



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA



**WYDZIAŁ
BUDOWY MASZYN
I LOTNICTWA**
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

Mgr inż. Daria Serafin

Rozprawa doktorska

**Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na
kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów
jedno- i dwuskładnikowych**

Promotor: prof. dr hab. Bartłomiej Wierzba

Promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech Nowak

Rzeszów 2021

Rozprawa doktorska w większości przypadków ma tylko jednego autora. Z uwagi jednak na fakt, że sformułowanie problematyki pracy, przeprowadzenie odpowiednich badań, zebranie ich w całość, a następnie podsumowanie uzyskanych wyników i weryfikacja założeń to proces realizowany latami, to efekt końcowy okupiony jest wysiłkiem wielu osób, którym chciałabym w tym miejscu bardzo serdecznie podziękować za ich pomoc i wsparcie.

Dziękuję przede wszystkim promotorom – promotorowi głównemu, prof. dr. hab. Bartłomiejowi Wierzbie oraz promotorowi pomocniczemu, dr. inż. Wojciechowi Nowakowi. W pierwszej kolejności dziękuję za możliwość pracy w projekcie naukowym POLONEZ, w ramach którego powstała zdecydowana większość badań przedstawionych w niniejszej pracy. Dziękuję za instrukcje dotyczące obsługi sprzętu laboratoryjnego, przekazywanie uwag merytorycznych i formalnych związanych z pisaniem publikacji i tekstów naukowych oraz odpowiadanie na wszelkie pytania i wątpliwości dotyczące szeroko pojętej inżynierii materiałowej. Dziękuję również za wielokrotne recenzowanie tej pracy, dzięki czemu jej wartość merytoryczna nieustannie wzrastała.

Dziękuję swoim Rodzicom, za rozbudzenie we mnie już we wczesnym dzieciństwie pasji do książek, nauki i czytania. Dziękuję za wsparcie, wyrozumiałość i cierpliwość w wysłuchiwaniu moich monologów o trudnościach i problemach. Dziękuję Siostram – za pomoc w nabraniu dystansu i odreagowaniu, gdy zbyt mocno angażowałam się w sprawy tylko i wyłącznie naukowe.

Dziękuję przyjaciołom, bez których nie byłoby mnie w tym miejscu, w którym jestem i bez których nie byłabym człowiekiem, którym jestem. Dziękuję wspaniałym nauczycielom, których poznałam na różnych etapach edukacji, dzięki którym mój start w działalność naukową był łatwiejszy. Dziękuję niesamowicie inspirującym ludziom, którzy otworzyli przede mną świat wolontariatu i pokazali mi przez to, że nie samą nauką żyje człowiek. Dziękuję również wszystkim bliskim mi ludziom – rodzinie, przyjaciołom i znajomym, którzy mobilizowali mnie do działania, trzymali za mnie kciuki i kibicowali mi nie tylko podczas pisania niniejszej pracy – ale również na długo przed rozpoczęciem studiów doktoranckich. Dziękuję!

Spis treści:

1. WPROWADZENIE	5
2. STUDIUM LITERATURY	8
2.1. Teoria utleniania metali	8
2.1.1. Kinetyka utleniania	10
2.1.2. Mechanizmy dyfuzji w ciele stałym	16
2.2. Charakterystyka procesu utleniania wysokotemperaturowego	18
2.2.1. Skład chemiczny	18
2.2.2. Temperatura.....	23
2.2.3. Utleniacz	26
2.2.4. Czas utleniania – zarodkowanie i rozrost nowej fazy	28
2.2.5. Stan metalu i jego powierzchni przed procesem utleniania	31
3. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY	37
4. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY	44
5. BADANIA WŁASNE	46
5.1. Dobór materiałów i sposobów ich przygotowania	46
5.2. Pomiar i analiza chropowatości powierzchni.....	48
5.2.1. Profilometr kontaktowy	48
5.2.2. Analiza fraktalna	49
5.3. Analiza składu chemicznego i mikrostruktury powierzchni przed utlenianiem	52
5.4. Utlenianie izotermiczne.....	53
5.5. Analiza próbek po utlenianiu izotermicznym	53
6. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH.....	55
6.1. Pierwiastki metaliczne	55
6.1.1. Charakterystyka powierzchni próbek przed utlenianiem	56
6.1.2. Wyniki izotermicznego utleniania żelaza	59
6.1.3. Wyniki izotermicznego utleniania miedzi.....	64
6.1.4. Wyniki izotermicznego utleniania niklu.....	68
6.2. Stopy metaliczne	72
6.2.1. Charakterystyka powierzchni próbek przed utlenianiem	72
6.2.2. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni ₃₀ -Cu ₇₀	76
6.2.3. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni ₄₈ -Fe ₅₂	80
6.2.4. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni ₈₀ -Fe ₂₀	87

6.2.5. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni80-Cr20.....	91
7. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ, DYSKUSJA I PODSUMOWANIE	97
7.1. Analiza chropowatości powierzchni.....	97
7.2. Analiza wyników utleniania pierwiastków metalicznych.....	99
7.3. Analiza wyników utleniania stopów dwuskładnikowych	104
8. WNIOSKI.....	116
9. LITERATURA	119
STRESZCZENIE	129
SUMMARY.....	130

1. WPROWADZENIE

Korozją nazywa się powszechnie proces obniżania właściwości materiału (np. jego wytrzymałości) następujący na skutek interakcji tego materiału z otaczającym środowiskiem w wyniku zachodzącej reakcji utleniania [1]. Korozja gazowa metali – występująca wtedy, gdy otaczającym metal środowiskiem jest faza gazowa – jest procesem zachodzącym naturalnie w wysokiej temperaturze, kiedy w otoczeniu gazów bardziej stabilne termodynamicznie są tlenki metali niż czyste metale. W zależności od składu chemicznego gazów oraz od warunków reakcji, mogą się jednak tworzyć nie tylko tlenki, ale także siarczki, węgliki, azotki, itp., lub mieszaniny wymienionych produktów reakcji [2].

Straty korozyjne są trudne do oszacowania, ponieważ wiążą się nie tylko z wymianą uszkodzonego na skutek utleniania elementu – mogą one także dotyczyć strat poniesionych na skutek zatrzymania procesu produkcyjnego z powodu awarii sprzętu lub konieczności ponownego zaprojektowania części w celu zwiększenia jej odporności na korozję. W przypadku konstrukcji metalowych niebagatelne znaczenie ma również ryzyko katastrofy, które może narazić ludzi na utratę zdrowia lub życia, stąd ponosi się olbrzymie koszty, aby do takich sytuacji nie dopuścić. O ile w niskiej temperaturze w atmosferze powietrza szybkość reakcji utleniania jest zazwyczaj zbyt niska, aby spowodować znaczne straty materiałowe, to wraz z podwyższeniem temperatury szybkość zachodzenia reakcji wzrasta. Z tego powodu utlenianie zachodzące w wysokiej temperaturze stanowi znaczny problem natury technologicznej [2].

Reakcji wysokotemperaturowego utleniania materiału nie da się całkowicie zablokować. W celu ochrony materiału i zmniejszenia strat korozyjnych stosuje się jednak modyfikacje składu chemicznego materiału podłoża (np. dodatek Cr lub Al) lub izoluje się materiał podłoża od środowiska utleniającego poprzez wytwarzanie powłok (np. natryskiwanie cieplne) lub warstw ochronnych (procesy dyfuzyjne, np. aluminiowanie) [3].

Aby zastosowany sposób ochrony spełniał swoją funkcję, istotne znaczenie ma umiejętność przewidzenia, jakie produkty reakcji zostaną utworzone w wyniku wysokotemperaturowego utleniania, czy utworzone produkty reakcji będą tworzyły zewnętrzną powłokę, czy będą występowały w postaci wydzielen wewnątrznych, jak szybko będą narastały i jak bardzo będą stabilne [4]. Wszystkie wymienione cechy są z pewnością funkcją składu chemicznego i stanu materiału podłoża, temperatury oraz warunków eksploatacji. Niejednokrotnie brakuje jednak danych termodynamicznych i kinetycznych pozwalających na prognozowanie zachowania materiału w konkretnych warunkach. W związku z tym konieczne jest prowadzenie dalszych badań doświadczalnych – a w szczególności badań podstawowych, których wyniki mogą dostarczyć nowych informacji ułatwiających w sposób ilościowy i jakościowy opisanie procesu utleniania wysokotemperaturowego materiałów metalicznych: kinetyki wzrostu faz tlenkowych, ich składu chemicznego i grubości. Badania podstawowe pozwalają na wyodrębnienie wpływu ograniczonej liczby czynników na wyniki utleniania i określenie, jak zmiana np. ciśnienia lub składu atmosfery utleniającej modyfikuje zachowanie materiału. Wyniki takich badań ułatwiają planowanie kolejnych eksperymentów i poszerzanie ich o badanie wpływu innych czynników, np. wpływu dodatków stopowych. Dzięki rozwojowi możliwości obliczeniowych oraz poszerzaniu baz danych o materiałach niewykluczone jest w przyszłości rozbudowywanie istniejących modeli matematycznych – lub stworzenie nowych – umożliwiających prognozowanie zachowania także wieloskładnikowych, złożonych systemów w warunkach eksploatacji w wysokiej temperaturze [4].

Jednym z czynników mających wpływ na kinetykę reakcji utleniania jest stan materiału i proces mechanicznego przygotowania jego powierzchni. Wpływ tego czynnika nie jest jednak do końca poznany – w literaturze można spotkać zarówno publikacje wskazujące na to, że sposób przygotowania powierzchni w procesie obróbki mechaniczno-ścierniej sprzyja spowolnieniu, jak i przyspieszeniu reakcji utleniania. Większość publikowanych prac dotyczy jednak złożonych systemów wieloskładnikowych, w których udział dodatków stopowych w znacznym stopniu wpływa na kinetykę zachodzącej reakcji i morfologię tworzącej się fazy tlenkowej, przez co zdefiniowanie wpływu mechanicznego sposobu przygotowania powierzchni jest utrudnione. W związku z tym celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań podstawowych, aby określić wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania układów jedno- i dwuskładnikowych w wysokiej temperaturze.

Pracę podzielono na 9 rozdziałów. Studium literatury składa się z dwóch części, które omawiają teorię utleniania metali (kinetykę i mechanizmy dyfuzji) oraz przedstawiają charakterystykę procesu utleniania wysokotemperaturowego z uwzględnieniem wpływu

składu chemicznego, temperatury, utleniacza, czasu utleniania oraz stanu metalu i jego powierzchni na zachodzące w materiale reakcje. Rozdział 3 stanowi podsumowanie obecnego stanu wiedzy dotyczącego wpływu obróbki ścierno-mechanicznej na kinetykę procesu utleniania wysokotemperaturowego i stanowi jednocześnie uzasadnienie celu i tezy pracy przedstawionych w rozdziale 4.

W dalszej części pracy przedstawiono metodykę badań własnych (rozdział 5) – zaprezentowano materiały, które zostały poddane badaniom oraz sposób przygotowania ich powierzchni w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania. Omówiono tam także metody pomiaru i analizy chropowatości powierzchni za pomocą profilometru kontaktowego i analizy fraktalnej, a następnie scharakteryzowano warunki przeprowadzonej próby utleniania izotermicznego oraz metody badawcze służące do analizy próbek przed i po procesie utleniania wysokotemperaturowego.

W rozdziale 6 zaprezentowano wyniki badań własnych z podziałem na pierwiastki i stopy metaliczne. Scharakteryzowano w nim chropowatość powierzchni po procesie mechanicznego przygotowania powierzchni oraz omówiono kinetykę procesu utleniania, skład chemiczny i mikrostrukturę powłoki tlenkowej tworzącej się podczas utleniania w wysokiej temperaturze. Wyniki te zostały poddane szczegółowej analizie w rozdziale 7, gdzie skonfrontowano je również z obserwacjami i publikacjami innych autorów. W rozdziale tym dokonano również podsumowania niniejszej pracy, co pozwoliło na sformułowanie wniosków, które zaprezentowano w rozdziale 8. Z uwagi na charakter poczynionych obserwacji wnioski te podzielono na wnioski o charakterze ogólnym i szczegółowym.

Bezpośrednio po wnioskach przedstawiono spis literatury, na którą złożyło się 189 pozycji: książek, publikacji, opracowań i innych źródeł. W ostatniej części zawarto streszczenie pracy sformułowane w języku polskim i angielskim.

2. STUDIUM LITERATURY

2.1. Teoria utleniania metali

Reakcja utleniania pomiędzy metalem (M) i tlenem (O₂) może zostać zapisana w następującej postaci [1]:



Proces scharakteryzowany równaniem (1) zachodzi dla metalu w określonych warunkach temperatury i ciśnienia, jeśli spełnione zostanie kryterium termodynamiczne – zmiana potencjału termodynamicznego reakcji chemicznej będzie mniejsza od 0 [5]. Zmiana potencjału termodynamicznego obliczana jest na podstawie aktywności metalu, produktu reakcji oraz ciśnienia parcjalego utleniacza:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} \right) \quad (2)$$

gdzie: ΔG^o – potencjał termodynamiczny w warunkach standardowych, R – uniwersalna stała gazowa, T – temperatura, a_M oraz a_{MO_2} – odpowiednio aktywność metalu oraz tlenku metalicznego, p_{O_2} – ciśnienie parcjale (cząstkowe) tlenu.

Jeżeli dla danych warunków termodynamicznych, obliczona zgodnie z równaniem (2) wartość zmiany potencjału termodynamicznego reakcji będzie niższa od zera ($\Delta G < 0$), to rozpatrywany metal będzie ulegał reakcji utleniania. W przypadku dodatniej wartości zmiany potencjału termodynamicznego ($\Delta G > 0$), proces utleniania nie będzie zachodził [6]. Gdy zmiana potencjału termodynamicznego będzie równa zeru ($\Delta G = 0$), układ pozostanie w stanie równowagi termodynamicznej. W tym przypadku standardowy potencjał termodynamiczny ΔG^o będzie obliczany zgodnie z równaniem (3):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} \right) \quad (3)$$

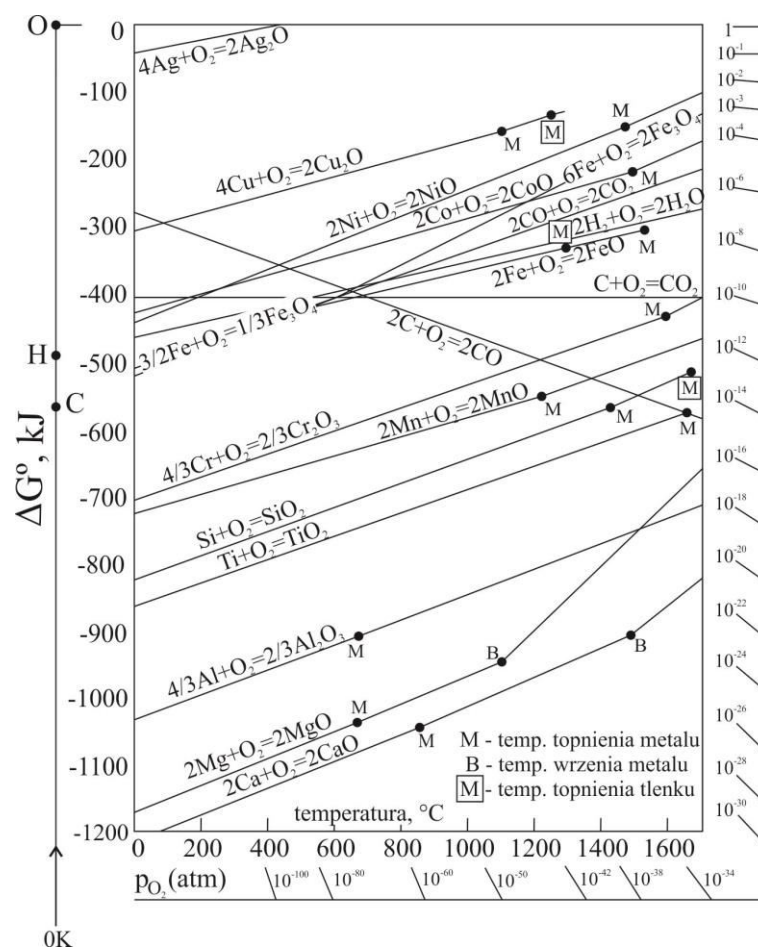
W celu wyznaczenia wartości ciśnienia parcjalego tlenu, w jakim metal i jego tlenek mogą współistnieć, przyjmuje się aktywności metalu M oraz tlenku MO₂ równe jedności ($a_M = 1$ oraz $a_{MO_2} = 1$). Podstawiając te dane do równania (3), wartość ciśnienia parcjalego (ciśnienia rozkładowego lub prężności rozkładowej) można scharakteryzować równaniem (4) [1]:

$$p_{O_2} = \exp \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (4)$$

Wartości ciśnienia parcjalego, które umożliwiają współistnienie metalu i jego tlenków mogą być odczytywane z diagramów Ellinghama/Richardsona (Rys. 1). Dla bardziej stabilnych termodynamicznie tlenków wartość ciśnienia rozkładowego jest niższa w stałej temperaturze nawet o kilka rzędów wielkości, jak pokazano na przykładzie tlenków żelaza w Tabeli 1. Wartość ciśnienia rozkładowego zależy także od temperatury i wzrasta wraz z jej wzrostem [1].

Tabela 1. Porównanie wartości potencjału termodynamicznego i ciśnienia parcjalego tlenu dla trzech tlenków żelaza w zależności od temperatury [4,7]

	ΔG° , kJ·mol ⁻¹			p_{O_2} , atm		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
FeO	- 194.716	- 188.176	- 181.636	$1.10 \cdot 10^{-19}$	$1.74 \cdot 10^{-17}$	$1.24 \cdot 10^{-15}$
Fe₃O₄	- 177.978	- 165.468	- 152.958	$4.70 \cdot 10^{-18}$	$1.83 \cdot 10^{-15}$	$2.80 \cdot 10^{-13}$
Fe₂O₃	- 98.478	- 84.408	- 70.3389	$2.58 \cdot 10^{-10}$	$3.04 \cdot 10^{-8}$	$1.69 \cdot 10^{-6}$



Rys. 1. Diagram Ellinghama-Richardsona przedstawiający standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia tlenków w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu [1]

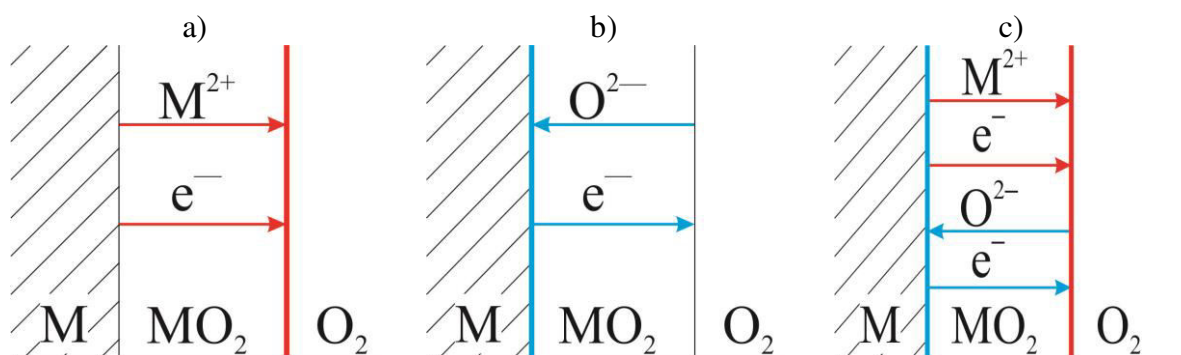
Dane termodynamiczne (aktywność, ciśnienie parcjale utleniacza) umożliwiają przewidywanie, jakie tlenki będą powstawały w wyniku reakcji utleniania metalu w danych warunkach temperatury i ciśnienia. Jest to szczególnie istotne w przypadku metali mogących tworzyć kilka tlenków różniących się stopniem utlenienia metalu. Przykładem mogą być tlenki żelaza. W wyniku procesu utleniania Fe mogą powstać trzy różne tlenki: FeO, Fe₃O₄ oraz Fe₂O₃. Jeżeli reakcja utleniania zachodzi w temperaturze 600-1200°C, w skład produktu reakcji mogą wchodzić wszystkie z wymienionych związków. Dla temperatury wyższej od 1200°C ciśnienie rozkładowe Fe₂O₃ będzie większe niż ciśnienie tlenu w powietrzu. Stąd, tlenek Fe₂O₃ będzie niestabilny i w konsekwencji nie będzie on wchodził w skład produktu reakcji podczas utleniania [8].

2.1.1. Kinetyka utleniania

Reakcja utleniania metalu wystawionego na działanie wysokiej temperatury i środowiska utleniającego będzie składała się z kilku etapów. W pierwszej kolejności zajdzie

proces adsorpcji cząsteczek gazu na powierzchni metalu. W miarę upływu czasu reakcji, tlen może rozpuścić się w metalu tworząc tlenek. Zarówno proces adsorpcji, jak i początkowy etap powstawania tlenku są zależne od temperatury procesu, ciśnienia i składu atmosfery utleniającej, sposobu przygotowania powierzchni metalu, defektów i orientacji struktury krystalicznej oraz od zanieczyszczeń występujących w metalu i środowisku zewnętrznym [2].

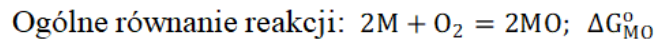
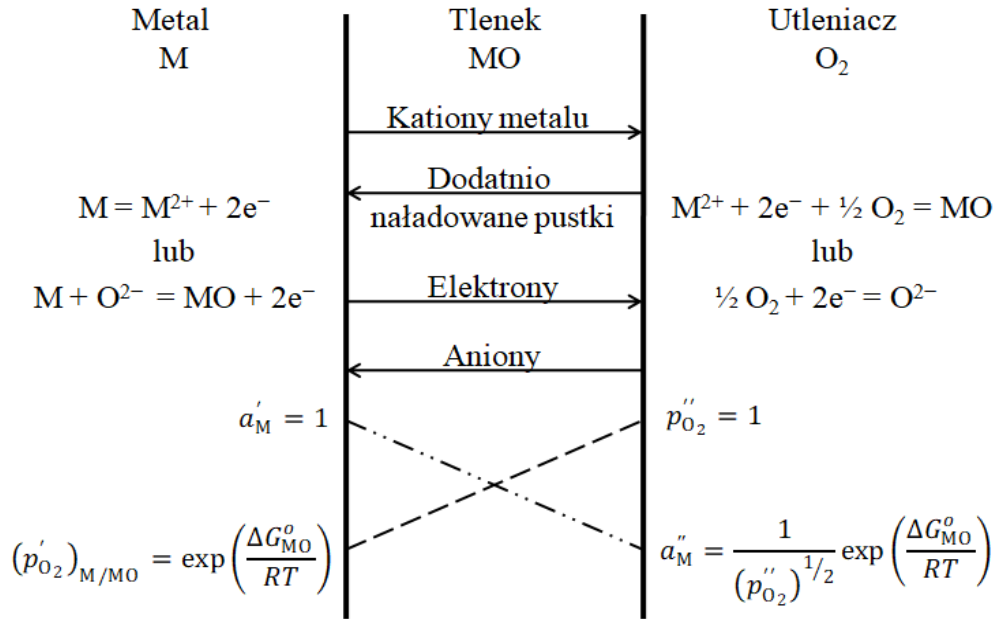
Po utworzeniu ciągłej warstwy produktu reakcji na powierzchni metalu zachodzi dalszy proces utleniania – jest on kontrolowany przez dyfuzję zachodzącą w powłoce tlenkowej (zgorzelinie). Mechanizm dyfuzji w tlenkach metali został opisany przez Wagnera [9]. Dla przypadku tworzenia się zwartej zgorzeliny jednofazowej może on przebiegać odrdzeniowo, gdzie większą ruchliwością charakteryzują się kationy metalu (Rys. 2a), dordzeniowo (Rys. 2b) – w drodze dyfuzji anionów utleniacza przez powłokę tlenkową lub zgodnie z mechanizmem mieszanym (Rys. 2c), tj. dzięki jednoczesnej i przeciwnie skierowanej dyfuzji obu reagentów [10].



Rys. 2. Mechanizm tworzenia zgorzeliny zwartej na metalu zgodnie z teorią Wagnera: a) odrdzeniowa dyfuzja kationów metalu; b) dordzeniowa dyfuzja anionów utleniacza; c) jednoczesna i przeciwnie skierowana dyfuzja obu reagentów. Kolorem zaznaczono granicę faz, na której zachodzi narastanie produktów reakcji [10]

Mechanizm dyfuzji, który będzie dominował w procesie transportu masy przez powłokę tlenkową, zależy od typu zdefektowania sieci krystalicznej zgorzeliny. Gdy powłoka tlenkowa zdefektowana jest tylko w obrębie podsieci kationowej, to przyrost produktu reakcji utleniania będzie następował tylko na skutek odrdzeniowej dyfuzji metalu (Rys. 2a). Przykładowo, dla związku typu NiO dyfuzja metalu jest możliwa za pośrednictwem pustych węzłów kationowych oraz dziur elektronowych, z kolei dla związku typu ZnO – poprzez przestrzenie międzywęzłowe. Dordzeniowa dyfuzja utleniacza (Rys. 2b) występuje tylko dla nielicznych materiałów w sytuacji, gdy produkt reakcji zdefektowany jest w obrębie podsieci anionowej, a transport masy zachodzi przez puste węzły lub aniony międzywęzłowe [8]. Teoria Wagnera [1,9], opisująca mechanizmy dyfuzji przez zgorzelinę tlenkową bazuje na termodynamicznym opisie zachodzącej reakcji chemicznej – kationy metalu i aniony

utleniacza przemieszczają się w przeciwnych kierunkach, co prowadzi do ustalenia się gradientu aktywności metalu i ciśnienia parcjalnego utleniacza w obrębie produktu reakcji (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat powstawania powłoki tlenkowej zgodnie z teorią Wagnera [1]

Teoria Wagnera umożliwia opis dyfuzji zgodnie z mechanizmem odrdzeniowym i dordzeniowym. Przyjmując założenie, że strumień kationów metalu przez powłokę tlenkową będzie równy co do wartości, lecz przeciwnie zwrócony do strumienia pustych węzłów kationowych (dodatnio naładowanych wakansów, Rys. 3), strumień ten można scharakteryzować za pomocą współczynnika dyfuzji wakansów i ich stężenia (5) [1]:

$$j_{M^{2+}} = -j_{V_M} = D_{V_M} \frac{C''_{V_M} - C'_{V_M}}{x} \quad (5)$$

gdzie: $j_{M^{2+}}$ i j_{V_M} to odpowiednio strumień kationów metalu i strumień wakansów, D_{V_M} – współczynnik dyfuzji wakansów, C''_{V_M} i C'_{V_M} – stężenie wakansów odpowiednio na granicy tlenek-metal oraz tlenek-utleniacz, x – grubość powłoki tlenkowej.

Zakładając stan równowagi termodynamicznej na obu granicach (tlenek-metal oraz tlenek-utleniacz), różnica stężeń wakansów występująca w liczniku równania (5) jest stała. Uwzględniając warunki początkowe, $x = 0$ dla $t = 0$, oraz całkując równanie (5), otrzymuje się paraboliczne równanie opisujące zmianę kinetyki procesu utleniania [11]:

$$x^2 = 2k_p t + C \quad (6)$$

gdzie C – stała całkowania, k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania, która może być wyrażona równaniem [1]:

$$k_p = D_{V_M} V_{OX} (C''_{V_M} - C'_{V_M}) \quad (7)$$

gdzie V_{OX} oznacza molową objętość tlenku.

Równanie (7) może być stosowane do obliczania wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania, gdy spełnione są równocześnie wszystkie założenia przyjęte przez Wagnera podczas formułowania teorii dyfuzyjnego wzrostu powłoki tlenkowej [5,9]:

1. produkt reakcji utleniania tworzący się na metalu jest zwarty i idealnie przyczepny do jego powierzchni;
2. transport reagentów w produkcie reakcji możliwy jest dzięki dyfuzji jonów i elektronów poprzez defekty sieci krystalicznej zgorzeliney;
3. najwolniejszym procesem determinującym szybkość procesu utleniania jest dyfuzja reagentów przez zgorzelinę;
4. w zgorzelinie nie występuje pole elektryczne wywołane jednocześnie zachodzącą dyfuzją defektów elektronowych i jonowych. Defekty te przemieszczają się w wyniku dyfuzji ambipolarnej;
5. transport reagentów przez produkt reakcji następuje na skutek gradientu stężeń defektów sieciowych spowodowanych gradientem potencjału chemicznego utleniacza;
6. na granicy metal-zgorzelina i zgorzelina-utleniacz ustala się stała różnica stężenia defektów sieciowych, przez co proces utleniania następuje zgodnie z prawem parabolicznym;
7. na obu granicach ustala się stan bliski równowagi termodynamicznej.

Jeżeli któryś z warunków zdefiniowanych przez Wagnera nie jest spełniony, wówczas równanie (7) nie powinno być stosowane do opisu kinetyki wzrostu powłoki tlenkowej. Przykładowo, w niższej temperaturze, proces utlenienia może być opisany prawem kubicznym [10]:

$$x^3 = 3k_c t + C \quad (8)$$

gdzie: k_c – kubiczna stała szybkości utleniania.

Gdy tworząca się powłoka tlenkowa na metalu nie jest ciągła lub zwarta, czyli pierwsze założenie Wagnera nie jest spełnione, wówczas dopływ utleniacza do powierzchni metalu zachodzi ze znaczną szybkością. W tym przypadku najwolniejszym procesem determinującym kinetykę utleniania jest szybkość zachodzenia reakcji chemicznej tworzenia się zgorzeliny tlenkowej. Wtedy proces utleniania przybiera postać równania liniowego [10]:

$$x = k_l t + C \quad (9)$$

gdzie: k_l – liniowa stała szybkości utleniania.

Wyróżnić można także prawo logarytmiczne. Występuje ono w przypadku utleniania metali przejściowych w niskiej temperaturze umożliwiającej gwałtowny wzrost powłoki tlenkowej, po którym następuje wyhamowanie reakcji. Równanie to opisano w literaturze w kilku formach (równania (10)-(12)) w zależności od autora danej publikacji [2,4,5,12,13]. Wszystkie z nich bazują na równaniu Tammana [14]:

$$x = A \cdot \log(t) + B \quad (10)$$

$$x = A \cdot \log(t + B) + C \quad (11)$$

$$x = A \cdot \log(Bt + C) \quad (12)$$

gdzie: A, B, C – stałe.

Równanie odwrotnie logarytmiczne stosowane jest z kolei do opisu indukowanego polem elektrycznym transportu jonów przez cienką powłokę tlenkową [15]. Jest ono zapisywane następującą zależnością [4]:

$$\frac{1}{x} = A - B \cdot \log(t) \quad (13)$$

Równania (6), (8) i (9), opisujące odpowiednio prawo paraboliczne, liniowe i kubiczne charakteryzują graniczne przypadki ogólnego prawa potęgowego. Prawo to definiuje opis kinetyki procesu utleniania metali i stopów w szerokim zakresie temperatury [10]:

$$x^n = kt + C \quad (14)$$

gdzie: k – potęgowa stała szybkości utleniania, n – wykładnik potęgowy.

Prawo potęgowe można stosować do matematycznego opisu procesu utleniania charakteryzowanego równocześnie dwoma mechanizmami, z których jeden dominuje w początkowym etapie a drugi po upływie pewnego czasu utleniania. Można je również stosować, gdy jedno z wcześniej omówionych równań kinetycznych przestaje obowiązywać jako wynik zmiany mechanizmu utleniania skutkującej modyfikacją morfologii lub składu chemicznego formującej się powłoki tlenkowej [2].

W praktyce, do analizy kinetyki procesu utleniania znacznie częściej niż objętość lub grubość powłoki tlenkowej stosuje się zmianę masy próbek przed (m_p) i po (m_k) procesie utleniania w odniesieniu do powierzchni początkowej próbki A [1]:

$$\Delta m = \frac{m_k - m_p}{A} \quad (15)$$

Obecnie stosowane piece termogravimetryczne umożliwiają ciągły pomiar zmiany masy w czasie trwania procesu utleniania wysokotemperaturowego [11,16]. W tym przypadku paraboliczna stała szybkości utleniania występująca w równaniu (6) może być wyznaczona z uwzględnieniem zmiany masy podczas procesu utleniania [17]. Stąd jednostką stałej k_p jest najczęściej $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$k_p = \left[\frac{d(\Delta m)}{d(t^{1/2})} \right]^2 \quad (16)$$

W celu analizy zmiany kinetyki utleniania sporządza się wykresy $k_p(t)$. Gdy kinetyka utleniania kontrolowana jest dyfuzją reagentów przez zgorzelinę tlenkową, wartości k_p w sposób ciągły maleją wraz z upływem czasu i w pewnym momencie ustalają się na stałym poziomie [17]. Uogólnione równanie (16), umożliwiające obliczenie stałej szybkości utleniania w przypadku, gdy równanie paraboliczne nie jest spełnione, przedstawia się następującym wzorem:

$$k'_w(t) = \left[\frac{d(\Delta m)}{d(t^{1/n})} \right]^n \quad (17)$$

gdzie: n – wykładnik potęgowy wskazujący na prawo kinetyczne, np. prawo liniowe: $n = 1$, prawo paraboliczne: $n = 2$ (równanie (16)), itd. Parametr n może przyjmować również wartości rzeczywiste dodatnie [17].

2.1.2. Mechanizmy dyfuzji w ciele stałym

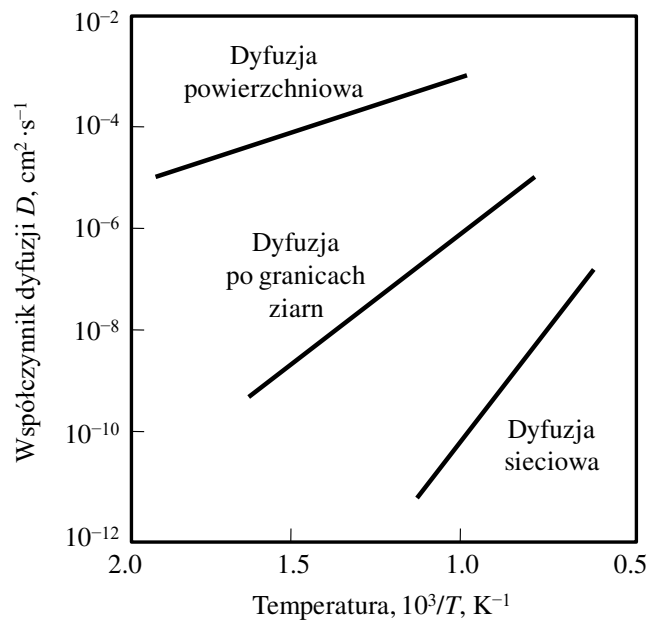
Jednym z założeń teorii Wagnera dotyczącej matematycznego opisu reakcji utleniania jest to, że procesem determinującym kinetykę jest dyfuzja reagentów przez zdefektowaną podsić kationową lub anionową. Stąd teoria Wagnera może być stosowana wyłącznie do opisu procesów zachodzących dzięki dyfuzji sieciowej, jako głównego mechanizmu transportu masy [1].

Procesy dyfuzyjne w ciele stałym są jednak bardziej złożone i mogą następować nie tylko dzięki dyfuzji sieciowej, ale także dzięki dyfuzji powierzchniowej, wzdłuż dyslokacji i po granicach ziarn (Rys. 4) [18]. Z energetycznego punktu widzenia, ostatni z wymienionych mechanizmów jest łatwiejszy do zainicjowania w porównaniu do dyfuzji sieciowej, czyli $E_v > E_g$, gdzie E_v i E_g to odpowiednio energia aktywacji dyfuzji sieciowej i po granicach ziarn. Współczynnik dyfuzji własnej można zdefiniować za pomocą energii aktywacji procesu oraz temperatury [5]:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (18)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji własnej stanowiący miarę szybkości procesu transportu masy (w $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_o – stała przedekspotencjalna.

Analiza równania (18) i Rys. 4 pozwala stwierdzić, że dyfuzja sieciowa w podwyższonej temperaturze ($T > 600^\circ\text{C}$) zachodzi szybciej niż dyfuzja po granicach ziarn ($E_v > E_g$). Udział dyfuzji powierzchniowej w podwyższonej temperaturze jest jeszcze mniejszy: $E_v > E_g > E_s$, gdzie E_s – energia aktywacji dyfuzji powierzchniowej. Na tej podstawie można wnioskować, że w niskiej temperaturze (z przedziału około $200\text{-}700^\circ\text{C}$) transport masy zachodzi głównie dzięki dyfuzji na powierzchni metalu. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta udział dyfuzji po granicach ziarn (przedział około $350\text{-}1050^\circ\text{C}$) oraz dyfuzji sieciowej ($T > 600^\circ\text{C}$). Udział tych dwóch mechanizmów transportu masy zależy również od stanu materiału – w materiale polikrystalicznym istotną rolę odgrywa wielkość ziarna i gęstość granic międzyziarnowych (Rys. 4). W temperaturze powyżej 600°C (zależnie od analizowanego materiału) przeważać będzie dyfuzja sieciowa, ponieważ przekrój czynny ziarn i możliwych dróg dyfuzji w obrębie samego ziarna będzie znacznie większy niż przekrój czynny możliwych dróg dyfuzji po granicach ziarna [5].



Rys. 4. Temperaturowa zależność współczynników dyfuzji sieciowej, po granicach ziarn oraz powierzchniowej [5]

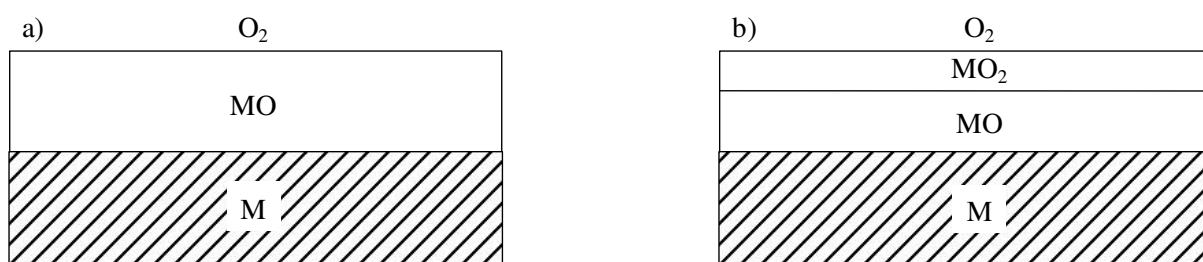
Powyższa analiza wykazuje, że przedziały temperatury, w których przeważa konkretny mechanizm dyfuzji, są bardzo szerokie i pokrywają się ze sobą, co sugeruje, że w danym przedziale temperatury dyfuzja może zachodzić na różne sposoby. Biorąc to pod uwagę można stwierdzić, że udział poszczególnych mechanizmów dyfuzji ma duże znaczenie w temperaturze 350-1050°C i zależeć będzie od stanu materiału, np. od gęstości występujących w nim dyslokacji, granic międzyziarnowych lub międzyfazowych. Tego rodzaju jedno- lub dwuwymiarowe defekty struktury krystalicznej, z uwagi na ich niską energię aktywacji, nazywane są drogami szybkiej dyfuzji [19].

2.2. Charakterystyka procesu utleniania wysokotemperaturowego

Szybkość przebiegu reakcji utleniania uzależniona jest między innymi od składu chemicznego metalu, szybkości dyfuzji poszczególnych pierwiastków tworzących dany materiał, ilości zanieczyszczeń i defektów struktury krystalicznej, temperatury i czasu trwania procesu utleniania, składu atmosfery utleniającej oraz ciśnienia gazów [2]. W każdym z tych czynników można wyróżnić dalsze uwarunkowania decydujące nie tylko o kinetyce zachodzącej reakcji, ale również o morfologii tworzącego się produktu utleniania. Biorąc pod uwagę mnogość tych czynników, niezwykle trudnym jest opracowanie jednego, uniwersalnego modelu prognozowania zachowania materiału w środowisku utleniającym. Aby było to możliwe, bardzo ważne jest zrozumienie wpływu poszczególnych elementów na mechanizm utleniania metali i stopów.

2.2.1. Skład chemiczny

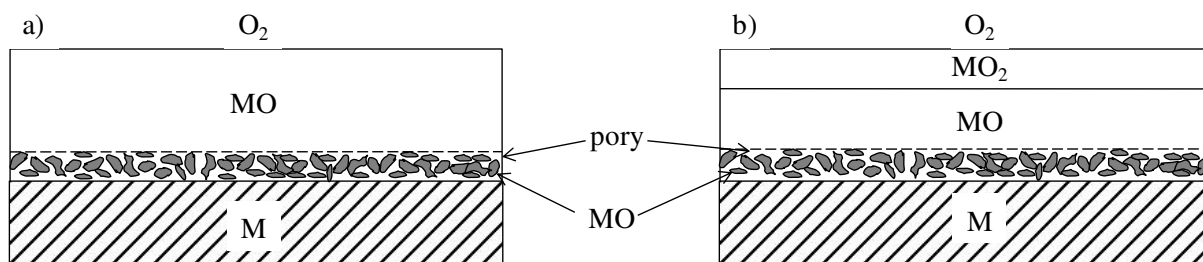
Mechanizm utleniania czystych pierwiastków różni się od utleniania stopów wieloskładnikowych. Zgodnie z regułą faz Gibbsa w stopach wieloskładnikowych istnieje możliwość wystąpienia wielofazowej i wielowarstwowej powłoki tlenkowej jako produktu reakcji utleniania – możliwe jest również wystąpienie obszaru współistnienia faz. Analizując zachowanie czystych pierwiastków w początkowym etapie utleniania można wyróżnić dwa główne przypadki – formowanie się zgorzeli jednofazowej, gdy analizowany metal może tworzyć w danych warunkach utleniania tylko jeden związek chemiczny (np. Ni, Al, Rys. 5a.) lub wielofazowej, gdy możliwe jest powstanie kilku tlenków (np. Cu, Fe, Rys. 5b).



Rys. 5. Przykładowy schemat budowy zgorzeli w przypadku utleniania czystego pierwiastka a) zgorzelina jednofazowa, b) zgorzelina dwufazowa [5]

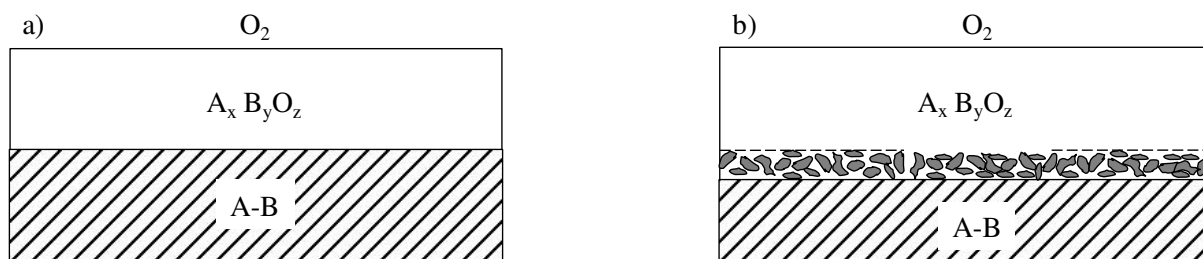
Podczas długotrwałego utleniania zarówno jednofazowej (Rys. 6a), jak i wielofazowej (Rys. 6b) zgorzeli, tworzący się produkt reakcji może różnić się morfologią i dzielić się na warstwy – porowatą warstwę wewnętrzną oraz zwartą, pierwotnie utworzoną warstwę zewnętrzną [8]. Z kolei na wartość ilorazu grubości poszczególnych tlenków tworzących

zgorzelinę wielofazową wpływa kinetyka tworzenia się każdego z nich. Zależy ona od szybkości dyfuzji reagentów w powłoce tlenkowej. Niezależnie od typu zdefektowania sieci krystalicznej (podsięci kationowej lub anionowej) szybkość dyfuzji w konkretnej warstwie zależęć będzie od stężenia defektów sieciowych. W wyższej temperaturze stężenie tych defektów jest z reguły wyższe dla fazy tlenkowej, w której metal znajduje się na najniższym stopniu utleniania. W żelazie będzie to więc tlenek FeO, znajdujący się najbliżej czystego metalu [20,21].



Rys. 6. Przykładowy schemat budowy wielowarstwowej: zwartej i porowatej zgorzeliny w przypadku utleniania czystego pierwiastka, a) zgorzelina jednofazowa, b) zgorzelina dwufazowa [5]

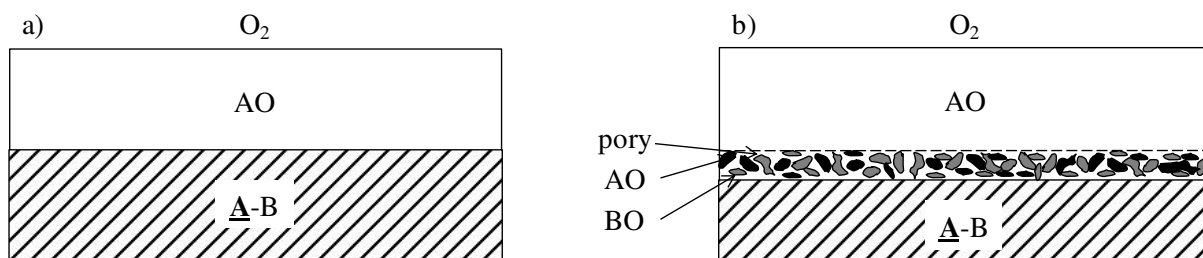
W przypadku utleniania stopów metalicznych możliwych przypadków jest więcej w zależności od warunków zachodzenia reakcji. W najprostszej sytuacji utleniania dwuskładnikowego metalu A-B, gdzie oba metale mogą tworzyć związki chemiczne w reakcji z utleniaczem oraz gdy związki te rozpuszczają się w sobie, możliwe jest utworzenie zgorzeliny jednofazowej, będącej mieszaniną tlenków tych dwóch pierwiastków. Tworząca się zgorzelina może być jednowarstwowa (Rys. 7a) lub wielowarstwowa (Rys. 7b). Ten mechanizm utleniania występuje m.in. dla utleniania dwuskładnikowych stopów Ni-Co, (produktem reakcji jest tlenek postaci (Ni, Co)O), stopów Ni-Mn (produkt reakcji to (Ni, Mn)O) lub niektórych stopów Fe-Cr (produkt reakcji to α -(Cr, Fe)₂O₃) [2].



