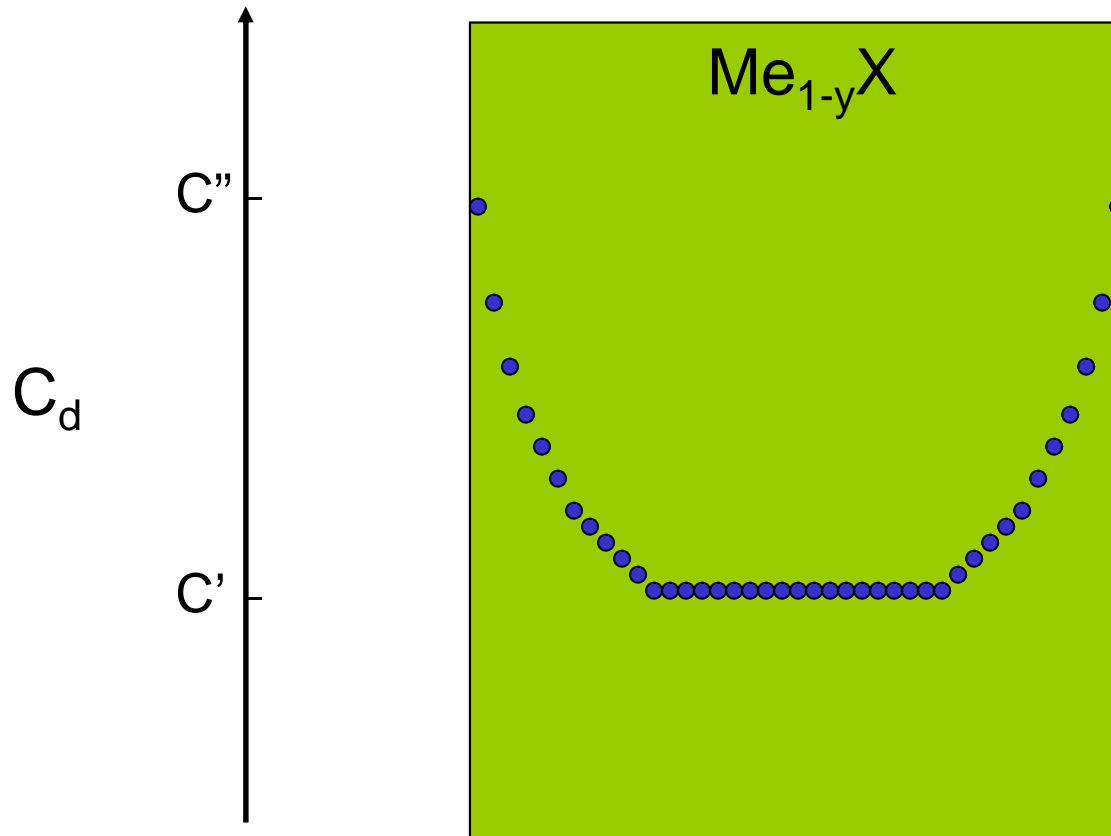
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



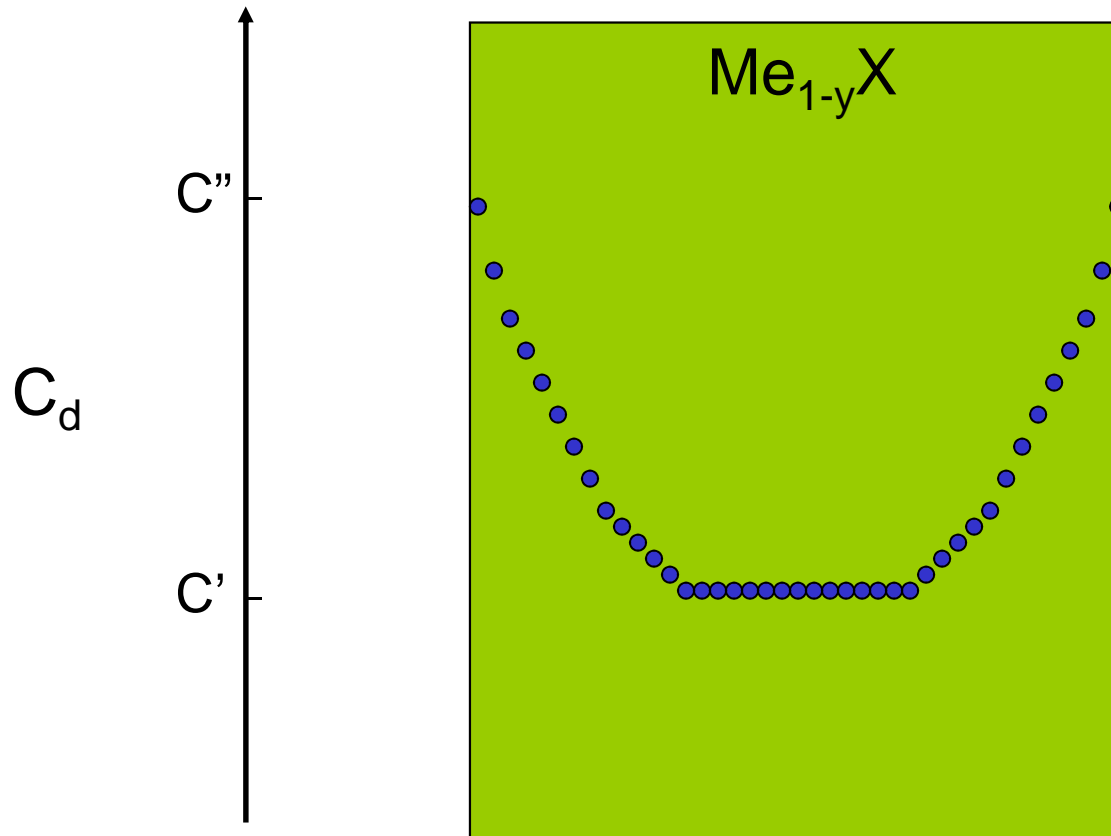
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



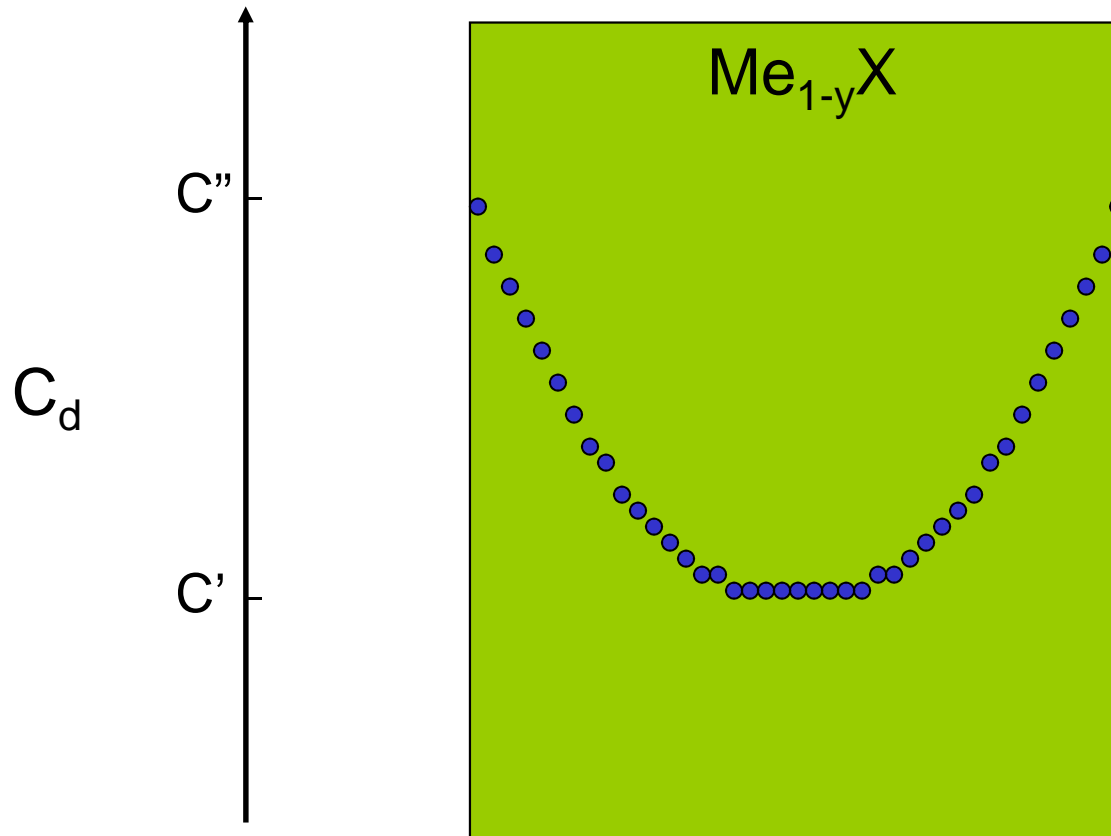
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



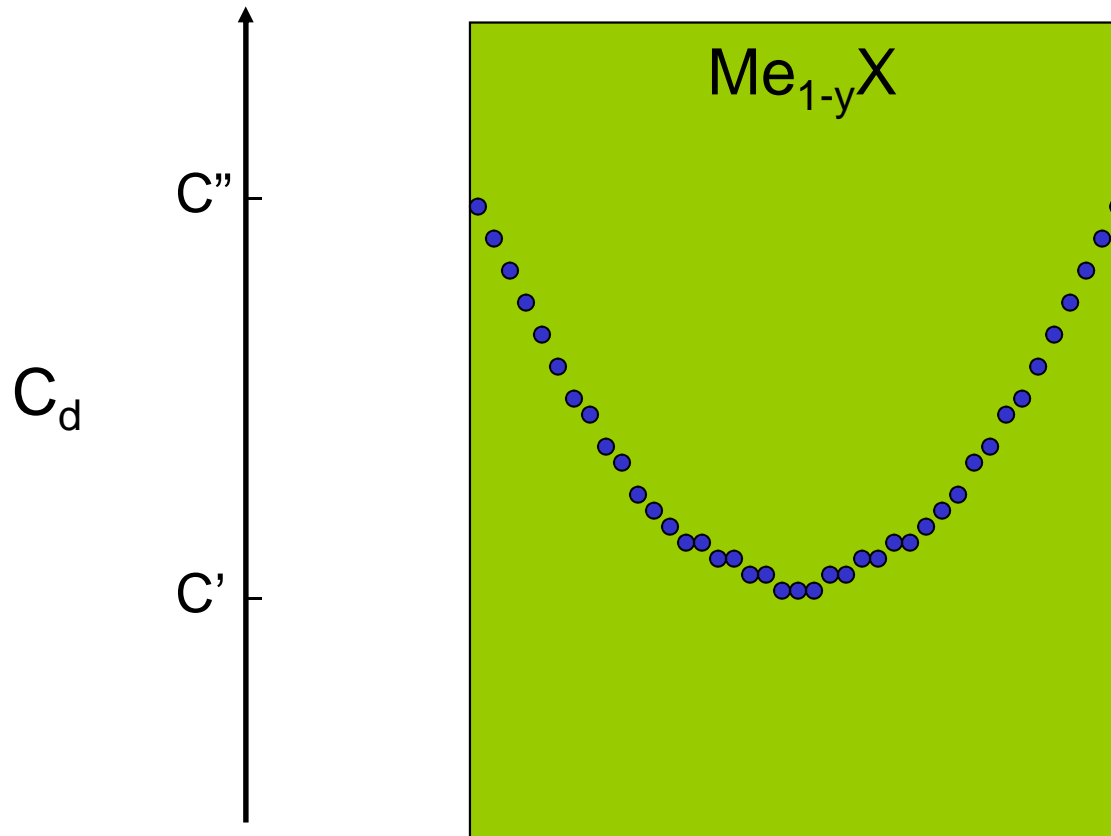
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



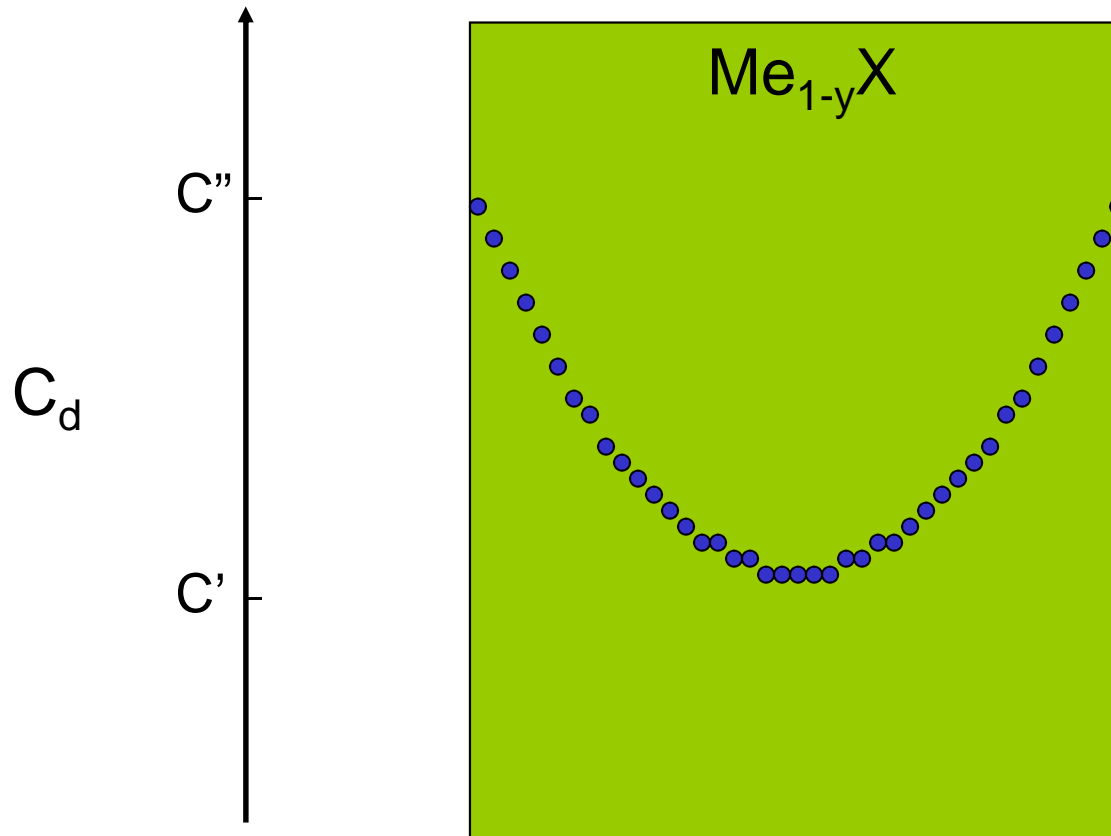
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



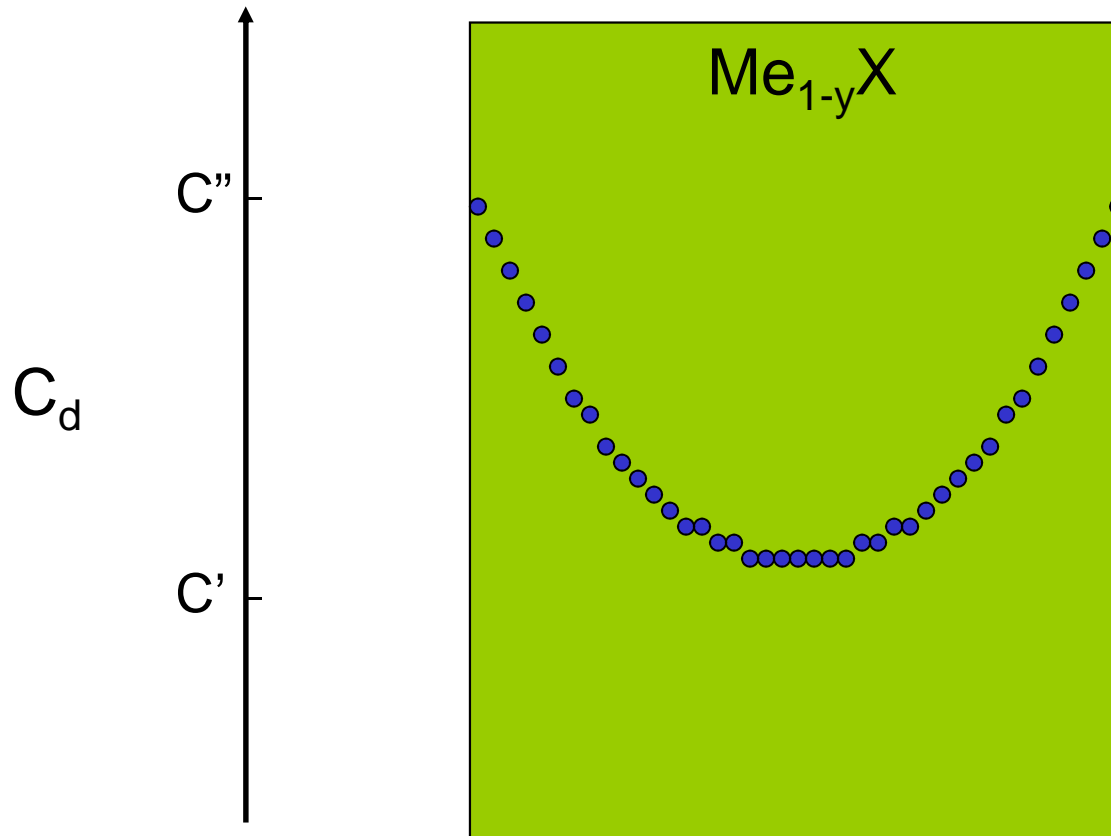
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



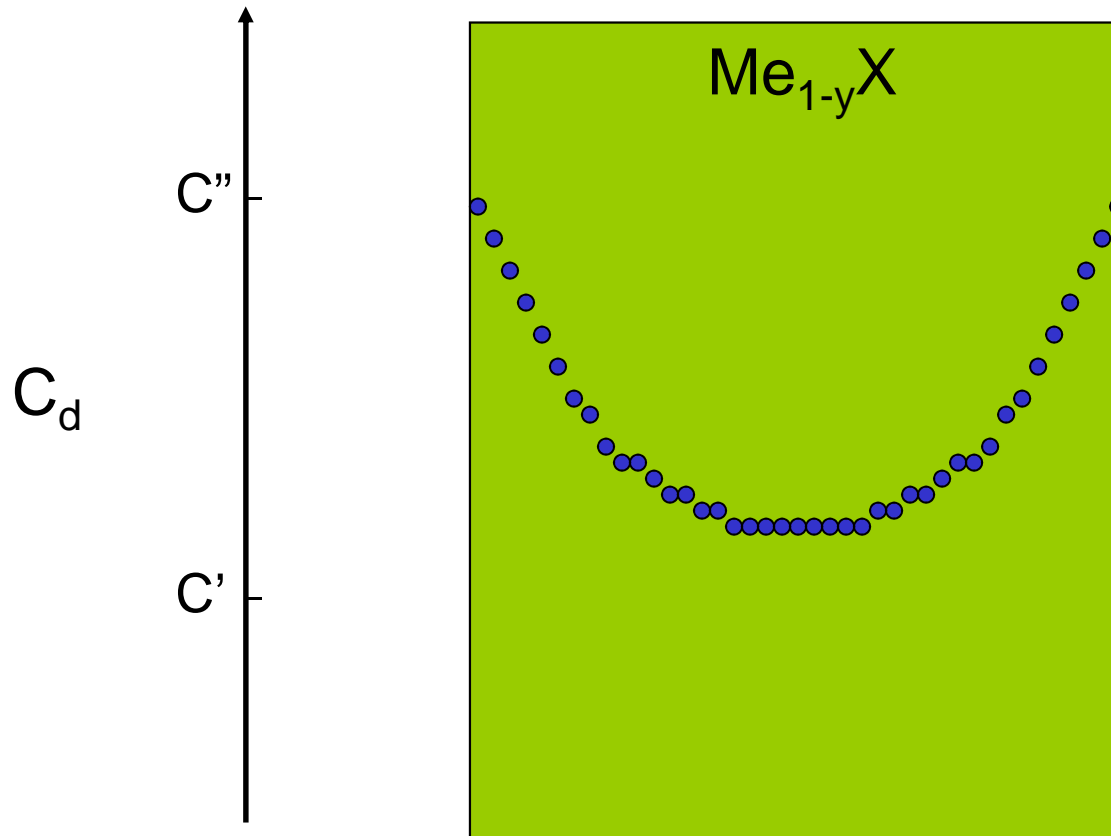
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



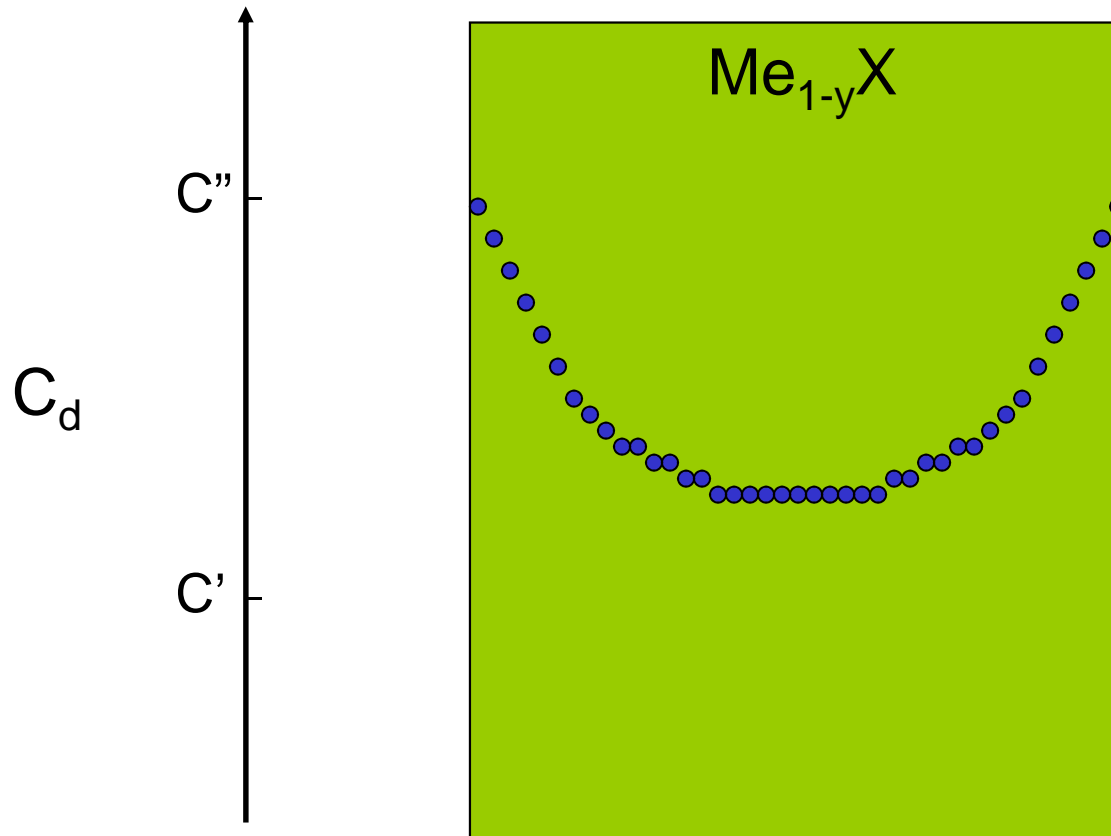
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



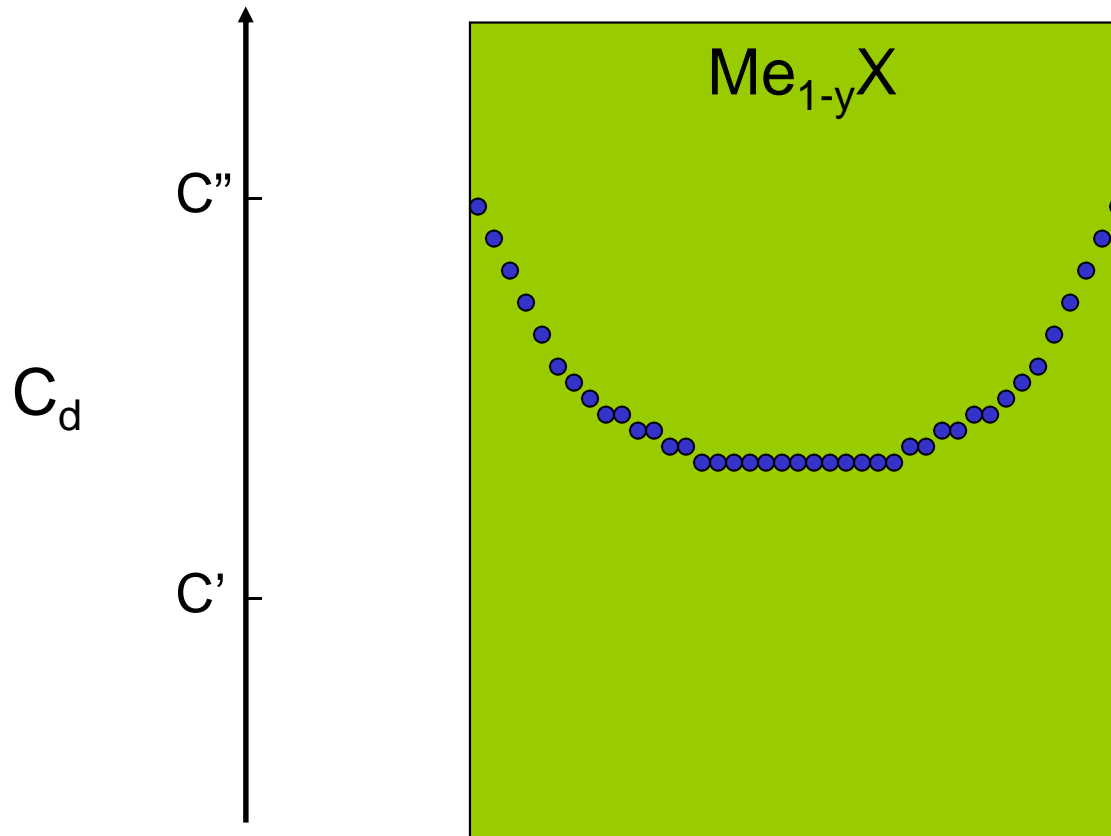
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



