

**‘N ONDERSOEK NA DIE SEGREGASIE VAN
FOSFOR EN ANDER ONSUIWERHEDE IN 3CR12
VLEKVRYE STAAL**

Deur
Christiaan Vermaak

**Dié verhandeling word voorgelê om te voldoen aan die
vereistes vir die *Magister Scientiae* graad in die Fakulteit
Natuur- en Landbouwetenskappe, Departement Fisika, aan die
Universiteit van die Vrystaat.**

**Studieleier: Prof. W.D.Roos
Medestudieleier: Dr. J.J. Terblans**

27 November 2003

Dankbetuiging

Graag wil ek van die geleetheid gebruik maak om my innige dank te betuig aan:

1. Jesus Christus, my Skepper, vir Sy lankmoedigheid om my te seën met krag en gesondheid om te voltooi wat ek begin het. Aan Hom kom alle lof en eer toe.
2. My vrou, Janelé, vir haar geduld en bystand gedurende die studie.
3. My ouers, Frik en Anna Vermaak vir hul onbaatsugtige bydraes en liefde.
4. Prof. Roos, wat met vernuftige ywer die studie gerig en gelei het.
5. Dr. Terblans, vir die kameraadskap, tegniese hulp asook die insiggewende insette gedurende die voorbereiding van die verhandeling.
6. Die personeel van die Instrumentasie en Elektronika departemente aan die Universiteit van die Vrystaat, vir die herstel en ontwikkeling van apparaat.
7. Die personeel van die Fisika departement vir voortdurende ondersteuning gedurende die studie.

Samevatting

Die segregasie van onsuiverhede, soos P, na die korrelgrense in stale, word as een van die hoof oorsake van temperverbrokkeling gesien. Die definisie van segregasie is die diffusie van atome na oppervlakke en korrelgrense op só 'n wyse dat die totale Gibbs vrye-energie van die kristal geminimeer word, wat beteken dat segregasie nie altyd van 'n hoë na 'n lae konsentrasie plaasvind nie, maar soms juis van laer bulkkonsentrasie na 'n hoër oppervlakkonsentrasie. Die dryfkrag van segregasie is die chemiese potensiaalgradiënt.

Die doel van die studie is om die segregasie gedrag van P en ander onsuiverhede soos byvoorbeeld S en Sn in 3Cr12 staal te ondersoek.

In die teorie gedeelte is die agtergrond gevorm met behulp van:

(i) Die semi-oneindige oplossing van die Fick vergelykings. (ii) $t^{1/2}$ en aangepaste $t^{1/2}$ modelle. (iii) Gemodifiseerde Darken model. Een van die voordele van die gemodifiseerde Darken model is dat dit die segregasie kinetika sowel as ewewig beskryf. Daar is daarin geslaag om die segregasie model wat vir multikomponent sisteme tot en met ternêre sisteme bestaan, in hierdie studie uit te brei na kwaternêre sisteme.

In die studie is van konstante en lineêre temperatuur verhitting gebruik om segregasie kinetika sowel as ewewig te beskryf.

Augerelektron-spektroskopie is gebruik in die ondersoek na die segregasie gedrag van S, P, Cr, N en Sn in 'n Fe matriks. Die Augerspektrometer is met behulp van 'n persoonlike rekenaar beheer. Dieselfde rekenaar is gebruik in die beheer van die lineêre en konstante verhittings lopies. Drie komersiële 3Cr12 monsters is ondersoek wat onderskeidelik 0.026, 0.032 en 0.062 gew% P bevat. Die monsters is na aanleiding van hul P konsentrasie genommer as 0.026 gew% - 26P, 0.032 gew% - 32P en 0.062 gew% - 62P. Die konstante temperatuur lopies het getoon dat Sn kompeteer met Cr, N en P in monster 26P. In monster 32P is 'n duidelike verband tussen Cr en N merkbaar terwyl Sn en S met P kompeteer in monster 62P.

In 'n poging om die eksperimentele gedrag kwalitatief te bespreek is konstante en lineêre verhitting Darken model simulaties van 'n ternêre sisteem gebruik. Twee segregerende spesies se gedrag is in 'n Fe matriks gesimuleer. Uit die simulaties kon die invloed wat die verandering in die segregasie parameters op die profiele het, beskryf word, naamlik:

Wanneer die oppervlakkonsentrasie van spesie 1 groter is as die oppervlakkonsentrasie van spesie 2 tydens segregasie kinetika, dan is die

diffusie koëffisiënt van spesie 1 groter as dié van spesie 2. As die oppervlakkonsentrasie van spesie 1 kleiner as die van spesie 2 tydens die segregasie kinetika is, is die diffusie koëffisiënt van spesie 1 kleiner as dié van spesie 2

Gestel die oppervlakkonsentrasie van spesie 1 is kleiner as die van spesie 2 tydens ewewig, dan is die segregasie energie van spesie 1 kleiner as die van spesie 2. As die oppervlakkonsentrasies van die spesies gelyk is by ewewig, dan is die segregasie energie van die spesies gelyk. Wanneer die oppervlakkonsentrasie van spesie 1 groter is as die van spesie 2, by ewewig, is die segregasie energie van spesie 1 groter as die van spesie 2.

Uit die bevindings van die lineêre en konstante verhitting simulaties en eksperimentele resultate is die segregasie parameters in volgorde van grootte gerangskik, nl:

Die diffusie koëffisiënte van al drie monsters se volgorde, van groot na klein is: $D_N > D_P > D_{Sn} = D_S$.

Monsters 26P en 32P se segregasie energieë kon in dieselfde volgorde geskryf word naamlik $\Delta G_S < \Delta G_{Sn} < \Delta G_P < \Delta G_N$. Die volgorde van segregasie energie vir monster 62P is $\Delta G_S < \Delta G_N < \Delta G_P < \Delta G_{Sn}$. Na aanleiding van die bulkkonsentrasies van die monsters is dit duidelik dat monster 62P die grootste P inhoud bevat wat 'n groter diffusie koëffisiënt D_P , hoër P segregasie tempo en 'n hoër maksimum P bedekking tot gevolg het.

Uit die vergelyking tussen die verskillende monsters se P profiele is dit ook duidelik dat die maksimum bedekking verskuif na hoër temperature en dat die temperatuur interval vir 'n sekere P konsentrasie op die oppervlak vergroot met 'n verhoging in P bulkkonsentrasie.

Sleuteltermes: Segregasie, oppervlakkonsentrasie, Diffusie, segregasie - energie, Darken, lineêre, temperatuur, 3Cr12, Fe, S, Sn, P, N.

Abstract

One of the main reasons for temper embrittlement in steel is the segregation of impurities like P to the grain boundaries. Segregation can be defined as the diffusion of atoms from the bulk to the surface and grain boundaries in such a way that the total Gibbs free energy is minimized. This means that segregation can take place against the concentration gradient, from a low concentration in the bulk to a high surface concentration. The chemical potential gradient is the driving force behind segregation.

The aim of this study is to investigate the segregation behaviour of P and other impurities like S and Sn in 3Cr12 steel.

A background theory is founded by using:

- (i) The semi infinite solutions to the Fick equations
- (ii) $t^{1/2}$ and modified $t^{1/2}$ models
- (iii) the modified Darken model.

One of the advantages of the Darken model is that it supported both segregation kinetics and equilibrium behaviour. The multi component model for ternary alloys could be expanded to quaternary alloy systems in this study.

Segregation kinetics as well as the equilibrium was described by making use of constant and linear temperature heating.

Auger electron spectroscopy was used to investigate the S, P, Cr, N, and Sn segregation behaviour in a Fe matrix. A personal computer was used to control the Auger spectrometer as well as the constant and linear heating runs.

Three commercial 3Cr12 samples was investigated during the study. They were numbered according to their P content as 26P for the sample with 0.026wt% P, 32P for 0.032wt% P and 62P for the sample containing 0.062wt% P. The constant temperature runs indicate that Sn competes with Cr, N and P in sample 26P. A definite correlation is visible between Cr and N in sample 32P while Sn and S compete with P in sample 62P.

The constant and linear heating Darken simulation model was used to give a qualitative description of the experimental segregation behaviour. The behaviour of two segregating species were simulated in a Fe matrix, from which the influence of the segregation parameters could be demonstrated, namely.

If the surface concentration of species 1 is higher than that of species 2 during segregation kinetics, it can be said that the diffusion coefficient of species 1 is higher than that of species 2. If the surface concentration of

species 1 is less than that of species 2, then the diffusion coefficient of species 1 is less than that of species 2.

If the surface concentration of species 1 is less than that of species 2 at equilibrium, then the segregation energy of species 1 is less than that of species 2. If the equilibrium surface concentrations are equal, the segregation energies are equal. When the surface concentration of species 1 is higher than that of species 2, then the segregation energy of species 1 is higher than that of species 2.

It is possible to sort the segregation parameters in order of magnitude from the results of the experimental work and the constant and linear heating simulations. The diffusion coefficients of the species could be arranged from high to low ($D_N > D_P > D_{Sn} = D_S$). The segregation energies of samples 26P and 32P could be arranged in the same order, namely $\Delta G_S < \Delta G_{Sn} < \Delta G_P < \Delta G_N$ while that of 62P is $\Delta G_S < \Delta G_N < \Delta G_P < \Delta G_{Sn}$. In consideration of the bulk concentrations of the samples it is evident that 62P has the highest P concentration. Therefore its diffusion coefficient D_P is the highest, the segregation rate is higher and it has a higher maximum P enrichment.

From the comparison of the P profiles of the different samples it is evident that the maximum surface concentration shift to higher temperatures and that the temperature interval for a certain P concentration increase with an increase in P bulk concentration.

Keywords: segregation, surface concentration, diffusion, segregation energy, Darken, linear temperature, 3Cr12, P, Sn, S, N, Fe.

Inhoudsopgawe

1	Inleiding	7
1.1	Doelwitte	8
1.2	Uitleg van verhandeling	8
1.3	Segregasie as meganisme	9
1.4	Fokus op data versameling	10
1.5	Die segregasie van onsuiverhede in staal	12
1.5.1	Fosfor - segregasie	12
1.5.2	Swael - segregasie	14
1.6	Algemene eienskappe en gebruike van 3CR12 staal	15
1.7	Opsomming	17
2	Teorie	19

2.1	Inleiding tot die teorie van segregasie	19
2.2	Semi-oneindige oplossing van Fick se vergelyking	20
2.3	Die $t^{\frac{1}{2}}$ en aangepaste $t^{\frac{1}{2}}$ modelle	21
2.4	Gemodifiseerde Darken model	22
2.5	Multi-komponent sisteme	24
2.5.1	Tempo vergelykings vir multi-komponent sisteme	24
2.5.2	Ternêre sisteme	26
2.5.3	Kinetika van ko-segregasie	29
2.5.4	Mobiliteitverskille	29
2.5.5	Blokkering as onderdrukkende faktor	30
2.5.6	Kwaternêre sisteme	31
2.6	Opsomming	35
3	Eksperimenteel	37
3.1	Inleiding	37
3.2	Apparaat	38
3.3	Samestelling en voorbereiding van monsters	40

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	3
3.3.1 Normalisering van spektra	42
3.3.2 'n Tipiese lineêre temperatuur lopies	42
3.3.3 'n Tipiese konstante temperatuur lopies	43
4 Resultate en bespreking	45
4.1 Inleiding	45
4.2 Identifisering van aktiewe spesies	45
4.3 Konstante temperatuur resultate	46
4.3.1 Monster 26P	47
4.3.2 Monster 32P	49
4.3.3 Monster 62P	51
4.4 Lineêreverhitting	52
4.4.1 Monster 26P	52
4.4.2 Monster 32P	53
4.4.3 Monster 62P	55
4.5 Vergelyking tussen lineêre temperatuur lopies	57
4.6 Opsomming	63

4.6.1	Konstante temperatuur	63
4.6.2	Lineêre verhitting	63
5	Lineêre temperatuur segregasie simulasies	65
5.1	Inleiding	65
5.2	Invloed van parameters op simulasies	66
5.2.1	Pre-eksponensiële faktor van spesie 1 ($D_{0,1}$)	67
5.2.2	Pre-eksponensiële faktor van spesie 2 ($D_{0,2}$)	68
5.2.3	Aktiveringsenergie van spesie 1 (E_1)	69
5.2.4	Aktiveringsenergie van spesie 2 (E_2)	70
5.2.5	Die segregasie - energie van spesie 1 (ΔG_1)	71
5.2.6	Die segregasie - energie van spesie 2 (ΔG_2)	73
5.2.7	Maksimum toelaatbare oppervlakbedekking van spesie 1 ($X_1^{\phi(maks)}$)	74
5.2.8	Maksimum toelaatbare oppervlakbedekking van spesie 2 ($X_2^{\phi(maks)}$)	75
5.2.9	Bulkkonsentrasie van spesie 1 (X_1^B)	76
5.2.10	Bulkkonsentrasie van spesie 2 (X_2^B)	77
5.3	Opsomming	78

<i>INHOUDSOPGAWE</i>	5
5.3.1 Invloed van D_0 en E op segregasieprofiel	78
5.3.2 Invloed van ΔG op profiel	78
5.3.3 Die invloed van $X^{\phi(maks)}$ op profiel	79
5.3.4 Die invloed van X^B op profiel	79
5.3.5 Samevatting - Invloed van segregasie parameters.	79
6 Algemene gevolgtrekking	81
6.1 Inleiding	81
6.2 Lineêre verhitting	82
6.3 Konstante temperatuur verhitting as kontrole	87
6.4 Finale Gevolgtrekking	91
6.5 In Praktyk	91

Hoofstuk 1

Inleiding

In die algemeen word die ontstaan van vlekvrystaal gekoppel aan Harry Brearly van Sheffield. Terwyl hy in 1913 besig was om te eksperimenteer met staal vir geweerlope het hy 'n staal ontwikkel wat ongeveer 13 - 14 gew-% Cr sowel as 'n relatief hoë C inhoud gehad het. Dit is gevind dat dié staal baie goeie weerstand teen korrosie het as dit aan die atmosfeer blootgestel is. Die hoofdoel van Cr as allooi element in staal is om by te dra tot die passivering van die staal. Die manier waarop die passivering bewerkstellig word is deur 'n dun (30-50 Å) laag CrO op die oppervlak te vorm[1].

Die vordering wat in die 1940's tot 1960's met sweis en staal vervaardiging gemaak is het die gebruik van staal uitgebrei. Ontwikkeling in die industrie het die vraag na staal met spesiale eienskappe verhoog, veral in die chemiese-, myn-, kern-, voedsel- en kragopwekking-industrieë. Dit kan byvoorbeeld meer op meganiese en fisiese eienskappe, sweisbaarheid en masjieneerbaarheid as op korrosie konsentreer. Verskillende allooi elemente word ook gebruik om spesifieke eienskappe aan staal te verleen. Cr word in die algemeen bygevoeg om staal meer korrosie en oksidasie bestand te maak, maar dit dra ook by tot hoë temperatuur sterkte van staal. As die Cr inhoud 10 at-% oorskry vorm 'n stabiele CrO-laag wat die staal teen 'n groot aantal korrosie media beskerm. P versterk lae C stale en verhoog die weerstand teen korrosie. Ander faktore wat bogenoemde eienskappe kan beïnvloed is die termiese geskiedenis, warm en koue verwerking en die vervaardigingsproses van die staal. Die 3Cr12 staal wat in die eksperimentele werk gebruik is, is in 1980 by Middelburg

staal en allooie ontwikkel. Omdat die Cr inhoud 11-12 gew-% Cr is sorteer dit onder ferrietiese vlekvrre staal (BCC kristal struktuur, is magneties).

1.1 Doelwitte

Die doel van die studie is om die invloed van P konsentrasie op die segregasie gedrag van Suid- Afrikaanse 3Cr12 staal te ondersoek. Ander onsuierhede soos S en Sn is ook gemonitor. Die rede hiervoor is dat P as een van die hoof oorsake in die temperverbrossing van staal gesien word [2]. As P byvoorbeeld na die korrelgrense segregeer sal dit 'n verswakking van die staal by hoë temperature tot gevolg hê. Dit geld egter vir die meeste onsuierhede, maar P sal veral 'n groot invloed hierop hê. Soos later bespreek sal word vind segregasie nie net uit die bulk na die oppervlak plaas nie, maar ook uit die bulk na die korrelgrense, wat die wiskunde verskillend van suiwer oppervlaksegregasie maak. Dit word aanvaar dat die konsentrasie as gevolg van segregasie na die korrelgrense groter as die konsentrasie as gevolg van oppervlaksegregasie is.

Die P konsentrasie van die monsters wat in die studie gebruik is, is onderskeidelik : 0.026, 0.034 en 0.062at-%P. Die P konsentrasie is heelwat hoër as die S konsentrasie wat onderskeidelik, 0.0047, 0.0050 en 0.0052 gew-% is.

1.2 Uitleg van verhandeling

In *hoofstuk 1* word die agtergrond geskets deur te kyk na segregasie as meganisme en die metodes van data versameling. Verder is P en S segregasie afsonderlik beskou aan die hand van vorige navorsing. *Hoofstuk 2* bespreek die teorie wat van toepassing is om segregasie in binêre sowel as ternêre sisteme te verklaar. Daar is ook gepoog om die teorie uit te brei om 'n kwaternêre sisteem te ondersteun. Die eksperimentele apparaat en voorbereiding van die monsters is in *hoofstuk 3* bespreek. Tipiese

lineêre en konstante temperatuur lopies word ook uiteengesit. *Hoofstuk 4* bevat die resultate vir beide lineêre en konstante temperatuur metings van die drie monsters onder bespreking. In *hoofstuk 5* is 'n ondersoek gedoen na die invloed van die segregasie parameters op die gedrag van die profiele. Die invloed van segregasie parameters soos aktiveringsenergie (E), segregasie-energie (ΔG), Bulkkonsentrasie (X^B) en die maksimum toelaatbare oppervlakkonsentrasie (X^ϕ) op die segregasie gedrag is ondersoek. *Hoofstuk 6* bevat die algemene gevolgtrekkings waar die bevindings wat tydens die simulaties verkry is op die eksperimentele resultate toegepas is om die profiele kwalitatief te bespreek. Daar is weereens na die lineêre temperatuur profiele verwys en die bevindings is met die konstante temperatuur verlope gekontroleer. Laastens is die inligting wat in hoofstuk 5 en 6 ingewin is gebruik om 'n gevalle studie te doen.

1.3 Segregasie as meganisme

Volgens die moderne definisie is segregasie die diffusie van atome na vrye vlakke op so 'n manier dat die totale energie van die kristal geminimeer word.[3]

'n Mens se natuurlike aanvoeling vir die proses is dat die atoom wat diffundeer van 'n hoë na 'n lae konsentrasie sal beweeg. Dit is egter nie die geval met segregasie nie, maar eerder die teenoorgestelde. Die segregerende atoom beweeg juis vanaf die bulk waar die konsentrasie laag is na die oppervlak om daar in 'n hoër konsentrasie te versamel. Vervolgens sal daar na 'n paar verklarings vir segregasie gekyk word.

'n Aanvanklike verklaring vir die segregasie verskynsel was deur McLean [4] en Abraham [5] gegee nl. dat die dryfkrag agter segregasie veroorsaak word deur die spannings verskil tussen die oppervlak en die bulk. Die spanning word veroorsaak deur die verskil in grootte tussen die opgeloste - en matriksatome. Met ander woorde, as die opgeloste atome nie van dieselfde dimensies is as die matriks atome nie, het sodanige vastestof oplossing 'n elastiese spanning in die kristal tot gevolg. As atome nou segregeer na die oppervlak of korrelgrense verlig dit die spanning en het dus 'n laer energie tot gevolg.

Die ander oorweging is as verklaring aangevoer deur Chelikowsky [6] en dit is dat die vermengingsenthalpie van die atome dien as dryfkrag van die segregasie. Laastens kan die oppervlak energie gradiënt tussen die verskillende atome ook dien as

dryfkrag vir segregasie.

Met hierdie agtergrond word aangeneem dat nie net een van die bogenoemde meganismes uitsluitlik verantwoordelik is vir segregasie nie, maar 'n kombinasie van al die meganismes. Die faktore wat dus sal bepaal watter element op byvoorbeeld die oppervlak sal toeneem is afhanklik van bogenoemde meganismes sowel as kompetisie tussen segregerende atome, pyp-diffusie en ko-segregasie in ternêre en multikomponent sisteme.

Daar bestaan 'n paar voorbeelde van kompetisie wat ondersoek is. Een voorbeeld is waar P en N kompeteer om 'n ontwrigtingsposisie op die korrelgrens. H.Erhart et al. bevind in [7] in die ondersoek van drie Fe-P allooië, waarvan die P inhoud onderskeidelik 0.018, 0.064 en 0.33at%P was, dat P verplaas word vanaf die korrelgrense deur N. Soos die N konsentrasie in die bulk toeneem, neem die P konsentrasie op die korrelgrense af terwyl die N konsentrasie hier toeneem.

'n Ander voorbeeld wat die noodsaaklikheid van die inagneming van al die meganismes beklemtoon, word deur Schmid et al. [8] bespreek. Die eksperimentele werk is gedoen op 'n Pt-Ni allooi. As slegs die verskil tussen die segregasieenergieë vir die (111) oppervlak beskou word kan verwag word dat Ni sal segregeer. As slegs die atoomgroottes in ag geneem word kan verwag word dat Pt sal segregeer. Na afloop van die studie is eksperimenteel bevestig dat Pt segregeer. As daar dan weer na die meganismes gekyk word is dit duidelik dat beide se invloed bymekaargetel moet word en daaruit blyk dit dan dat die atoomgroottes die grootste rol speel in dié geval. Op die (110)-vlak speel die verskil in die segregasie energieë weer 'n groter rol en segregeer Ni weer meer geredelik na die oppervlak.

1.4 Fokus op data versameling

Die meting van segregasie kinetika het eers onlangs van meer belang geword, omdat segregasiemetings aanvanklik gebruik is om slegs die effek op materiale se eienskappe te monitor.

In die studie is gebruik gemaak van konstante temperatuur en liniêre verhitting

in die beskrywing van segregasie ewewig en kinetika

In vroeër studies is die ewewigsbeskouing gebruik [9]. Die tegniek bied min inligting as gevolg van die lae respons van die konsentrasie profiel in groot temperatuur gebiede.

'n Voorbeeld waar die konstante temperatuur tegniek gebruik is, is waar H.E. Chaung et al. [9] die invloed van hitte behandeling op die oppervlak segregasie in Inconel 600 bepaal het. Daar is gekyk na die verskil in S segregasie tussen Inconel 600 wat met water geblus is en een waarvan die afkoeling beheer is. Uit die resultate wat by konstante temperatuur gemeet is, is dit duidelik dat die S segregasie minder is vir die geval waar water blussing gebruik is teenoor die afkoeling in die oond. 'n Rede wat hiervoor aangevoer word is dat S eweredig versprei is in die bulk tydens uitgloeining by 1373 K. As dit met water geblus word bly die verspreiding eweredig in die bulk, maar met beheerde afkoeling word genoeg tyd gegee vir die S om na die oppervlak te segregeer. Dit is ook bekend dat segregasie na die vrye vlakke meer geredelik voorkom as diffusie oor die korrelgrense. Daarom vind segregasie van S teen 'n hoër tempo plaas by oond gekoelde Inconel 600.

Aangesien liniêre verhitting as 'n effektiewe metode beskou word is dit ook in hierdie studie gebruik. Met die metode is slegs een lopie nodig om die segregasiekinetika te omskryf. Die tegniek is deur Viljoen [3] gebruik in die ondersoek na Sn segregasie in Cu(Sn) allooie op die (111), (110) en (100) oppervlakke. Die Fick en gemodifiseerde Darken model is gebruik om die diffusie koëfisiënt (D) en die segregasie energie (ΔG) te bepaal.

As die akiverings energie (E) en die pre-eksponensiële faktor (D_0) waardes soos uit liniêre verhitting passings verkry, met dié uit konstante temperatuur passings verkry, vergelyk word is dit byna dieselfde vir al drie oriëntasies.

1.5 Die segregasie van onsuiverhede in staal

1.5.1 Fosfor - segregasie

Daar is na verwante gevalle gekyk, waar op ferrietiese vlekrye staal gewerk is maar met verskillende samestellings. In die meeste van die gevalle is P egter as een van die hoofoorsake vir verbrossing beskou [10].

In die artikel van Mackenbrock en Grabke [10] word verwys na die ondersoek na die rekbaarheidsverlies van 12-at% CrMoV staal as gevolg van die verryking van P in die korrelgrense. Die spesifieke staal vind sy toepassing in die elektriese opwekkings aanlegte waar vir lang tye by verhoogde temperature van tot 823 K gewerk word. Die segregasie van P na die korrelgrense veroorsaak 'n verswakking in die kohesie tussen die korrels en het dan verbrossing van die materiaal langs sulke korrelgrense tot gevolg. Die P inhoud wissel tussen 0.007 - 0.057 gew %.

By 873 K bereik P ewewig op die korrelgrens na ongeveer 1000 uur terwyl dit meer as 10000 uur neem om ewewig te bereik by laer temperature.

Dit is ook duidelik sigbaar in die konsentrasie profiele dat die korrelgrens konsentrasie afneem met 'n toename in temperatuur en 'n afname in bulk konsentrasie. 'n Vergelyking tussen die berekende P konsentrasie en die gemete P konsentrasie dui daarop dat die gemete konsentrasie laer is. Die verskynsel kan toegeskryf word aan die groot hoeveelheid versteurings in die staal wat 'n groot aantal oop posisies laat om deur P gevul te word en dit veroorsaak dat P langer in die matriks kan bly.

Uit die inligting verkry, kan vooruitskattings gemaak word van ewewig konsentrasie en tydafhanklikheid van P segregasie vir enige bulk konsentrasie, temperatuur en tyd. Na lang tye in gebruik van 12%CrMoV-staal met 'n bulk konsentrasie van 200 dpm P by 823 K word voorspel dat die P konsentrasie by die korrelgrens minder as 20 at.% sal wees.

So het H. Hansel et al. [11] juis ook P onder die elemente getel wat verantwoordelik is vir verbrossing van materiale wat dit as allooi element bevat. Dit is waarom die interaksie tussen P en ander allooi elemente so belangrik is. Daar is in die eksperimentele werk aangetoon dat ongewenste P van die korrelgrense verplaas kan word deur N of C as dié elemente se bulk konsentrasie verhoog word.

Indien die C bulk konsentrasie toeneem tot 60 dpm neem die P konsentrasie op die korrelgrense af . Omdat 60 dpm die oplosbaarheids limiet van C in Fe by 873 K is, verander die verdere byvoeging van C nie die korrelgrens konsentrasie van C of die afname in P op die korrelgrense nie. Die oortollige C presipiteer as sementiet (Fe_3C) en los dus nie op in die matriks nie.

Vir C bulk konsentrasie laer as 30 dpm neem die P konsentrasie op die korrelgrens af soos C bulk konsentrasie toeneem, maar sodra C bulk konsentrasie hoër as 30 dpm gaan raak die P konsentrasie onafhanklik van C bulk konsentrasie. Dit is egter moeilik om C konsentrasie vlakke onder 30 dpm te monitor. By 24 dpm C begin dit net moontlik raak, maar vir 12 dpm is die korrelgrens konsentrasie nie meetbaar nie. Soos verwag is die C korrelgrens bedekking onafhanklik van die C bulkkonsentrasie bo die oplosbaarheids grens. Die aanname dat C segregasie afhang van die hoeveelheid C in oplossing en nie van die totale hoeveelheid C nie word dus bevestig. Die kompetisie tussen P en C in die korrelgrens kan deur die Langmuir-McLean model beskryf word terwyl chemiese interaksies tussen P en C weglaatbaar is. In teenstelling met P, verswak C segregasie nie die kohesie van die korrelgrense nie, met ander woorde dit sou wensliker wees om C in die korrelgrense te hê as P.