Rys. 7. Przykładowy schemat budowy zgorzeliny jednofazowej na metalu zbudowanym z czystych pierwiastków A i B wykazujących wzajemną rozpuszczalność: a) zgorzelina jednowarstwowa; b) zgorzelina wielowarstwowa [5]

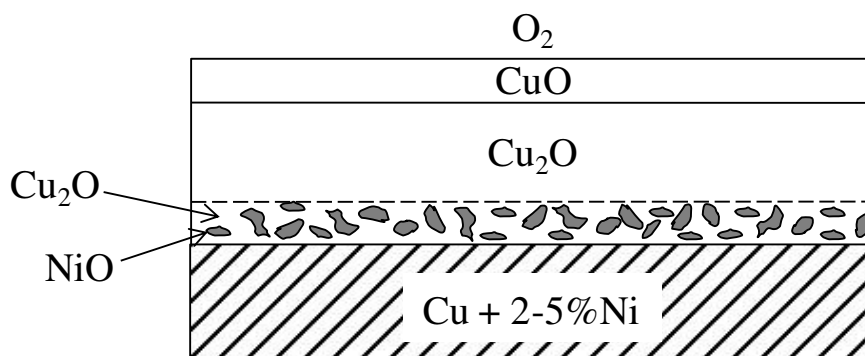
Gdy tlenki metali nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności, wówczas na powierzchni stopu będzie tworzyła się zgorzelina składająca się wyłącznie z jednego składnika: A lub B

w zależności od stężenia i własności termodynamicznych tych pierwiastków (Rys. 8a). Możliwe jest również utworzenie kilku warstw, różniących się stężeniem i składem chemicznym tworzących je produktów reakcji, np. bezpośrednio przylegającej do powierzchni stopu mieszaniny nierozpuszczonych w sobie tlenków metalu A i B, pokrytej warstwą tlenku metalu A (Rys. 8b) [22].



Rys. 8. Przykładowy schemat budowy zgorzeliny na dwuskładnikowym stopie złożonym z pierwiastków A i B, niewykazujących wzajemnej rozpuszczalności: a) zgorzelina jednowarstwowa z tlenkiem postaci AO, b) zgorzelina wielowarstwowa złożona z wewnętrznej warstwy bogatej w nierozpuszczone w sobie tlenki AO i BO oraz ze zwartej warstwy zewnętrznej zbudowanej z tlenku postaci AO

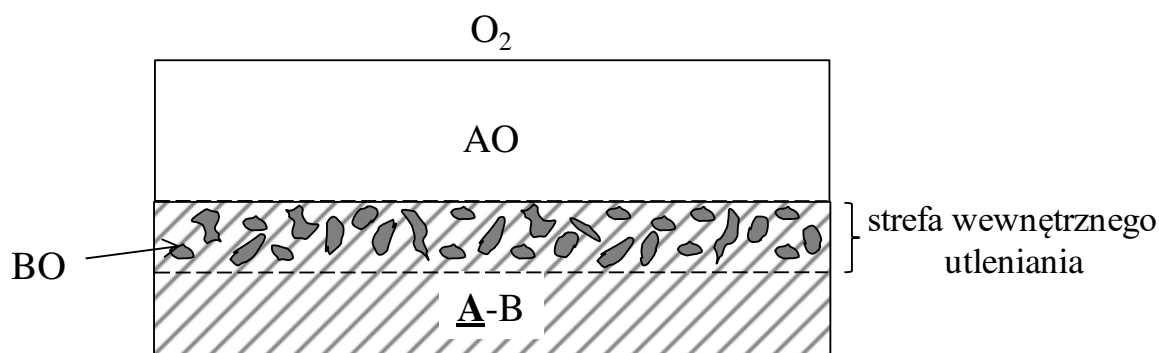
Taką sytuację można zaobserwować dla reakcji utleniania stopu miedzi zawierającego 2-5% Ni. W tym przypadku zewnętrzna warstwa produktu reakcji będzie składała się – w zależności od warunków procesu – z tlenku Cu_2O lub tlenku CuO pokrytego cienką warstwą tlenku CuO . Poniżej tej zewnętrznej warstwy produktu reakcji znajdzie się porowata strefa występowania tlenku Cu_2O z dyspersyjnymi cząsteczkami tlenku NiO (Rys. 9) [23].



Rys. 9. Przykładowy schemat wielowarstwowej i wielofazowej zgorzeliny tworzącej się podczas utleniania stopu miedzi z dodatkiem 2-5% Ni [23]

W trakcie utleniania stopów metalicznych możliwe jest również utworzenie strefy wewnętrznego utleniania, która pojawia się po rozpuszczeniu się utleniacza w stopie. W tej sytuacji we wnętrzu materiału powstaje warstwa dyspersyjnych wydzieleni produktów reakcji utleniania (Rys. 10). Aby zjawisko to było możliwe, konieczne jest spełnienie warunków sformułowanych przez Wagnera w 1959 r. [24]: utleniacz musi wykazywać dobrą rozpuszczalność w stopie – jego ilość musi być wystarczająca do zainicjowania reakcji ze

składnikami stopu oraz musi charakteryzować się wyższym współczynnikiem dyfuzji w fazie metalicznej w porównaniu do współczynnika dyfuzji kationów metali – szybkość dyfuzji utleniacza w metalu jest niezależna od stężenia metali. Ponadto klasyczny model mechanizmu utleniania wewnętrznego zakłada, że najwolniejszym procesem warunkującym szybkość powstawania strefy utlenionej wewnątrz jest dyfuzja utleniacza w metalu, a gradient jego stężenia w stopie ma charakter liniowy [8].



Rys. 10. Przykładowy schemat budowy zgorzeliny zewnętrznej oraz strefy utleniania wewnętrznego dla przypadku utleniania dwuskładnikowego metalu A-B, w którym tlenki składników metalu nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności

Klasyczny model opisujący mechanizm utleniania wewnętrznego, zapisany powyżej w formie założeń przyjętych przez Wagnera został poddany na przestrzeni lat wnikliwym badaniom [25–29], z których wynika, że model ten nie jest pozbawiony błędów i nie sprawdza się w wielu przypadkach, np. dla stopu Ni-Al [30] czy Cu-Si [31]. Mimo tego nie stworzono dotychczas uniwersalnego i zawsze poprawnego modelu matematycznego opisującego mechanizm utleniania wewnętrznego metali i ich stopów. W związku z tym model Wagnera nadal stanowi punkt wyjścia do rozważań zmierzających do lepszego zrozumienia procesu wewnętrznego utleniania.

Ilościowe i jakościowe charakteryzowanie procesów utleniania jest tym trudniejsze, im większa jest liczba składników tworzących dany stop metaliczny. Z drugiej strony materiały przemysłowe stosowane w wysokiej temperaturze to zazwyczaj układy wieloskładnikowe: przykładowo żaroodporne nadstopy niklu zawierają (w % mas.) 5-15% Cr, maks. 8% Al, 5-15% Ti i Co oraz niewielkie ilości innych pierwiastków, np. B, Zr, Mg, Mn czy C [3,32,33]. Z kolei żaroodporne stopy na osnowie żelaza, np. stale chromowe, zawierają 3-6% mas. Al oraz do około 10 składników stopowych o różnym udziale masowym [34–36]. W związku z tym, w przypadku utleniania metali i stopów przemysłowych należy uwzględnić wpływ danego dodatku stopowego na kinetykę zachodzącego procesu utleniania oraz na morfologię tworzącego się produktu reakcji.

Skład chemiczny stopów żaroodpornych dobierany jest zazwyczaj tak, aby tworzący się produkt reakcji był jednorodny i dobrze przylegał do podłoża metalicznego. Współczynnik dyfuzji reagentów przez tworzącą się powłokę tlenkową powinien mieć możliwie niską wartość, co będzie skutkowało powolnym przyrostem grubości tworzącego się tlenku. Dodatkowo produkt reakcji nie może wchodzić w skład niskotopliwych eutektyk z żadnym ze składników stopu. Spełnienie wymienionych warunków decyduje o ochronnych właściwościach zgorzeliny tlenkowej [22,37]. Z badań wynika, że warunki te dla materiałów komercyjnych najlepiej spełnia zgorzelina zbudowana ze stabilnego tlenku aluminium: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub chromu: Cr_2O_3 [17,38]. W tym drugim przypadku należy jednak mieć na uwadze fakt, że w wysokiej temperaturze (powyżej 1000°C) może on utlenić się do lotnego tlenku CrO_3 , co znacznie pogarsza żaroodporność analizowanego materiału [4,39].

Dodatek aluminium i chromu do stopu prowadzi do selektywnego utleniania tych pierwiastków, co skutkuje tworzeniem się na powierzchni materiału ciągłej i przyczepnej powłoki tlenkowej, która zabezpiecza materiał przed dalszym utlenianiem [2]. Pozostałe pierwiastki wprowadza się w celu poprawy właściwości ochronnych lub użytkowych, np. poprzez poprawę przyczepności zgorzeliny do metalicznego podłoża – tak działa dodatek itru do stali chromowo-niklowych wykorzystywanych do produkcji zaworów. Pozytywny wpływ itru okazał się najbardziej widoczny dla stali o niższej zawartości chromu (19.88-20.5% mas. Cr), choć najwyższą odporność korozyjną podczas długotrwałego utleniania zaobserwowano dla stali X33CrNiMn23-8 (23.4% mas. Cr) pokrytej itrem, na skutek utworzenia wyjątkowo zwartej i przyczepnej warstwy Cr_2O_3 [40,41]. W przypadku nadstopów niklu, pierwiastki takie jak Al, Ti, Ta lub Nb stabilizują fazę $\gamma\text{'-Ni}_3\text{Al}$ i sprzyjają otrzymywaniu korzystnej, drobnoziarnistej mikrostruktury złożonej z równomiernie rozmieszczonych wydzielen tej fazy w osnowie $\gamma\text{-Ni}$ [3,42,43]. W wysokiej temperaturze w warunkach utleniających pierwiastki te dyfundują w obrębie materiału i mogą tworzyć lokalne produkty reakcji, np. TiTaO_4 , tak jak w przypadku nadstopu niklu PWA 1483 po procesie utleniania w powietrzu w temperaturze 1050°C przez 50 h [43].

Skład chemiczny analizowanego materiału ma więc decydujący wpływ na morfologię tworzącego się w trakcie utleniania produktu reakcji – jego przyczepność do podłoża, porowatość oraz liczbę i skład chemiczny tworzących go faz. W przypadku czystych metali czy stopów dwuskładnikowych pozbawionych zanieczyszczeń i obcych wtrąceń istnieje kilka modeli matematycznych umożliwiających symulowanie zachowania się materiału w wysokiej temperaturze w atmosferze utleniającej [13,44–46] – modele te bazują na danych termodynamicznych i kinetycznych. W przypadku stopów trój- i więcej składnikowych

obecnie istniejące modele i programy umożliwiają jedynie zgrubne przybliżenie możliwego zachowania się konkretnego materiału w zadanych warunkach – nie istnieje model uniwersalny. Wynika to z braku lub niedostatecznej liczby danych termodynamicznych i kinetycznych (np. współczynników dyfuzji pierwiastków) i konieczności wprowadzenia zbyt wielu założeń upraszczających [47–49].

2.2.2. Temperatura

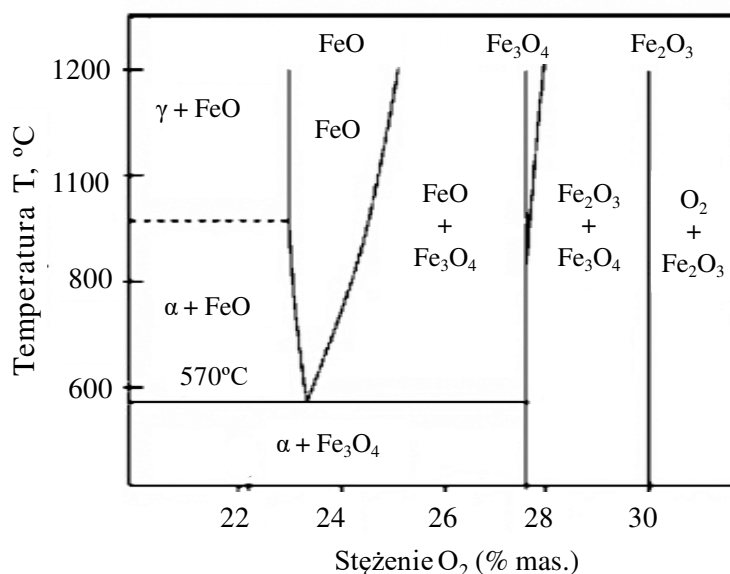
Wpływ temperatury na przebieg reakcji utleniania wynika z równania (4), uzależniającego od niej wartość ciśnienia parcjalnego, które umożliwia współistnienie metalu i jego tlenków:

$$p_{O_2} = \exp \frac{\Delta G^o}{RT} \quad (4)$$

oraz z równania (18) wskazującego na temperaturową zależność współczynnika dyfuzji:

$$D = D_o \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (18)$$

Do analizy tego, czy dany tlenek będzie stabilny pod względem termodynamicznym, można posłużyć się diagramami równowagi fazowej czystych metali z tlenem. Przykładowo, diagram równowagi fazowej żelazo-tlen (Rys. 11) potwierdza obserwacje wynikające z diagramu Elinghama-Richardsona o tym, że tlenek FeO nie może się utworzyć w temperaturze niższej niż 570°C, niezależnie od zawartości tlenu w środowisku utleniającym [21,50].



Rys. 11. Diagram fazowy żelazo-tlen [1]

Nie tylko morfologia i skład fazowy produktów reakcji utleniania zależą od temperatury – również kinetyka wzrostu powłoki tlenkowej zmienia się wraz z jej wzrostem. Wynika to ze zwiększonej ruchliwości atomów w podwyższonej temperaturze (równanie 17) – proces dyfuzji reagentów przez powłokę tlenkową przebiega szybciej, zatem wzrasta również kinetyka procesu utleniania [22]. Przykładowe zmiany wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania żelaza w szerokim zakresie temperatury przedstawiono w Tabeli 2. Analiza wyników wskazuje, że im wyższa temperatura, tym wyższe wartości stałej szybkości utleniania.

Tabela 2. Wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania żelaza w zależności od temperatury [21]

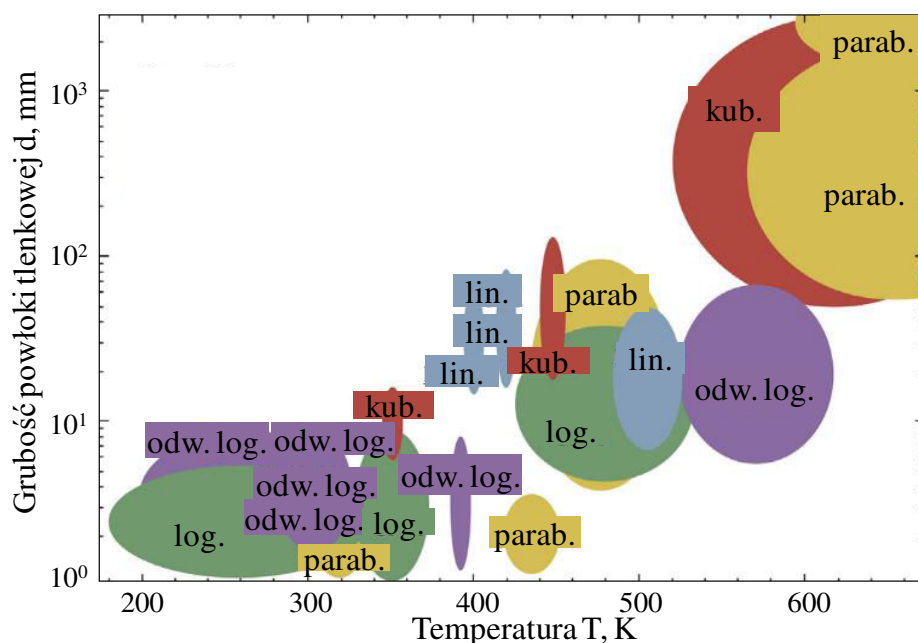
T, °C	$k_p, \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$k_p, \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$k_p, \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
400	$1.93 \cdot 10^{-13}$	625	$6.02 \cdot 10^{-10}$	800	$5.70 \cdot 10^{-8}$
450	$1.69 \cdot 10^{-12}$	650	$1.50 \cdot 10^{-9}$	850	$1.50 \cdot 10^{-7}$
500	$4.17 \cdot 10^{-11}$	700	$6.00 \cdot 10^{-9}$	900	$2.54 \cdot 10^{-7}$
600	$1.35 \cdot 10^{-10}$	750	$2.02 \cdot 10^{-8}$	1200	$5.83 \cdot 10^{-6}$

Paraboliczna stała szybkości utleniania nie może być jednak analizowana w oderwaniu od obserwacji mikroskopowych, ponieważ to kinetyka wzrostu poszczególnych tlenków determinuje jej wartość. Jak wynika z Rys. 11 dla przypadku utleniania żelaza, poniżej temperatury 570°C wartości k_p zawarte w Tabeli 2 dotyczą tylko i wyłącznie wzrostu tlenku Fe_3O_4 . W temperaturze powyżej 620°C kinetyka wzrostu powłoki tlenkowej zależy głównie od wzrostu fazy FeO. W zakresie temperatury pośredniej (570-620°C) wzrost fazy Fe_3O_4 zostaje zastąpiony wzrostem fazy FeO, co może być widoczne w postaci zagięcia krzywej na wykresie $\log k$ w funkcji odwrotności temperatury [21]. Pomimo tego, wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania wydają się nie zależeć od zmian w mikrostrukturze i morfologii tworzącej się powłoki tlenkowej – w przypadku żelaza właściwie w całym zakresie temperatury (400-1200°C) utlenianie metalu można opisać równaniem parabolicznym. Nie obserwuje się także wielkich różnic w obliczonych wartościach stałej k_p na granicy przejścia pomiędzy różnymi odmianami alotropowymi żelaza (α i γ) albo związkami tego pierwiastka (α -Fe – FeO) [21].

Kinetyka wzrostu powłoki tlenkowej zależy ściśle od procesów dyfuzyjnych, a te zależą od temperatury. W przypadku utleniania miedzi o wysokiej czystości istnieją kompleksowe badania analizujące zachowanie tego materiału w temperaturze z zakresu 350-1050°C [16,51–53]. Z opublikowanych prac wynika, że w całym zakresie badanej

temperatury wzrost powłoki tlenkowej uzależniony jest od wzrostu fazy Cu_2O , który z kolei zależy od dyfuzji odrdzeniowej kationów miedzi. Udział dyfuzji po granicach ziarn ma decydujące znaczenie w niższej temperaturze – dla miedzi wynosi ona około $350\text{-}500^\circ\text{C}$. Z kolei w temperaturze powyżej 800°C procesem dyfuzyjnym decydującym o kinetyce wzrostu powłoki jest dyfuzja sieciowa. W zakresie temperatury pośredniej można zaobserwować udział obu mechanizmów. Ich wpływ na wartość parabolicznej stałej szybkości utleniania zmienia się wraz ze wzrostem temperatury [52].

Analiza wyników badań wskazuje, że w miarę podwyższania temperatury procesu przebieg reakcji utleniania będzie się zmieniał od wykładniczego, potęgowego aż do liniowego, jednak zakres obowiązywania poszczególnych praw kinetycznych jest bardzo zróżnicowany w zależności od składu chemicznego metalu lub stopu metalicznego, od stopnia zdefektowania podłoża i tworzącej się zgorzeliny tlenkowej, jej grubości czy czasu trwania procesu [8]. Jako że warunki przeprowadzenia procesu utleniania w znacznej mierze wpływają na otrzymywane wyniki, możliwe jest różne przyporządkowanie opisu zachowania materiału w danej temperaturze do równania kinetycznego – różnice te najbardziej widoczne są w przypadku utleniania materiałów w niskiej temperaturze. Zbiorcze zestawienie relacji między temperaturą utleniania, grubością tworzącej się zgorzeliny a równaniem kinetycznym, jakie zaobserwowano dla utleniania miedzi w temperaturze do około 400°C , przygotował Fujita i in [13] (Rys. 12). Wynika z niego, że pomimo mnogości przeprowadzonych badań [51,54,63,64,55–62], różni autorzy uzyskiwali różne wyniki – wpływ temperatury na proces utleniania jest jednak niekwestionowany.



Rys. 12. Zależność pomiędzy temperaturą utleniania, grubością powłoki tlenkowej oraz prawem kinetycznym opisującym mechanizm utleniania dla miedzi. Oznaczenia: odw. log – równanie odwrotnie logarytmiczne, log. – równanie logarytmiczne, lin. – równanie liniowe, kub. – równanie kubiczne [13]

2.2.3. Utleniacz

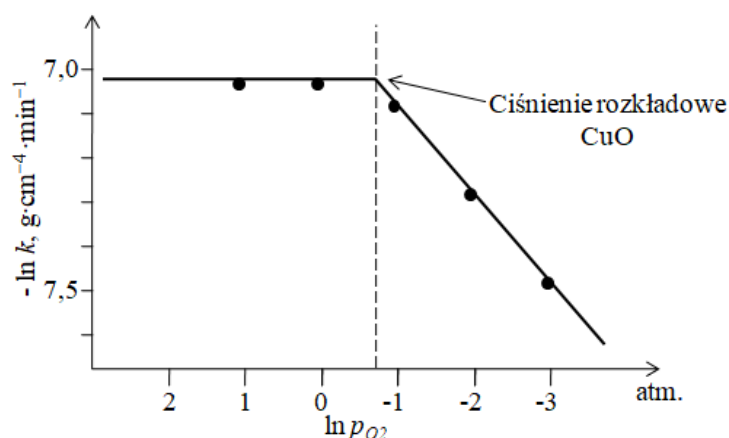
Proces utleniania może zachodzić w warunkach różniących się z jednej strony ciśnieniem parcjalnym tlenu a z drugiej – w atmosferze umożliwiającej tworzenie się także innych – poza tlenkami – produktów reakcji. Analiza procesu utleniania w powietrzu – z racji występowania w nim azotu – może zmieniać proces wzrostu powłoki tlenkowej poprzez tworzenie azotków, np. chromu (Cr_2N) w dwuskładnikowym układzie Ti-Cr [65], tytanu (TiN) w układzie Ti-Si [65] czy Ti-Al [66] lub aluminium (AlN) w układzie Fe-Al [67]. Azot może także zmieniać szybkość utleniania metali poprzez rozpuszczanie się w materiale podłoża lub stabilizację produktów reakcji utleniania – np. w układzie Ti-Al azot występujący w powietrzu sprzyja przyrostowi tlenku tytanu (TiO_2) [66,68].

Atmosfera utleniająca – poza tlenem i azotem – może zawierać także inne związki. Najczęściej występujące w warunkach przemysłowych środowiska utleniające zawierają parę wodną lub wodór (H_2O i/lub H_2) oraz związki węgla (CO_2 lub CO) i/lub siarki (SO_2 i/lub H_2S). Możliwe jest również współistnienie wszystkich wymienionych powyżej związków chemicznych [1,2,4]. Mieszanina gazów złożonych z pierwiastków wchodzących w reakcję z metalem w wysokiej temperaturze ma ogromny wpływ na tworzący się produkt reakcji utleniania – kinetykę jego wzrostu, skład fazowy i jego morfologię.

Analiza danych literaturowych wskazuje, że podczas procesu utleniania żelaza w temperaturze 1000°C w mieszaninie CO-CO_2 o tak dobranym stężeniu, żeby cząstkowe

ciśnienie tlenu nie przekroczyło ciśnienia rozkładowego tlenku Fe_3O_4 , powłokę tlenkową tworzy tylko tlenek FeO [69–71]. Z kolei w parze wodnej w temperaturze 1000°C produktem reakcji będzie zgorzelina dwufazowa tlenków FeO oraz Fe_3O_4 . W powietrzu natomiast, poza tymi dwoma tlenkami utworzy się również cienka warstwa Fe_2O_3 , ponieważ ciśnienie rozkładowe tlenku będzie niższe od ciśnienia parcjalego tlenu [8]. W przypadku utleniania w atmosferze zawierającej SO_2 , produktem reakcji może być powłoka zbudowana z mieszaniny FeO i FeS . Reakcja powstawania tej zgorzeliwy będzie szybsza od reakcji utleniania w czystym tlenie. Z kolei przy wyższym ciśnieniu parcjalego SO_2 , na powierzchni mieszaniny FeO i FeS utworzy się tlenek FeO , który będzie narastał z taką samą szybkością, jak w przypadku utleniania w tlenie [4,72,73].

Badania wskazują, że ciśnienie utleniacza jest jednym z istotnych czynników wpływających na kinetykę procesu utleniania metali. Przykładowo w zakresie ciśnienia tlenu niższego od ciśnienia rozkładowego tlenku CuO , na powierzchni miedzi uformuje się jednofazowa warstwa Cu_2O . Powyżej wartości ciśnienia rozkładowego tlenku CuO , na powierzchni pierwotnie utworzonej warstwy Cu_2O uformuje się również warstwa tlenku CuO [8]. Chociaż kinetyka utleniania miedzi nadal będzie zależała od kinetyki wzrostu warstwy Cu_2O , to gradient stężenia defektów sieciowych nie będzie już uzależniony od zewnętrznego ciśnienia tlenu, lecz na granicy $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ będzie zależał tylko od ciśnienia rozkładowego fazy CuO . Dalszy wzrost ciśnienia utleniacza zmieni wielkość gradientu stężenia defektów w fazie CuO , co nie będzie już miało wpływu na kinetykę zachodzącej reakcji (Rys. 13).



Rys. 13. Wpływ ciśnienia tlenu na kinetykę utleniania miedzi w temperaturze 1000°C [8]

Ciśnienie cząstkowe utleniacza jest także kluczowym aspektem przy rozpatrywaniu zjawiska wewnętrznego utleniania. Jeżeli jego wartość w danych warunkach nie przekroczy ciśnienia rozkładowego związku metalu z utleniaczem, wtedy produktem reakcji staje się tylko strefa wewnętrznego utleniania. Takie zjawisko można zaobserwować w przypadku

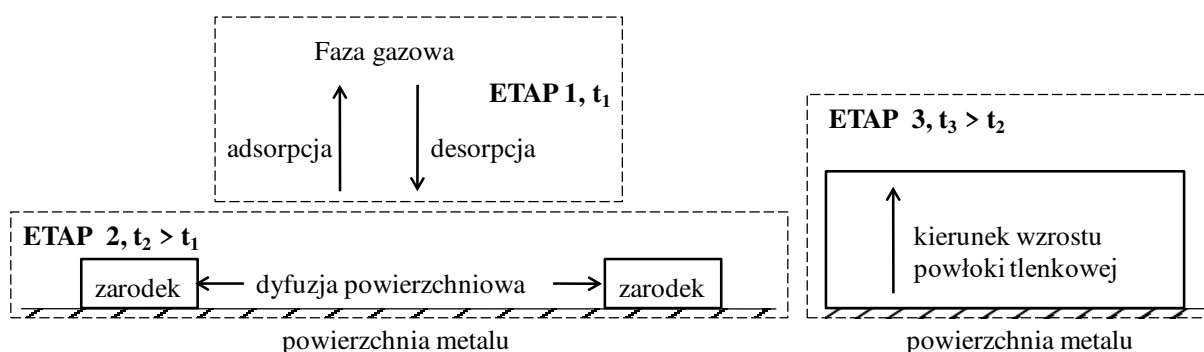
utleniania stopu Fe-5Cr – wówczas chrom utlenia się wewnętrznie, tworząc głównie tlenek Cr_2O_3 z niewielką strefą występowania wydzielen typu FeCr_2O_4 bezpośrednio przy powierzchni próbki [74].

Gdy ciśnienie rozkładowe utleniacza będzie wyższe niż ciśnienie rozkładowe związku metalu z utleniaczem, wówczas oprócz strefy wewnętrznego utleniania utworzy się również zewnętrzna warstwa zgorzeliny. Taki efekt można zaobserwować dla utleniania stopu Fe-10Cr, gdzie chrom utlenia się zarówno wewnętrznie, jak i zewnętrznie, tworząc Cr_2O_3 [74]. Aktywność utleniacza zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni stopu, osiągając w pewnym punkcie wartość bliską zeru – stanie się tak, jeżeli bezwzględna wartość energii swobodnej tworzenia związku tworzące strefę wewnętrznego utleniania będzie znacznie większa niż związku metalu wzbogacającego stop [4].

2.2.4. Czas utleniania – zarodkowanie i rozrost nowej fazy

Przyporządkowanie zachowania materiału do prawa kinetycznego, charakteryzującego materiał w trakcie procesu utleniania, zależy od grubości utworzonego produktu reakcji, która z kolei zależy od czasu oddziaływania środowiska utleniającego na badany materiał (Rys. 12, równania (6), (8)-(14)). W początkowym etapie reakcji utleniania wysokotemperaturowego na powierzchni stopu wystawionego na działanie środowiska utleniającego tworzy się cienka warstwa produktu reakcji, która ściśle przylega do podłoża metalicznego [8]. W rzeczywistości jednak już ten początkowy etap utleniania można podzielić na trzy główne etapy (Rys. 14) [2]:

1. adsorpcję tlenu na powierzchni metalu;
2. tworzenie się zarodków fazy tlenkowej, które rozrastając się w kierunku równoległym do powierzchni, zaczynają tworzyć ciągłą warstwę;
3. wzrost powłoki w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki.
- 4.



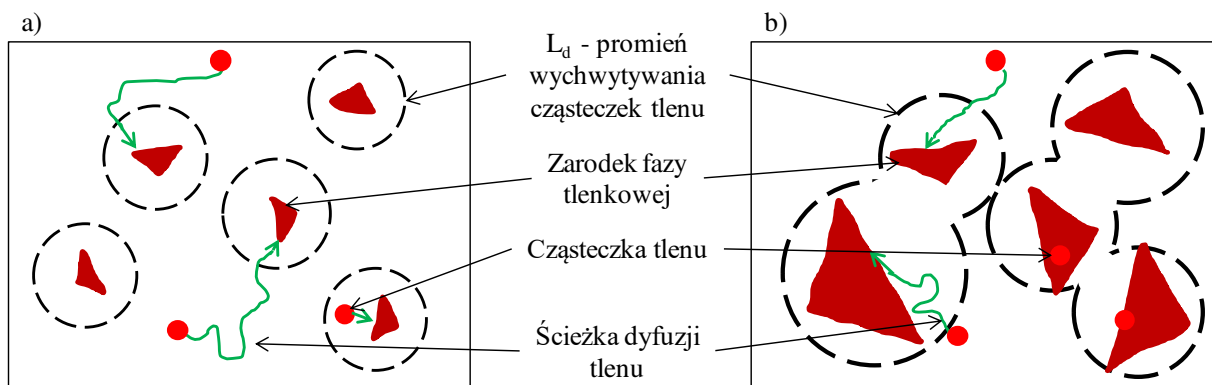
Rys. 14. Schemat przedstawiający etapy powstawania powłoki tlenkowej w zależności od czasu procesu utleniania [5]

W przypadku procesów prowadzonych pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego czas trwania pierwszych dwóch etapów jest bardzo krótki i trudny do zaobserwowania. Tworzenie się zarodków fazy tlenkowej zależy od składu chemicznego metalu i jego orientacji krystalograficznej, zdefektowania struktury i temperatury procesu. W przypadku utleniania miedzi [75,76] udowodniono, że w temperaturze 350°C przy ciśnieniu parcjalnym tlenu równym $6.7 \cdot 10^{-7}$ atm szybkość tworzenia się zarodków na płaszczyźnie (110) jest znacznie wyższa niż na płaszczyźnie (100) (Tabela 3). Mniejsza liczba zarodków tworzących się w płaszczyźnie (100) jest związana z dłuższą ścieżką dyfuzji powierzchniowej tlenu, dzięki czemu zasięg wyłapywania i dołączania nowych cząsteczek tlenu do powstałego już zarodka nowej fazy jest większy niż dla przypadku płaszczyzny (110).

Tabela 3. Parametry charakteryzujące mechanizm zarodkowania na miedzi w płaszczyźnie (100) i (110) [75,76]

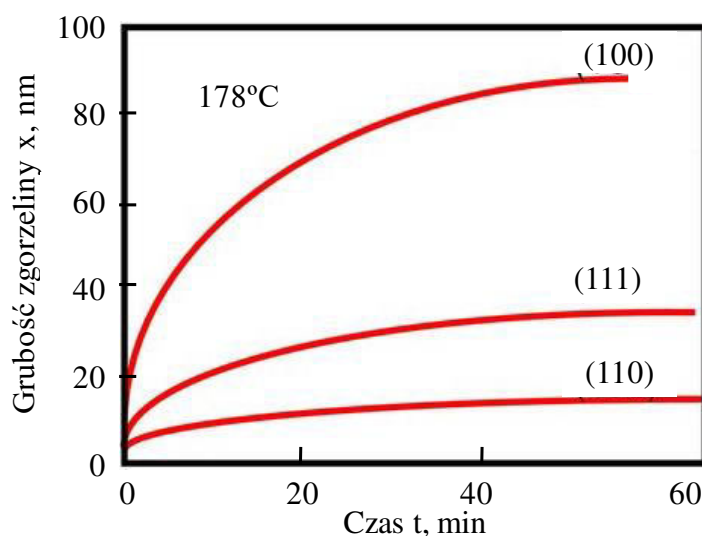
Płaszczyzna	Nasylenie powierzchni zarodkami, μm^{-2}	Początkowa szybkość zarodkowania, $\mu\text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$	Promień drogi dyfuzji L_d , μm
(100)	0.83	0.17	1.09
(110)	4.34	1.74	0.33

Cząsteczki tlenu dyfundują po powierzchni, aż nie znajdą się w zasięgu „wyłapywania” przez utworzony już wcześniej zarodek fazy tlenkowej, do którego zostają przyłączone (Rys. 15a). Im większy rozmiar zarodka, tym większy obszar wychwytywania nowych cząsteczek tlenu oraz szybszy wzrost zarodków (Rys. 15b). Dyfuzja powierzchniowa zaczyna odgrywać mniejszą rolę na tym etapie procesu utleniania, ponieważ prawdopodobieństwo bezpośredniego trafienia atomu tlenu na zarodek fazy tlenkowej jest coraz większe [76].



Rys. 15. Schemat zarodkowania w miarę upływu czasu procesu utleniania, a) t_1 , b) $t_2 > t_1$ [76]

Wyniki utleniania miedzi w temperaturze 178°C przy 1 atm O₂ wykazują, że grubość zgorzeliny tlenkowej była po 60 min ponad pięciokrotnie większa na płaszczyźnie (100) niż na płaszczyźnie (110) (Rys. 16) [2,54]. Różnice w grubości wytworzonej zgorzeliny związane są ze strukturą krystaliczną analizowanych płaszczyzn. Na powierzchni (100) znajdują się cztery pozycje, na których może zarodkować faza tlenkowa, oddzielone przez obrót o 90° wokół płaszczyzny prostopadłej do powierzchni – kierunki $\langle 100 \rangle$ metalu i tlenku są równoległe. Na płaszczyźnie (111) występują dwie pozycje spełniające powyższe warunki, natomiast na płaszczyźnie (110) tylko jedna. Dla powierzchni (100) zarodki tlenków mogą być więc utworzone z czterema a dla powierzchni (111) z dwoma różnymi orientacjami. Poszczególne zarodki łączone są granicami o niewielkim kącie dezorientacji sieci, tworząc strukturę mozaikową. Granice te służą jako ścieżki łatwej dyfuzji, co sprzyja szybszemu przyrostowi zgorzeliny na płaszczyźnie (100) i tłumaczy różnicę w jej grubości (Rys. 16) [2,54].



Rys. 16. Wykres grubości zgorzeliny tlenkowej powstałej w trakcie utleniania miedzi dla trzech płaszczyzn sieciowych: (100), (111) i (110) w temperaturze 178°C przy 1 atm O₂ w funkcji czasu [2,54]

Z kolei dla dwuskładnikowego układu Fe-Cr o różnym stężeniu chromu (4 i 16% mas.) stwierdzono, że w temp. 700°C tworzącymi się zarodkami nowej fazy jest tlenek Cr_2O_3 , choć o różnej morfologii – dla stopu Fe-4Cr zarodki powstają w obrębie ziarn Fe, podczas gdy dla stopu Fe-16Cr zarodki te powstają w formie wydzielen tlenku Cr_2O_3 formujących się na granicach ziarn [77].

Przyjmuje się, że zarodkowanie i wzrost powstałych zarodków zachodzi równocześnie. Związki tlenu przemieszczają się dzięki dyfuzji powierzchniowej w dwuwymiarowej płaszczyźnie powierzchni metalu, łącząc się z istniejącym już zarodkiem (Rys. 15). W ten sposób zarodki powiększają się a szybkość reakcji rośnie wraz z upływem czasu. Gdy zarodki zaczynają wypełniać całą powierzchnię, wówczas szybkość wzrostu zarodków spada, tworzy się ciągła warstwa tlenku oddzielająca materiał podłoża od środowiska zewnętrznego, co powoduje zmianę mechanizmu utleniania. Dalszy wzrost fazy tlenkowej może następować już tylko poprzez dyfuzję jednego lub kilku rodzaju jonów (utleniacza lub metalu) przez zwartą fazę stałą. W początkowym etapie dyfuzja ta następuje bardzo gwałtownie, z czasem jej szybkość spada, w związku z czym pierwszy etap utleniania opisywany jest najczęściej prawem logarytmicznym (równania (10)-(12)) lub odwrotnie logarytmicznym (równanie (13)) [2].

Większość metali stosowanych w przemyśle stanowią materiały polikrystaliczne o wyraźnych granicach ziarn. Ziarna te wykazują duże zróżnicowanie w orientacji krystalograficznej, co przekłada się na znaczną anizotropię w tworzeniu się zarodków fazy tlenkowej. Może to prowadzić do występowania różnic w grubości tworzącej się powłoki tlenkowej zależnie od miejsca obserwacji. Zjawisko to sprzyja tworzeniu się tak zwanych whiskerów, czyli tlenków w postaci cienkich, długich igieł wzrastających w kierunku prostopadłym do materiału podłoża [2]. Zjawisko to zaobserwowano w przypadku utleniania metali, np. żelaza [78,79] czy miedzi [80,81] w środowisku zawierającym parę wodną [82–84] lub dla metali poddanych przeróbce plastycznej na zimno [80]. W procesie utleniania żelaza w temperaturze 450°C w środowisku 90% O_2 i 10% H_2O warstwa tlenku Fe_2O_3 nie wzrastała równomiernie, ale składała się z cienkich igieł o szerokości 0.01 μm i długości 1-10 μm . Szerokość whiskerów zwiększała się w czasie do 0.25-0.6 μm po upływie 23 h procesu utleniania [78,79]. Istnieje kilka teorii wyjaśniających to zjawisko, związanych z budową krystaliczną metalu i tworzeniem dróg szybkiej dyfuzji [85,86] lub reakcji chemicznych związanych z rozpadem pary wodnej i zjawiskami kondensacji i odparowania [80]. Mechanizm ten nie został jednak w pełni poznany.

Gdy w środowisku otaczającym metal znajduje się wystarczająco dużo jonów utleniacza, wówczas szybkość zachodzenia reakcji w wysokiej temperaturze determinowany jest szybkością dyfuzji jonów i elektronów w fazie stałej. W miarę zwiększania się grubości tworzącego się produktu reakcji, wzrostowi ulega również długość drogi dyfuzji, jaką muszą pokonać migrujące reagenty (kationy, aniony, elektrony), co powoduje spadek kinetyki wzrostu powłoki wraz z upływem czasu [1].

Transport reagentów przez fazę stałą może zachodzić zgodnie z opisanymi już wcześniej mechanizmami dyfuzji sieciowej, po granicach ziarn czy defektach struktury krystalograficznej. Nasilenie tych ostatnich zależy w dużej mierze od stanu materiału przed utlenianiem oraz od morfologii warstwy produktu reakcji utworzonej w pierwszym kontakcie z utleniaczem. Wszystko to może wpływać na kinetykę utleniania i morfologię powstającego tlenku [2].

2.2.5. Stan metalu i jego powierzchni przed procesem utleniania

Nie tylko temperatura, czas procesu utleniania, ciśnienie i skład atmosfery utleniającej czy skład chemiczny metalu wystawionego na działanie środowiska korozyjnego mają wpływ na szybkość procesu utleniania i przyczepność formującego się produktu reakcji. Równie istotna jest geometria próbki rozumiana bardzo szeroko, zarówno w kontekście jej kształtu i wymiaru, jak i chropowatości powierzchni.

Podczas procesu utleniania objętość rdzenia metalicznego materiału zmniejsza się, a więc maleje również powierzchnia granicy metal-tlenek. Szybkość zachodzenia procesu utleniania jest wyrażana poprzez zmianę masy na jednostkę powierzchni (równanie 15), stąd zakładanie stałej powierzchni (A) próbki prowadzi do wprowadzenia błędu obliczeniowego. Zostało udowodnione, że paraboliczna stała szybkości utleniania obliczona bez wprowadzenia korekty uwzględniającej zmniejszenie rdzenia materiału, będzie mniejsza w porównaniu do wyników uzyskanych na podstawie badań eksperymentalnych [1,16]. Zmiana powierzchni rdzenia metalicznego może również powodować utratę kontaktu pomiędzy tlenkiem a metalem – zwłaszcza na krawędziach i brzegach próbki, co wydłuża drogę dyfuzji reagentów, a przez to spowolnia ich dostarczanie do tych obszarów. Może to sprzyjać zmianie morfologii tworzącego się tlenku – występowania innych produktów reakcji czy tworzeniu porowatości a w konsekwencji doprowadzić do powstania pęknięcia, które będzie propagowało wzdłuż całej powierzchni próbki. Z tego względu powinno się unikać

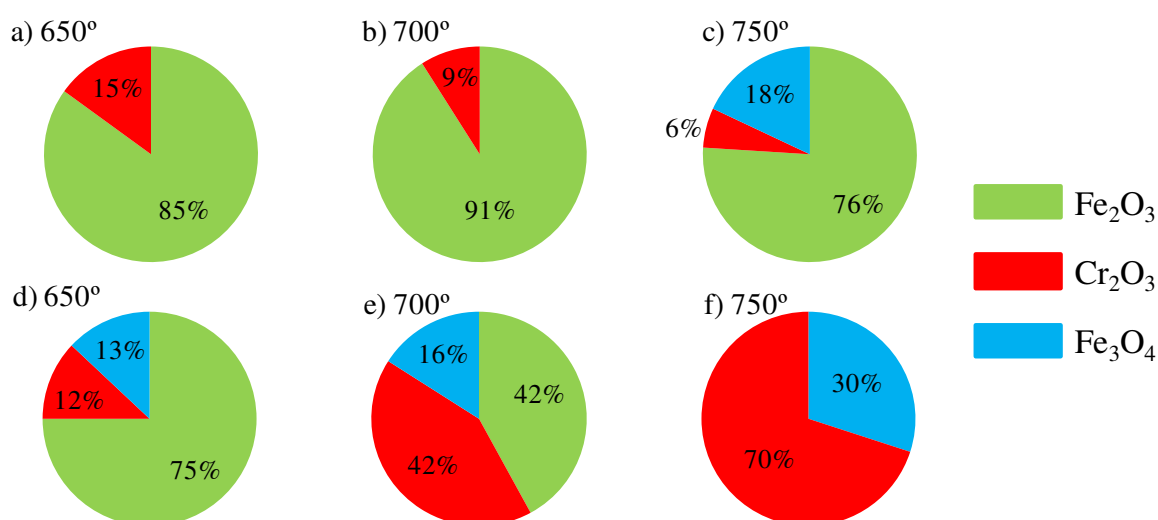
wytwarzania elementów o ostrych krawędziach, lecz stosować zaokrąglenia nawet o niewielkim promieniu [1,87,88].

Również objętość próbki – obok geometrii – wpływa na powstający produkt reakcji, zwłaszcza w przypadku utleniania stopów żelaza i niklu w warunkach przemysłowych. Do stopów tych wprowadza się dodatkowe pierwiastki stopowe, które zmieniają charakterystykę materiału w wysokiej temperaturze. Przykładem są aluminium i chrom, które tworzą ochronną zgorzelinę, odpowiednio Al_2O_3 i Cr_2O_3 . Chrom dyfunduje do powierzchni próbki, gdzie tworzy cienką, ochronną warstwę produktu reakcji. Dla próbek wykonanych z tego samego materiału (zawierających tyle samo chromu) próbka o większej objętości będzie charakteryzowała się lepszą odpornością na korozję w wysokiej temperaturze, jako że posiada ona większy rezerwuar chromu mogącego wytwarzać ochronny tlenek. Zjawisko to zostało dogłębnie przebadane zarówno dla stali ferrytycznych [89,90] jak i nadstopów niklu [91–93].

Innym sposobem wytworzenia warstwy ochronnej jest tak zwane utlenianie wstępne (ang. *preoxidation*). Metoda ta polega na utlenieniu próbki najpierw w środowisku o niskim stężeniu parcjalnemu utleniacza w celu wytworzenia ochronnego tlenku. Następnie materiał utlenia się już w warunkach właściwych w danym zastosowaniu tego materiału [4]. W przypadku stopu żelazo-chrom, wstępne utlenianie próbek w temperaturze 850°C w środowisku zawierającym $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-20}$ atm) sprzyja selektywnemu utlenianiu chromu, ponieważ tlenek FeO jest niestabilny przy tym ciśnieniu parcjalnemu utleniacza. Wytworzona w ten sposób warstwa Cr_2O_3 chroni materiał podłoża w trakcie dalszego utleniania tego materiału w środowisku o wyższym ciśnieniu parcjalnemu tlenu (1 atm) i wyższej temperaturze [94]. Podobny efekt zaobserwowano dla stopu Fe_3Al , na którym wytwarza się ochronny tlenek Al_2O_3 – odporność na korozję materiału poddanego utlenianiu wstępnemu jest wyższa niż materiału niepoddanemu temu procesowi [95].

Poza wymienionymi wcześniej czynnikami zmieniającymi mechanizm utleniania materiału można również wyróżnić stan metalu i jego powierzchni: zastosowanie np. mechanicznego procesu obróbki powierzchni może zmienić zachowanie się materiału w wysokiej temperaturze. Istotny jest sposób przygotowania próbki do badań, np. czy został on poddany obróbce cieplnej lub przeróbce plastycznej na zimno lub na gorąco. Procesy te mogą wpływać na chropowatość i teksturę powierzchni [96,97], jednorodność mikrostruktury [97], występowanie w nim naprężeń [96–100], zmianę wielkości ziarna [97,99–104], tworzenie się defektów struktury krystalicznej [97,98,100,104] oraz zanieczyszczenie powierzchni próbki [99,100,105]. Wszystkie te efekty mogą sprzyjać tworzeniu się dróg szybkiej dyfuzji, co wpłynie na kinetykę procesu utleniania [1,2,4,5,8,10].