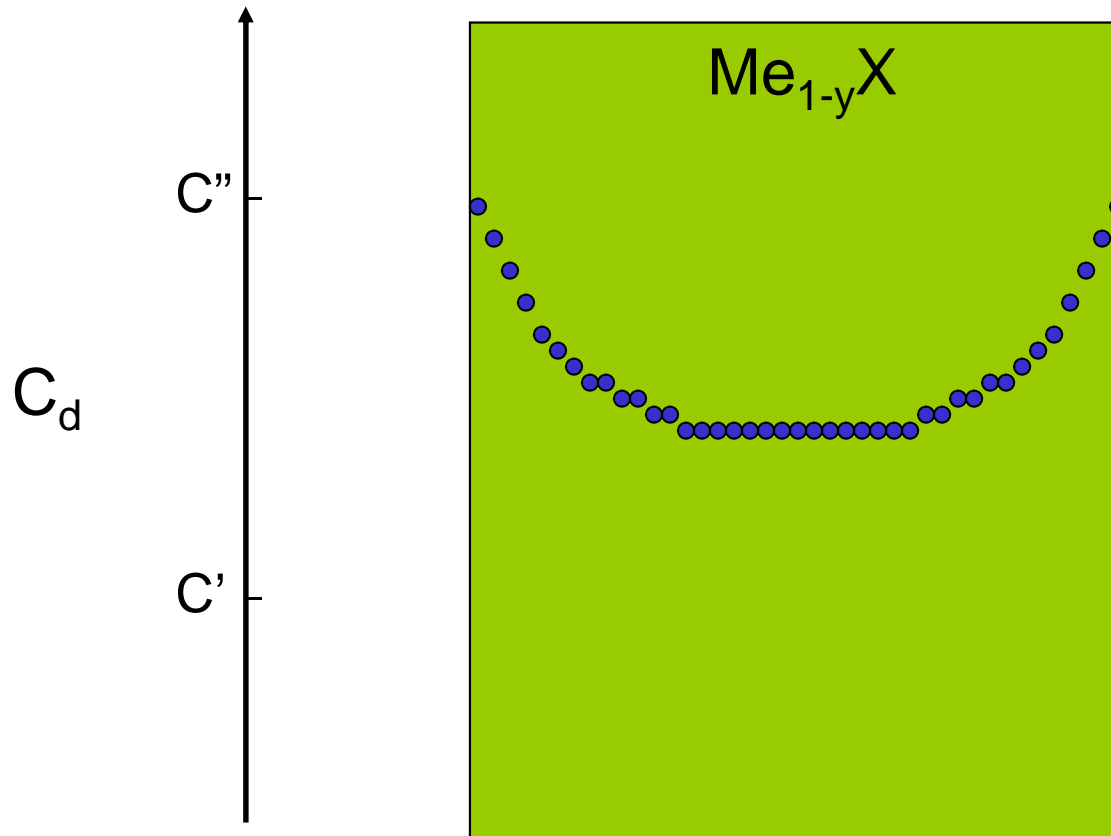
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



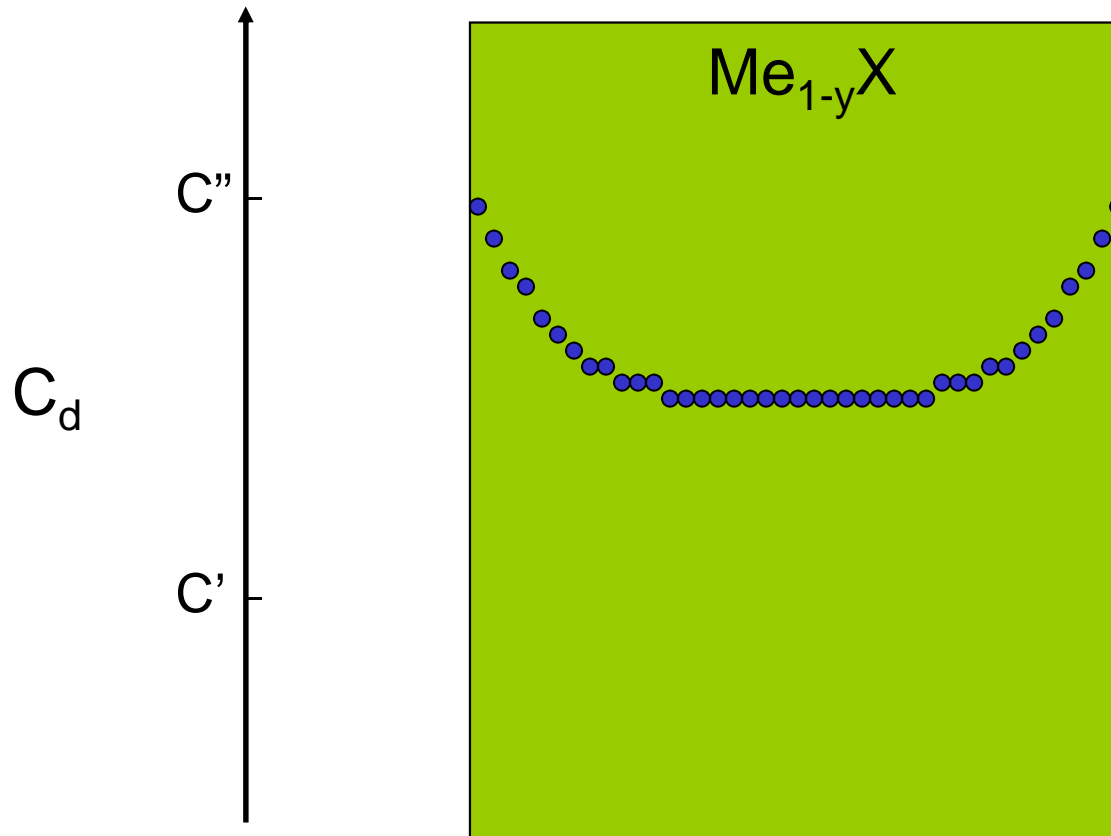
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



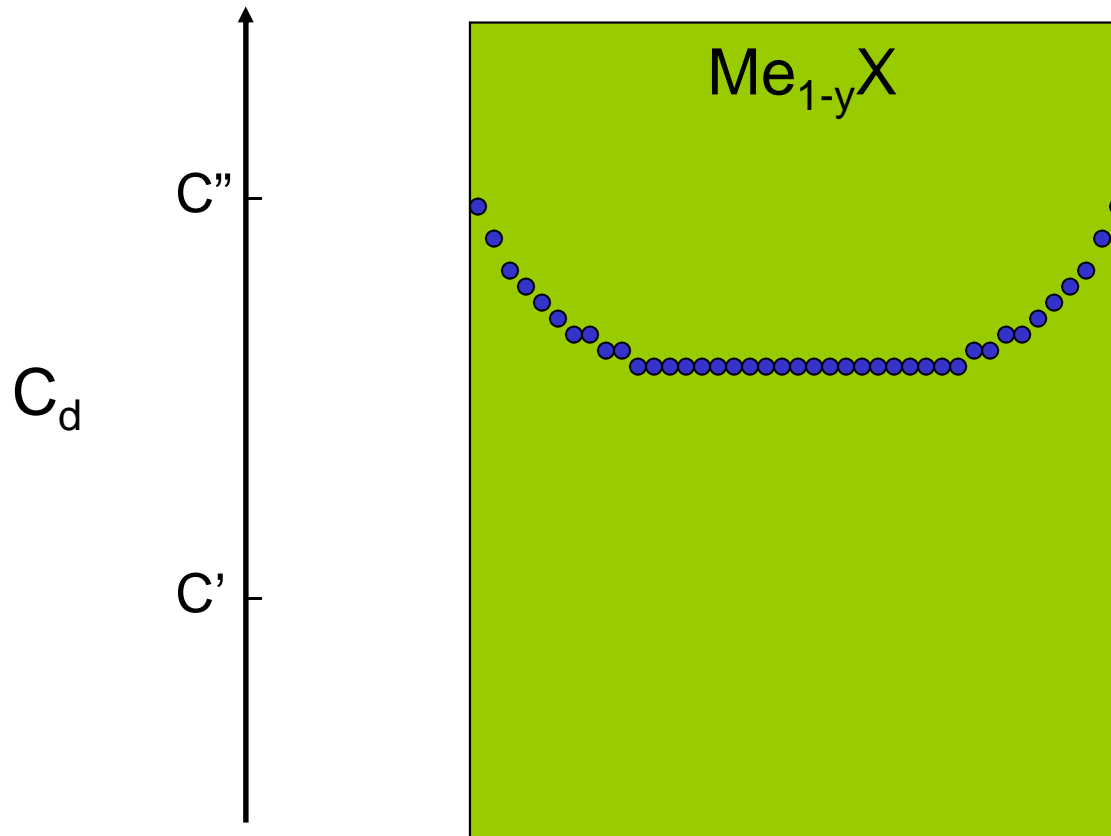
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



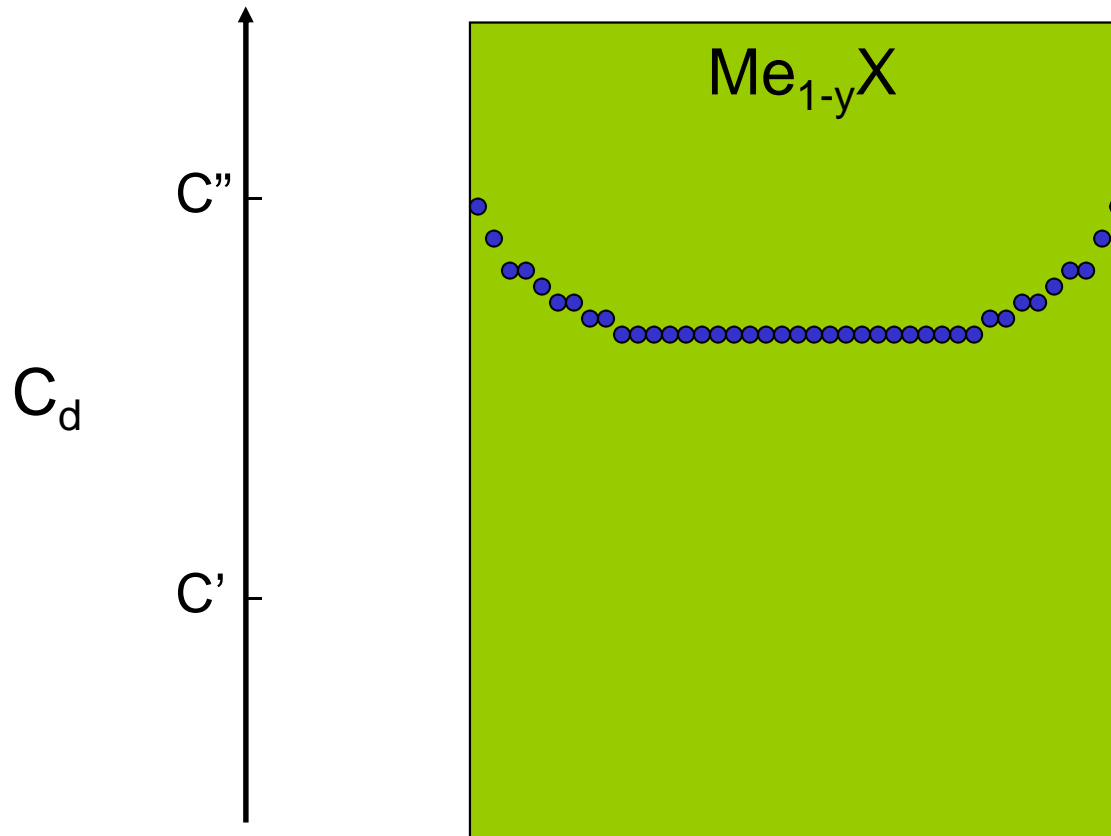
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



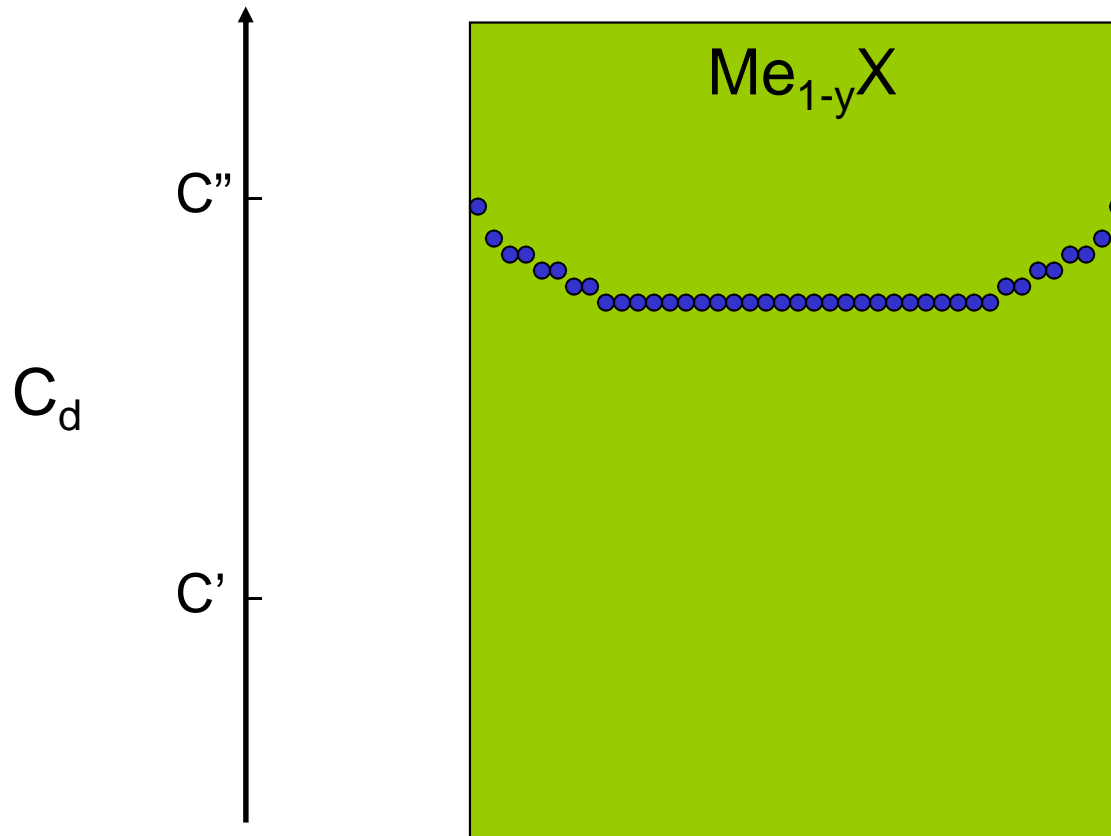
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



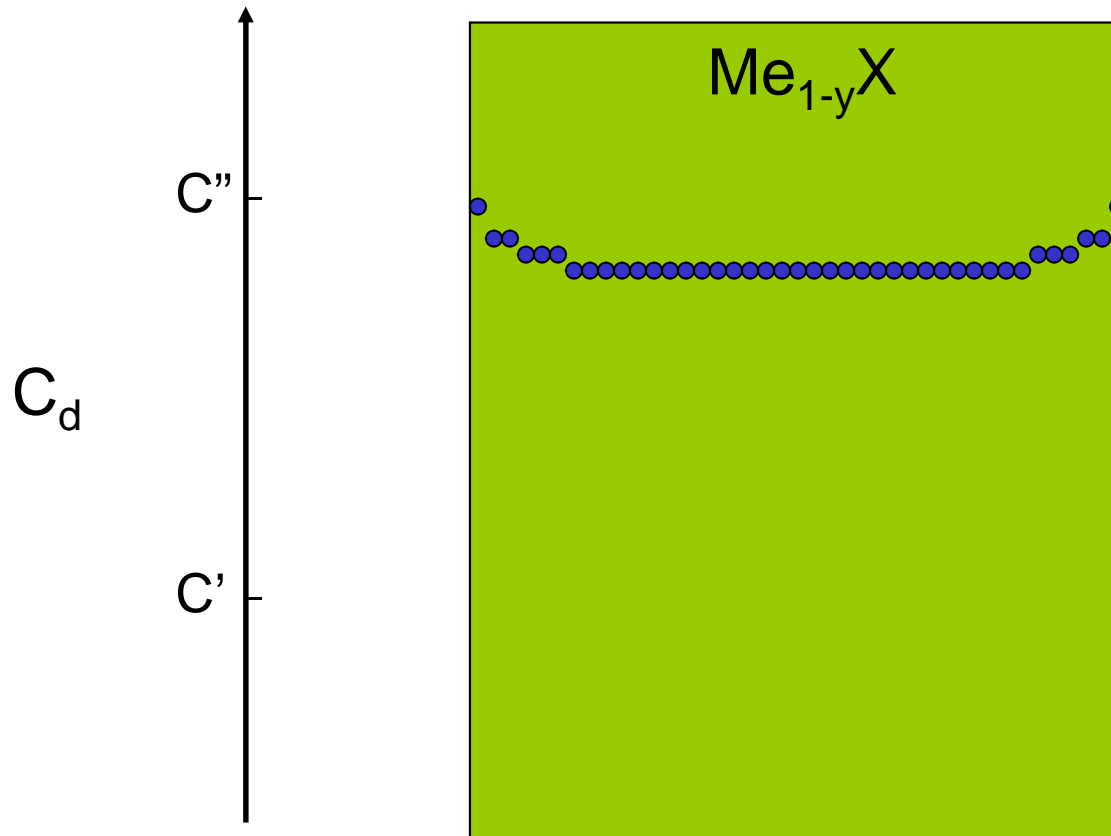
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



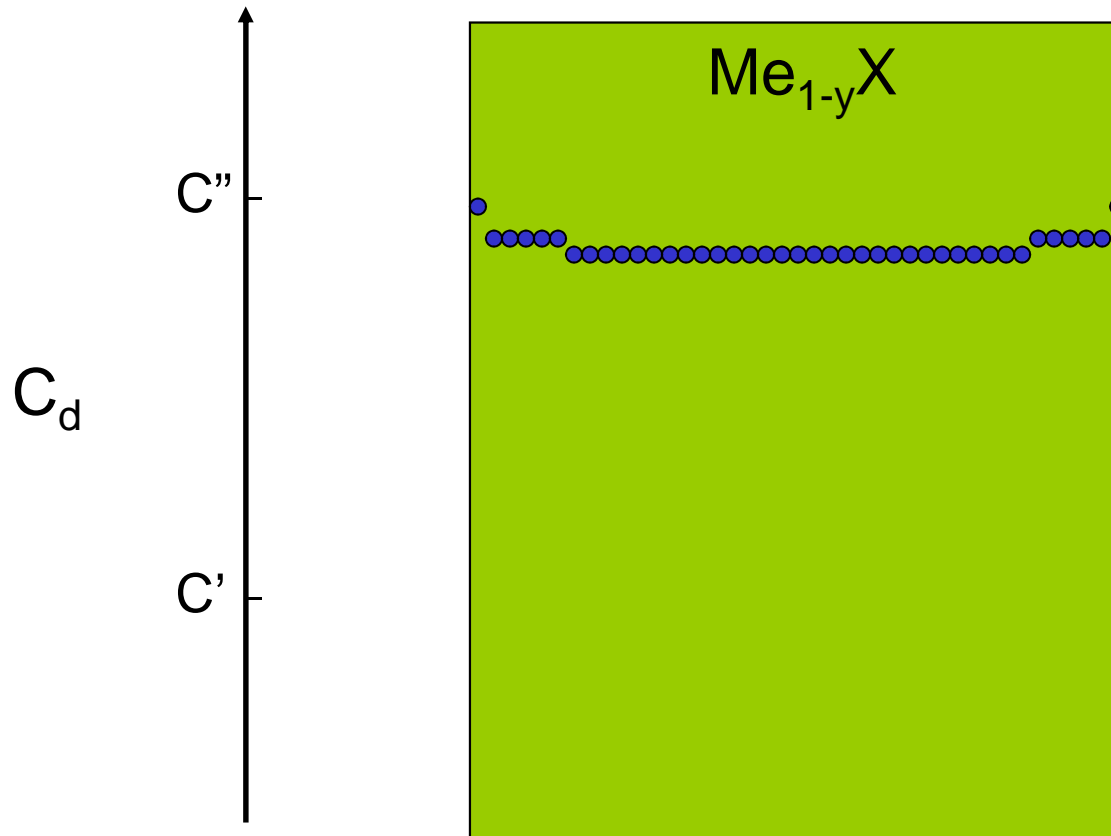
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



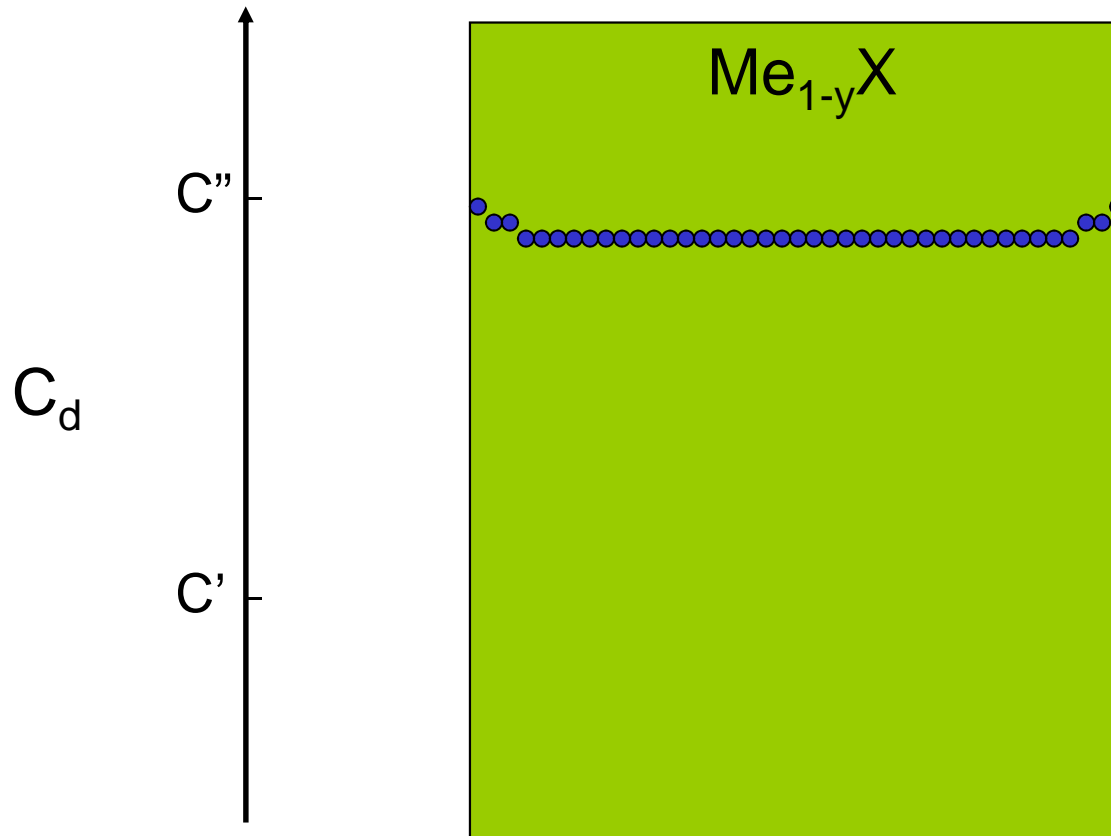
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



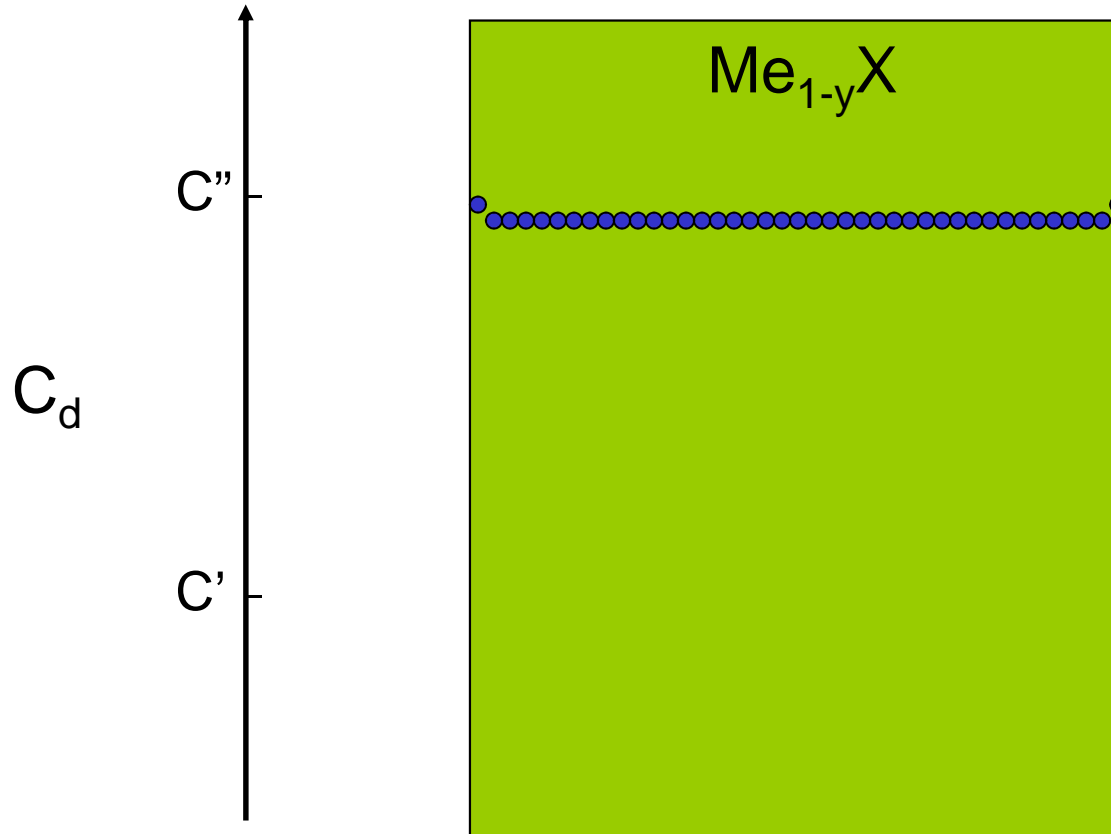
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