Dan is daar ook gekyk na die invloed van Mo op die segregasie van P in staal [12]. Die positiewe invloed van Mo op die tempervverbrossing van staal is wel bekend. Een van die verklarings is dat Mo-P verbindings vorm en sodoende word die beskikbare P vir segregasie verminder [13]. In dié geval is die positiewe uitwerking nie van kompeterende segregasie afhanglik nie, maar eerder as gevolg van P "verarming" deurdat Mo-karbiedes vorm. Dit is dus onwaarskynlik dat Mo-P verbindings in die geval gevorm is deels ook omdat dit nog nie waargeneem kon word nie. Die doel van die navorsing was om te kyk na die uitwerking van Mo en Mo_2C op die P verspreiding van die staal, een monster was C vry en die ander een C bevattend. Gedurende die ondersoek is gevind dat dit Mo_2C is wat vorm en dat daar geen opgeloste P in die karbied is nie. Geen P is ook op die direkte voegvlak gevind nie, maar ongeveer 2 at % in die gebied, ongeveer 15 nm wyd om die karbied deeltjie. Die P verryking is onafhanklik van karbied grootte en kan toegeskryf word aan die verhoogde hoeveelheid ontwrigtings wat vorm as gevolg van die groeiende karbied. Omdat baie min Mo-P in Mo-bevattende staal voorkom is dit hoogs onwaarskynlik dat dit die oorsaak van korrelgrensverbrossing kan wees. 'n Beter verklaring is dat

die P van die korrelgrense af weg gehou word deur die Mo_2C en so die P konsentrasie in die korrelgrense verlaag.

1.5.2 Swael - segregasie

Eerstens het McMahon en Marchut [14] die effek van onsuiverheid segregasie in Fe bespreek en tot die slotsom gekom dat inter korrelgrensverbrossing as gevolg van die segregasie van S is. Daar is egter gesien dat die S segregasie verminder kan word deur die teenwoordigheid van C wat ook na die korrelgrense segregeer. Die C verplaas die S in die korrelgrense of bind daarmee wat nie verbrossing tot gevolg het nie. As na die breuk gekyk word kan gesien word dat S 'n baie sterk verbrossings element is aangesien daar byna geen plastiese vervorming is nie. Elemente soos Cr, Mo en W wat algemeen in staal teenwoordig is veroorsaak nie verbrossing soos in die geval van S nie. Dit word toegeskryf aan die versagtende effek van C en die sterk reaksie wat dit met algemene allooi elemente soos veral Mn het. Aan die ander kant is die groep IV B en V B elemente wat oppervlak onaktief is in Fe weer die elemente wat korrelgrens verbrossing tot gevolg het. 'n Goeie voorbeeld van temperverbrossing is in die geval van staal wat eers tot in die austinietiese fase (γ -fcc) verhit is en dan geblus word tot in die plaatvormige martinsietiese gebied of bainiet wat uit 'n plaatvormige (α -bcc) ferriet met kARBIED eilandjies bestaan. Opgeloste elemente wat baie oppervlak aktief is (S, Te en selfs P) segregeer hoofsaaklik na korrelgrense in die austeniet fase. Hierdie segregasie wat dan verbrossing aan die korrelgrense tot gevolg het kom voor indien (1) die bulk konsentrasie hoog genoeg is, (2) die staal hard genoeg is m.a.w 'n hoë C konsentrasie het (3) of die korrels groot genoeg is. Die tipe gedrag kan gesien word in hoë sterkte staal soos bv. 4340 wat meer as 0.35 %C bevat en te vinnig geblus is, bv. in water.

Militzer et al.[15] het ook S segregasie, in Fe-6at%Si enkel kristalle, ondersoek. Die AES-metings is tussen 770 en 900 K op die (100) oppervlak gedoen. Daar is aangeneem dat "pyp-diffusie" 'n belangrike rol speel in die segregasie van S na die oppervlak. Later het S segregasie 'n ongewone gedrag aan die dag gelê. Sodra S 'n hoë genoeg oppervlak bedekking bereik het, vorm 'n nuwe oppervlak fase. Die nuwe fase nuklieër in die "pype" en het 'n lokale ewewig met betrekking tot S. Die invloed

hiervan is dat die "pyp-diffusie" paaie nou nie meer toeganklik is nie en verdere segregasie is slegs moontlik deur suiwer bulk diffusie wat 'n drastiese tempo verlaging van segregasie kinetika tot gevolg het. Eksperimenteel is die tempoverlaging nie so drasties nie en daar is aangevoer dat "pyp-diffusie" gedeeltelik beperk word.

1.6 Algemene eienskappe en gebruike van 3CR12 staal

3CR12 staal beskik oor meganiese en korrosiebestande eienskappe wat dit geskik maak as plaas vervanger van gegalvaniseerde of gealumiseerde staal. Waar die voorkoms van 'n vervaardigde item belangrik is moet dit eerder gevef word aangesien oksidasie vlekke sigbaar word wanneer 3CR12 staal aan 'n aggressiewe omgewing bloodgestel word. Dié staal is ontwikkel om goeie masjienering, vorming en swiesbaarheid eienskappe te hê.

3CR12 staal vind die meeste van sy toepassings in die mynbou-, minerale verwerking-, suiker-, siviele ingenieurs-, chemiese-, petro-chemiese-, pulp-, papier-, riool- en afval verwerkings industrieë. Die staal reageer goed op toepassings in water wat geskik is vir huishoudelike gebruik, maar aandag moet tydens ontwerp gegee word om pitvorming en neerslagvorming te voorkom. Stagnante water en werking by verhoogde temperature in water moet ook vermy word. Atmosferiese korrosieweerstand is goed. Die voorgestelde werkstemperature is 873K vir deurlopende gebruik en 1023K wanneer dit met tussenposes gebruik word. Vir toepassings onder spanning, word voorgestel dat daar by temperature nie hoër as 823K aaneenlopend en 873K met tussenposes gewerk word nie. Tot op 773K kan kruip geïgnoreer word maar bo 773K neem die meganiese eienskappe skerp af.

3CR12 word verskaf in die uitgegloeide toestand wat die sagste en mees pletbare toestand is. Uitgloeïing by 973K - 1023K is noodsaaklik na koue en warm verwerking van die staal. In hierdie toestand het die 3CR12 staal 60% van die masjieneerbaarheid van sagte staal.

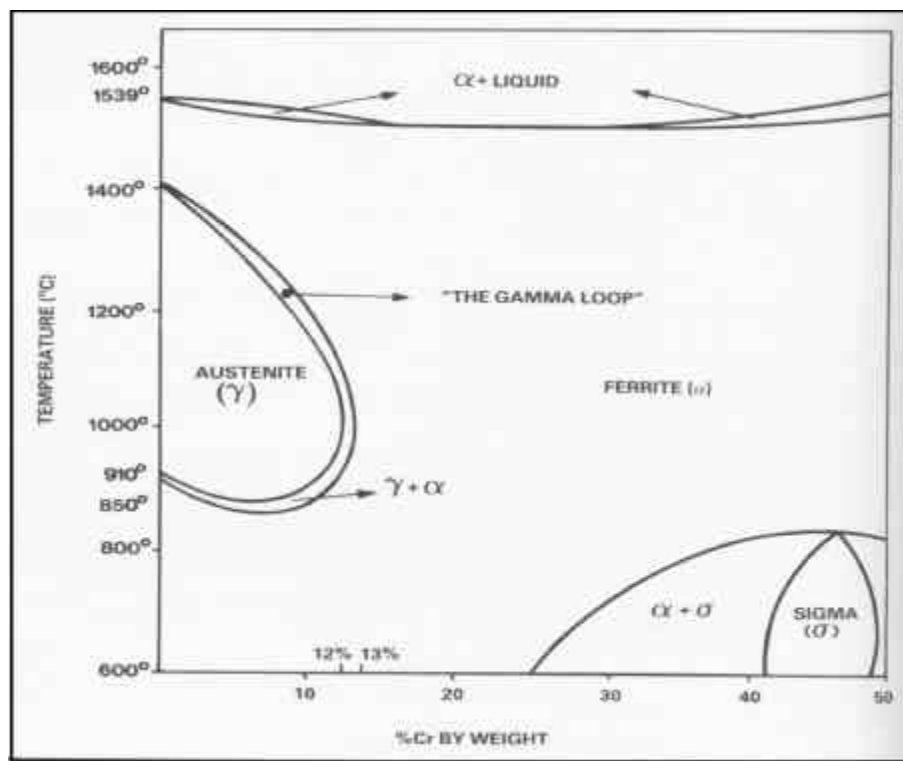
Die fisiese eienskappe van 3CR12 by 293K word in tabel 1.1 saamgevat.

Volgens die ewewigsfasediagram (figuur 1.1) van Fe-Cr bestaan die moontlikheid dat

Eienskap	Waarde
Digtheid	7740 kg/m ³
Elastisiteits modulus	200 GPa
Poisson's verhouding	0.3
Spesifieke warmtekapasiteit	480 J/kg K
Elektriese resistiwiteit	66 x 10 ⁻⁹ - m
Smelt temperatuur gebied	1703 - 1783 K

Tabel 1.1: Fisiese Eienskappe

daar in die bewerking van 3CR12 staal 'n fase verandering kan plaasvind. Tydens hierdie eksperimentele werk is daar tot hoogstens 1123K (850 °C) verhit. Dit is dus duidelik dat geen faseverandering tydens die uitvoering van die eksperimentele werk ter sprake is nie.



Figuur 1.1: Ewewigs fasesdiagram van Fe-Cr

1.7 Opsomming

Die segregasie meganisme is gedefinieër as die diffusie van atome na vrye vlakke in 'n kristal sodat die totale energie van die kristal geminimeer word.

Die tegnieke wat vir insameling van data gebruik is, is liniêre verhitting sowel as konstante temperature.

Elemente wat uitgesonder is in die ondersoek, is P en S. P is 'n bekende verbrossings element in staal [10, 11, 12]. Daar is gevind dat S ook korrelgrnsverbrossing in Fe tot gevolg het [15]. 3CR12 is ontwikkel om 'n korosiebestande alternatief vir gegalvaniseerde of alumiseerde staal te bied. Die veilige werks temperature is lear as 873K vir deurlopende gebruik en laer as 1023K wanneer dit met tussenposes gebruik word. CR12 staal vind die meeste van sy toepassings in die mynbou-, minerale verwerking-, suiker-, siviele ingenieurs-, chemiese-, petro-chemiese-, pulp-, papier-, riool- en afval verwerkings industrieë.

Hoofstuk 2

Teorie

2.1 Inleiding tot die teorie van segregasie

Na aanleiding van die vooruitgang gemaak met die ontwikkeling van die oppervlak tegnieke is die noodsaaklikheid vir die verklarings van die segregasie verskynsel opgemerk, veral dan op die oppervlak. Aanvanklik is die teorie deur McLean ontwikkel vir segregasie na die korrelgrense, maar dit kon aangepas word om ook vir ander defekposisies soos die oppervlak te geld. 'n Goeie voorbeeld van die aanpassings wat gemaak is om die teorie meer te verfyn is bv. die artikel "Kinetics of surface segregation" van C. Lea en M.P. Seah [16]. Later is die korrelgrens analogie vir die oppervlak verder verfyn deur Du Plessis en van Wyk [17] tot wat huidiglik gebruik word. Bogenoemde ontwikkeling het dan tot gevolg gehad dat die binêre sisteem baie volledig bespreek is. Die kinetika is verder na ternêre sisteme uitgebrei en daar is tans ontwikkeling in die multikomponent gebied. Parameters wat relatief eenvoudig bepaal kon word vir die binêre sisteme is ietwat meer ingewikkeld in ternêre- en veral multikomponent sisteme. Sodanige uitbreiding van die teorie word in paragraaf 3.5 bespreek. Die modelle wat ontwikkel is kan hoofsaaklik in twee groepe verdeel word naamlik, eerstens die spesiale oplossing vir die makroskopiese transport vergelykings en aan die anderkant die modelle wat die transport proses op mikroskopiese vlak, met behulp van die sprong waarskynlikhede van atome uit die aangrensende atoom-

lae, beskryf. Een van die basiese modelle wat op makroskopiese diffusie prosesse gebaseer is, is die Fick diffusie vergelyking. Hierdie is 'n semi oneindige model wat deur die oppervlak, 'n ideale segregant versamel plek, as grens beperk word. Die model lei tot 'n $t^{\frac{1}{2}}$ verband tussen die segregant konsentrasie, op die oppervlak, en tyd. Die $t^{\frac{1}{2}}$ model beskryf egter nie die ewigsegregasie nie. 'n Gemodifiseerde $t^{\frac{1}{2}}$ model wat die verstuiwingstyd in ag neem simuleer die eksperimentele data beter [30], maar faal by hoë temperature (hoë segregasie tempo).

Die gevorderdste model wat beide die kinetika en ewig beskryf, is die gemodifiseerde Darken model [17]. In die gemodifiseerde Darken model word 'n termodinamiese beskrywing van die verband tussen transport en energie eienskappe van die segregasie proses gebruik om die verloop te beskryf.

Die ander benadering wat gebruik is om die segregasie proses te beskryf is die mikroskopiese laag-vir-laag beskrywing. Die eerste model van die soort is deur Hoffman et al. [18] gepubliseer. Dit is gebaseer op die sprong waarskynlikheid van atome uit aangrensende atoom lae na die oppervlak. Die daaropvolgende soortgelyke modelle verskil veral daarin dat die energie verskille verantwoordelik vir die diffusie tempo's, as gevolg van die spronge, verskillend gedefinieer is [17].

2.2 Semi-oneindige oplossing van Fick se vergelyking

Een van die eenvoudigste metodes om die kinetika van segregasie te beskryf is die Fick diffusie vergelyking:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

waar die semi-oneindige kristal se oppervlak by $x = 0$ is en die aanvanklike grensvoorwaardes :

$$\begin{aligned} C &= C_B \quad \text{vir } x > 0; t = 0 \\ C &= 0 \quad \text{vir } x = 0; t = 0 \end{aligned}$$

is.

Die aannames wat vervat is in die grens voorwaardes is: (1) Die segregerende spesie is univorm versprei in die bulk by $t = 0$ en (2) $C = 0$ as $x = 0$ vir alle tye, wat daarop neerkom dat die vloed van die segregasie spesie uit die bulk na die oppervlak nie beïnvloed word deur die aantal atome wat reeds gesegegreer het en op die oppervlak is nie. 'n Volledige afleiding van die die $t^{\frac{1}{2}}$ vergelyking kan in [17] gevind word.

2.3 Die $t^{\frac{1}{2}}$ en aangepaste $t^{\frac{1}{2}}$ modelle

Die $t^{\frac{1}{2}}$ model gee 'n goeie benadering vir die aanvanklike segregasie, maar nie by ewewig nie. Die vergelyking lyk as volg:

$$C^{\phi} = C^B \left[1 + \frac{2}{d} \left(\frac{Dt^{\frac{1}{2}}}{\pi} \right) \right] \quad (2.2)$$

Waar C^{ϕ} die oppervlak konsentrasie van die segregand is, C^B die aanvanklike bulk konsentrasie, D die diffusie koëffisient, t die tyd en d die intervlak afstand is.

Volgens die vergelyking moet C^B die bulkkonsentrasie gee, maar dit is nie die geval nie. Redes wat hiervoor aangevoer kan word is dat die konsentrasie verspreiding nie eweredig is nie en ook dat die verstuiwingstyd nie presies dieselfde is nie. As die verstuiwingstyd egter ook in ag geneem word kan 'n beter passing gekry word by laer temperature, maar by hoë temperature wyk die passing steeds baie af by ewewig, van die eksperimentele resultate. Die aangepaste $t^{\frac{1}{2}}$ vergelyking lyk as volg:

$$C^{\phi} = C_0 + C^B \left[1 + \frac{2}{d} \left(\frac{D(t+t_0)^{\frac{1}{2}}}{\pi} \right) \right] - C^B \left(\frac{Dt_0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Waar die simbole dieselfde is as voorheen en C_0 die konsentrasie atome wat op die

oppervlak is maar wat nie verstuif is in t_0 die verstuiwingstyd nie.

2.4 Gemodifiseerde Darken model

Die gemodifiseerde Darken model, wat 'n makroskopiese benadering is, gee 'n termodinamiese beskrywing van die oppervlaksegregasiekinetika sowel as ewewigsegregasie aspekte [31]. Aangesien die proses makroskopies beskryf word kan Fick se vloedvergelyking as beginpunt gebruik word.

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

Waar J_x die totale vloed van atome by vlak x is, C die konsentrasie en D die diffusie koëffisiënt wat 'n eweredigheidskonstante is. Die Darken model is min of meer op dieselfde vlak van verfyning as die Fick model. Die aanvanklike verskil tussen Fick en Darken se benadering is, dat Fick die konsentrasie gradiënt as dryfkrag vir segregasie gebruik en Darken gebruik die minimering van die totale kristalenergie as dryfkrag vir segregasie.

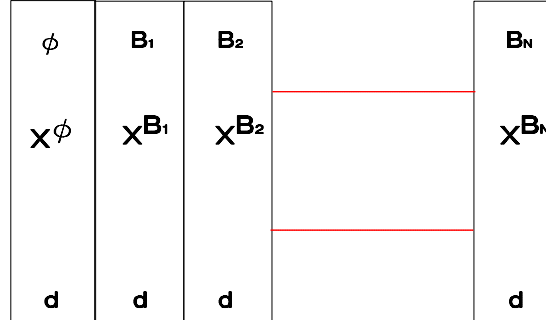
Volgens Darken is die totale vloed van spesie i deur 'n vlak $x = b$:

$$J_i = -M_i C_i^{(b)} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{x=b} \quad (2.5)$$

Waar $C_i^{(b)}$ die konsentrasie in die vlak is en μ_i die chemiese potensiaal van spesie i is. Die eweredigheidskonstante M_i staan uit die aard van die saak in verband met die diffusiekoëffisiënt en word die mobiliteit van spesie i genoem. Aangesien die ruimtelike afgeleide van μ_i die dryfkrag is vir atome van spesie i is die laag-vir-laag model gebruik om gevolgtrekkings te maak betreffende die oppervlaksegregasie.

Die kristal word in $N+1$ lae met dikte d elk opgedeel. In kort word uitdrukking verkry vir die energie verandering as 'n atoom van spesie i , van die $j + 1$ -ste na die j -de laag beweeg. In [17] is die volledige afleiding van wat bekend is as die eerste modifisering van die Darken vergelykings, nl.

$$-\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \rightarrow \frac{\Delta \mu_i^{j+1,j}}{d} \quad (2.6)$$



Figuur 2.1: Diskrete konsentrasie verspreiding.

waar $\Delta\mu_i^{j+1,j} = (\mu_i^{(j+1)} - \mu_i^{(j)}) - (\mu_m^{(j+1)} - \mu_m^{(j)})$. Die tweede aanpassing is die definieëring van die atoom vloed van die i -de element van die $j + 1$ -de na die j -de laag.

$$J_i^{(j+1,j)} = M_i C_i^{j+1} \left| \frac{\Delta\mu_i^{j+1,j}}{d} \right| \quad \text{as} \quad \Delta\mu_i^{(j+1,j)} > 0 \quad (2.7)$$

$$J_i^{(j,j+1)} = M_i C_i^j \left| \frac{\Delta\mu_i^{j+1,j}}{d} \right| \quad \text{as} \quad \Delta\mu_i^{(j+1,j)} < 0 \quad (2.8)$$

As 'n atoom van die $j + 1$ -de na die j -de laag beweeg sal die Gibbs vrye energie verlaag, met ander woorde, $\Delta\mu_i^{(j+1,j)} > 0$, dus is $C_i^{(j+1)}$ die konsentrasiebron.

As 'n atoom egter van die j -de na die $j + 1$ -de laag beweeg sal die Gibbs vrye energie verhoog en dus is $C_i^{(j)}$ die konsentrasiebron. Die verband tussen die mobiliteit M_i en die diffusiekoëffisiënt D_i kan in die ideale geval as volg opgesom word:

$$D_i = M_i RT \quad (2.9)$$

Vergelyking 2.9 is net geldig vir bulkdifusie.

2.5 Multi-komponent sisteme

2.5.1 Tempo vergelykings vir multi-komponent sisteme

Die tempo waarteen 'n aantal atome N_i^j van spesie i in laag j toeneem, in 'n multikomponent sisteem met m elemente, word gegee deur:

$$\frac{\partial N_i^{(j)}}{\partial t} = d^2 \left(J_i^{(j+1,j)} - J_i^{(j,j-1)} \right) \quad (2.10)$$

waar d die pakkingsparameter van die eenvoudige kubiese struktuur is. As aange-
neem word dat die oppervlak op een van die hoofvlakke is word die intervlakafstand
gegee deur d .

Dus:

$$\frac{\partial C_i^{(j)}}{\partial t} = \frac{\left(J_i^{(j+1,j)} - J_i^{(j,j-1)} \right)}{d} \quad (2.11)$$

waar C_i^j die konsentrasie van die i -de element in die j -de laag is .
Beskou eers net die vloed in die rigting van die oppervlak:

$$J_i^{(j+1,j)} = M_i C_i^{(j+1)} \frac{\Delta \mu_i^{(j+1,j)}}{d} \quad (2.12)$$

en

$$J_i^{(j,j-1)} = M_i C_i^{(j)} \frac{\Delta \mu_i^{(j,j-1)}}{d} \quad (2.13)$$

Stel nou bogenoemde uitdrukkings in vergelyking 2.11:

$$\frac{\partial C_i^{(j)}}{\partial t} = \left[\frac{M_i C_i^{(j+1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1,j)} - \frac{M_i C_i^{(j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j,j-1)} \right] \quad (2.14)$$

Die konsentrasie $C_i^{(j)}$ kan as volg in terme van die fraksionele konsentrasie $X_i^{(j)}$ geskryf word:

$$C_i^{(j)} = X_i^{(j)} \frac{1}{d^3} \quad (2.15)$$

Stel bogenoemde nou in 2.14 :

$$\frac{\partial X_i^{(j)}}{\partial t} = \left[\frac{M_i X_i^{(j+1)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1,j)} - \frac{M_i X_i^{(j)}}{d^2} \Delta \mu_i^{(j,j-1)} \right] \quad (2.16)$$

Die segregasie van die oppervlak en bulk kan nou beskryf word deur die volgende stel vergelykings.

$$\frac{\partial X_i^\phi}{\partial t} = \left[\frac{M_i^{B_1 \rightarrow \phi} X_i^{B_1}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1, \phi)} \right] \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial X_i^{B_1}}{\partial t} = \left[\frac{M_i^B X_i^{B_2}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_2, B_1)} - \frac{M_i^{B_1 \rightarrow \phi} X_i^{B_1}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_1, \phi)} \right] \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial X_i^{B_j}}{\partial t} = \left[\frac{M_i^B X_i^{B_{j+1}}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_{j+1}, B_j)} - \frac{M_i^B X_i^{B_j}}{d^2} \Delta \mu_i^{(B_j, B_{j-1})} \right] \quad (2.19)$$

vir alle $i = 1, 2, \dots, m - 1$ en waar $M_i^{B \rightarrow \phi}$ die mobiliteit van die i -de spesie is wat van die bulk (B) na die oppervlak (ϕ) beweeg. Die mobiliteit word dus gegee deur M_i^B en $X_i^{B_1}$ is die konsentrasie van die eerste bulklaag. Al die tempo vergelykings is egter neergeskryf vir die geval waar die vloed uit die bulk in die rigting van die oppervlak is.

In die algemeen kan die $m - 1$ vergelykings vir die j -de laag as die volgende stelsel

geskryf word.

$$\frac{\partial X_i^{(j)}}{\partial t} = \left[\frac{M_i^B \alpha}{d^2} \Delta \mu_i^{(j+1,j)} - \frac{M_i^B \beta}{d^2} \Delta \mu_i^{(j,j-1)} \right] \quad (2.20)$$

waar

$$\begin{aligned} & \alpha = X_i^{(j+1)} & \text{as} & \Delta \mu_i^{(j+1,j)} > 0 \\ \text{of} & \alpha = X_i^{(j)} & \text{as} & \Delta \mu_i^{(j+1,j)} < 0 \\ \text{en} & \beta = X_i^{(j)} & \text{as} & \Delta \mu_i^{(j,j-1)} > 0 \\ \text{of} & \beta = X_i^{(j-1)} & \text{as} & \Delta \mu_i^{(j,j-1)} < 0 \\ \text{en} & & & \end{aligned}$$

$$\Delta \mu_i^{(j-1)} = \mu_i^{(j+1)} - \mu_i^{(j)} - \mu_m^{(j+1)} + \mu_m^{(j)} \quad (2.21)$$

Bogenoemde vergelykings kan nou gebruik word om segregasie in ternêre sisteme te beskryf.

2.5.2 Ternêre sisteme

Ewewig

Ewewig sal bereik word as

$$\frac{\partial X_j^i}{\partial t} = 0 \quad \text{vir} \quad i = 1, 2 \quad \text{en} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

Dus moet

$$\frac{\partial X_1^\phi}{\partial t} = 0 = \frac{\partial X_2^\phi}{\partial t} \quad (2.23)$$

en

$$\frac{\partial X_i^j}{\partial t} = 0 \quad \text{vir } j > 1 \quad (2.24)$$

Die ewewigvoorwaardes soos gegee deur vergelyking 2.24 sal verseker dat die bulk lae dieselfde konsentrasie by ewewig het. Uit die tempo vergelykings vir ternêre sisteme

$$\frac{\partial X_i^\phi}{\partial t} = \left[\frac{M_i^{B \rightarrow \phi} \alpha}{d^2} \Delta \mu_i^{(B, \phi)} \right] \quad (2.25)$$

is dit duidelik dat 2.23 bevredig sal word as

$$\Delta \mu_1^{(B, \phi)} = 0 = \Delta \mu_2^{(B, \phi)} \quad (2.26)$$

of :

$$\mu_1^B - \mu_1^\phi - \mu_3^B + \mu_3^\phi = 0 \quad (2.27)$$

$$\mu_2^B - \mu_2^\phi - \mu_3^B + \mu_3^\phi = 0 \quad (2.28)$$

Uit bogenoemde ewewigvoorwaardes kan die konsentrasies dan afgelei word soos dit in [19] beskryf word.

$$X_1^\phi = \frac{\Psi_1}{1 - X_1^B + \Psi_1 - X_2^B + \Psi_2} \quad (2.29)$$

$$X_2^\phi = \frac{\Psi_2}{1 - X_2^B + \Psi_2 - X_1^B + \Psi_1} \quad (2.30)$$

Met

$$\Psi_i = X_i^B e^{\Delta G_i/RT} \quad (2.31)$$

Waar die Gibbs vrye energie geassosiëer met elke element gegee word deur :

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2 \cdot_{13} (X_1^\phi - X_1^B) + \cdot' (X_2^B - X_2^\phi) \quad (2.32)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2 \cdot_{23} (X_2^\phi - X_2^B) + \cdot' (X_1^B - X_1^\phi) \quad (2.33)$$

met:

$$\cdot' = \cdot_{12} - \cdot_{13} - \cdot_{23}. \quad (2.34)$$

Dit is nou duidelik uit vergelykings 2.29 en 2.31 dat element i na die oppervlak sal segregeer as $\Delta G_i > 0$ is.

Die drie dryfkragte teenwoordig in die segregasie energie ΔG_i is:

- 1) Die verskil in die standaard chemiese potensiale tussen die bulk en die oppervlak (ΔG_i^0)
- 2) Die self-interaksie term (\cdot_{i3})
- 3) Die interaksie tussen atome in oplossing (\cdot')

Dit is dus duidelik uit vergelykings 2.32 en 2.33 dat die segregasie energie ΔG_i positief sal wees as $\cdot_{i3} > 0$ is en $\cdot' < 0$ is. Die ewewigs voorwaardes bevat al die nodige inligting om die ewewig oppervlak konsentrasies X_i^ϕ te bepaal. 'n Numeriese metode sal gebruik word om die oplossing te kry aangesien dit onmoontlik is om 'n analitiese oplossing te kry vir nie-nul waardes van \cdot_{i3} en \cdot' . Hierdie numeriese metodes sal slegs oplossings vind vir die laer waardes omdat die hoër oplossings nie meer bestaan nie as gevolg van die lokale minimum oppervlakspannings wat verdwyn

het.