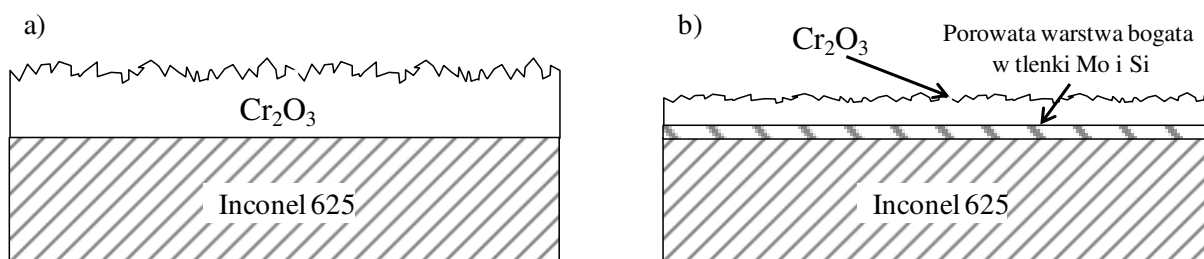
Przykładowo kulkowanie próbek wykonanych ze stali AISI 316L (1.4404 – X2CrNiMo17-12-2) poprawia odporność na korozję tego materiału w wyższej temperaturze (700°C i 750°C) na skutek tworzenia ochronnego tlenku Cr_2O_3 (Rys. 17e, f). Tlenek ten tworzy się również na powierzchniach niepoddanych kulkowaniu (Rys. 17a–c), jednak w objętości niewystarczającej do zahamowania wzrostu tlenków żelaza: Fe_2O_3 i Fe_3O_4 . Tworzenie się ochronnego tlenku Cr_2O_3 obniża kinetykę procesu utleniania. Efekt ten wynikał ze wzrostu gęstości granic ziarn wywołanym procesem przeróbki plastycznej – kulkowaniem cząstkami 100Cr6 (stal 1.3505) – co sprzyjało szybszej dyfuzji chromu do powierzchni materiału [96]. Zmianę produktu reakcji tworzącego się na powierzchni próbki poddanej procesowi mechanicznego przygotowania powierzchni zaobserwowano również dla materiałów tworzących ochronny tlenek aluminium [106].



Rys. 17. Udział procentowy faz tlenkowych wytworzonych na próbkach ze stali AISI 316L niepoddanych kulkowaniu (a-c) oraz po kulkowaniu (d-f) po procesie utleniania w temperaturze 650°C (a, d), 700°C (b, e) i 750°C (c, f) odczytany na podstawie dyfraktogramów XRD [96]

Również obróbka skrawaniem stali austenitycznych powoduje znaczne odkształcenie plastyczne oraz znaczne rozdrobnienie ziarn, a przez to zwiększenie gęstości granic ziarn w strefie przypowierzchniowej, sięgającej nawet 150 μm w głąb materiału [102]. Z kolei dla nadstopu niklu Inconel 625 zaobserwowano wzrost naprężeń w trakcie walcowania na zimno. Wzrost zgniotu od 10 do 30% spowodowała wydłużenie wielokątnych ziarn, wzrost stężenia bliźniaków odkształcenia oraz wzrost poziomu energii odkształcenia w próbkach. Te zmiany w mikrostrukturze wpłynęły na zachowanie materiału w trakcie utleniania w temperaturze 1000°C – próbki poddane odkształceniu wykazywały gorszą odporność na korozję pomimo niższego przyrostu masy w porównaniu do próbek przed walcowaniem na zimno (Rys. 18). Tworząca się powłoka tlenkowa na odkształconej powierzchni nie była jednolita, oprócz

ochronnego tlenku Cr_2O_3 tworzyły się również wewnętrzne wydzielania tlenków bogatych w krzem i molibden (Rys. 18b). Zmiany te były efektem zachodzącej równocześnie z utlenianiem dynamicznej rekrytalizacji ziarn oraz anihilacją defektów struktury krystalicznej zainicjowanej wysoką temperaturą procesu [98]. Efekt rekrytalizacji w trakcie utleniania próbek poddanych procesom przeróbki plastycznej na zimno zaobserwowano również w innych pracach [99,103,104,106].

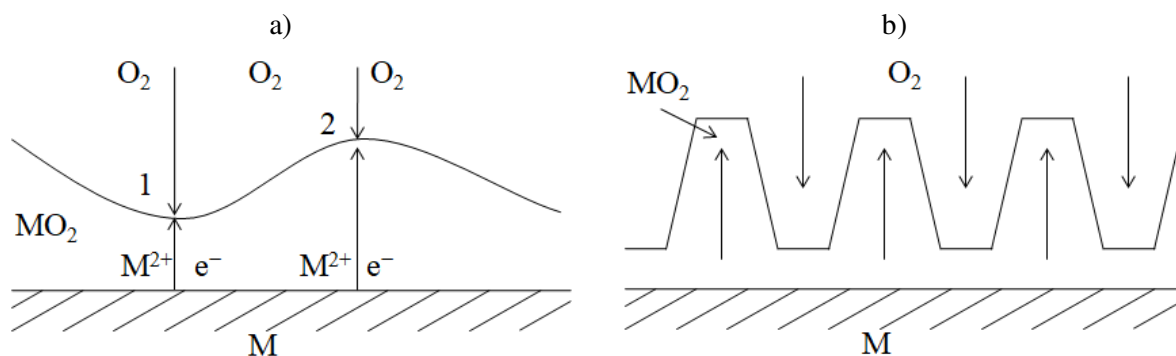


Rys. 18. Schemat powłoki tlenkowej tworzącej się w trakcie utleniania nadstopu niklu INCONEL 625 w temperaturze 1000°C przez 36 h w powietrzu w zależności od stanu powierzchni przed procesem utleniania a) próbka w stanie wyjściowym po walcowaniu, b) próbka po przeróbce plastycznej na zimno – zgniot 30% [102]

Rekrytalizacja nie występowała w przypadku próbek szlifowanych i polerowanych – odkształcenie tych próbek okazało się zbyt małe, aby spowodować ten efekt [67]. W przypadku tych procesów przygotowania powierzchni decydującym czynnikiem zmieniającym kinetykę procesu utleniania była zmiana chropowatości powierzchni [67,105,107–112]. Stwierdzono, że powierzchnia kontaktu pomiędzy utleniaczem a materiałem metalicznym jest większa dla próbek o większej chropowatości, przez co adsorpcja utleniacza mogła następować szybciej [12,67].

Chropowatość powierzchni próbek metalicznych odgrywa dużą rolę w początkowym stadium procesu utleniania [110,113]. Powstaje wtedy cienka warstwa produktu reakcji, która wykazuje zróżnicowanie w swojej grubości wywołane na przykład nierównościami tej powierzchni a w konsekwencji nieregularnym rozmieszczeniem zarodków powstającej fazy i szybkością ich wzrostu. Na zjawiska te duży wpływ będzie miał mechanizm dyfuzji – odrdzeniowy bądź dordzeniowy. Gdy początkowo powstająca warstwa zgorzeliny wykazuje pewne różnice w grubości, a tempo jej wzrostu determinowane jest odrdzeniową dyfuzją metalu, wówczas obszary 1 (Rys. 19a) będą wzrastały szybciej niż obszary 2 – kationy metalu M^{2+} będą musiały pokonać krótszą drogę w celu połączenia się z utleniaczem. Efektem tego będzie utworzenie zwartej warstwy produktu reakcji o jednorodnej powierzchni. Z kolei, gdy dominującym mechanizmem dyfuzji w trakcie wzrostu powłoki tlenkowej jest dordzeniowy transport utleniacza, wówczas obszary 2 będą narastały szybciej, na skutek krótszej drogi

dyfuzji utleniacza do zewnętrznej powierzchni produktu reakcji. Doprowadzi to do utworzenia większych różnic w objętości powłoki tlenkowej a w konsekwencji może spowodować utworzenie porowatej warstwy o strukturze słupkowo-iglastej [8,67,114] (Rys. 19b).



Rys. 19. Mechanizm powstawania produktu reakcji na chropowatej powierzchni: a) tworzenie pierwotnej warstwy tlenku, b) powłoka tlenkowa na powierzchni metalu, który utlenia się zgodnie z dordzeniowym mechanizmem dyfuzji [8]

3. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY

W ciągu ostatniej dekady zostało przeprowadzonych wiele badań dotyczących wpływu mechanicznego przygotowania powierzchni na przebieg reakcji utleniania metali i stopów w kontekście kinetyki zachodzącego procesu utleniania oraz mikrostruktury i składu chemicznego tworzącego się produktu reakcji.

Wpływ czasu piaskowania kulkami szklanymi na poprawę odporności na korozję miedzi został przebadany w 2015 r. przez Yuan i in. [115]. Chropowatość powierzchni opisywano za pomocą profilometru optycznego, natomiast utlenianie przeprowadzono w temperaturze 450°C w czystym tlenie. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu piaskowania (testowany czas: 0 s (niepiaskowana próbka referencyjna), 15, 45, 120 i 180 s) spowodowało zwiększenie chropowatości powierzchni a przez to wzrost przyczepności tworzącego się tlenku Cu_2O do podłoża metalicznego. Kinetyka wzrostu powłoki tlenkowej ulegała zmniejszeniu wraz ze wzrostem chropowatości, co – w połączeniu z lepszą przyczepnością – świadczyło o poprawie odporności korozyjnej miedzi w badanej temperaturze. Ponadto, poprzez zastosowanie piaskowania i ściśle kontrolowanych warunków procesu utleniania można zwiększać zdolność miedzi do tworzenia powłoki tlenkowej o iglastej morfologii, tzw. whiskerów, dzięki zwiększeniu liczebności zarodków fazy tlenkowej [116]. Zjawisko formowania się whiskerów zaobserwowano także dla piaskowanych próbek stali nierdzewnej 304H (stal 1.4948 – X6CrNi18-10) utlenianych w parze wodnej [117].

W 2018 r. Benafia i in. [96] ocenili możliwości zastosowania technologii SMAT (ang. *Surface Mechanical Attrition Treatment*), czyli metod powierzchniowej obróbki mechaniczno-ściernej wywołującej duże odkształcenie plastyczne w warstwie przypowierzchniowej materiału (ang. *near surface severe plastic deformation*), w zwiększeniu odporności na korozję stali nierdzewnej AISI 316L (1.4404 – X2CrNiMo17-

12-2). W badaniu zastosowano próbki, które poddano najpierw kulkowaniu sferoidalnymi cząstkami stalowymi 100Cr6 (stal 1.3505), a następnie polerowaniu mechanicznemu. Polerowanie przeprowadzono w celu usunięcia warstwy zanieczyszczeń i zmniejszenia chropowatości powierzchni – chropowatość mierzono za pomocą profilometru kontaktowego. Badanie wykazało, że po 20 h utleniania w powietrzu w temperaturze 650°C próbka niepoddana kulkowaniu wykazywała najniższą kinetykę procesu utleniania, natomiast próbka polerowana po kulkowaniu cechowała się wyższym przyrostem masy niż próbka po kulkowaniu, której nie polerowano. Podobny efekt zaobserwowano w temperaturze 700°C. Z kolei w temperaturze 750°C próbka, której nie poddano polerowaniu, po kulkowaniu utleniała się szybciej od próbki polerowanej oraz próbki w ogóle niepoddanej odkształceniu. Zaobserwowano również zmianę morfologii tworzącego się produktu reakcji – dla próbek nieodkształconych utlenianych we wszystkich badanych wartościach temperatury (650-750°C) dominującym tlenkiem był tlenek Fe_2O_3 . Z kolei próbki odkształcone metodą SMAT wykazywały powstawanie wysepek ochronnego tlenku Cr_2O_3 w wewnętrznej części powłoki tlenkowej w temperaturze powyżej 700°C, która w miarę upływu czasu tworzyła ciągłą warstwę ochronną obniżającą kinetykę wzrostu tlenku żelaza. Autorzy badania uzasadnili swoje spostrzeżenia rozdrobnieniem ziarna, wzrostem gęstości granic ziarn oraz wzrostem naprężeń wprowadzonym do materiału po zastosowaniu kulkowania metodą SMAT z pominięciem wpływu chropowatości [96].

Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na odporność korozyjną tego samego gatunku stali nierdzewnej – AISI 316L – przebadali również Payet i in. [118] w uwodornionej wodzie w stanie nadkrytycznym w temperaturze 600°C. Autorzy badania wykazali, że powłoka tlenkowa tworząca się w tych warunkach składała się zawsze – niezależnie od zastosowanego procesu mechanicznego przygotowania powierzchni (polerowanie, szlifowanie, frezowanie, kulkowanie) – z dwóch warstw: zewnętrznej bogatej w związki żelaza i wewnętrznej bogatej w związki chromu. Stwierdzono, że w przypadku utleniania tego materiału chropowatość powierzchni nie odgrywała tak wielkiej roli jak efekt umocnienia wywołany przygotowaniem powierzchni, który spowodował zmianę zachowania materiału w warunkach utleniania na skutek rekrytalizacji. Tworząca się zgorzelina tlenkowa osiągnęła znacznie mniejszą grubość, ponieważ decydującą rolę zaczęło odgrywać formowanie się wewnętrznej warstwy Cr_2O_3 , która działała jako bariera dyfuzyjna dla migrujących jonów żelaza tworzących zewnętrzną warstwę produktu reakcji. Należy jednak przypomnieć, że badania te przeprowadzono w parze wodnej, która zmieniała zarówno kinetykę procesu

utleniania, jak i morfologię otrzymywanych produktów reakcji w porównaniu do mechanizmów utleniania obserwowanych podczas utleniania w powietrzu/tlenie [82].

Podobny efekt zaobserwowano dla polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek stali 304H (stal 1.4948 – X6CrNi18-10) [117]. W warunkach występowania pary wodnej na próbce piaskowanej tworzyła się ochronna warstwa tlenku Cr_2O_3 . Na próbce o mniejszej chropowatości (szlifowanej) również utworzyła się warstwa ochronna tlenku Cr_2O_3 , jednak wystąpiły także obszary, w których zaobserwowano pęcherze wypełnione tlenkiem żelaza lub tlenkiem żelaza z chromem – kinetyka wzrostu tych tlenków była znacznie wyższa niż kinetyka wzrostu czystego tlenku chromu. Dla próbek polerowanych nie zaobserwowano występowania cienkiej warstwy Cr_2O_3 – wystąpił tylko szybko narastający tlenek żelaza i mieszanina tlenku żelaza z chromem, przez co przyrost masy tej próbki w warunkach utleniania był zdecydowanie najwyższy. Stwierdzono więc, że piaskowanie można stosować w celu zwiększenia odporności na korozję próbek wykonanych z tego gatunku stali. Podobne wnioski wysnuto na podstawie utleniania kulkowanych próbek stali Cr-12 (1.2080 – X210Cr12) w temperaturze 750°C w powietrzu [119].

Wpływ chropowatości powierzchni próbek wykonanych z innego gatunku stali nierdzewnej – ferrytycznej stali AISI 441 (1.4509 – X2CrTiNb18) przebadali Madi i in. [120]. Badaniu poddano próbki polerowane elektrochemicznie oraz mechanicznie przy użyciu płócien bawełnianych i pasty diamentowej o różnej średniej średnicy ziarna, które utleniano w powietrzu laboratoryjnym w temperaturze 800°C przez 100 h. Najwyższy przyrost masy zaobserwowano dla próbki poddanej polerowaniu elektrochemicznemu – próbka ta wykazywała się również największą anizotropią chropowatości w zależności od tego, czy pomiar był dokonywany w obrębie ziarna, czy przychodził przez granicę międzyziarnową. Morfologia tworzącego się tlenku na stali zależała od struktury powierzchni. Dla próbek, na których istniały wyraźnie zaznaczone linie pochodzące po procesie polerowania, a tym samym dla próbek o większej chropowatości, zaobserwowano, że – oprócz Cr_2O_3 – wzdłuż rys po polerowaniu występują także skupiska tlenku TiO_2 oraz mieszanego tlenku postaci $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$. Skupiska te nie występowały tak licznie na powierzchniach próbek o lustrzanej powierzchni, gdzie preferowanym miejscem wzrostu fazy tlenkowej były głównie granice między ziarnami.

Utlenianie tego samego gatunku stali (AISI 441) w identycznej co Madi i in. [120] temperaturze (800°C), choć w innym środowisku utleniającym ($\text{Ar}-1\%\text{H}_2-9\%\text{H}_2\text{O}$, czyli w bardzo obniżonym ciśnieniu parcjalnemu tlenu) przeprowadzili Ardigo-Besnard i in. [121]. W swoim badaniu autorzy uwzględnili próbki bezpośrednio po walcowaniu oraz próbki

polerowane aż do osiągnięcia lustrzanego wykończenia powierzchni i zaobserwowali dwa różne mechanizmy utleniania w zależności od stanu materiału: dla próbki po walcowaniu o znacznie większej chropowatości powierzchni tworząca się powłoka tlenkowa składała się z zewnętrznej warstwy tlenku żelaza – Fe_3O_4 oraz wewnętrznej warstwy mieszanego tlenku chromu i żelaza – $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Z kolei dla próbki polerowanej tworząca się zgorzelina miała charakter ochronny i składała się z mieszaniny $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Zmianę mechanizmu utleniania dla tych dwóch próbek tłumaczono różnicą chropowatości powierzchni, ale także różnicą w gęstości dyslokacji i różnym poziomem naprężeń wewnętrznych wywołanych walcowaniem i polerowaniem.

Badania przeprowadzone w 2019 r. przez Oleksak i in. [122] dla stali o różnym stężeniu chromu (ok. 2, 8, 17 i 25% mas. Cr) i zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni (frezowanie czołowe, szlifowanie, polerowanie) przed procesem utleniania w atmosferze powietrza oraz w środowisku zawierającym CO_2 (1 bar i 200 bar) w temperaturze 550°C przez 1500 h wykazały, że sposób przygotowania powierzchni nie odgrywał wielkiej roli dla stali o niskiej (2%) i wysokiej (25%) zawartości chromu. Z kolei dla próbek wykonanych ze stali zawierających 8% i 17% tego pierwiastka zaobserwowano, że wraz ze wzrostem chropowatości wzrastała również odporność na utlenianie i nawęglanie – efekt ten wytłumaczono opóźnieniem lub zapobieganiem tworzenia się szybko narastających wysepek tlenków żelaza. Wykazano także, że efekt przygotowania powierzchni jest bardziej widoczny w środowisku, w którym CO_2 występuje pod większym ciśnieniem.

Zjawisko selektywnego utleniania pierwiastka tworzącego ochronny tlenek obserwowano również w przypadku utleniania nadstopów niklu. W 2018 r. Nowak i Wierzbą [123] zbadali wpływ szlifowania i polerowania na utlenianie nadstopu niklu IN 713C w zakresie temperatury $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ przez 4 h w powietrzu. Wykazano, że w próbce o mniejszej o dwa rzędy wielkości chropowatości powierzchni (mierzonej profilometrem kontaktowym), tj. próbce polerowanej tworzy się zarówno strefa wewnętrznego utleniania, jak i zewnętrzna warstwa mieszanego tlenku niklu i chromu. Z kolei próbka o większej chropowatości, tj. próbka szlifowana wykazywała tworzenie się warstwy tlenku aluminium na skutek zwiększenia szybkości dyfuzji aluminium do powierzchni próbki.

Efekt szlifowania i polerowania powierzchni nadstopu niklu (monokryształu DD6) na mechanizm utleniania w temperaturze 1000°C przebadali również Pei i in. [108]. Powierzchnia próbek analizowana była przed utlenianiem za pomocą mikroskopu sił atomowych oraz profilometru kontaktowego. Podobnie jak w badaniu Nowaka i Wierzbą [123] stwierdzono, że wzrost chropowatości powierzchni wywołany procesem szlifowania

przyspieszał dyfuzję aluminium do powierzchni próbki i sprzyjał selektywnemu utlenianiu tego pierwiastka do ochronnej powłoki α - Al_2O_3 . Monokrystaliczne próbki wykonane z nadstopów LDS-1101+Hf i CMSX-4+Y utleniane w temperaturze 815°C również wykazały zależność od sposobu przygotowania powierzchni – dla próbek o większej chropowatości utworzyła się ochronna warstwa tlenku aluminium. Dla próbek polerowanych przy zastosowaniu pasty o średniej średnicy ziarna 9 μm lub drobniejszej, tworząca się warstwa Al_2O_3 nie wystarczyła do zabezpieczenia materiału, przez co na powierzchni próbki utworzył się szybciej narastający – i o gorszych właściwościach ochronnych – tlenek NiO [106].

Znacznie wyższy przyrost masy dla próbki o mniejszej chropowatości, w tym przypadku próbki polerowanej, zaobserwowano w przypadku utleniania nadstopu niklu IN 792 w temperaturze 950°C przez 48 h [124]. Wykazano, że o ile na powierzchni próbki szlifowanej utworzyła się ochronna, ciągła i zwarta warstwa tlenku aluminium, to na powierzchni próbki polerowanej utworzyła się zewnętrzna warstwa mieszanego tlenku niklu z chromem oraz strefa wewnętrznego utleniania aluminium. Autorzy badania tłumaczyli to zjawisko zwiększeniem udziału dróg szybkiej dyfuzji (dyfuzji po granicach ziarn) na skutek mechanicznego szlifowania powierzchni.

Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na odporność na korozję przebadano również dla nadstopu niklu 690TT [109,125,126]. Próbki z tego materiału poddano polerowaniu i szlifowaniu na papierze ściernym o różnym uziarnieniu, a następnie utlenianiu w wodnym reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 330°C. Na podstawie wyników zaobserwowano, że szybkość utleniania próbek wykonanych z tego stopu wzrastała wraz ze wzrostem chropowatości tych próbek [109]. Również morfologia tworzącego się tlenku zależała od chropowatości powierzchni: dla próbek szlifowanych zewnętrzna warstwa tlenkowa była bogata w chrom i żelazo a uboga w nikiel. Z kolei dla próbek polerowanych nie zaobserwowano przyspieszonej dyfuzji chromu do powierzchni próbki, stąd tworzącym się produktem reakcji był tlenek niklu i żelaza o względnie niskiej zawartości chromu.

Zmiany w kinetyce utleniania wywołanego zmianą chropowatości na skutek szlifowania zaobserwowano dla przypadku stopu cyrkonu Zircaloy-4 [127]. Autorzy badania (Platt. i in.) zastosowali wygrzewanie próbek w argonie, co miało usunąć naprężenia wewnętrzne w materiale wywołane mechanicznym procesem przygotowania powierzchni. Przeprowadzone badania utleniania w temperaturze 400°C w parze wodnej wykazały, że próbki charakteryzujące się wyższą chropowatością początkową osiągnęły również wyższy przyrost masy w procesie utleniania prowadzonym w testowanych warunkach czasu i temperatury.

W przytoczonych powyżej pracach chropowatość powierzchni mierzono najczęściej za pomocą profilometru kontaktowego. Inny sposób charakteryzowania zmian chropowatości materiału wywołanego szlifowaniem przed i po utlenianiu w temperaturze 900-1200°C zaproponowali V. i A. Hotar [128]. Dla przykładu dwóch zestawów próbek wykonanych ze stopów zawierających Fe-Al-Cr-Zr-C o różnej zawartości tych pierwiastków autorzy wykonali badanie chropowatości w oparciu o zdjęcia mikrostruktury stosując parametry amplitudowe (nazywane też wysokościami, np. odchylenie standardowe), częstotliwościowe (lub horyzontalne, np. średni odstęp) i mieszane (złożoność i deformacja powierzchni) w oparciu o analizę fraktalną (wielkoskalową). Wykazano, że ta metoda charakteryzująca chropowatość powierzchni może być z powodzeniem stosowana do opisu mechanizmu utleniania oraz do porównywania odporności korozyjnej różnych materiałów.

Metoda fraktalna została również zastosowana do opisu chropowatości powierzchni w początkowym etapie utleniania nadstopu niklu IN 625 [129]. Wyniki badań próbek polerowanych i szlifowanych wykazały znacząco wyższe wartości parametrów chropowatości dla próbki szlifowanej. Oznacza to, że efektywna powierzchnia próbek szlifowanych oddziałujących z tlenem była większa niż dla próbek polerowanych, w związku z czym autor badania spodziewał się również wyższej kinetyki utleniania tych próbek. Po teście utleniania przeprowadzonym w powietrzu w temperaturze 950°C przez 24 h okazało się jednak, że przyrost masy dla próbki polerowanej był wyższy na skutek utworzenia się na powierzchni tej próbki mieszanego tlenku chromu, manganu i niklu. Wewnętrzną część powłoki tlenkowej tej próbki stanowił tlenek Cr_2O_3 – był on jednocześnie jedynym tlenkiem obserwowanym na próbce szlifowanej poza delikatnym wzbogaceniem w tytan. Mechanizm odpowiedzialny za występowanie różnic w kinetyce procesu utleniania oraz w mikrostrukturze i składzie chemicznym powłoki tlenkowej formującej się na powierzchni próbek szlifowanych i polerowanych wykonanych ze stopu IN 625 nie został dotychczas poznany.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań dotyczących wpływu sposobu mechanicznego przygotowania powierzchni – w tym chropowatości – na kinetykę utleniania i morfologię formującej się zgorzeliny tlenkowej dotyczą szerokiego spektrum materiałów i warunków przeprowadzenia procesu utleniania. W przeważającej większości są to jednak analizy dotyczące nadstopów niklu lub różnych gatunków stali zdolnych do tworzenia ochronnych tlenków aluminium lub chromu. Na podstawie opisanych powyżej badań trudno stwierdzić jednoznacznie czy wzrost chropowatości jest pozytywny czy negatywny z punktu widzenia odporności na korozję – część publikowanych prac potwierdza pierwszą a część drugą opcję.

Biorąc więc pod uwagę złożoność składu chemicznego stopów na bazie niklu i żelaza oraz różnice w atmosferze utleniającej, w której przeprowadza się badania utleniania trudno sformułować uniwersalną regułę opisującą wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na szybkość wzrostu powłoki tlenkowej, jej morfologię i przyczepność do podłoża. Stąd zasadne jest ograniczenie ilości czynników mogących wpływać na kinetykę reakcji i poddanie dalszej analizie czystych pierwiastków i modelowych stopów metali utlenianych w atmosferze powietrza laboratoryjnego. Pozwoli to na sformułowanie ogólnych prawidłowości dotyczących wpływu przygotowania powierzchni na proces utleniania.

Choć mechanizmy utleniania czystych metali i dwuskładnikowych układów modelowych zostały już przebadane na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat to literatura przedmiotu jest bardzo uboga jeśli chodzi o opracowania dotyczące wpływu chropowatości na zachowanie tych materiałów w wysokiej temperaturze. Przeprowadzenie tego rodzaju analizy stało się więc jednym z celów niniejszej pracy.

4. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

Stan materiału, sposób jego wytworzenia i przygotowania powierzchni przed procesem utleniania może zmienić kinetykę procesu oraz skład chemiczny i mikrostrukturę powstającego produktu reakcji. Zastosowanie odpowiedniego procesu obróbki ścierno-mechanicznej może sprzyjać utworzeniu się fazy tlenkowej poprzez selektywne utlenianie tych pierwiastków, których tlenki są najbardziej ochronne i stabilne w danych warunkach – w zastosowaniach przemysłowych są to najczęściej tlenki chromu i aluminium. Procesy mechanicznego przygotowania powierzchni wywołują jednak szereg zmian w materiale, co w połączeniu z rozbudowanym o liczne dodatki stopowe składem chemicznym analizowanego materiału i złożoną atmosferą utleniającą (zawierającą m.in. związki siarki, węgla, azotu czy parę wodną) utrudnia zrozumienie wpływu poszczególnych czynników na kinetykę procesu utleniania oraz morfologię i przyczepność tworzącego się produktu reakcji. Warto więc przeprowadzić dalsze badania podstawowe pod kątem zachodzących zmian w materiale wywołanych mechanicznym procesem przygotowania powierzchni – zmiany chropowatości – i zanalizować jej wpływ na rezultaty procesu utleniania.

Celem pracy było więc określenie wpływu procesu mechanicznego przygotowania powierzchni (polerowanie, szlifowanie, piaskowanie) pierwiastków oraz dwuskładnikowych stopów metalicznych na kinetykę procesu utleniania wysokotemperaturowego w atmosferze powietrza oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się powłoki tlenkowej.

Założono, że proces mechanicznego przygotowania powierzchni wpływa na kinetykę i mechanizm formowania się powłoki tlenkowej w trakcie procesu utleniania wysokotemperaturowego poprzez zmianę chropowatości powierzchni a przez to zmianę efektywnej powierzchni metalu wystawionej na działanie środowiska utleniającego. Założono, że zmiana chropowatości i stanu materiału wywołanego obróbką ścierno-mechaniczną wpływa również na mechanizm dyfuzji reagentów w trakcie procesu utleniania.

Ponieważ mechanizm ten jest zależny od temperatury założono, że wpływ chropowatości i zmian mikrostruktury wywołany mechanicznym przygotowaniem powierzchni będzie się różnił w zależności od temperatury przeprowadzanej próby utleniania izotermicznego.

Zakres prac obejmował:

- przygotowanie powierzchni próbek wykonanych z pierwiastków metalicznych i dwuskładnikowych, modelowych stopów metali w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania;
- analizę chropowatości powierzchni próbek za pomocą profilometrii kontaktowej i analizy fraktalnej;
- izotermiczne utlenianie próbek w atmosferze powietrza;
- analizę próbek po utlenianiu izotermicznym: skaningowa mikroskopia elektronowa, optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym, dyfrakcja rentgenowska;
- dyskusję uzyskanych wyników i określenie wpływu mechanicznego sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych.

5. BADANIA WŁASNE

5.1. Dobór materiałów i sposobów ich przygotowania

Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę reakcji utleniania oraz mikrostrukturę i skład chemiczny powłoki tlenkowej tworzącej się na próbkach po procesie utleniania wysokotemperaturowego określono dla pierwiastków:

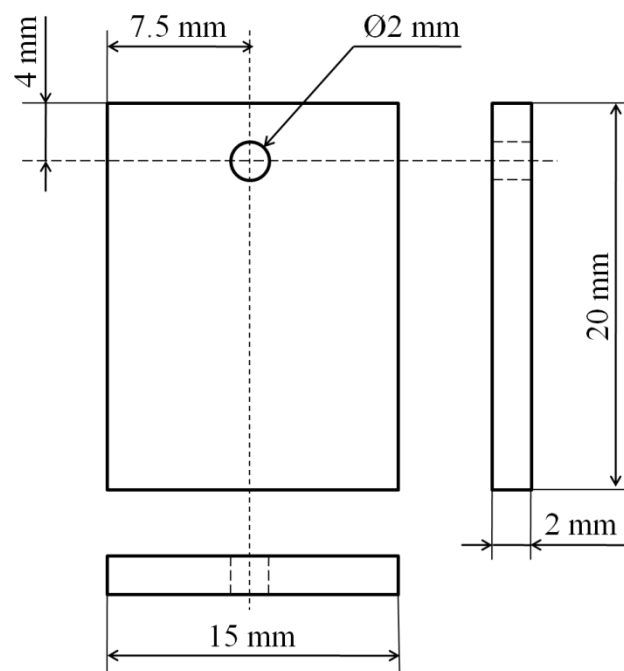
- żelazo (99.99% at. Fe),
- nikiel (99.99% at. Ni),
- miedź (99.9999% at. Cu),

oraz dla stopów metalicznych o zadanym składzie chemicznym:

- Ni70-Cu30 (70% Ni, 30% Cu, % at.),
- Ni48-Fe52 (48% Ni, 52% Fe, % at.),
- Ni80-Fe20 (80% Ni, 20% Fe, % at.),
- Ni80-Cr20 (80% Ni, 20% Cr, % at.).

Stopy na osnowie niklu i żelaza stanowią jedne z najczęściej stosowanych materiałów wykorzystywanych w wysokiej temperaturze, stąd to właśnie te materiały zostały wybrane do badań podstawowych realizowanych w niniejszej pracy.

Metale i stopy metaliczne zostały pocięte na próbki o wymiarach 20 x 15 x 2 mm za pomocą chłodzonej wodą przecinarki automatycznej Struers Accutom-50. W próbkach wywiercono otwór o średnicy 2 mm blisko górnej krawędzi w celu umożliwienia zawieszenia próbki w piecu termogravimetrycznym do utleniania wysokotemperaturowego (Rys. 20).



Rys. 20. Wymiary próbki przed testem utleniania wysokotemperaturowego

Po wywierceniu otworów próbki poddano procesom obróbki ścierno-mechanicznej. Dla każdego materiału przygotowano zestawy trzech próbek zawierających:

- próbkę polerowaną – próbkę szlifowano za pomocą szlifierko-polerki ręcznej LaboPol-21 na chłodzonych wodą papierach ściernych SiC o wzrastającej gradacji ziarna od #220 do #1200, a następnie polerowano na tarczach bawełnianych przy zastosowaniu lubrykantu i zawiesiny SiO₂ o średniej średnicy ziarna kolejno 6, 3 i 1 μm;
- próbkę szlifowaną – próbkę szlifowano za pomocą szlifierko-polerki ręcznej LaboPol-21 na chłodzonym wodą papierze ściernym SiC o gradacji ziarna #220;
- próbkę piaskowaną – próbkę szlifowano za pomocą szlifierko-polerki ręcznej LaboPol-21 na chłodzonym wodą papierze ściernym SiC o gradacji ziarna #220, a następnie piaskowano za pomocą piaskarki warsztatowej przy ciśnieniu roboczym 0.8 MPa. Zastosowanym ścierniwem były cząstki Al₂O₃.

Po mechanicznym przygotowaniu powierzchni próbki umieszczono w myjce ultradźwiękowej w etanolu, a następnie wysuszono w strumieniu sprężonego powietrza.

5.2. Pomiar i analiza chropowatości powierzchni

Po procesie mechanicznego przygotowania powierzchni oraz po oczyszczeniu próbek a przed rozpoczęciem testów utleniania wysokotemperaturowego zmierzono chropowatość powierzchni polerowanych, szlifowanych i piaskowanych. Do tego celu zastosowano profilometr kontaktowy oraz analizę fraktalną (wielkoskalową) w oparciu o cyfrową analizę obrazu.

5.2.1. Profilometr kontaktowy

Chropowatość powierzchni próbek zmierzono za pomocą profilometru kontaktowego HOMMEL Werke T800 ustawiając przemieszczenie trawersy: 4 mm oraz prędkość pomiaru: 0.5 mm/s. Dla każdego sposobu przygotowania powierzchni wykonano 5 pomiarów w celu wykonania analizy statystycznej. Dla próbek polerowanych i piaskowanych pomiar był dokonywany niezależnie od ustawienia próbki (izotropia właściwości), natomiast igła profilometru na próbce szlifowanej ustawiana była zawsze w kierunku prostopadłym do kierunku rys powstałych podczas szlifowania.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów przeprowadzonych zgodnie z normą ISO 11562 [130], obliczono wartość parametru Ra (Rys. 21a) – średniego arytmetycznego odchylenia profilu od linii średniej mierzonego wzdłuż odcinka pomiarowego. Parametr Ra oblicza się wzorem [131]:

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (19)$$

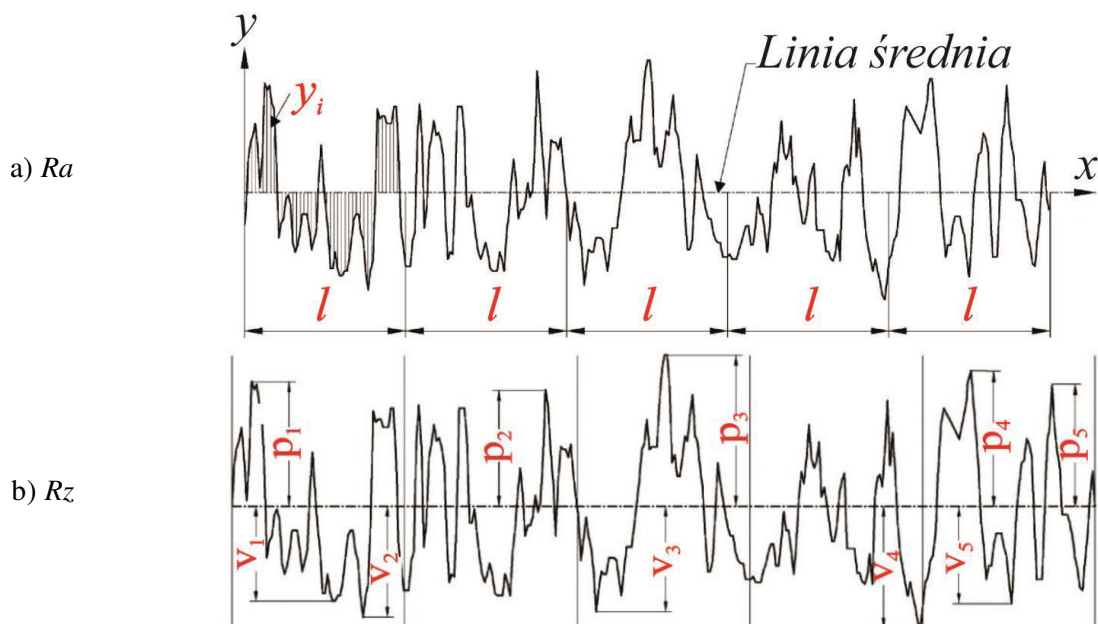
gdzie: n – liczba przecięć analizowanego profilu z linią średnią dla zadanej długości odcinka pomiarowego oraz y_i – odchylenie i -tego punktu od wartości średniej.

Równocześnie wyznaczono wartość parametru Rz (Rys. 21b), który zgodnie z normą ISO 25178-2:2012 obliczany jest jako różnica w wysokości pomiędzy średnią pięciu najwyższych wartości (p_i) i pięciu najniższych wartości (v_i) wzdłuż odcinka pomiarowego [132]:

$$Rz = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n p_i - \sum_{i=1}^n v_i \right) \quad (20)$$

Na podstawie uzyskanych danych obliczono średnią arytmetyczną (z 5 pomiarów) parametrów Ra i Rz dla każdego sposobu przygotowania powierzchni i dla każdego materiału.

Obliczono również wartość odchylenia standardowego, jako miarę rozrzutu poszczególnych wyników wokół wartości średniej.



Rys. 21. Sposób wyznaczania parametrów chropowatości profilometrem kontaktowym: a) parametr R_a , b) parametr R_z [131]

5.2.2. Analiza fraktalna

Profilometr kontaktowy charakteryzuje pomiar chropowatości próbki na podstawie wysokości profilu odczytanej za pomocą igły pomiarowej przemieszczającej się po analizowanej powierzchni. Ten sposób analizy uniemożliwia dotarcie igły do wszystkich nieregularności i wgłębień, których rozmiar jest mniejszy niż promień końcówki igły pomiarowej. Pominięcie takich miejsc może powodować błędy w ocenie chropowatości i stanowi jedną z głównych ograniczeń tej metody [133,134].

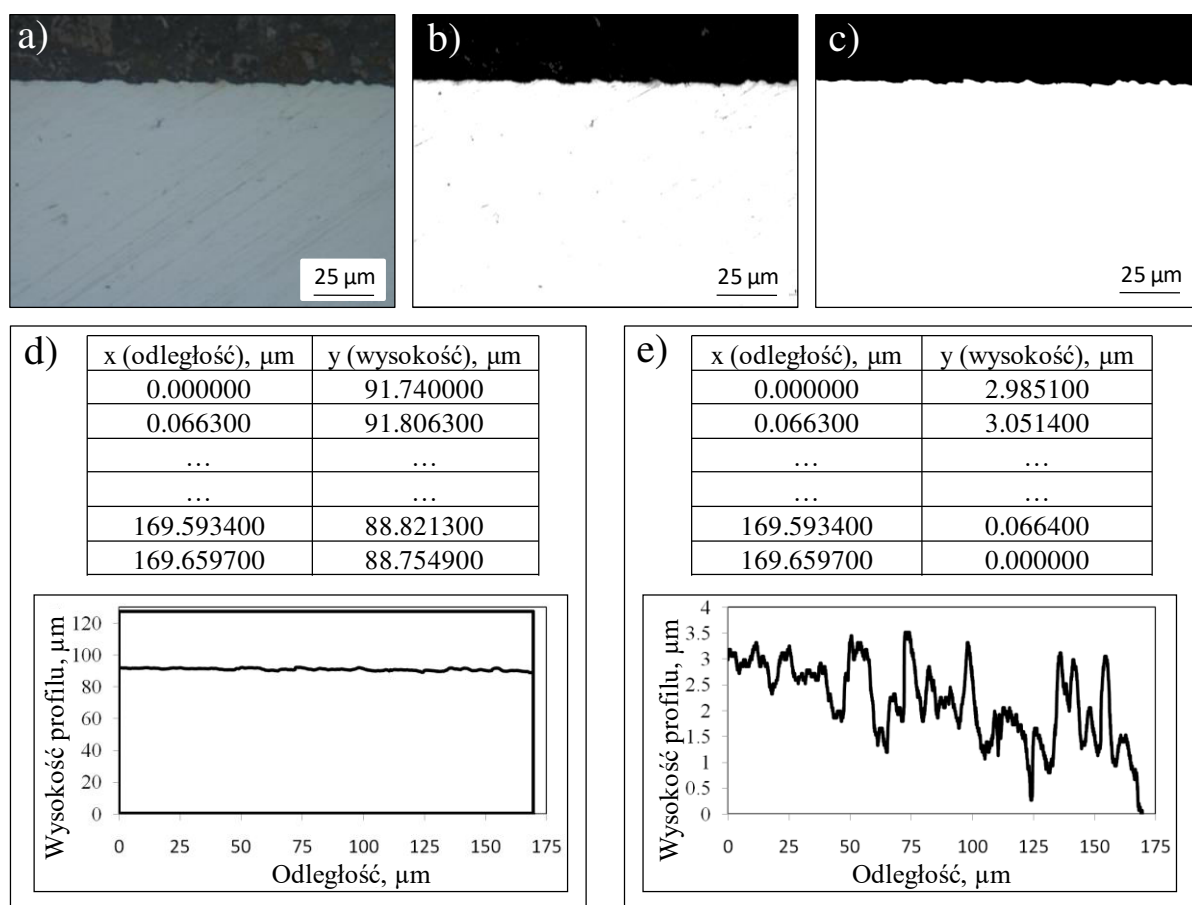
Inną metodą pozwalającą na ocenę chropowatości powierzchni jest analiza fraktalna, w której wysokość profilu może być odczytywana na podstawie zdjęcia mikrostruktury [128,135]. Analiza fraktalna jest metodą matematyczną opierającą się na możliwości opisu podobnych obiektów w różnych skalach. „Skala” w tym znaczeniu jest odcinkiem jednostkowym o zmniejszającej się długości, za pomocą którego odwzorowuje się rzeczywisty profil chropowatości powierzchni [136,137].

Analiza chropowatości powierzchni przy zastosowaniu metody fraktalnej przeprowadzana była w następujących krokach:

- wykonanie zglądu metalograficznego próbki poddawanej analizie: zatopienie próbki w żywicy epoksydowej, szlifowanie przy użyciu chłodzonych wodą papierów

ściernych SiC o wzrastającej gradacji ziarna, polerowanie na płótnie polerskim przy zastosowaniu lubrykantu i zawiesiny polerskiej z cząsteczkami SiO₂ o średniej średnicy ziarna 6 μm. Dalsze polerowanie nie było przeprowadzane, gdyż mogłoby doprowadzić do zaokrąglenia profilu i wpłynąć na uzyskane wyniki;

- wykonanie zdjęcia granicy między analizowaną powierzchnią a żywicą za pomocą mikroskopu świetlnego NIKON Epiphot 300 (Rys. 22a);
- konwersja zdjęcia na obraz binarny (próbka – kolor biały, żywica – kolor czarny (Rys. 22b));
- usunięcie szumów (usunięcie białych punktów z czarnego tła i na odwrót (Rys. 22c));
- konwersja obrazu binarnego na dwuwymiarowy zestaw danych x-y (Rys. 22d) za pomocą darmowego oprogramowania „WindDig” [138];
- końcowe dostosowanie zbioru danych x-y poprzez odjęcie od każdej wartości y wartości minimalnej z tego zbioru (Rys. 22e);
- przeprowadzenie analizy danych w programie Sfrax 1.0 [139].

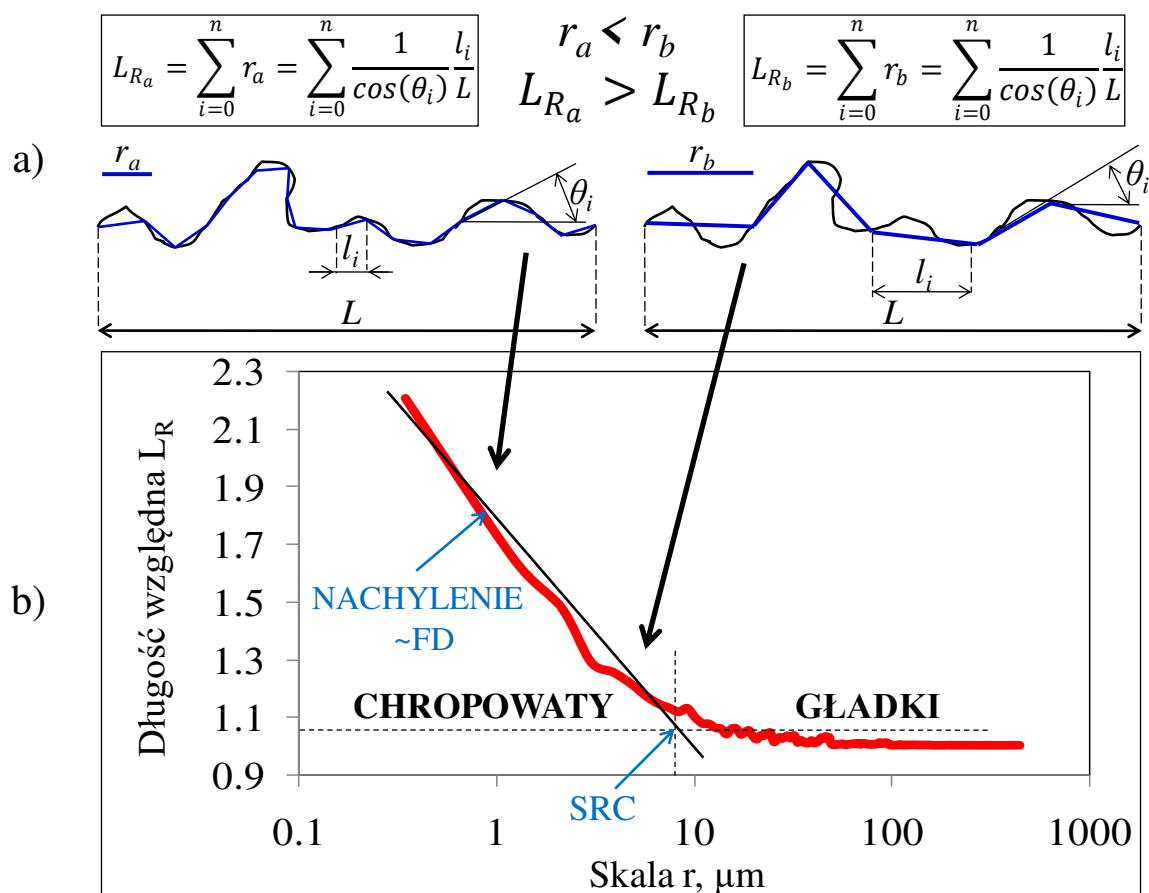


Rys. 22. Procedura przeprowadzania analizy fraktalnej chropowatości powierzchni a) zdjęcie mikrostruktury, b) obraz binarny przekroju c) obraz binarny przekroju po usunięciu szumów, d) zbiór punktów x-y opisujących wysokość profilu, e) końcowe przekształcenie zbioru punktów x-y

Analiza fraktalna pozwala na opis chropowatości powierzchni w oparciu o analizę wielkoskalową scharakteryzowaną w normie ISO 25178-2:2012 [132]. Jedną z najważniejszych zmiennych wprowadzonych przez tę normę jest długość skali r , zdefiniowana jako długość odcinka stosowanego do odwzorowania powierzchni (Rys. 23a). Sukcesywnie zmniejszające się długości skali r są stosowane do obliczania długości względnej profilu:

$$L_R = \sum_{i=0}^n \frac{1}{\cos(\theta_i)} \frac{l_i}{L} \quad (21)$$

gdzie: L – całkowita długość przyjętego odcinka pomiarowego, l_i – długość rzutu przyjętego odcinka pomiarowego na oś x , θ_i – kąt między odcinkiem pomiarowym a osią x . Na Rys. 23a przedstawiono przykład obliczania parametru L_R dla dwóch różnych długości skali: r_a i r_b . Łatwo zauważyć, że odcinek r_a o mniejszej długości lepiej odzwierciedla nierówności powierzchni, co przekłada się na wyższą wartość parametru L_{R_a} obliczonego zgodnie z równaniem (21) w porównaniu do wartości L_{R_b} będącego wynikiem odzwierciedlenia powierzchni dłuższym odcinkiem r_b .