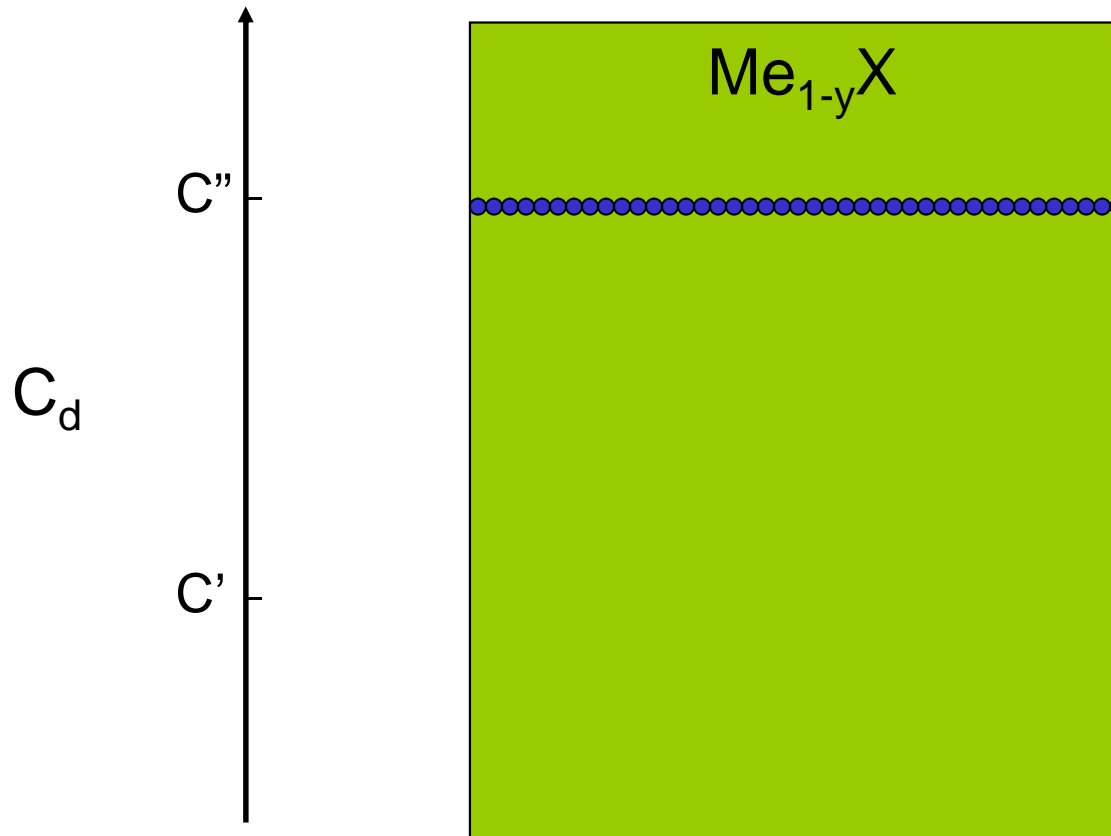
$$T = \text{const}; p'' = \text{const}; p'' > p'$$

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



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

Rozkład stężenia defektów punktowych podczas reekwilibracji związku typu Me_{1-y}X



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

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

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

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

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

gdzie:

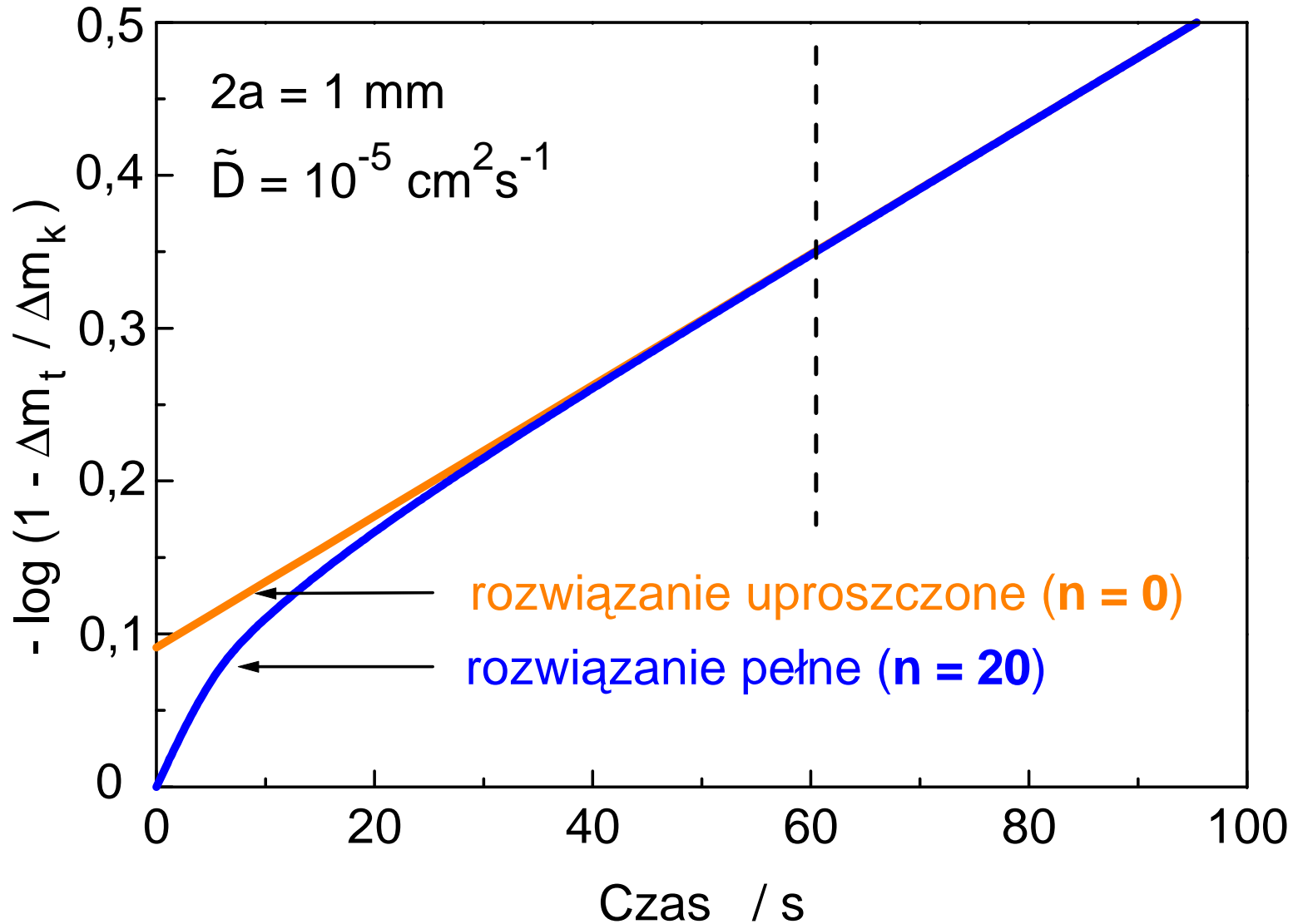
Δm_t – zmiana masy próbki po czasie t

Δm_k – całkowita zmiana masy próbki

a – połowa grubości próbki

\tilde{D} – współczynnik dyfuzji chemicznej.

Teoretyczny przebieg reekwilibracji



Metoda dwuetapowego utleniania (Rosenburga)

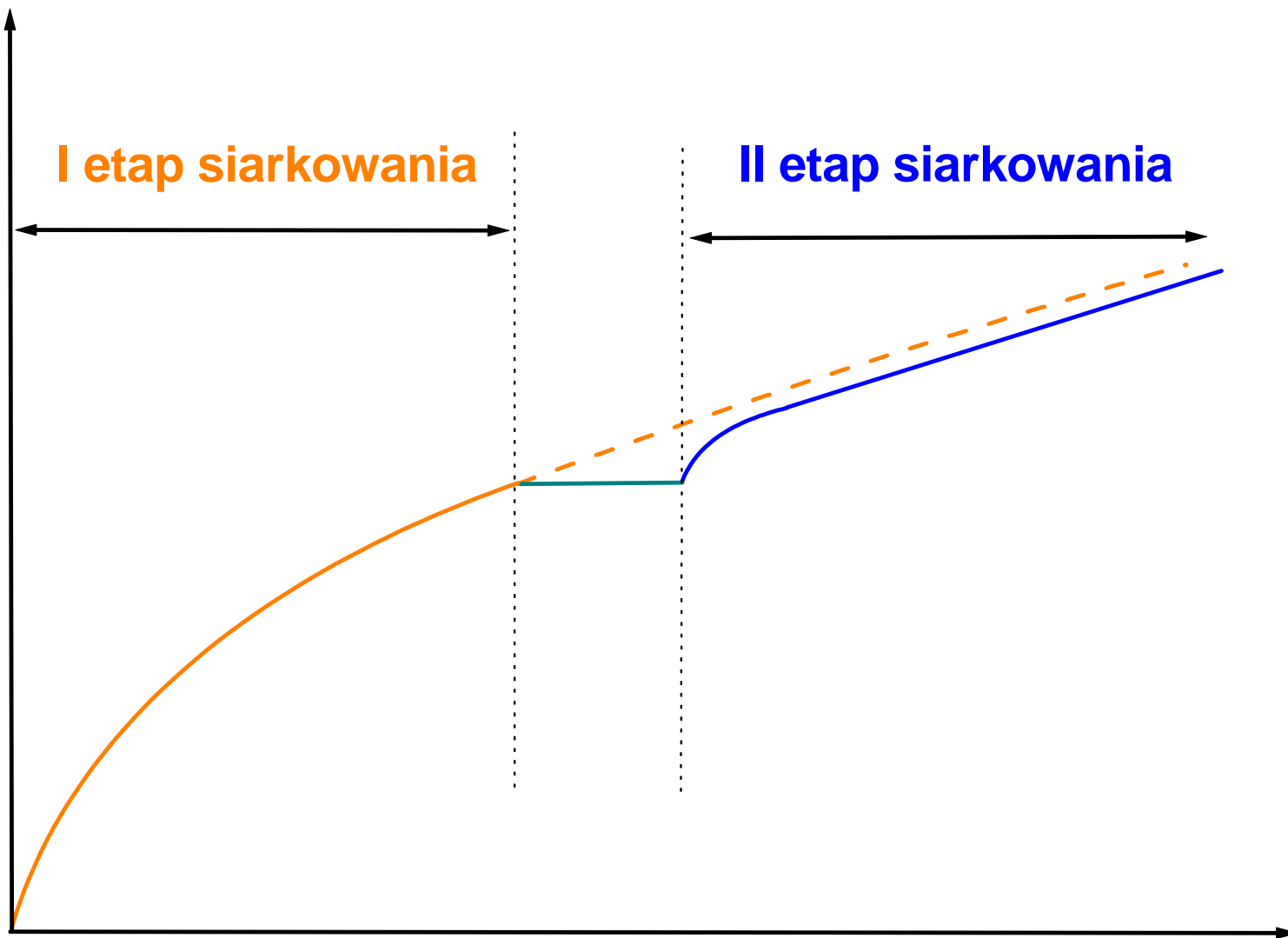


$\Delta m/S$

I etap siarkowania

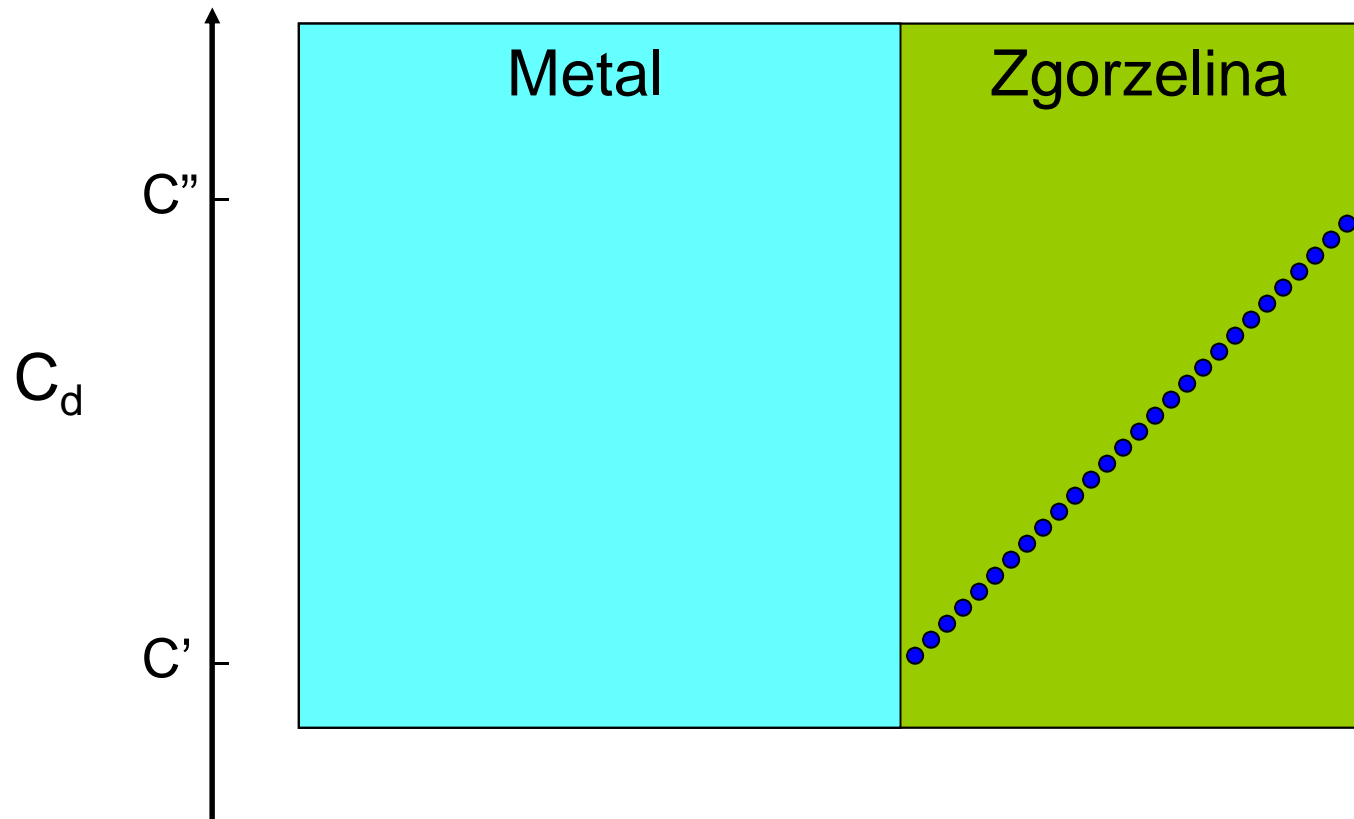
II etap siarkowania

czas



Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

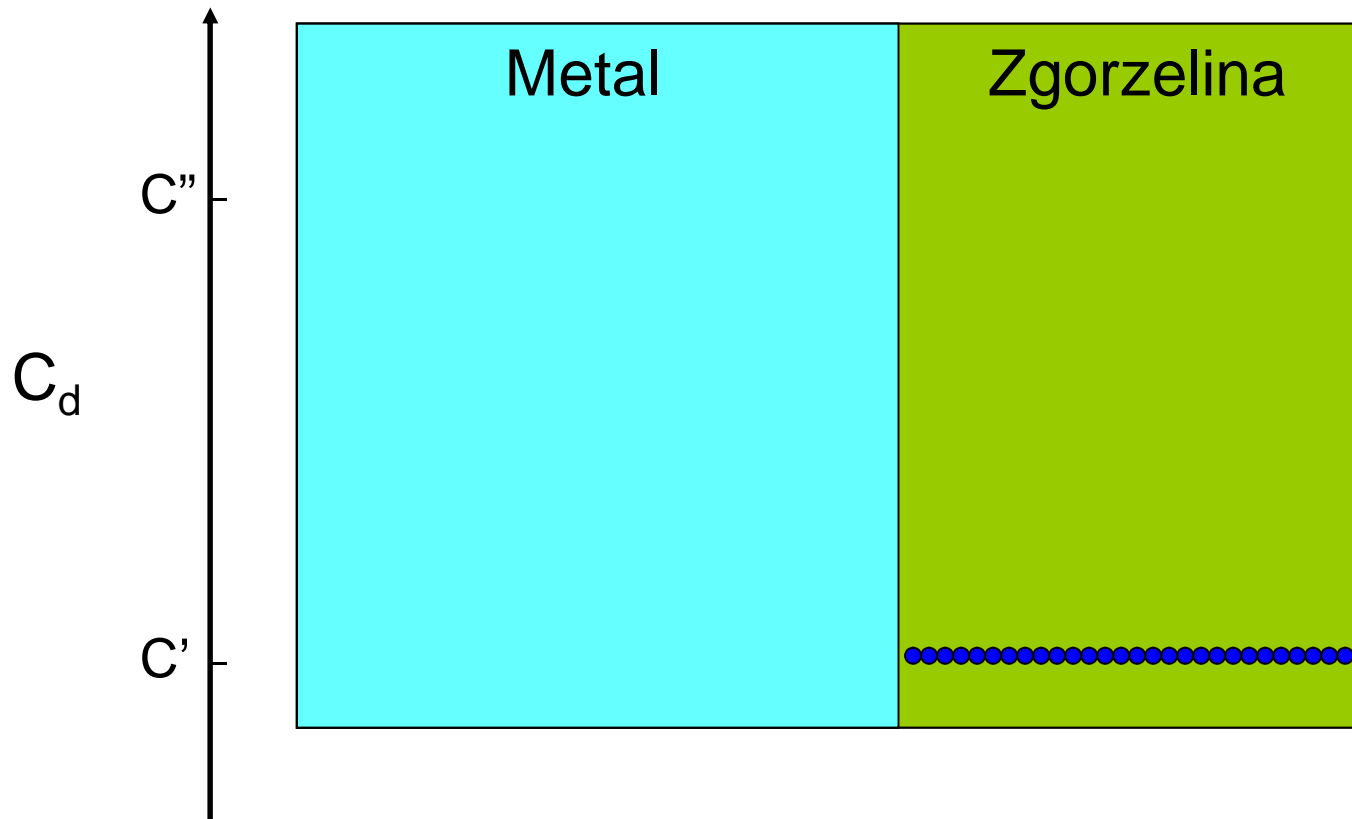
I etap siarkowania
 $T = \text{const}; p'' = \text{const}$



Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

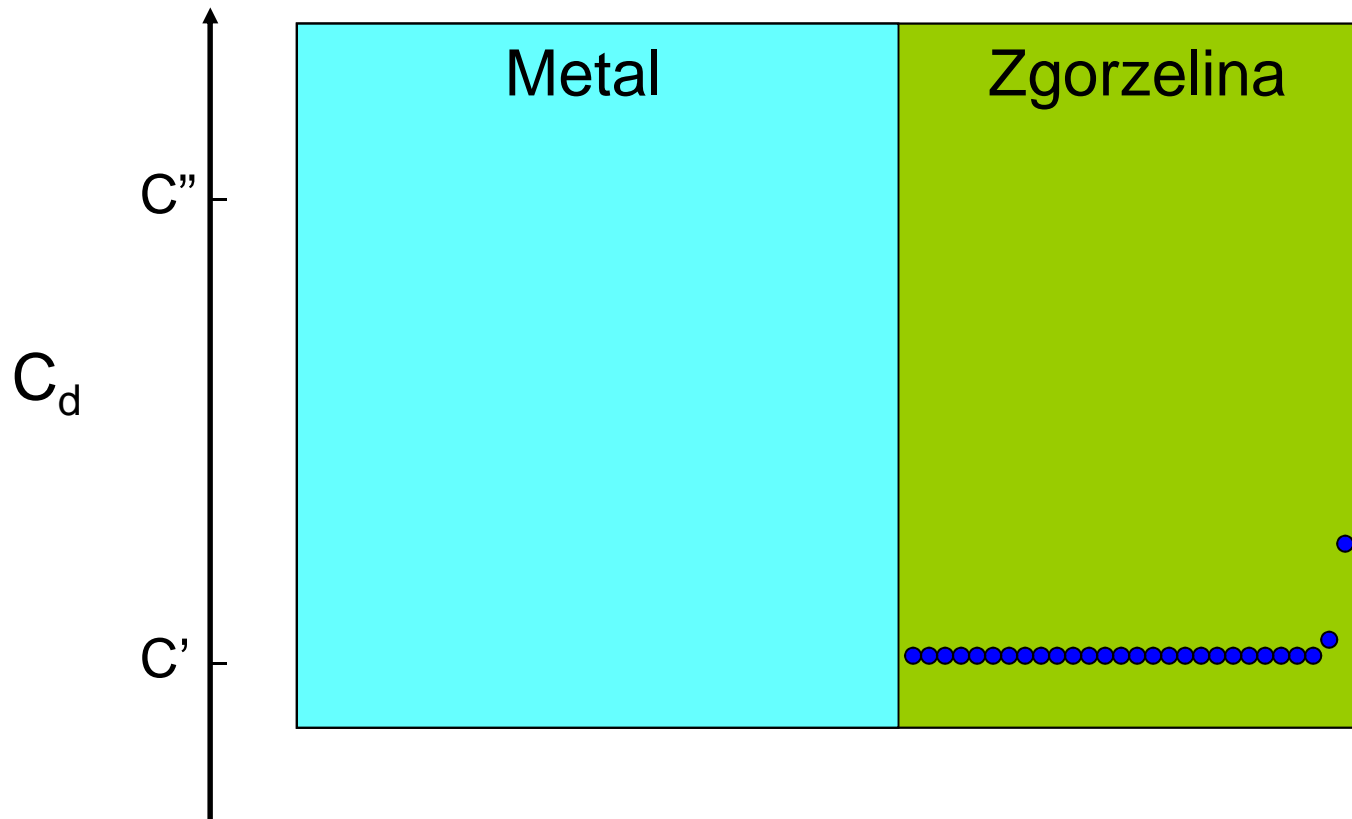
Stan równowagi termodynamicznej

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



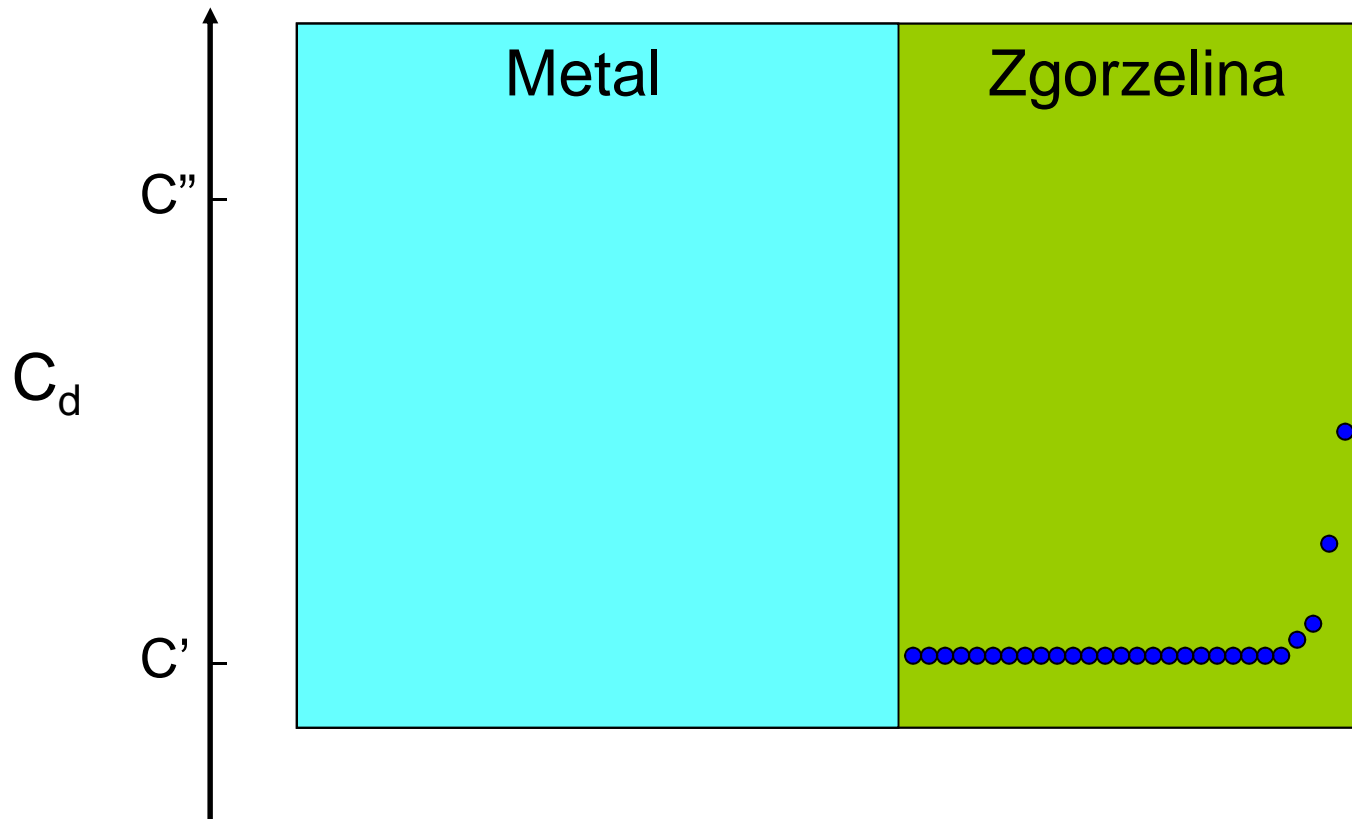
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