Dit is egter onnodig om die segregasie vergelykings op te los, want al die nodige inligting is vervat in die ewewigsvoorwaardes. Dit is voordelig om die segregasie vergelykings af te lei sodat 'n uitdrukking vir die segregasie - energie (ΔG) verkry kan word.

2.5.3 Kinetika van ko-segregasie

As 'n sekere spesie in 'n binêre allooï nie segregeer nie word soms gesien dat dieselfde element(1) in 'n ternêre allooï wel segregeer, veral as die bygevoegde element (3) oppervlak-aktief is. Ko-segregasie vind plaas as gevolg van die interaksie tussen die element 1 en 3, hetsy aantrekkend of afstotend. Die parameter wat die interaksie beskryf staan bekend as die interaksie parameter ($- \prime$)

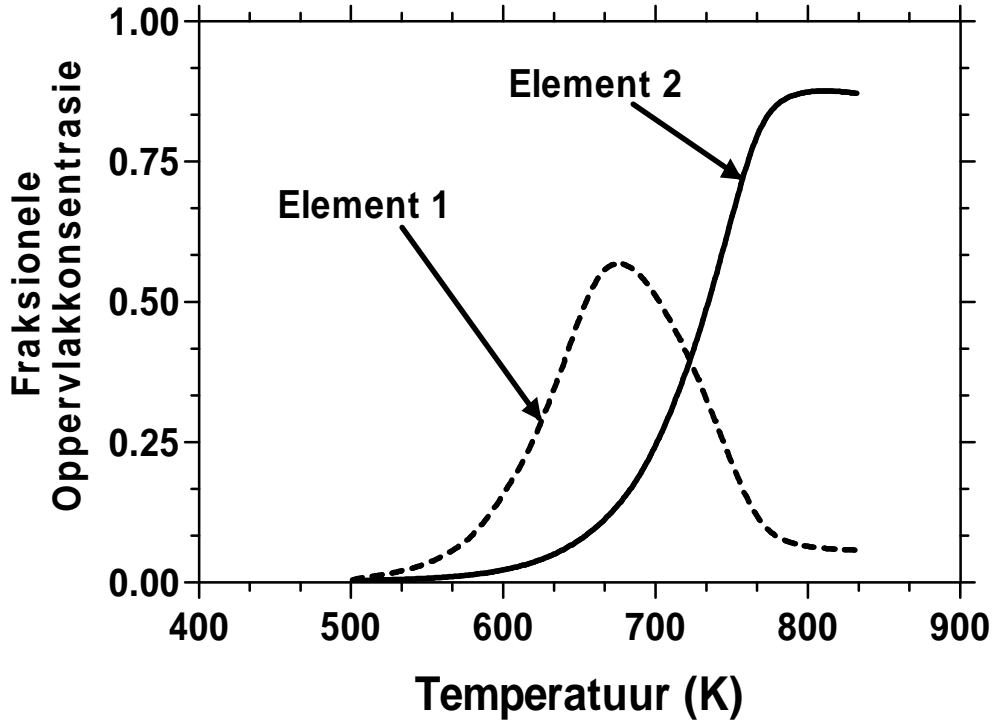
2.5.4 Mobiliteitverskille

Soos deur Du Plessis [32] uiteengesit kan verskillende paaie gevolg word om 'n eind toestand te bereik. Soos in die geval van ko-segregasie kan die tweede element nie op sy eie segregeer nie, maar koppel met die eerste om sodoende na die oppervlak te segregeer. Dit is nou moontlik vir element 2 om na die oppervlak te segregeer en dan deur element 1 verplaas te word. As ons aanvaar daar is geen interaksie tussen die elemente nie m.a.w. $- \prime=0$, beskou ons nou die gevalle waar:

- 1) $M_2 < M_1$ Element 2 beskik oor 'n hoër segregasie energie as element 1 alhoewel element 1 se mobiliteit hoër is as die van element 2. Dit het tot gevolg dat element 1 vinniger na die oppervlak segregeer, maar later deur element 2 verplaas word omdat dit voordelig is vir die minimering van die totale energie van die sisteem.
- 2) $M_2 = M_1$
- 3) $M_2 > M_1$ met M die mobiliteit

Waar element 2 se mobiliteit hoër is as dié van element 1 bereik element 2 'n hoë bedekking sonder dat 'n tussen toestand met element 1 as hoogste konsentrasie bereik word .

2.5.5 Blokkering as onderdrukkende faktor



Figuur 2.2: Blokkering en onderdrukking

Soos gesien in figuur 2.2 bereik element 1 'n "tussen" ewewig (maksimum) waarna dit deur element 2 verplaas word. Wat dan eintlik gebeur is dat element 1 van 'n hoë konsentrasie op die oppervlak na 'n laer konsentrasie in die bulk diffundeer. Die lagie net onder die oppervlak word verryk deur element 1 en dit is waar die skynbare ewewig intree wat tot gevolg het dat die desegregasie tyd van element 1 verleng word. Hierdie blokkeringseienskap vind sy toepassing in die industrie waar 'n ongewenste element soos element 2 vir 'n lang tyd van die oppervlak gehou kan word deurdat die posisies steeds deur 1 beset word a.g.v. die skynnewewig en die lang desegregasietyd.

2.5.6 Kwaterneêre sisteme

Die volgende stap is om na sisteme te gaan kyk wat meer as drie elemente ondersteun.

Ewewig segregasie van kwaterneêre allooie

Guttman het die algemene oplossing toegepas op oppervlak segregasie in ternêre allooie en Darken het die uitbreiding van entalpie H_m^E van binêr na ternêr beskryf. Die algemene uitdrukking vir die entalpie vir 'n multikomponent sisteem met n -elemente kan as volg neergeskryf word as aanvaar word dat die Gibbs vrye energie en die entalpie gelyk is [20].

$$H_i^E = H_m^E + \sum_{j=1}^{n-1} (\delta_{ij} - X_j) \frac{\partial H_m^E}{\partial X_j} \quad (2.35)$$

Waar:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 \quad \text{as } i \neq j \\ \delta_{ij} &= 1 \quad \text{as } i = j \end{aligned}$$

As interaksie tussen elemente in ag geneem word kan die entalpie as volg geskryf word:

$$H_m^E = - {}_{12}X_1X_2 + - {}_{13}X_1X_3 + - {}_{14}X_1X_4 + - {}_{23}X_2X_3 + - {}_{24}X_2X_4 + - {}_{34}X_3X_4 \quad (2.36)$$

Maar $X_4 = 1 - X_1 - X_2 - X_3$ daarom kan 2.36 as volg geskryf word:

$$H_m^E = X_1 X_2^{-'} + X_1 X_3^{-''} + X_2 X_3^{-'''} + {}_{24}X_2(1 - X_2) + {}_{14}X_1(1 - X_1) + {}_{34}X_3(1 - X_3) \quad (2.37)$$

Waar :

$$\begin{aligned} -' &= (-{}_{12} - -{}_{14} - -{}_{24}) \\ -'' &= (-{}_{13} - -{}_{14} - -{}_{34}) \\ -''' &= (-{}_{23} - -{}_{24} - -{}_{34}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$H_1^E = H_m^E + (1 - X_1) \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_1} \right] - X_2 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_2} \right] - X_3 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_3} \right] \quad (2.39)$$

Uit 2.35 volg:

$$H_1^E = -X_1 X_2^{-'} - X_1 X_3^{-''} - X_2 X_3^{-'''} + X_2^2 {}_{24} + (X_1 - 1)^2 {}_{14} + X_3^2 {}_{34} + X_2^{-'} + X_3^{-''} \quad (2.40)$$

Analoog aan die bogenoemde kan die uitdrukkings vir die entalpie van die tweede tot die vierde elemente neergeskryf word:

Tweede element:

$$H_2^E = H_m^E - X_1 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_1} \right] + (1 - X_2) \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_2} \right] - X_3 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_3} \right] \quad (2.41)$$

$$H_2^E = -X_1X_2- ' - X_1X_3- '' - X_2X_3- ''' + (X_2 - 1)^2 -_{24} + X_1^2 -_{14} + X_3^2 -_{34} + X_1- ' + X_3- '' \quad (2.42)$$

Derde element:

$$H_3^E = H_m^E - X_1 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_1} \right] + X_2 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_2} \right] (1 - X_3) \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_3} \right] \quad (2.43)$$

$$H_3^E = -X_1X_2- ' - X_1X_3- '' - X_2X_3- ''' + X_2^2 -_{24} + X_1^2 -_{14} + (X_3 - 1)^2 -_{34} + X_1- '' + X_2- ''' \quad (2.44)$$

Vierde element:

$$H_4^E = H_m^E - X_1 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_1} \right] - X_2 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_2} \right] - X_3 \left[\frac{\partial H_m^E}{\partial X_3} \right] \quad (2.45)$$

$$H_4^E = -X_1X_2- ' - X_1X_3- '' - X_2X_3- ''' + X_2^2 -_{24} + X_1^2 -_{14} + X_3^2 -_{34} \quad (2.46)$$

Vervolgens word die chemiese potensiale beskou en die fraksionele konsentrasies, met die interaksie parameters in ag genome, neerskryf.

By ewewig is die chemiese potensiaal in die bulk (μ_i^B) gelyk aan die chemiese potensiaal op die oppervlak (μ_i^ϕ). Met ander woorde:

$$\mu_i^B = \mu_i^\phi \quad (2.47)$$

hieruit volg direk dat:

$$\mu_i^{0B} + RT \ln a_i^B = \mu_i^{0\phi} + RT \ln a_i^\phi \quad (2.48)$$

Vir 'n kwatinerê stelsel:

$$\mu_1^{0B} + RT \ln a_1^B = \mu_1^{0\phi} + RT \ln a_1^\phi \quad (2.49)$$

$$\mu_2^{0B} + RT \ln a_2^B = \mu_2^{0\phi} + RT \ln a_2^\phi \quad (2.50)$$

$$\mu_3^{0B} + RT \ln a_3^B = \mu_3^{0\phi} + RT \ln a_3^\phi \quad (2.51)$$

$$\mu_4^{0B} + RT \ln a_4^B = \mu_4^{0\phi} + RT \ln a_4^\phi \quad (2.52)$$

As 2.49 van 2.52 afgetrek word en in gedagte gehou word dat

$$\Delta G_1^0 = \mu_4^{0\phi} - \mu_1^{0\phi} - \mu_4^{0B} + \mu_1^{0B};$$

$$\Delta G_2^0 = \mu_4^{0\phi} - \mu_2^{0\phi} - \mu_4^{0B} + \mu_2^{0B};$$

$$\Delta G_3^0 = \mu_4^{0\phi} - \mu_3^{0\phi} - \mu_4^{0B} + \mu_3^{0B}$$

en $a_i = f_i X_i$ vir $i = 1, 2, 3, 4$ in die geval, kan die volgende uitdrukkings vir die verskeie fraksionele konsentrasies X_i neergeskryf word:

$$\begin{aligned} X_1^\phi &= \frac{X_4^\phi X_1^B}{X_4^B} \exp \frac{\Delta G_1}{RT} \\ X_2^\phi &= \frac{X_4^\phi X_2^B}{X_4^B} \exp \frac{\Delta G_2}{RT} \\ X_3^\phi &= \frac{X_4^\phi X_3^B}{X_4^B} \exp \frac{\Delta G_3}{RT} \end{aligned} \quad (2.53)$$

verder is $X_1^\phi + X_2^\phi + X_3^\phi + X_4^\phi = 1 = X_1^B + X_2^B + X_3^B + X_4^B$ en daarom kan die fraksionele konsentrasies as volg geskryf word:

$$X_1^\phi = \frac{\Psi_1}{1 - X_1^B + \Psi_1 - X_2^B + \Psi_2 - X_3^B + \Psi_3} \quad (2.54)$$

$$X_2^\phi = \frac{\Psi_2}{1 - X_1^B + \Psi_1 - X_2^B + \Psi_2 - X_3^B + \Psi_3} \quad (2.55)$$

$$X_3^\phi = \frac{\Psi_3}{1 - X_1^B + \Psi_1 - X_2^B + \Psi_2 - X_3^B + \Psi_3} \quad (2.56)$$

Waar

$$\Psi_i = X_i^B e^{\Delta G_i/RT} \quad (2.57)$$

as die interaksie parameters geneem word kan die Gibbs vrye energie, geassosieer met elke element, as volg geskryf word.:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + X_1 X_2' + X_1 X_3'' + X_2 X_3''' - X_2^2 -_{24} - (X_1 - 1)^2 -_{14} - X_3^2 -_{34} - X_2' - X_3'' \quad (2.58)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + X_1 X_2' + X_1 X_3'' + X_2 X_3''' - (X_2 - 1)^2 -_{24} - X_1^2 -_{14} - X_3^2 -_{34} - X_1' - X_3'' \quad (2.59)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + X_1 X_2' + X_1 X_3'' + X_2 X_3''' - X_2^2 -_{24} - X_1^2 -_{14} - (X_3 - 1)^2 -_{34} - X_1'' - X_2''' \quad (2.60)$$

Op soortgelyke wyse kan die stelsel vir n - elemente uitgebrei word wat die volgende algemene uitdrukking tot gevolg het.

$$X_i^\phi = \frac{X_i^B \exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right)}{1 + \sum_{j=1}^n X_j \left(\exp\left(\frac{\Delta G_j}{RT}\right) - 1\right)} \quad (2.61)$$

2.6 Opsomming

Segregasie kan gedefinieer word as die diffusie van atome in 'n kristal op so 'n wyse dat die totale kristal energie geminimeer word. Dit is ook die dryfkrag agter segregasie (eerder as die konsentrasie gradiënt) volgens Darken.

Die Guttman vergelykings is gebruik om ewewigs toestand te simuleer, sien vergelykings 3.29 - 3.34. Die gemodifiseerde Darken model is die aanvaarbaarste model wat tans in gebruik is. Hierdie model beskryf ewewig- sowel as die kinetika van segregasie.

In hierdie hoofstuk is aangetoon dat die ewewigs vergelykings vir 'n kwaternêre sisteem maklik afgelei kan word. Sien vergelykings 2.54 tot 2.60. Dit sal slegs roetine wees om 'n stel ewewigsvergelings vir n - elemente neer te skryf.

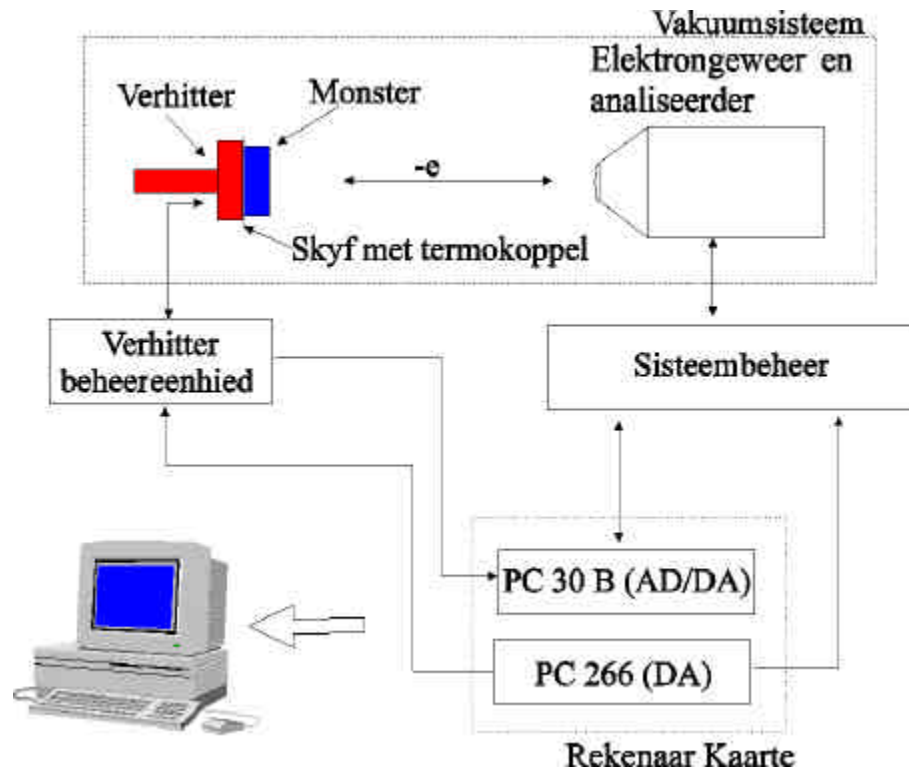
Hoofstuk 3

Eksperimenteel

3.1 Inleiding

Augerelektron-spektroskopie (AES) is die tegniek wat vir die versameling van data gedurende hierdie studie gebruik is. AES is 'n oppervlak sensitiewe tegniek en is sensitief vir die elemente (P, S, Sn, N, Cr, Fe) wat gemonitor is. In vorige segregasie studies is die tegniek met groot welslae deur ander navorsers gebruik.

AES metings is by verskeie konstante temperature (tussen 773K en 973K) sowel as lineêre verhitting vanaf 473K tot 1123K gedoen. Die lineêre verhitting is by dieselfde tempo's gedoen om die vergelyking tussen monsters te vergemaklik. Beide die metodes bied goeie resultate soos uit die werk van ander navorsers gesien kan word. Die lineêre verhitting lewer meer inligting per lopies as 'n konstante temperatuur lopies. Al die segregasie parameters kan uit een lineêre lopies verkry word. Normaalweg word die konstante temperatuur lopies slegs as kontrole gebruik.

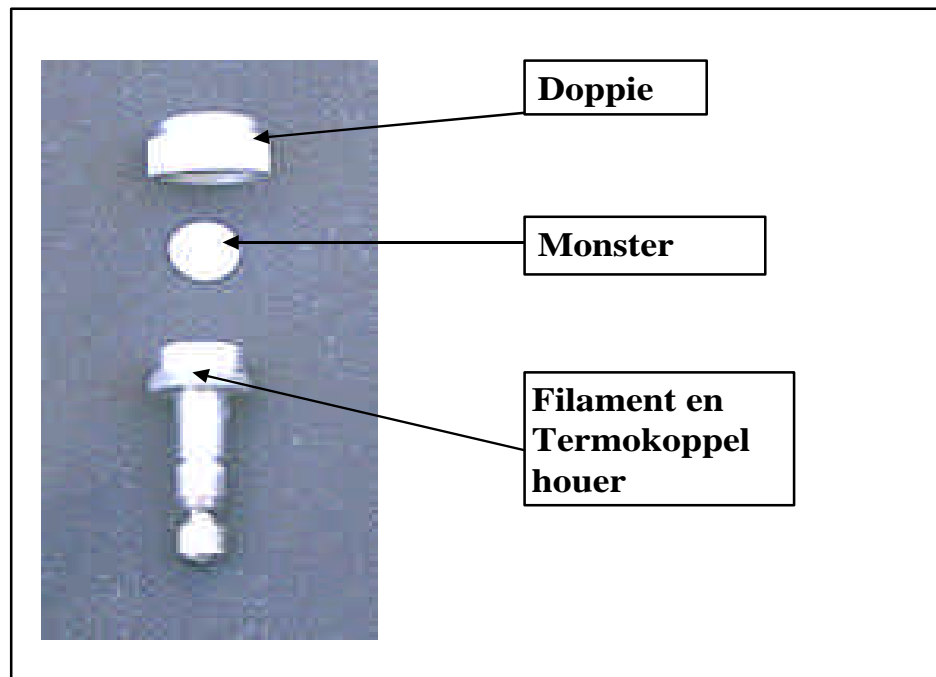


Figuur 3.1: Skematiese voorstelling van die apparaat

3.2 Apparaat

Die Auger apparaat wat in die ondersoek gebruik is, sien figuur 3.1, is toegerus met 'n Phi 25-110 enkeldeurlaatanaliseerder en word met behulp van 'n persoonlike rekenaar en programmatuur wat in die departement Fisika UVS ontwikkel is, beheer. Uit die aard van die studie is dit noodsaaklik dat eksperimentele toestande dieselfde gehou word. Die spektrometerparameters vir al die lopies is konstant gehou en word opgesom in tabel ???. Die programmatuur ondersteun 'n multiplekser wat die piekhoogtes van 6 elemente as 'n funksie van tyd kan monitor. Die opsie om al die piekvorme te stoor bestaan sodat dit later ondersoek kan word indien nodig. Dit is veral handig wanneer twee elemente se profiele in dieselfde energiegebied voorkom of oorvleuel. Die energie intervale wat in die studie gebruik is word in tabel ??? uiteengesit.

Alhoewel Sn nie in die element analiese voorkom nie sal die insluiting van die element later (Hoofstuk 5) gemotiveer word.



Figuur 3.2: Verhitter wat gebruik is

Die verhitter wat gebruik is (figuur 3.2) bestaan uit 'n filament waarvan die stroom deur die beheereenheid of deur 'n rekenaar beheer kan word. Die programmatuur kan die verhitter in so mate beheer dat die temperatuur konstant gehou word op die verlangde temperatuur of dit kan die temperatuur lineêre verhoog teen 'n gebruiker gespesifiseerde tempo.

Die filament is in 'n keramiek huls geplaas wat binne in 'n vlekvrye nie magnetiese staal houer pas. Die Chromel - Alumel termokoppel word deur 'n gaatjie in die middel van die verhitter/monsterhouer gevoer en druk dus op die agterkant van die monster vas. Om potensiaal verliese as gevolg van ongewenste termokoppels in die termokoppel verbindings te voorkom is slegs van Chromel - Alumel geleiers vanaf die termokoppel tot by die beheereenheid gebruik gemaak. In hierdie ondersoek word die gemete temperatuur as die oppervlak temperatuur aanvaar.

'n Differensieël - gepompte ioongeweer wat 2 keV Ar^+ ione genereer, is tydens die ondersoek gebruik om die monster te verstuif. 'n Bundelstroom van 140 nA is gebruik en die aftaster was op 3 cm x 3 cm gestel.

Primêre elektron bundel energie	4 keV
Primêre elektron bundel stroom	3 μ A
Skandeerspoed	2 eV/s
Modulasie-energie	2eV piek tot piek
Vermenigvuldigerspanning	1.4 kV
Relatiewe oplosvermoë van analiseerder	0.6%
Sluitversterker tydkonstante	0.3 s

Tabel 3.1: Spektrometerparameters soos tydens die ondersoek gebruik is

Element	Auger energie(eV)	Lae limiet(eV)	Hoë Limiet(eV)
Fe	703	688	723
S	152	140	210
P	120	110	135
Cr	529	521	540
Sn	430	421	446
N	379	375	396

Tabel 3.2: Multiplekser energievensters in eV

3.3 Samestelling en voorbereiding van monsters

Die drie monsters is deur Columbus Stainless voorsien in die vorm van 'n gerolde plaat met 'n dikte van ongeveer 6 mm. Die samestellings van al die monsters verskil soos aangedui in tabel 3.3. Let daarop dat die grootste verskil in samestelling dié van die P inhoud is. Dit is juis waarom dié 3 monsters vir die analiese gekies is.

Vir gerieflikheid sal die monsters met verwysing na die P inhoud van elk hernoem word. Die monster met vervaardigingsnommer 907891 sal voortaan 26P genoem word, wat beteken die monster bevat 0.026 gew% P. Op soortgelyke wyse sal 907901, 32P en 907921, 62P genoem word.

Om geskikte monsters te verkry is die plaat van beide kante af dunner gesny en die skyfies van 8 mm in deursnit en ongeveer 1 mm in dikte is uit die kern gesny. Daarna is die monsters meganies gepolleeer tot 'n grofheid van $3\mu\text{m}$ met behulp van 'n Al-oplossing. Verder is seker gemaak dat geen kontaminasie van die een polleerstadium na die volgende polleerstadium oorgedra word nie. Om gerigte groewe te voorkom

Element	26P(gew%)	32P(gew%)	62P(gew%)
C	0.024	0.0230	0.025
S	0.005	0.0047	0.0052
P	0.026	0.0320	0.062
Mn	0.450	0.450	0.430
Si	0.520	0.510	0.480
V	0.060	0.060	0.060
Cu	0.110	0.110	0.110
Co	0.050	0.050	0.050
Ti	0.008	0.007	0.006
Mo	0.030	0.030	0.030
Cr	12.400	12.410	12.370
Ni	0.380	0.390	0.380
Nb	0.001	0.002	0.002
N	0.0255	0.0267	0.0187

Tabel 3.3: Chemiese samestelling van die monsters, soos bepaal met atoom adsorpsie spektroskopie

is die monsters in verskillende rigtings vir vaste tye gepolleeer voordat daar 'n fyner Al-oplossing op die polleerder gebruik is.

Die verhitter is op die karousel met vier vryheidsgrade van beweging, gemonteer. Die verhitter is uitgegloei vir ongeveer 36 uur, sodat dit kan ontgas en alle vreemde elemente uitgepomp kon word. Die eksperimente is tussen 2×10^{-8} en 9×10^{-9} Torr gedoen.

Die koaksiale posisionering van al die monsters is met behulp van die 2 keV elastiese verstrooiing vanaf die monsters verkry. Die area vir analiese is geïdentifiseer deur 'n beeld wat via die sekondêre elektrondetektor verkry is.

Voor en na elke eksperimentele lopie is 'n volledige AES spektrum van die oppervlak verkry om moontlike kontaminasie te identifiseer.

3.3.1 Normalisering van spektra

Monster 32P was eerste gemeet. Dit was noodsaaklik om die profiele te skuif aangesien die termokoppel en die verhitter element vervang is na die afloop van die meting van hierdie monster. Vir die liniêre temperatuur metings was die begin temperatuur ook verskillend van die begin temperature van die ander monsters. Hier is by 473 K begin waar by 423K vir die ander monsters begin is met die liniêre lopies. Dit gee reeds 'n 50 K verskuiwing om die temperature en tye te laat ooreenstem. Die verdere verskuiwing van ongeveer 27 K is gedoen rondom die gedrag van Cr vir monsters 26P en 32P. Hierdie monsters is gekies aangesien hul samestelling die naaste aan mekaar is en dieselfde reaksie op temperatuur verwag word. Dit is duidelik dat dit wel die geval is nadat die verskuiwing gedoen is. Sien figure 6.4 tot 6.5

3.3.2 'n Tipiese liniêre temperatuur lopies

'n Eksperimentele lopies is as volg gedoen:

- 1) Die monsters is vir 3 ure by 973K uitgedroei om moontlike verarmings in lae na aan die oppervlak, wat gedurende 'n vorige lopies ontstaan het, te voorkom.
- 2) Die monster is afgekoel tot kamertemperatuur.
- 3) Voorverhitting is by 423 K vir 9 minute gedoen.
- 4) Hierna is die monster verstuif met, Ar^+ -ione vir ongeveer 10 minute om moontlike kontaminasie te verwyder.
- 5) Die liniêre verhitting is gedoen vanaf 423 K tot 1123 K teen 'n tempo van 0.1 K/s
- 6) Gedurende die lopies is die Augerpieke van die verskeie elemente teen tyd gemonitor.

3.3.3 'n Tipiese konstante temperatuur lopies

1) Die monsters is vir 3 ure, tussen lopies, by 973K uitgedroei om verarmings effekte in die lagies naby die oppervlak, wat gedurende vorige lopies kon ontstaan, te voorkom.

2) Die monster is afgekoel tot kamertemperatuur.

3) Die monster is verhit tot die verlangde temperatuur

4) Hierna is die monster met Ar^+ -ione, vir ongeveer 10 minute, verstuif.

5) Gedurende die lopies is die Augerpieke teen tyd gemonitor.

So 'n konstante temperatuur lopies is vir tot 140 uur volgehou om te probeer om ewewig te bereik. Die konstante temperatuur metings is onderskeidelik by 773, 823, 923 en 953 K gedoen.