Rys. 23. Analiza fraktalna chropowatości powierzchni: a) sposób wyznaczania parametru L_R , b) wykres długości względnej w funkcji przyjętej skali

Obliczone wartości długości względnej L_R dla kolejnych, zmniejszających się wartości skali (odcinka jednostkowego) nanosi się na wykres (Rys. 23b), który umożliwi porównanie wyników tego parametru dla różnych materiałów lub sposobu przygotowania powierzchni [140,141]. Analiza tego typu została już z powodzeniem stosowana w przypadku opisu chropowatości podczas szlifowania [142], toczenia [140] lub procesów korozyjnych [128,141].

Oprócz parametru L_R analiza fraktalna scharakteryzowana normą ISO 25178-2:2012 [132] pozwala również na obliczenie:

- wymiaru fraktalnego FD (ang. *Fractal Dimension*), który opisuje, w jakim stopniu analizowany obiekt wypełnia otaczającą go przestrzeń. Parametr FD jest ściśle związany z wykresem długości względnej L_R w funkcji skali r [143]:

$$FD = 1 - |\text{nachylenie}| \quad (22)$$

gdzie *nachylenie* – nachylenie krzywej L_R w funkcji skali r (Rys. 23b). Wartość wymiaru fraktalnego jest zazwyczaj bardzo niska, stąd zastępuje się go często parametrem $LSFC$:

- złożoność fraktalna $LSFC$ (ang. *Length – Scale Fractal Complexity*) [141]:

$$LSFC = 1000 \cdot (FD - 1) \quad (23)$$

- SRC (ang. *Smooth-Rough Crossover*) – przyjęta względna skala, powyżej której długość względna L_R przyjmuje wartość znacznie wyższą od 1, co oznacza, że jest to skala graniczna: dla niższych od niej wartości skali powierzchnia uznawana jest za chropowatą, dla wyższych – za gładką (Rys. 23b) [144].

5.3. Analiza składu chemicznego i mikrostruktury powierzchni przed utlenianiem

Przed utlenianiem wykonano analizę mikrostruktury próbek przygotowanych w procesach polerowania, piaskowania i szlifowania. Mikrostrukturę obserwowano na zglądach metalograficznych przygotowanych poprzez zatopienie próbek w żywicy epoksydowej poddanych następnie szlifowaniu i polerowaniu. Końcowe polerowanie odbywało się na płótnie bawełnianym przy użyciu zawiesiny SiO_2 o średniej średnicy ziarna 0.25 μm . Uwidocznioną na zglądach metalograficznych mikrostrukturę obserwowano przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi S3400. Mikroskop

wyposażony był w detektor EDS (ang. *Energy-Dispersive Spectroscopy*), który umożliwiał analizę składu chemicznego.

5.4. Utlenianie izotermiczne

Próbki utleniano izotermicznie w atmosferze powietrza w piecu termogravimetrycznym TG Xerion X-tube poprzez zawieszenie próbek na drucie kantalowym w szklanej tubie pieca. Czas utleniania wynosił 2 lub 24 h, natomiast temperatura mieściła się w zakresie 650-1050°C w zależności od rodzaju materiału.

Oprogramowanie pieca umożliwiała rejestrację zmiany masy próbek wraz z upływem czasu procesu utleniania zachodzącego w wysokiej temperaturze. Do oceny szybkości zachodzącej reakcji utleniania posłużono się dwoma parametrami: zmianą masy próbki na jednostkę powierzchni (obliczaną w $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, równanie 15) oraz stałą szybkości utleniania (w większości przypadków obliczaną w $\text{g}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$, równanie 16).

5.5. Analiza próbek po utlenianiu izotermicznym

Po izotermicznym utlenianiu w atmosferze powietrza próbki analizowano przy zastosowaniu szeregu metod badawczych. Bezpośrednio po wyjęciu próbek z pieca i schłodzeniu ich do temperatury pokojowej analizowano skład chemiczny produktów reakcji utleniania i materiału podłoża za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym GD-OES (ang. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Z racji ograniczeń metody, analizie poddano tylko próbki, dla których powłoka tlenkowa była zwarta, o niewielkiej grubości i dobrej przyczepności do podłoża. Uzyskane wyniki intensywności pierwiastków w funkcji czasu pomiaru były kwantyfikowane w celu sporządzenia wykresów stężenia danego pierwiastka w funkcji głębokości profilu [36,145]. Analizowano również skład fazowy wybranych próbek za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (ang. *X-Ray diffractometer*) Miniflex II (Rigaku). Jako źródło promieniowania zastosowano lampę miedzianą (CuK α , $k = 0.1542$ nm) przy napięciu 40 kV. Krok kątowy ustawiono na 0.02°/s w zakresie kątowym 20-120°.

Po analizie składu chemicznego i fazowego, na próbkach, na których otrzymana w wyniku utleniania powłoka tlenkowa była dobrze przyczepna do podłoża, wytworzono dodatkowo cienką powłokę niklową w procesie osadzania elektrochemicznego w kąpeli NiSO₄. Użycie tej metody jest możliwe po wytworzeniu cienkiej warstwy złota w procesie

napyłania próżniowego, aby zapewnić przewodnictwo elektryczne na powierzchni próbki pokrytej fazą tlenkową. Zastosowanie powłoki niklowej pozwala uzyskać lepszy kontrast pomiędzy powłoką tlenkową a żywicą w trakcie obserwacji mikroskopowych oraz dodatkowo zabezpiecza powłokę tlenkową w czasie preparatyki metalograficznej. Próbki zatopiono następnie w żywicy epoksydowej oraz wykonano zgłady metalograficzne w następujących po sobie procesach szlifowania i polerowania zakończonych na etapie polerowania końcowego przy zastosowaniu zawiesiny SiO₂ o średniej średnicy ziarna 0.25 μm.

Zgłady metalograficzne obserwowano przy wykorzystaniu sygnałów elektronów wstecznie rozproszonych (BSE, ang. *Backscattered Electron*) skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi S3400 z detektorem EDS umożliwiającym analizę składu chemicznego warstwy tlenkowej i materiału podłoża.

6. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

W rozdziale tym przedstawiono parametry procesu utleniania (czas, temperatura), jakie przyjęto do analizy poszczególnych materiałów. Przedstawiono wyniki pomiarów parametrów chropowatości po procesach mechanicznego przygotowania powierzchni (polerowanie, szlifowanie, piaskowanie). Zaprezentowano również wyniki opisujące kinetykę procesu utleniania izotermicznego pierwiastków i dwuskładnikowych stopów metalicznych oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się na ich powierzchni zgorzeliny tlenkowej.

6.1. Pierwiastki metaliczne

Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę procesu utleniania określono dla trzech pierwiastków metalicznych: żelaza, miedzi i niklu. Czas utleniania w piecu termogravimetrycznym próbek wykonanych z tych materiałów wynosił 2 lub 24 h, natomiast temperatura mieściła się w zakresie między 650°C (żelazo, miedź) a 1050°C (nikiel). Temperaturę utleniania pierwiastków metalicznych przedstawiono w Tabeli 4. Zamieszczono w niej również przyjęty czas próby utleniania wysokotemperaturowego.

Tabela 4. Warunki utleniania izotermicznego pierwiastków metalicznych wysokiej czystości w atmosferze powietrza

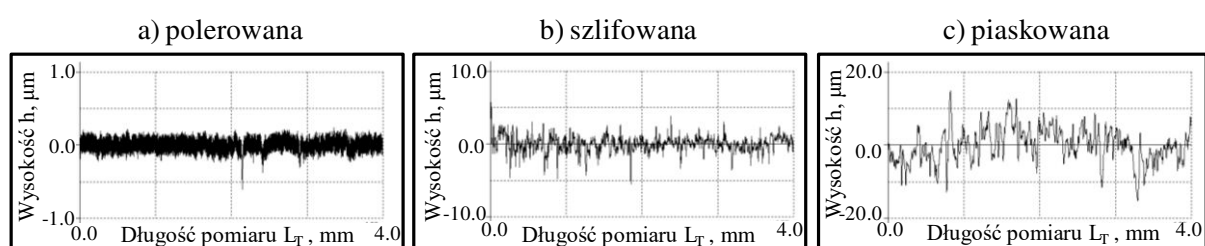
Pierwiastek	Czas utleniania, h		Temperatura 1, °C	Temperatura 2, °C	Temperatura 3, °C
Żelazo, Fe	2		650	700	750
Miedź, Cu	2		650	700	750
Nikiel, Ni	2	24	950	1000	1050

6.1.1. Charakterystyka powierzchni próbek przed utlenianiem

Wyniki chropowości mierzonej profilometrem kontaktowym wykazują znaczne różnice w wartościach parametrów Ra i Rz w zależności od sposobu przygotowania powierzchni (Tabela 5, Rys. 24). Wyraźnie najniższą chropowością – niezależnie od wybranego parametru lub materiału – charakteryzowały się próbki polerowane, natomiast najwyższą – piaskowane. Wśród próbek polerowanych najwyższą wartość parametru Ra zaobserwowano dla żelaza, natomiast wśród szlifowanych i piaskowanych – dla miedzi. Z kolei wśród polerowanych i szlifowanych próbek najniższą wartość parametru Ra stwierdzono dla niklu a wśród piaskowanych – dla żelaza. Wartości parametrów Rz zachowywały podobny trend, z tą różnicą, że wśród próbek polerowanych największą wartość zanotowano dla miedzi (Tabela 5, Rys. 24).

Tabela 5. Wartości parametrów chropowości zmierzone profilometrem kontaktowym dla mechanicznie przygotowanych powierzchni czystych metali

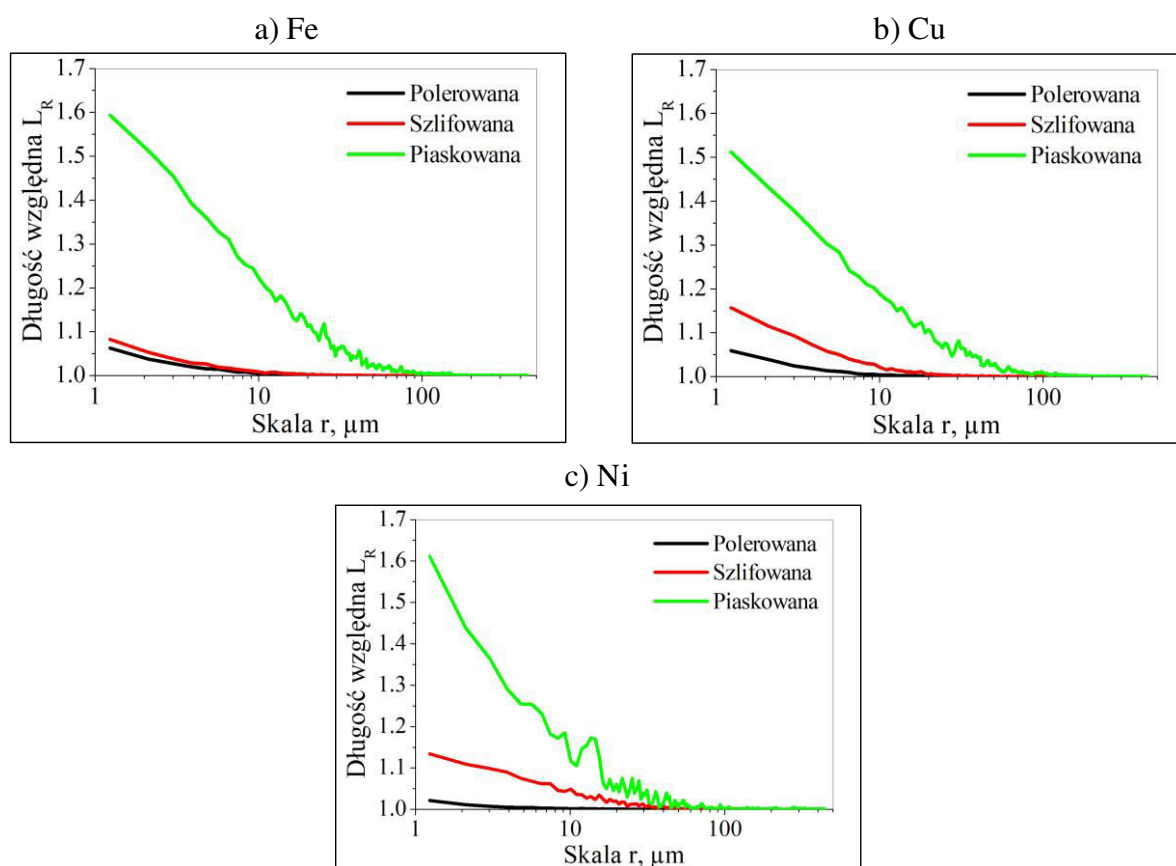
Parametr	Pierwiastek	Mechaniczny sposób przygotowania powierzchni		
		Polerowanie	Szlifowanie	Piaskowanie
$Ra, \mu\text{m}$	Żelazo, Fe	0.0966 ± 0.0005	0.5146 ± 0.0452	3.4130 ± 0.2819
	Miedź, Cu	0.0888 ± 0.0059	1.3710 ± 0.0622	4.3026 ± 0.4250
	Nikiel, Ni	0.0724 ± 0.0005	0.3312 ± 0.0211	3.4956 ± 0.2959
$Rz, \mu\text{m}$	Żelazo, Fe	0.4080 ± 0.0174	4.2958 ± 0.7416	20.7828 ± 1.0184
	Miedź, Cu	0.5324 ± 0.0723	10.2606 ± 0.7322	23.7132 ± 3.3411
	Nikiel, Fe	0.2909 ± 0.1441	3.0256 ± 0.3668	21.8026 ± 1.2882



Rys. 24. Wysokość profilu chropowości w funkcji długości odcinka pomiarowego dla przykładu a) polerowanej, b) szlifowanej, c) piaskowanej próbki miedzi. Skala na osi y różni znacząco się między poszczególnymi próbkami

Przeprowadzona analiza fraktalna potwierdziła wyniki uzyskane profilometrem kontaktowym. Niezależnie od materiału i parametru charakteryzującego chropowość powierzchni najwyższe wartości zaobserwowano dla próbek piaskowanych, natomiast

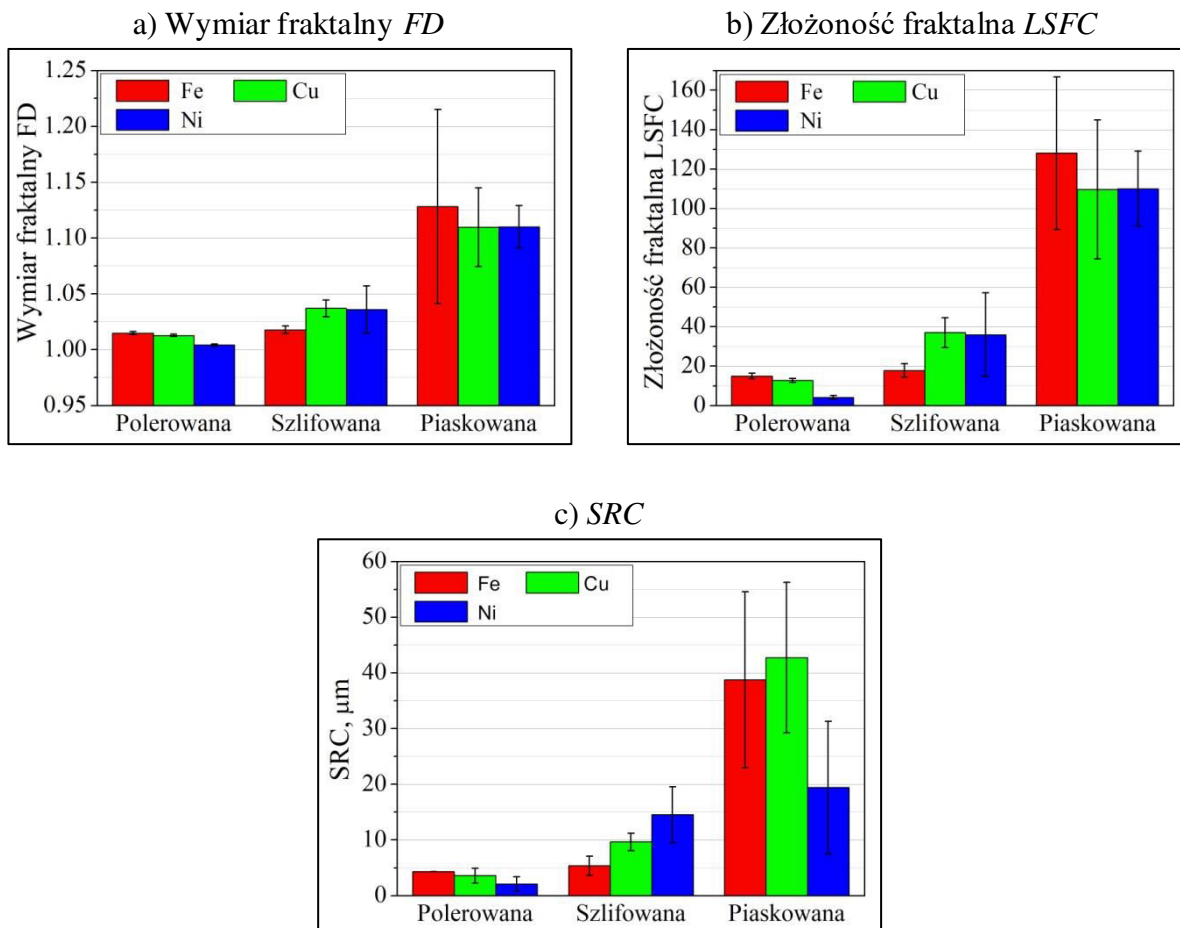
najniższe – dla polerowanych (Rys. 25-26). Wykresy długości względnej L_R będącej odzwierciedleniem charakteryzowania powierzchni coraz krótszym odcinkiem pomiarowym (skala r na osi x, Rys. 25) wykazały wyraźną różnicę między próbką piaskowaną a próbkami szlifowanymi i polerowanymi. Długość względna L_R wskazała na różnicę w chropowatości żelaza (Rys. 25a) między próbkami szlifowanymi i polerowanymi tylko w małej skali, z przedziału 1-10 μm . W większej skali różnice między tymi próbkami były niezauważalne.



Rys. 25. Wykres zależności obliczonych długości względnych L_R w funkcji skali dla: a) żelaza, b) miedzi, c) niklu

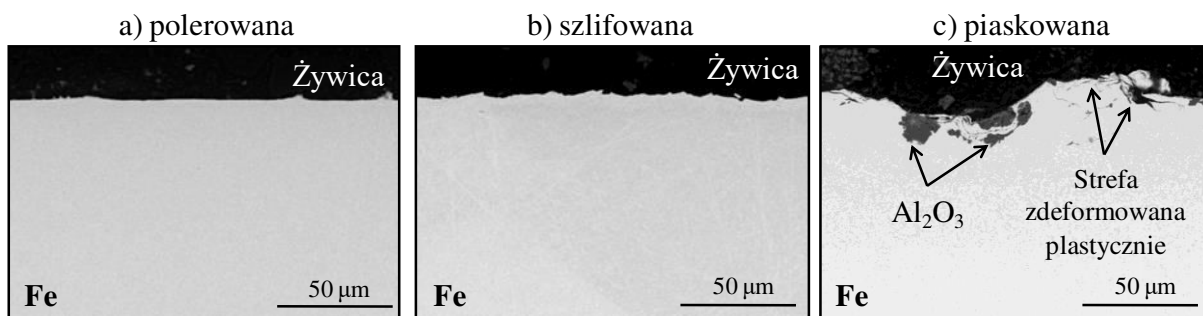
Próbki polerowane i szlifowane wykazywały również niewielkie różnice w wartościach wymiaru fraktalnego FD (Rys. 26a), charakteryzującego stopień wypełnienia przestrzeni przez analizowany obiekt. Różnice te były nieznacznie większe dla innych parametrów chropowatości, tj. złożoności fraktalnej $LSFC$ – ściśle skorelowanej z wartością wymiaru fraktalnego (równanie (23), Rys. 26b) – oraz parametru SRC , wskazującego na skalę graniczną, poniżej której powierzchnia uznawana jest za chropowatą (Rys. 26c). Dla wszystkich omawianych parametrów najwyższe wartości obserwowano dla próbek piaskowanych. Spośród próbek polerowanych nikiel charakteryzował się najniższymi wartościami wszystkich omawianych parametrów, z kolei piaskowana próbka żelaza charakteryzowała się najwyższą wartością wymiaru fraktalnego (Rys. 26a) i złożoności

fraktalnej (Rys. 26b). Warto zwrócić uwagę na wysokie wartości odchylenia standardowego wyników pomiarów, co sprawia, że określenie różnic pomiędzy poszczególnymi próbkami obarczone jest znacznym błędem.



Rys. 26. Wyniki fraktalnej analizy chropowatości czystych pierwiastków w zależności od sposobu przygotowania powierzchni: a) wymiar fraktalny FD , b) złożoność fraktalna $LSFC$, c) SRC

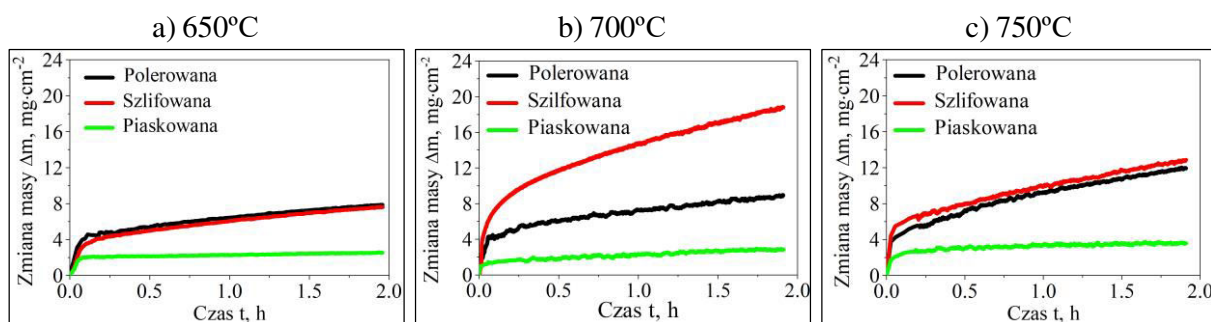
Różnice w chropowatości próbek można również zaobserwować na przygotowanych zglądach metalograficznych (Rys. 27). Wykonane przekroje dla polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek żelaza wykazały, że próbka szlifowana (Rys. 27b) charakteryzowała się większym pofałdowaniem powierzchni niż próbka polerowana (Rys. 27a). Największe pofałdowanie powierzchni zaobserwowano dla próbki piaskowanej (Rys. 27c). Dodatkowo bombardowanie tej próbki cząstkami ścierniwa w procesie piaskowania spowodowało widoczne zdeformowanie powierzchni w strefie przypowierzchniowej oraz sprawiło, że w zostały w nią wbite cząstki Al_2O_3 (Rys. 27c). Analogiczne wyniki zaobserwowano dla pozostałych pierwiastków, tj. miedzi i niklu.



Rys. 27. Mikrofotografia zarejestrowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/BSE) przedstawiająca rzeczywistą chropowatość powierzchni próbek żelaza po obróbce ścierno-mechanicznej: a) próbka polerowana, b) próbka szlifowana, c) próbka piaskowana

6.1.2. Wyniki izotermicznego utleniania żelaza

Polerowane, szlifowane i piaskowane próbki żelaza poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C. Wykres zmiany masy w funkcji czasu po utlenianiu w temperaturze 650°C (Rys. 28a) wskazuje, że po 2 h zmiana masy próbek: polerowanej i szlifowanej była niemal identyczna (około 8 mg·cm⁻²) – wynik ten był prawie czterokrotnie wyższy niż dla próbki piaskowanej (około 2 mg·cm⁻²). W temperaturze 700°C (Rys. 28b) przyrost masy próbek: polerowanej i piaskowanej był zbliżony do tego osiągniętego w niższej temperaturze (Rys. 28a), z kolei przyrost masy zanotowany dla próbki szlifowanej był ponad dwukrotnie wyższy niż w temperaturze 650°C. W temperaturze 750°C (Rys. 28c) krzywe zmiany masy wykazywały podobny trend jak dla najniższej wartości temperatury, chociaż całkowity przyrost masy każdej z próbek był o około 3-4 mg·cm⁻² wyższy niż w temperaturze 650°C (około 12 mg·cm⁻² dla próbki polerowanej i szlifowanej, około 4 mg·cm⁻² dla próbki piaskowanej).



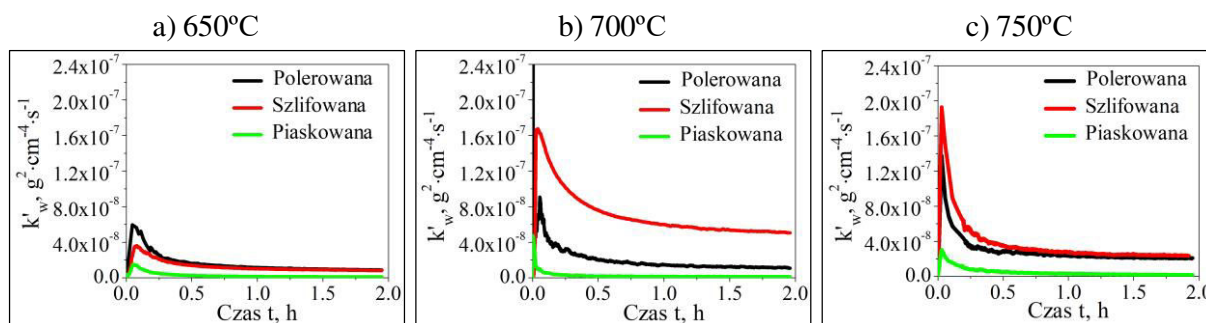
Rys. 28. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek żelaza po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

Nachylenie krzywych demonstrujących zmiany masy próbek w zadanej wartości temperatury (Rys. 28) wskazuje, że największy przyrost masy notowano w pierwszych

minutach zachodzącego procesu utleniania. Wykresy zmiany wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania k'_w w funkcji czasu potwierdzają tę obserwację (Rys. 29). W temperaturze 650°C (Rys. 29a) wartość parametru k'_w utrzymywała się na stałym poziomie od około 10 min trwania procesu utleniania, notując nieznacznie najwyższą wartość dla próbki polerowanej.

W temperaturze 700°C (Rys. 29b) najwyższą wartość stałej k'_w zanotowano dla próbki szlifowanej w całym zakresie czasu utleniania – po 2 h jej wartość ($k'_w = 5.04 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) była ponad 4-krotnie wyższa niż dla próbki polerowanej ($k'_w = 1.09 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) i ponad 40-krotnie wyższa niż dla próbki piaskowanej ($k'_w = 1.95 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Czas stabilizowania się wartości stałej k'_w również różnił się pomiędzy próbkami i wynosił około 10 min dla próbki piaskowanej, około 30 min dla próbki polerowanej i około godziny dla próbki szlifowanej.

W najwyższej temperaturze (750°C, Rys. 29c) próbka szlifowana charakteryzowała się najwyższą wartością stałej k'_w w początkowym okresie utleniania, choć różnica między próbkami polerowaną i szlifowaną nie była już tak znacząca, jak w temperaturze 700°C. Po około 20 min trwania procesu utleniania nachylenie krzywych dla wszystkich próbek ustaliło się na stałym poziomie. Po 2 h wartość stałej k'_w była zbliżona dla próbek: polerowanej i szlifowanej (odpowiednio $2.09 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ i $2.35 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) – wartość ta była ponad 10-krotnie wyższa niż dla próbki piaskowanej ($k'_w = 1.90 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

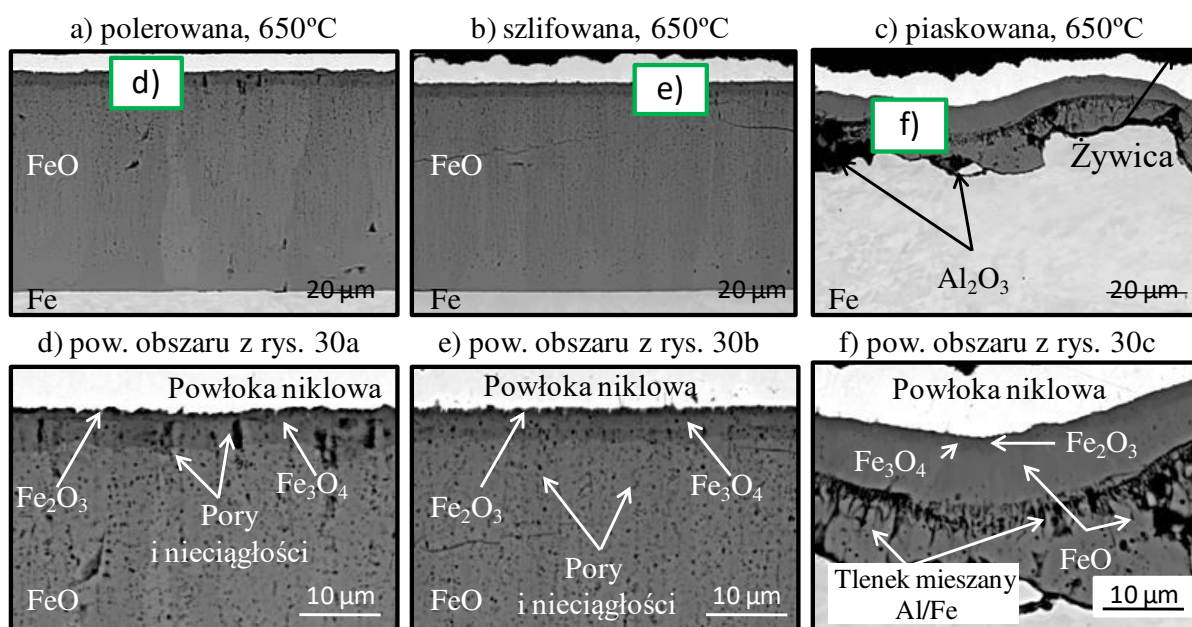


Rys. 29. Paraboliczna chwilowa stała szybkości utleniania k'_w polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek żelaza po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

Zgorzelina tlenkowa tworząca się na polerowanej i szlifowanej próbce żelaza po procesie utleniania w temperaturze 650°C przez 2 h wyglądała jednakowo (odpowiednio Rys. 30a i b) i składała się głównie z tlenku FeO, stanowiącego ponad 90% grubości zgorzeli, na którego powierzchni utworzyła się cienka warstwa tlenku Fe₃O₄ i Fe₂O₃. Udział procentowy tych tlenków w objętości zgorzeli różnił się nieznacznie pomiędzy próbkami i wynosił 4.83% Fe₃O₄ i 1.64% Fe₂O₃ dla próbki polerowanej i 5.53% Fe₃O₄ i 1.14% Fe₂O₃ dla próbki

szlifowanej (Tabela 6). Mikrofotografie tych próbek w większym powiększeniu (odpowiednio Rys. 30d i e) ujawniają występowanie porowatości i nieciągłości w zgorzelinie tlenkowej w objętości każdej z tworzących się faz tlenkowych.

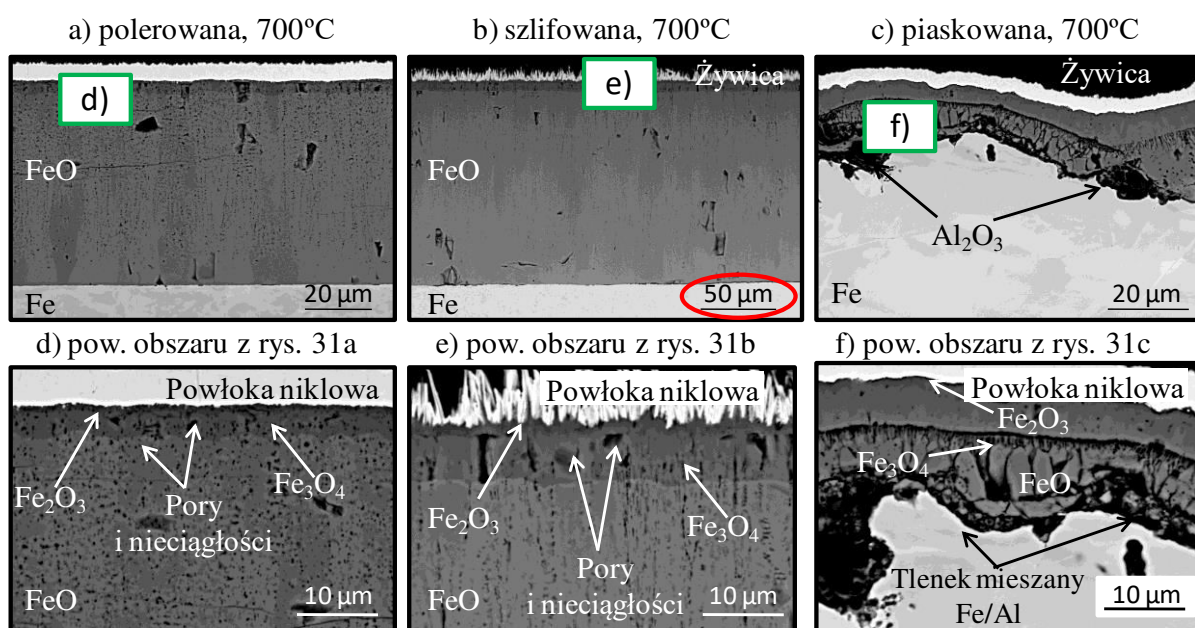
Na powierzchni próbki piaskowanej (Rys. 30c i f) po procesie utleniania przez 2 h w temperaturze 650°C zaobserwowano powłokę tlenkową o niemal 3-krotnie mniejszej grubości niż dla próbek: polerowanej i szlifowanej (odpowiednio Rys. 30a i b, Tabela 6). Cząstki Al_2O_3 pozostałe na powierzchni próbki po procesie piaskowania nadal były widoczne pod powłoką tlenkową (Rys. 27 i 30c). W wewnętrznej części zgorzeliny uformował się również tlenek mieszany Al/Fe, na którego powierzchni utworzyły się tlenki: FeO , Fe_3O_4 i Fe_2O_3 (Rys. 30c). Granica pomiędzy tymi tlenkami była niejednoznaczna, więc nie określono ich udziału procentowego w całej grubości tworzącej się zgorzeliny (Tabela 6).



Rys. 30. Mikrofotografie SEM/BSE próbek żelaza utlenianych w powietrzu w temperaturze 650°C przez 2h: próbka polerowana (a, d), próbka szlifowana (b, e), próbka piaskowana (c, f). Mikrofotografie d-f stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi prostokątami na zdjęciach a-c

Zgorzelina tlenkowa tworząca się na polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbkach żelaza po 2 h utleniania izotermicznego w temperaturze 700°C (Rys. 31) wyglądała analogicznie do tej tworzącej się w temperaturze 650°C (Rys. 30), czyli składała się z tlenków FeO , Fe_3O_4 i Fe_2O_3 dla próbek polerowanej i szlifowanej oraz dodatkowego tlenku mieszanego Fe/Al dla próbki piaskowanej. Istotną różnicą była zmiana grubości powłoki tlenkowej tworzącej się na próbce szlifowanej (Rys. 31b, Tabela 6) – otrzymana wartość była ponad dwukrotnie wyższa niż dla próbki polerowanej (Rys. 31a, Tabela 6). Chociaż średnia całkowita grubość zgorzeliny różniła się znacząco od pozostałych wyników, niewielkiej tylko

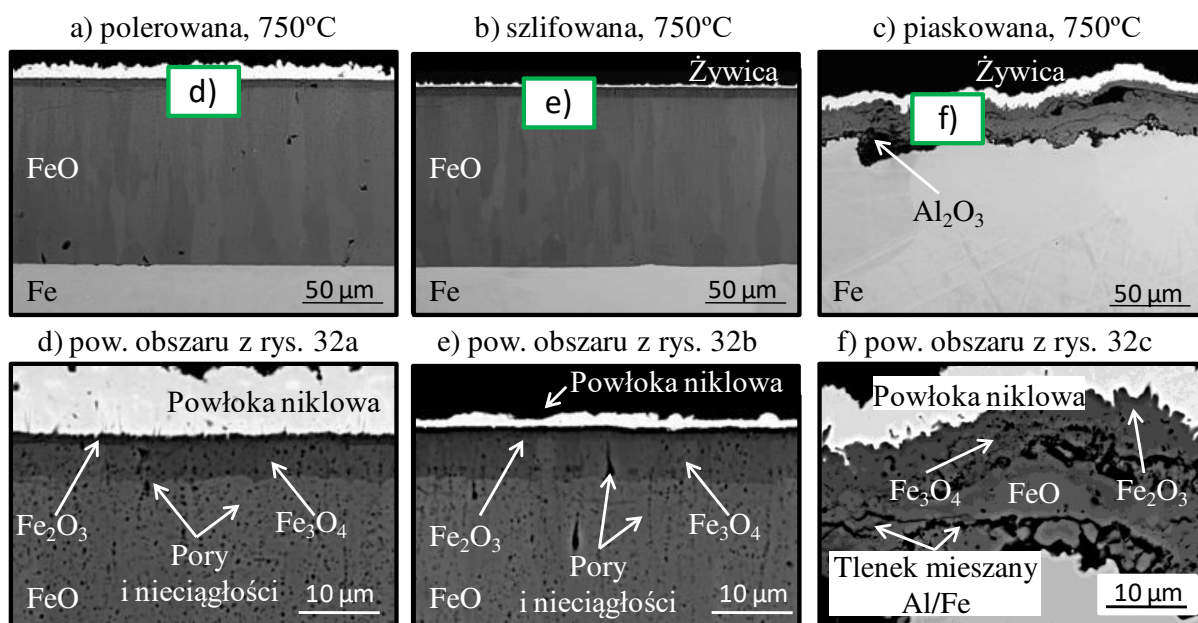
modyfikacji uległ udział procentowy grubości poszczególnych tlenków tworzących tę zgorzelinę (Tabela 6). W temperaturze 700°C – podobnie jak w temperaturze 650°C – największy udział stanowiła faza FeO (93.32% dla próbki polerowanej i 94.72% dla próbki szlifowanej) a najmniejszy – faza Fe₂O₃ (odpowiednio 1.42% i 1.11%). Grubość zgorzeliny tworzącej się na próbce piaskowanej po utlenianiu w temperaturze 700°C okazała się ponad 3-krotnie niższa od grubości zgorzeliny na próbce polerowanej, jednak z powodu występowania tlenku mieszanego niemożliwe było określenie grubości konkretnych tlenków żelaza (Rys. 31c i f, Tabela 6).



Rys. 31. Mikrofotografie SEM/BSE próbek żelaza utlenianych w powietrzu w temperaturze 700°C przez 2h: próbka polerowana (a, d), próbka szlifowana (b, e), próbka piaskowana (c, f). Mikrofotografie d-f stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi prostokątami na zdjęciach a-c

Po utlenianiu izotermicznym w temperaturze 750°C przez 2 h (Rys. 32) zaobserwowano, że w przypadku próbki polerowanej i szlifowanej zgorzelina tlenkowa tworząca się na ich powierzchni była niemal identyczna zarówno pod względem grubości, jak i składu chemicznego. Zgorzelina ta składała się z tlenku FeO (o grubości około 107 μm dla próbki polerowanej i około 103 μm dla próbki szlifowanej, Tabela 6), na powierzchni którego wytworzyła się cienka warstwa Fe₃O₄ (o grubości około 4.5 μm dla próbki polerowanej i około 4.8 μm dla próbki szlifowanej, Tabela 6). Zewnętrzną warstwę stanowiła bardzo cienka warstwa Fe₂O₃ (mniej niż 1 μm dla obu próbek). Również mikrostruktura próbek piaskowanej po utlenianiu (Rys. 32c, f) wyglądała w zbliżony sposób do tej zaobserwowanej w niższych wartościach temperatury – obok tlenków żelaza w próbce można było

zaobserwować zanieczyszczenia aluminium występujące w postaci tlenku mieszanego Fe/Al oraz w postaci cząstek Al_2O_3 wbitych w powierzchnię żelaza znajdującą się tuż pod powłoką tlenkową.



Rys. 32. Mikrofotografie SEM/BSE próbek żelaza utlenianych w powietrzu w temperaturze 750°C przez 2h: próbka polerowana (a, d), próbka szlifowana (b, e), próbka piaskowana (c, f). Mikrofotografie d-f stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi prostokątami na zdjęciach a-c

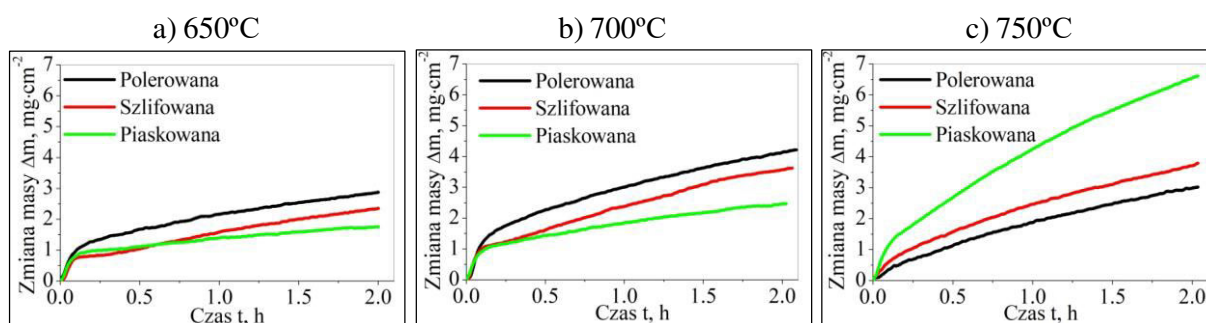
Tabela 6. Porównanie grubości i udziału procentowego tlenków tworzących się na polerowanych i szlifowanych próbkach żelaza po procesie utleniania przez 2 h w powietrzu

Próbka, Temperatura	Średnia grubość, μm	Odchylenie standardowe SD, μm	Udział procentowy tlenku w całej grubości zgorzeli, %		
			FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
Polerowana, 650°C	66.76	0.53	93.49	4.83	1.68
Szlifowana, 650°C	61.95	1.05	93.32	5.53	1.14
Piaskowana, 650°C	21.52	4.09	*	*	*
Polerowana, 700°C	62.18	0.99	93.32	5.26	1.42
Szlifowana, 700°C	137.88	1.27	94.72	4.17	1.11
Piaskowana, 700°C	18.27	5.00	*	*	*
Polerowana, 750°C	112.81	0.56	95.31	3.91	0.78
Szlifowana, 750°C	108.29	1.01	94.78	4.45	0.77
Piaskowana, 750°C	26.48	8.07	*	*	*

* – z uwagi na występowanie tlenku mieszanego Fe/Al nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie udziału procentowego grubości poszczególnych tlenków Fe w całej grubości zgorzeli

6.1.3. Wyniki izotermicznego utleniania miedzi

Próbki miedzi po obróbce ścierno-mechanicznej w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C. Wykresy zmiany masy próbek po utlenianiu w temperaturze 650°C (Rys. 33a) i 700°C (Rys. 33b) wykazywały podobny trend – największy przyrost w obu tych wartościach temperatury zanotowano dla próbki polerowanej, natomiast najniższy – dla piaskowanej. Trend ten uległ odwróceniu po utlenianiu w temperaturze 750°C (Rys. 33c) – zmiana masy dla próbki piaskowanej osiągnęła najwyższą wartość – niemal trzykrotnie wyższą niż ta osiągnięta przez piaskowaną próbkę w temperaturze 700°C. Najniższy przyrost masy po utlenianiu w temperaturze 750°C zaobserwowano dla próbki polerowanej – otrzymana wartość była niższa od tej zanotowanej po utlenianiu w temperaturze 700°C.