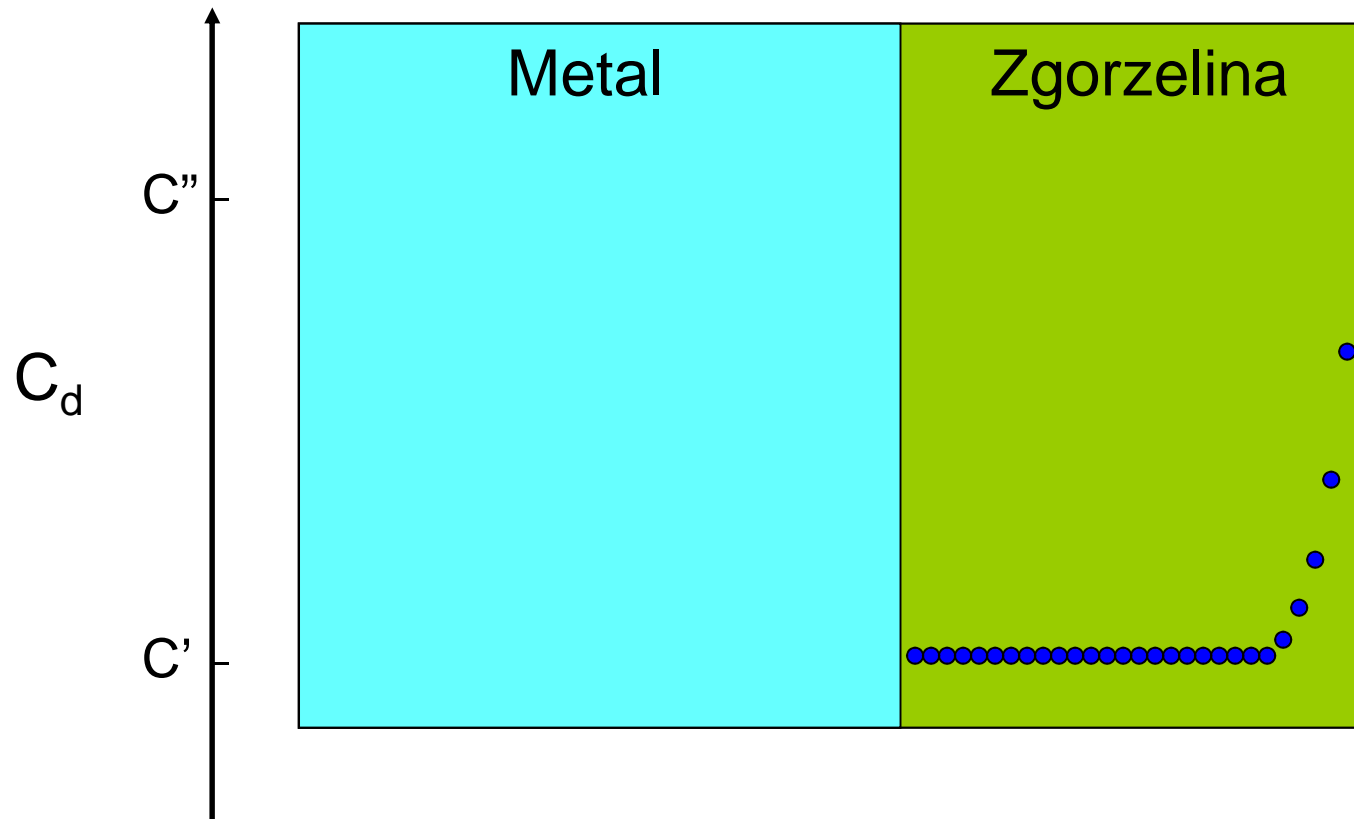
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $Me_{1-y}X$

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



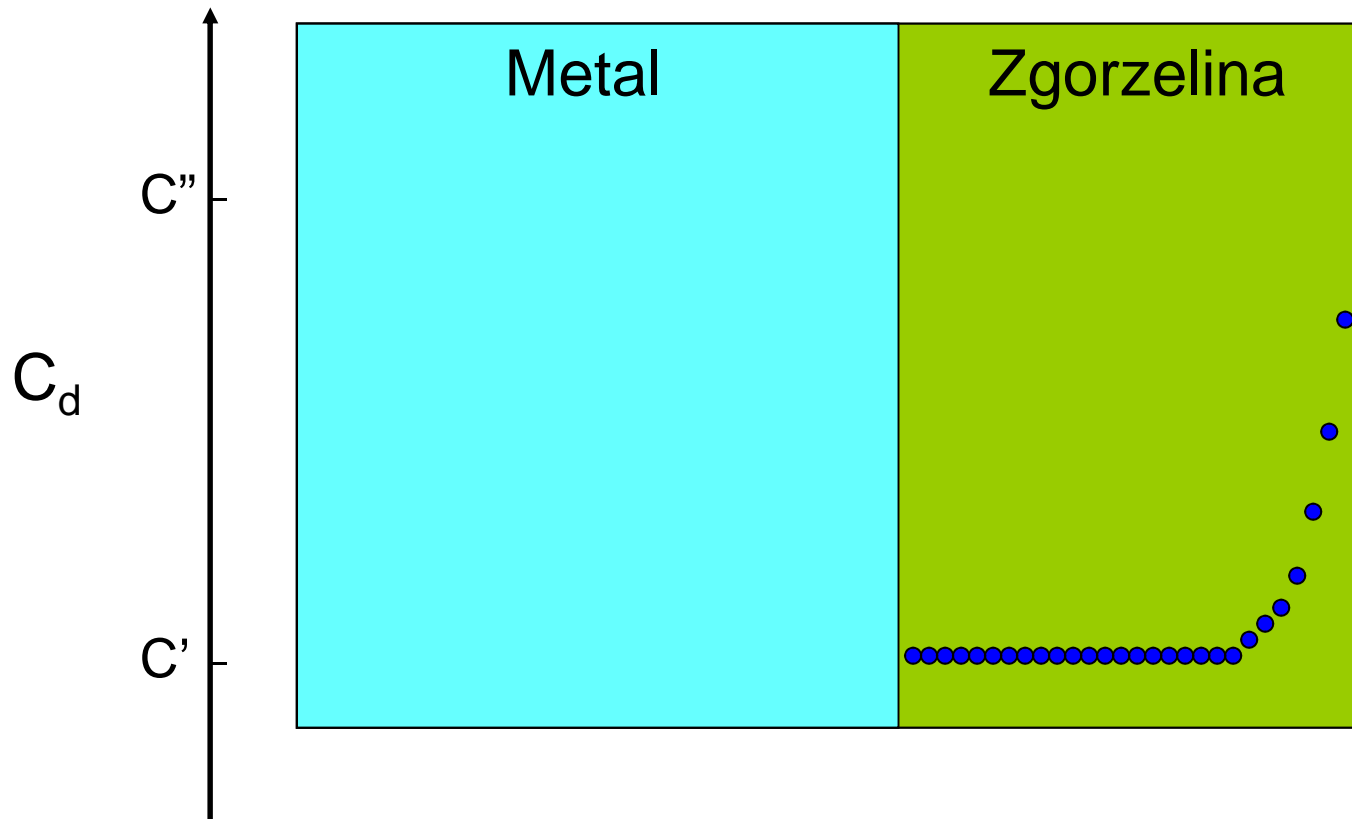
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $Me_{1-y}X$

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



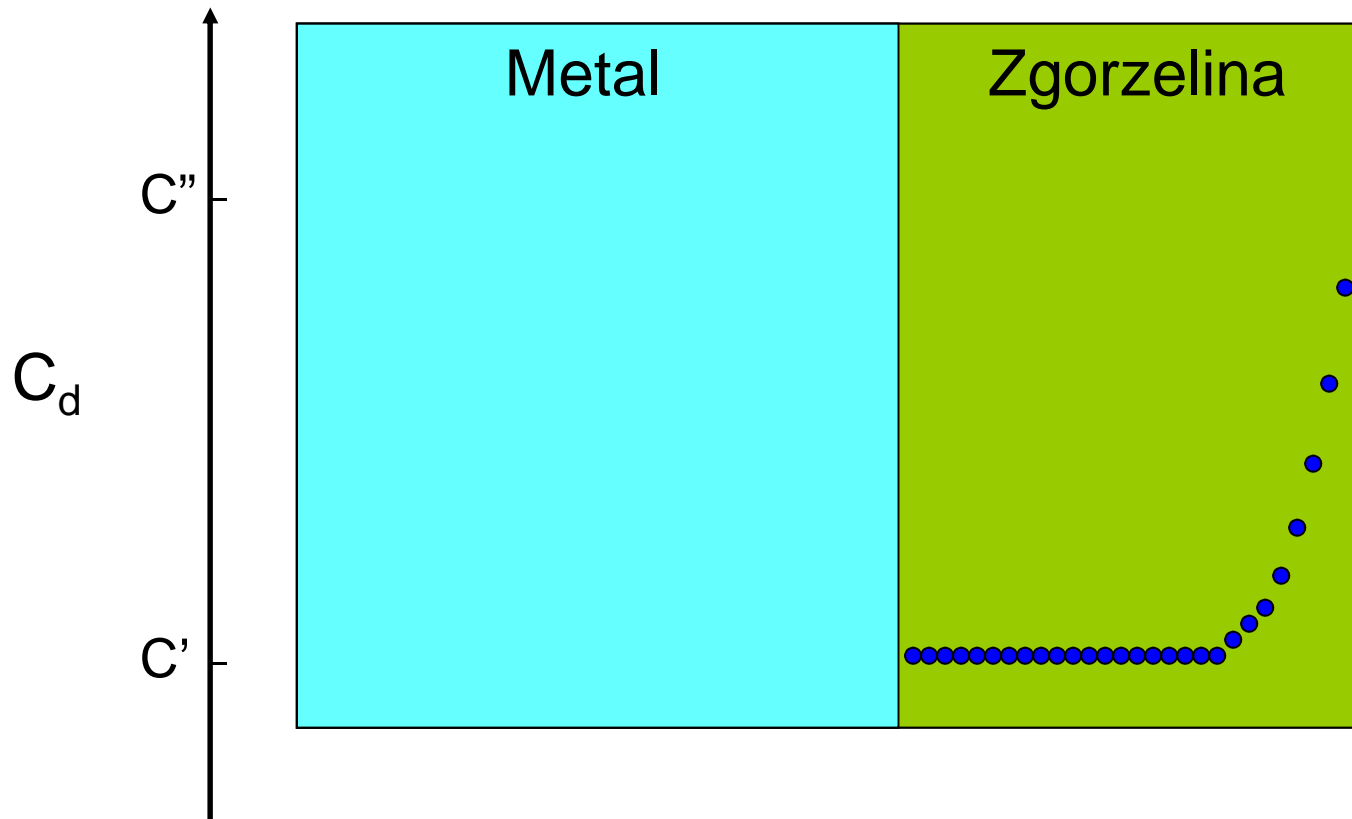
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $Me_{1-y}X$

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



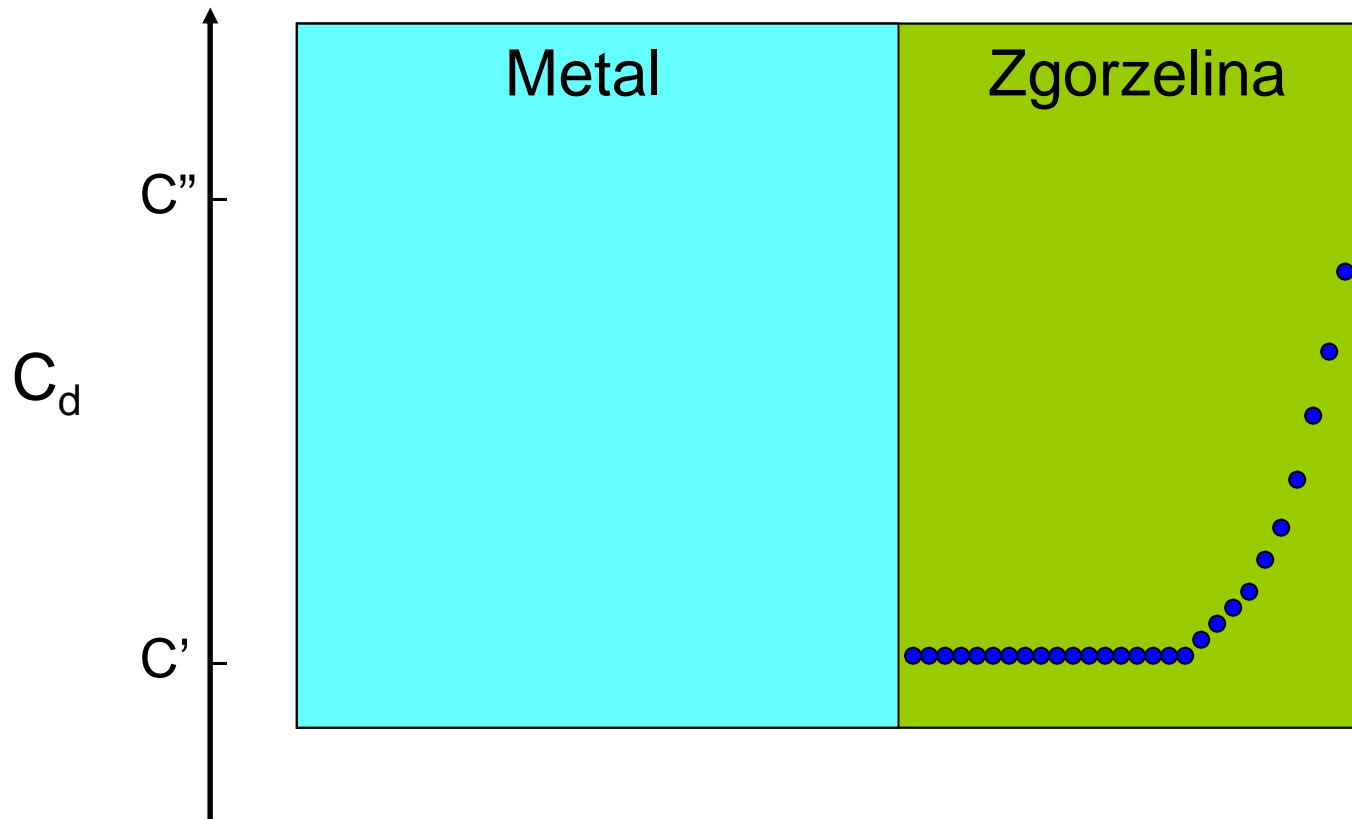
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



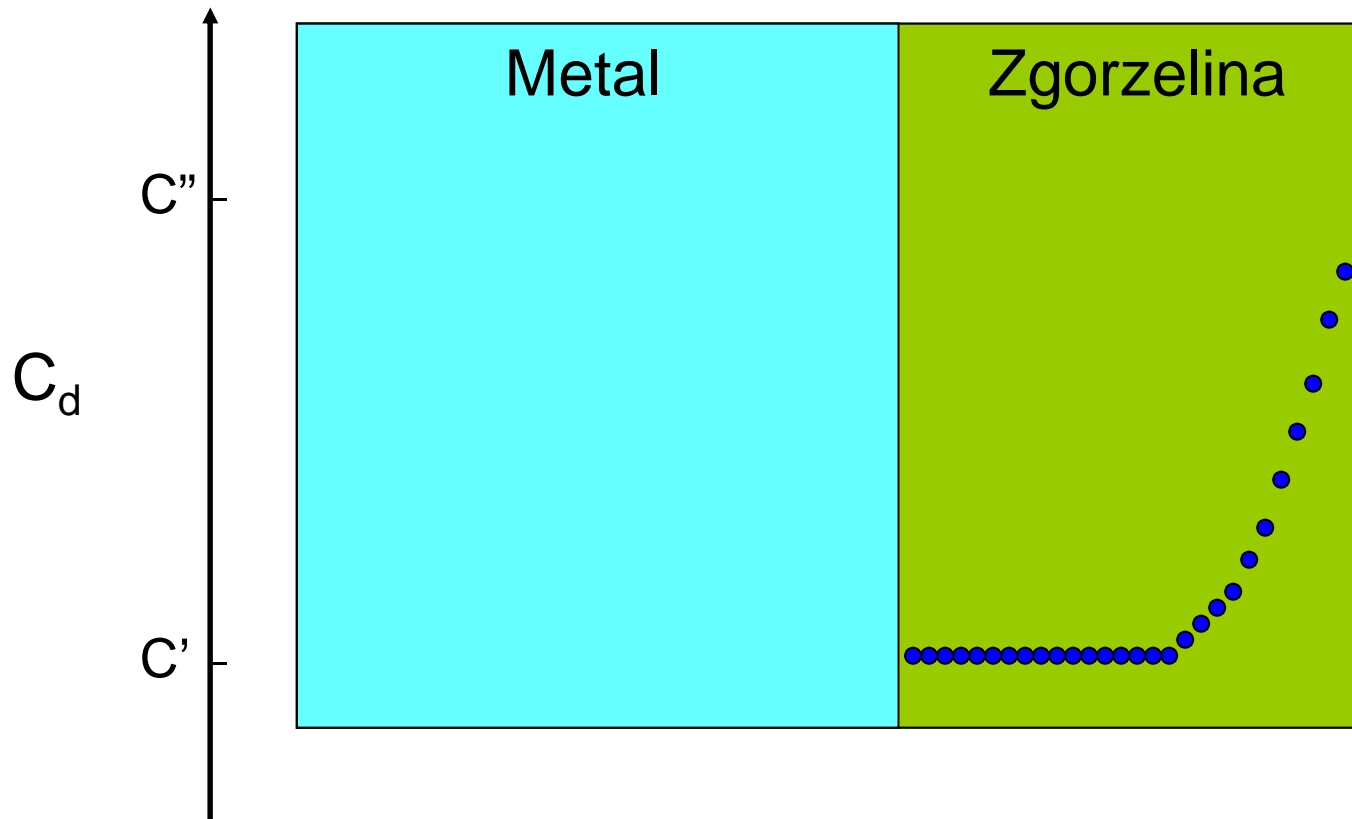
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



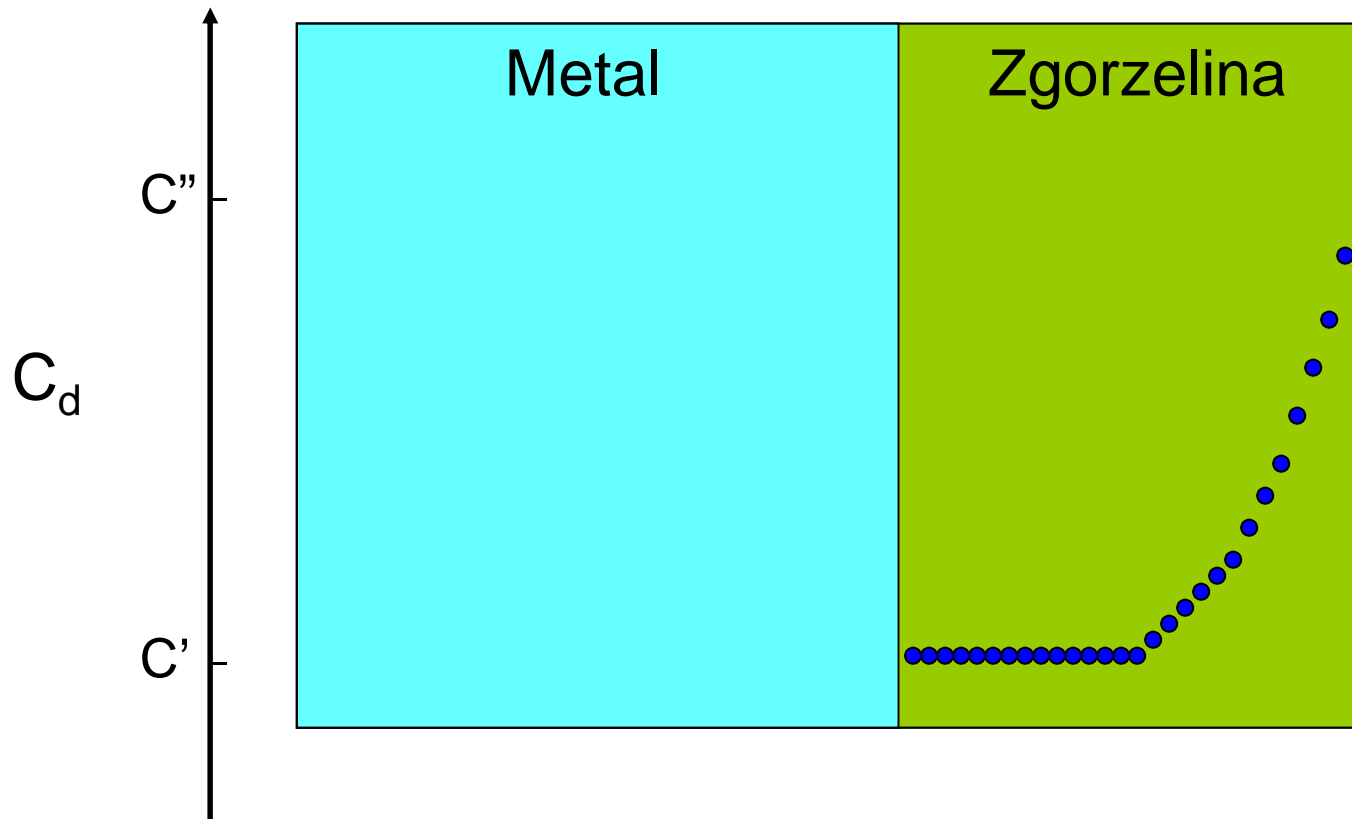
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



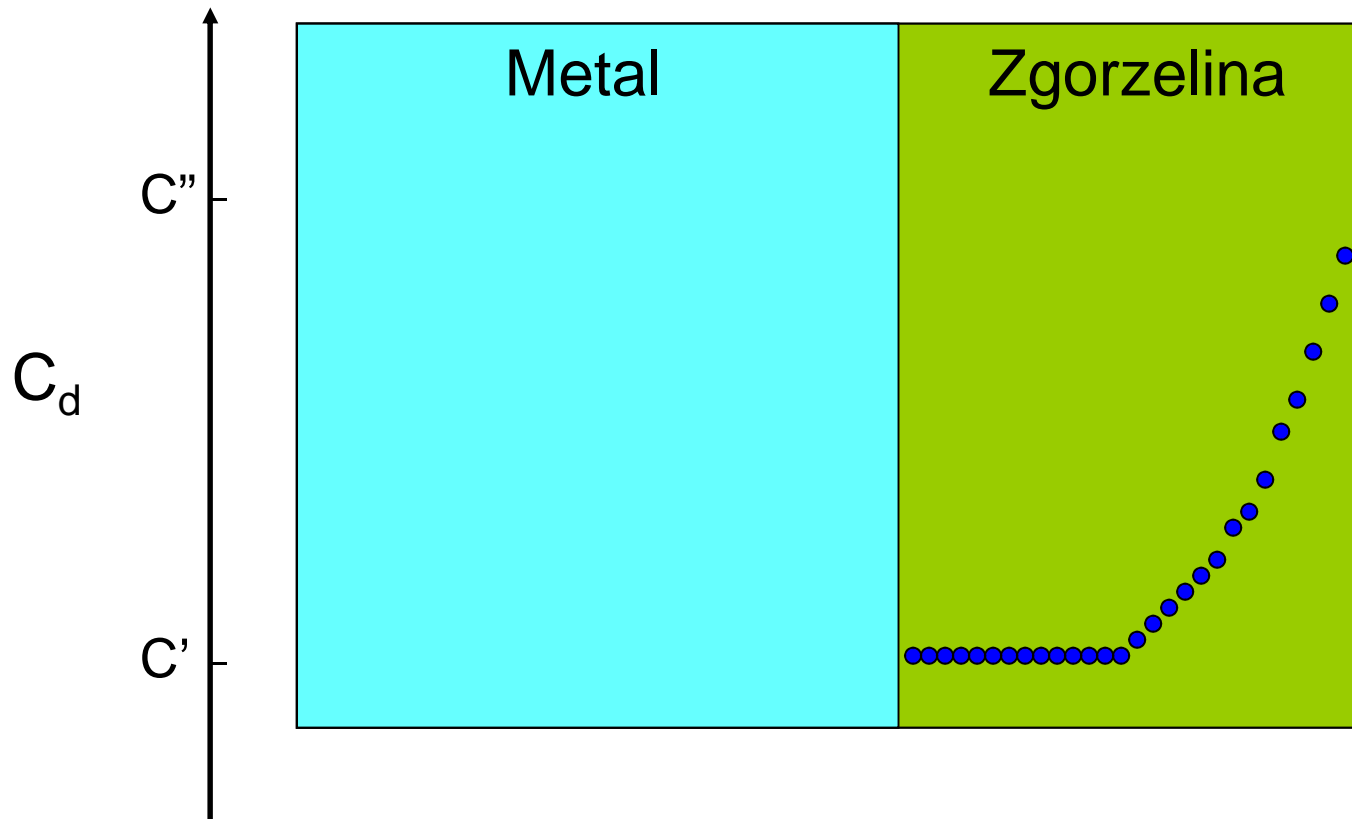
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