Hoofstuk 4

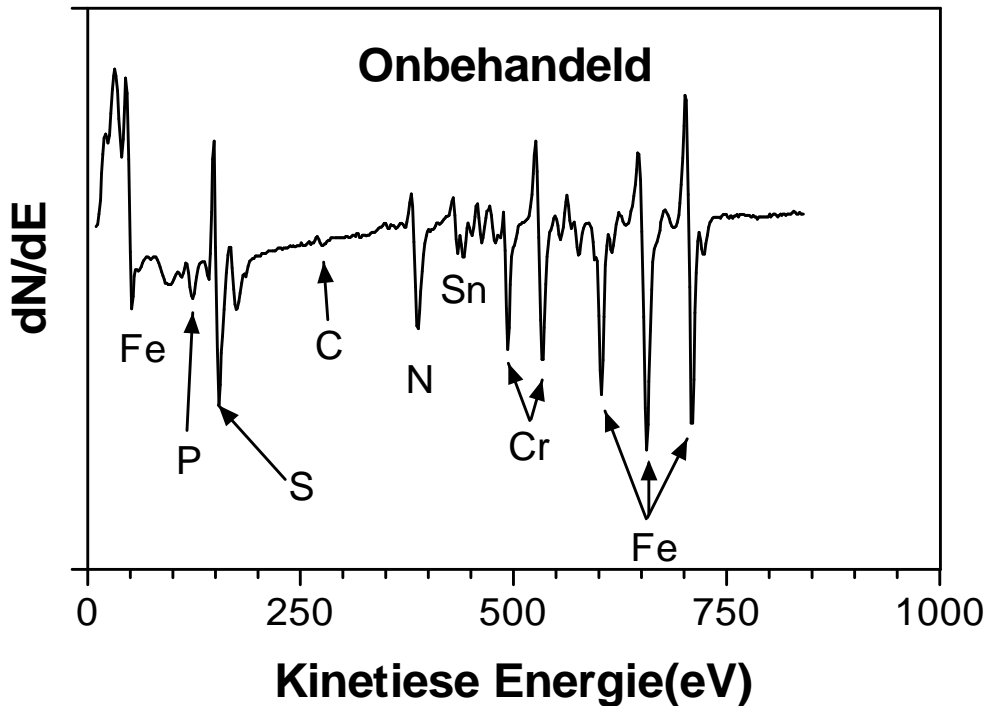
Resultate en bespreking

4.1 Inleiding

Hierdie hoofstuk handel oor die resultate wat verkry is tydens die Auger metings wat op die onderskeie monsters (0.032 gew% P(32P), 0.026 gew%P (26P), 0.062 gew%P(62P)), gedoen is. In die eerste deel word Auger spektra, voor en na verstuiwing en na segregasie, getoon. Hieruit is dit duidelik dat Sn teenwoordig is. In die tweede deel word konstante temperatuur, segregasie lopies getoon. Die derde deel toon segregasie lopies waar die temperatuur liniêr toeneem met tyd.

4.2 Identifisering van aktiewe spesies

Daar is volledige Auger profiele van die onderskeie monsters getrek voordat enige verstuiwing gedoen is. 'n Voorbeeld van monster 32P, voor enige segregasie metings, word in figuur 4.1 getoon. Baie van die elemente is sigbaar op die oppervlak van die monster.



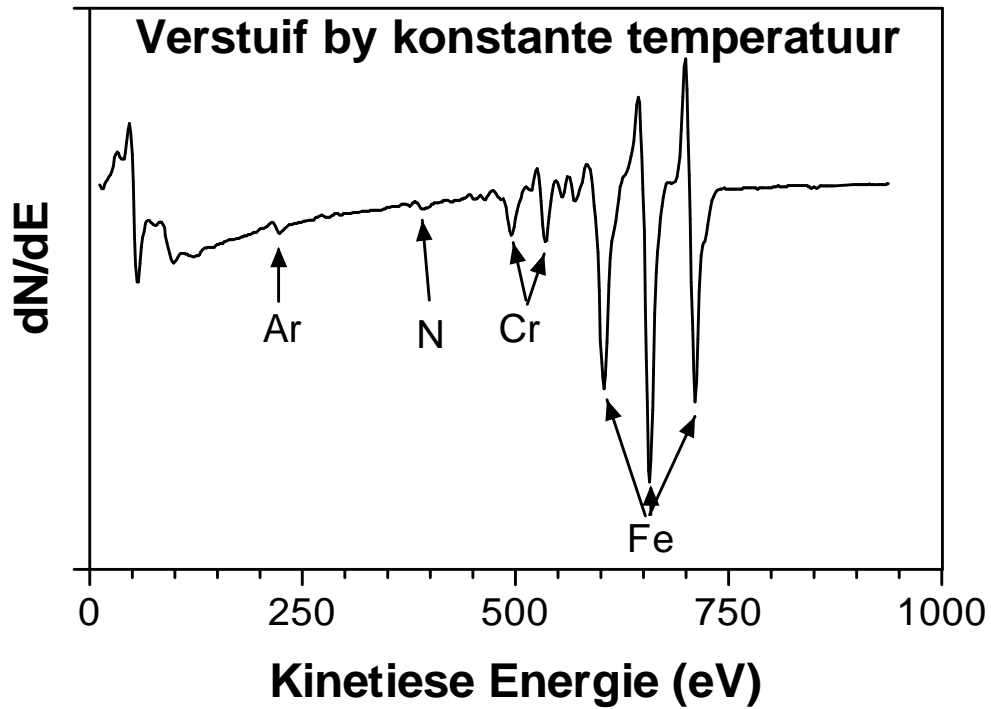
Figuur 4.1: 'n Auger spektrum van monster 32P voor hitte behandeling

Na verstuiwing met Ar^+ ione vir ongeveer 10 minute is 'n verandering van piekhoogtes van die verskeie elemente sigbaar soos wat duidelik is in figuur 4.2. Na uitglouing by 923 K vir 3 ure lyk dieselfde monster se Auger profiel, wat van 50 eV tot 950 eV gemeet is, soos in figuur 4.3. Dit is duidelik dat daar Sn op die oppervlak is. Soos voorheen genoem, is geen Sn konsentrasie in die samestelling vermeld nie.

Die piekhoogtes van Fe, Cr, N, S, P ens. word in figuur 4.3 getoon. Verryking van Cr, N, S, Sn en P kan waargeneem word, terwyl 'n afname in Fe en C sigbaar is.

4.3 Konstante temperatuur resultate

Tydens die segregasie lopies is Fe, Cr, S, P, N en Sn gemonitor. Die verandering in Auger piekhoogte is in die 26P, 32P en 62P monsters waargeneem. Verskeie konstante temperatuur lopies is gedoen (sien tabel 4.1). Segregasie lopies vir al die



Figuur 4.2: Monster 32P tydens verstuiwing

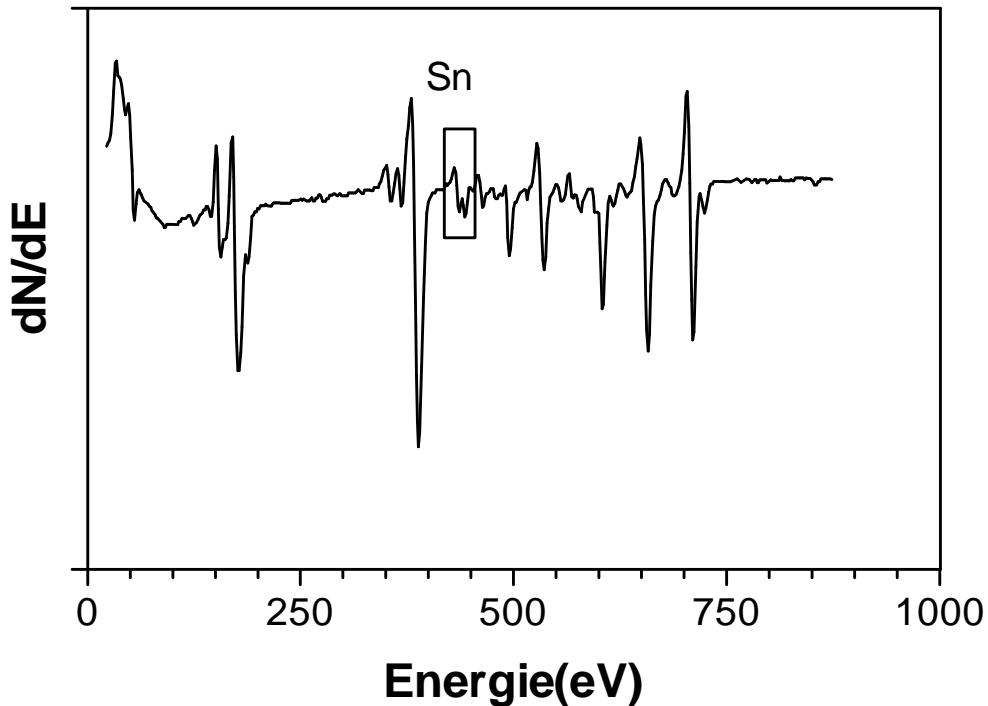
monsters word by 923K getoon en bespreek. Die eksperimentele prosedure is in paragraaf 4.3.2 bespreek.

Monster	Temperature(K)
26P	773,823,923,953
32P	773,823,853,903,953
62P	773,823,923,953

Tabel 4.1: Konstante temperature waarteen metings geneem is

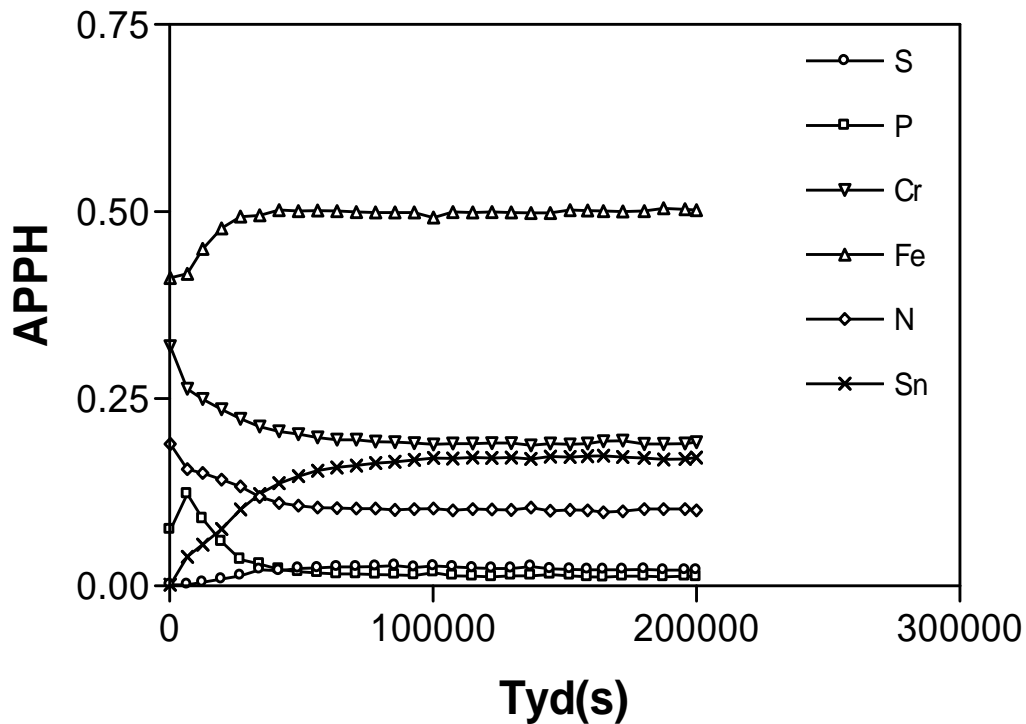
4.3.1 Monster 26P

Die samestelling van die monster in terme van elemente wat tydens segregasie gemonitor is, is: 0.005 gew% S, 0.026 gew% P, 12.4 gew% Cr en 0.0255 gew% N (Tabel 3.3).



Figuur 4.3: Monster 32P na afloop van lineêre temperatuur toename lopie

Figuur 4.4 toon die verandering in Auger piek tot piek hoogte van die verskeie elemente in monster 26P as 'n funksie van tyd, by 'n konstante temperatuur van 923K. Dit is duidelik dat die Fe piekhoogte eers teen 'n lae tempo toeneem, maar later teen 'n hoër tempo toeneem tot 35000 sekondes. Daarna bereik Fe 'n plato waartydens min of geen verandering in die oppervlakkonsentrasie van Fe merkbaar is nie. Die Cr piekhoogte neem vir ongeveer 70000 sekondes skerp af waarna dit ook 'n plato bereik. Die Sn piekhoogte neem aanvanklik skerp toe, gaan dan deur 'n fase waar die tempo van toename laer is, maar dan neem die piekhoogtes toe totdat 'n plato bereik word. N neem skerp af vir 20000 sekondes, die tempo van afname word laer waarna dit weer toeneem. Dit neem dan weer teen 'n hoër tempo af tot waar 'n plato by ongeveer 75000 sekondes bereik word. P neem skerp toe vir 10000 sekondes en bereik 'n maksimum bedekking, waarna dit sterk afneem in piekhoogte vir 65000 sekondes en dan by 'n baie lae piekhoogte stabiliseer. S toon 'n baie klein toename in piekhoogte waarna dit vanaf 40000 sekondes konstant bly.

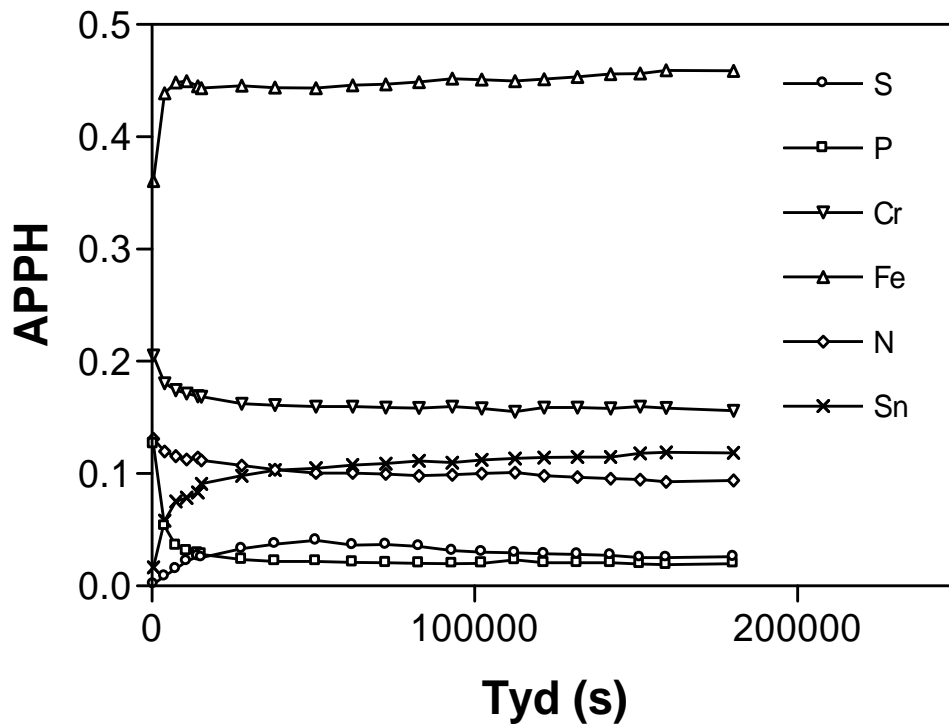


Figuur 4.4: Verandering in Augerpiekhoogtes van die verskeie elemente in monster 26P by konstante temperatuur van 923K

Uit die eksperimentele data is dit duidelik dat Cr en N teen dieselfde tempo afneem. Dit kom voor asof Sn 'n invloed het op die piekhoogtes van Cr, N en P. Sodra Sn se piekhoogte begin toeneem is 'n duidelike afname in Cr, N sowel as P sigbaar. Die tempo waarteen P se piekhoogte afneem is sigbaar groter as die tempo waarteen Cr en N se piekhoogte afneem. S is traag om te segregeer, maar as aangeneem word dat ewewig bereik is, is dié bedekking hoër as die van P.

4.3.2 Monster 32P

In figuur 4.5 word 'n konstante temperatuur lopie by 923K getoon. Die samestelling van dié monster in terme van elemente wat aktief is tydens verhitting, is: 0.0047



Figuur 4.5: Monster 32P by 923K

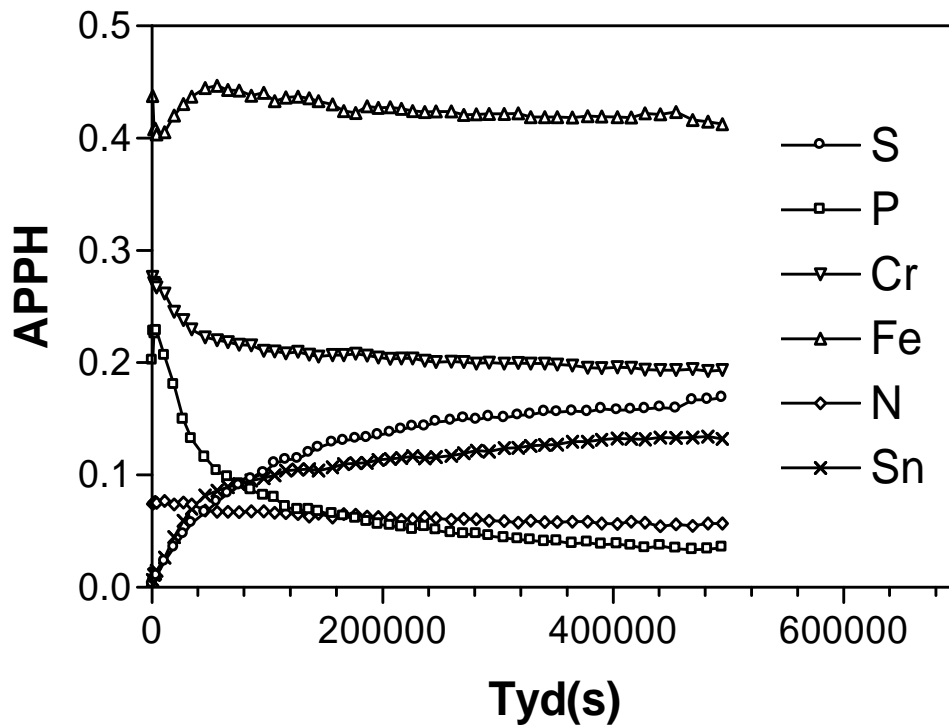
gew% S, 0.032 gew% P, 12.4 gew% Cr en 0.0267 gew% N.

Fe se piekhoogte neem skerp toe in die eerste 5000 sekondes van die lopies waarna dit 'n plato bereik en volhou tot aan die einde van die lopies. In dieselfde tyd wat Fe 'n plato bereik neem die piekhoogte van Cr redelik skerp af om na 30000 sekondes 'n plato te bereik. N toon soortgelyke gedrag, net by laer piekhoogtes, maar 'n plato word bereik na ongeveer 30000 sekondes. Sn se piekhoogte neem skerp toe en begin dan afplat na 20000 sekondes waarna dit teen 'n baie lae tempo toeneem tot aan die einde van die lopies. S toon 'n geleidelike toename in piekhoogte en bereik 'n maksimum by 50000 sekondes waarna dit geleidelik afneem tot aan die einde van die lopies. P neem baie skerp toe aan die begin waarna dit net so skerp afneem totdat 'n konstante piekhoogte na 40000 sekondes bereik is.

Aangesien die chemiese samestelling van hierdie monster baie naby aan dié van

monster 26P is kan soortgelyke gedrag verwag word. Uit die eksperimentele data is dit duidelik dat dit wel die geval is. Soos Sn segregeer het dit 'n negatiewe uitwerking op die oppervlakbedekking van Cr, N en P. Die invloed van Sn is nie so drasties op Cr en N nie. Dit is weer duidelik dat Cr en N saam segregeer.

4.3.3 Monster 62P



Figuur 4.6: Verloop van Auger piek tot piek hoogtes van die verskeie elemente in monster 62P met tyd by 923K

Die samestelling van dié monster verskil die meeste van die ander twee: 0.0052gew% S, 0.062gew% P, 12.37gew% Cr en 0.0187gew% N. Veral die konsentrasie van P en N verskil beduidend van dié van monsters 26P en 32P. Die P inhoud is byna 'n faktor twee hoër as die van die ander twee monsters.

Fe se piekhoogte neem aanvanklik skerp af waarna dit redelik skerp toeneem. Sien figuur 4.6. By 50000 sekondes word 'n draaipunt bereik en 'n lae maar konstante

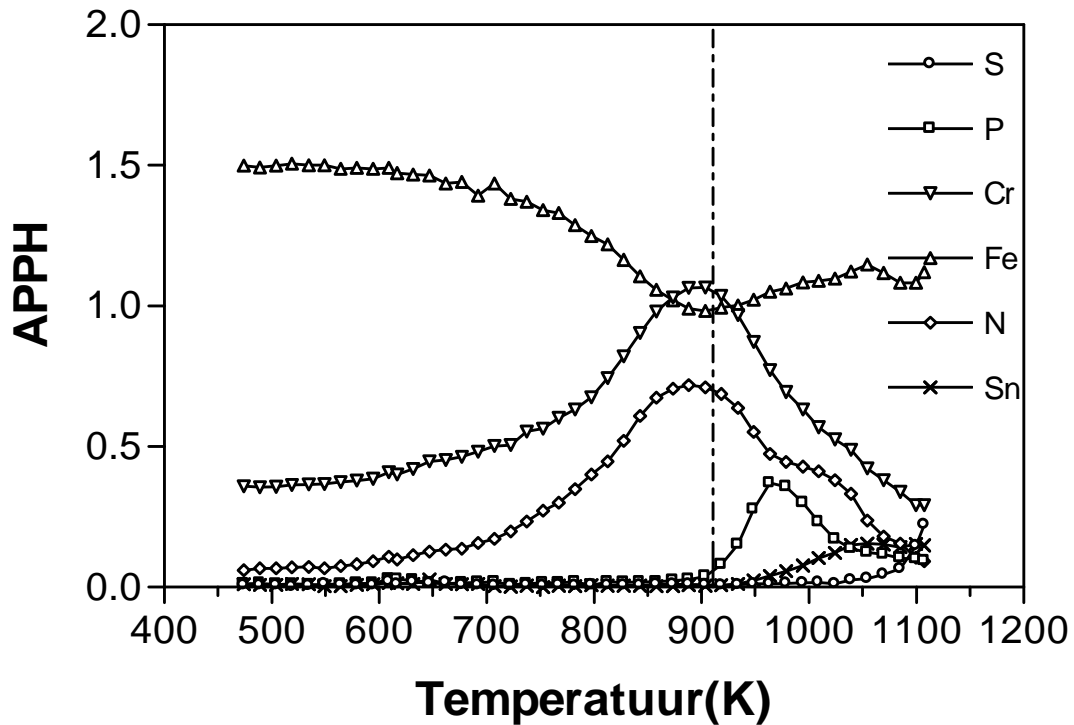
afname in piekhoogte is merkbaar tot aan die einde van die lopie. Cr neem aanvanklik skerp af maar die tempo verlaag heelwat om ook 'n lae maar konstante afname in piekhoogte tot gevolg te hê. P se piekhoogte neem skerp toe en bereik 'n draaipunt na 10000 sekondes waarna dit skerp afneem. Die tempo neem geleidelik af tot aan die einde van die lopie. S volg 'n skerp toename, maar dit plat later af en die lopie word beëindig terwyl S se piekhoogte steeds effens aan die toeneem is. Sn se piekhoogte neem aanvanklik sterker toe as dié van S, maar dit plat vinniger af om teen 'n lae tempo van toename te eindig. N neem van die begin van die lopie geleidelik af en behou ongeveer dieselfde tempo van afname.

4.4 Lineêreverhitting

4.4.1 Monster 26P

Die APPH's as 'n funksie van temperatuur vir hierdie monster stem grootendeels ooreen met dié van 32P. Sien figure 4.7 en 4.8. Dit kon verwag word aangesien die samestellings byna dieselfde is.

Die piekhoogtes van Fe bly redelik konstant by lae temperature waarna dit skerp begin afneem by 700K om 'n minimum by 900K te bereik. Na 900K neem die piekhoogte geleidelik toe tot 1050K. Die Cr piekhoogte neem geleidelik toe, maar daar is 'n hoër toename vanaf 800K. Cr bereik 'n maksimum bedekking by 900K waarna dit redelik skerp afneem tot aan die einde van die lopie. N se piekhoogte neem geleidelik toe met 'n versnelde tempo vanaf 800K om 'n maksimum by 900K te bereik. Hierna neem die konsentrasie af tot 970K waar die afname effens gestuit word voor dit weer sterk afneem tot 1050K. Aanvanklik toon P nie 'n beduidende verandering in piekhoogte nie, maar by 900K begin dit skerp toeneem om 'n maksimum by 970K te bereik. Van hier af neem die piekhoogte skerp af tot 1020K waar die tempo verlaag tot aan die einde van die lopie. Die Sn piekhoogte bly onbeduidend tot 900K van waar dit geleidelik begin toeneem en by 1030K 'n maksimum bereik. S se piekhoogte bly onbeduidend tot 1020K vanwaar dit skerp toeneem tot 1100K. Hier neem die piekhoogte skerp toe en hou die toename vol tot aan die einde van die lopie.



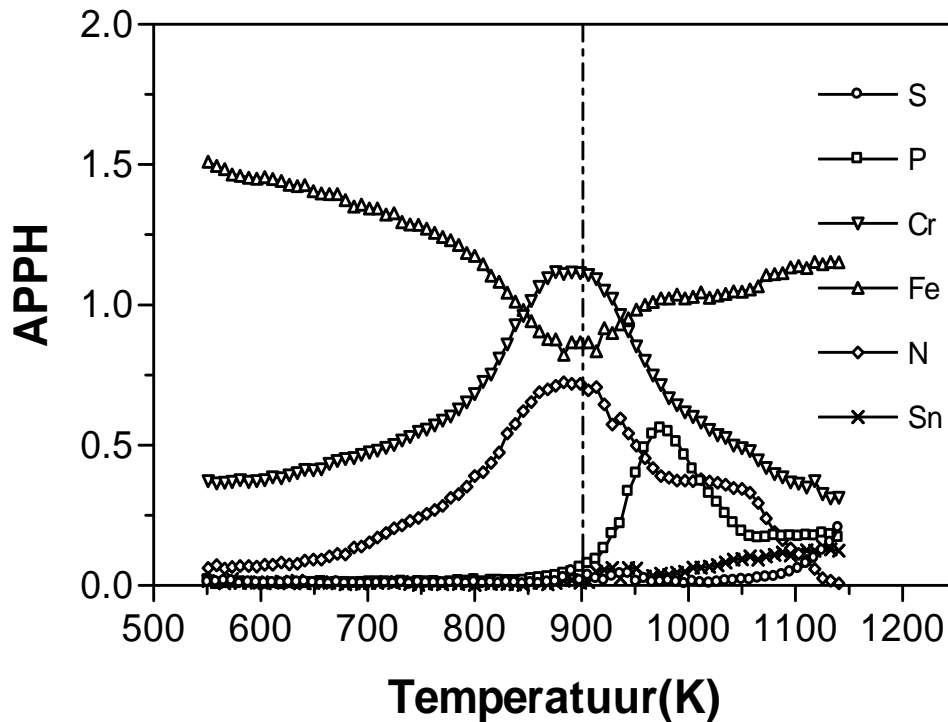
Figuur 4.7: Monster 26P tydens liniêre verhitting. Die verhittings tempo was 0.1K/s en daar is van 423K tot 1123K verhit

Die tendens dat N en Cr se piekhoogte saam toe- en afneem is weer opgemerk. Sodra Sn begin segregeer, desegregeer P en N se piekhoogte neem stadiger af. As P nog verminder op die oppervlak neem N ook verder af. Sodra S sterk segregeer neem N se oppervlak bedekking vinnig af.

4.4.2 Monster 32P

'n Lineêre verhittings lopie vir 32P word in figuur 4.8 getoon.