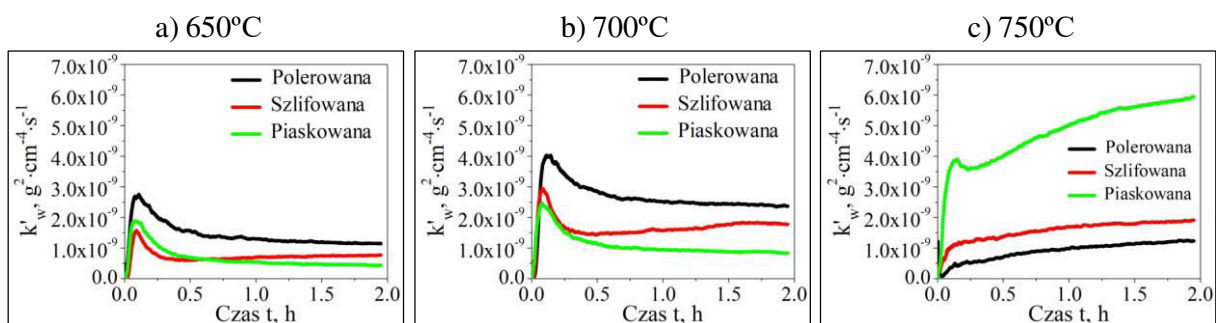


Rys. 33. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek miedzi po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

Podobnie jak w przypadku utleniania żelaza (Rys. 29) wykresy parabolicznej stałej szybkości utleniania k'_w (Rys. 34) w funkcji czasu wykazały, że największy wzrost wartości k'_w notowano w pierwszych minutach zachodzącego procesu utleniania. Nachylenie krzywych k'_w polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek utlenianych w temperaturze 650°C (Rys. 34a) i 700°C (Rys. 34b) było bardzo zbliżone – najwyższą chwilową wartość stałej k'_w zanotowano dla próbki polerowanej po około 6 min procesu w temperaturze 650°C i po około 11 min w temperaturze 700°C. Wraz ze wzrostem czasu trwania procesu wartość stałej k'_w malała, żeby po upływie 2 h utleniania przyjąć najwyższą wartość dla próbki polerowanej ($k'_w = 1.15 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ i $k'_w = 2.37 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio w temperaturze 650 i 700°C) a najniższą dla próbki piaskowanej (odpowiednio $4.26 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ i $k'_w = 8.44 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ w temperaturze 650 i 700°C).

Potwierdzając obserwację wykresu zmiany masy w funkcji czasu po utlenianiu w temperaturze 750°C (Rys. 33c), również wykres k'_w w funkcji czasu (Rys. 34c) wykazuje

największe nachylenie krzywej odzwierciedlającej zachowanie próbki piaskowanej. Chwilowa maksymalna wartość stałej k'_w obserwowana jest dla tej próbki po około 15 min, po czym wartość ta lekko opadała, by następnie stopniowo wzrastać. Po zakończonym procesie najwyższą wartość stałej k'_w zanotowano dla próbki piaskowanej ($5.95 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$), natomiast najniższą – dla próbki polerowanej ($1.24 \cdot 10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Dla próbek polerowanych i szlifowanych nie zaobserwowano gwałtownego wzrostu kinetyki utleniania w pierwszych minutach trwania procesu utleniania.



Rys. 34. Paraboliczna chwilowa stała szybkości utleniania k'_w polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek miedzi po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

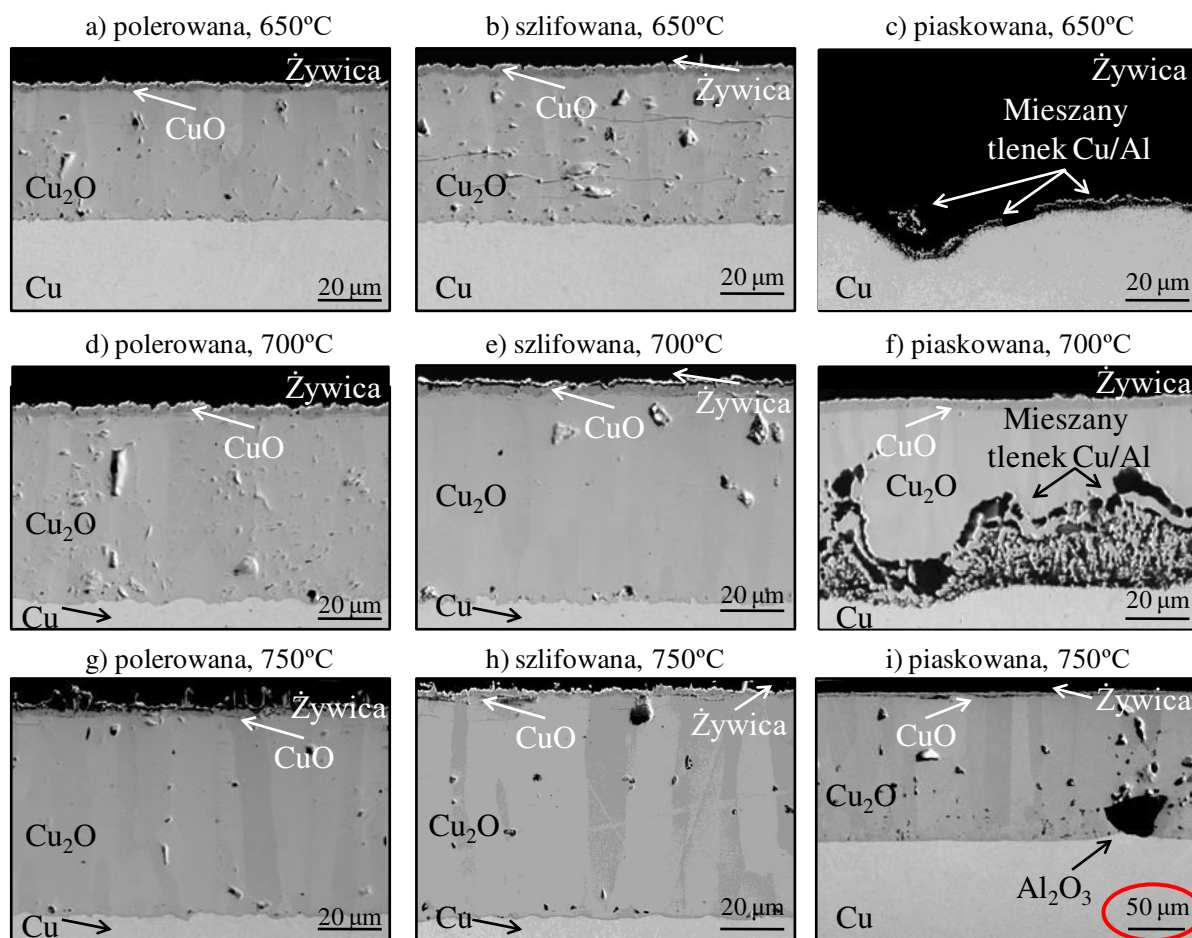
Sposób przygotowania powierzchni próbek ma wpływ nie tylko na kinetykę utleniania, ale również na mikrostrukturę tworzącej się zgorzeli tlenkowej. Próbki poddane polerowaniu (Rys. 35 a, d, g) i szlifowaniu (Rys. 35 b, e, h) w trakcie obserwacji mikroskopowej nie wykazały większych różnic w mikrostrukturze i składzie chemicznym zgorzeli niezależnie od temperatury – tworzący się produkt reakcji to w przeważającej objętości zgorzeli tlenek Cu_2O pokryty cienką warstwą CuO .

Mikrostruktura próbek piaskowanych okazała się bardziej złożona (Rys. 35c, f, i). Z powodu znacznych naprężeń cieplnych w trakcie chłodzenia próbek do temperatury pokojowej, powłoka tlenkowa oderwała się od powierzchni podłoża miedzianego po utlenianiu w temperaturze 650°C (Rys. 35c). Co więcej, z porównania mikrostruktury próbek utlenianych w temperaturze 650°C wynika, że powłoka tlenkowa na próbce polerowanej była zwarta i pozbawiona pęknięć, z kolei próbka szlifowana charakteryzowała się licznymi poziomymi nieciągłościami oraz wykazywała znaczną porowatość. Niewykluczone, że próbka piaskowana – po bardziej agresywnym procesie obróbki ściernomechanicznej – charakteryzowała się jeszcze większą liczbą takich nieciągłości, co spowodowało oderwanie powłoki tlenkowej od materiału podłoża. Niemniej jednak, pozostałości powłoki tlenkowej widoczne na powierzchni próbki były zbliżone do mieszanego tlenku Cu/Al widocznego na powierzchni próbki utlenianej w temperaturze 700°C (Rys. 35f). W tym drugim przypadku

zgorzelina złożona była z trzech warstw – wewnętrznego tlenku mieszanego, tlenku Cu_2O oraz zewnętrznego tlenku CuO . Warto zaznaczyć, że powłoka tlenkowa również na tej próbce widoczna była tylko na niewielkim obszarze próbki – pozostała część oderwała się w trakcie chłodzenia. Takiego zjawiska nie zaobserwowano dla próbek: polerowanej i szlifowanej (Rys. 35d, e), dla których powłoka tlenkowa pozostała zwarta i dobrze przyczepna do podłoża.

Zdjęcie mikrostruktury piaskowanej próbki utlenianej w temperaturze 750°C (Rys. 35i) nie wykazało występowania mieszanego tlenku Al/Cu – cząstki Al_2O_3 nie przereagowały z miedzią, ale pozostały na powierzchni próbki miedzi w niezmienionej formie, dookoła których utworzyły się kolumnowe ziarna tlenku Cu_2O . Mikrostruktura tej próbki, pomimo znacznych różnic w grubości, była zbliżona do mikrostruktury obserwowanej na próbkach: polerowanej i szlifowanych z racji występowania tlenków: wewnętrznego Cu_2O o znacznej grubości i cienkiej, zewnętrznej warstwy tlenku CuO .

Obserwując zdjęcia mikrostruktury próbek miedzi (Rys. 35), można zauważyć ciekawe zjawisko zmiany chropowatości powierzchni rozdziału między tworzącą się zgorzeliną tlenkową a materiałem podłoża. Dla próbek polerowanych (Rys. 35a, d, g) i szlifowanych (Rys. 35b, e, h) granica ta charakteryzowała się nieznacznym pofałdowaniem powierzchni – było to widoczne w każdej z analizowanych wartości temperatury. Z kolei dla próbki piaskowanej zaobserwowano wypłaszczenie się tej granicy wraz ze wzrostem temperatury – po utlenianiu w temperaturze 750°C (Rys. 35i) granica ta była niemal całkowicie pozbawiona nierówności.



Rys. 35. Mikrografie SEM/BSE polerowanych (a, d, g), szlifowanych (b, e, h) oraz piaskowanych (c, f, i) próbek żelaza utlenianych przez 2h w powietrzu w temperaturze 650°C (a – c), 700°C (d – f) oraz 750°C (g – i)

Jak wynika ze zdjęć mikrostruktury (Rys. 35), największą średnią grubość powłoki tlenkowej zanotowano dla próbki piaskowanej po utlenianiu w temperaturze 750°C – wartość ta okazała się ponad dwukrotnie wyższa niż dla próbki polerowanej utlenianej w tej samej temperaturze (Tabela 7). Warto zauważyć, że iloraz grubości tlenków Cu_2O do CuO był niemal identyczny po utlenianiu w temperaturze 650°C – różnica ta była nieznacznie większa w temperaturze 700 i 750°C. Znaczną różnicę można zauważyć w wartości ilorazu grubości tlenków dla próbki piaskowanej utlenianej w temperaturze 750°C – wartość ta była około 2-krotnie wyższa niż ta otrzymana dla próbki polerowanej (Tabela 7).

Tabela 7. Porównanie grubości i udziału procentowego tlenków tworzących się na polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbkach miedzi po procesie utleniania przez 2 h w powietrzu

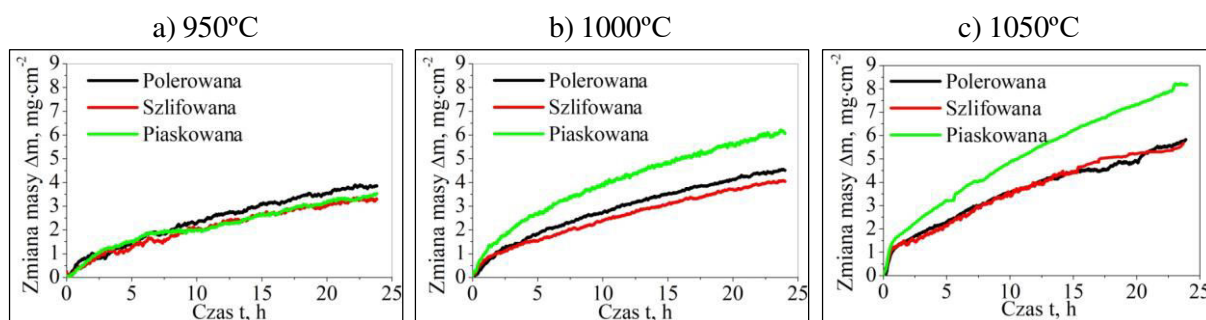
Próbka, Temperatura	Średnia grubość, μm	Odchylenie standardowe SD, μm	Udział procentowy zgorzeliny, %		Iloraz grubości Cu_2O do CuO
			Cu_2O	CuO	
Polerowana, 650°C	41.79	1.16	94.13	5.87	15.87
Szlifowana, 650°C	48.25	0.45	94.26	5.74	15.40
Piaskowana, 650°C	*	*	*	*	*
Polerowana, 700°C	56.20	1.28	94.82	5.18	17.18
Szlifowana, 700°C	65.95	1.47	95.30	4.70	20.20
Piaskowana, 700°C	58.40	3.64	#	#	#
Polerowana, 750°C	63.64	0.91	96.67	3.33	26.20
Szlifowana, 750°C	70.13	0.80	96.71	3.29	29.64
Piaskowana, 750°C	128.44	1.31	97.73	2.27	43.45

* – nie zarejestrowano zgorzeliny tlenkowej na zdjęciu mikrostruktury z uwagi na jej oderwanie się od materiału podłoża;

– z uwagi na występowanie tlenku mieszanego Cu/Al nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie udziału procentowego grubości poszczególnych tlenków Cu w całej grubości zgorzeliny.

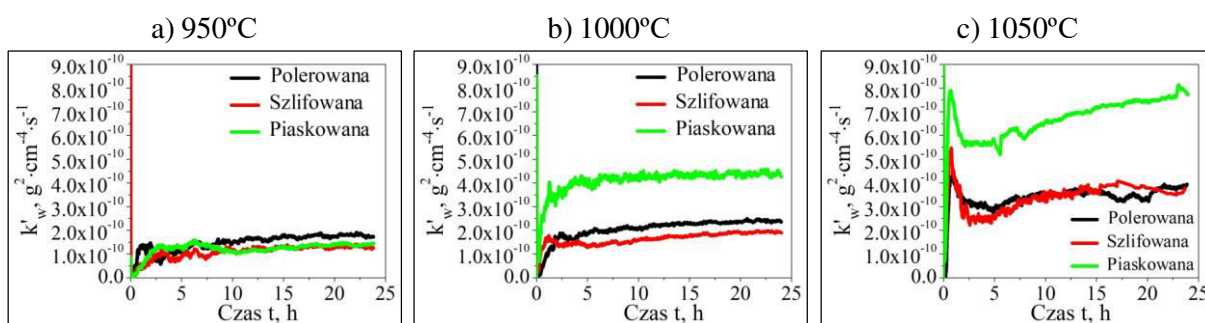
6.1.4. Wyniki izotermicznego utleniania niklu

Po mechanicznym przygotowaniu powierzchni w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania próbki niklu poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 950°C, 1000°C i 1050°C przez 2 h i 24 h. Wykresy zmiany masy próbek po utlenianiu przez 24 h (Rys. 36) wykazały, że w temperaturze 950°C nie zaobserwowano większych różnic pomiędzy próbkami w zależności od sposobu przygotowania powierzchni – niezależnie od czasu trwania eksperymentu. Z kolei w temperaturze 1000 i 1050°C można wyraźnie dostrzec, że najwyższy przyrost masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych. Próbki szlifowane i polerowane wykazały podobne nachylenie krzywych zmiany masy z nieznacznie wyższą wartością końcową po 24 h dla próbki polerowanej utlenianej w temperaturze 1000°C (Rys. 36b).



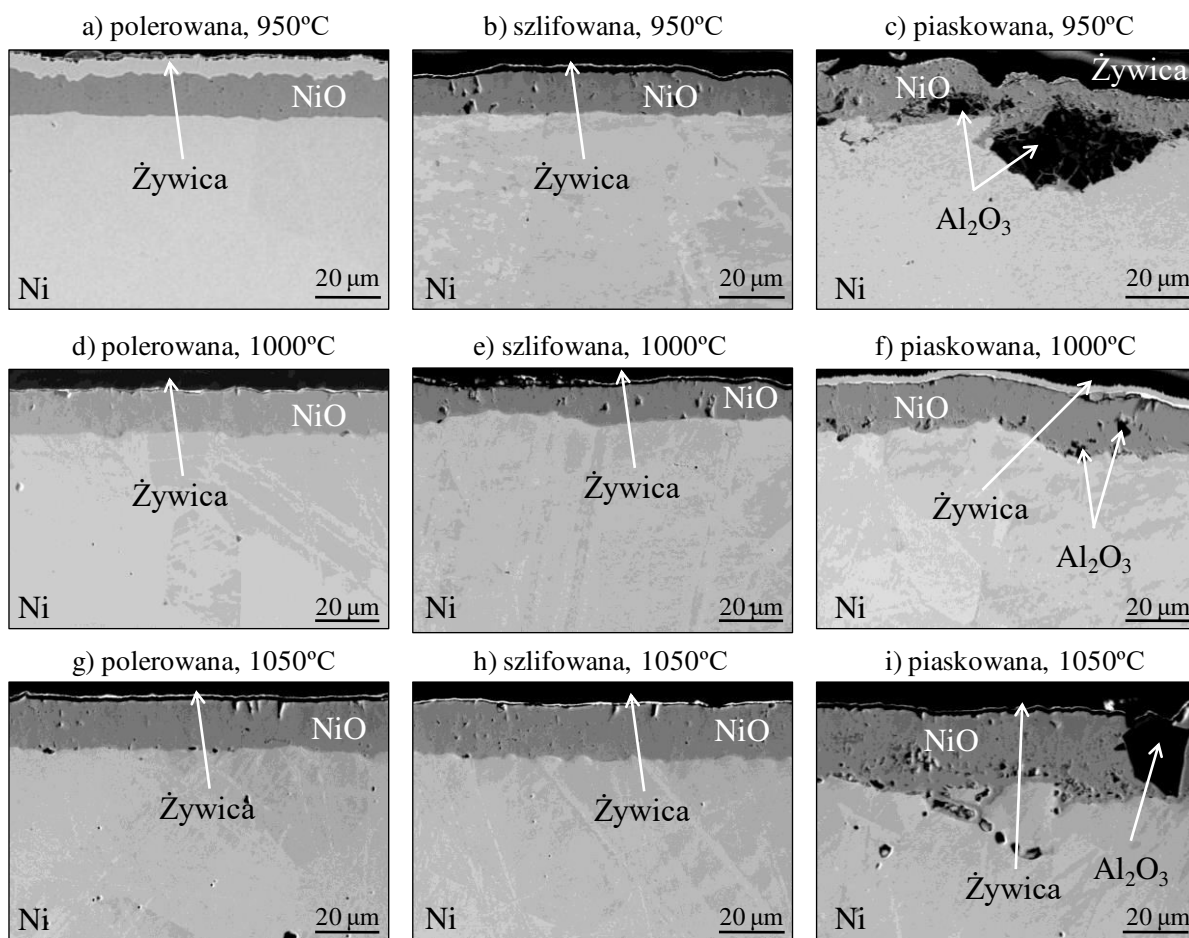
Rys. 36. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek niklu po utlenianiu w temperaturze a) 950°C, b) 1000°C i c) 1050°C przez 24 h w atmosferze powietrza

Podobnie jak w przypadku polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek żelaza i miedzi, na wykresach parabolicznej stałej szybkości utleniania k'_w w funkcji czasu (Rys. 37) można zaobserwować, że najbardziej istotne zmiany kąta nachylenia tej krzywej były widoczne w pierwszych minutach trwającego procesu utleniania, po których upłyńnięciu krzywa ta stała się prawie równoległa do osi czasu. Wyjątkiem była próbka piaskowana utleniana w temperaturze 1050°C (Rys. 37c), dla której zaobserwowano systematyczny wzrost wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania ($7.74 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ po 24 h). Wartość ta okazała się ponad dwukrotnie niższa dla próbek polerowanych i szlifowanych utlenianych w tej samej temperaturze.



Rys. 37. Paraboliczna chwilowa stała szybkości utleniania k'_w polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek niklu po utlenianiu w temperaturze a) 950°C, b) 1000°C i c) 1050°C przez 24 h w atmosferze powietrza

Mikrostruktura powłoki tlenkowej tworzącej się na polerowanych (Rys. 38a, d, g) i szlifowanych (Rys. 38b, e, h) próbkach po 2 h utleniania izotermicznego nie różniła się znacząco między sobą – tworzący się tlenek niklu NiO był zwarty i dobrze przyczepny do podłoża. Wraz ze wzrostem temperatury jego grubość również nie zmieniała się w sposób znaczący, co jest zgodne z wykresem zmiany masy tych próbek w funkcji czasu (Rys. 36).

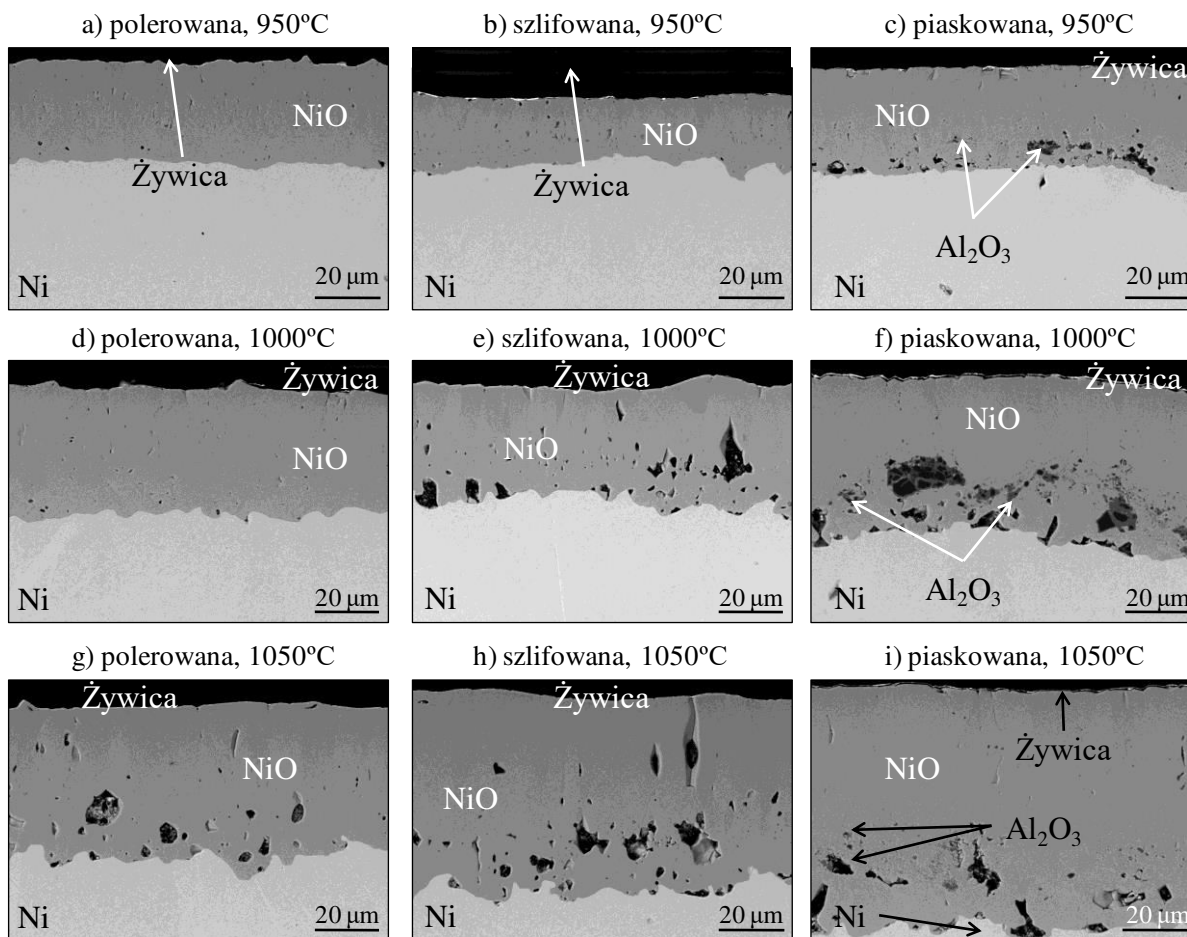


Rys. 38. Mikrofotografie SEM/BSE polerowanych (a, d, g), szlifowanych (b, e, h) oraz piaskowanych (c, f, i) próbek niklu utlenianych przez 2h w powietrzu w temperaturze 950 °C (a – c), 1000°C (d – f) oraz 1050°C (g – i)

Mikrostruktura próbki piaskowanej (Rys. 38c, f, i) różniła się natomiast istotnie od mikrostruktury próbek polerowanych (Rys. 38a, d, g) i szlifowanych (Rys. 38b, e, h). Granica rozdziału pomiędzy powłoką tlenkową a podłożem niklowym była bardziej rozwinięta w porównaniu do innych próbek, na powierzchni podłoża widoczne były również cząstki Al_2O_3 , wprowadzone w trakcie procesu piaskowania. Cząstki te były dostrzegalne w postaci odrębnych wtrąceń, które otaczał narastający tlenek NiO – na ich powierzchni grubość tlenku była niższa niż w miejscu, gdzie takie wtrącenie nie występowało (Rys. 38c). W przypadku piaskowanej próbki utlenianej w temperaturze 1050°C (Rys. 38i) cząstka Al_2O_3 okazała się na tyle wysoka, że tlenek NiO nie zdążył utworzyć się na jego powierzchni i połączyć w zwartą powłokę tlenku niklu.

Mikrostruktura polerowanych (Rys. 39a, d, g) i szlifowanych (Rys. 39b, e, h) próbek utlenianych przez 24 h w temperaturze 950-1050°C, podobnie jak w przypadku utleniania przez 2h, również nie różniła się między sobą. Tworząca się zgorzelina tlenkowa zbudowana była z tlenku NiO – w wyższej temperaturze w powłoce tej występowała większa liczba

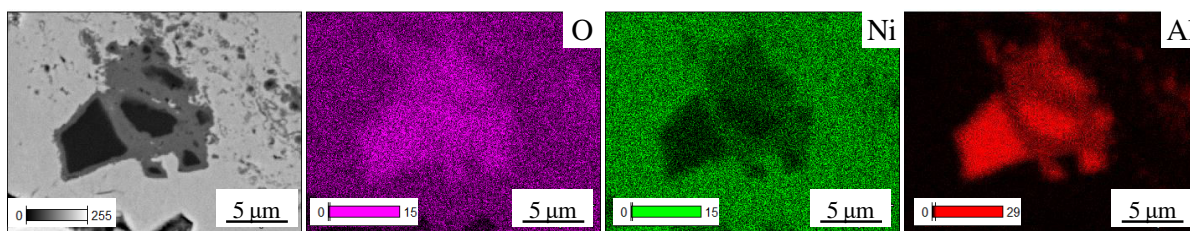
porów. Wraz ze wzrostem temperatury procesu utleniania zaobserwowano również zwiększenie nieregularności i nierówności granicy pomiędzy niklem a powłoką tlenkową dla polerowanych i szlifowanych próbek. Pofałdowanie tej granicy rozdziału było zdecydowanie największe w temperaturze 1050°C (Rys. 39g, h).



Rys. 39. Mikrofotografie SEM/BSE polerowanych (a, d, g), szlifowanych (b, e, h) oraz piaskowanych (c, f, i) próbek niklu utlenianych przez 24h w powietrzu w temperaturze 950 °C (a – c), 1000°C (d – f) oraz 1050°C (g – i)

Zdjęcia mikrostruktury próbek piaskowanych (Rys. 39c, f, i) wyraźnie wskazują na różnice w grubości powłoki tlenkowej w zależności od temperatury – wyraźnie najwyższą grubością charakteryzowała się próbka utleniana w temperaturze 1050°C (Rys. 39i). W wewnętrznej części tlenku NiO widoczne były wtrącenia cząstek Al_2O_3 pozostałe po procesie piaskowania. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki niklu po utlenianiu w temperaturze 1000°C przez 24h (Rys. 40) wskazuje, że aluminium występowało w mikrostrukturze tych próbek nie tylko w postaci odrębnych cząstek Al_2O_3 pozostałych po procesie piaskowania, jak to było obserwowane po utlenianiu przez 2h (Rys. 38c, f, i), ale

występowało również w postaci tlenku mieszanego z niklem – najprawdopodobniej w postaci spinelu NiAl_2O_4 .



Rys. 40. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki niklu po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1000°C

6.2. Stopy metaliczne

Czas utleniania próbek wykonanych z dwuskładnikowych stopów metalicznych w piecu termogravimetrycznym wynosił 2 h dla stopu Ni30-Cu70 (aby porównać kinetykę utleniania tego stopu z kinetyką utleniania niklu i miedzi utlenianych przez 2 h) lub 24 h dla pozostałych stopów. Temperatura utleniania izotermicznego mieściła się w zakresie między 650 a 1050°C (Tabela 8).

Tabela 8. Warunki utleniania izotermicznego stopów dwuskładnikowych wysokiej czystości w atmosferze powietrza

Stop dwuskładnikowy, % at.	Czas utleniania, h	Temperatura 1, $^\circ\text{C}$	Temperatura 2, $^\circ\text{C}$	Temperatura 3, $^\circ\text{C}$
Ni30-Cu70	2	650	700	750
Ni48-Fe52	24	900	950	1000
Ni80-Fe20	24	900	950	1000
Ni80-Cr20	24	950	1000	1050

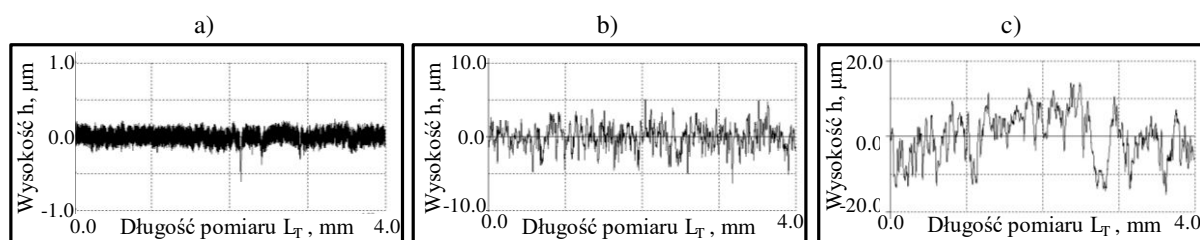
6.2.1. Charakterystyka powierzchni próbek przed utlenianiem

Wartości parametrów R_a i R_z dla dwuskładnikowych stopów metalicznych różniły się wyraźnie między sobą w zależności od sposobu przygotowania powierzchni (Tabela 9). Spośród badanych stopów wyraźnie najniższą chropowatością charakteryzowały się próbki polerowane, natomiast najwyższą piaskowane. Wśród próbek polerowanych najwyższą wartość parametru R_a zaobserwowano dla stopu Ni30-Cu70 ($R_a = 0.0920 \pm 0.0006 \mu\text{m}$), natomiast około dwukrotnie niższą dla polerowanych próbek wykonanych ze stopów Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20 (odpowiednio $R_a = 0.0478 \pm 0.0004 \mu\text{m}$ i $R_a = 0.0488 \pm 0.0018 \mu\text{m}$). Również szlifowana próbka stopu niklu z miedzią (Ni30-Cu70) wykazała najwyższą wartość

parametru Ra ($Ra = 1.1730 \pm 0.0678 \mu\text{m}$), z kolei wśród próbek piaskowanych była to próbka wykonana ze stopu Ni80-Fe20 ($Ra = 3.4978 \pm 0.2298 \mu\text{m}$). Dla obu tych próbek (szlifowanych i piaskowanych) najniższą wartością parametru Ra charakteryzowały się próbki ze stopu Ni48-Fe52 ($Ra = 0.3404 \pm 0.0346 \mu\text{m}$ i $Ra = 2.9880 \pm 0.2907 \mu\text{m}$). Podobnie jak w przypadku czystych pierwiastków (Tabela 5, Rys. 24) wartości parametrów Ra i Rz różniły się między sobą o około rząd wielkości (Tabela 9, Rys. 41) w zależności od tego, czy zastosowano proces polerowania, szlifowania i piaskowania.

Tabela 9. Wartości parametrów chropowatości zmierzone profilometrem kontaktowym dla mechanicznie przygotowanych powierzchni stopów dwuskładnikowych

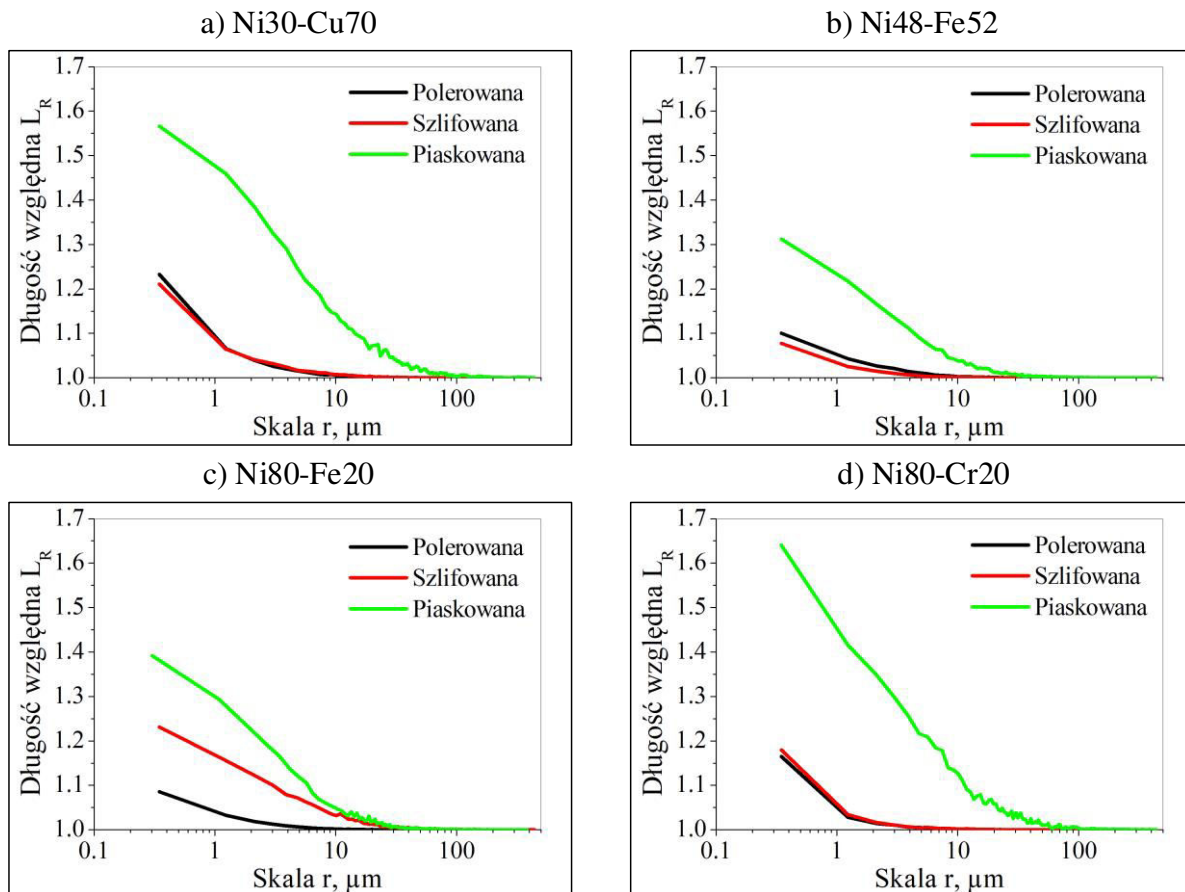
Parametr	Stop dwuskładnikowy, % at.	Mechaniczny sposób przygotowania powierzchni		
		Polerowanie	Szlifowanie	Piaskowanie
$Ra, \mu\text{m}$	Ni30-Cu70	0.0920 ± 0.0006	1.1730 ± 0.0678	3.2850 ± 0.3564
	Ni48-Fe52	0.0478 ± 0.0004	0.3404 ± 0.0346	2.9880 ± 0.2907
	Ni80-Fe20	0.0488 ± 0.0018	0.7896 ± 0.0627	3.4978 ± 0.2298
	Ni80-Cr20	0.0752 ± 0.0013	0.2166 ± 0.0156	3.4868 ± 0.2547
$Rz, \mu\text{m}$	Ni30-Cu70	0.4658 ± 0.0525	9.3416 ± 0.8647	19.9632 ± 1.3003
	Ni48-Fe52	0.2466 ± 0.0105	3.1576 ± 0.3982	18.7244 ± 2.5714
	Ni80-Fe20	0.2392 ± 0.0091	6.1624 ± 0.3668	21.6778 ± 0.7507
	Ni80-Cr20	0.3600 ± 0.0616	2.0738 ± 0.1751	21.3330 ± 1.6112



Rys. 41. Wysokość profilu chropowatości w funkcji długości odcinka pomiarowego dla przykładu a) polerowanej, b) szlifowanej, c) piaskowanej próbki ze stopu Ni30-Cu70. Skala na osi y różni znacząco się między poszczególnymi próbkami

Wykresy długości względnej w funkcji skali, będącej odzwierciedleniem charakteryzowania powierzchni coraz krótszym odcinkiem pomiarowym, dla analizowanych stopów dwuskładnikowych (Rys. 42) wykazały podobny trend, jak w przypadku czystych pierwiastków metalicznych (Rys. 26). Zdecydowanie najwyższe wartości długości względnej w skali poniżej $1 \mu\text{m}$ zanotowano dla próbek piaskowanych, spośród których próbki Ni30-Cu70 (Rys. 42a) i Ni80-Cr20 (Rys. 42d) osiągały wartości o około 0.3 większe niż dla

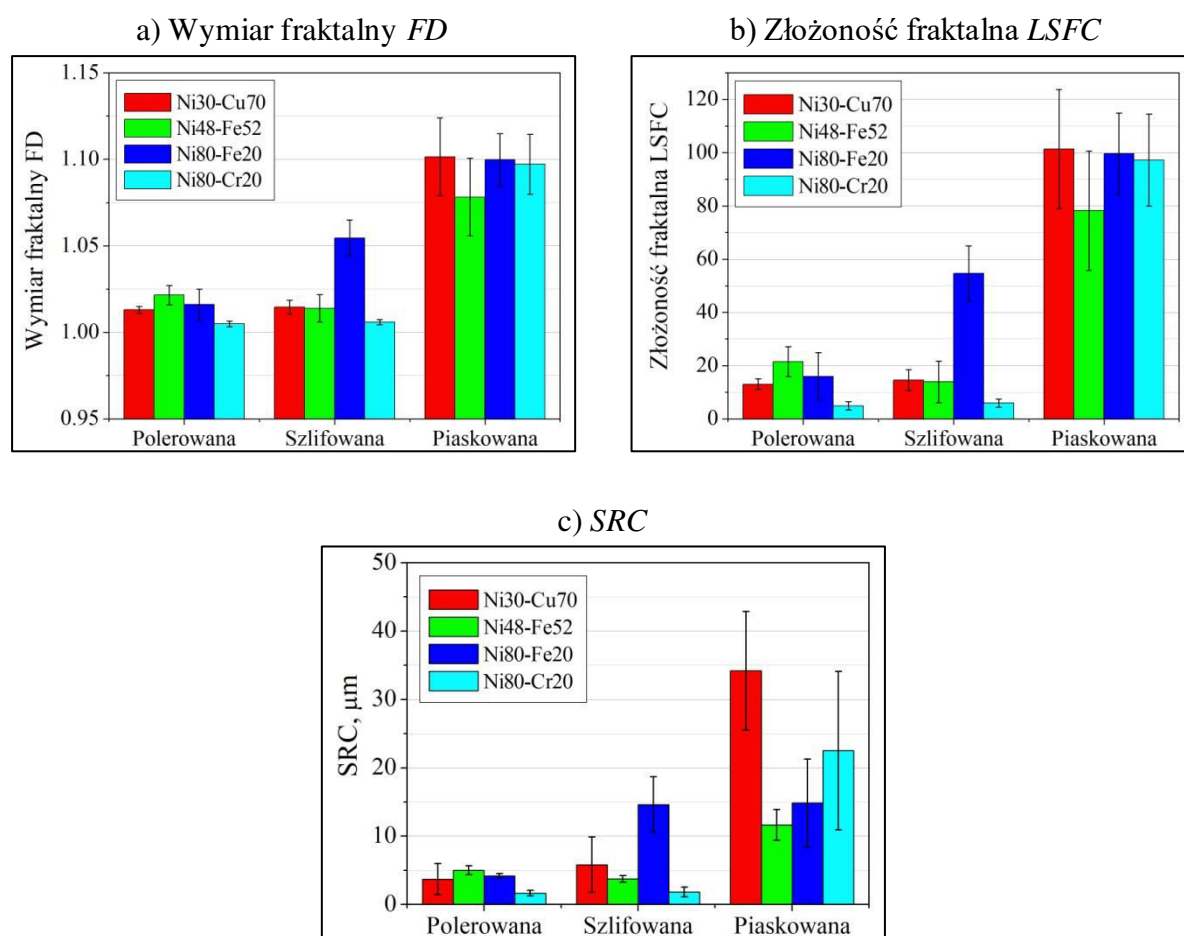
piaskowanych próbek wykonanych ze stopów żelaza z niklem (Rys. 42b i c). Wyraźne różnice pomiędzy próbkami szlifowanymi i polerowanymi dostrzegalne były tylko dla stopu Ni80-Fe20 (Rys. 42c). W pozostałych przypadkach nawet dla bardzo małej skali (<10 μm) wartości długości względnej dla próbek polerowanych i szlifowanych przyjęły podobne wartości.



Rys. 42. Wykres zależności obliczonych długości względnych L_R w funkcji skali dla stopu: a) Ni30-Cu70, b) Ni48-Fe52, c) Ni80-Fe20, d) Ni80-Cr20

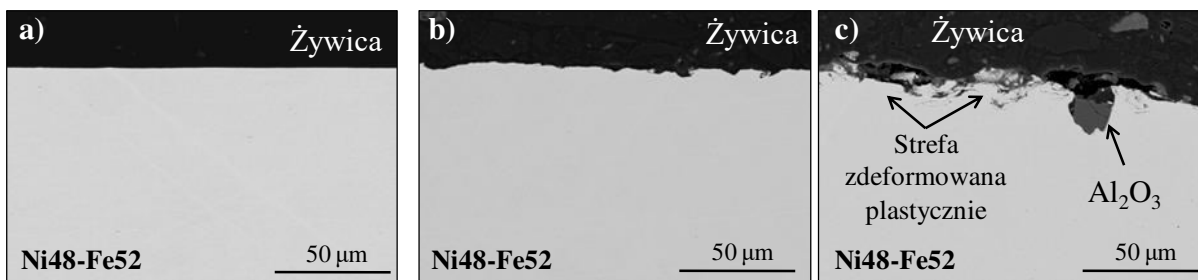
Próbki polerowane i szlifowane nie wykazały większych różnic w wartości parametru FD (Rys. 43a) – jedynie szlifowana próbka stopu Ni80-Fe20 osiągnęła wyraźnie wyższą wartość tego parametru w porównaniu do próbek wykonanych z innych stopów. Podobny trend zaobserwowano również podczas analizy wartości złożoności fraktalnej $LSFC$ (Rys. 43b) i parametru SRC (Rys. 43c) – najwyższe wartości zanotowano dla szlifowanej próbki stopu Ni80-Fe20, z kolei zdecydowanie najniższe wartości zaobserwowano dla szlifowanej próbki ze stopu Ni80-Cr20. Piaskowane próbki wykonane z analizowanych stopów charakteryzowały się najwyższymi wartościami wszystkich trzech parametrów, aczkolwiek odchylenie standardowe uzyskanych wyników również osiągało najwyższe wartości, co utrudnia wyciąganie jednoznacznych wniosków. Niemniej jednak, spośród badanych próbek

po procesie piaskowania najwyższymi wartościami parametrów chropowatości charakteryzowały się próbki ze stopu Ni30-Cu70 a najniższymi – ze stopu Ni48-Fe52.



Rys. 43. Wyniki fraktalnej analizy chropowatości układów dwuskładnikowych w zależności od sposobu przygotowania powierzchni: a) wymiar fraktalny FD , b) złożoność fraktalna $LSFC$, c) SRC

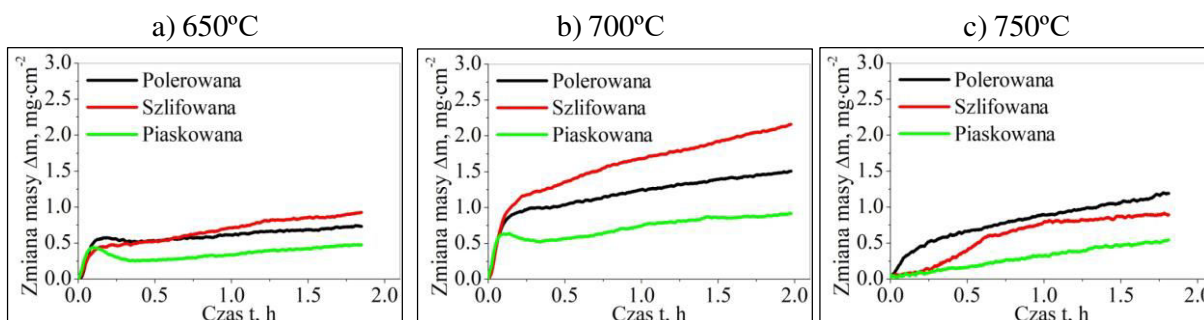
Obserwacja granicy podłoże metaliczne-żywica na przekroju metalograficznym potwierdza różnice w pofałdowaniu i geometrycznych nierównościach powierzchni pomiędzy próbkami polerowanymi, szlifowanymi i piaskowanymi (Rys. 44). Próbka polerowana wydawała się idealnie gładka w porównaniu do bardziej pofałdowanej powierzchni próbki szlifowanej. Z kolei próbka piaskowana charakteryzowała się największym stopniem zdeformowania – jej powierzchnia była najbardziej pofalowana (Rys. 44c). Na mikrofotografii można wyróżnić także strefę odkształconą plastycznie na skutek bombardowania powierzchni cząstkami Al_2O_3 w strumieniu sprężonego powietrza. Energia kinetyczna tych cząstek była tak duża, że w strefie przypowierzchniowej metalu widoczne są wtrącenia Al_2O_3 pozostałe po procesie piaskowania. Podobne obserwacje poczyniono dla wszystkich analizowanych stopów dwuskładnikowych.