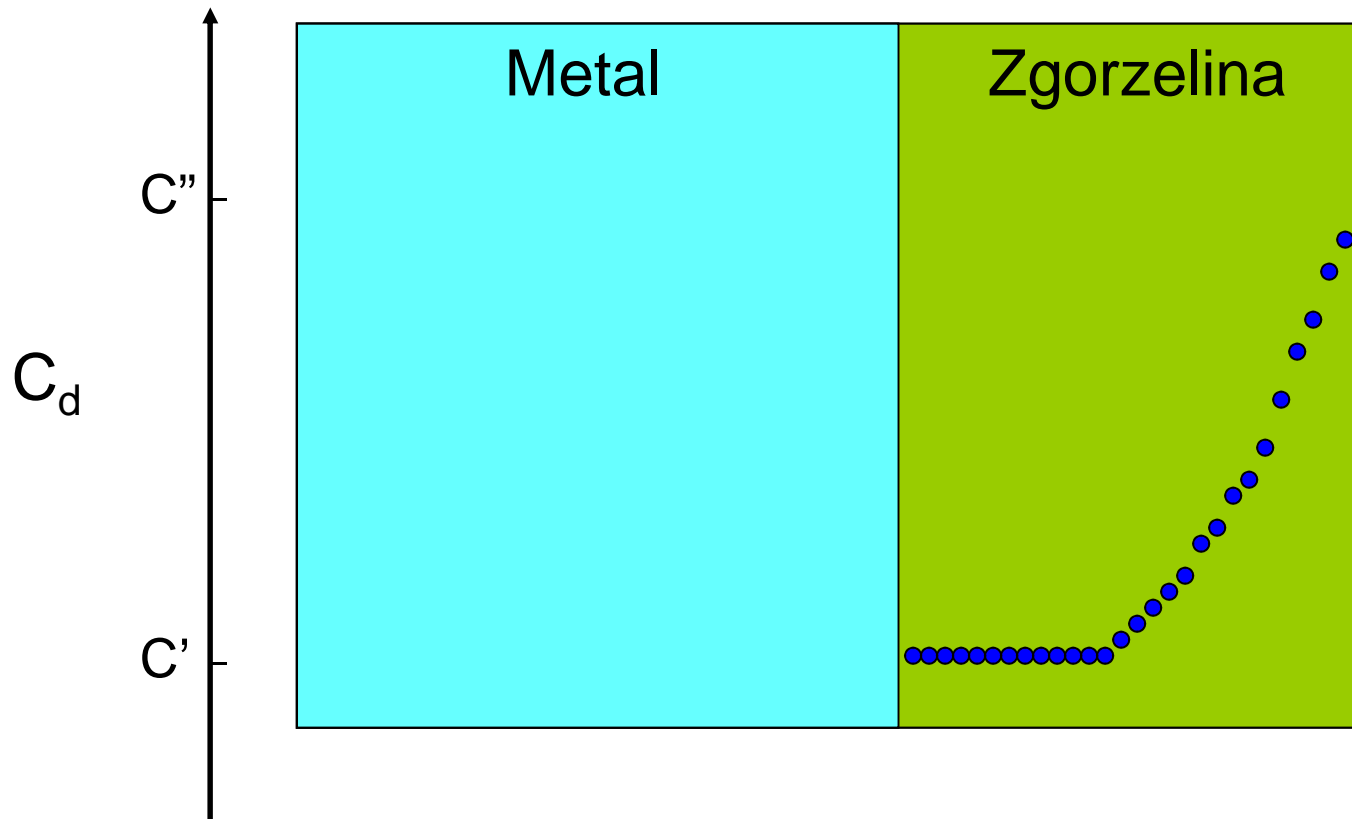
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



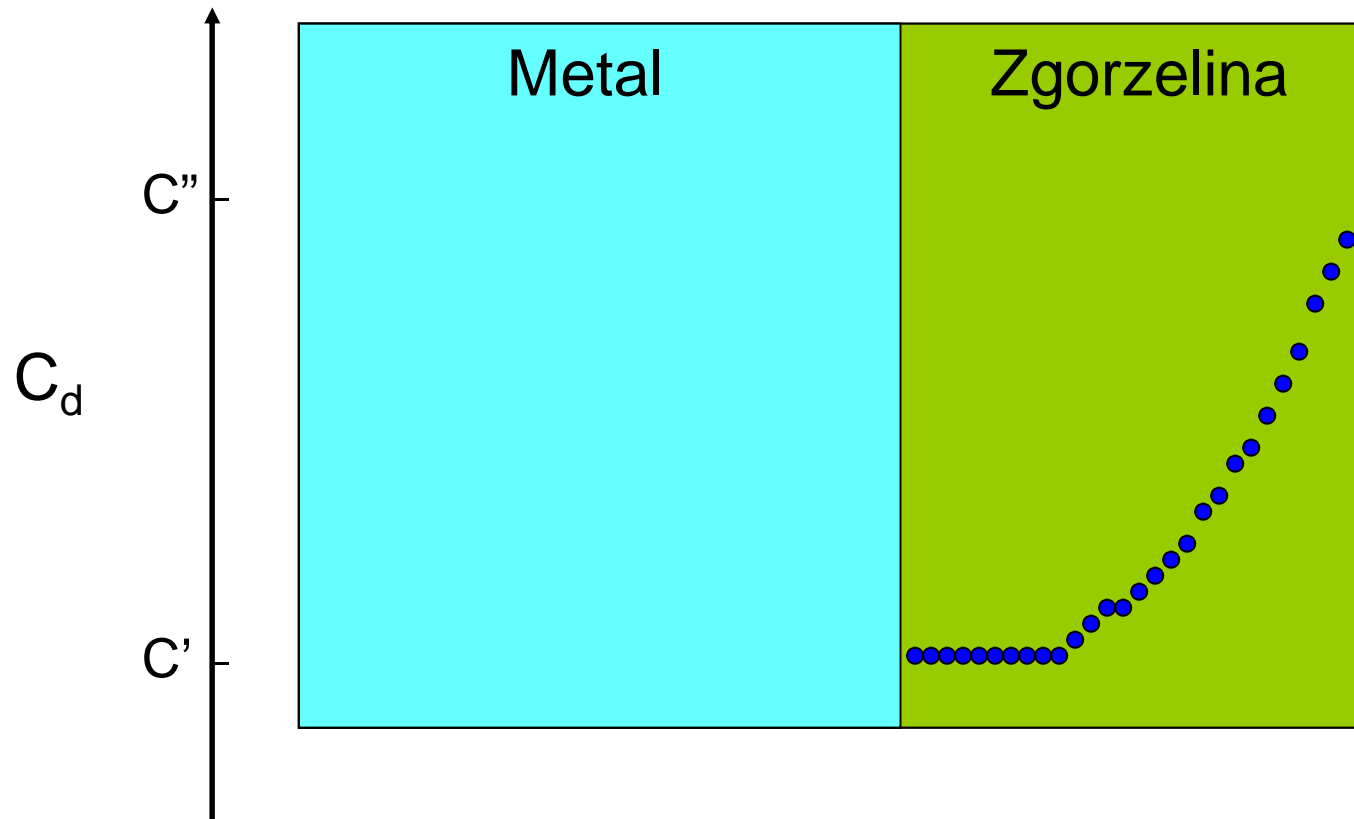
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



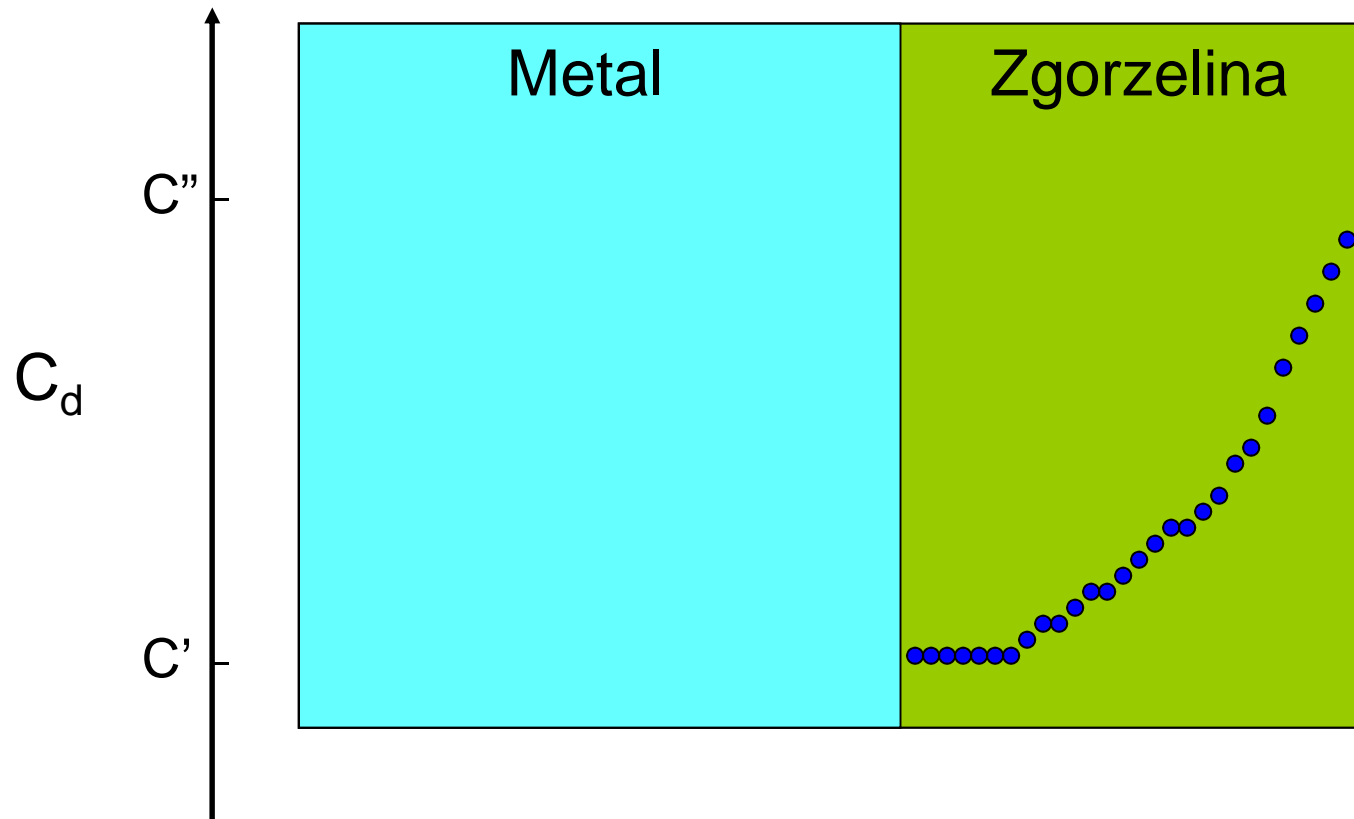
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



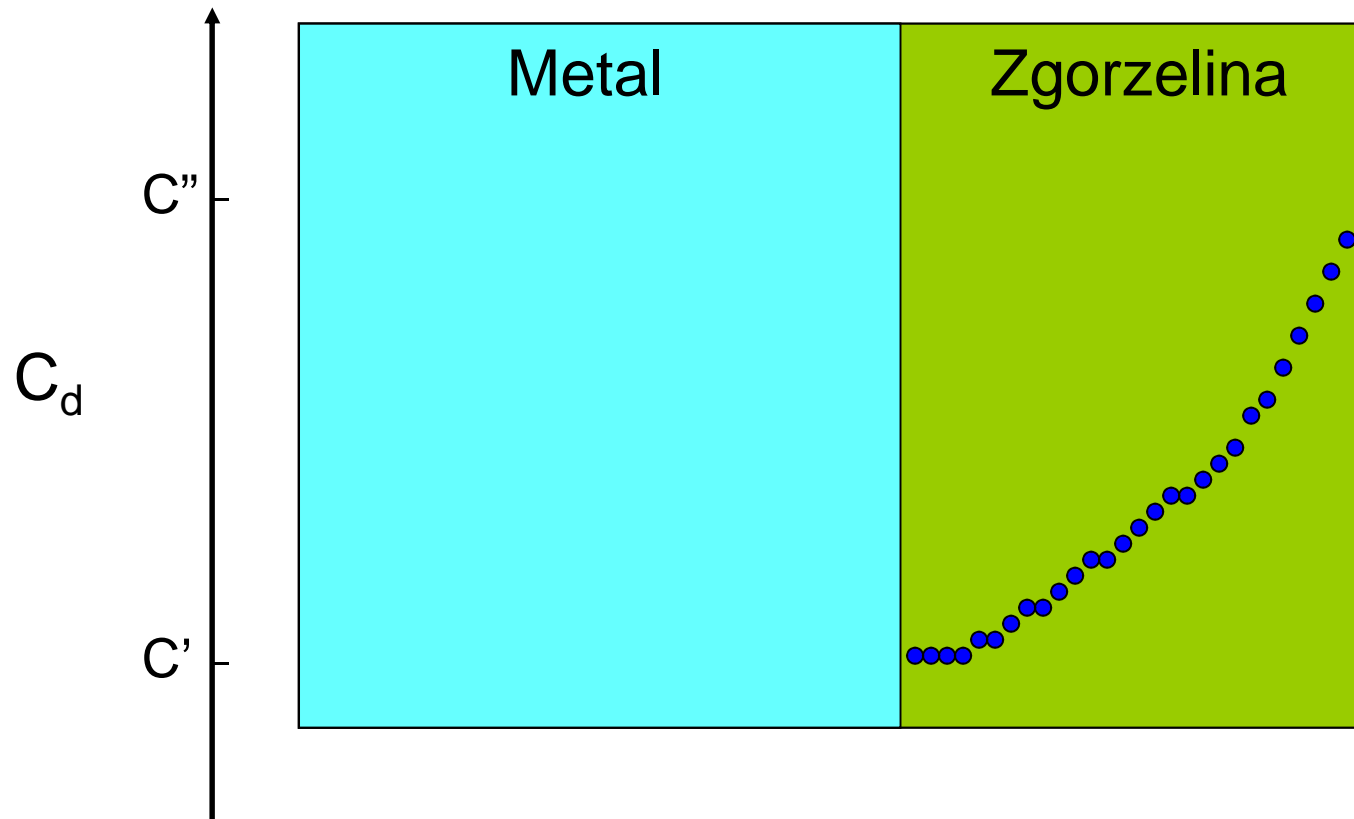
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



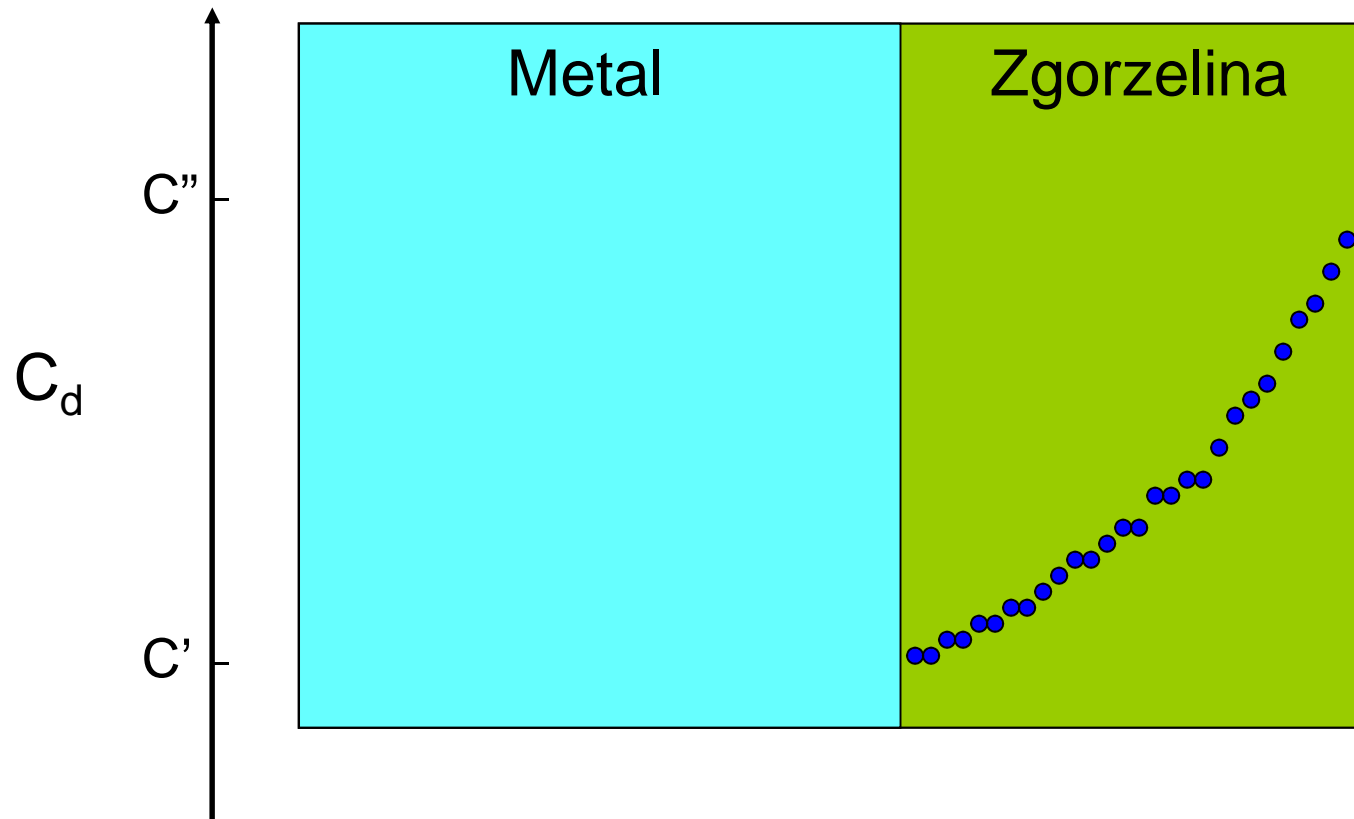
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



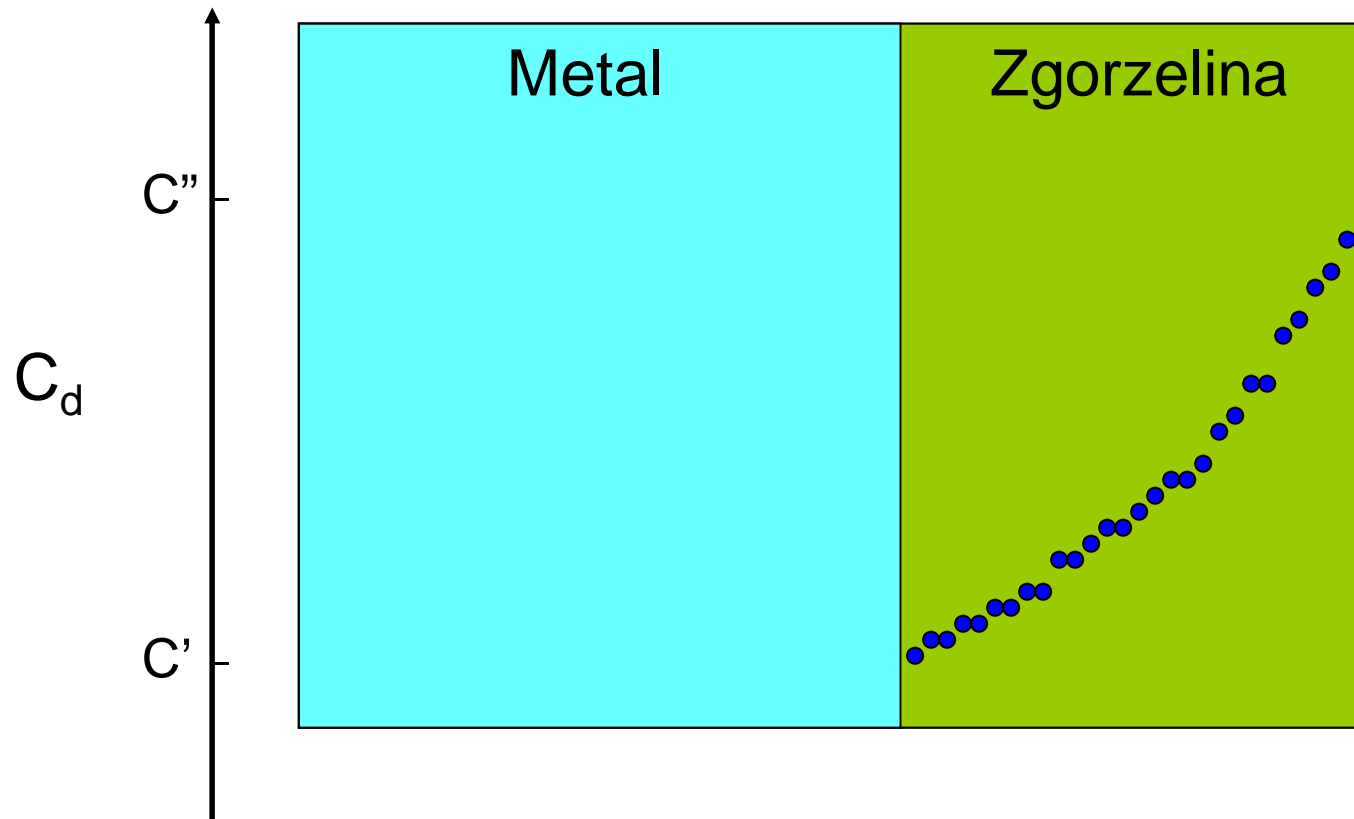
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



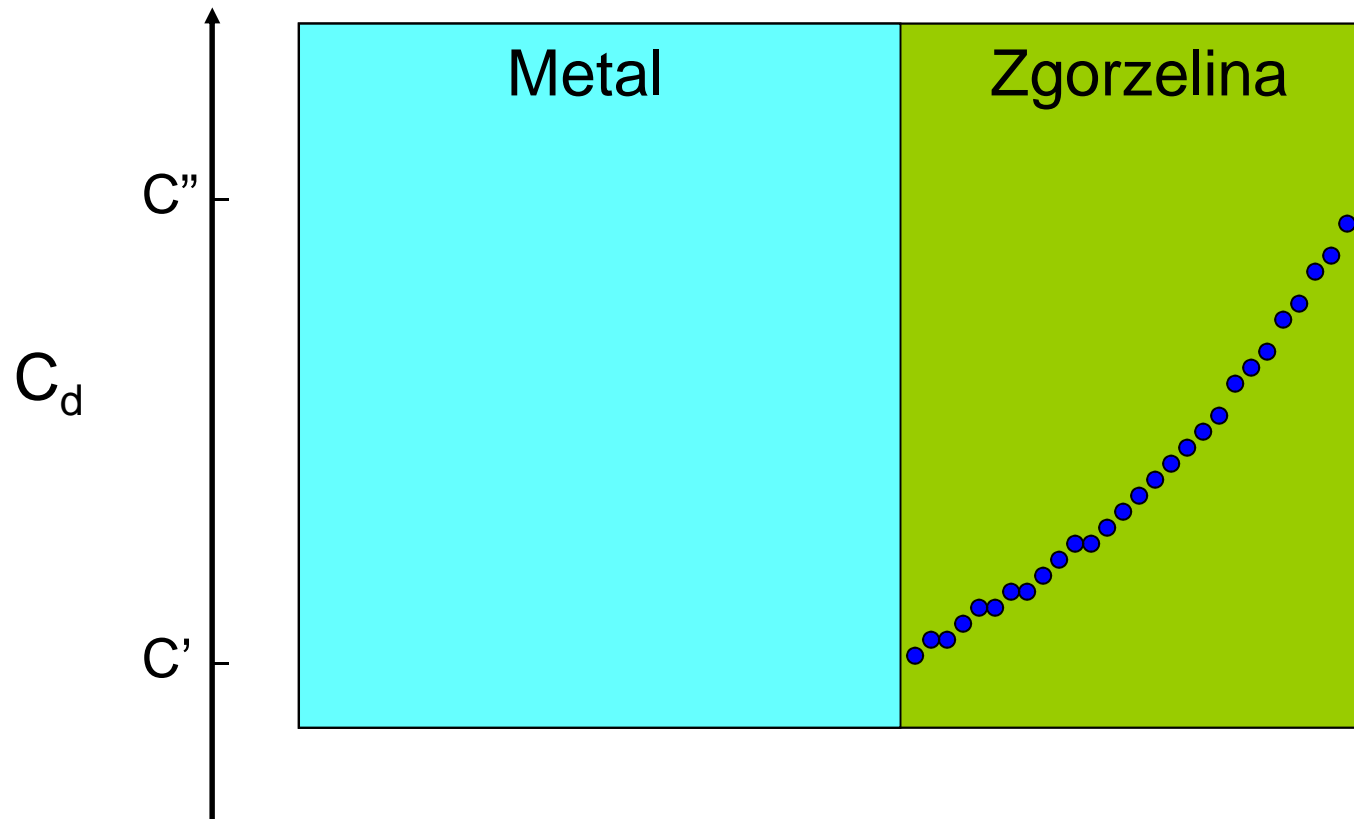
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