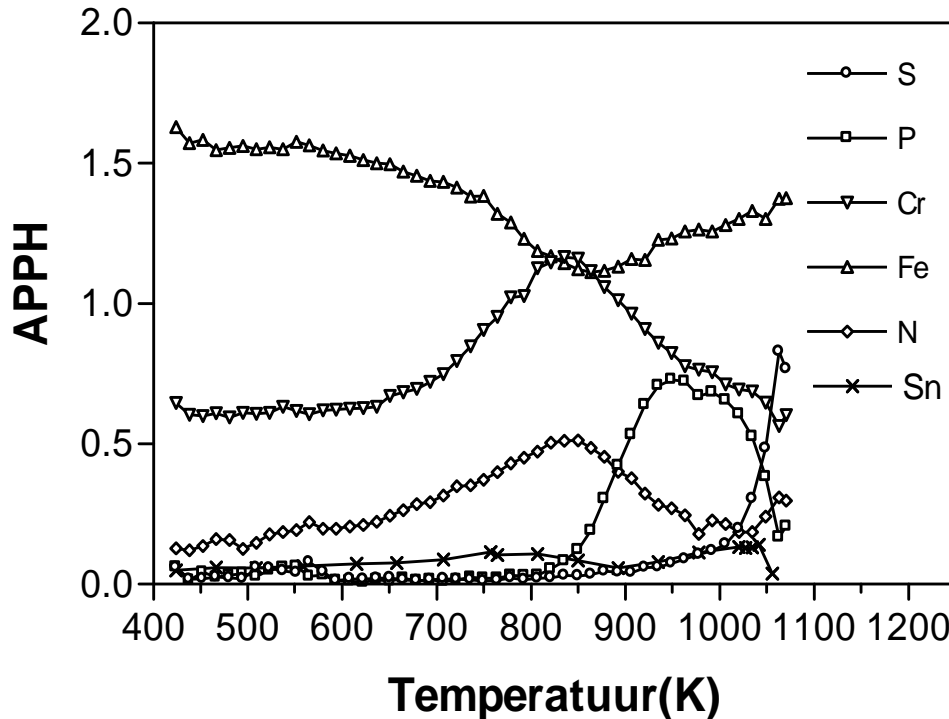
Die Fe piekhoogte neem geleidelik af tot 800K waarna dit effens vinniger afneem tot 900K waar dit 'n minimum bereik. Hierna neem die piekhoogtes weer toe tot aan



Figuur 4.8: Monster 32P tydens liniêre verhitting. Die verhittings tempo was 0.1K/s en daar is van 423K tot 1123K verhit

die einde van die lopie. Die Cr piekhoogte neem geleidelik toe tot 750K wanneer dit skerper toeneem tot 850K. 'n Maksimum bedekking word by 900K bereik waarna 'n skerp afname tot 1000K sigbaar is. Die tempo van afname word stadiger na die einde van die lopie toe. N se piekhoogte neem geleidelik toe, maar by 800K word die tempo van toename hoër tot 900K waar 'n maksimum sigbaar is. Die piekhoogte neem nou skerp af tot 960K waar 'n afplatting in die tempo merkbaar is. Die piekhoogte bly redelik konstant tot 1080K waarna dit weer skerper afneem tot aan die einde van die lopie. P se piekhoogte bly onbeduidend tot 900K waar dit baie skerp toeneem om 'n maksimum by 970K te bereik. Dit is net 'n draaipunt en die piekhoogte neem dadelik weer skerp af tot 1060K, waar dit konstant bly tot aan die einde van die lopie. Sn se piekhoogte bly onbeduidend klein tot 900K vanwaar dit geleidelik toeneem, 'n bietjie terugsak en dan weer geleidelik toeneem tot aan die einde van die lopie. Die S piekhoogte bly onbeduidend klein tot 1050K vanwaar dit geleidelik toeneem tot 1100K. Van hier af neem S se piekhoogte skerp toe tot aan die einde van die lopie.

4.4.3 Monster 62P



Figuur 4.9: Monster 62P tydens liniêre verhitting. Die verhittings tempo was 0.1K/s en daar is van 423K tot 1123K verhit

Figuur 4.9 toon die Auger piekhoogtes van verskeie elemente as 'n funksie van temperatuur. Die monster is liniêr teen 'n tempo van 0.1 K/s verhit.

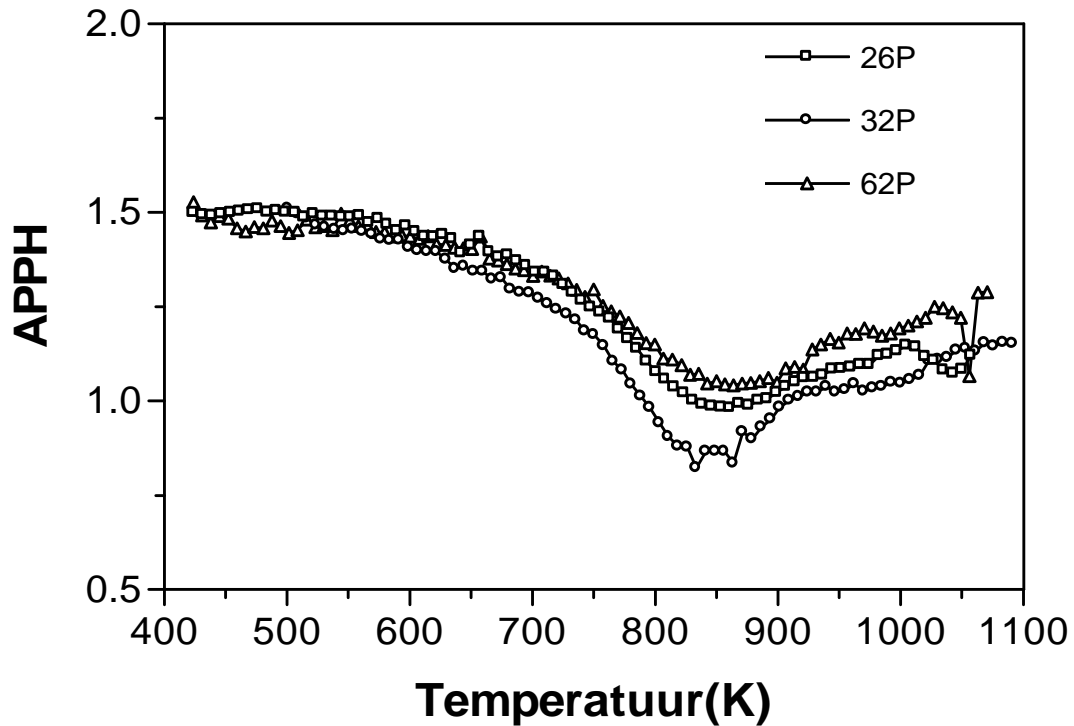
Fe se piekhoogte neem aanvanklik af met 'n lae tempo, die tempo verhoog geleidelik en is die hoogste tussen 750K en 800K. Net hierna plat die piekhoogte af en vorm 'n minimum draaipunt vanwaar die tempo weer geleidelik toeneem tot aan die einde van die lopie. Die Cr piekhoogte neem geleidelik toe en die tempo van toename word algaande hoër soos wat die temperatuur 800K nader. 'n Maksimum word bereik en die tempo neem weer redelik skerp af, word bietjie gestuit by 950K, maar hervat die afname tot aan die einde van die lopie. N se piekhoogte neem stadig toe, maar die tempo neem geleidelik toe tot waar 'n maksimum by 850K bereik word. Hierna neem die piekhoogte redelik skerp af en stabiliseer by 1000K om die lopie met 'n toenemende piekhoogte te eindig. P se piekhoogte bly onbeduidend laag tot 820K vanwaar dit skerp toeneem tot 900K waar die maksimum bedekking bereik word. Hierna volg 'n afname, kort stabilisering en dan 'n verdere skerp afname tot aan

die einde van die lopie. Die S piekhoogte bly onbeduidend laag tot 900K waar die tempo met 'n klein hoeveelheid toeneem, maar by 1000K begin dit sterk toeneem tot aan die einde van die lopie. Die Sn piekhoogte is aanvanklik laag, neem dan geleidelik toe tot 800 K waarna dit weer afneem. 'n Minimum by 900K bereik en weer geleidelik toeneem tot aan die einde van die lopie.

Al verskil die samestelling van hierdie monster die meeste van die ander is daar tog sekere van die tendense wat dieselfde is. Die verwantskap tussen Cr en N is weer sigbaar, waar Cr segregeer, segregeer N ook.(Figuur 4.9) Dit lyk of die segregasie van P nie so 'n groot uitwerking op N het as wat in die ander monsters gesien is nie.

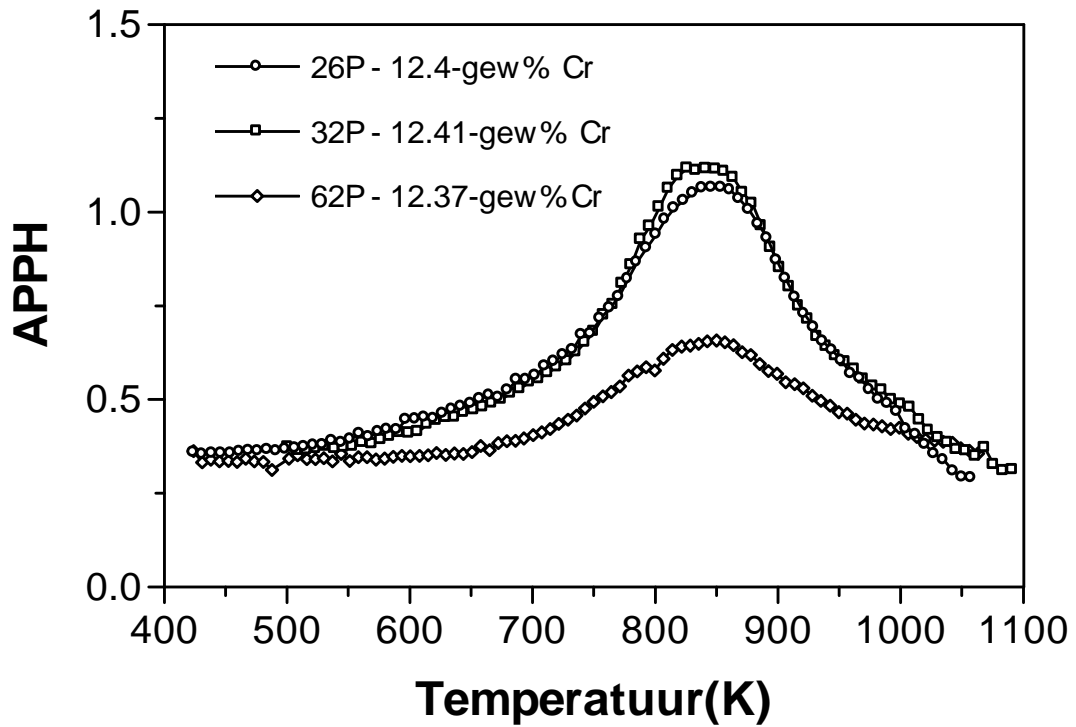
4.5 Vergelyking tussen lineêre temperatuur lopies

Daar word nou 'n vergelyking tussen die verskillende monsters se segregasie gedrag tydens lineêre verhitting getref. Die elemente in die verskillende monsters is dieselfde, maar die konsentrasies verskil.



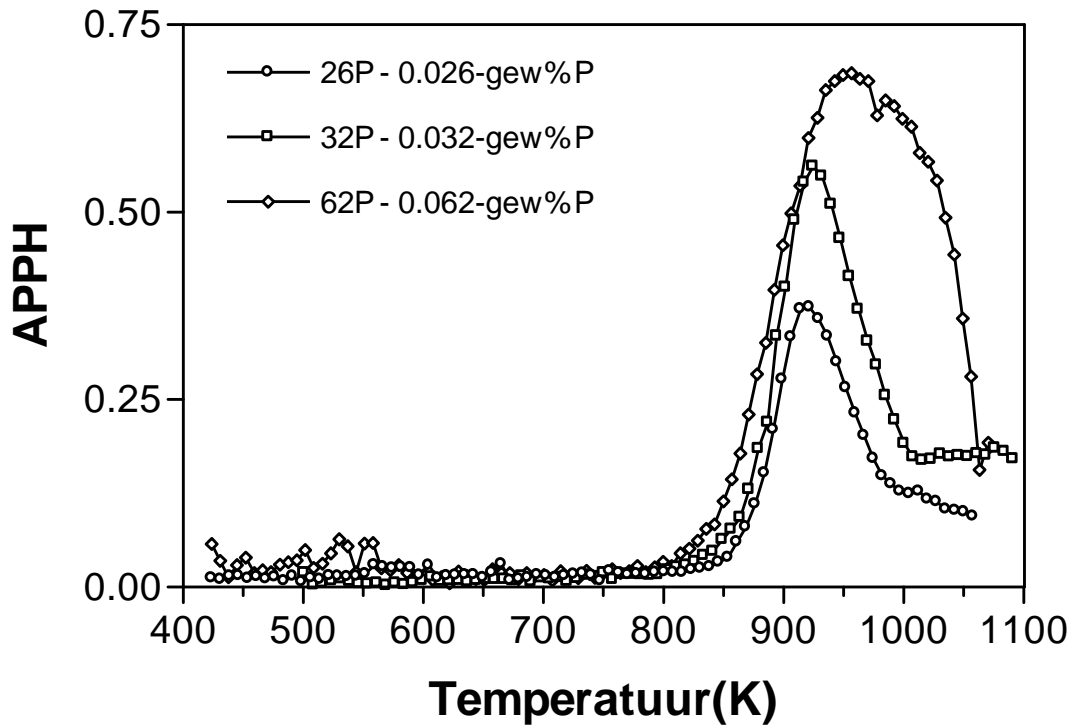
Figuur 4.10: Verloop van Fe oppervlakbedekking met temperatuur vir die drie monsters

Uit figuur 4.10 is dit duidelik dat die Fe bedekking vir al drie die monsters, binne eksperimentele fout, dieselfde is. Geen segregasie of desegregasie is hier ter sprake nie.



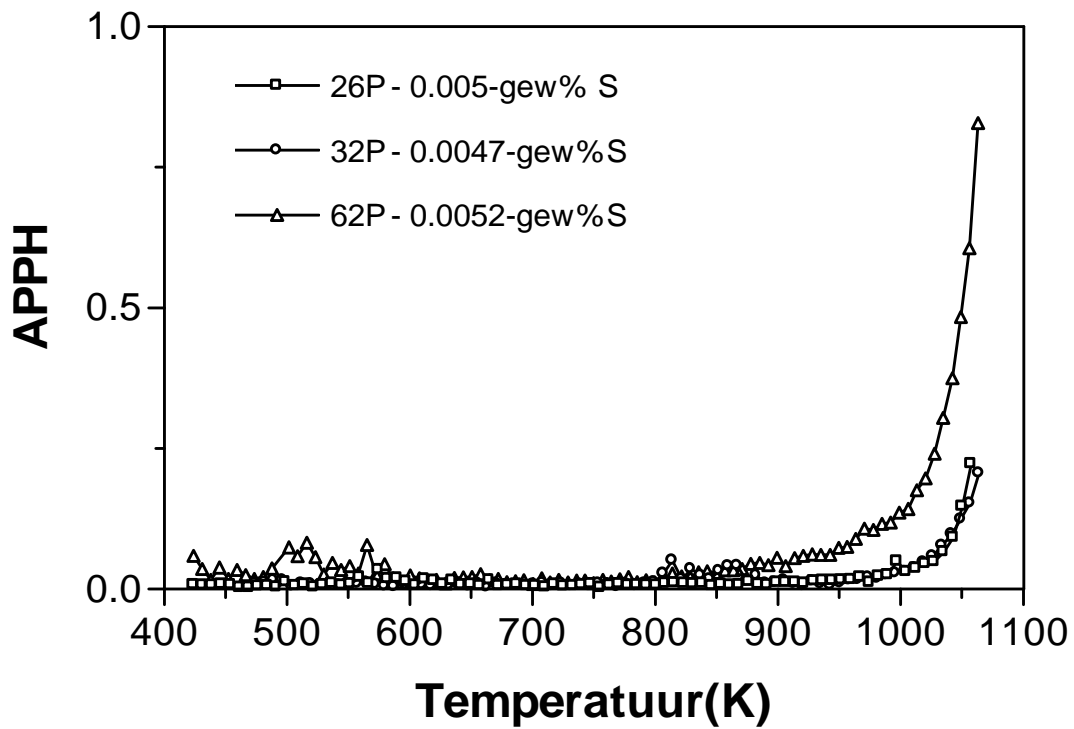
Figuur 4.11: Verloop van Cr oppervlakbedekking met temperatuur vir die drie monsters

Die Cr konsentrasie is baie hoog in vergelyking met enige van die ander elemente en is naas Fe die hoogste vir al drie monsters. Dit is wel duidelik dat Cr se oppervlakbedekking deur die segregasie van ander elemente, soos Sn en P beïnvloed word.



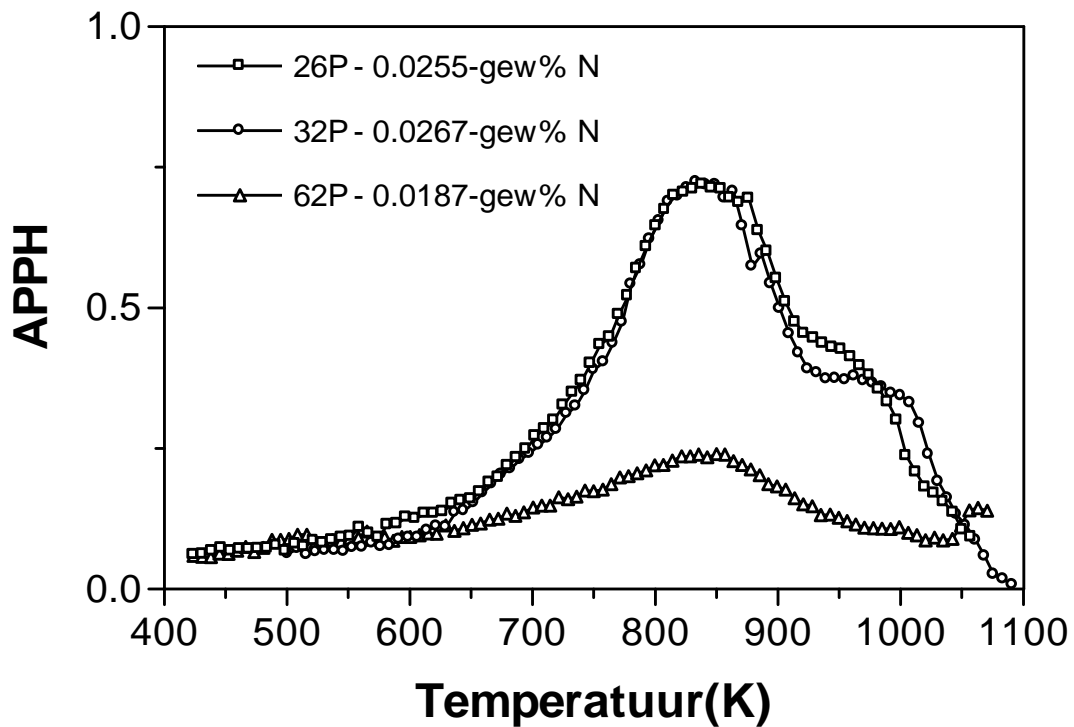
Figuur 4.12: Verloop van P vir al drie monsters

Uit figuur 4.12 is dit duidelik dat die konsentrasie van P nie die segregasie tempo beïnvloed nie. Die maksimum oppervlak bedekking word wel deur die konsentrasie van die element bepaal. Dit dui op die moontlikheid dat segregasie nie deur die beskikbare posisies op die oppervlak beperk word nie. Uit figuur 4.12 is dit duidelik dat die segregasie tempo's dieselfde is, maar die desegregasie tempo's is ook hoog alhoewel dit van monster tot monster verskil. Let ook op dat P in monster 26P wat 0.026-gew% P bevat, die vinnigste van die oppervlak verplaas word en dat 32P stadiger en 62P wat die grootste persentasie P bevat die langste op die oppervlak teenwoordig is. Normaalweg word 'n stadiger desegregasie tempo verwag en die hoër tempo kan toegeskryf word aan interaksie met veral S.



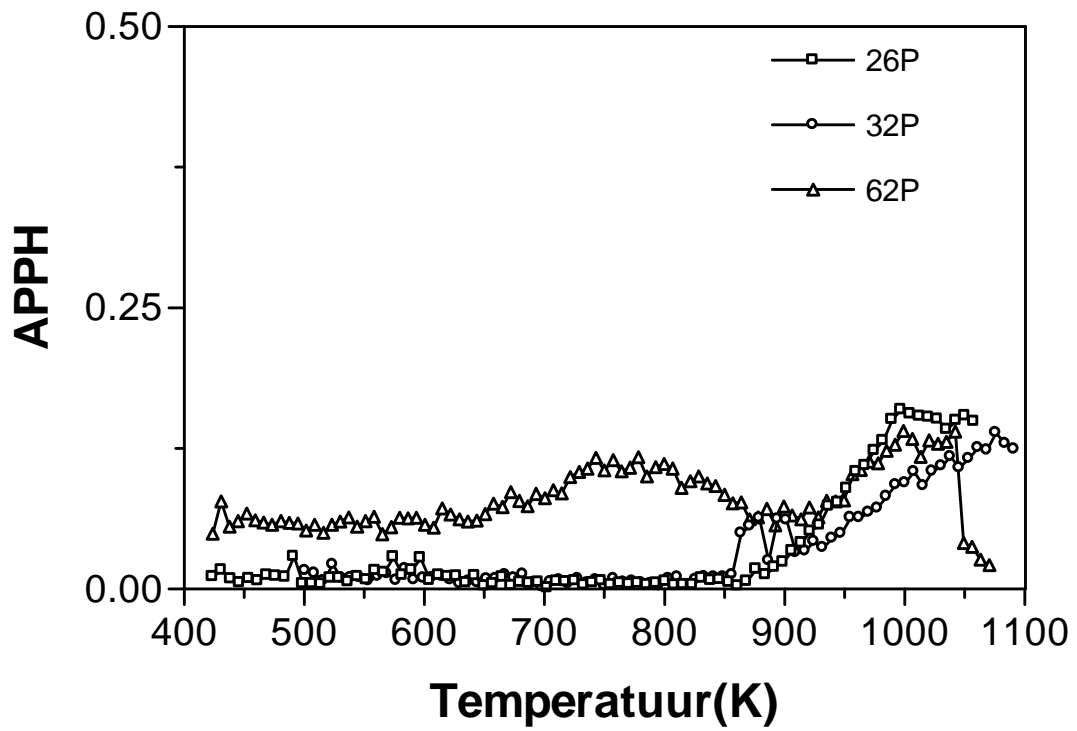
Figuur 4.13: Verloop van S vir al drie monsters tydens liniere verhitting

In figuur 4.13 word die lineêre lopies van S vir die drie monsters vergelyk. Die konsentrasie S van die drie monsters is redelik na aan mekaar. S se piekhoogte bly laag vir 'n groot deel van die lineêre lopie. S het 'n hoë segregasie tempo in al die monsters en tot op 1123K is geen desegrasie merkbaar nie.



Figuur 4.14: Verloop van N vir al drie monsters tydens liniêre verhitting

Figuur 4.14 toon die verloop van die N piekhoogtes vir die drie verskillende monsters. Dit is duidelik dat 62P, wat die laagste konsentrasie (0.018-gew%N) die meeste beïnvloed word. Die ander twee se piekhoogtes is baie dieselfde terwyl die konsentrasie N ook baie dieselfde is (26P - 0.0255-gew%N en 32P - 0.0267-gew%N). Die kompetisie tussen N en P is sigbaar in die plato wat vorm as Sn die P onderdruk. Sodra P se piekhoogte afneem bly N se piekhoogte konstant totdat Sn ook die N beïnvloed. Die konstante gebied tussen 920K en 970K is by al drie monsters sigbaar (Figuur 4.14).



Figuur 4.15: Verloop van Sn vir al drie monsters tydens liniere verhitting

In figuur 4.15 is dit duidelik dat Sn by hoë temperature segregeer. Wanneer dit na die oppervlak segregeer beïnvloed dit die P oppervlak bedekking.

4.6 Opsomming

4.6.1 Konstante temperatuur

Monster 26P

Uit figuur 4.4 kom dit voor asof Sn in kompetisie met Cr, N en P staan, want sodra Sn se piekhoogte begin toeneem neem Cr, N en P se piekhoogtes af. S is traag om te segregeer, maar as aangeneem word dat ewewig bereik is, is die oppervlakbedekking hoër as dié van P.

Monster 32P

Na aanleiding van figuur 4.5 is die invloed van Sn nie so drasties op Cr en N nie. Dit is ook duidelik dat 'n verband tussen Cr en N bestaan.

Monster 62P

Uit figuur 4.6 is dit duidelik dat S en Sn 'n kompeterende invloed op P het, aangesien S en Sn sterk segregeer en daar terselfdertyd 'n afname in die P se oppervlakbedekking is. Verder het N en Cr 'n positiewe invloed op mekaar, want N segregeer saam met Cr. Die verband kom nie so sterk ooreen soos in die vorige monsters nie, maar N het 'n baie laer konsentrasie in hierdie monster

4.6.2 Lineêre verhitting

Behalwe vir die verskil in oppervlakbedekkings tussen die drie monsters is die verlope baie dieselfde vir al die monsters.

Uit figuur 4.8 is dit duidelik dat daar 'n positiewe verband tussen N en Cr bestaan aangesien dit saam segregeer. Verder het P 'n onderdrukkende invloed op N segregasie omdat die N profiel 'n plato maak as P sterk begin segregeer. Cr word nie deur sterk P segregasie beïnvloed nie. Dit kom voor asof S segregasie, N desegregasie verhoog aangesien N van die oppervlak verdwyn as S sterk segregeer by hoë temperature.