Rys. 44. Mikrofotografia zarejestrowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM/BSE) przedstawiająca rzeczywistą chropowatość powierzchni próbek stopu Ni48-Fe52 po obróbce ścierno-mechanicznej: a) próbka polerowana, b) próbka szlifowana, c) próbka piaskowana

6.2.2. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni30-Cu70

Polerowane, szlifowane i piaskowane próbki wykonane ze stopu Ni30-Cu70 poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C (Rys. 45). Niezależnie od temperatury przeprowadzanego procesu, najniższy przyrost masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych. W temperaturze 650°C (Rys. 45a) i 700°C (Rys. 45b) próbka szlifowana osiągnęła najwyższy przyrost masy po 2 h procesu utleniania, podczas gdy w temperaturze 750°C (Rys. 45c) była to próbka polerowana. Dla każdego sposobu przygotowania powierzchni najwyższy przyrost masy zaobserwowano w temperaturze 700°C.

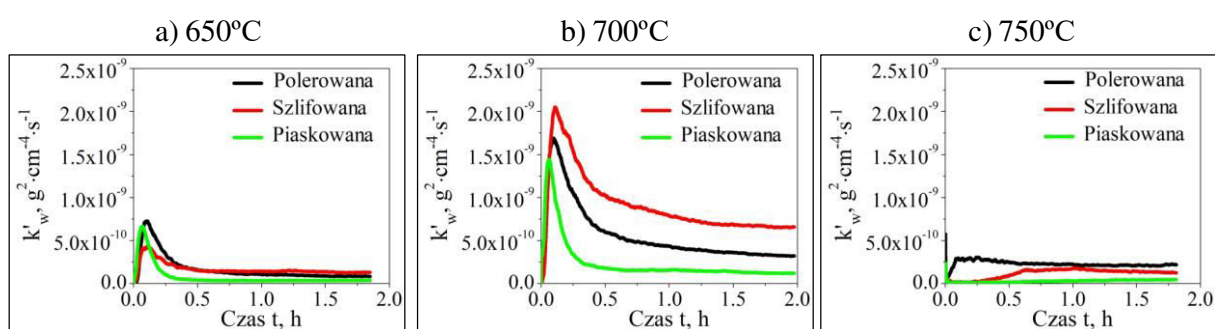


Rys. 45. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek stopu Ni30-Cu70 po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

Wykresy zmiany wartości parabolicznej stałej szybkości utleniania k'_w (Rys. 46) potwierdziły obserwacje poczynione dla wykresów zmiany masy próbek w funkcji czasu (Rys. 45). Dla temperatury 650°C (Rys. 46a) najwyższy przyrost wartości stałej k'_w zanotowano w pierwszych 10 min procesu utleniania – po upływie tego czasu wartości stałej k'_w ustabilizowały się z nieznacznie najwyższą wartością dla próbki szlifowanej ($k'_w = 1.29 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). W temperaturze 700°C (Rys. 46b) czas do osiągnięcia najwyższej wartości stałej k'_w wynosił około 15 min. Stabilizacja wartości stałej nastąpiła najszybciej dla próbki piaskowanej ($k'_w = 1.17 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ po 2 h). W momencie

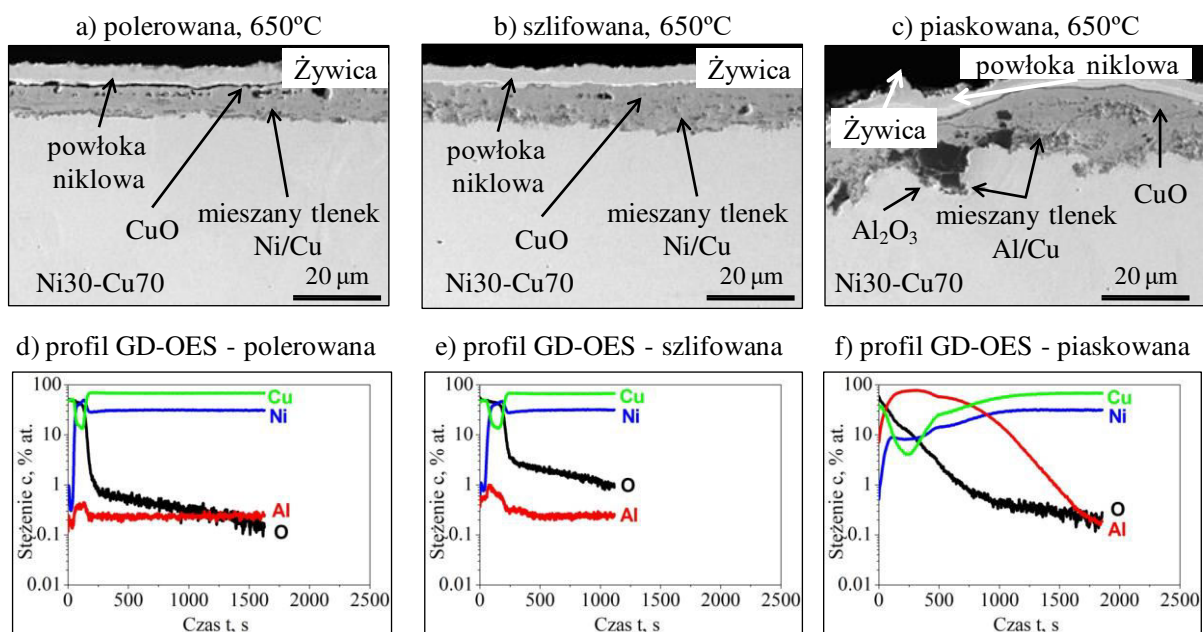
zakończenia procesu utleniania wartość stałej k'_w była najwyższa dla próbki szlifowanej: $k'_w = 6.56 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ – dla próbki polerowanej wartość ta była dwukrotnie niższa ($k'_w = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

Dla najwyższej badanej wartości temperatury (750°C, Rys. 46c) w początkowym okresie trwania procesu utleniania zaobserwowano widoczny wzrost wartości stałej k'_w tylko dla próbki polerowanej – dopiero po upływie ponad 30 min zaobserwowano nieznaczny wzrost jej wartości dla próbki szlifowanej i piaskowanej, która też bardzo szybko ustabilizowała się na stałym poziomie ($k'_w = 2.18 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ dla próbki polerowanej, $k'_w = 1.22 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ dla próbki szlifowanej i $k'_w = 4.53 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ dla próbki piaskowanej po 2 h utleniania).



Rys. 46. Paraboliczna chwilowa stała szybkości utleniania polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek ze stopu Ni30-Cu70 po utlenianiu w temperaturze a) 650°C, b) 700°C i c) 750°C przez 2 h w atmosferze powietrza

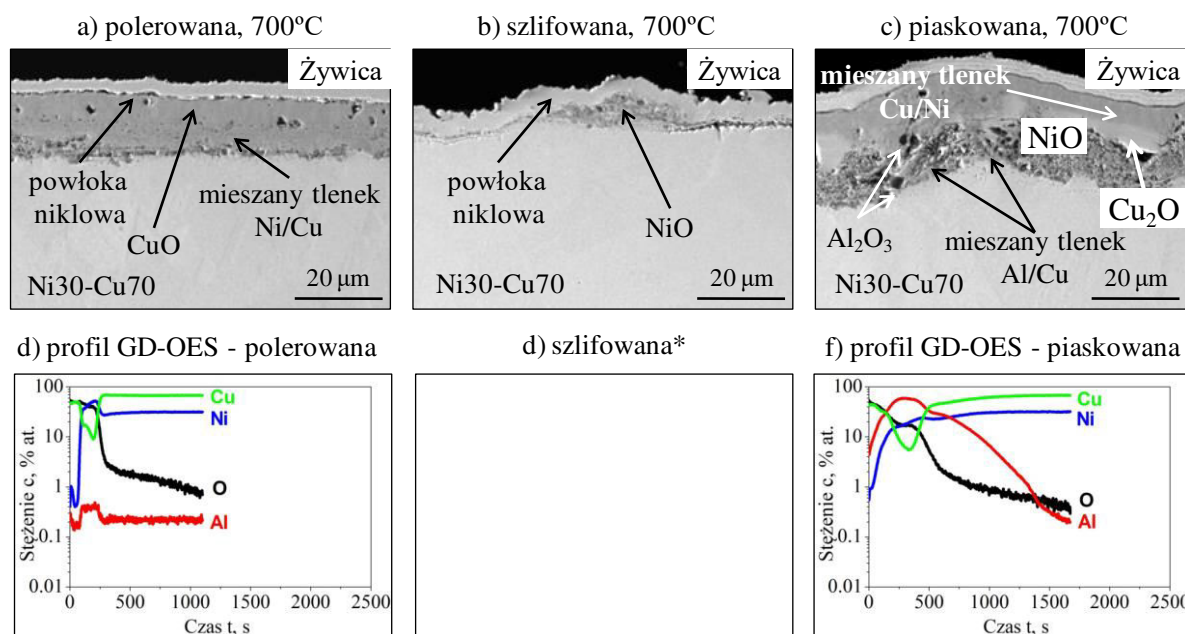
Mikrostruktura (Rys. 47a-c) i skład chemiczny (Rys. 47d-f) powłok tlenkowych uformowanych na powierzchni polerowanych i szlifowanych próbek wykonanych ze stopu Ni30-Cu70 po utlenianiu izotermicznym w temperaturze 650°C wyglądały niemal jednakowo. Zgorzelina tlenkowa zbudowana była z zewnętrznej powłoki tlenku miedzi CuO, poniżej której znajdował się mieszany tlenek niklu z miedzią. Profile GD-OES wykazały ponadto, że zewnętrzna część materiału podłoża (stopu Ni30-Cu70) położona pod zgorzeliną tlenkową była nieznacznie zubożona w nikiel. Mikrostruktura próbki piaskowanej (Rys. 47c) różniła się od próbek polerowanych i szlifowanych zanieczyszczeniem cząstkami Al_2O_3 pozostałych po procesie piaskowania. Aluminium widoczne było w metalu w postaci odrębnych cząstek Al_2O_3 oraz w postaci tlenku mieszanego z miedzią. Ponieważ stężenie tego pierwiastka w powłoce tlenkowej było znacznie wyższe niż stężenie niklu i miedzi (Rys. 47f), nie utworzył się tlenek mieszany Ni/Cu, tak jak w przypadku próbek polerowanych i szlifowanych utlenianych w tej samej temperaturze (650°C).



Rys. 47. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni₃₀-Cu₇₀ utlenianych izotermicznie przez 2h w powietrzu w temperaturze 650°C

Polerowana próbka wykonana ze stopu Ni₃₀-Cu₇₀ po utlenianiu w temperaturze 700°C (Rys. 48a) wytworzyła analogiczną zgorzelinę do tej powstałej po utlenianiu w niższej temperaturze (650°C, Rys. 47a), tj. składała się z zewnętrznego tlenku CuO oraz położonego poniżej tlenku mieszanego Ni/Cu. Grubość wytworzonej zgorzeliny była jednak prawie dwukrotnie wyższa dla polerowanej próbki utlenianej w temperaturze 700°C w porównaniu do tej utlenianej w temperaturze 650°C. Zgorzelina tlenkowa tworząca się na próbce szlifowanej (Rys. 48b) odkruszyła się od powierzchni materiału podłoża podczas chłodzenia z temperatury 700°C do temperatury pokojowej, w związku z czym niemożliwe było zaobserwowanie mikrostruktury i składu chemicznego tej zgorzeliny. Z racji tego, że przyrost masy w trakcie procesu utleniania był najwyższy dla tej próbki, można przypuszczać, że grubość zgorzeliny tworzącej się na jej powierzchni przekroczyła wartość krytyczną [4], co spowodowało odpadnięcie powłoki tlenkowej. Z kolei zgorzelina tworząca się na próbce piaskowanej (Rys. 48c) po utlenianiu w temperaturze 700°C była bardziej złożona od tej powstałej w temperaturze 650°C (Rys. 47c). Podobnie jak w niższej temperaturze aluminium występowało w postaci cząstek Al₂O₃ i tlenku mieszanego Al/Cu. Dodatkowo zgorzelinę tworzyły jednak: zlokalizowany zewnątrz tlenek mieszanego Cu/Ni (w pierwszej kolejności podawany jest pierwiastek, którego udział atomowy wg analizy punktowej (SEM/EDS) w tlenku mieszanym był wyższy) oraz położony pod nim tlenek Cu₂O. W obrębie mieszanego tlenku Al/Cu widoczne były również odrębne wysepki tlenku NiO. Podobnie jak w przypadku

próbek utlenianych w temperaturze 650°C, również i w temperaturze wyższej o 50°C zaobserwowano strefę materiału podłoża (stopu Ni30-Cu70) zubożoną w nikiel, zlokalizowaną tuż poniżej zgorzeliny tlenkowej (Rys. 48f).



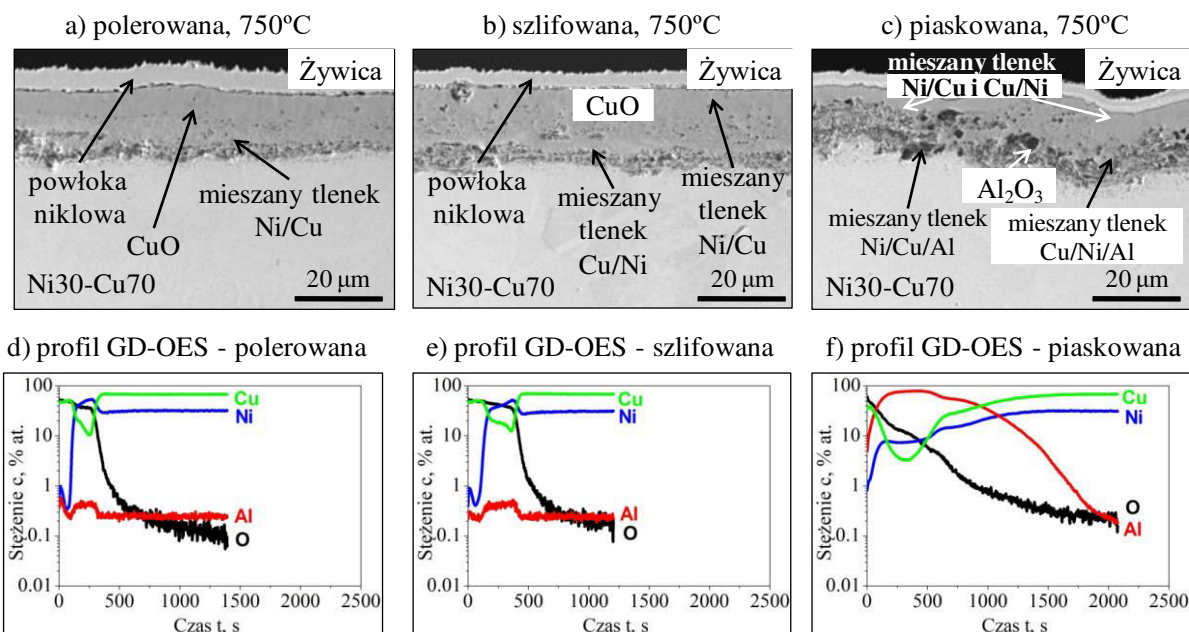
* Z uwagi na odkruszenie powłoki tlenkowej od powierzchni podłoża, nie zarejestrowano profilu GD-OES dla próbki szlifowanej

Rys. 48. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni30-Cu70 utlenianych izotermicznie przez 2h w powietrzu w temperaturze 700°C

Po utlenianiu w temperaturze 750°C zgorzelina tlenkowa, która powstała na próbce polerowanej (Rys. 49a), nadal zbudowana była z dwóch części – zewnętrznego tlenku CuO oraz położonego poniżej tlenku mieszanego Ni/Cu – obserwację mikroskopową potwierdza profil GD-OES (Rys. 49d) z widocznym wzbogaceniem w nikiel i zubożeniem w miedź. Podobną zgorzelinę wytworzyła próbka szlifowana (Rys. 49b) aczkolwiek grubość tlenku mieszanego miedzi z niklem okazała się wyższa niż dla próbki polerowanej. Dodatkowo w mikrostrukturze można było wyróżnić dwa różne roztwory tlenku mieszanego – jak wykazała analiza punktowa (SEM/EDS) w jednym z nich miedź ma większy udział atomowy (Cu/Ni), a w drugim – nikiel (Ni/Cu).

Największe zmiany w mikrostrukturze i składzie chemicznym zgorzeliny po utlenianiu w temperaturze 750°C zaobserwowano dla próbki piaskowanej (Rys. 49c, f). Wewnętrzna część zgorzeliny tlenkowej była wzbogacona w aluminium, które wystąpiło w postaci wolnych cząstek Al₂O₃ oraz w postaci tlenku mieszanego Ni/Cu/Al oraz Cu/Ni/Al (pierwszy z pierwiastków ma największy udział atomowy w tlenku, ostatni – najmniejszy).

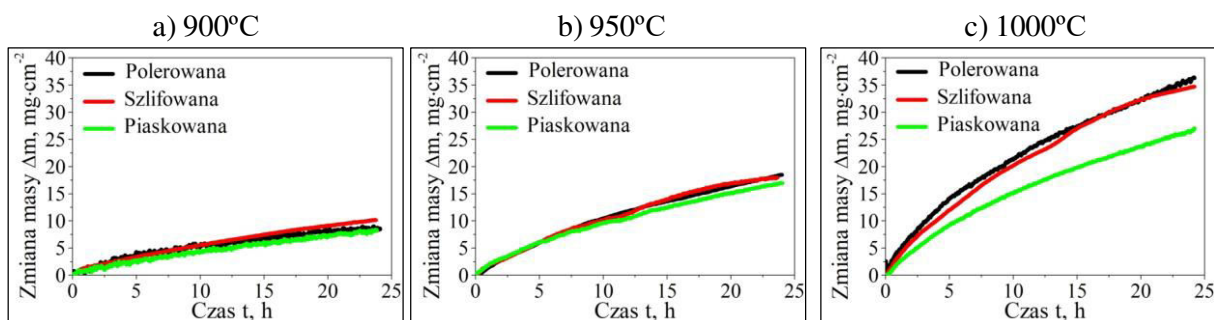
Zewnętrzna część zgorzeliny zbudowana była również z mieszaniny tlenków miedzi z niklem ze zmienną stechiometrią – zależnie od miejsca obserwacji na próbce.



Rys. 49. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni₃₀-Cu₇₀ utlenianych izotermicznie przez 2h w powietrzu w temperaturze 750°C

6.2.3. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni₄₈-Fe₅₂

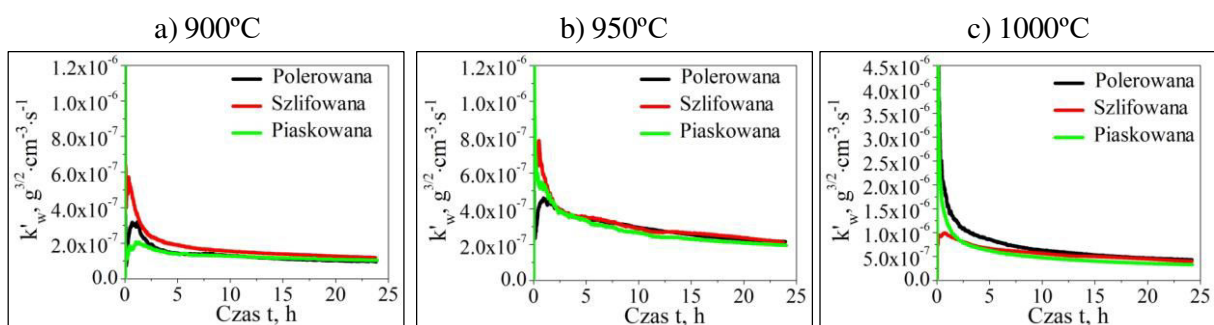
Po obróbce ścierno-mechanicznej w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania próbki wykonane ze stopu Ni₄₈-Fe₅₂ poddano izotermicznemu utlenianiu w powietrzu przez 24 h dla trzech różnych wartości temperatury (Rys. 50). Sposób przygotowania powierzchni nie wpłynął istotnie na kinetykę utleniania próbek w temperaturze 900°C (Rys. 50a) i 950°C (Rys. 50b) – krzywe przyrostu masy w funkcji czasu procesu utleniania właściwie się pokrywały. Jednak wzrost temperatury o 50°C – z 900 do 950°C – spowodował niemal dwukrotnie wyższy przyrost masy. Podobny efekt można było zaobserwować dla próbek: polerowanej i szlifowanej po ponownym zwiększeniu temperatury o 50°C, tj. do temperatury 1000°C (Rys. 50c): próbki te wykazały niemal identyczne przyrosty masy (około 35 mg·cm⁻²), prawie dwukrotnie wyższe niż w temperaturze 950°C. Z kolei próbka piaskowana zanotowała znacząco niższy przyrost masy (około 26 mg·cm⁻²) – jest to więc różnica o około 25%.



Rys. 50. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu w temperaturze a) 900°C, b) 950°C i c) 1000°C przez 24 h w atmosferze powietrza

Analiza wykresów zmiany masy próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52 utlenianych w powietrzu przez 24 h wykazała, że do opisu kinetyki utleniania tych próbek nie może być zastosowana paraboliczna stała szybkości utleniania. Konieczne okazało się zastosowanie do obliczeń równania (17) z eksperymentalnie dobraną wartością $n = 1.5$, wskazującą na to, że próbki te utleniały się zgodnie z mechanizmem mieszanym, pomiędzy prawem liniowym a potęgowym (Rys. 51).

Różnice w obliczonych w ten sposób wartościach stałej szybkości utleniania k'_w próbek polerowanych, szlifowanych i piaskowanych były obserwowane głównie w pierwszym okresie trwania procesu utleniania izotermicznego (Rys. 51a-c). W temperaturze 900°C (Rys. 51a) dotyczyły one pierwszych 3 h procesu: wartość stałej k'_w osiągała najwyższą wartość dla próbki szlifowanej w początkowym etapie utleniania – po upływie kilkunastu minut wartość ta spadała i ustalała się na stałym poziomie. Podobny trend zaobserwowano dla próbek: polerowanej i piaskowanej, niemniej jednak dla tych próbek wzrost wartości stałej k'_w nie był tak znaczący jak dla próbki szlifowanej.

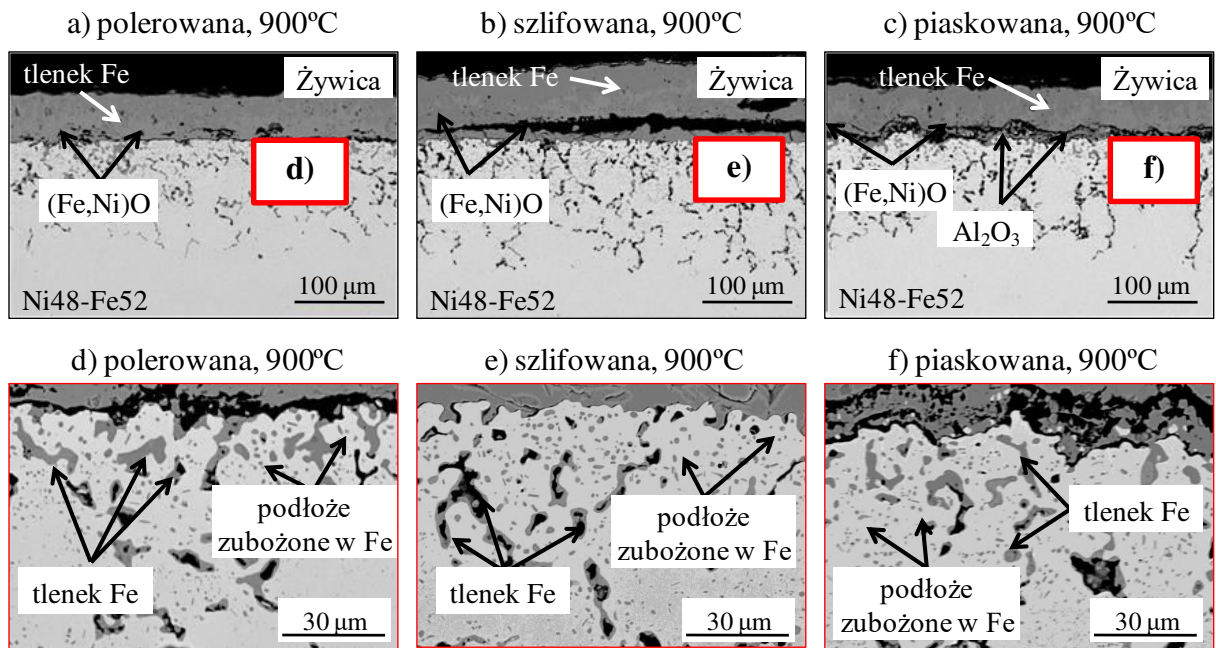


Rys. 51. Stała szybkości utleniania polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek ze stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu w temperaturze a) 900°C, b) 950°C i c) 1000°C przez 24 h w atmosferze powietrza. Uwaga: skala na osi y na rys. c różni się od skali przyjętej dla rys. a i b

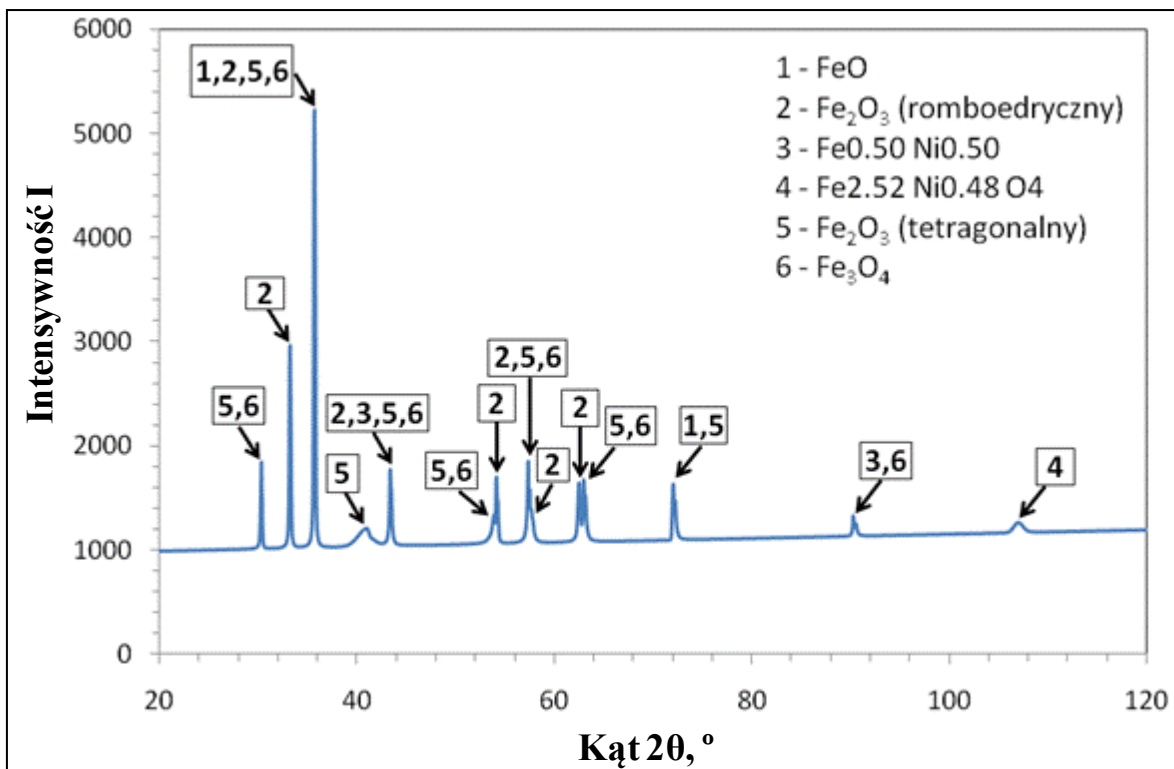
W przypadku próbek utlenianych w temperaturze 950°C (Rys. 51b) również zaobserwowano gwałtowny wzrost wartości stałej k'_w w ciągu pierwszych 3 h procesu

utleniania, przy czym najniższą wartość zanotowano tym razem dla próbki polerowanej. Z kolei dla próbek utlenianych w temperaturze 1000°C (Rys. 51c) jedynie próbka szlifowana nie wykazała gwałtownego przyrostu wartości stałej k'_w w początkowych godzinach procesu utleniania. Niemniej jednak, po upływie 24 h wszystkie trzy próbki osiągnęły bardzo zbliżoną wartość tego parametru.

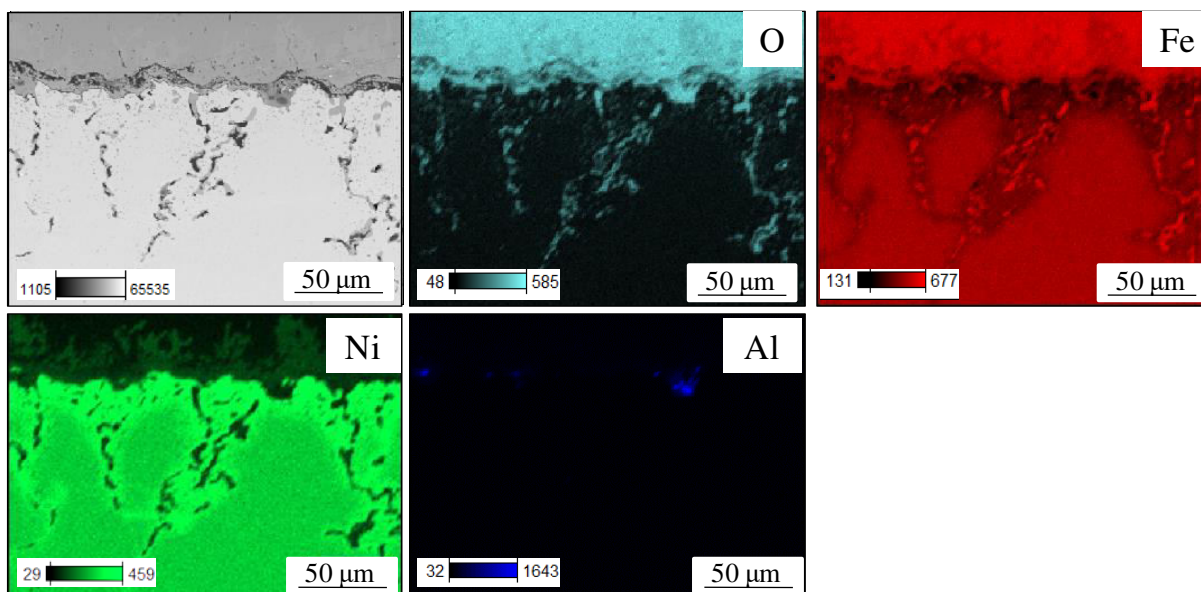
Zgorzelina tlenkowa tworząca się na powierzchni próbek polerowanych, szlifowanych i piaskowanych utlenianych w temperaturze 900°C przez 24h zbudowana była bardzo podobnie dla wszystkich próbek i składała się z dwóch stref: zewnętrznego i wewnętrznego utleniania (Rys. 52). W strefie zewnętrznej również można wyróżnić dwa obszary – wewnątrz zlokalizowany był tlenek mieszany żelaza z niklem, na którego powierzchni utworzył się tlenek żelaza. Występowanie wszystkich rodzajów tlenku żelaza, tj. FeO, Fe₂O₃ oraz Fe₃O₄ oraz mieszanego tlenku żelaza z niklem zostało potwierdzone analizą XRD dla próbki polerowanej (Rys. 53). Z kolei dla próbki piaskowanej wykonano mapę pierwiastkową metodą SEM/EDS (Rys. 54), która uwidoczniała wtrącenia cząstek Al₂O₃, które pozostały przy powierzchni próbki po procesie piaskowania. Cząstki te wydają się nie brać udziału w procesie utleniania – były one otoczone narastającymi tlenkami żelaza i niklu (Rys. 52c, f). Grubość strefy zewnętrznego utleniania okazała się zbliżona dla wszystkich próbek niezależnie od sposobu przygotowania ich powierzchni, ale dokładne pomiary nie były możliwe z uwagi na nieciągłości i pustki występujące w powłoce tlenkowej. Były one najprawdopodobniej wywołane naprężeniami powstającymi w próbce w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej.



Rys. 52. Mikrofotografie SEM/BSE próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52 utlenianych w powietrzu w temperaturze 900°C przez 24h dla próbki polerowanej (a, d), szlifowanej (b, e) i piaskowanej (c, f). Mikrofotografie d-f stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi kwadratami na zdjęciach a-c



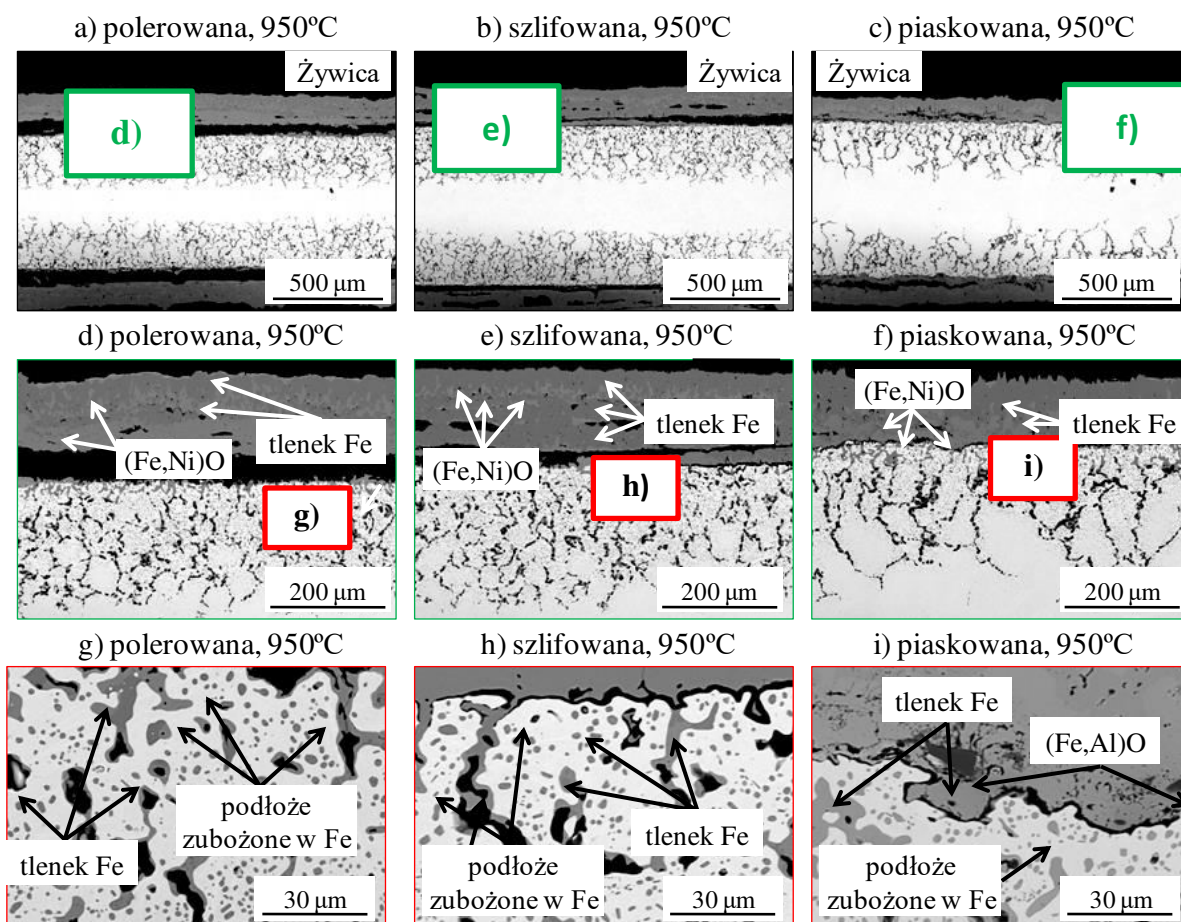
Rys. 53. Dyfraktogram rentgenowski przygotowany dla polerowanej próbki wykonanej ze stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 900°C



Rys. 54. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki wykonanej ze stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 900°C

Pod strefą zewnętrznego utleniania zlokalizowana była strefa wewnętrznego utleniania, którą tworzył tlenek żelaza. Najwyższą głębokość tej strefy zaobserwowano dla próbki szlifowanej (około 120 µm, Rys. 52b), natomiast najniższą – dla próbki piaskowanej (około 100 µm, Rys. 52c). Wartość pośrednią odnotowano dla próbki polerowanej – wynosiła ona około 110 µm (Rys. 52a). Poza zróżnicowaną głębokością występowania utlenionych wewnątrz tlenków żelaza nie zaobserwowano innych różnic w mikrostrukturze (rozmiar ziarna, rozkład tlenków, itp.) strefy wewnętrznego utleniania w zależności od sposobu przygotowania powierzchni próbek przed utlenianiem w temperaturze 900°C przez 24 h.

Porównanie zdjęć mikrostruktury odmiennie przygotowanych próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu w temperaturze 950°C przez 24 h wykazało, że tworzący się na powierzchni polerowanej (Rys. 55a, d, g) i szlifowanej (Rys. 55b, e, h) próbki produkt reakcji był bardzo podobny do tego obserwowanego w niższej temperaturze (900°C, Rys. 52). Wynikiem procesu utleniania była zewnętrzna strefa zbudowana z tlenków żelaza i mieszanego tlenku żelaza z niklem, pod którego powierzchnią utworzyły się wewnętrzne wydzielania tlenku żelaza. Ponownie zaobserwowano występowanie aluminium w warstwie przypowierzchniowej próbki piaskowanej (Rys. 55c, f, i), jednak w porównaniu do wyników utleniania w niższej temperaturze (Rys. 52c, f), w temperaturze 950°C aluminium występowało nie tylko w postaci tlenku Al_2O_3 , ale tworzyło również tlenek mieszany z żelazem.

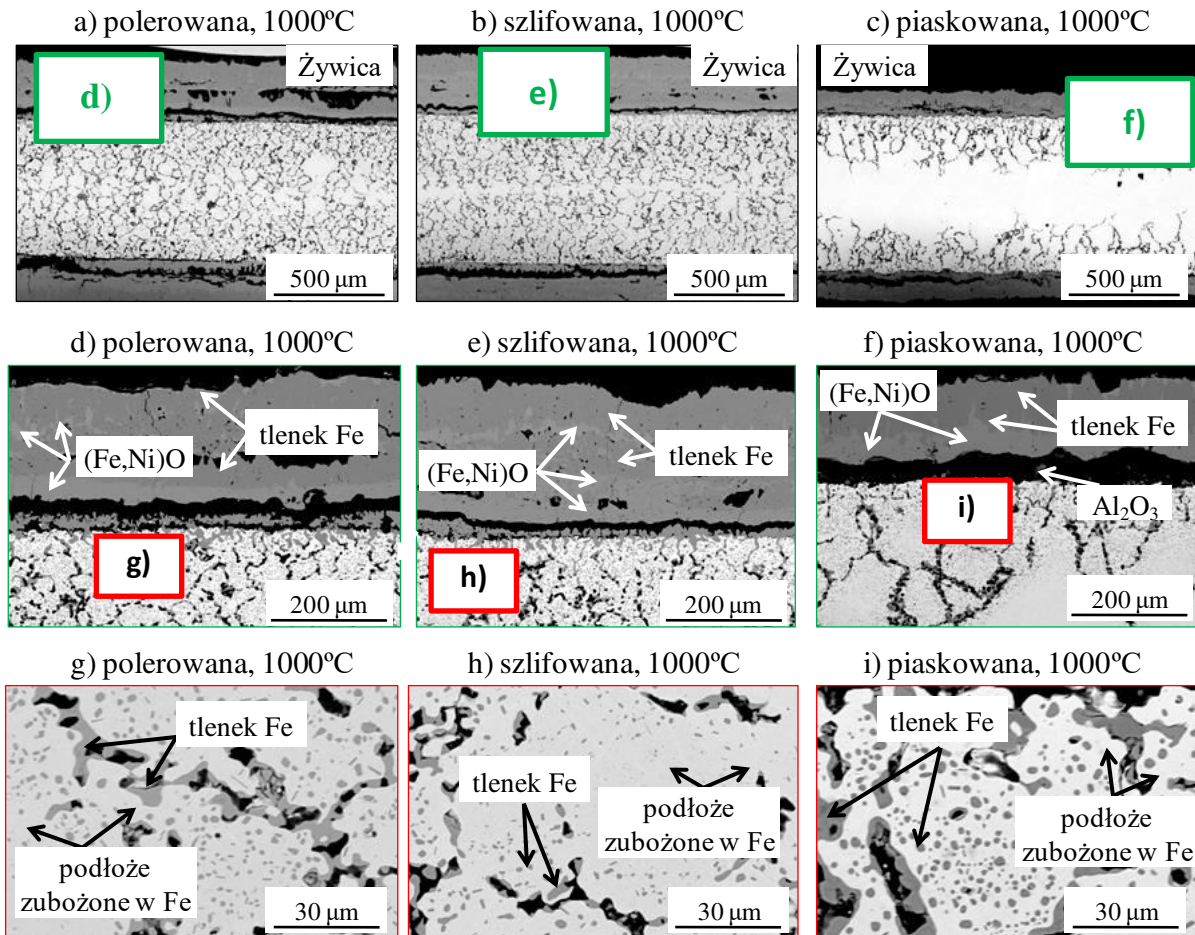


Rys. 55. Mikrofotografie SEM/BSE próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52 utlenianych w powietrzu w temperaturze 950°C przez 24h dla próbki polerowanej (a, d, g), szlifowanej (b, e, h) i piaskowanej (c, f, i). Mikrofotografie d–f oraz g–i stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi kwadratami na zdjęciach a–c oraz d–f

Strefa wewnętrznego utleniania sięgała głębokości 190 μm dla próbki polerowanej (Rys. 55a), 230 μm dla próbki szlifowanej (Rys. 55b) i 160 μm dla próbki piaskowanej (Rys. 55c) po utlenianiu w temperaturze 950°C. Poza różną głębokością strefy wewnętrznego utleniania zaobserwowano również znaczącą różnicę w morfologii strefy wewnętrznego utleniania dla próbki piaskowanej w porównaniu do próbek: polerowanej i szlifowanej. W tym drugim przypadku żelazo utleniało się w wielu miejscach, tworząc cienkie, długie i liczne łańcuchy, z kolei dla próbki piaskowanej wydzielania te występowały rzadziej, ale charakteryzowały się też większą grubością.

Zewnętrzna część zgorzeli tlenkowej tworzącej się na powierzchni próbek polerowanych, szlifowanych i piaskowanych utlenianych w temperaturze 1000°C przez 24 h zbudowana była bardzo podobnie dla wszystkich próbek niezależnie od sposobu przygotowania powierzchni (Rys. 56) i składała się z tlenku żelaza zlokalizowanego zewnętrznie i położonego pod nim mieszanego tlenku żelaza z niklem. Widoczna była jednak duża różnica w grubości zewnętrznej części zgorzeli tlenkowej – była ona niemal dwa razy

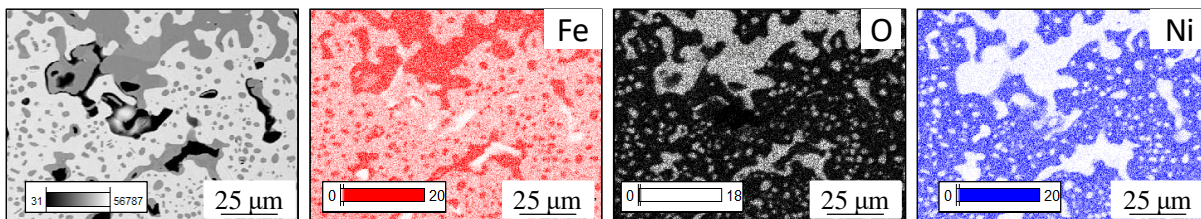
niższa dla próbki piaskowanej (Rys. 56c) w porównaniu do próbek: polerowanej (Rys. 56a) i szlifowanej (Rys. 56b), które charakteryzowała zbliżona grubość.



Rys. 56. Mikrofotografie SEM/BSE próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52 utlenianych w powietrzu w temperaturze 1000°C przez 24h dla próbki polerowanej (a, d, g), szlifowanej (b, e, h) i piaskowanej (c, f, i). Mikrofotografie d–f oraz g–i stanowią powiększenia obszarów zaznaczonych odpowiednimi kwadratami na zdjęciach a–c oraz d–f

Sposób przygotowania powierzchni próbek ma duży wpływ na mechanizm utleniania wewnętrznego stopu Ni48-Fe52 w temperaturze 1000°C przez 24 h. Mikrostruktura wszystkich próbek wykazała, że żelazo w stopie utleniało się wewnątrz po granicach ziarn, tworząc większe skupiska oraz w objętości ziarna w formie pojedynczych, niewielkich wydzieleni o okrągłym kształcie (Rys. 56g, h, i). Analiza punktowa (SEM/EDS) pozwoliła zidentyfikować te wydzielenia jako niemal czysty tlenek żelaza FeO z niewielkim udziałem niklu (1-3% at.). Pomimo zbliżonego składu chemicznego morfologia strefy wewnętrznego utleniania różniła się pomiędzy próbkami. Dla próbek polerowanej (Rys. 56a) i szlifowanej (Rys. 56b) widoczne było duże rozdrobnienie ziarn, podczas gdy dla próbki piaskowanej (Rys. 56c) wielkość ziarna wydawała się być o wiele razy większa niż dla pozostałych próbek. Ponadto, wewnętrzne wydzielenia tlenku FeO były bardziej gruboziarniste, ale

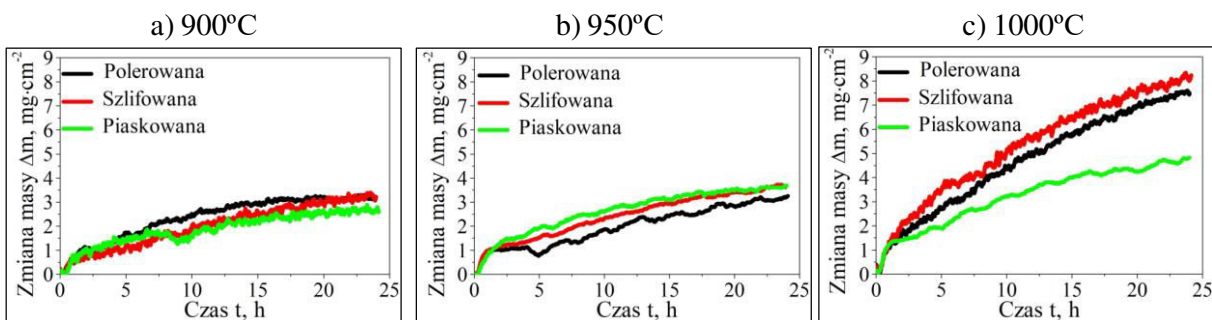
rzadziej zlokalizowane dla próbki piaskowanej w porównaniu do licznych, drobnych wydzielen tlenku FeO w mikrostrukturze próbek: polerowanej i szlifowanej.