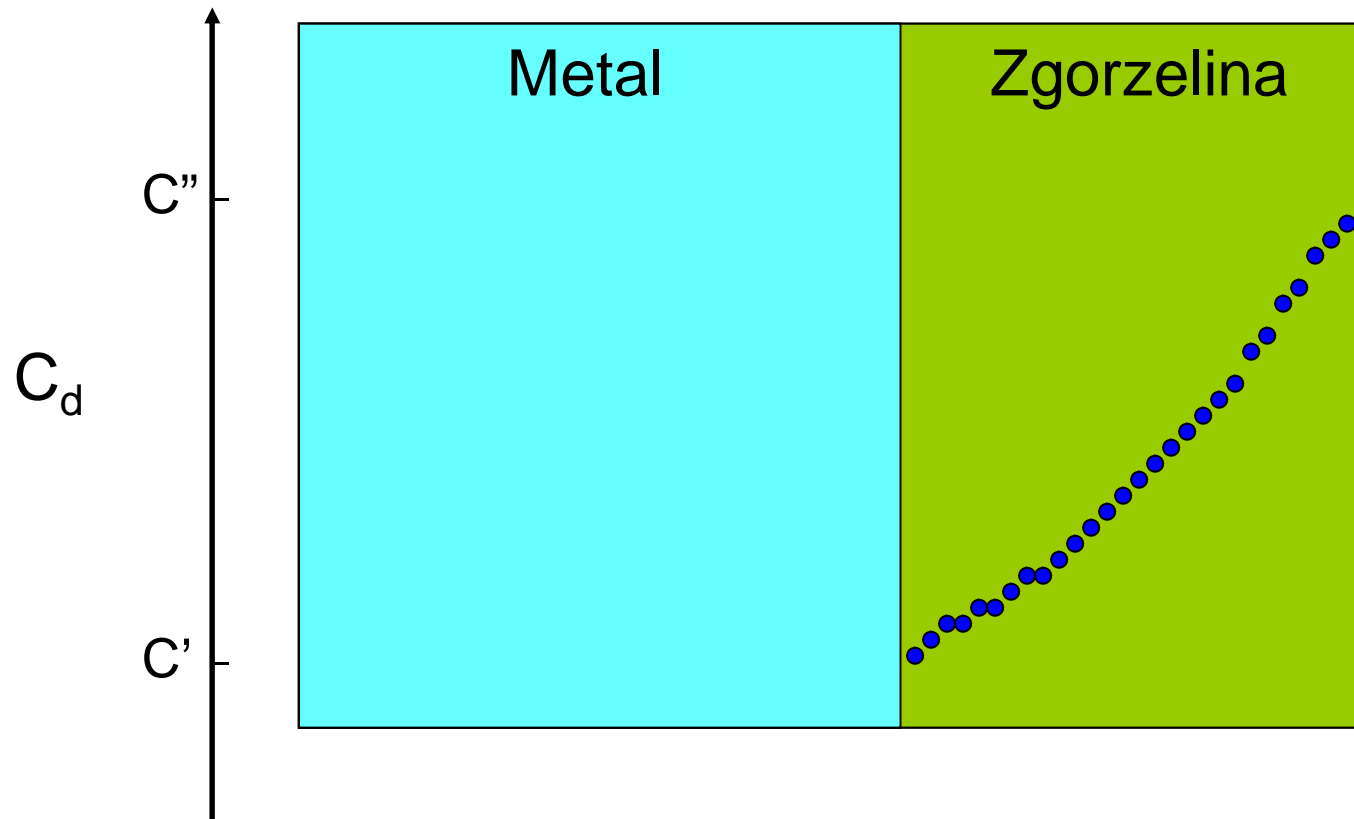
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



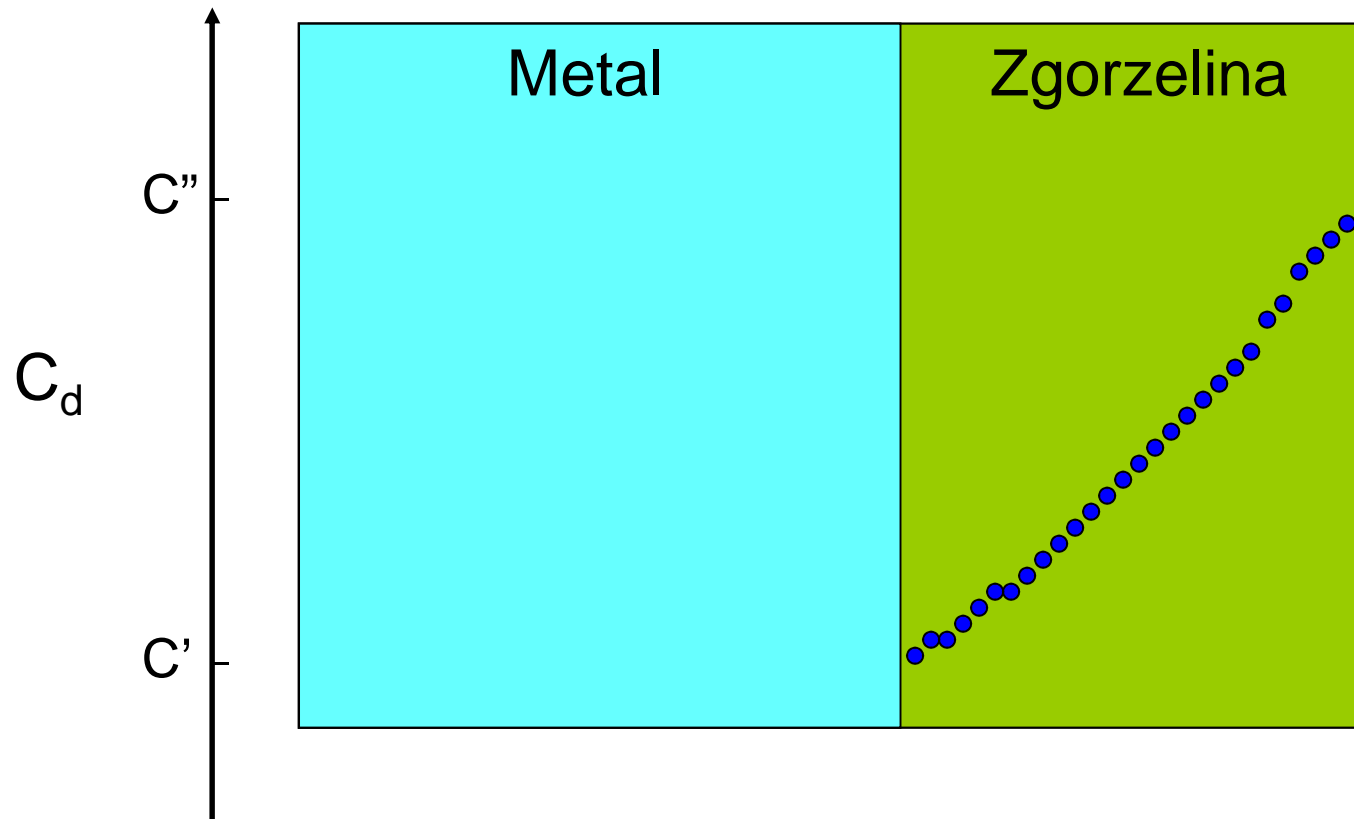
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



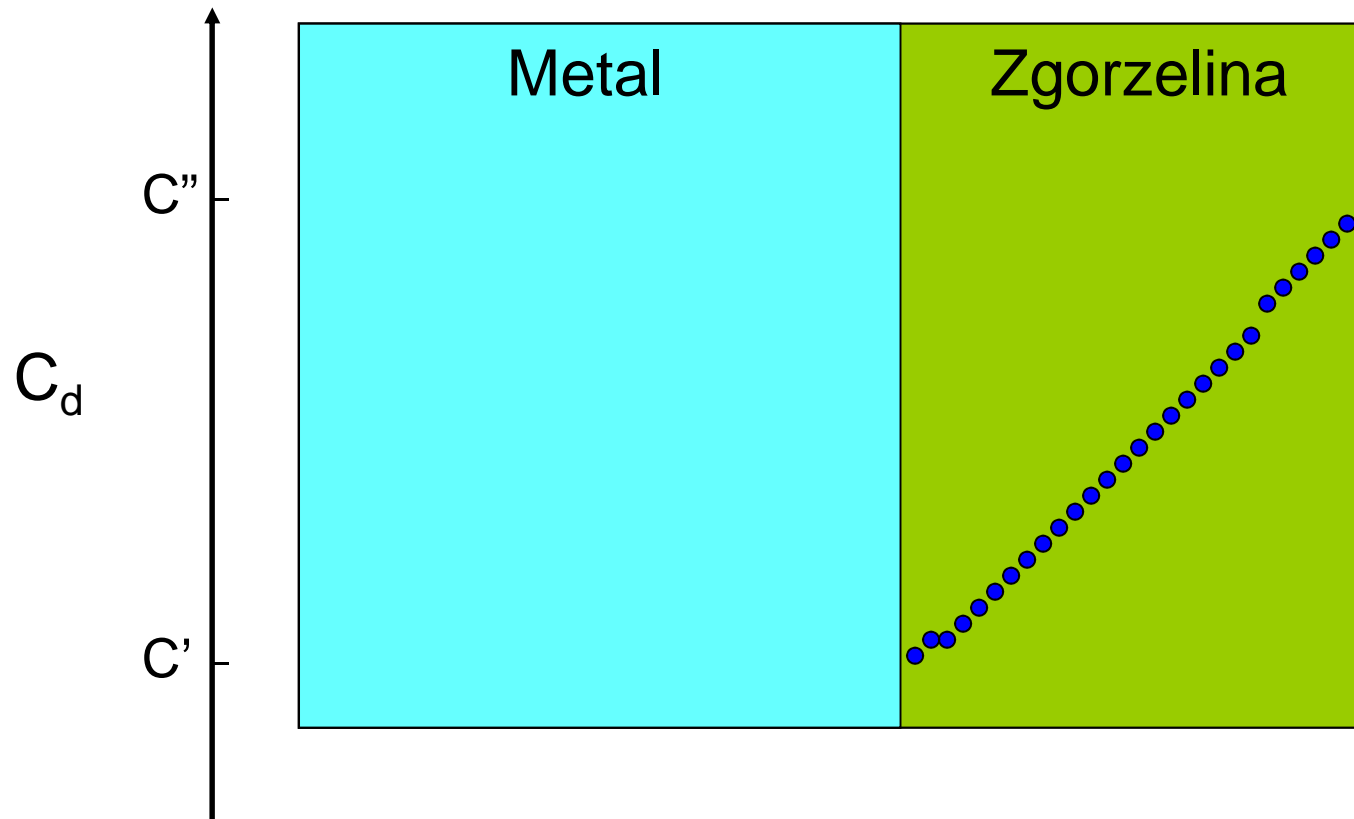
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu $Me_{1-y}X$

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



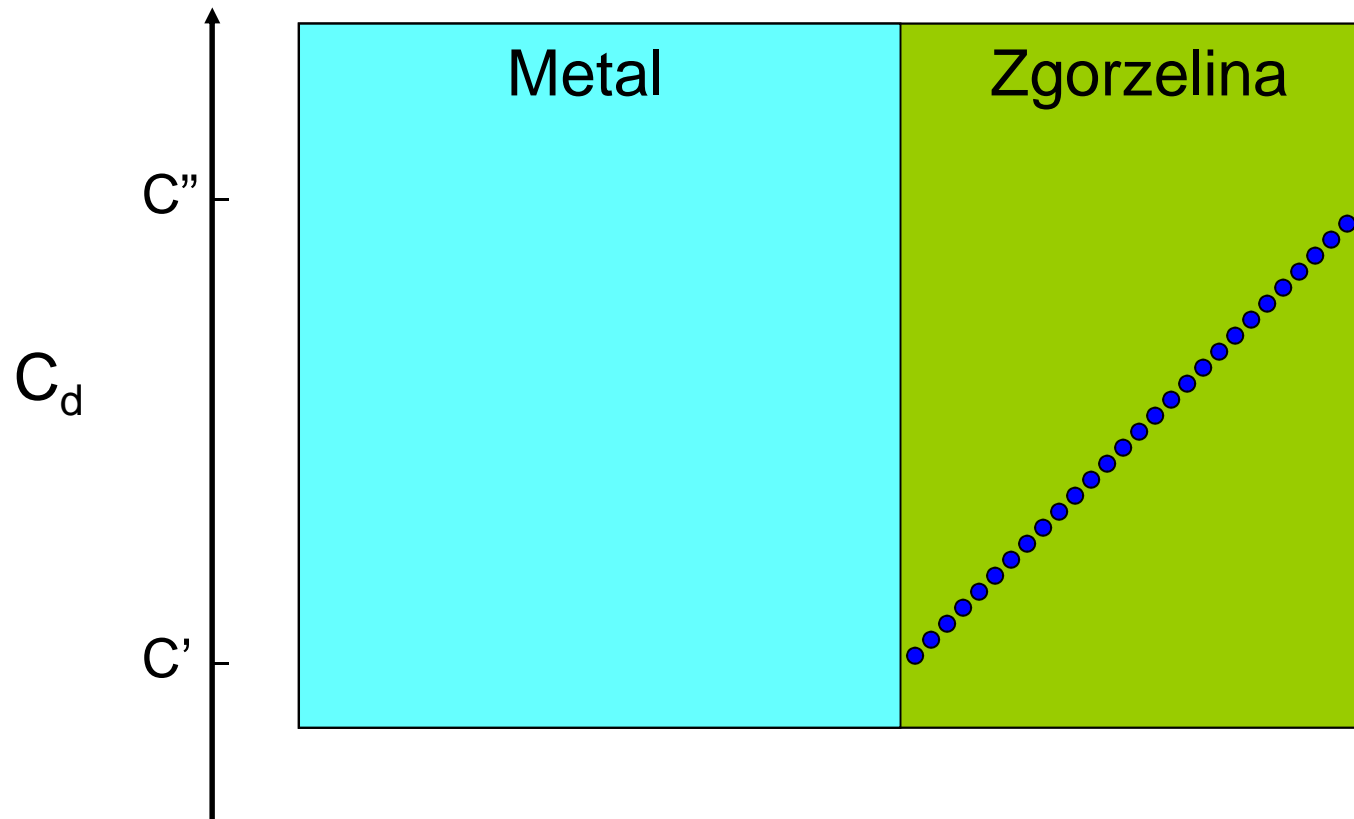
Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



Metoda dwuetapowego utleniania – rozkład stężenia defektów punktowych w zgorzelinie typu Me_{1-y}X

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



Metoda dwuetapowego utleniania – analiza wyników

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

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

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

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

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

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

Metoda dwuetapowego utleniania – analiza wyników

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

gdzie:

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



Opis badań własności transportowych zgorzelin na przykładzie siarczku manganu

Mn_{1-y}S – pomiar odstępstwa od stechiometrii

Rau, 1978 – metoda pośrednia

$$y = [V''_{Mn}] = 4,77 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

H. Rau, J. Phys. Chem. Solids, **39**, 339 (1978).

Badania własne – metoda bezpośrednia

I. Mikrotermogravimetria

$$y = 1 - \frac{m_{Mn} \cdot M_S}{m_S \cdot M_{Mn}}$$

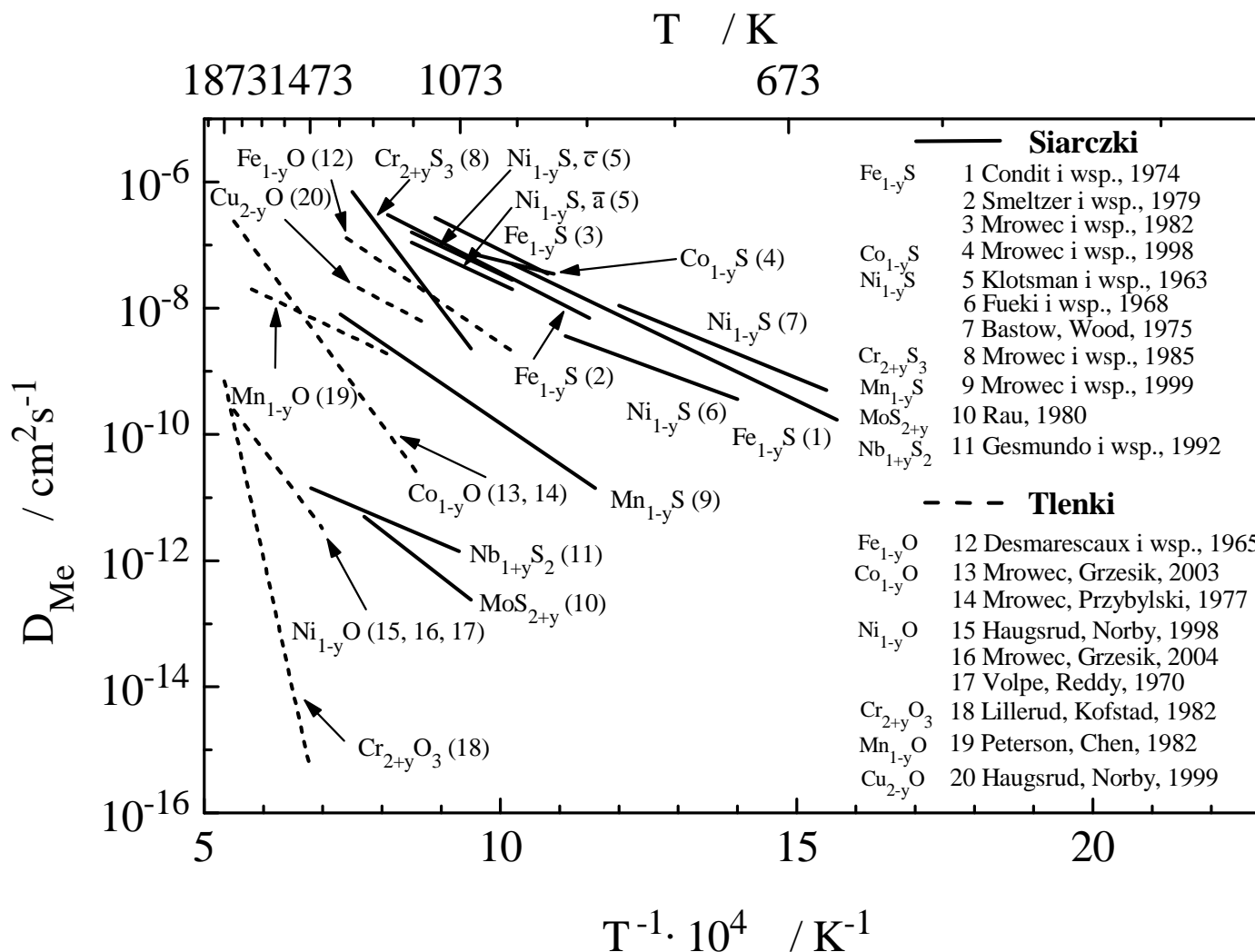
$$y = [V''_{Mn}] = 4,43 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{41,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

II. Dwuetapowe siarkowanie

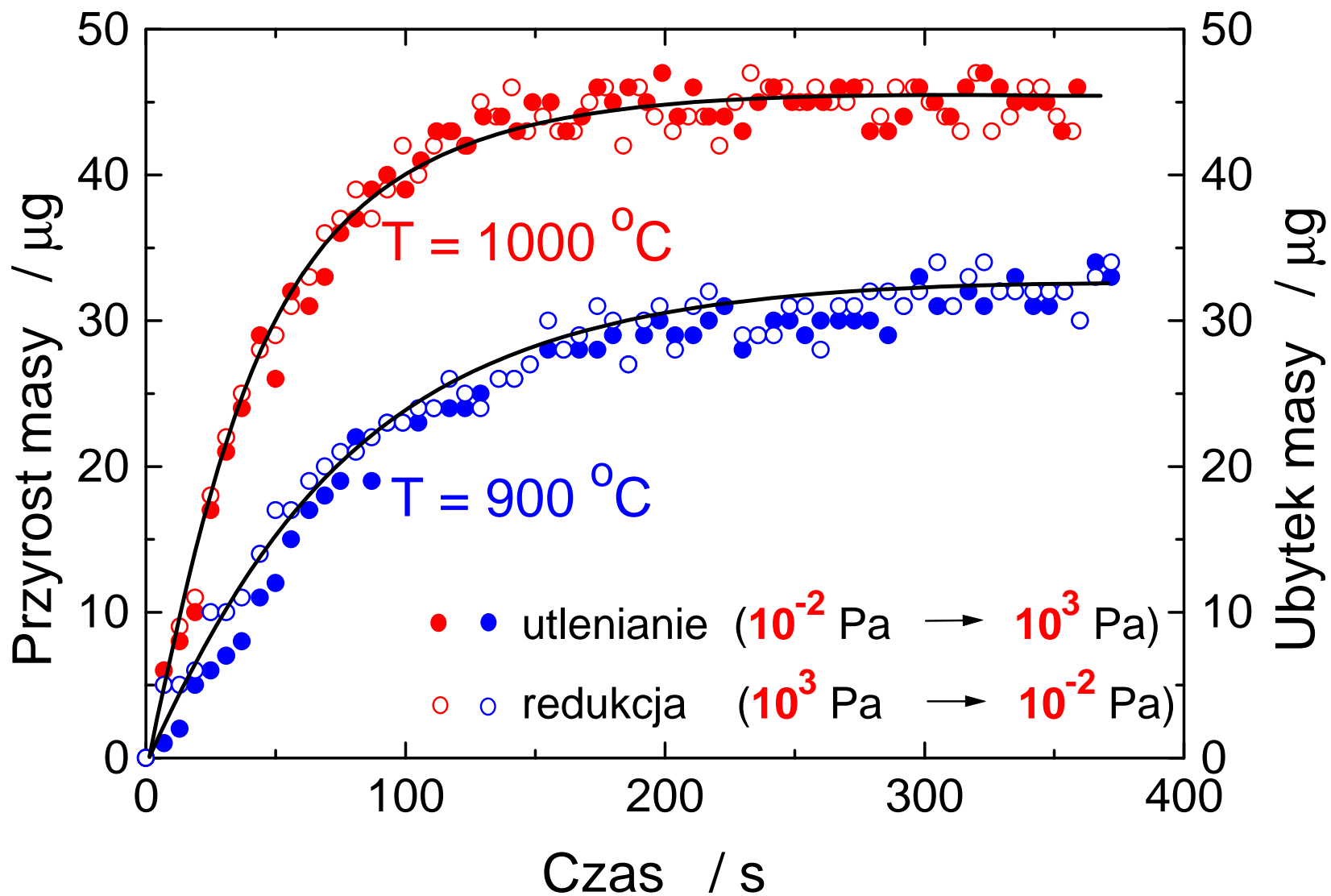
$$y = [V''_{Mn}] = 5,41 \cdot 10^{-2} p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{42,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

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

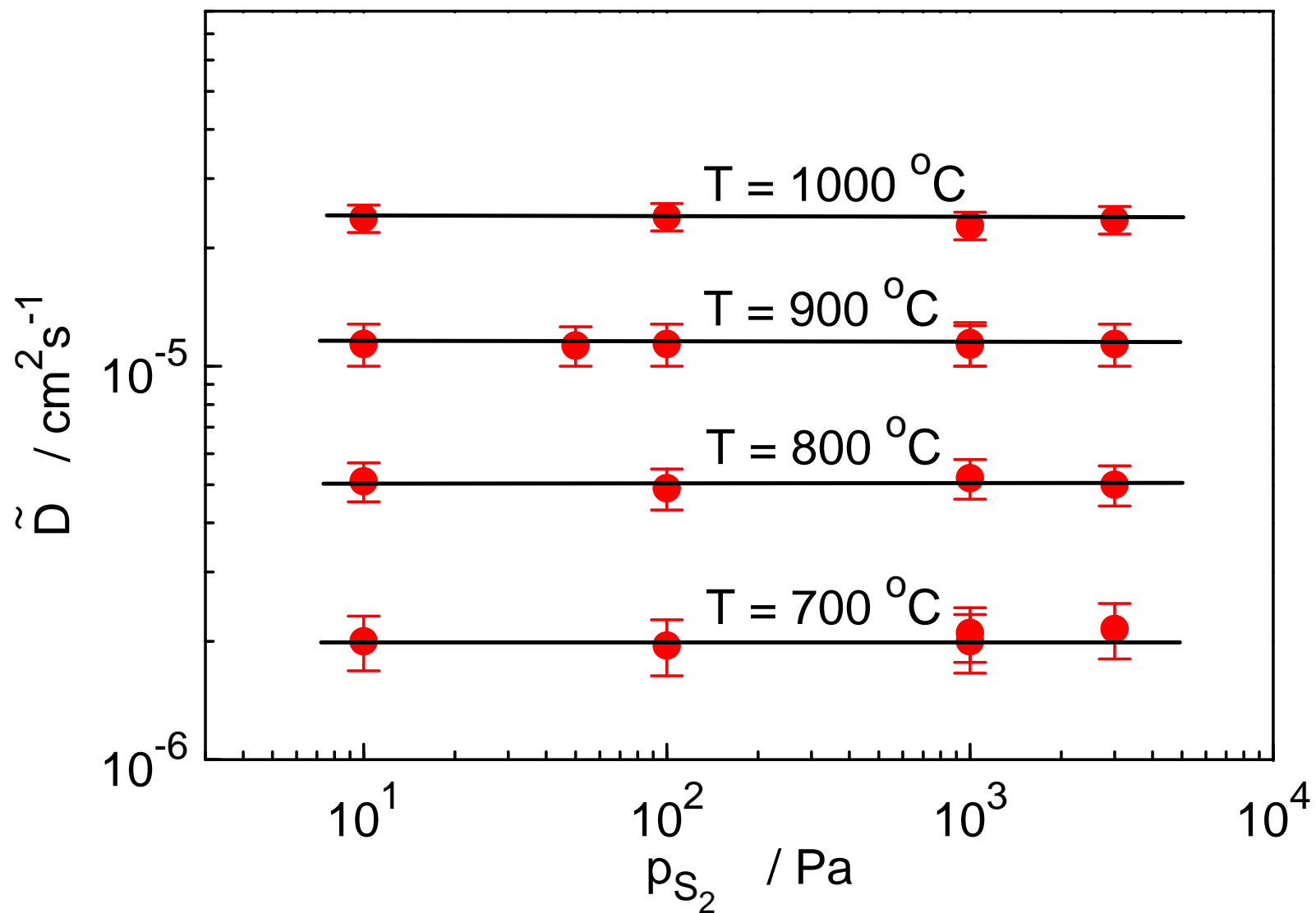
Temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji własnej



Mn_{1-y}S – kinetyka reekwilibracji



Mn_{1-y}S – zależność \tilde{D} od ciśnienia



Porównanie wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych wartości k'_p siarczku manganu