Hoofstuk 5

Lineêre temperatuur segregasie simulasies

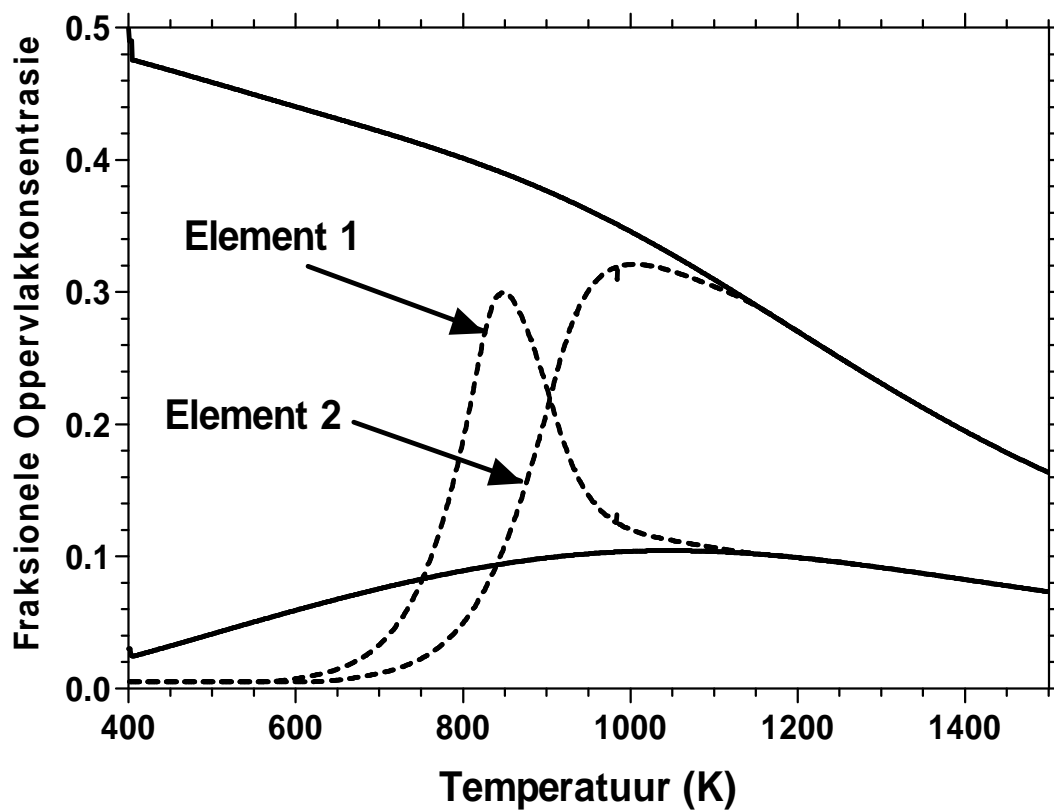
5.1 Inleiding

Die doel van hierdie hoofstuk is nie om presiese teoretiese passings vir die eksperimentele segregasie profiele te vind nie, maar eerder om die invloed van die verskillende segregasie parameters op die verloop van die profiele te illustreer. Teoretiese simulasies is gedoen om tendense wat waargeneem is kwalitatief te bespreek. Die oplossing van die Darken vergelykings is gebruik om die kinetika en ewewig van 'n ternêre sisteem te bespreek. 'n Ternêre sisteem is gekies om tendense te bespreek waar die twee onsuiverhede met 'n lae konsentrasie in 'n matriks (Fe in dié geval) segregeer. Alhoewel daar baie meer elemente betrokke is kan die verlope goed bespreek word as na ternêre sisteme in verskeie temperatuur gebiede gekyk word. In die simulasies is die aantal iterasies omgekeerd eweredig aan die konsentrasies van die opgeloste spesies, wat beteken dat die segregasie profiel vinniger gegenereer word vir hoër konsentrasies. 'n Tipiese lopie kan tot 36 uur op 'n 300MHz rekenaar duur. Die ware konsentrasies is baie laag (soms dele per miljoen) en om berekeninge te versnel is die konsentrasies met 'n faktor tien verhoog. Die data is grafies voorgestel met die lyn tipe van die grafiek wat die spesifieke stel segregasie parameters ver-

teenwoordig.

5.2 Invloed van parameters op simulاسies

'n Databank van 170 simulاسies is reeds opgebou. Hier word slegs verteenwoordigende stelle getoon en bespreek, om sodoende die neiging vas te stel as een van die parameters verander word en die res konstant gehou word op die gekose waardes.



Figuur 5.1: Die ewewig waardes word deur die soliede lyne verteenwoordig.

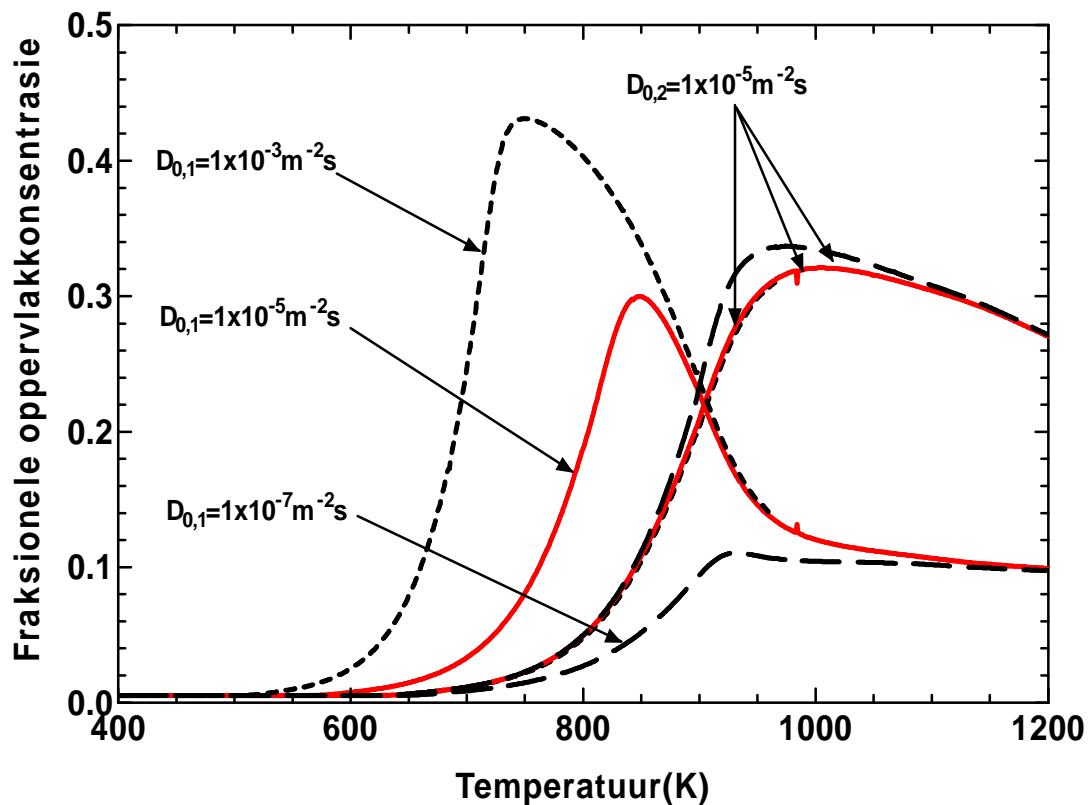
Figuur 5.1 toon die verloop van die Darken simulاسie asook die voorstelling van ewewigoppervlakkonsentrasies vir verskillende temperature (soliede lyne). Hierdie simulاسies is gedoen met behulp van die Guttman vergelykings vir ternêre stelsel, sien vergelykings 3.29 - 3.34. Dit is duidelik dat by hoë temperature die Darken

simulasie dieselfde oppervlakkonsentrasie. In tabel 5.1 word die gekose parameters wat as standaard gebruik is aangedui. Die waardes is as standarde gekies om vanaf te werk aangesien soortgelyke waardes in ekperimentele werk [?] met bevredigende resultate gebruik is.

X_1^B	X_2^B	X_1^{Maks}	X_2^{Maks}	$D_{0,1}$	$D_{0,2}$	E_1	E_2	ΔG_1	ΔG_2
%	%	%	%	m^2s^{-1}	m^2s^{-1}	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0.5	0.5	50	50	1×10^{-5}	1×10^{-5}	180	200	-50	-60

Tabel 5.1: Tabel van segregasie parameters wat gebruik is vir die standaard simulasie

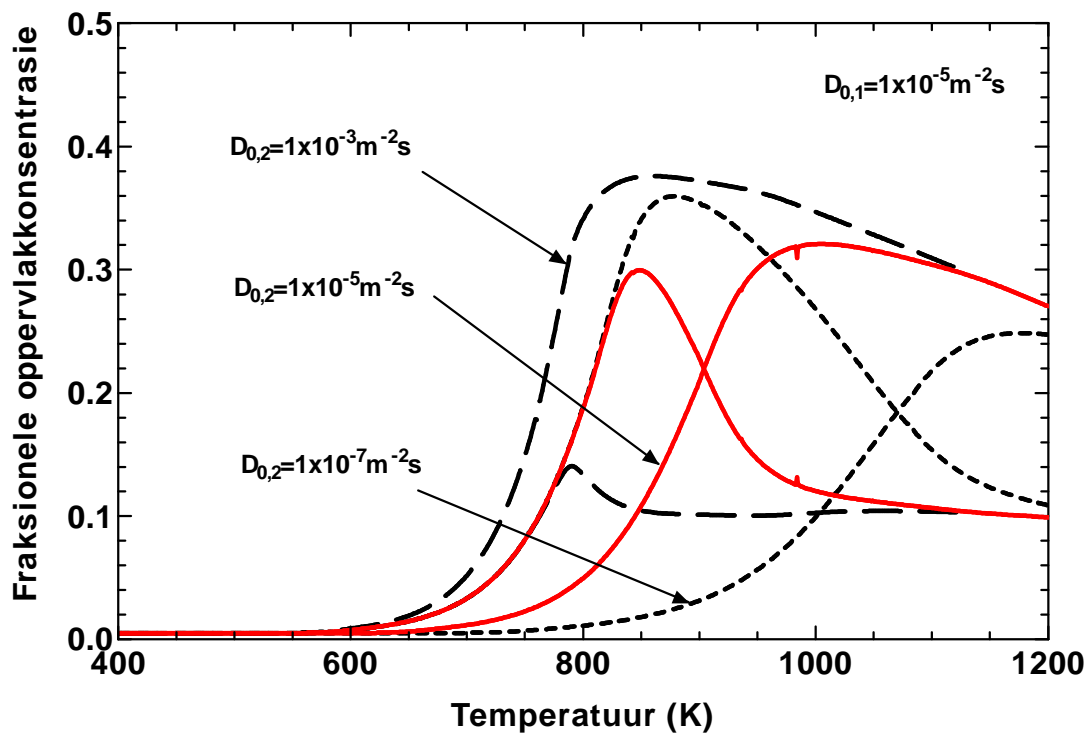
5.2.1 Pre-eksponensiële faktor van spesie 1 ($D_{0,1}$)



Figuur 5.2: $D_{0,1}$ se waarde word verander terwyl al die ander parameters konstant gehou is.

Uit figuur 5.2 is dit duidelik dat 'n afname in $D_{0,1}$ 'n verskuiwing in die oppervlakbedekking van spesie 1 na die hoër temperatuur gebied tot gevolg het. Dit klop met die teorie aangesien 'n afname in D_0 veroorsaak dat D afneem, volgens $D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}$. 'n Geringe verandering in X_2^ϕ is merkbaar by die verandering van $D_{0,1}$. Die maksimum oppervlak konsentrasie van spesie 1, verskuif na hoër temperature soos $D_{0,1}$ verlaag word en dit is duidelik dat dit deur die oppervlakkonsentrasie van spesie 2 bepaal word. Die ewewigswaardes van die sisteem word nie beïnvloed deur die verandering in $D_{0,1}$ nie. Behalwe vir $D_{0,1} = 0$ bepaal $D_{0,1}$ en E_1 nie of spesie 1 sal segregeer al dan nie. $D_{0,1}$ bepaal wel by watter temperatuur die sisteem ewig bereik asook die aanvanklike tempo waarteen spesie 1 op die oppervlak verryk.

5.2.2 Pre-eksponensiële faktor van spesie 2 ($D_{0,2}$)

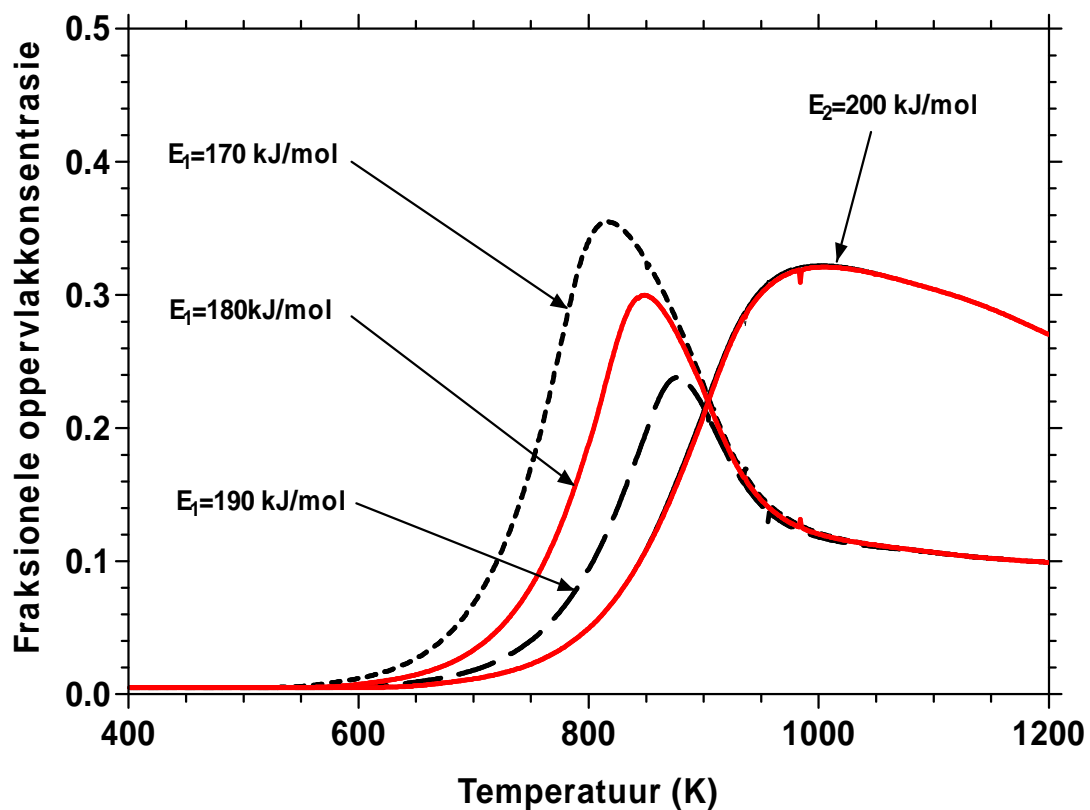


Figuur 5.3: $D_{0,2}$ word verander terwyl al die ander parameters konstant gehou word

Figuur 5.3 toon die verlope as die $D_{0,2}$ waardes verander word en die ander parameters konstant gehou word. In bogenoemde simulaties is $D_{0,1}$ konstant gehou op $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en $D_{0,2}$ is verander.

Vir temperature kleiner as 750 K is dit duidelik dat die verandering in $D_{0,2}$ nie die kinetika van spesie 1 beïnvloed nie. Die maksimum oppervlakkonsentrasie van spesie 1 neem toe met 'n afname in $D_{0,2}$. 'n Duidelike verandering in die tempo van segregasie van spesie 2 is ook merkbaar vir verskillende $D_{0,2}$ waardes. Hoe groter $D_{0,2}$ is hoe groter is die tempo van segregasie van spesie 2. Ewigig word ook by hoër temperature bereik soos $D_{0,2}$ afneem. Die de-segregasie tempo van spesie 1 neem af soos wat $D_{0,2}$ afneem.

5.2.3 Aktiveringsenergie van spesie 1 (E_1)



Figuur 5.4: E_1 is verander terwyl al die ander parameters konstant gehou is

Figuur 5.4 toon die segregasie profiele indien die aktiveringsenergie (E_1) verander

word en die ander parameters konstant gehou is.

Wanneer na die invloed van die aktiveringsenergie ondersoek word moet daar in gedagte gehou word dat die verband tussen D_0 en E as volg omskryf kan word:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.1)$$

Waar die aktiveringsenergie omskryf word as die migrasie energie van die atoom plus die energie wat nodig is om 'n leemte te vorm. Met ander woorde: $E = E_m + E_f$. Uit die profiele is dit duidelik dat die segregasie profiel van spesie 1 na hoër temperature skuif met 'n toename in die aktiveringsenergie (E_1).

Die maksimum oppervlakbedekking van spesie 1 neem af met 'n toename in E_1 . Hier moet in gedagte gehou word dat die som van die oppervlakkonsentrasies beperk is. Die maksimum oppervlakbedekking van spesie 1 verskuif ook na hoër temperature met groter aktiverings energië (E_1).

Die verandering van E_1 het geen invloed op die profiel van spesie 2 nie.

Uit figuur 5.4 en 5.2 is dit duidelik dat die sisteem baie meer sensitief is vir veranderinge in E as $D_{0,1}$. Dit blyk ook duidelik uit die eksponensiële verband soos uiteengesit in vergelyking 5.1.

Dit is ook duidelik dat E_1 geen invloed op die ewewigs konsentrasie het nie.

Die segregasie tempo van spesie 1 word deur E_1 bepaal aangesien 'n hoër aktiverings energie 'n stadiger segregasie tempo tot gevolg het.

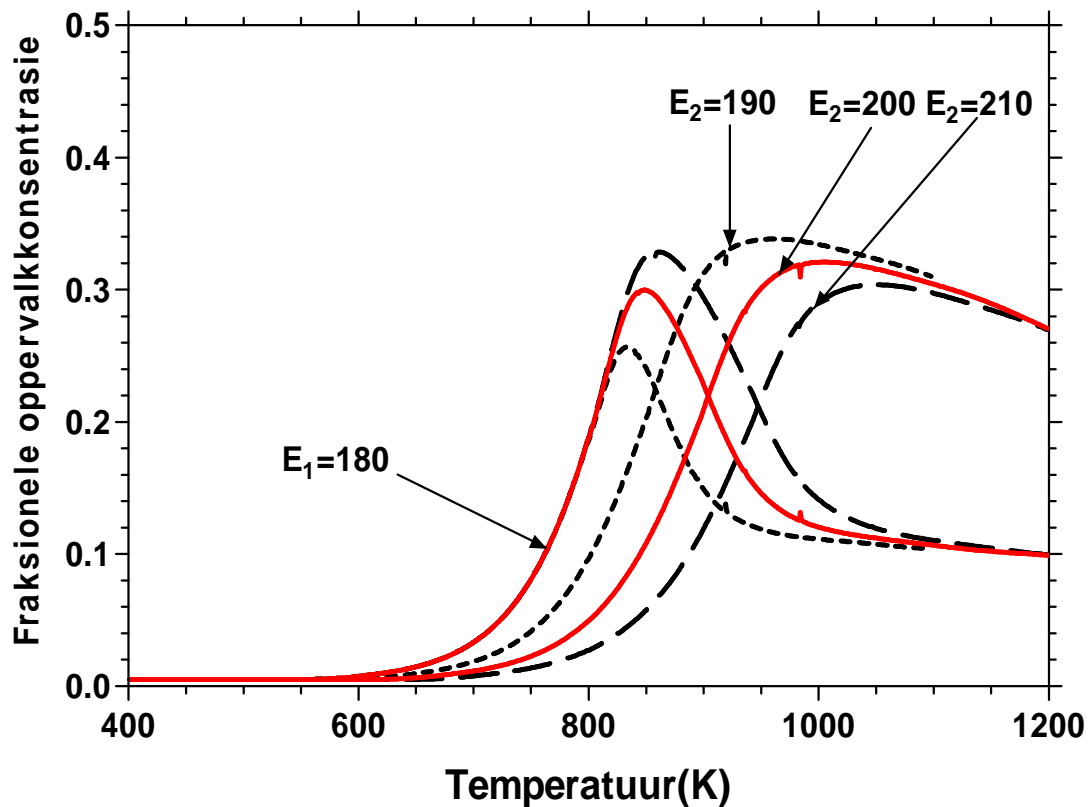
Die desegregasie tempo van spesie 1 word nie deur E_1 bepaal nie, maar wel deur die segregasie tempo van spesie 2.

Soortgelyke waarnemings kan vir die verandering in E_2 neergeskryf word.

5.2.4 Aktiveringsenergie van spesie 2 (E_2)

Figuur 5.5 toon die segregasie profiele indien die aktiveringsenergie E_2 verander word.

Tot en met 800 K is geen verandering in die segregasie tempo van spesie 1 sigbaar met verandering in E_2 nie. Hoe hoër die aktiverings energie van spesie 2 (E_2) is hoe groter is die maksimum oppervlakkonsentrasie van spesie 1. Spesie 2 bereik ook 'n groter maksimum oppervlakkonsentrasie soos E_2 kleiner word.



Figuur 5.5: Verandering van aktiverings energie van spesie 2 (E_2). Waar die energie in kJ/mol gemeet word.

Dit is weereens duidelik dat die sisteem baie meer sensitief is vir veranderinge in E_2 as wat dit is vir veranderinge in $D_{0,2}$ (Sien figure 5.5 en 5.3).

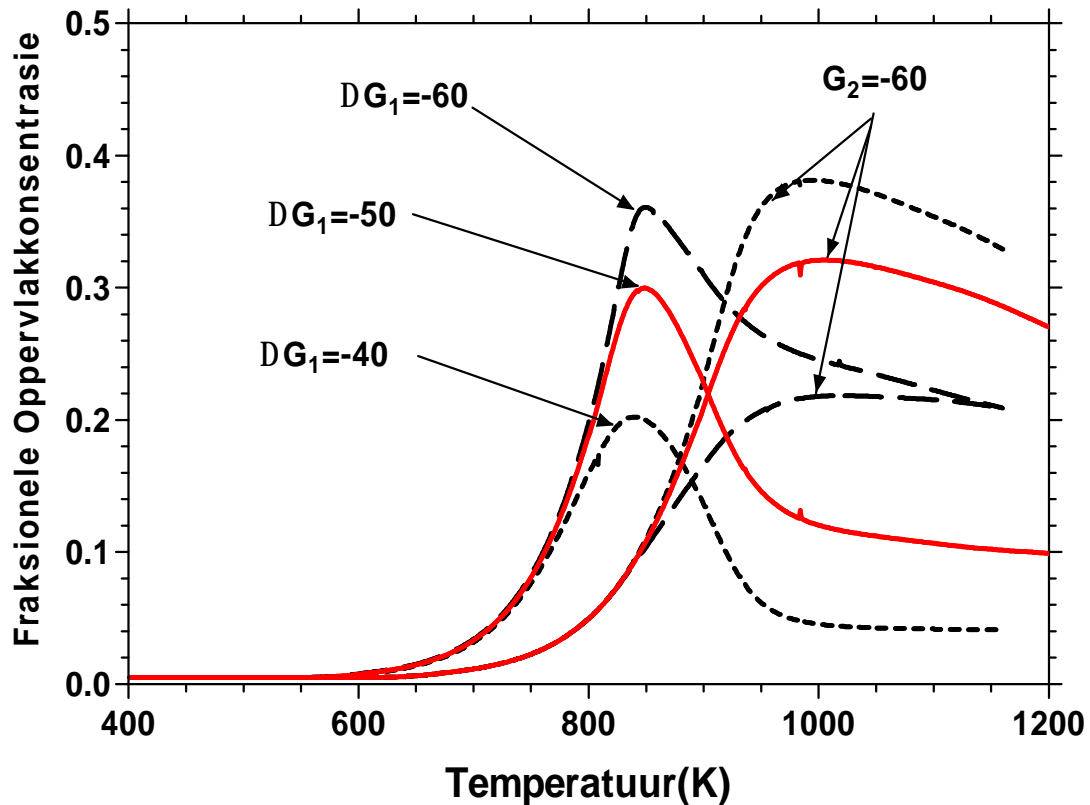
5.2.5 Die segregasie - energie van spesie 1 (ΔG_1)

Figuur 5.6 toon die verlope as die ΔG_1 waardes verander word en die ander parameters konstant gehou word soos in tabel 5.1

By lae temperature (spesie 1 : $T < 750$ K en spesie 2 : $T < 850$ K) is geen verskil in die segregasie tempo van die onderskeie spesies waargeneem nie.

Dit is duidelik dat die ewigskonsentrasies wel drasties beïnvloed word en die spesie met die grootste ΔG het ook die grootste ewigsoppervlakkonsentrasie.

ΔG_1 speel 'n oorheersende rol in die maksimum oppervlakbedekking van spesie 1.



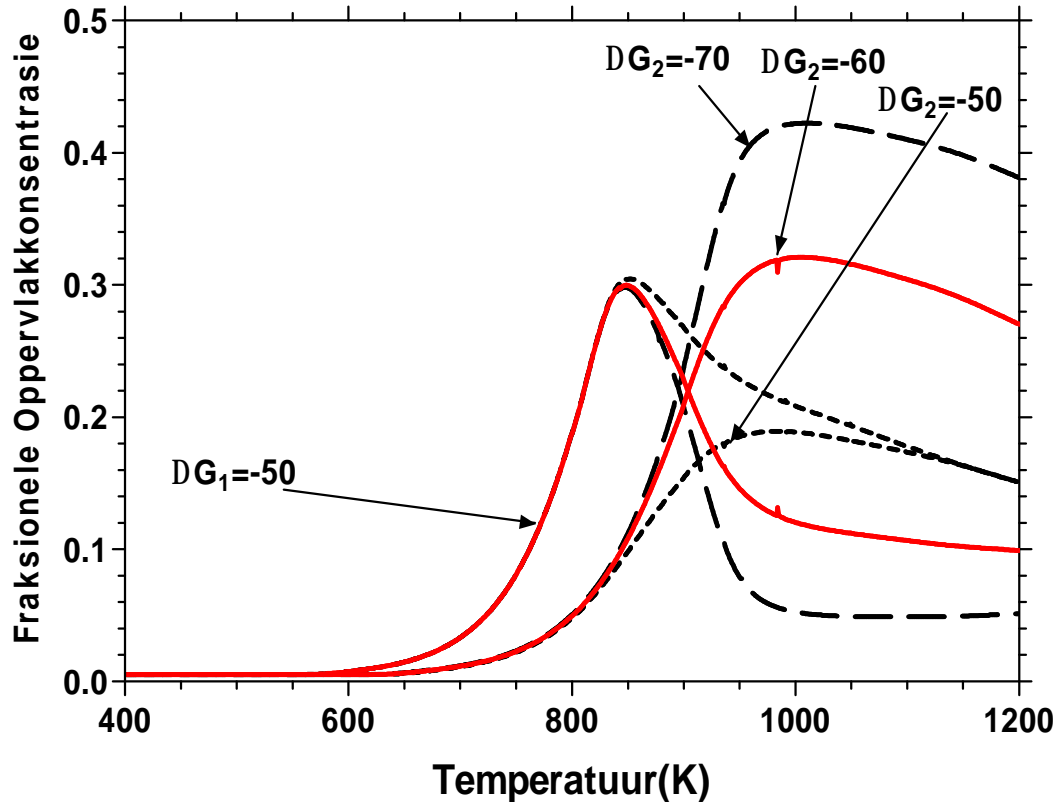
Figuur 5.6: Verandering in profiele as gevolg van 'n verandering in die segregasie energie van spesie 1. ΔG_1 word gemeet in kJ/mol

Hierdie verandering in oppervlakbedekking is onafhanklik van die teenwoordigheid van spesie 2.

Dis eers op 'n later stadium (spesie 1: $T > 750$ K) dat die tempo van segregasie van spesie 1 deur ΔG_1 bepaal word. Hierdie waarneming impliseer dat die segregasie by laer temperature deur die $t^{\frac{1}{2}}$ verband benader kan word.

Die desegregasie tempo van spesie 1 is laer met hoër ΔG_1 ($850 \text{ K} < T < 950 \text{ K}$)
 Hoe groter die verskil tussen ΔG_1 en ΔG_2 , hoe groter is die afname in segregasie tempo van spesie 2 by ongeveer 950 K. As die verskil in ΔG_1 en ΔG_2 groter is, is die verskil in ewewigs oppervlak konsentrasies ook groter. (Sien vergelykings 3.29 - 3.33)

Die segregasie tempo van spesie 2 neem af met toename in ΔG_1 soos dit sigbaar is in die $700 \text{ K} < T < 950 \text{ K}$ temperatuur gebied.