Rys. 57. Mapa SEM/EDS przygotowana dla polerowanej próbki wykonanej ze stopu Ni80-Fe20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1000°C

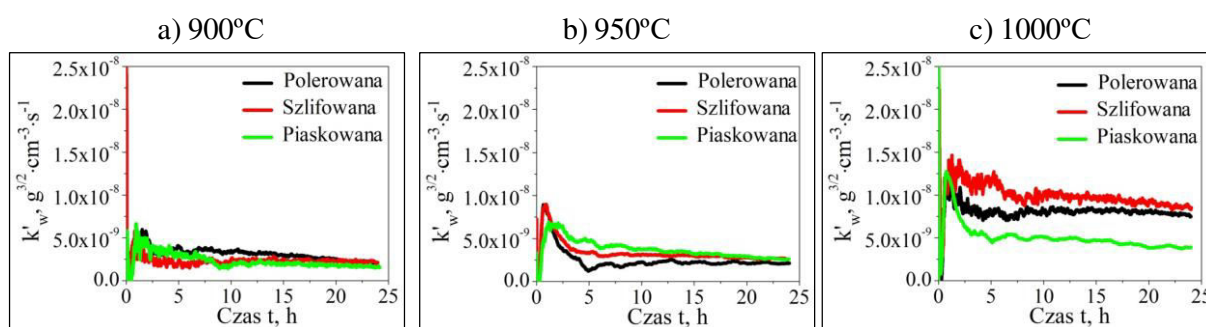
6.2.4. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni80-Fe20

Po mechanicznym przygotowaniu powierzchni w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania próbki wykonane ze stopu Ni80-Fe20 poddano izotermicznemu utlenianiu w powietrzu przez 24 h w temperaturze 900, 950 i 1000°C (Rys. 58). W niższych wartościach temperatury zanotowano bardzo zbliżone wyniki przyrostu masy próbek po utlenianiu – w temperaturze 900°C (Rys. 58a) nieznacznie najniższy przyrost zaobserwowano dla próbki piaskowanej po 24h, natomiast w temperaturze 950°C (Rys. 58b) dla próbki polerowanej. Częściowo może to wynikać z przebiegu krzywej nachylenia wykresu zmiany masy próbek w funkcji czasu utleniania – dla tych próbek widoczne było załamanie tego wykresu, co może świadczyć o oderwaniu fragmentu tworzącej się zgorzeliny tlenkowej od powierzchni próbki w trakcie trwania procesu wysokotemperaturowego. W temperaturze 1000°C (Rys. 58c) na wykresie nie zaobserwowano tak wyraźnych miejsc wskazujących na odrywanie się zgorzeliny tlenkowej, pomimo że przyrost masy próbek: polerowanej i szlifowanej był około dwukrotnie wyższy niż w niższych wartościach temperatury. Najniższą zmianę masy zanotowano dla próbki piaskowanej – wykres dla tej próbki charakteryzuje się też największą zmiennością (seria lekkich wzniesień i spadków).



Rys. 58. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek stopu Ni80-Fe20 po utlenianiu w temperaturze a) 900°C, b) 950°C i c) 1000°C przez 24 h w atmosferze powietrza

Podobnie jak w przypadku utleniania próbek wykonanych ze stopu Ni48-Fe52, również w przypadku stopu Ni80-Fe20 konieczne było uwzględnienie wykładnika $n = 1.5$ w wzorze umożliwiającym obliczenie wartości stałej szybkości utleniania (równanie (17)). Obliczone wartości stałej k'_w wskazują na to, że sposób przygotowania powierzchni próbek ze stopu Ni80-Fe20 nie ma większego wpływu na szybkość utleniania w niższej temperaturze (900°C – Rys. 59a i 950°C – Rys. 59b) po upływie 24 h. Różnice w wartościach stałej k'_w obserwowane były przez pierwsze 10-15 h trwania procesu utleniania. W przypadku próbki polerowanej utlenianej w temperaturze 950°C (Rys. 59b), zaobserwowano wyraźny spadek wartości stałej k'_w około piątej godziny trwania procesu, co jest najprawdopodobniej związane z odkruszaniem się produktu reakcji od powierzchni próbki.



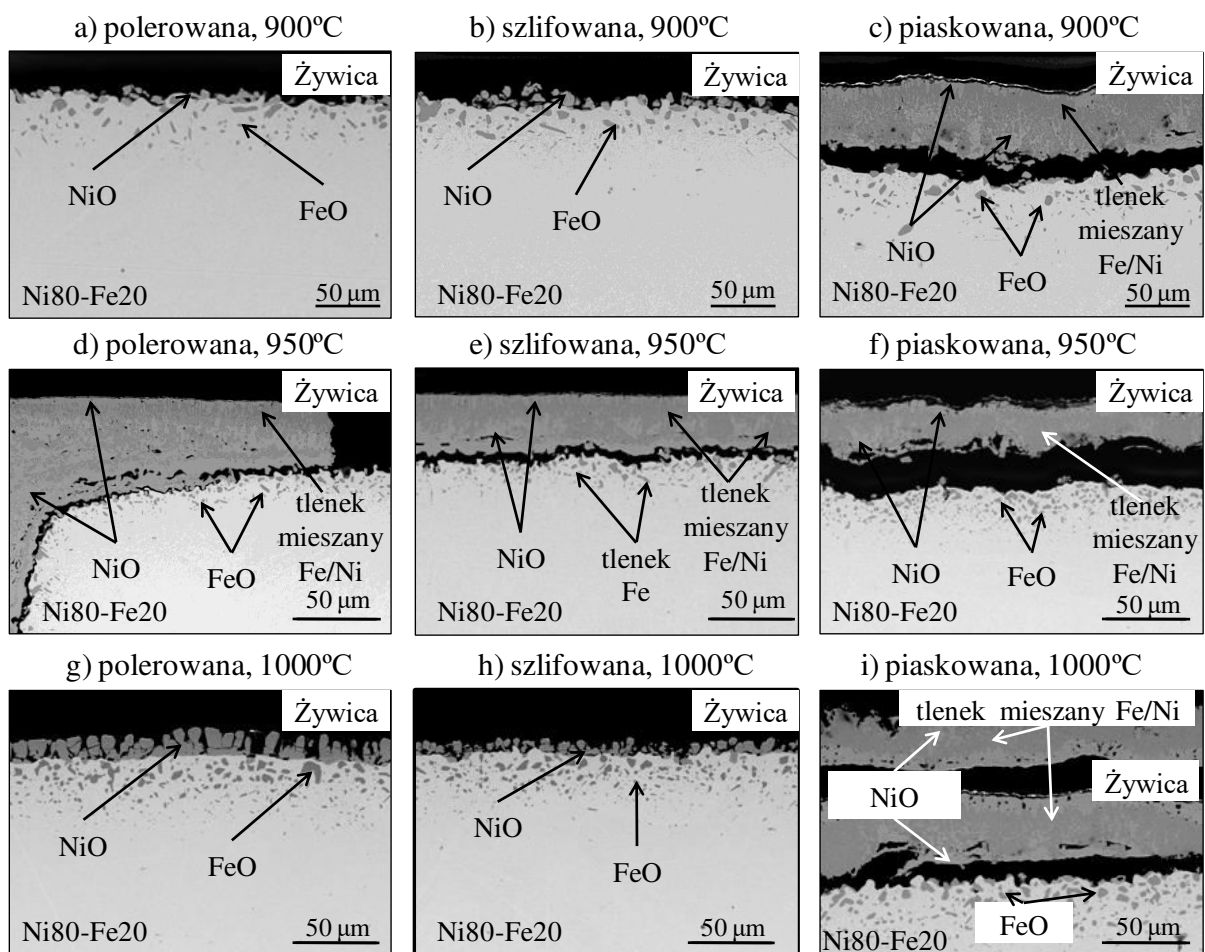
Rys. 59. Stała szybkości utleniania polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek ze stopu Ni80-Fe20 po utlenianiu w temperaturze a) 900°C, b) 950°C i c) 1000°C przez 24 h w atmosferze powietrza

Wyraźne różnice w wartości stałej szybkości utleniania można zaobserwować dla różnie przygotowanych powierzchni próbek utlenianych w temperaturze 1000°C (Rys. 59c). Dla wszystkich próbek najwyższe wartości stałej zanotowano w pierwszych 5 h trwania procesu – jest to obserwacja zbliżona do tej poczynionej dla próbek utlenianych w temperaturze 950°C (Rys. 59b). Po upływie tego czasu wartość stałej k'_w nie ustabilizowała się na równym poziomie, ale wykazała znaczące różnice: po 24 h trwania procesu najwyższą wartość stałej k'_w zanotowano dla próbki polerowanej, natomiast najniższą dla próbki piaskowanej. Wartości stałej dla wszystkich trzech próbek były wyraźnie wyższe od tych otrzymanych w temperaturze 900°C (Rys. 59a) i 950°C (Rys. 59b).

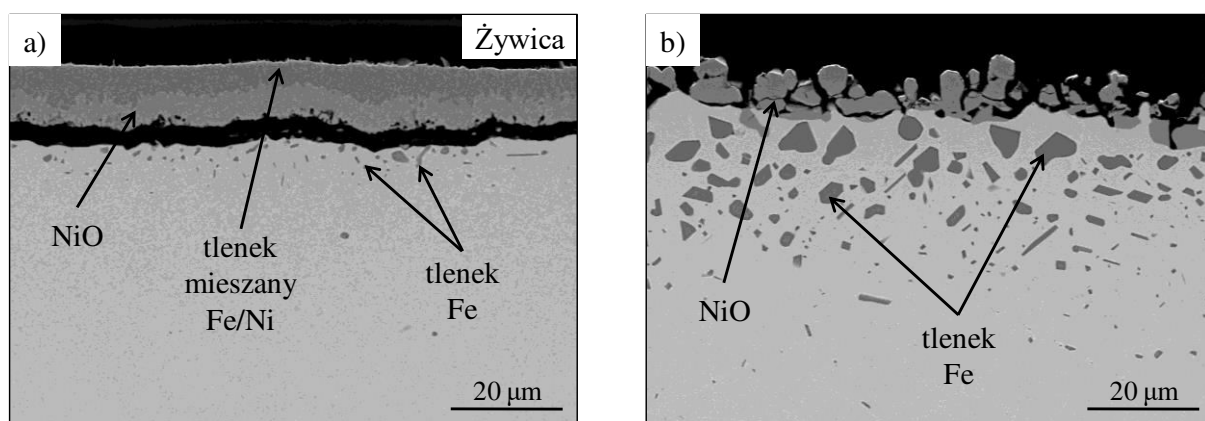
Zgorzelina tworząca się w trakcie utleniania w temperaturze 900-1000°C na polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbkach wykonanych ze stopu Ni80-Fe20 (Rys. 60) miała tendencję do odpryskiwania i odpadania od powierzchni stopu w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej. Z tego względu niemożliwe było oszacowanie grubości tej zgorzeli i porównanie otrzymanych wartości pomiędzy próbkami.

Obserwacje mikrofotografii próbek, na których udało się uchwycić zewnętrzną warstwę zgorzeliny tlenkowej (Rys. 60c, d, e, f, i) wskazują na to, że składała się ona z dwóch części – najbardziej zewnętrznej warstwy tlenku mieszanego żelaza z niklem oraz położonej bliżej powierzchni stopu warstwy tlenku niklu. Z uwagi jednak na niską przyczepność tej powłoki tlenkowej i jej skłonność do odpryskiwania należy pamiętać, że zgorzelina ta może nie być analizowana w całej swojej oryginalnej grubości. Z kolei na powierzchni próbek ze szczątkowym udziałem tej zewnętrznej powłoki (Rys. 60a, b, g, h) widoczne były pozostałości tlenku niklu – tlenek mieszany wykazywał więc prawdopodobnie mniejszą przyczepność.

Chcąc potwierdzić wniosek, że zewnętrzna część zgorzeliny tlenkowej zbudowana była z dwóch odrębnych stref: tlenku mieszanego Fe/Ni i tlenku niklu również na powierzchni próbek, na których nie udało się jej zaobserwować po upływie 24 h trwania procesu utleniania, powtórzono ten eksperyment dla krótszego czasu procesu. Porównanie mikrofotografii szlifowanej próbki wykonanej ze stopu Ni₈₀-Fe₂₀ po utlenianiu w temperaturze 1000°C przez 2 h (Rys. 61a) i 24 h (Rys. 61b) potwierdzają, że po 2 h procesu warstwa zewnętrzna tlenku zbudowana była z tlenku mieszanego Fe/Ni oraz tlenku niklu. Widoczne były również niewielkie i nieliczne wydzielania tlenku żelaza w strefie wewnętrznego utleniania – wydłużenie czasu procesu z 2 h do 24 h spowodowało ponad sześciokrotny wzrost głębokości tej strefy.



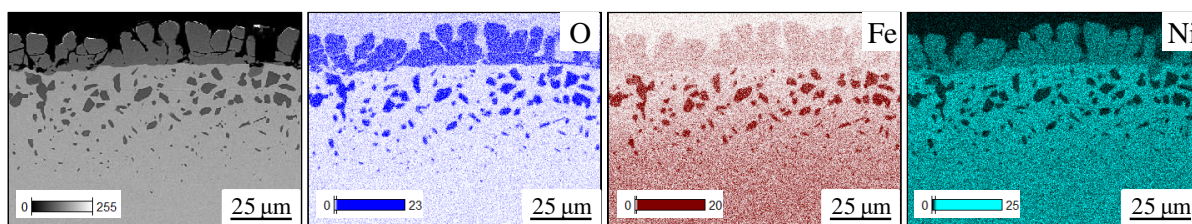
Rys. 60. Mikrografie SEM/BSE polerowanych (a, d, g), szlifowanych (b, e, h) oraz piaskowanych (c, f, i) próbek wykonanych ze stopu Ni80-Fe20 utlenianych przez 24h w powietrzu w temperaturze 900°C (a – c), 950°C (d – f) oraz 1000°C (g – i)



Rys. 61. Mikrografie SEM/BSE szlifowanej próbki wykonanej ze stopu Ni80-Fe20 po utlenianiu w temperaturze 1000°C w atmosferze powietrza po a) 2h, b) 24h

W mikrostrukturze wszystkich próbek wykonanych ze stopu Ni80-Fe20 zaobserwowano strefę wewnętrznego utleniania (Rys. 60). Była ona złożona z tlenku żelaza, co potwierdziła mapa SEM/EDS wykonana dla polerowanej próbki utlenianej w temperaturze 1000°C (Rys. 62). W niższej temperaturze (900°C – Rys. 60a-c) tlenki żelaza występowały

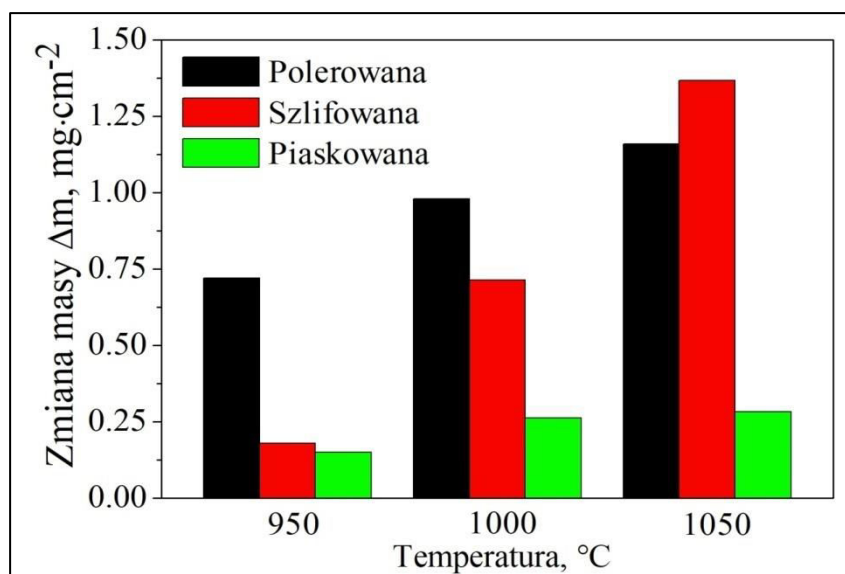
sporadycznie pod powierzchnią próbki w formie nielicznych wydłużonych i kulistych wydzieliń. Wraz ze wzrostem temperatury procesu utleniania wydzielenia te stawały się coraz liczniejsze i sięgały na większą głębokość.



Rys. 62. Mapa SEM/EDS przygotowana dla polerowanej próbki wykonanej ze stopu Ni80-Fe20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1000°C

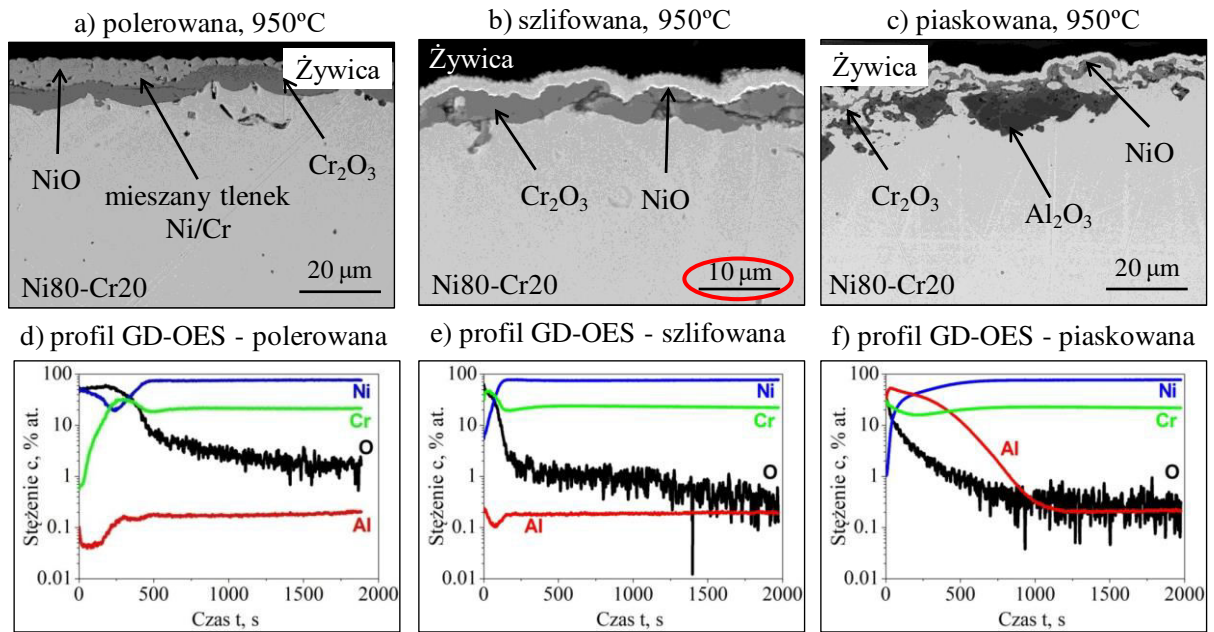
6.2.5. Wyniki izotermicznego utleniania stopu Ni80-Cr20

Polerowane, szlifowane i piaskowane próbki wykonane ze stopu Ni80-Cr20 poddano izotermicznemu utlenianiu w powietrzu przez 24 h w temperaturze 950, 1000 i 1050°C. Z uwagi na bardzo nieznaczny przyrost masy tych próbek i dużą czułość wagi w piecu termogravimetrycznym niemożliwe okazało się ciągłe analizowanie zmiany masy w funkcji czasu. Z różnicy w masie próbek przed i po 24 h przeprowadzonego procesu utleniania wynika jednak, że w każdej z badanych wartości temperatury najniższą różnicę zaobserwowano dla próbek piaskowanych – wartość ta wzrastała nieznacznie wraz z podwyższaniem temperatury procesu utleniania (Rys. 63). W temperaturze 950°C ponad trzykrotnie wyższą zmianę masy zanotowano dla próbki polerowanej w porównaniu do próbek: szlifowanej i piaskowanej, dla których zmiana masy różniła się nieznacznie. W temperaturze 1000°C ponownie próbka polerowana osiągnęła najwyższy przyrost masy, jednak różnica pomiędzy tą próbką a próbką szlifowaną nie była już tak znacząca. W temperaturze 1050°C najwyższy przyrost masy zaobserwowano już dla próbki szlifowanej – wartość ta była około pięciokrotnie wyższa niż ta zanotowana dla próbki piaskowanej.

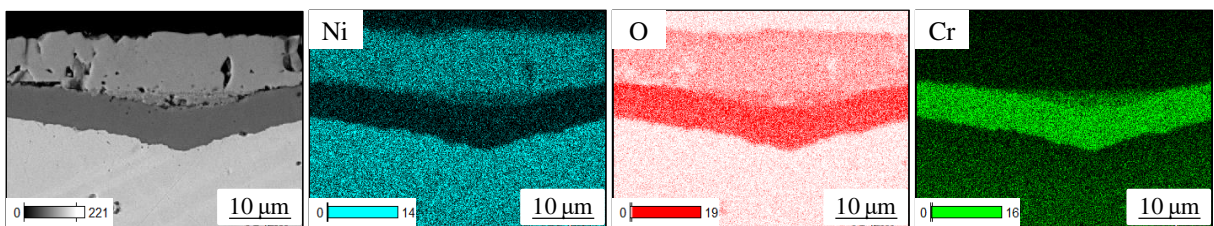


Rys. 63. Zmiana masy polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek stopu Ni80-Cr20 po utlenianiu w temperaturze a) 950°C, b) 1000°C i c) 1050°C przez 24 h w atmosferze powietrza

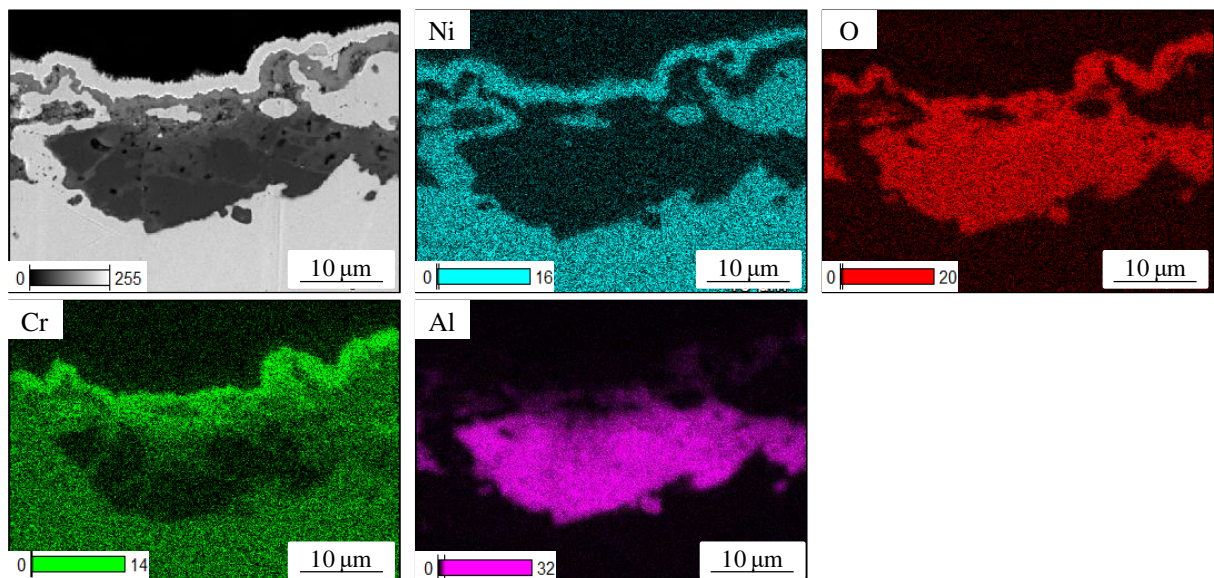
Grubość zgorzeliny tlenkowej na powierzchni próbek wykonanych ze stopu Ni80-Cr20 po utlenianiu izotermicznym w temperaturze 950°C potwierdziła obserwacje poczynione na podstawie wykresu zmiany masy próbek przed i po utlenianiu (Rys. 64a-c). Jak wynika ze zdjęć mikrostruktury i analizy profilu GD-OES na powierzchni próbki polerowanej utworzyła się wewnętrzna warstwa tlenku chromu Cr_2O_3 oraz zewnętrzna warstwa tlenku niklu – NiO, pomiędzy którymi znalazł się obszar występowania tlenku mieszanego tych dwóch pierwiastków (Rys. 64a, d, Rys. 65). Pomimo znacznego pofalowania granicy pomiędzy materiałem podłoża a tlenkiem chromu, zewnętrzna warstwa zgorzeliny okazała się niemal płaska, co sprawia, że grubość tlenku NiO była bardzo zróżnicowana. Tlenek niklu właściwie nie występował na powierzchni próbki szlifowanej – w tym przypadku zgorzelina tlenkowa była zbudowana głównie z Cr_2O_3 (Rys. 64b, e). Tlenek ten obserwowano na powierzchni próbki piaskowanej, jednak w jej przypadku ogromne znaczenie na obserwowaną mikrostrukturę miały wtrącenia Al_2O_3 po procesie piaskowania (Rys. 64c, f, Rys. 66). Aluminium występowało w zgorzelinie jako odrębna cząstka Al_2O_3 oraz tworząc mieszany tlenek z chromem.



Rys. 64. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni80-Cr20 utlenianych izotermicznie przez 24h w powietrzu w temperaturze 950°C

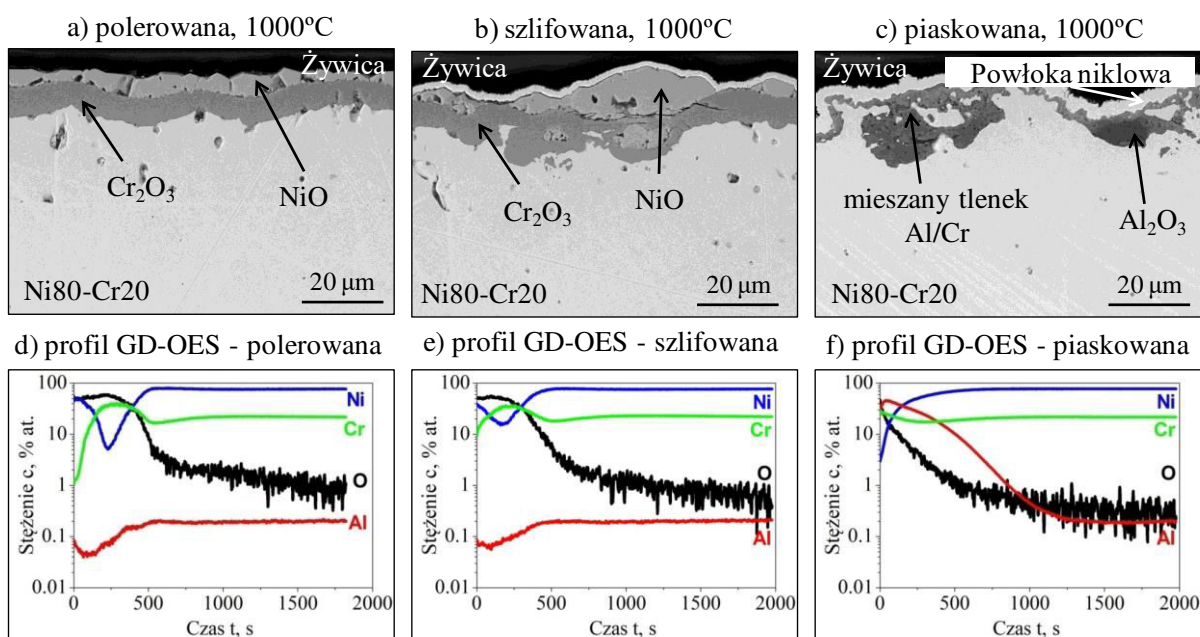


Rys. 65. Mapa SEM/EDS przygotowana dla polerowanej próbki Ni80-Cr20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 950°C

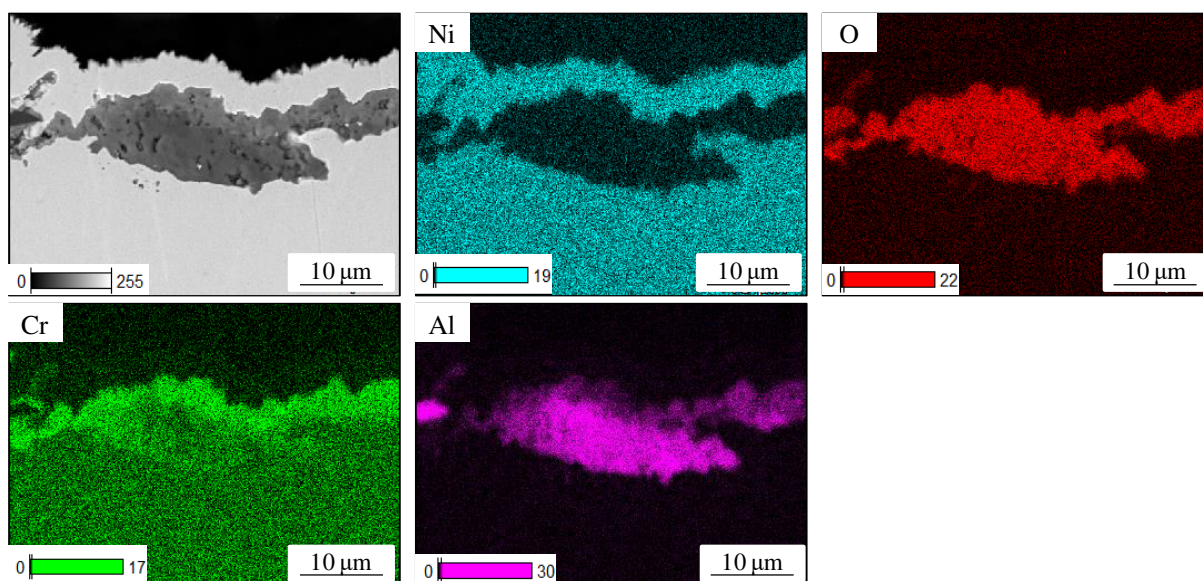


Rys. 66. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki Ni80-Cr20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 950°C

Mikrostruktura (Rys. 67a) i skład chemiczny (Rys. 67d) polerowanej próbki wykonanej ze stopu Ni80-Cr20 po utlenianiu izotermicznym w temperaturze 1000°C wyglądały jednakowo jak w przypadku utleniania analogicznie przygotowanej próbki w niższej temperaturze (Rys. 64a, d) z wyjątkiem występowania tlenku mieszanego Ni/Cr. Na powierzchni stopu była więc widoczna zgorzelina dwuwarstwowa zbudowana z tlenku chromu Cr_2O_3 oraz zlokalizowana zewnątrz warstwa tlenku niklu. Tlenek niklu był również widoczny na powierzchni próbki szlifowanej (Rys. 67b, e), gdzie był zlokalizowany na wewnętrznie utworzonej powłoce tlenku Cr_2O_3 . Podobnie jak w przypadku próbki polerowanej utlenianej w temperaturze 950°C (Rys. 64a) grubość tlenku niklu była bardzo zróżnicowana i zależna od miejsca obserwacji. W przeciwieństwie jednak do wcześniejszego przypadku zgorzelina nie miała równej i płaskiej granicy na powierzchni próbki szlifowanej – miejsca występowania tlenku NiO odznaczały się tworzeniem wypukłych wysepek na powierzchni próbki. Grubość tlenku chromu na powierzchni próbki piaskowanej była zbliżona do tej zaobserwowanej na powierzchni analogicznej próbki w niższej temperaturze – i również w tym przypadku aluminium występowało w postaci tlenku Al_2O_3 , jak i tlenku mieszanego z chromem (Rys. 67-68).

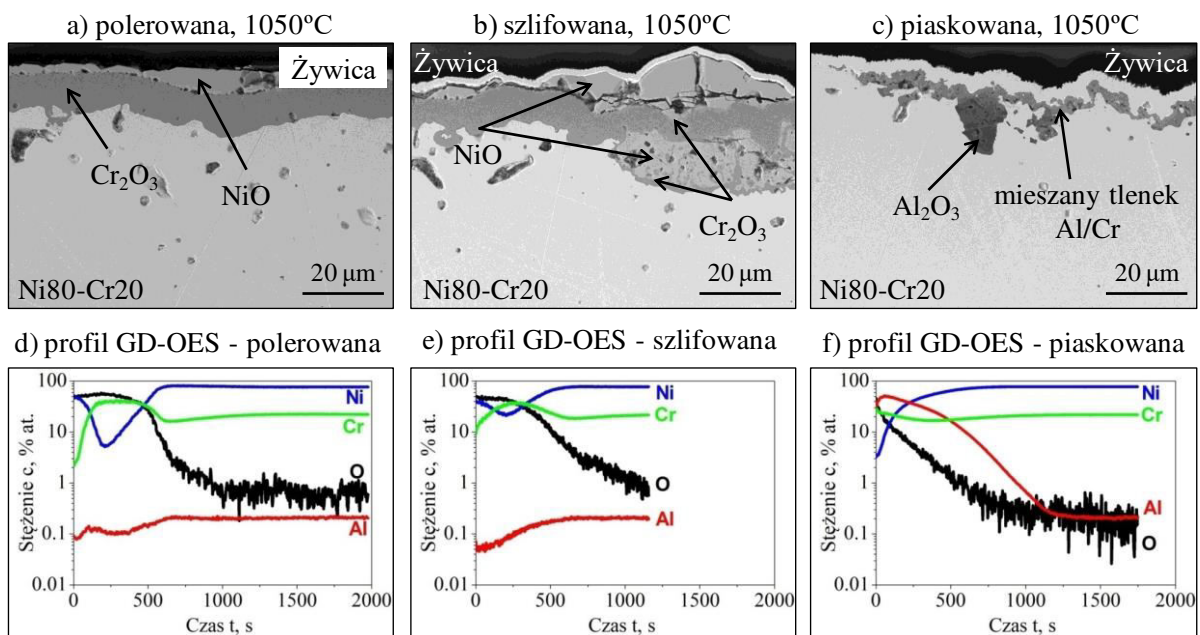


Rys. 67. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni80-Cr20 utlenianych izotermicznie przez 24h w powietrzu w temperaturze 1000°C

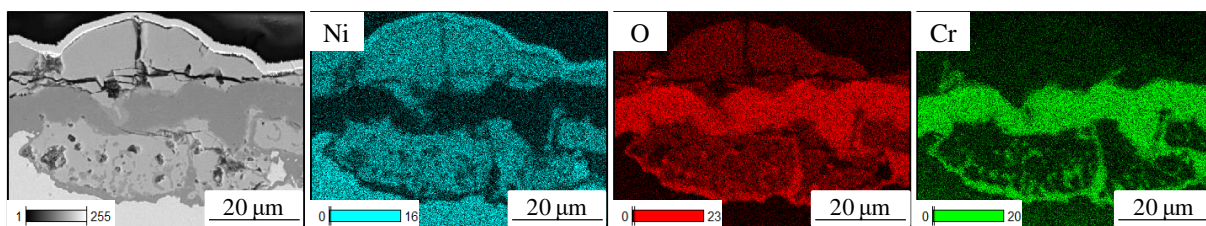


Rys. 68. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki Ni80-Cr20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1000°C

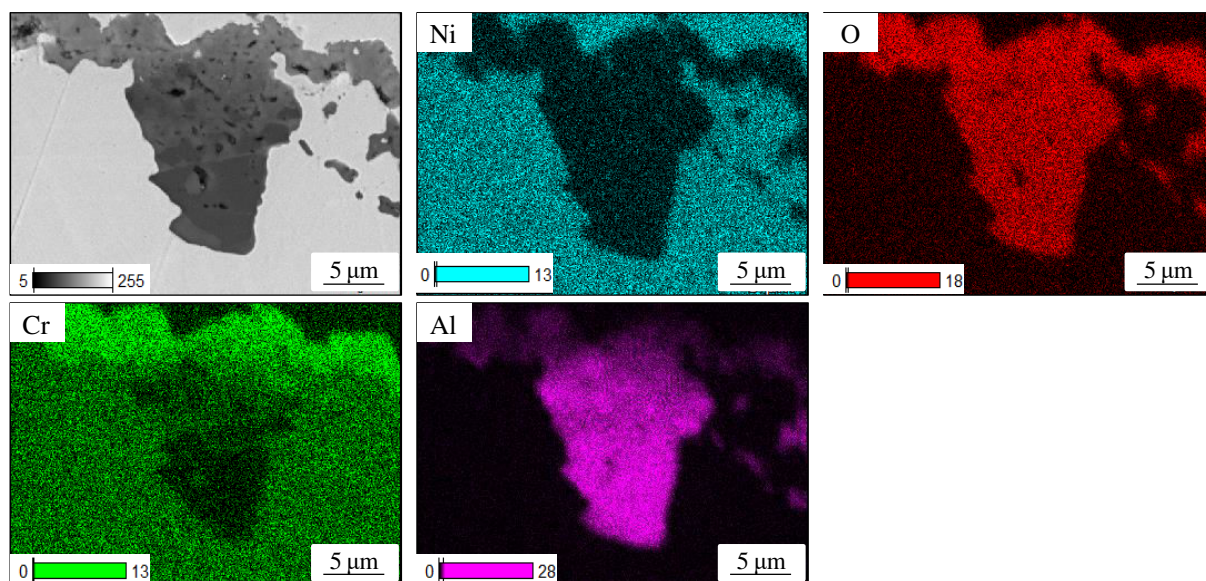
Mikrostruktura (Rys. 69a-c) i skład chemiczny (Rys. 69d-f) zgorzeliny tlenkowej na powierzchni polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek po izotermicznym utlenianiu w temperaturze 1050°C przez 24 h nie różniły się znacząco od mikrostruktury i składu chemicznego zgorzeliny obserwowanej na powierzchni analogicznych próbek utlenianych w temperaturze niższej o 50°C (Rys. 67). Zmianie uległa jedynie grubość tworzących się faz tlenkowych: na powierzchni próbki polerowanej (Rys. 69a) zaobserwowano grubszą niż w przypadku tej samej próbki utlenianej w temperaturze 1000°C (Rys. 67a) powłokę tlenku Cr_2O_3 , na powierzchni której utworzyła się zróżnicowana pod względem grubości powłoka tlenku NiO. W przypadku próbki szlifowanej (Rys. 69b) tlenek niklu wystąpił również na powierzchni próbki w postaci wypukłych wysepek – był jednak również obecny poniżej tworzącego się bardziej wewnętrznie tlenku chromu i sięgał głęboko do wnętrza materiału stopu – choć oddzielony od jego powierzchni cienką warstwą tlenku chromu (Rys. 70). Zgorzelina tlenkowa tworząca się na powierzchni próbki piaskowanej (Rys. 69c i Rys. 71) zbudowana była niemal wyłącznie z tlenku chromu. Mapa SEM/EDS (Rys. 71), uwzględniająca wbitą w powierzchnię próbki cząstkę Al_2O_3 wskazuje na to, że górna, zewnętrzna warstwa tego tlenku przereagowała częściowo z chromem, tworząc tlenek mieszany Al/Cr. Głębiej zlokalizowana część tej cząstki to niemal wyłącznie Al_2O_3 .



Rys. 69. Mikrostruktura (a-c) i skład chemiczny (d-f) polerowanych (a, d), szlifowanych (b, e) i piaskowanych (c, f) próbek ze stopu Ni80-Cr20 utlenianych izotermicznie przez 24h w powietrzu w temperaturze 1050°C



Rys. 70. Mapa SEM/EDS przygotowana dla szlifowanej próbki Ni80-Cr20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1050°C



Rys. 71. Mapa SEM/EDS przygotowana dla piaskowanej próbki Ni80-Cr20 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 1050°C

7. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ, DYSKUSJA I PODSUMOWANIE

W pracy zaprezentowano wyniki uzyskane po izotermicznym utlenianiu polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek wykonanych z pierwiastków metalicznych: Cu, Fe, Ni oraz modelowych stopów dwuskładnikowych niklu: Ni30-Cu70, Ni48-Fe52, Ni80-Fe20 i Ni80-Cr20. Dla każdego rodzaju materiału i wybranego sposobu przygotowania powierzchni zastosowano trzy różne wartości temperatury utleniania z zakresu 650-1050°C.

7.1. Analiza chropowatości powierzchni

Badaniom izotermicznego utleniania poddano polerowane, szlifowane i piaskowane próbki żelaza, miedzi i niklu. Przed procesem utleniania powierzchnia próbek została poddana analizie chropowatości dwiema metodami: konwencjonalną profilometrią kontaktową oraz za pomocą analizy fraktalnej. Obserwowano również mikrostrukturę przekroju analizowanych próbek (Rys. 27 i 44). Proces mechanicznego przygotowania powierzchni istotnie wpływał na jej chropowatość. Zgodnie z przewidywaniami największą chropowatością charakteryzowały się próbki piaskowane a najmniejszą polerowane, niezależnie od metody analizy i przyjętego parametru charakteryzującego chropowatość powierzchni (Tabela 5 i 9, Rys. 25-26, 42-43). Zaobserwowano, że dla parametrów amplitudowych otrzymane wartości R_a i R_z różniły się o około rząd wielkości pomiędzy próbką polerowaną i szlifowaną oraz o kolejny rząd wielkości między próbką szlifowaną i piaskowaną – trend ten był zbliżony dla próbek wykonanych z wszystkich analizowanych w pracy materiałów (Tabela 5 i 9).

Również wśród próbek poddanych analogicznym procesom przygotowania powierzchni widoczne były różnice w otrzymanych wartościach parametrów chropowatości.

Przykładowo najniższą wartość parametru Ra uzyskano dla próbki Ni80-Fe20 ($Ra = 0.0488 \pm 0.0018 \mu\text{m}$) a najwyższą dla próbki Fe ($Ra = 0.0966 \pm 0.0005 \mu\text{m}$) – była to więc dwukrotnie wyższa wartość. Wśród próbek szlifowanych najniższą chropowatością charakteryzowała się próbka Ni80-Fe20 ($Ra = 0.2166 \pm 0.0156 \mu\text{m}$) a najwyższą – próbka Cu ($Ra = 1.3710 \pm 0.0622 \mu\text{m}$). Prawie dwukrotnie różniły się również wyniki chropowatości uzyskane dla próbki Cu i Ni48-Fe52 po piaskowaniu (Cu – $Ra = 4.3026 \pm 0.4250 \mu\text{m}$, Ni48-Fe52 – $Ra = 2.9880 \pm 0.2907 \mu\text{m}$).

Jak zaznaczono w wielu publikacjach naukowych [133–135,146], analiza chropowatości powierzchni o skomplikowanej geometrii parametrami amplitudowymi jest obciążona sporym błędem z powodu ograniczeń tej metody – igła pomiarowa, która przesuwa się po badanej powierzchni, precyzyjnie odzwierciedla jej profil, o ile nie występują zagłębienia o promieniu mniejszym niż promień igły pomiarowej. Racjonalnym wydaje się więc skorzystanie z innej metody analizy, która ten problem eliminuje – z analizy fraktalnej, dla której podstawą uzyskanych wyników jest mikrofotografia przekroju próbki po procesie mechanicznego przygotowania powierzchni [110,111,128,135]. Co więcej, największe różnice między poszczególnymi próbkami dostrzegalne są przy przyjęciu niewielkiej wartości skali – ok. $1 \mu\text{m}$. Jest to tym bardziej istotne, że procesy tworzenia się produktów reakcji utleniania – jako połączenie kationów i anionów – obserwowalne są tylko przy bardzo dużym powiększeniu, czyli im mniejsza skala analizy, tym dokładniejsze może być zbadanie wpływu chropowatości na tworzący się produkt reakcji [147] i kinetykę zachodzącego procesu utleniania wysokotemperaturowego [114].

Analiza wyników chropowatości uzyskanych za pomocą analizy fraktalnej wykazała, że próbka piaskowana charakteryzowała się istotnie najwyższą wartością długości względnej L_R przy najniższej możliwej skali badania dla wszystkich badanych próbek (Rys. 25 i 42). Z kolei dla próbki żelaza oraz większości próbek wykonanych ze stopów dwuskładnikowych (z wyjątkiem Ni80-Fe20) wykresy długości względnej w funkcji przyjętej skali nie pozwoliły na rozróżnienie próbek polerowanych i szlifowanych. W przypadku tych sposobów przygotowania powierzchni bardziej zasadne jest wykorzystywanie innych metod do charakteryzowania powierzchni badanej.

Ważnym zagadnieniem okazało się również występowanie wtrąceń Al_2O_3 na powierzchni próbek piaskowanych, które zostały w nią wbite w trakcie procesu mechanicznego przygotowania powierzchni (Rys. 27 i 44). Lokalne występowanie zróżnicowanych pod względem kształtu i rozmiaru cząstek Al_2O_3 jest typowym zjawiskiem występującym po procesie piaskowania [112,148,149] – podobnie zresztą jak występowanie

strefy zdeformowanej plastycznie i zwiększonej liczby defektów mikrostruktury w warstwie przypowierzchniowej [99,149]. Niemniej jednak wszystkie te czynniki będą miały istotne znaczenie w kontekście zjawisk zachodzących w trakcie izotermicznego utleniania piaskowanych próbek badanych materiałów.

7.2. Analiza wyników utleniania pierwiastków metalicznych

Analiza kinetyki utleniania pierwiastków metalicznych wykazała istotne różnice w zachowaniu się tych pierwiastków w wysokiej temperaturze. Dla żelaza zdecydowanie najniższe przyrosty masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych niezależnie od temperatury utleniania zmieniającej się od 650 do 750°C (Rys. 28). Przyrosty masy piaskowanych próbek miedzi były zbliżone w temperaturze 650 i 700°C, natomiast w najwyższej z analizowanych wartości temperatury – 750°C, próbka piaskowana utleniała się najszybciej i po 2h przyrost masy na tej próbce był ponad dwukrotnie wyższy niż na próbkach: szlifowanej i polerowanej (Rys. 33). Z kolei dla próbki niklu nie zaobserwowano istotnych różnic w kinetyce utleniania próbek w zależności od sposobu przygotowania powierzchni w najniższej z analizowanych wartości temperatury – 950°C, natomiast w temperaturze 1000°C i 1050°C to próbka piaskowana charakteryzowała się najwyższym przyrostem masy (Rys. 36). Z tego względu analiza wyłącznie danych kinetycznych opisujących proces utleniania nie daje jednoznacznej odpowiedzi na temat charakteru zależności pomiędzy sposobem mechanicznego przygotowania powierzchni a kinetyką utleniania pierwiastków metalicznych.