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

I. Kinetyka siarkowania Mn (*eksperyment*)

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

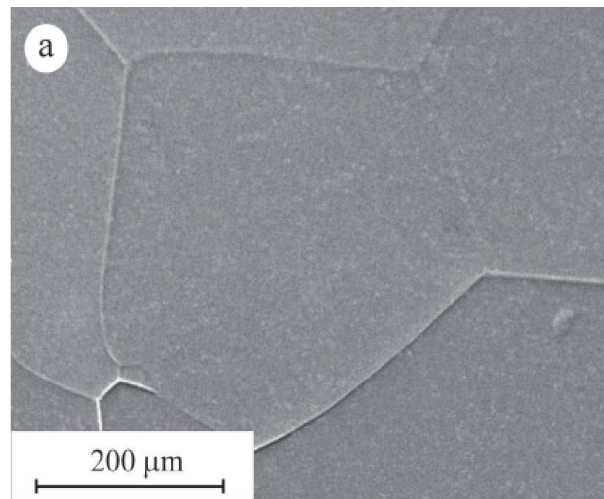
II. Reekwilibracja i odstępstwo od stechiometrii (*obliczenia*)

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

III. Dwuetapowe siarkowanie (*obliczenia*)

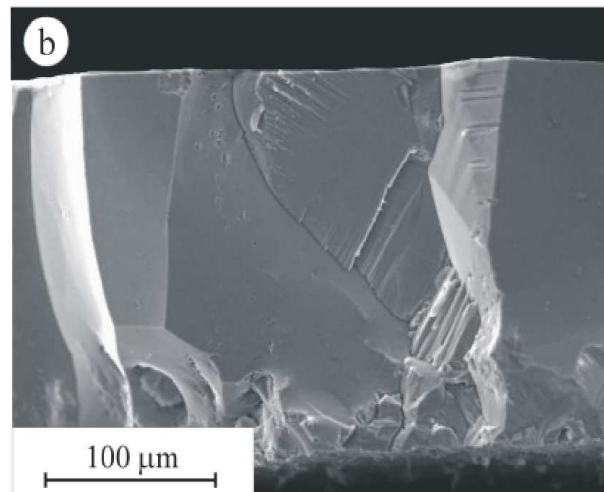
$$k'_p = 2,62 \cdot 10^{-3} \cdot p_{S_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{124,4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Obraz powierzchni i przekroju zgorzeliny siarczkowej na manganie



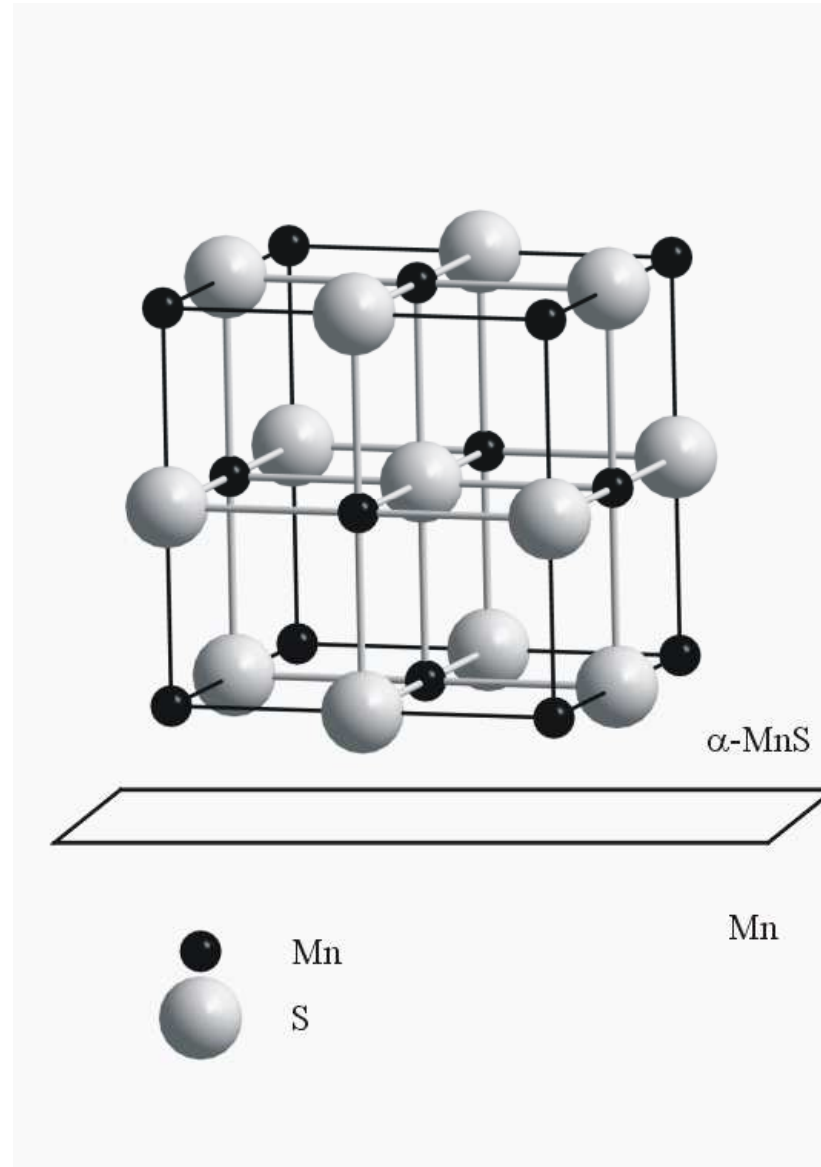
$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p(\text{S}_2) = 10^3\text{ Pa}$,
 $t = 240\text{ h}$

powierzchnia

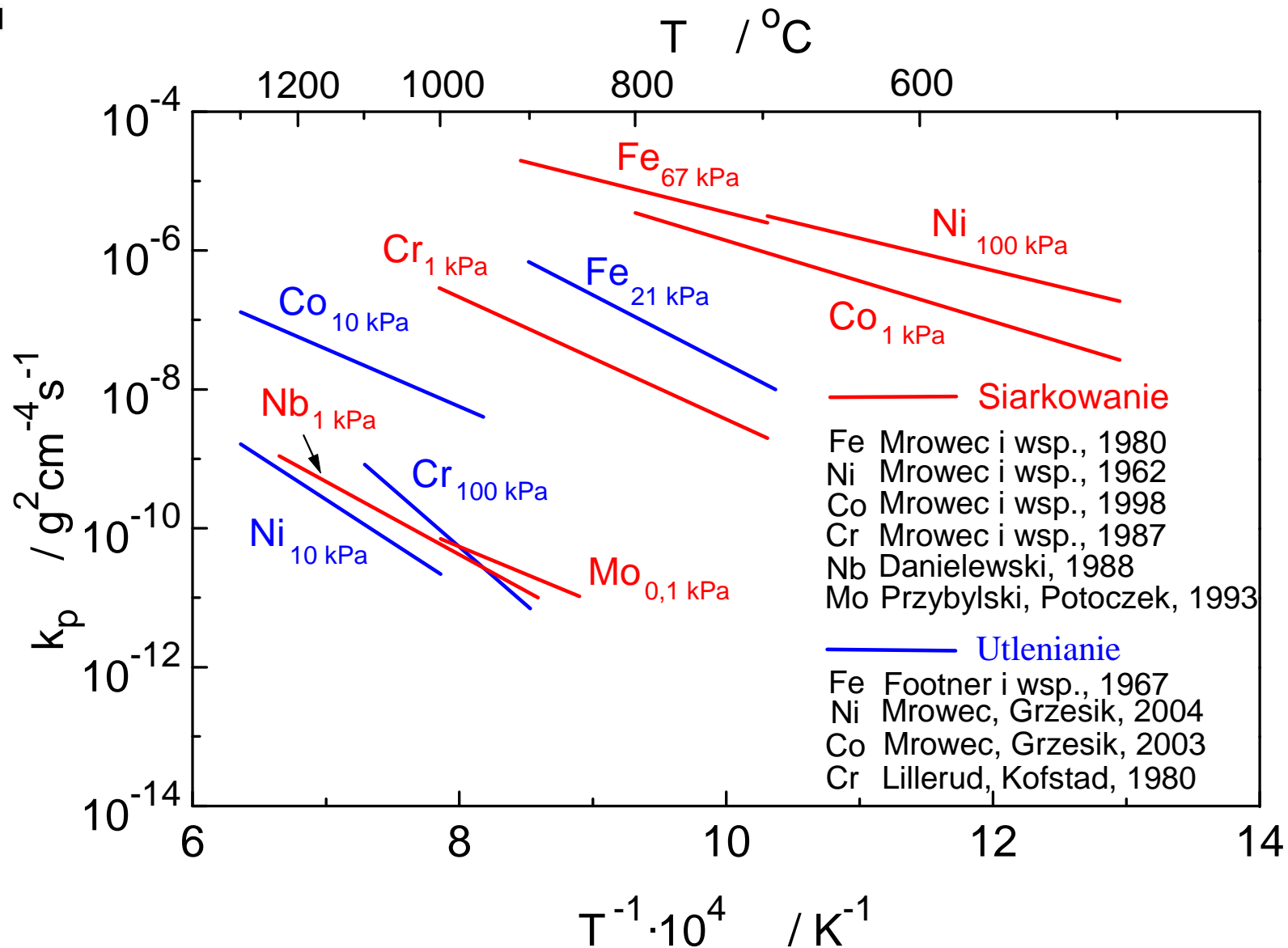


przełam

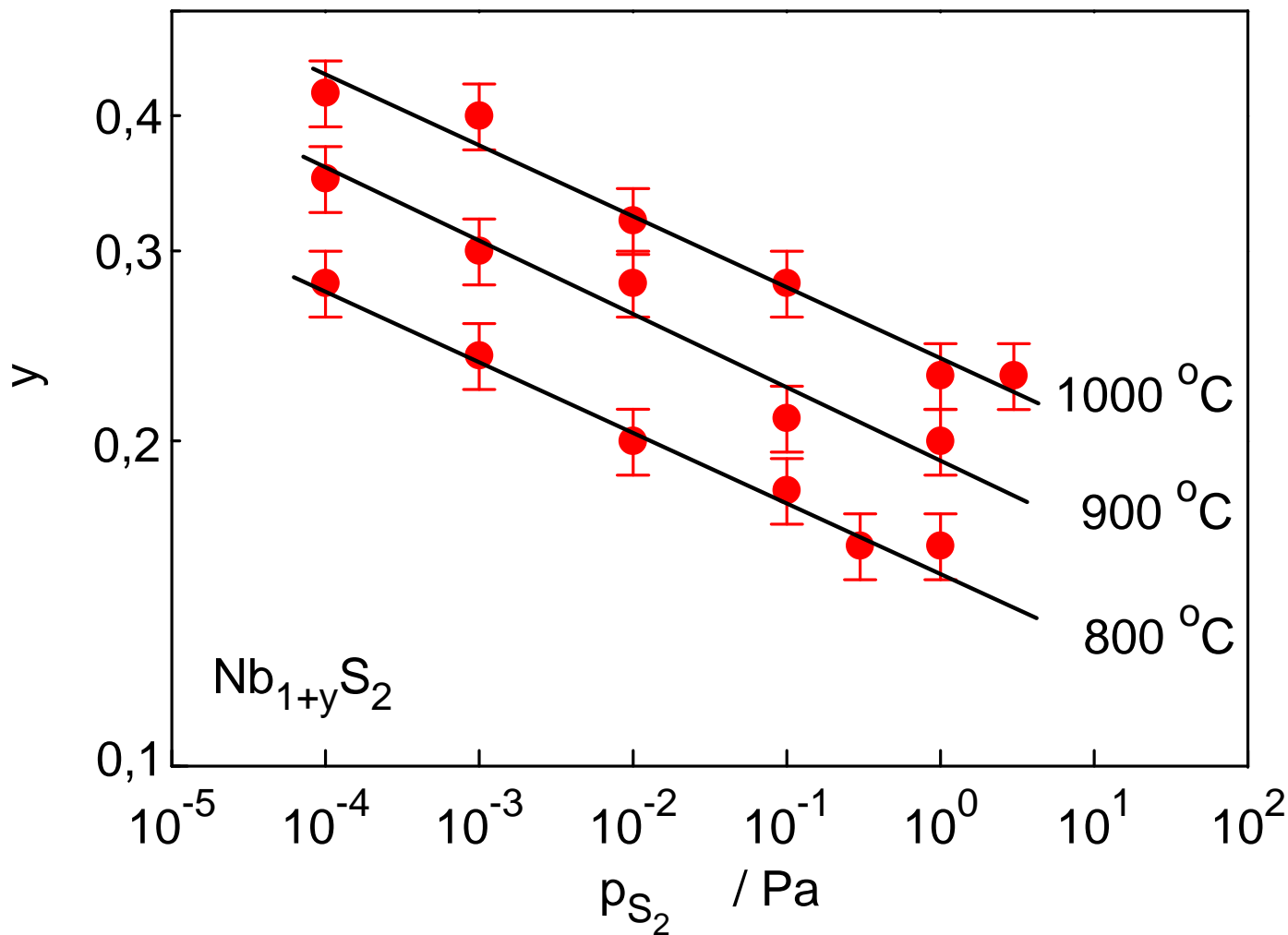
Rzut struktury krystalograficznej MnS w kierunku $\langle 100 \rangle$



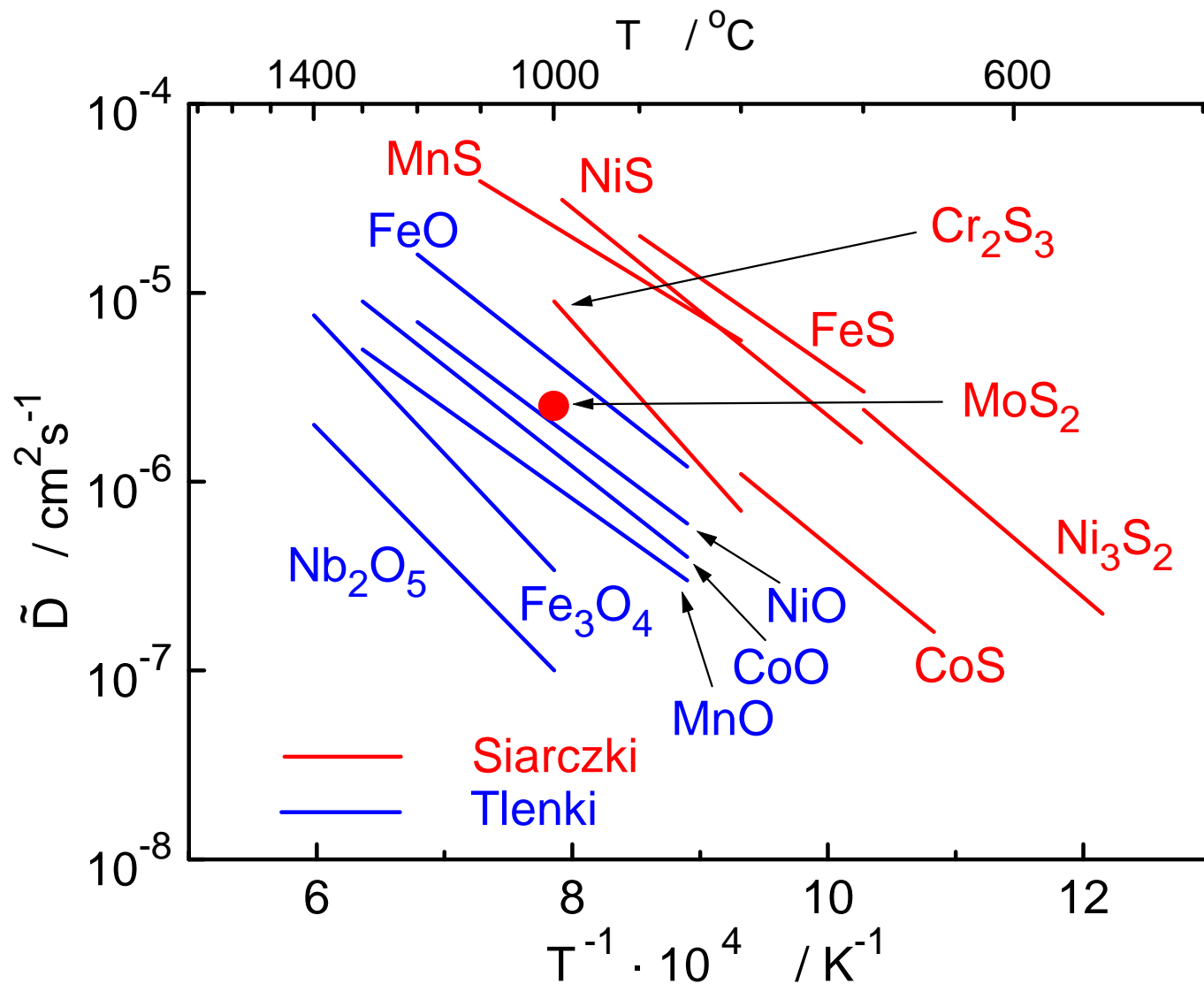
Porównanie szybkości **siarkowania** i **utleniania** metali



Ciśnieniowa zależność odstępstwa od stechiometrii w $\text{Nb}_{1+y}\text{S}_2$

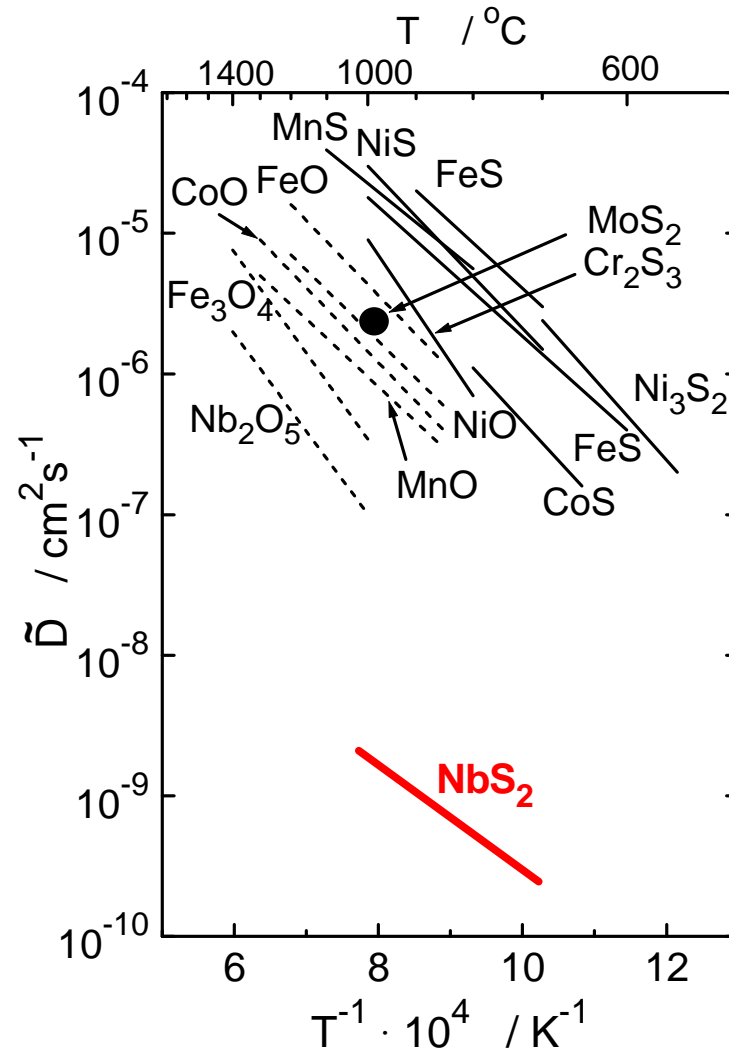


Zależność \tilde{D} od temperatury dla wybranych siarczków i tlenków metali



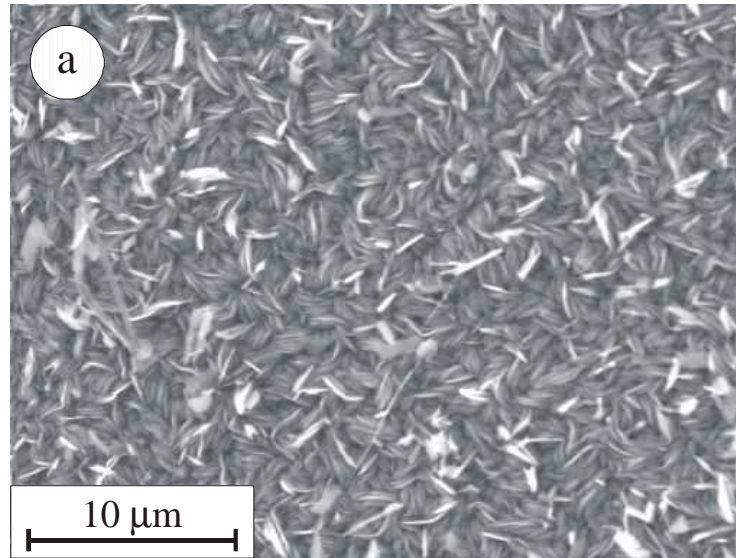
Nb_{1+y}S₂ – zależność \tilde{D} od temperatury

– badania własne



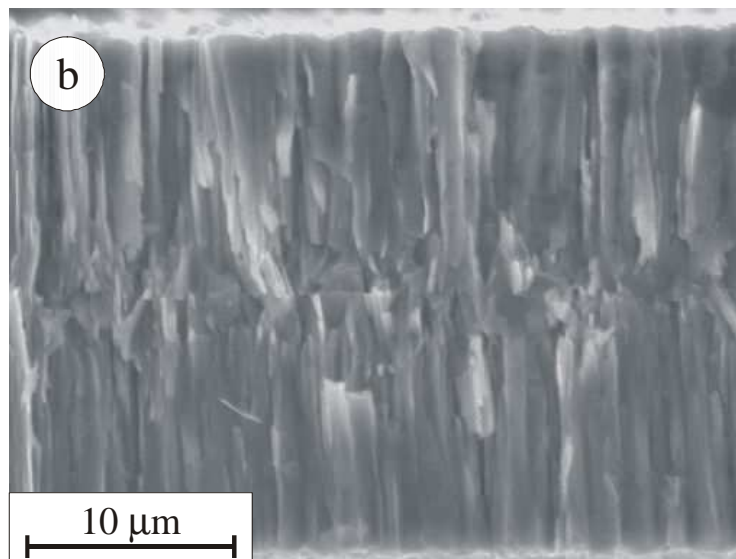
Z. Grzesik, S. Mrowec, "On the sulphidation mechanism of niobium and some Nb-alloys at high temperatures", Corrosion Science, **50**, 605-613 (2008).