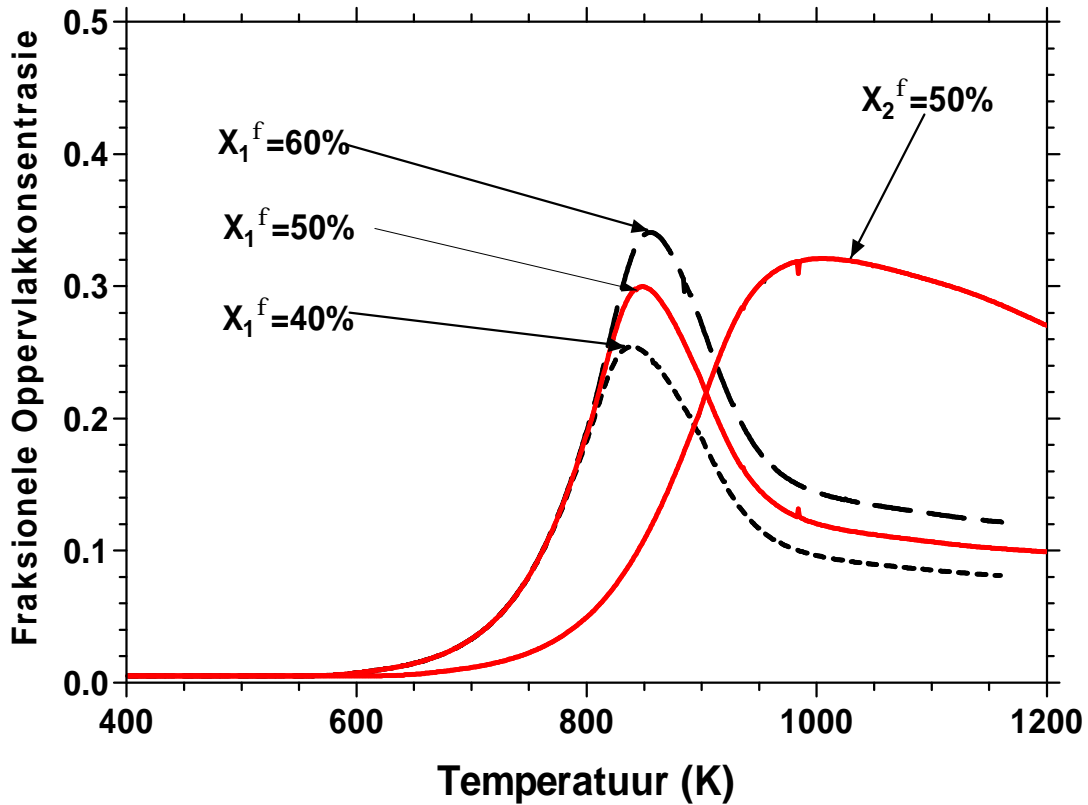
5.2.6 Die segregasie - energie van spesie 2 (ΔG_2)

Figuur 5.7: ΔG_2 is verander om hierdie simulaties te verkry. ΔG word in kJ/mol aangetoon.

Figuur 5.7 toon die verlope as die ΔG_2 waardes verander word.

Tot en met 820K is geen invloed van ΔG_2 op die profiele sigbaar nie. 'n Duidelike verskil is sigbaar in die tempo van segregasie van spesie 2 by verandering van ΔG_2 . Hoe groter die waarde van ΔG_2 hoe groter is die tempo van segregasie van spesie 2. Hiermee saam neem die desegregasie tempo van spesie 1 toe by 'n toename van ΔG_2 . Verder is dit duidelik dat 'n groter ΔG_2 ook 'n groter ewewigs oppervlakkonsentrasie van spesie 2 tot gevolg het. Waar ΔG_2 en ΔG_1 gelyk is, is die ewewigs oppervlakkonsentrasie ook gelyk. Die maksimum oppervlakkonsentrasie van spesie 1 word nie deur die verandering in ΔG_2 beïnvloed nie.

5.2.7 Maksimum toelaatbare oppervlakbedekking van spesie 1 ($X_1^{\phi(maks)}$)



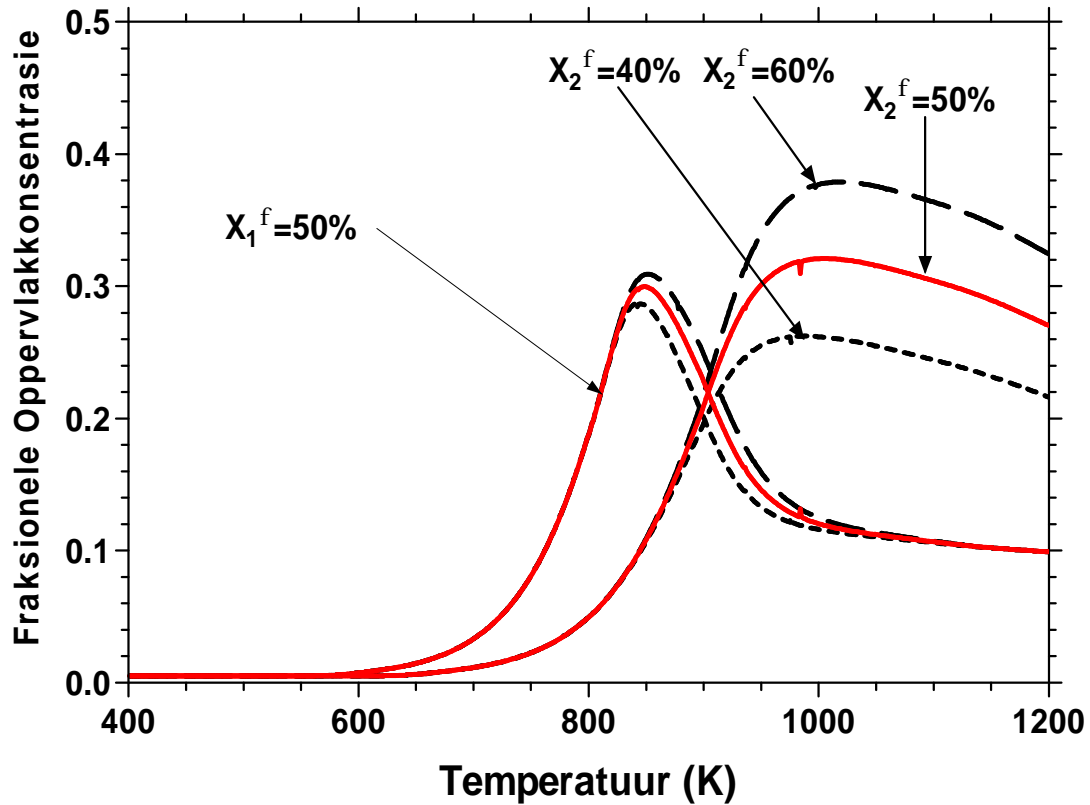
Figuur 5.8: Verandering in die maksimum toelaatbare oppervlakkonsentrasie van spesie 1

Figuur 5.8 toon die verlope as die $X_1^{\phi(maks)}$ (Maksimum toelaatbare oppervlak konsentrasie)waardes verander word.

Uit die figuur is dit duidelik dat die maksimum oppervlakbedekking van spesie 1 toeneem met verhoging in toelaatbare oppervlakkonsentrasie $X_1^{\phi(maks)}$. Daar is egter geen verandering in die gedrag van spesie 2 sigbaar nie.

Die ewewigskonsentrasie van spesie 1 is hoër vir hoër toelaatbare oppervlak bedekkings van spesie 1 sonder invloed op spesie 2.

5.2.8 Maksimum toelaatbare oppervlakbedekking van spesie 2 ($X_2^{\phi(maks)}$)



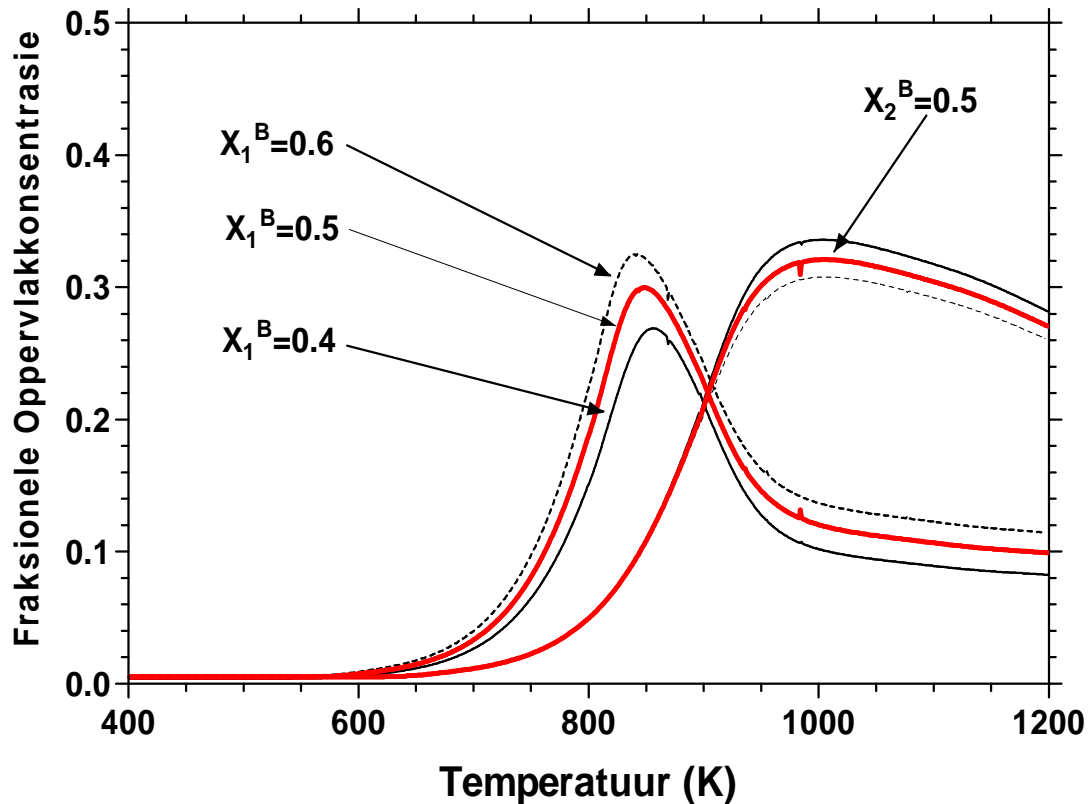
Figuur 5.9: Verandering van maksimum toelaatbare oppervlakkonsentrasie van spesie 2

Figuur 5.9 toon die verlope as die $X_2^{\phi(maks)}$ waardes verander word.

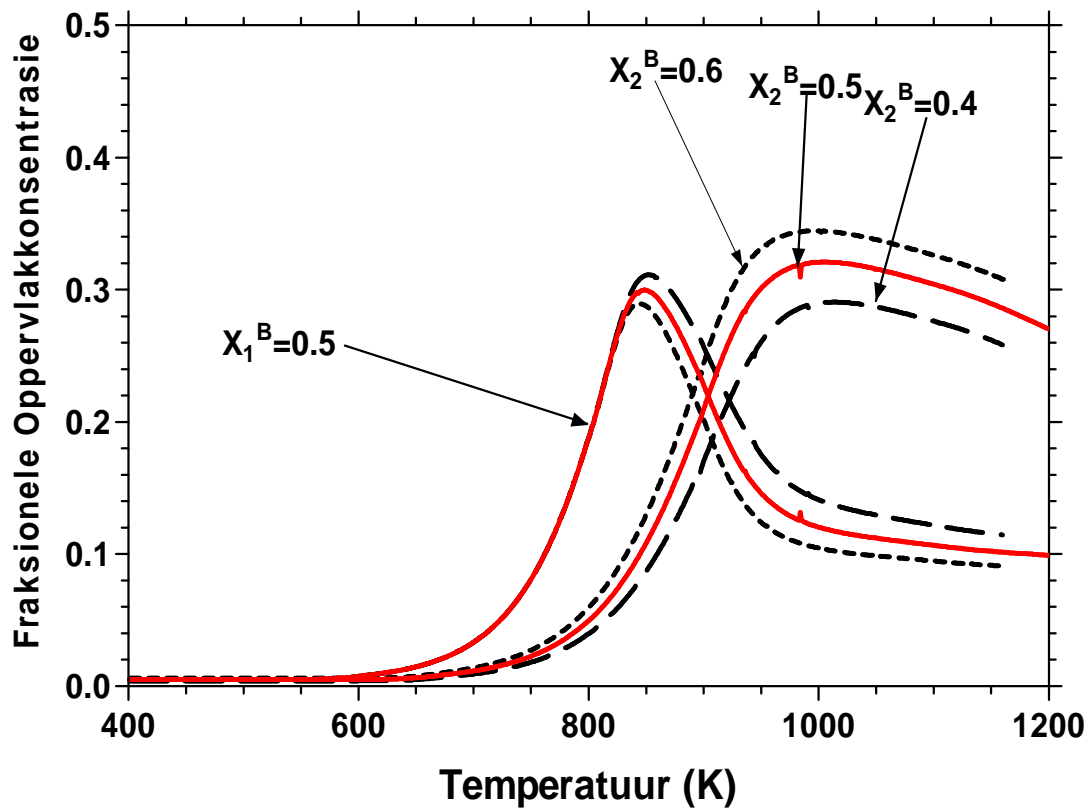
As $X_2^{\phi(maks)}$ vergroot word is 'n geringe verhoging in die maksimum oppervlak bedekking van spesie 1 sigbaar maar die ewewigs oppervlakbedekking van spesie 1 bly dieselfde en word nie deur $X_2^{\phi(maks)}$ bepaal nie.

Vir hoër toegelate oppervlakbedekkings ($X_2^{\phi(maks)}$) word 'n hoër maksimum sowel as ewewigs oppervlak bedekking waargeneem.

Spesie 2 se maksimum oppervlakbedekking skuif na hoër temperature soos $X_2^{\phi(maks)}$ verhoog word.

5.2.9 Bulkkonsentrasie van spesie 1 (X_1^B)Figuur 5.10: Verander Bulkkonsentrasie van spesie 1 (X_1^B)

In figuur 5.10 word die simulatie profiele voorgestel as die bulkkonsentrasie van spesie 1 (X_1^B) verander word en al die ander parameters konstant gehou word. 'n Hoër bulkkonsentrasie van spesie 1 het 'n hoër maksimum oppervlak bedekking tot gevolg. Soos X_1^B verhoog word skuif die maksimum oppervlakbedekking na 'n laer temperatuur. Waar X_1^B hoër is, is die ewewig oppervlakkonsentrasie van spesie 1 hoër en die van spesie 2 laer. Spesie 2 se maksimum oppervlakbedekking neem af soos X_1^B toeneem, maar geen verskuiwing in temperatuur van die maksimum van spesie 2 is sigbaar nie.



Figuur 5.11: Verander bulkkonsentrasie van spesie 2 (X_2^B)

5.2.10 Bulkkonsentrasie van spesie 2 (X_2^B)

Figuur 5.11 toon die verlope as die X_2^B waardes verander word en die ander parameters konstant gehou word.

Vir temperature kleiner as 820 K is geen verandering in die profiel van spesie 1 sigbaar, by verandering in X_2^B nie.

Soos die bulkkonsentrasie X_2^B afneem neem die ewewig oppervlakkonsentrasie van spesie 2 af.

5.3 Opsomming

In die hoofstuk is 'n ondersoek ingestel na die segregasie simulasies vir ternêre sisteme waaruit die volgende saamgevat kan word:

5.3.1 Invloed van D_0 en E op segregasieprofiële

Eerstens is die verandering van die diffusie parameters D_0 en E ondersoek. 'n Afname in D_0 veroorsaak 'n verskuiwing van die segregasie profiel na hoër temperature. Met kleiner D_0 waardes is die segregasie tempo van die spesie merkbaar kleiner. Ba-
halwe waar $D_0 = 0$, bepaal D_0 nie of 'n spesie sal segregeer al dan nie. Soos D_0 afneem verskuif die temperatuur waar ewewig bereik word na hoër temperature. Die sisteme is baie meer sensitief vir veranderings in die aktiveringsenergie (E) as wat die geval is vir veranderings in die pre-eksponensiele faktor (D_0). Uit figure 5.4 en 5.5 is dit duidelik dat die maksimum oppervlakbedekking afneem met toename in die aktiveringsenergie (E). Verder is dit duidelik dat die profiel na hoër temperature verskuif met 'n verhoging in die aktiveringsenergie. E het ook geen invloed op die ewewigskonsentrasies nie.

Die D_0 en E waarde is dus verantwoordelik vir 'n verandering in die tempo van segregasie asook 'n verskuiwing van die temperatuur waar die kinetika van die segregasie profiel meetbaar is.

5.3.2 Invloed van ΔG op profiële

Die invloed van die segregasie energieë ΔG is ook ondersoek. Uit figuur 5.6 en 5.7 is dit duidelik dat ΔG geen invloed het op die aanvanklike kinetika die segregasie nie. ΔG het wel 'n drastiese invloed op die ewewigsoppervlakkonsentrasie. Die spesie met die hoogste ΔG waarde het ook die hoogste ewewigsoppervlakkonsentrasie. 'n Groter verskil in maksimum oppervlakbedekking word geassosieer met 'n groter verskil tussen die ΔG waardes van die spesies. As ΔG groter is kan 'n verhoogde

segregasie tempo van die betrokke spesie verwag word, soos sigbaar in figuur 5.7.

5.3.3 Die invloed van $X^{\phi(maks)}$ op profiele

$X^{\phi(maks)}$ is die beperking wat daar op die maksimum toelaatbare oppervlakkonsentrasie geplaas word en dit maak dus voorsiening vir moontlike beperkings in die oppervlakposisies op die oppervlak.

5.3.4 Die invloed van X^B op profiele

Laastens kan die verandering in bulkkonsentrasie in figure 5.10 en 5.11 waargeneem word. Vir laer X^B waardes bereik die spesie 'n laer maksimum oppervlakbedekking. Dit is verder duidelik dat die bulkkonsentrasie van die betrokke spesie nie die tweede spesie se segregasie tempo by laer temperature beïnvloed nie. Vir hoër X^B waardes verskuif die segregasie profiel na laer temperature. 'n Hoër ewewigskonsentrasie van die betrokke spesie word geassosieer met 'n hoër X^B waarde. Dit het weer 'n laer ewewigskonsentrasie van die ander spesie tot gevolg.

5.3.5 Samevatting - Invloed van segregasie parameters.

Die invloed van die segregasieparameters op die segregasie profiel word saamgevat in tabel 5.2. Dit is nuttig wanneer aanvanklike segregasie parameters vir simulاسie gekies word. Hieruit kan 'n orde skatting van die segregasie parameters gemaak word indien die oppervlakkonsentrasie van die spesie bekend is.

	Oppervlakkonsentrasie	Vereistes van segregasieparameters
Geval 1	$X_1^\phi > X_2^\phi$ (Kinetika)	$D_1 > D_2$
	$X_1^\phi > X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 < \Delta G_2$
	$X_1^\phi < X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 > \Delta G_2$
	$X_1^\phi = X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 = \Delta G_2$
Geval 2	$X_1^\phi < X_2^\phi$ (Kinetika)	$D_1 < D_2$
	$X_1^\phi > X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 < \Delta G_2$
	$X_1^\phi < X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 > \Delta G_2$
	$X_1^\phi = X_2^\phi$ (Ewewig)	$\Delta G_1 = \Delta G_2$

Tabel 5.2: In die tabel word 'n opsomming van die invloed wat verskillende parameters op die segregasieprofiel het gegee.

Hoofstuk 6

Algemene gevolgtrekking

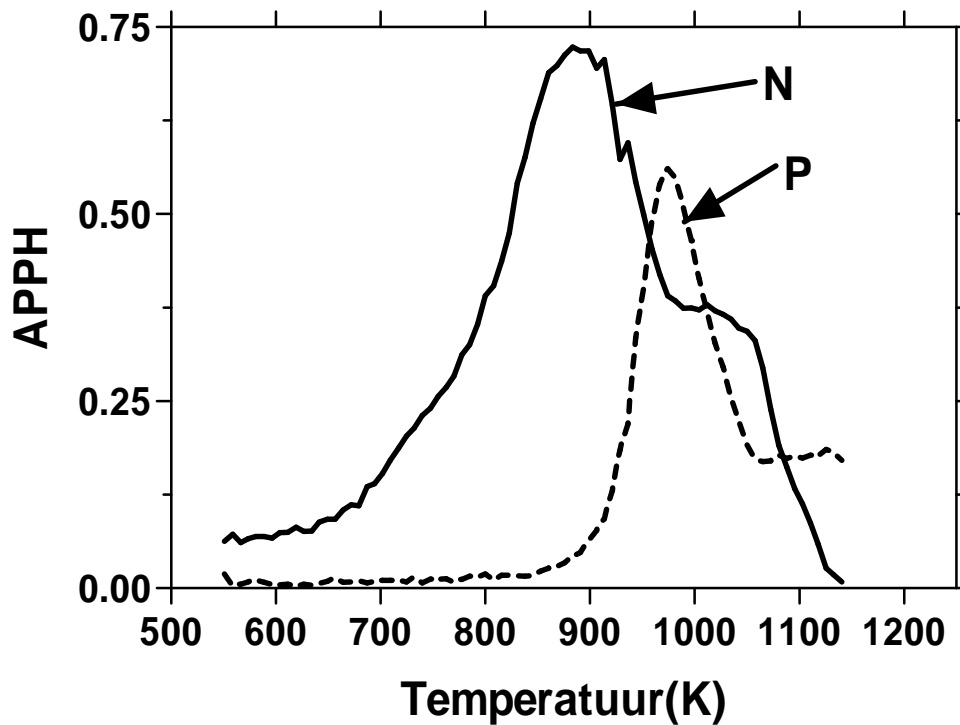
6.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word die eksperimentele metings kwalitatief bespreek sodat die segregerende spesies se gedrag deur die segregasie parameters beskryf kan word. Alhoewel daar nie gepoog word om absolute waardes te koppel aan die segregasie parameters nie, kan die segregasie parameters van die spesies in volgorde van grootte gerangskik word. Die absolute waardes vir die segregasie parameters is moeilik verkrygbaar om verskeie redes. Eerstens is die kwantifisering van 'n nie-homogene multikomponent sisteem met behulp van AES baie gekompliseerd. Tweedens het die aantal gekoppelde differensiaal vergelykings 'n direkte invloed op die berekenings tyd. Hierdie berekeningstyd word deur die aantal segregerende spesies bepaal. Byvoorbeeld: Om van 'n binêre sisteem na 'n kwaternêre sisteem oor te skakel impliseer 'n faktor 3 vermeerdering in die aantal differensiaal vergelykings en ten minste 'n faktor 9 toename in die berekeningstyd.

Die sisteme word onderverdeel in 'n aantal "ternêre sisteme" en die verlope word dan onder andere aan die hand van tabel 5.2 bespreek. Dit is dus 'n toepassing van hoofstuk 6, op eksperimentele resultate wat tydens die ondersoek versamel is. Slegs monster 32P se gedrag word bespreek en dit word as verteenwoordigend van al die monsters beskou. In die bespreking van die profiele is aanvaar dat veranderings

slegs as gevolg van segregasie plaasvind en nie as gevolg van adsorpsie, desorpsie, kontaminasie ens. nie.

6.2 Lineêreverhitting

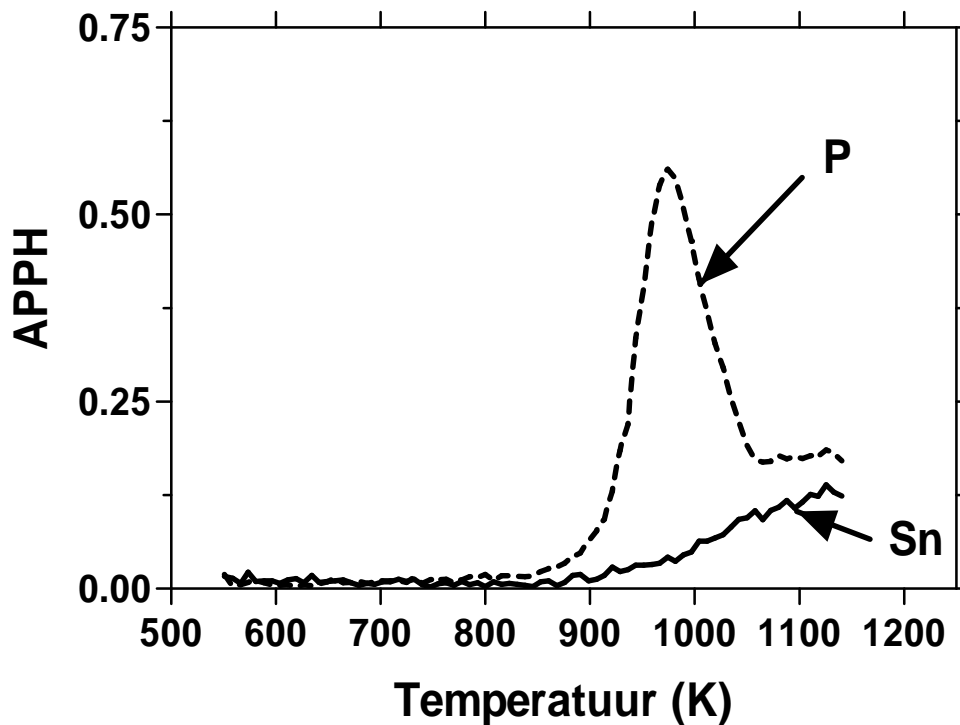


Figuur 6.1: N en P profiele van monster 32P

In verwysing na tabel 5.2 en figuur 6.1 kan gesien word dat die toename in konsentrasie van N by 'n baie laer temperatuur as die van P voorkom. Dit beteken dat $D_N > D_P$ wat sigbaar is uit die kinetika gedeelte van die profiel by laer temperature. D is 'n kombinasie van E en D_0 ($D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}$). Omdat die P en N atome byna ewe groot is en aangeneem word dat tussenruimtelike diffusie plaasvind, beteken dit dat die D_0 waardes dieselfde orde grootte het. Daarom kan geargumenteer word dat $E_N < E_P$ in dié geval. Dit is dus grootendeels as gevolg van die aktiverings energie (E) dat $D_N > D_P$, aangesien D_0 vir beide elemente ongeveer dieselfde is.

Uit die ewewigskonsentrasies (kyk oppervlakbedekking by 1150 K in figuur 6.1) van N en P is dit duidelik dat $\Delta G_N > \Delta G_P$ is. As die sensitiwiteits faktore vir AES

profiel (0.9 vir N en 2.3 vir P) in ag geneem word is die argument steeds geldig.

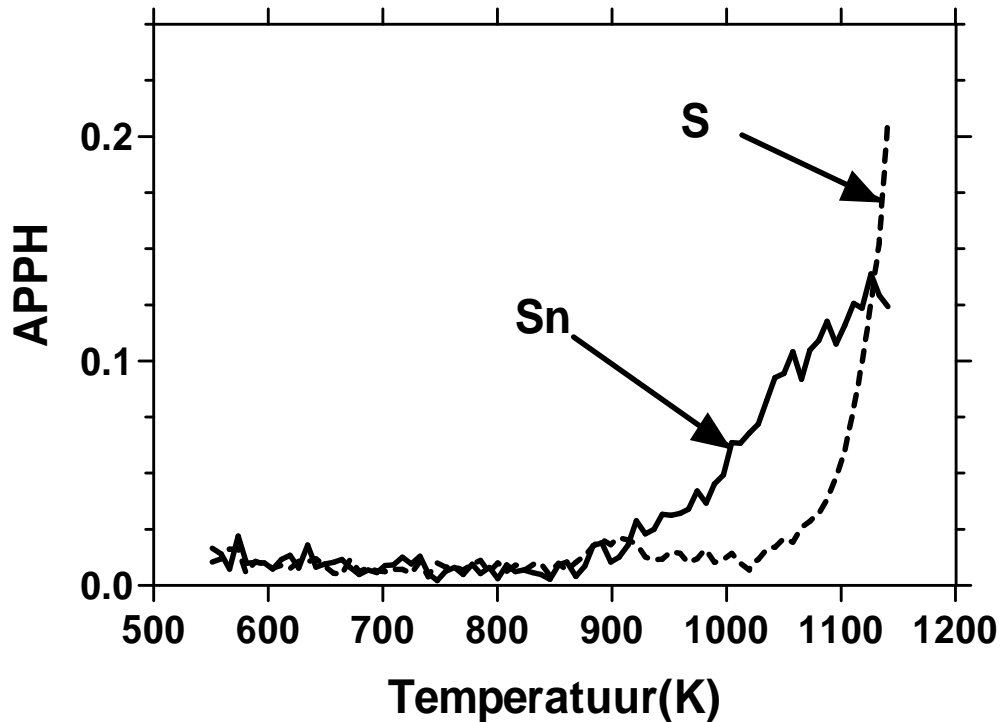


Figuur 6.2: P en Sn profiele van monster 32P

Uit figuur 6.2, wat die segregasie profiele van P en Sn is, is dit duidelik dat $D_P > D_{Sn}$ vir die eerste deel van die kinetika van die meting. Die atoom grootte van Sn is in dieselfde orde grootte as die Fe-matriks, daarom kan verwag word dat substitusionele Sn-segregasie sal plaasvind. Dit word dus aanvaar dat die D waardes grootliks deur die verskil in E waardes bepaal word.

Dit is bekend dat $E_{Tussenruimtelik} = \Delta h_m$ en $E_{Substitusie} = \Delta h_m + \Delta h_v$, met h_m die mobiliteitsentalpie en h_v die leemte vormingsentalpie. Hieruit is $E_P < E_{Sn}$ wat tot gevolg het dat $D_P > D_{Sn}$ omdat $D = D_0 e^{\frac{-E}{kT}}$.

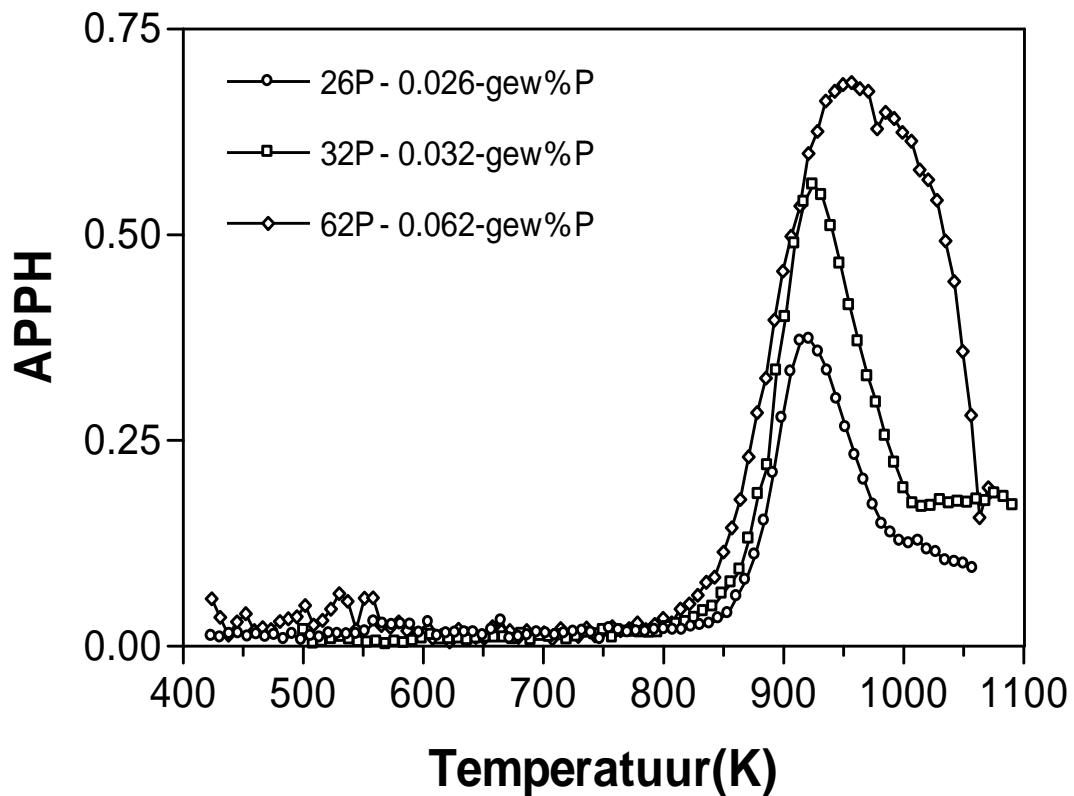
Uit die verloop van die profiel, waar ewewigskonsentrasies genader word, blyk dit dat $\Delta G_P < \Delta G_{Sn}$. Die AES sensitiwiteits faktore vir Sn en P is 2.4 en 2.3 onderskeidelik. Omdat dit byna ewe groot is sal die argument dat $\Delta G_P \leq \Delta G_{Sn}$ steeds geld.



Figuur 6.3: Sn en S profiele van monster 32P

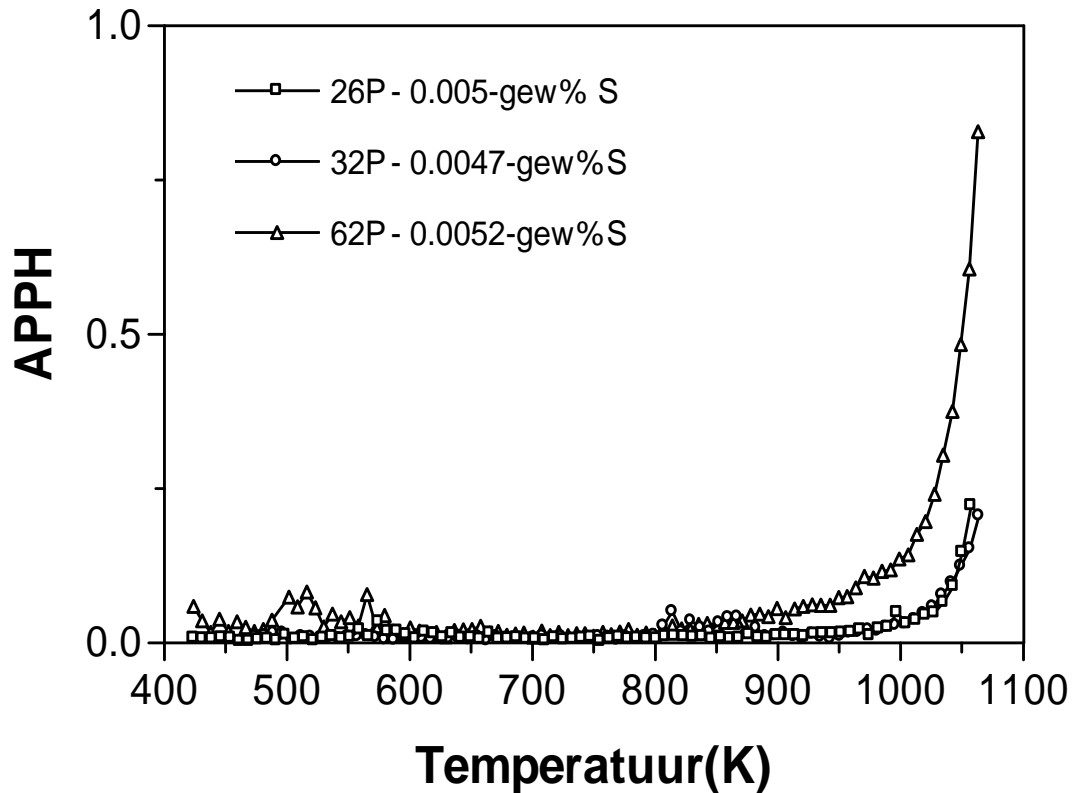
Figuur 6.3 toon die segregasie metings van monster 32P waar Sn en S uitgesonder is. Uit die verloop van die profiele is dit duidelik dat die oppervlakkonsentrasie van Sn groter as dié van S is gedurende die kinetika gedeelte van die meting. Daarom kan gesê word dat $D_{Sn} > D_S$ tydens die kinetika gedeelte van die meting. Die Sn atoom grootte is in dieselfde orde as die van die Fe-matriks, daarom word substitusionele diffusie verwag ($E_{Substitusie} = \Delta h_m + \Delta h_v$). Maar die S atome is kleiner as die Fe - matriks atome, dus word tussenruimtelike S - diffusie verwag $E_{Tussenruimtelik} = \Delta h_m$. Hieruit kan geargumenteer word dat $E_{Sn} < E_S$ en volg dan dat $D_{Sn} > D_S$. Wanneer ewewig genader word is die teenoorgestelde waar vir die oppervlakkonsentrasie ($X_{Sn} < X_S$). Uit tabel 5.2 blyk dan dat $\Delta G_{Sn} > \Delta G_S$. Met AES sensitiviteitsfaktore (Sn(2.4) en S(3.8)) in ag genome is dit steeds waar dat $\Delta G_{Sn} > \Delta G_S$.

As die P en S uitgesonder word en na die verband tussen die bulkkonsentrasies en die oppervlakkonsentrasies gekyk word kan 'n aantal gevolgtrekkings in verband met die segregasie parameters gemaak word. Uit figure 6.4 en 5.10 is dit duidelik



Figuur 6.4: Verloop van P vir al drie monsters

dat die simulatie en eksperimentele metings ooreenstem. As die bulkkonsentrasie groter is, is die ewewigskonsentrasie sowel as die maksimum oppervlakkonsentrasie, groter. Dit geld vir monster 32P en 26P maar nie vir 62P nie aangesien die profiel steeds daal by die temperature waar die ander twee monsters na ewewig neig. Dit is moontlik die invloed van interaksies tussen verskillende spesies. Die temperatuur waarteen merkbare veranderinge in segregasie opgemerk word verskuif na laer temperature met 'n toename in X_B waardes. Verder is dit duidelik dat die maksimum oppervlakkonsentrasie toeneem met 'n toename in die bulkkonsentrasie.

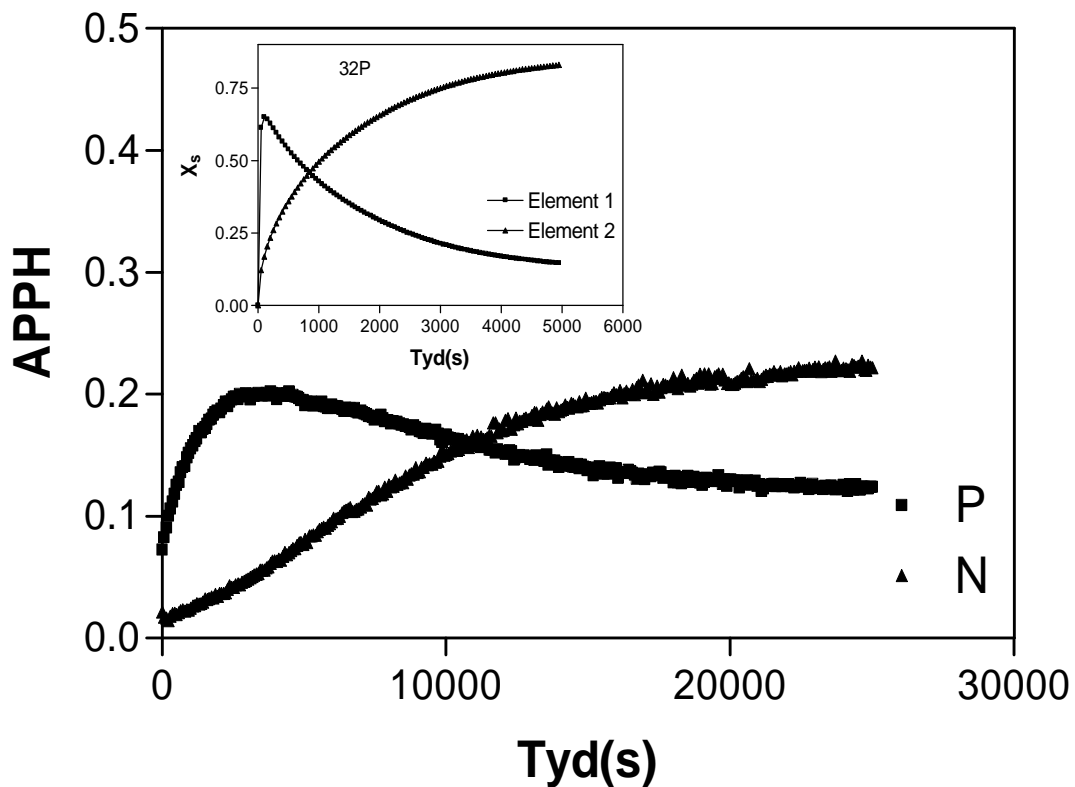


Figuur 6.5: Verloop van S vir al drie monsters tydens lineêre verhitting

Die toename in segregasie van S in die monster met die hoogste bulkkonsentrasie (62P) vind by laer temperature plaas as dié van die ander monsters. Dit is moontlik die gevolg van die interaksie parameters wat 'n rol speel. Verder wil dit voorkom of N 'n positiewe interaksie met S het. 'n Laer N oppervlakbedekking lei tot 'n hoër S oppervlakbedekking. Uit die samestelling van die verskeie monsters bleik dit dat die N inhoud van 26P en 32P byna dieselfde is, maar dié van 62P heelwat kleiner is. Dit het weer 'n hoër S bedekking by hoër temperature tot gevolg.

6.3 Konstante temperatuur verhitting as kontrole

Hier word ondersoek ingestel na die merkbare ooreenkomste as verteenwoordigende parameters vir die konstante temperatuur simulaties gekies is. Die gesimuleerde profiele stem redelik goed ooreen met die eksperimentele data en kan dus gebruik word in die kwalitatiewe bespreking van die eksperimentele gedrag.



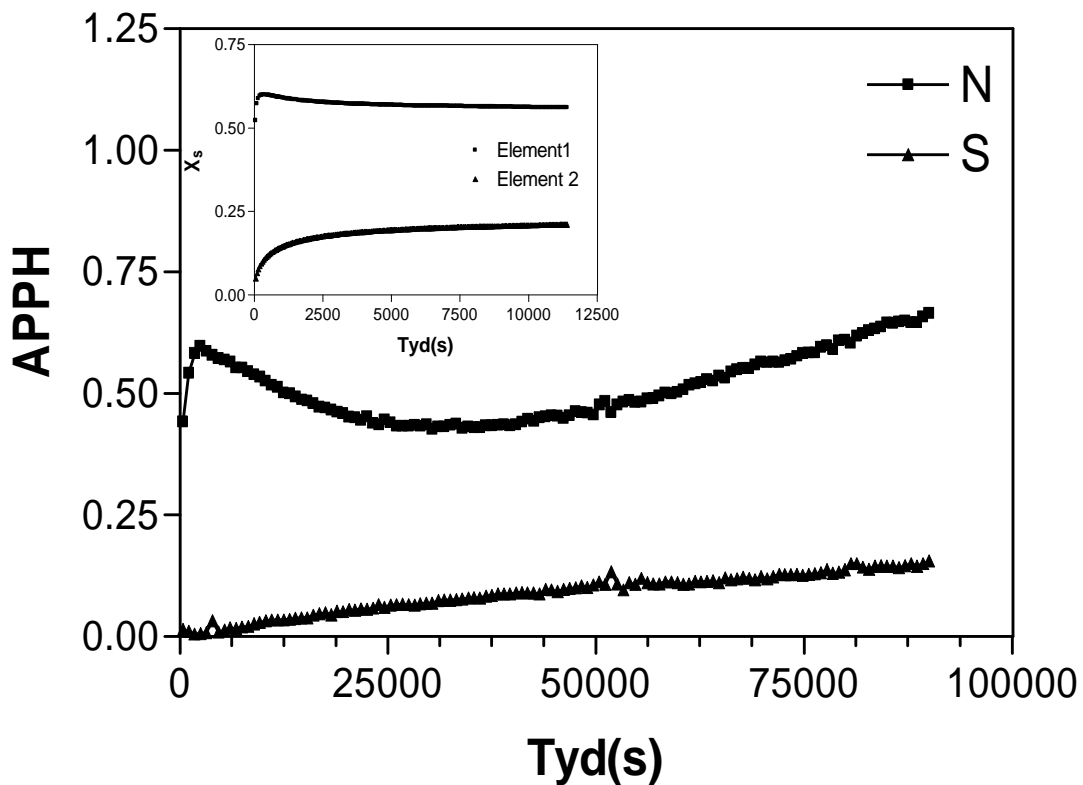
Figuur 6.6: Segregasie simulatie en metings vir monster 32P

	Spesie 1	Spesie 2
D_0	$1.5 \times 10^{-4} m^2 s^{-1}$	$1.5 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$
E	165 kJ/mol	175 kJ/mol
ΔG	-40 kJ/mol	-60 kJ/mol
X^B	0.255 %	0.26 %

Tabel 6.1: Simulasie parameters

Soos in figuur 6.6 sigbaar is, vergelyk die verlope van die twee gesimuleerde elemente redelik goed met die van N en P in monster 32P. Dit stem ook ooreen met die samestellings van die betrokke monsters. Die bulkkonsentrasies wat gebruik is in die berekening is, $X_1 = 0.255\text{-at\%}$ en $X_2 = 0.32\text{-at\%}$. Die ware konsentrasies in 32P is N(0.0267%), P(0.032%). As monster 32P by 773K (figuur 6.6) ondersoek word kom dit voor asof die verloop van P en N baie na die van die simulاسie is.

Daar kan nie verwag word dat die tye ooreenstem nie aangesien die konsentrasies tien maal hoër is in die simulاسie as in die werklikheid. Uit die simulاسie is dit duidelik dat die aktiverings energie van N laer is as die van P en dat $D_{0,1} > D_{0,2}$. Hieruit volg dat $D_1 > D_2$. As gevolg van die ooreenkomste tussen die eksperimentele en gesimuleerde gedrag kan gesê word dat $D_N > D_P$. Verder is $\Delta G_1 > \Delta G_2$ wat impliseer dat $\Delta G_N > \Delta G_P$. Geen interaksie parameters is in ag geneem tydens die simulاسie nie.



Figuur 6.7: Teoretiese simulاسie en gemete waardes vir 26P by 773K

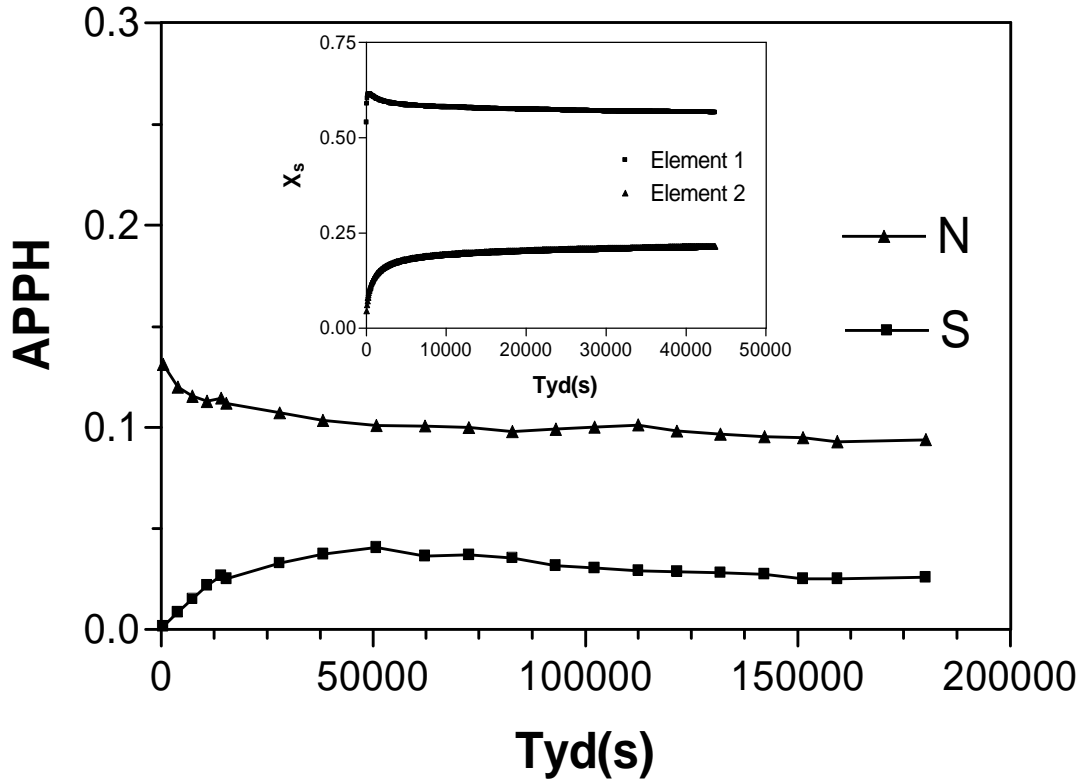
In die segregasie simulاسie van Figuur 6.7 is die segregasie parameters soos in tabel

	Spesie 1	Spesie 2
D_0	$1.5 \times 10^{-4} m^2 s^{-1}$	$1.5 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$
E	$165 kJ/mol$	$165 kJ/mol$
ΔG	$-40 kJ/mol$	$-45 kJ/mol$
X^B	0.255%	0.05%

Tabel 6.2: Tipiese parameter waardes

6.2 gekies.

Die ware bulkkonsentrasie is N (0.0187 gew%), S(0.005 gew%) teenoor die $X_1 = 0.187$ -gew% en $X_2 = 0.05$ -gew% wat gebruik is in die berkening. Die simulatie konsentrasies is weereens tien keer hoër as die werklike konsentrasies om die tendense waar te neem maar nie die ware tye nie aangesien die eksperimente baie lang tye geduur het. Algemene afleidings wat uit die profiele gemaak kan word is dat $D_N > D_S$ aangesien $D_1 > D_2$ (want $E_1 = E_2$ en $D_1 > D_2$) is. Verder is $\Delta G_1 < \Delta G_2$ wat impliseer dat $\Delta G_N < \Delta G_S$.



Figuur 6.8: Teoretiese simulatie en gemete waardes van 62P

Uit figuur 6.8 is dit duidelik dat die verloop goed ooreenstem met die van P en S vir monster 62P. Die konsentrasie vir die betrokke monster is P(0.062 gew%) en S(0.0052 gew%). As die gesimuleerde profiele gebruik word om die eksperimentele resultate te verklaar volg dat $\Delta G_N < \Delta G_S$ en $D_N > D_S$.

Uit die bevindings kan die segregasie parameters in volgorde van grootte gerangskik word (Sien tabel 6.3).

26P	32P	62P
$D_N > D_P > D_{S_n} > D_S$	$D_N > D_P > D_{S_n} > D_S$	$D_N > D_P > D_{S_n} \simeq D_S$
$\Delta G_N > \Delta G_P > \Delta G_{S_n} > \Delta G_S$	$\Delta G_N > \Delta G_P > \Delta G_{S_n} > \Delta G_S$	$\Delta G_{S_n} > \Delta G_P > \Delta G_N > \Delta G_S$
$X_P^B > X_N^B > X_S^B$	$X_S^B > X_P^B > X_N^B$	$X_P^B > X_S^B > X_N^B$

Tabel 6.3: Rangskikking van simulatie parameters

6.4 Finale Gevolgtrekking

Uit die bevindings van die studie en tabel 6.3 is dit duidelik dat die bulkkonsentrasie 'n spesie nie alleen verantwoordelik is vir segregasie nie maar dat dit eerder die minimering van die kristalenergie is wat segregasie dryf. Die doelwitte wat daar gestel is, is bereik deurdat dit duidelik geword het dat 'n hoër P konsentrasie in die bulk wel bydra tot hoër P oppervlakbedekking. Alhoewel oppervlak segregasie ondersoek is word algemeen aanvaar dat die konsentrasie as gevolg van korrelgrenssegregasie hoër is as dié van oppervlaksegregasie. Hierdie resultaat impliseer hoër P konsentrasies in die korrelgrense, wat weer 'n hoër waarskynlikheid van verbrossing het. Dit is ook duidelik dat die ander onsuierhede (S, Sn, N, ens.) 'n onderlinge invloed op mekaar en ook op P het.

6.5 In Praktyk

Gestel 'n 3CR12 produk faal by hoë temperatuur toepassings as gevolg van P segregasie in die korrelgrense. Uit die voorafgaande gevolgtrekkings bestaan 'n aantal moontlike oplossings vir die probleem:

1. Moenie vir lang periodes by temperature hoër as 723K (450°C) gebruik nie. As die produk slegs kort tye in gebruik is kan by temperature van tot 873K (600°C) gewerk word.
2. Verlaag die P konsentrasie in die bulk sodat P segregasie verminder word. Dit sal egter koste implikasies tot gevolg hê.
3. Die Sn bulkkonsentrasie kan verhoog word aangesien dit P segregasie inhibeer. Die verhoogde Sn konsentrasie kan van 'n lae waarde wees sodat die meganiese eienskappe nie beïnvloed word nie.
4. As die gewenste verrigting nog nie verkry is nie kan die bulkkonsentrasie van S verhoog word om die Sn segregasie te stuit.

Die ekonomiese voordele, om onsuierhede by te voeg in plaas van die staal te suiwer van ongewenste elemente, is vanselfsprekend. Die voorgestelde veranderinge behoort die produk se verrigting in 'n hoë temperatuur omgewing te verbeter.

Voortspruitende studies uit hierdie ondersoek sluit in:

1. Die verbetering van die simulasiemodel in terme van berekeningstyd.
 2. Die berekening van werklike numeriese waardes vir die segregasie parameters.
 3. Uitbreiding van rekenaarmodel na hoër as ternêre komponent sisteem.
 4. Die uitbreiding van reeds bestaande databasis van simulatie profiele.
-

Bibliografie

- [1] D.P. Rowlands, Stainless Steel Information series no. 7 (1994)
- [2] W.R. Graham, A.C. Yen, Met. Trans. 9A (1978),1461-1465
- [3] E.C. Vljoen, Phd proefskrif, Universiteit van die Oranje Vrystaat, Bloemfontein (1995)
- [4] D. McLean, Grain boundaries in metals, Oxford, 1957
- [5] F.F. Abraham, Phys. Rev. letter, 46, (1981), 567
- [6] J.R. Chelikowsky, Surface Science, 139, (1984), L197
- [7] H. Erhart en H.J. Grabke, Scripta Metallurgica, 15, (1981), 531
- [8] M. Schmid, W. Hofer en P. Varga, Physical Review B Vol. 51 no. 16, (1995), 10937
- [9] H.E.Chuang, Z.Szklarska-Smialowska, R.W.Staehle, Scripta Met.,Vol. 13 (1979) 753
- [10] M.Mackenbrock and H.J.Grabke, Materials Tech.62 no.8, (1991), 371
- [11] H.Hansel and H.J.Grabke, Scripta Metallurgica 20, (1986), 1641
- [12] R.Moller, S.S.Brenner and H.J.Grabke, Scripta Metallurgica 20, (1986), 587
- [13] J. Yu,C.J. McMahon Met.Trans., Vol 11A, (1980), 277
- [14] C.J. McMahon and L. Marchut, J.Vac.Sci.Technol, 15(2), (1978), 450
- [15] M. Militzer, Yu.N. Ivashchenko, A.V. Kranikov, P. Lejcek, J. Wieting and S. Firstov, Surface Science, Vol 261, (1992), 267

- [16] C.Lea and M.P.Seah, *Phil.Magazine* , 35, 1, (1977), 213
- [17] J. du Plessis, *Solid State Phenom.* (1990)
- [18] S. Hoffman en J. Erlewein, *Surf. Sci.*, 77, (1978), 591
- [19] C.J. McMahon (Jr)and L. Marchut, *J.Vac.Sci.Technol.*, 15, (1978), 450
- [20] C.H.P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, (1983)
- [21] Donald R. Askeland, *The science and engineering of materials*, 3rd edition, (1994)
- [22] M.P. Seah, *J. Vac. Sci.*, 17, (1980), 16
- [23] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, (Claredon 1975)
- [24] P. Weigand, W. Hofer and P. Varga, *Surf. Sci.*, 287/288, (1993), 350
- [25] J. du Plessis, *Diffusion and Defect Data B*, 10, (1990)
- [26] J. du Plessis and E. Taglaur, *Surf. Sci.*, 260, (1992), 355
- [27] E.C. Viljoen and J. du Plessis, *Surface and Interface Analysis*, 23, (1995), 110
- [28] E.C. Viljoen and J. du Plessis, *Surface and Interface Analysis*, 22, (1994), 598
- [29] J. du Plessis, E.C. Viljoen, *Surf. Sci.*, 59, (1992), 171
- [30] E.C.Viljoen, J. du Plessis, H.C.Swart and G.N.van Wyk, *Surf. Sci.*, 342, (1995),4
- [31] M.M.Eisl and H.Störi, *Surf Sci.*, 328, (1995), 135
- [32] J.Du Plessis, *MSc. verhandeling*, (1981), 42
- [33] J.J. Terblans, *Phd proefskrif*, Universiteit van die Oranje Vrystaat, Bloemfontein, (2001)