Obraz powierzchni i przekroju zgorzeliny siarczkowej na niobie



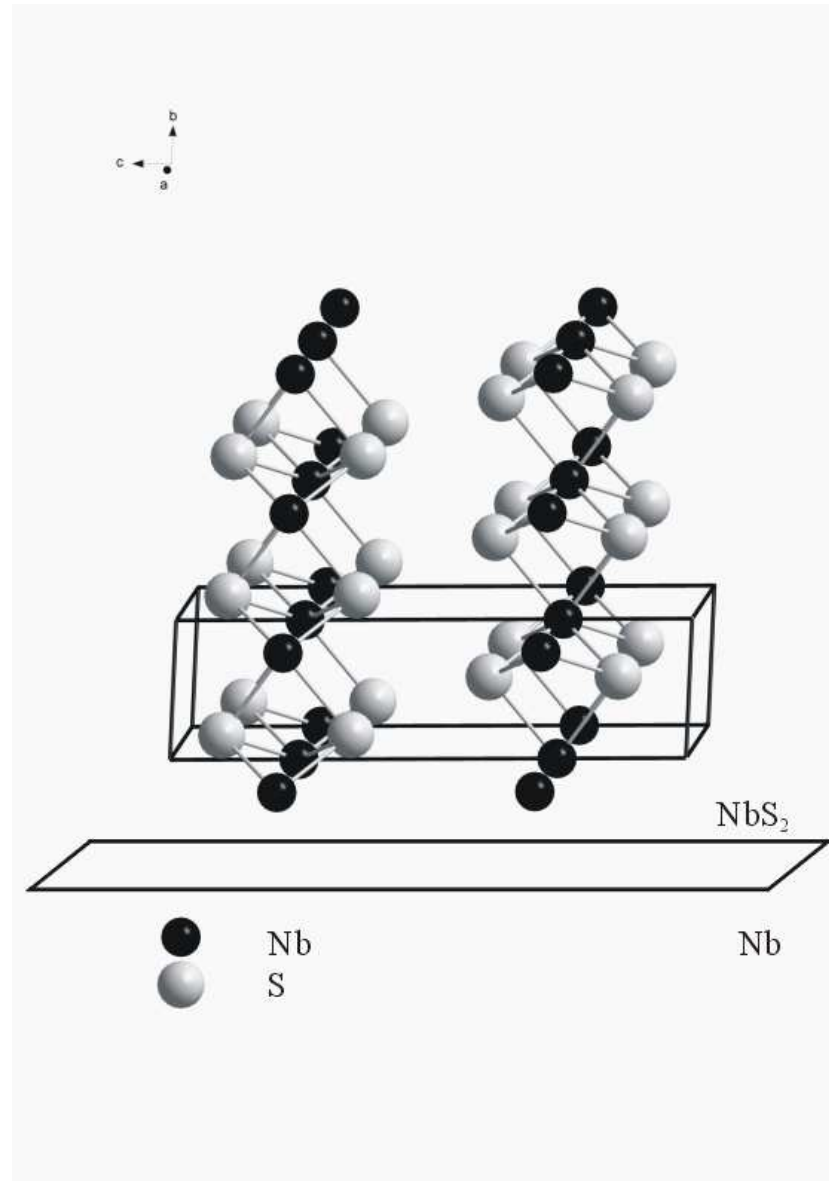
$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p(\text{S}_2) = 1\text{ Pa}$,
 $t = 120\text{ h}$

powierzchnia

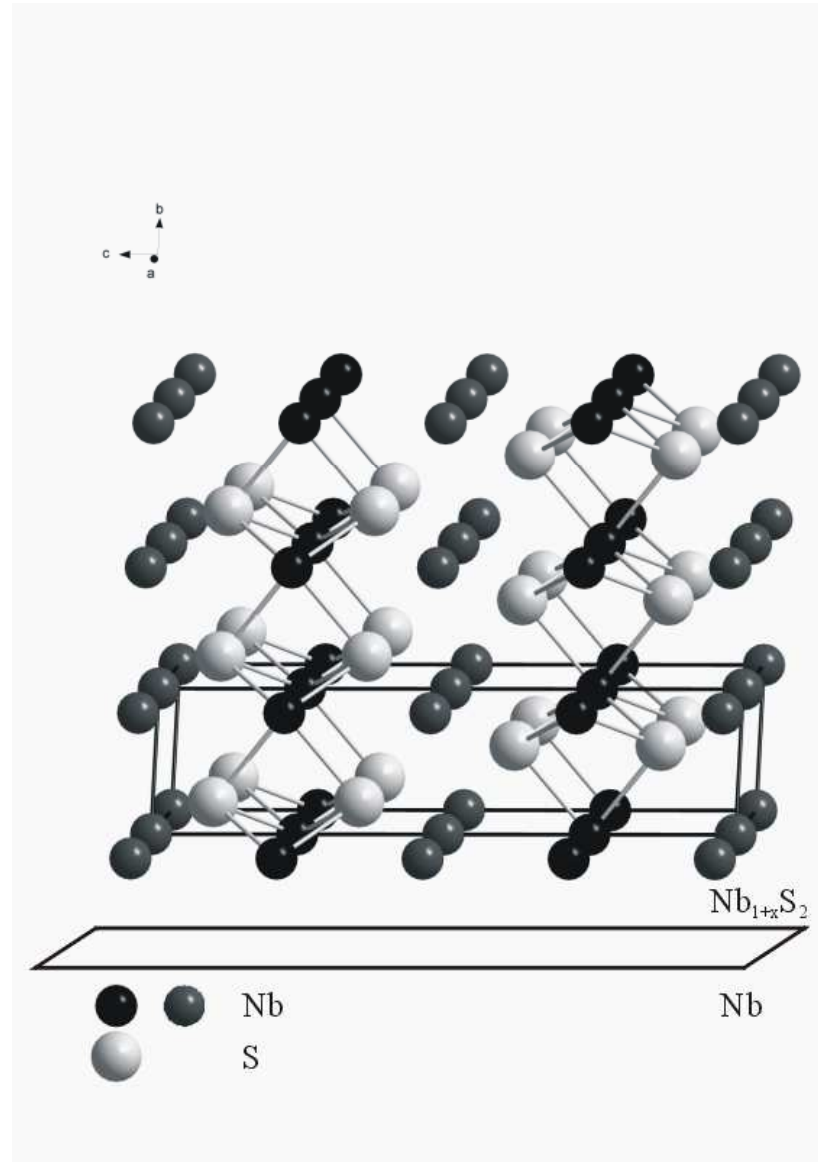


przełam

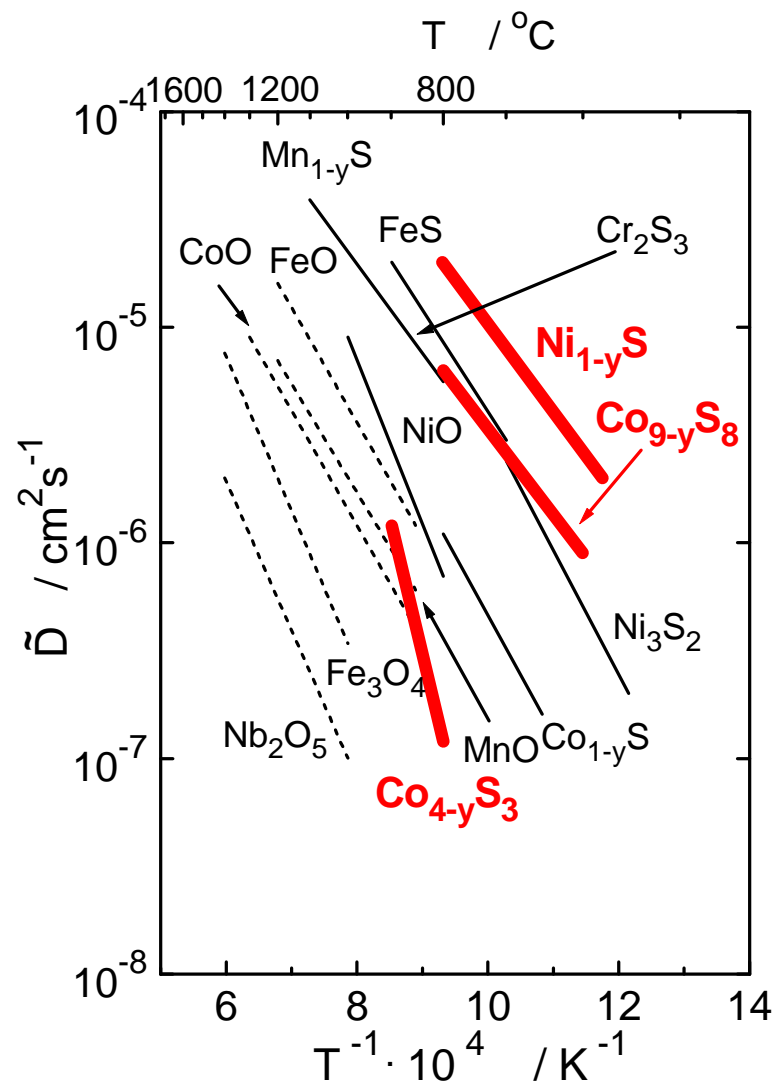
Rzut perspektywiczny struktury krystalograficznej $2H\text{-NbS}_2$ w kierunku $\langle 100 \rangle$



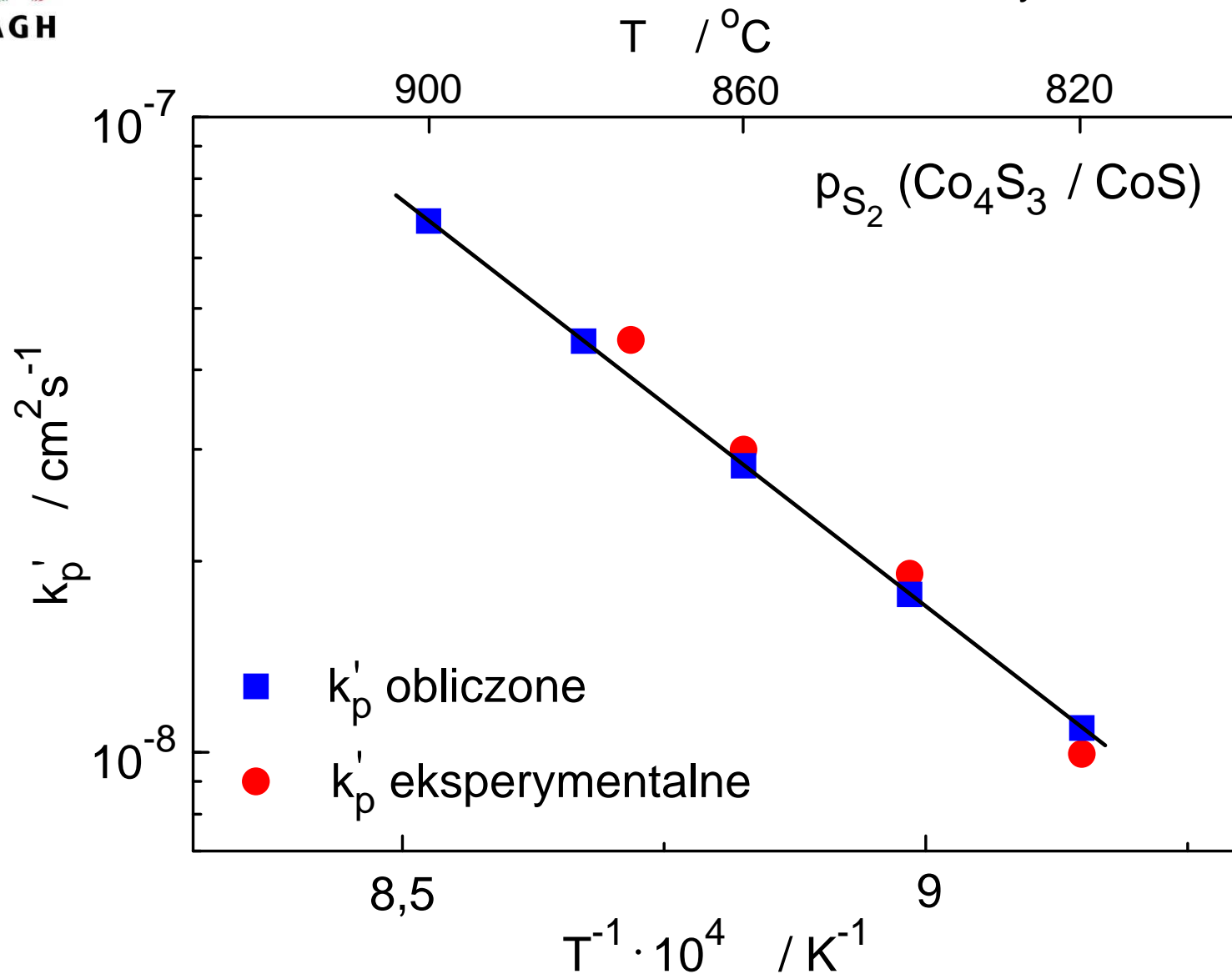
Rzut perspektywiczny struktury krystalograficznej $\text{Nb}_{1+y}\text{S}_2$ (dla $y = 1/3$) w kierunku $\langle 100 \rangle$



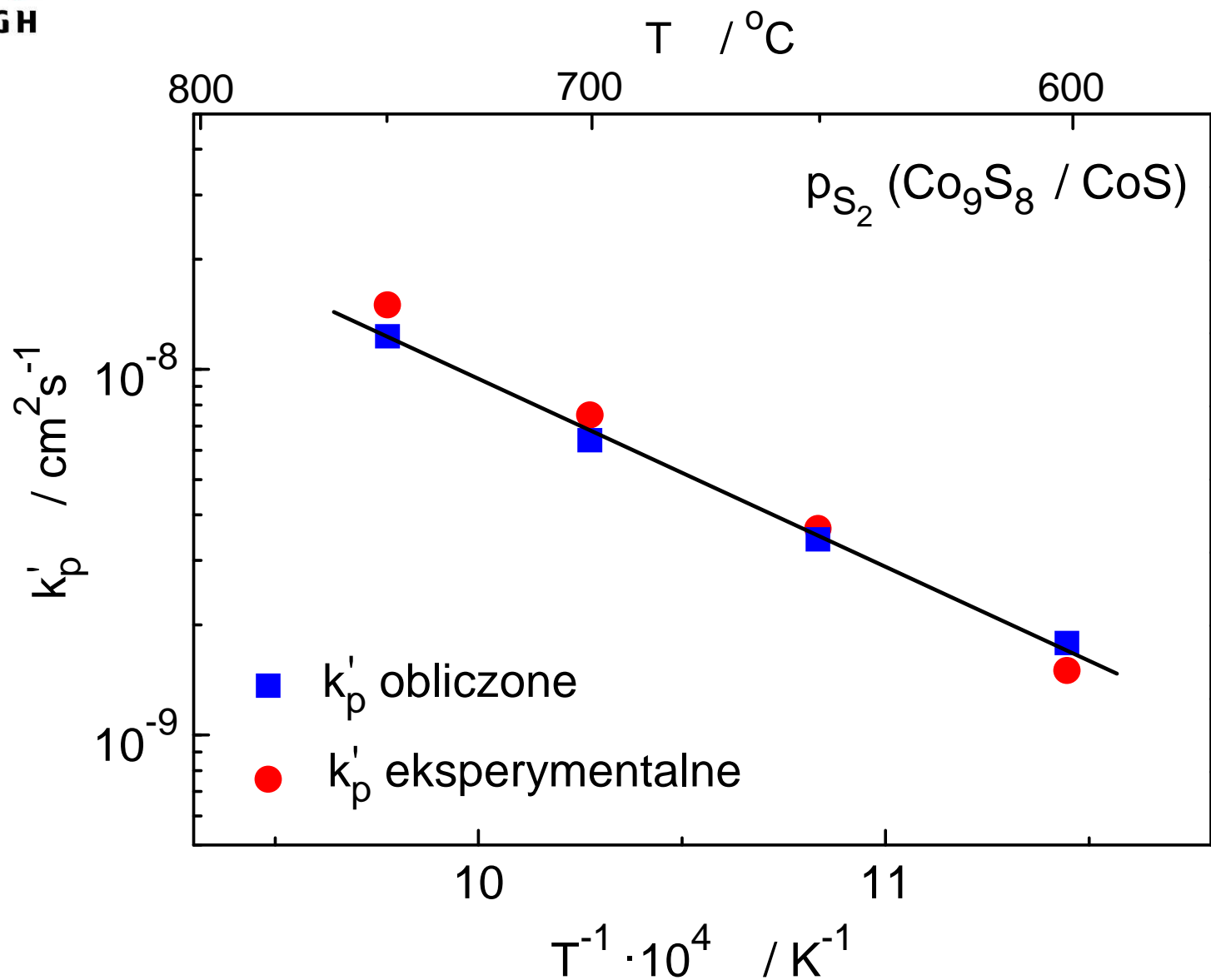
Zależność \tilde{D} od temperatury dla siarczków niklu i kobaltu



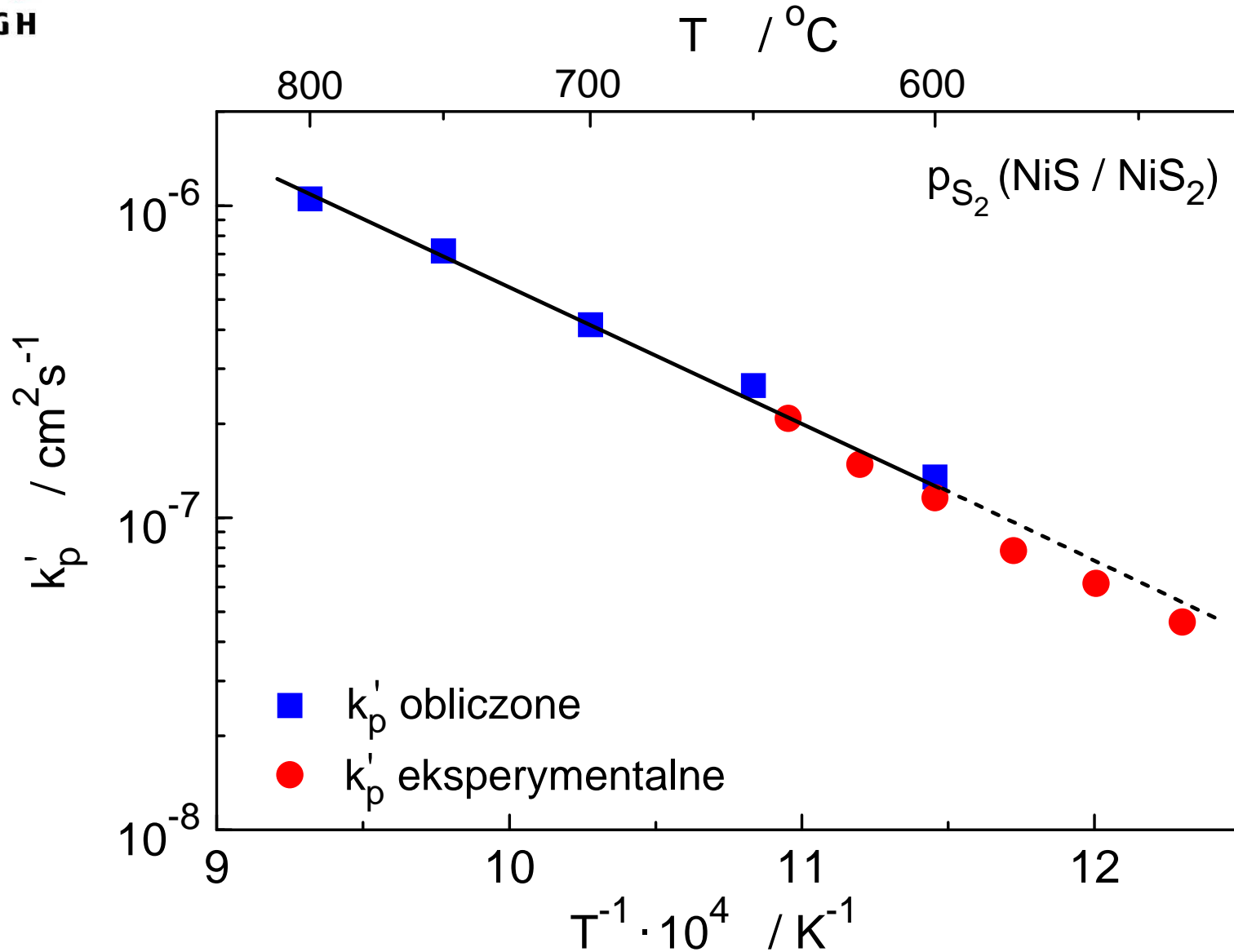
Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości k'_p dla $\text{Co}_{4-y}\text{S}_3$



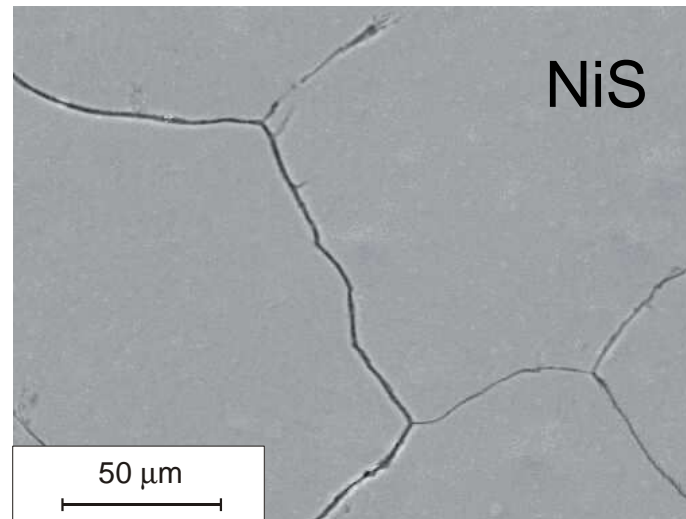
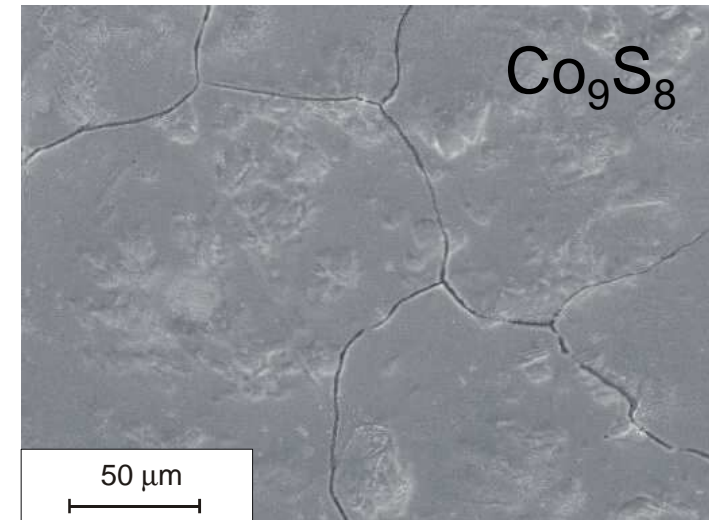
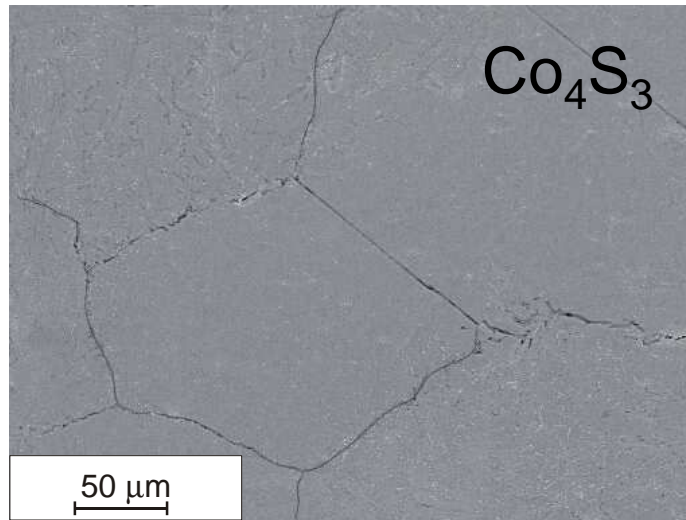
Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości k'_p dla Co_9S_8



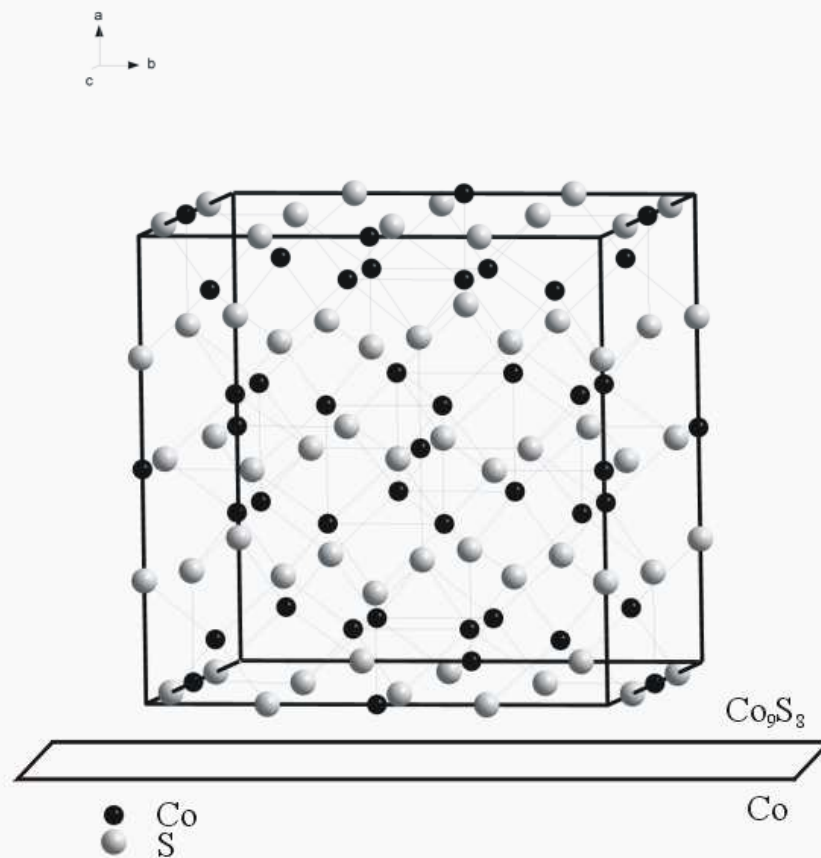
Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości k'_p dla $Ni_{1-y}S$



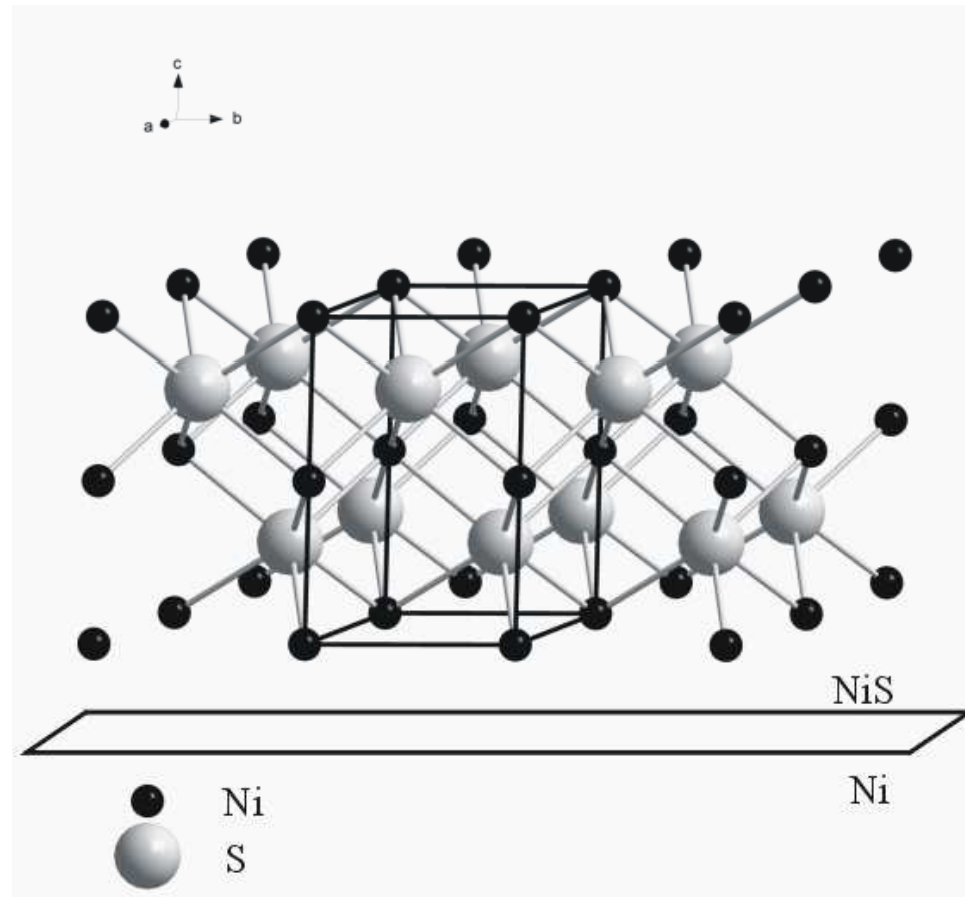
Obrazy SEM zgorzelin siarczkowych utworzonych na kobalcie i niklu



Rzut struktury krystalograficznej Co_9S_8 w kierunku $\langle 100 \rangle$



Rzut struktury krystalograficznej NiS w kierunku $\langle 100 \rangle$





KONIEC