Z obserwacji mikrostruktury i składu chemicznego można wywnioskować, że w przypadku utleniania niklu, na powierzchni materiału tworzy się wyłącznie jeden produkt reakcji – tlenek NiO (Rys. 38-39). Z kolei w przypadku żelaza i miedzi tworząca się zgorzelina jest zgorzeliną wielowarstwową zbudowaną z trzech tlenków dla żelaza (FeO, Fe₂O₃ i Fe₃O₄, Rys. 30-32) lub dwóch tlenków dla miedzi (Cu₂O i CuO, Rys. 35). W literaturze można znaleźć szereg publikacji dotyczących utleniania niklu [2,4,125,150,151], żelaza [12,21,105,152–154] i miedzi [13,16,44,51,52,59,61,155] i potwierdzają one występowanie zgorzeliny jednofazowej w pierwszym i dwufazowej w kolejnych dwóch przypadkach. Niemniej jednak istnieje bardzo niewiele publikacji w literaturze wskazujących na wpływ przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania i mikrostrukturę tworzącej się zgorzeliny dla tych materiałów [20,53,105,115,151] – nigdy też te badania nie były prowadzone w systematyczny sposób pozwalający na porównanie różnych

grup materiałów pomiędzy sobą. Trudno jest również zdefiniować jednoznacznie wpływ polerowania, szlifowania i piaskowania na zachowanie tych materiałów w wysokiej temperaturze, jako że w każdym z tych materiałów można zaobserwować występowanie różnych zjawisk.

W wysokiej temperaturze nikiel tworzy jeden tlenek – NiO zgodnie z prawem parabolicznym na skutek odrdzeniowej dyfuzji metalu [2,150,151]. Tlenek ten był widoczny na każdej utlenianej próbce niklu, niezależnie od sposobu przygotowania powierzchni oraz temperatury i czasu trwania procesu utleniania (Rys. 38-39). Mechaniczne przygotowanie powierzchni oraz zmiana warunków próby izotermicznego utleniania wpływały jednak na grubość tworzącej się powłoki tlenkowej. Po 2 h procesu w temperaturze 950 i 1000°C najwyższy przyrost masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych, natomiast najniższy – dla próbek szlifowanych (Rys. 36). Po 24 h najwyższy przyrost masy po utlenianiu w temperaturze 1000 i 1050°C zanotowano dla próbki piaskowanej, z kolei niezależnie od temperatury procesu najniższy przyrost i przez to najniższą grubość zgorzeliny tlenkowej – dla próbki szlifowanej (Rys. 36).

Badanie wpływu różnych procesów polerowania na utlenianie niklu w temperaturze 800°C było przeprowadzone przez Huntza i in. [151]. W opublikowanej pracy autorzy ci stwierdzili, że w początkowym etapie procesu utleniania chropowatość powierzchni ma największy wpływ na zachowanie materiału – im większe rozwinięcie powierzchni próbki, tym wyższa kinetyka procesu utleniania. Obserwację tę tłumaczono zwiększeniem liczby atomów niklu mogących reagować z tlenem. Wykorzystując te dane oraz uzyskane w badaniach własnych wyniki chropowatości próbek polerowanych, szlifowanych i piaskowanych można założyć, że piaskowane próbki niklu powinny utleniać się najszybciej, natomiast polerowane – najwolniej. W związku z tym grubość zgorzeliny tlenkowej oraz przyrost masy na próbkach piaskowanych powinna być najwyższa – co w większości przypadków było prawdą, natomiast grubość zgorzeliny tlenkowej oraz przyrost masy na próbce polerowanej powinna być najniższa – co było zgodne z obserwacjami tylko w przypadku polerowanej próbki utlenianej w temperaturze 1000°C przez 2 h (Rys. 38).

Istotnym czynnikiem, mogącym mieć wpływ na niezgodność wyników badań własnych z badaniami Huntza i in. [151] mogło być zanieczyszczenie próbek piaskowanych cząstkami Al_2O_3 . Po przeprowadzonym procesie utleniania w temperaturze 950-1050°C przez 2 h (Rys. 38) i 24 h (Rys. 39), pojedyncze cząstki Al_2O_3 były widoczne na granicy pomiędzy tlenkiem a metalem, co potwierdziło odrdzeniowy charakter wzrostu tlenku NiO. Wydłużenie czasu utleniania sprawiło, że nikiel zaczął tworzyć tlenek mieszany Ni/Al – zjawisko to nie

było obserwowane po 2 h (Rys. 40). Zanieczyszczenie próbek piaskowanych tlenkiem aluminium oraz jego wchodzenie w reakcje tworzenia tlenku mieszanego zmieniło mechanizm powstawania powłoki tlenkowej, przez co samo rozwinięcie powierzchni początkowej próbki przestało mieć charakter decydujący – jak to było najprawdopodobniej w przypadku badań Huntza i in. [151], którzy analizowali próbki poddane trzem różnym procesom polerowania (polerowanie chemiczne i trawienie oraz polerowanie mechaniczne przy zastosowaniu pasty diamentowej i mikroproszku diamentowego – oba odczynniki o średniej średnicy ziarna 3 μm).

Polerowana próbka miedzi wykazała nieznacznie wyższe przyrosty masy w temperaturze 650 i 700°C niż próbka szlifowana, natomiast w temperaturze 750°C przyrost masy na próbce szlifowanej okazał się nieznacznie wyższy niż na próbce polerowanej (Rys. 33). Niezależnie jednak od temperatury przeprowadzonego procesu utleniania mikrostruktura powłoki tlenkowej na próbkach polerowanych i szlifowanych wyglądała podobnie – około 95% grubości zgorzeliny stanowił tlenek Cu_2O , na którego powierzchni tworzyła się cienka powłoka tlenku CuO (Rys. 35). Podobnie jak w przypadku utleniania czystego niklu, na powierzchni piaskowanych próbek miedzi widoczne były wtrącenia Al_2O_3 pozostałe po procesie mechanicznego przygotowania powierzchni. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że w temperaturze 650 i 700°C na powierzchni piaskowanych próbek miedzi utworzyła się wewnętrzna warstwa tlenku mieszanego Cu/Al oraz zewnętrzna warstwa tlenków miedzi Cu_2O i CuO . Najprawdopodobniej w tych wartościach temperatury proces dyfuzji i wzrostu tlenku miedzi był na tyle powolny, że miedź reagowała z cząstkami Al_2O_3 tworząc tlenek mieszany. W związku ze znacznie niższą całkowitą grubością powłoki tlenkowej tworzącej się na próbkach piaskowanych utlenianych w temperaturze 650 i 700°C w porównaniu do próbek polerowanych i szlifowanych można wnioskować, że proces piaskowania powodował obniżenie kinetyki utleniania miedzi oraz jednocześnie znacznie zmniejszał przyczepność powstałego tlenku do podłoża – obserwacje mikroskopowe powłoki tlenkowej na powierzchni wspomnianych próbek piaskowanych możliwe były tylko w pewnym obszarze próbki. W pozostałych miejscach zgorzelina odkruszyła się w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej.

Mechanizm utleniania piaskowanej próbki miedzi w temperaturze 750°C okazał się inny, ponieważ na powierzchni tej próbki nie tworzył się tlenek mieszany Al/Cu (Rys. 35). Występująca na powierzchni metalu cząstka Al_2O_3 pozostała po procesie piaskowania została otoczona wzrastającymi kolumnowymi ziarnami tlenku miedzi Cu_2O – było to potwierdzeniem odrzuceniowego mechanizmu utleniania miedzi. Podwyższenie temperatury

utleniania do temperatury 750°C przyspieszyło kinetykę wzrostu tlenków miedzi do takiego stopnia, że tlenek aluminium nie zdążył przereagować z miedzią, przez co tlenek mieszaný Al/Cu nie powstał. Dla próbki piaskowanej utlenianej w temperaturze 750°C zaobserwowano również wypłaszczenie początkowo pofałdowanej powierzchni jako rezultat zachodzącego procesu utleniania – efekt ten nie był widoczny w niższych wartościach temperatury (Rys. 33). Przeprowadzono więc dodatkowe badania wygrzewania w obojętnej atmosferze argonu próbek miedzi o analogicznie przygotowanych powierzchniach w identycznych wartościach temperatury oraz porównano przy zastosowaniu analizy fraktalnej chropowatość otrzymanych po wygrzewaniu powierzchni próbek z chropowatością powierzchni miedzi pod powłoką tlenkową po procesie utleniania [110]. Stwierdzono, że dla próbki piaskowanej utlenianej w temperaturze 750°C czynnikiem decydującym o tym wypłaszczeniu powierzchni było zachodzenie reakcji chemicznej między miedzią a tlenem oraz dyfuzja powierzchniowa reagentów po powierzchni próbki. Efekt ten zaobserwowano w o wiele mniejszym stopniu dla powierzchni polerowanych i szlifowanych, nie był on również widoczny w niższej temperaturze.

Zgorzelina wielofazowa uformowała się również na powierzchni żelaza. Ponownie próbki szlifowane i piaskowane wykazały zbliżoną mikrostrukturę powłoki tlenkowej – bezpośrednio na powierzchni podłoża zlokalizowany był tlenek FeO o najwyższej grubości, na którego powierzchni utworzyły się cienkie warstwy tlenków Fe₃O₄ oraz Fe₂O₃ (Rys. 30-32). Można było też zauważyć, że na powierzchni szlifowanej próbki poddanej utlenianiu w temperaturze 700°C grubość utworzonych tlenków żelaza była nieporównywalnie wyższa niż w przypadku pozostałych próbek (Rys. 31). Z badań Eubanksa i Moore'a [105] – jedynych odnalezionych w literaturze badań określających wpływ sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania żelaza – wynika, że próbki po bardziej agresywnym sposobie przygotowania powierzchni utleniały się istotnie szybciej w temperaturze 800°C – wzrost warstwy FeO na powierzchni szlifowanej miał hamować odrdzeniową dyfuzję jonów żelaza – efekt ten miał być spowodowany występowaniem niewielkich pustek tworzących się w obrębie produktu reakcji, które stanowiły potem barierę dla dyfuzji kationów metalu. Tłumaczenie to okazało się niewystarczające w analizie badań własnych, ponieważ takie pustki były widoczne po utlenianiu zarówno w produkcie reakcji utleniania polerowanych, jak i szlifowanych próbek żelaza.

Eubanks i Moore [105] zwrócili również uwagę na to, że udział tlenku FeO w całkowitej grubości produktu reakcji zmniejszał się wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni. Wyniki badań własnych okazały się zgodne ze spostrzeżeniami Eubanksa tylko

w przypadku próbek polerowanych i piaskowanych, czyli próbek o najmniejszej i największej chropowatości.

Z drugiej strony – podobnie jak w przypadku utleniania miedzi i niklu – na mechanizm utleniania piaskowanych próbek żelaza bardzo istotny wpływ mają wtrącenia cząstek Al_2O_3 pozostałe na powierzchni próbek po procesie piaskowania. W każdej z analizowanych wartości temperatury w warstwie wewnętrznej zgorzeliwy tworzył się tlenek mieszany Al/Fe (Rys. 30-32) – jego wzrost najwidoczniej hamował tworzenie się czystych tlenków żelaza, przez co kinetyka utleniania próbek piaskowanych była niższa od kinetyki utleniania próbek polerowanych i szlifowanych.

Procesy mechanicznego przygotowania powierzchni, takie jak: polerowanie, szlifowanie i piaskowanie zmieniają nie tylko chropowatość powierzchni, ale powodują również wprowadzenie defektów i naprężeń do materiału – zwłaszcza w warstwie przypowierzchniowej. Wspomniane defekty mogą odgrywać rolę dróg szybkiej dyfuzji a przez to sprzyjać wzrostowi kinetyki utleniania [149,156]. Jest także wiadomym, że rola dróg szybkiej dyfuzji jest bardziej widoczna w niższej temperaturze (Rys. 4) – dotyczy to zarówno dyfuzji powierzchniowej, jak i dyfuzji po granicach ziarn. W związku z tym, z uwagi na większe pofałdowanie powierzchni próbek po procesie szlifowania i piaskowania w połączeniu z wprowadzeniem do materiału defektów strukturalnych można przypuszczać, że proces utleniania będzie zachodził najszybciej dla próbek piaskowanych a zaraz po nich – dla szlifowanych. Jak wspomniano – taki efekt zaobserwowano tylko w niektórych przypadkach – w większości przypadków był on odmienny.

Pomimo braku wyraźnego trendu jednoznacznie wskazującego na to, czy procesy mechanicznego przygotowania powierzchni przyspieszają lub spowalniają kinetykę utleniania pierwiastków metalicznych opisanych w tej pracy, można zaobserwować, że procesy te istotnie zmieniają mechanizmy dyfuzji. Zgodnie z obserwacją Mrowca [8], iloraz grubości tlenków tworzących zgorzelinę wielofazową zmieniał się w trakcie procesu utleniania zachodzącego w tych samych warunkach (czas, temperatura, atmosfera utleniająca) zależnie od mechanizmu dyfuzji reagentów przez warstwę tlenkową a więc w konsekwencji – w zależności od koncentracji defektów strukturalnych w jej objętości. Jak zaobserwowano dla próbek miedzi i żelaza, udział procentowy tlenków zmieniał się dla próbek polerowanych i szlifowanych (Tabela 6 i 7) – próbki piaskowane wyłączono z porównania z uwagi na powstający tlenek mieszany Al/Cu i Al/Fe. Proces przygotowania powierzchni ma więc istotny wpływ na mechanizm dyfuzji a przez to na kinetykę i produkt reakcji utleniania badanych pierwiastków metalicznych.

Jak wynika wyraźnie z przedstawionej analizy, zastosowany proces piaskowania powodował zanieczyszczenie powierzchni cząstkami Al_2O_3 . Proces piaskowania jest jednak szeroko stosowanym procesem przygotowania powierzchni elementów konstrukcyjnych do pracy w warunkach utleniających [99,104,156,157], w związku z czym zdecydowano się na ocenę wpływu tego procesu na mechanizm utleniania. Z drugiej strony nawet wykluczając próbkę piaskowaną z porównania i analizując wpływ procesów szlifowania i polerowania na kinetykę utleniania zaprezentowanych pierwiastków metalicznych trudno jest jednoznacznie stwierdzić, że utlenianie próbek szlifowanych – jako próbek o większym stopniu zdefektowania i większym rozwinięciu powierzchni cechuje się wyższą kinetyką. Jest to prawda tylko w przypadku próbki żelaza utlenianej w temperaturze $700^\circ C$ (Rys. 28b) oraz próbki miedzi utlenianej w temperaturze $750^\circ C$ (Rys. 33c) – w przypadku pozostałych próbek albo to próbka polerowana utleniała się szybciej, albo różnice pomiędzy tymi próbkami były niezauważalne. Podsumowując – zgodnie z postawioną w tej pracy tezą – proces obróbki ścierno-mechanicznej, poprzez zmianę chropowatości powierzchni znacząco wpływa na zachowanie pierwiastków metalicznych w podwyższonej temperaturze w atmosferze utleniającej, jednak nie stwierdzono istnienia uniwersalnej reguły decydującej o charakterze tego wpływu.

7.3. Analiza wyników utleniania stopów dwuskładnikowych

Podobnie jak w przypadku utleniania pierwiastków metalicznych, wykresy kinetyki utleniania stopów dwuskładnikowych wskazały na istotne różnice w zachowaniu tych stopów w wysokiej temperaturze. Dla każdego z badanych stopów niklu, tj. Ni70-Cu30 (Rys. 45), Ni48-Fe52 (Rys. 50), Ni80-Fe20 (Rys. 58) i Ni80-Cr20 (Rys. 63) i dla każdej analizowanej wartości temperatury, to próbka piaskowana utleniała się najwolniej. Sposób przygotowania powierzchni nie zmieniał znacząco kinetyki utleniania badanych stopów niklu i żelaza (Rys. 50 i 58) w temperaturze $900^\circ C$ i $950^\circ C$ – otrzymane krzywe zmiany masy w funkcji czasu dla polerowanych, piaskowanych i szlifowanych próbek niemal pokrywały się w całym zakresie od 0 do 24 h trwania procesu utleniania. W najwyższej temperaturze ($1000^\circ C$) przyrost masy na próbce piaskowanej stał się wyraźnie niższy, podczas gdy próbki: polerowana i szlifowana nadal zachowywały się w zbliżony sposób. W przypadku tych stopów, tj. Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20, w najwyższej z analizowanych wartości temperatury zaobserwowano najwyższe przyrosty masy na próbkach o każdym z zastosowanych sposobów przygotowania powierzchni. Podobnie było dla przypadku utleniania stopu niklu z chromem (Ni80-Cr20,

Rys. 63) – wzrost temperatury procesu utleniania o 50°C w zakresie 950-1050°C spowodował wzrost masy próbek. W niższych wartościach temperatury wyraźnie najszybciej utleniała się próbka polerowana, podczas gdy w najwyższej – próbka szlifowana. Z kolei w przypadku utleniania próbek Ni30-Cu70 (Rys. 45) najwyższe wartości zmiany masy zaobserwowano dla temperatury pośredniej (700°C) dla próbki szlifowanej. Po podwyższeniu temperatury do 750°C, to dla próbki polerowanej zanotowano najwyższy przyrost masy. Widać więc wyraźnie, że w przypadku przebadanych stopów metalicznych trudno jest wyciągnąć uniwersalny wniosek na temat wpływu sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania z wyjątkiem tego, że próbka piaskowana utleniała się najwolniej.

Na powierzchniach próbek piaskowanych, podobnie jak w przypadku piaskowanych próbek wykonanych z pierwiastków metalicznych, widoczne były cząstki Al_2O_3 pozostałe po procesie ścierno-mechanicznej obróbki powierzchni. Zanieczyszczenie tym tlenkiem – i w konsekwencji jego reakcja chemiczna z innymi metalami występującymi w próbce analizowanego stopu w trakcie procesu utleniania w wysokiej temperaturze – było najprawdopodobniej odpowiedzialne za obniżenie kinetyki utleniania próbek piaskowanych. Nie musiał to być jednak jedyny powód – równie istotne mogły być nierówności powierzchni tych próbek po procesie piaskowania oraz wprowadzenie do materiału naprężeń i defektów struktury krystalicznej. Również zachowanie próbek polerowanych i szlifowanych badanych stopów różniło się w zależności od składu chemicznego stopu i temperatury procesu utleniania, w związku z tym wpływ sposobu przygotowania powierzchni na utlenianie każdego z tych materiałów należy analizować osobno.

Nikiel z miedzią tworzy jednofazowy roztwór stały w całym zakresie stężenia [158], w związku z tym występowanie mieszanego tlenku o różnym stężeniu tych pierwiastków było widoczne w przypadku niemal wszystkich próbek stopu Ni70-Cu30 utlenianych w wysokiej temperaturze (Rys. 47-49). Z drugiej strony tlenki tych metali, tj. Cu_2O , CuO i NiO wykazują bardzo słabą wzajemną rozpuszczalność [23]. Na powierzchni próbek polerowanych zaobserwowano więc zewnętrznie zlokalizowany tlenek miedzi – CuO , poniżej którego znajdował się tlenek mieszany Ni/Cu – grubość obu tych warstw wzrastała wraz ze wzrostem temperatury utleniania. Podobne obserwacje zostały poczynione dla próbek szlifowanych. Dokładnie wnioskowanie utrudniał brak możliwości obserwacji powłoki tlenkowej na próbce utlenianej w temperaturze 700°C, ponieważ odkruszyła się ona od szlifowanej powierzchni w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej. Efekt ten mógł być wynikiem przekroczenia krytycznej grubości tlenku [153] – przyrost masy w tym przypadku był bowiem najwyższy ze wszystkich badanych próbek wykonanych ze stopu Ni70-Cu30. Występowanie zgorzeli

dwuwarstwowej – mieszanego tlenku Ni/Cu o różnym stężeniu tych pierwiastków, oraz zewnętrznie zlokalizowanego tlenku CuO został zaobserwowany w wielu publikacjach [23,159,160] – niemniej jednak skupiały się one w większości na zależności pomiędzy początkowym składem chemicznym stopu Ni-Cu a składem chemicznym zgorzeliny tlenkowej formującej się w trakcie utlenienia wysokotemperaturowego. W badaniach własnych zostało przeprowadzone rozróżnienie z uwagi na sposób przygotowania powierzchni – próbka szlifowana utleniała się najszybciej w temperaturze 650°C i 700°C, co oznacza, że zwiększenie chropowatości powierzchni miało wpływ na szybszy wzrost zgorzeliny tlenkowej. W wysokiej temperaturze – gdy udział dyfuzji po granicach ziarn i dyfuzji powierzchniowej jest mniejszy [149,156] – nie zanotowano większych różnic między próbką polerowaną i szlifowaną.

Zanieczyszczenie tlenkiem aluminium po procesie piaskowania zmieniło dwuwarstwową mikrostrukturę zgorzeliny tlenkowej tworzącej się w trakcie utleniania stopu Ni70-Cu30. W temperaturze 650°C (Rys. 47c, f) nadal widoczna była zewnętrzna warstwa tlenku CuO, poniżej którego utworzył się tlenek mieszany Al/Cu. Aluminium widoczne było również w postaci nieprzereagowanych cząstek Al₂O₃. W temperaturze 700°C (Rys. 48c, f) w powłoce tlenkowej można było wyróżnić kilka faz tlenkowych – najbardziej zewnętrznie zlokalizowany tlenek miedzi – CuO, poniżej którego znalazły się skupiska mieszanego tlenku Cu/Ni, Al/Cu oraz Cu₂O. Dodatkowo wciąż widoczne były cząstki Al₂O₃ znajdujące się blisko początkowej granicy stopu. Dalsze podniesienie temperatury (Rys. 49c, f) skutkowało utworzeniem się jeszcze większej liczby tlenków mieszanych – Ni/Cu/Al oraz Cu/Ni/Al – o różnej stechiometrii, na powierzchni których formował się tlenek mieszany Ni/Cu i Cu/Ni – również o zmiennej stechiometrii. Najprawdopodobniej tworzenie się tych mieszanin tlenkowych było odpowiedzialne za spowolnienie zachodzącego procesu utleniania, co zaobserwowano na wykresach kinetyki – przyrost masy dla próbek piaskowanych był najniższy (Rys. 45).

Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na utlenianie nie był dostrzegalny na wykresach kinetyki utleniania stopów niklu i żelaza w temperaturze 900°C i 950°C, jako że krzywe zależności zmiany masy w funkcji czasu dla polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbek niemal pokrywały się ze sobą. Pomimo to, stop Ni48-Fe52 (Rys. 50) utleniał się wyraźnie szybciej – po 24 h w temperaturze 900°C przyrost masy dla wszystkich trzech próbek wyniósł około 10 mg·cm⁻² a w temperaturze 950°C około 20 mg·cm⁻². Dla stopu zawierającego mniej żelaza – Ni80-Fe20 (Rys. 58) wartości te wynosiły odpowiednio

około 3 i 4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zwiększenie temperatury procesu utleniania do 1000°C skutkowało obniżeniem kinetyki utleniania próbki piaskowanej dla obu stopów niklu z żelazem.

W przypadku utleniania każdej z analizowanych próbek stopów Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20 tworząca się zgorzelina tlenkowa była zbudowana z zewnętrznej warstwy tlenku oraz ze strefy wewnętrznego utleniania. Grubość obu z tych stref zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury, jednak pomiar ich grubości nie był możliwy z uwagi na niską przyczepność zewnętrznej zgorzeliny do podłoża metalicznego, spowodowanej najprawdopodobniej naprężeniami pojawiającymi się w materiale na skutek chłodzenia do temperatury pokojowej. W przypadku obu stopów strefę wewnętrznego utleniania stanowił niemal czysty tlenek żelaza – FeO, natomiast zgorzelina zewnętrzna dla stopu Ni48-Fe52 zbudowana była z warstwy tlenku mieszanego Fe/Ni zlokalizowanego bezpośrednio na podłożu metalicznym oraz tlenku żelaza znajdującego się na powierzchni tlenku mieszanego. Z kolei dla stopu Ni80-Fe20 warstwa wewnętrzna zgorzeliny to tlenek niklu NiO a zewnętrzna – tlenek mieszany Fe/Ni.

Utlenianie stopów niklu z żelazem było bardzo szeroko badane w literaturze [46,161–168] dlatego łatwo można wyjaśnić skład chemiczny i mikrostrukturę tworzącej się zgorzeliny tlenkowej. W przypadku wystawienia stopu Ni48-Fe52 na działanie wysokiej temperatury żelazo niemal natychmiast reaguje z tlenem, tworząc FeO w warstwie zewnętrznej. Powoduje to zubożenie powierzchni stopu w ten pierwiastek a przez to wzrost stężenia niklu. Wyższe stężenie niklu zwiększa rozpuszczalność tlenu w stopie [46] oraz przyspiesza dyfuzję jego jonów przez utworzoną warstewkę tlenku FeO. Wszystkie te zjawiska stają się siłą napędową do rozpoczęcia procesu utleniania wewnętrznego żelaza. Proces ten zachodzi łatwiej na granicy ziarn, w związku z czym to właśnie tam tworzą się zarodki FeO. Wysoka rozpuszczalność tlenu a przez to jego wystarczająco wysokie ciśnienie parcjalne w stopie powoduje dalszy wzrost FeO a przez to postępujące zubożenie stopu w żelazo. Po pewnym czasie nikiel osiąga wartość stężenia krytycznego pozwalającego na utworzenie tlenku bogatego w ten pierwiastek na powierzchni stopu – zachodzi to poprzez konsumowanie utworzonej wcześniej zewnętrznej warstwy tlenku FeO (nikiel nie rozpuszcza się w tlenku FeO, przez co nie może migrować do powierzchni poprzez powłokę tego tlenku [169]). Tworzenie się tlenku mieszanego obniża kinetykę utleniania.

Formowanie się zewnętrznej i wewnętrznej strefy utleniania stopu Ni48-Fe52 można wytłumaczyć powyższym mechanizmem, niestety nie jest on wystarczający do zrozumienia zmian morfologii strefy wewnętrznego utleniania obserwowanej pomiędzy polerowaną/szlifowaną a piaskowaną próbką – co było najbardziej widoczne w temperaturze

950 (Rys. 55) i 1000°C (Rys. 56). Tłumaczenie tych różnic może być następujące: piaskowanie (zależnie od warunków przeprowadzenia procesu, tj. od masy i prędkości użytego ścierniwa: w tym przypadku cząstek Al_2O_3) przeprowadzone przed procesem utleniania powoduje rozdrobnienie ziarn w strefie przypowierzchniowej oraz zwiększenie liczby granic ziarn w trakcie ekspozycji na działanie wysokiej temperatury [67,170]. W związku z tym jeszcze przed procesem utleniania można by założyć, że dla próbek piaskowanych powinno być najwięcej granic ziarn, na których mogłby wewnątrz wzrastać tlenek FeO. Efekt drobnych, ale łączących się w skupiska wydzieleń na licznych granicach ziarn obserwuje się jednak dla próbek polerowanych i szlifowanych, co oznacza, że stop zachował się niezgodnie z oczekiwaniami.

Garcia-Alonso i in. [148] wykazali, że piaskowanie przeprowadzone przed procesem utleniania na próbce ze stopu FeCrAl skutkowało powstaniem drobnoziarnistej mikrostruktury w warstwie przypowierzchniowej na skutek rekrytalizacji zachodzącej podczas obróbki cieplnej w temperaturze 1100°C. Z kolei wewnątrz materiału próbki obserwowane były gruboziarniste lub wydłużone ziarna będące konsekwencją rekrytalizacji wtórnej. Obserwując w dużym przybliżeniu mikrofotografie próbki piaskowanej po utlenianiu w temperaturze 950°C (Rys. 55f) i 1000°C (Rys. 56f) można zauważyć, że pod zewnętrzną warstwą zgorzeliny na powierzchni stopu rzeczywiście znajduje się cienka strefa, w której wewnętrzne wydzielania tlenku FeO tworzą się dookoła drobnych ziarn – zdecydowanie drobniejszych, niż te widoczne w głębi materiału. Mechanizm wskazany przez Garcíę-Alonso i in. [148] znajduje więc potwierdzenie w badaniach własnych. Co więcej, Sheng i in. [170] zmierzili, że dla przypadku utleniania nadstopu niklu, głębokość rekrytalizacji na powierzchni próbki przygotowanej w procesie obróbki ścierno-mechanicznej (frezowanie i szlifowanie) po obróbce cieplnej przez 24 h w temperaturze 900°C sięga tylko kilku mikrometrów – co zgadza się z wynikami badań własnych. W związku z tym, niższy przyrost masy dla próbek piaskowanych (Rys. 50) jest najprawdopodobniej spowodowany rozdrobnieniem ziarn i zwiększeniem liczby dyslokacji w strefie przypowierzchniowej. Dzięki temu – zwłaszcza w początkowym okresie utleniania na powierzchni próbek piaskowanych nastąpił szybszy wzrost tlenku żelaza na skutek zwiększenia dróg szybkiej dyfuzji dla przeciwnie skierowanych strumieni jonów żelaza i tlenu, co spowodowało szybsze zubożenie stopu w żelazo, szybsze przesylenie stopu niklem a w konsekwencji wcześniejsze rozpoczęcie procesu formowania się mieszanego tlenku niklu z żelazem niż miało to miejsce na powierzchni próbek polerowanych i szlifowanych. Wszystkie te czynniki spowodowały spowolnienie kinetyki dalszego utleniania próbek piaskowanych. Spadek wartości stałej k'_w

był widoczny po około 8 h procesu utleniania w temperaturze 950°C (Rys. 51b) i niemal natychmiast podczas utleniania w temperaturze 1000°C (Rys. 51c). Dalsze utlenianie było kontrolowane dyfuzją dordzeniową tlenu przez warstwę zewnętrzną zgorzeliny. Dodatkowo, tworzenie się tlenku mieszanego nikiel/żelazo spowodowało zubożenie stopu w nikiel a przez to – zmniejszenie rozpuszczalności tlenu w stopie. W konsekwencji, ciśnienie parcjalne tlenu poniżej strefy zewnętrznego utleniania wzrastało stosunkowo wolno, pozwalając ostatecznie na lokalne tworzenie się tlenków wewnętrznych FeO, które przyłączały się do istniejących tlenków utworzonych na granicach ziarn. Skutkowało to tworzeniem grubych i dużych wydzieliń wewnętrznych.

Z kolei dla próbek polerowanych i szlifowanych proponuje się następujący mechanizm utleniania: tworząca się początkowo warstwa FeO wzrastała bardzo szybko, zwłaszcza w początkowych minutach utleniania w temperaturze 1000°C (Rys. 51c). Było to spowodowane relatywnie małym stopniem rozwinięcia powierzchni tych próbek, co powoduje, że kationy żelaza właściwie nie napotykały na swojej drodze przeszkód do reakcji z anionami tlenu w celu utworzenia tlenku. Bardzo szybko jednak proces utleniania zwolnił, ponieważ zaczął być kontrolowany dyfuzją jonów przez warstwę produktu reakcji. Tworzenie się zewnętrznej warstwy FeO spowodowało również wzrost rozpuszczalności tlenu w stopie z uwagi na wzrastające stężenie niklu [46], a dzięki wzrastającemu ciśnieniu parcjalnemu tlenu w stopie, utworzyły się również wewnętrzne wydzielania tlenku żelaza. Ponieważ dodatkowe granice ziarn ani defekty struktury krystalicznej nie zostały wprowadzone do powierzchni podczas polerowania i szlifowania (Rys. 44a i b), tlen rozpuszczał się powoli w stopie, sięgając coraz dalej w głąb materiału tworząc drobne wydzielania FeO, ale nie powodując gwałtownego i lokalnego zubożenia stopu w żelazo a przez to – wzbogacenia w nikiel – jak to obserwowano dla próbki piaskowanej. W związku z tym, zewnętrzna warstwa tlenku żelaza, podobnie jak strefa wewnętrznego utleniania charakteryzowała się już znaczną grubością, kiedy w końcu stężenie niklu w stopie stało się na tyle wysokie, że wystarczyło na rozpoczęcie zarodkowania tlenku mieszanego Ni/Fe. Wzrastający tlenek mieszany był barierą dyfuzyjną dla żelaza, w związku z czym zewnętrzna warstwa FeO nie mogła powiększać już swojej grubości. Tlen może jednak nadal dyfundować w głąb stopu i tworzyć dalsze drobne, lecz liczne wydzielania. Opisany mechanizm zachodził wolniej, lecz przez dłuższy czas, w związku z tym wydzielania wewnętrznego tlenku żelaza były równomiernie rozmieszczone w stopie i sięgały na znaczną głębokość materiału podłoża (Rys. 52 i 55-56).

Jak już zaznaczono, kinetyka utleniania stopu zawierającego mniej żelaza, tj. Ni80-Fe20 (Rys. 58) była znacznie niższa od stopu zawierającego więcej tego pierwiastka (Ni48-Fe52, Rys. 50) a przez to zgorzelina tworząca się na polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbkach wykonanych z tego stopu osiągała niższą grubość (Rys. 60). Pomimo tego, powłoka tlenkowa wykazywała dużo niższą przyczepność w porównaniu do tej tworzącej się na powierzchni stopu Ni48-Fe52 (Rys. 52 i 55-56) w trakcie utleniania w analogicznych wartościach temperatury – 900-1000°C przez 24 h. Również skład chemiczny faz tlenkowych tworzących zgorzelinę różni się w przypadku tego stopu, choć i tu można wyodrębnić strefę utleniania wewnętrznego (wydzielenia tlenku FeO) i zewnętrznego. We wszystkich przypadkach zgorzelina zewnętrzna składała się ze zlokalizowanego bliżej powierzchni stopu tlenku niklu NiO, na którego powierzchni formował się tlenek mieszany Fe/Ni. Oba te produkty reakcji nie tworzyły jednak w pełni oddzielnych warstw – wydzielenia tlenku niklu widoczne były w obrębie występowania tlenku mieszanego i odwrotnie. W przypadku próbek polerowanych i szlifowanych utlenianych w temperaturze 900°C (Rys. 61a, b) i 1000°C (Rys. 61g, h) nie udało się znaleźć miejsca na próbce, w której warstwa zewnętrzna nie odkruszyłaby się od analizowanej powierzchni, w związku z czym powtórzono eksperyment dla krótszego czasu procesu utleniania (2h), aby sprawdzić, czy tworząca się warstwa zewnętrzna również będzie się składała z warstw tlenku mieszanego Fe/Ni oraz tlenku NiO (Rys. 61). Wyniki wykazały, że tak jest w istocie – jednocześnie potwierdzono, że strefa wewnętrznego utleniania, złożona z tlenku żelaza, rozrasta się wraz upływem czasu, tworząc pojedyncze wydzielenia, które nie były jednak zlokalizowane w pobliżu granic ziarn.

Podobnie jak w przypadku stopu Ni48-Fe52, mechanizm utleniania stopu Ni80-Fe20 został dokładnie wytłumaczony w literaturze [162,163,166]. Na początku procesu utleniania żelazo ma tendencję do selektywnego tworzenia faz tlenkowych, co powoduje zubożenie stopu w żelazo a w konsekwencji lokalne wzbogacenie w nikiel. Prowadzi to do tworzenia się tlenku NiO na zewnętrznej granicy stop-tlenek. Szybkość utleniania wzrasta wraz ze wzbogaceniem się stopu w żelazo i zubażaniem w nikiel aż do momentu rozpoczęcia wydzielania się drugiego produktu reakcji – zewnętrznie występującego tlenku mieszanego Fe/Ni, zidentyfikowanego w literaturze jako spinel postaci NiFe_2O_4 [166] lub związek o stechiometrii bardziej zbliżonej do tlenku NiFe_2O niż Fe_3O_4 [162]. Spinel ten tworzy barierę dyfuzyjną dla kationów metalu, co powoduje spowolnienie zachodzącego procesu utleniania. Z drugiej strony ciągła warstwa tlenku mieszanego nie tworzy się, ponieważ tlenek niklu

tworzy kanały dookoła granic fazy tlenku mieszanego – powoduje to naprzemienne występowanie tlenku mieszanego Fe/Ni i tlenku NiO w strefie zewnętrznego utleniania.

Strefa wewnętrznego utleniania również interpretowana jest w literaturze jako spinel o wzorze: $Ni_xFe_{3-x}O_4$ – jest to więc spinel bogaty w żelazo o niewielkiej zawartości niklu. W badaniach własnych wydzielenia wewnętrzne zinterpretowano jako tlenek żelaza – nikiel nie został zaobserwowany na mapie SEM/EDS (Rys. 62). Granice ziarn stanowiły miejsca tworzenia się wydzieleni strefy wewnętrznego utleniania, jednak penetracja tych wydzieleni do głębi materiału nie zachodziła już po granicach ziarn, jak to miało miejsce w przypadku stopu Ni48-Fe52. Tworzenie się tlenków będących barierą dla dyfuzji kationów metalu i częściowo anionów tlenu spowodowało wyhamowanie procesu utleniania.

Celem badań własnych było jednak określenie wpływu sposobu przygotowania powierzchni stopu Ni80-Fe20 na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się powłoki tlenkowej. Jak już zaznaczono, krzywe zmiany masy w funkcji czasu trwania procesu utleniania w temperaturze 900 i 950°C dla próbek polerowanych, szlifowanych i piaskowanych niemalże pokryły się ze sobą. Również skład chemiczny i mikrostruktura tlenków tworzących strefę wewnętrznego i zewnętrznego utleniania nie wykazują większych różnic pomiędzy próbkami, choć dokładną analizę utrudnia brak zarejestrowanej zewnętrznej powłoki tlenkowej dla próbek polerowanych i szlifowanych. Niska przyczepność tlenków tworzących się na powierzchni stopu zawierającego do około 20% żelaza podczas utleniania w wysokiej temperaturze została jednak potwierdzona w literaturze [166].

Analiza wyników po procesie utleniania próbek stopu Ni80-Fe20 w temperaturze 1000°C również nie pozwoliła jednoznacznie stwierdzić, jak sposób przygotowania powierzchni wpłynął na kinetykę utleniania i morfologię tworzącej się zgorzeliny z uwagi na odkruszenie się powłoki zewnętrznej z powierzchni próbek polerowanych i szlifowanych. Z danych kinetycznych wynika jednak, że próbka piaskowana utleniała się zdecydowanie wolniej niż dwie pozostałe próbki. Trudno jednak uzasadnić tę obserwację na podstawie zebranych wyników.

Ciekawym zjawiskiem jest brak występowania cząstek Al_2O_3 na powierzchni próbek piaskowanych (Rys. 60) – nie były one widoczne ani w formie tlenku mieszanego z nikiem lub żelazem ani w formie odrębnych cząstek mimo, że były one wbite w powierzchnię próbek po procesie piaskowania a przed procesem utleniania. Niewykluczone, że cząstki te odkruszyły się wraz z odkruszaniem się zewnętrznej warstwy tlenkowej w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej, co uniemożliwiło ich identyfikację na zdjęciach mikrostruktury.

Wtrącenia cząstek Al_2O_3 były nieliczne również w przypadku opisanego wcześniej stopu Ni48-Fe52 (Rys. 52 i 55-56) i występowały lokalnie w pobliżu granicy stop/powłoka tlenkowa. W tamtym przypadku jednak zgorzelina wykazywała lepszą przyczepność do podłoża, co uniemożliwiało odrywanie się tych cząsteczek od podłoża w trakcie chłodzenia.

Sposób przygotowania powierzchni zdaje się nie mieć również wpływu na mikrostrukturę strefy wewnętrznego utleniania występującego w stopie Ni80-Fe20 (Rys. 60), jak to miało miejsce w przypadku stopu Ni48-Fe52 (Rys. 52 i 55-56). W przypadku każdej próbki utlenianej w danej wartości temperatury strefa ta rozrastała się na podobną głębokość w postaci nieregularnych wydzieleni, o większym zagęszczeniu w pobliżu powierzchni próbki. Wraz ze wzrostem głębokości penetracji, wydzielenia te były drobniejsze i mniej liczne. Wzrost temperatury spowodował również zwiększenie głębokości występowania wydzieleni tlenku żelaza w strefie wewnętrznego utleniania. Różnice z uwagi na sposób przygotowania powierzchni nie były jednak dostrzegalne.

Podsumowując, sposób przygotowania powierzchni nie ma większego wpływu na mikrostrukturę i skład chemiczny tlenków tworzących strefę zewnętrznego utleniania analizowanych stopów niklu i żelaza (Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20) – wyjątkiem są próbki piaskowane wykonane ze stopu Ni48-Fe52, w których występują lokalnie cząstki Al_2O_3 oraz obszary występowania tlenku mieszanego Fe/Al. Sposób przygotowania powierzchni nie wpływa również na morfologię i skład chemiczny tlenków tworzących strefę wewnętrznego utleniania dla stopu Ni80-Fe20, różnicuje jednak morfologię wydzieleni wewnętrznych pomiędzy próbkami polerowanymi/szlifowanymi a piaskowanymi dla stopu Ni48-Fe52 a przez to wpływa na zmniejszenie kinetyki utleniania próbek piaskowanych (Rys. 50). Było to spowodowane zwiększeniem dróg szybkiej dyfuzji dla próbki piaskowanej oraz szybszym rozpoczęciem zarodkowania tlenku mieszanego Fe/Ni, będącego barierą dyfuzyjną dla dalszego procesu utleniania.

Wpływ sposobu przygotowania powierzchni jest jednak wyraźnie widoczny zarówno w odniesieniu do kinetyki (Rys. 63), jak i do składu chemicznego zgorzeliny tlenkowej (Rys. 64, 67 i 69) tworzącej się na polerowanych, szlifowanych i piaskowanych próbkach wykonanych ze stopu niklu z chromem (Ni80-Cr20). Próbki piaskowane charakteryzowały się najniższym przyrostem masy w trakcie utleniania w każdej z analizowanych wartości temperatury z zakresu 950-1050°C (Rys. 63). W najwyższej temperaturze najwyższy przyrost masy zanotowano dla próbki szlifowanej, natomiast w temperaturze 950 i 1000°C, przyrost ten okazał się najwyższy dla próbki polerowanej. Również mikrostruktura i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej tworzącej się na analizowanych próbkach wykonanych ze stopu Ni80-

Cr20 (Rys. 64, 67 i 69) różniły się w zależności od sposobu przygotowania powierzchni – pomiary grubości tworzącej się zgorzeliny tlenkowej potwierdziły jednak wyniki zaobserwowane na wykresie zmiany masy przed i po procesie utleniania.

Mechanizm utleniania stopów niklu z chromem został poddany bardzo gruntownym badaniom przeprowadzonych przez wielu autorów [39,171,180–188,172–179]. Z badań tych wynika, że zgorzelina tlenkowa tworząca się na stopach niklu zawierających 10-20% Cr zbudowana jest z trzech faz tlenkowych: NiO, tlenku mieszanego NiCr_2O_4 oraz Cr_2O_3 . Zaproponowany w literaturze mechanizm utleniania stopu zawierającego 20% Cr jest następujący: utlenianie rozpoczyna się na powierzchni ziarna stopu od utworzenia ciągłej warstwy NiO. Jednocześnie z uwagi na to, że minimalne stężenie chromu potrzebnego do utworzenia tlenku Cr_2O_3 jest niższe na granicach ziarn, już na wczesnym etapie procesu utleniania w tych obszarach tworzą się pojedyncze wydzielania tlenku chromu, które w miarę upływu czasu utleniania łączą się, tworząc ciągłą, ochronną warstwę. Łączenie się skupisk Cr_2O_3 zachodzi tym szybciej, gdy w stopie występują granice ziarn stanowiące drogi szybkiej dyfuzji dla chromu i które jednocześnie ułatwiają zarodkowanie Cr_2O_3 . Tlenek chromu wykazuje niską rozpuszczalność w NiO, w związku z czym tlenki te tylko częściowo reagują ze sobą, tworząc spinel NiCr_2O_4 [189]. Ta reakcja chemiczna jest jednak ograniczona ciśnieniem parcjalnemu tlenu, natomiast wzrost wewnętrznej warstwy tlenku Cr_2O_3 kontrolowany jest dyfuzją objętościową [188]. Granica pomiędzy Cr_2O_3 a NiO charakteryzuje się znaczną porowatością – pustki tworzą się poprzez koalescencję wakansów. Ich występowanie związane jest obecnością warstwy Cr_2O_3 , która hamuje przenoszenie pustek na granicy faz metal-tlenek [179].

Tworzenie się wszystkich opisanych tlenków, występujących podczas utleniania stopu Ni80-Cr20 w wysokiej temperaturze widoczne było tylko dla próbki polerowanej po utlenianiu przez 24 h w temperaturze 950°C (Rys. 64-65). Zgorzelinę tlenkową tworzył zewnętrzny tlenek niklu NiO oraz przylegający do powierzchni stopu tlenek Cr_2O_3 . Na granicy NiO- Cr_2O_3 znalazły się lokalne wydzielania tlenku mieszanego Ni/Cr, zinterpretowanego w literaturze jako spinel NiCr_2O_4 [189]. W przypadku pozostałych próbek polerowanych i szlifowanych nie zaobserwowano występowania tlenku mieszanego Ni/Cr – nadal widoczne były jednak zlokalizowana na powierzchni metalu warstwa tlenku Cr_2O_3 oraz najbardziej zewnętrzna warstwa tlenku NiO (Rys. 64, 67 i 69). Mikrostruktura tych warstw różniła się jednak pomiędzy próbkami polerowanymi a szlifowanymi. W przypadku próbki polerowanej chrom utworzył stosunkowo płaską, ciągłą i jednolitą warstwę tlenku Cr_2O_3 , na którego powierzchni uformowała się równie płaska – choć o zmiennej grubości – warstwa

tlenku niklu. Zmniejszenie grubości warstwy NiO wraz ze wzrostem temperatury mogło być spowodowane szybszym rozpoczęciem zarodkowania fazy Cr_2O_3 i szybszym utworzeniem ciągłej i ochronnej warstwy tego tlenku, która hamowała dalsze utlenianie niklu.

Zgorzelina na próbce szlifowanej, utlenianej w temperaturze 950°C składała się z wewnętrznie zlokalizowanego tlenku Cr_2O_3 oraz zewnętrznego tlenku NiO – wykazała więc zbliżoną mikrostrukturę do próbek polerowanych utlenianych w temperaturze 1000°C i 1050°C , choć znacznie różniła się od nich grubością – była ona bowiem ponad dwukrotnie niższa (Rys. 64, 67 i 69). Z kolei zgorzelina powstała na szlifowanych próbkach utlenianych w wyższych wartościach temperatury charakteryzowała się bardziej skomplikowaną mikrostrukturą. W obu przypadkach zewnętrzna warstwa tlenku NiO miała bardzo zróżnicowaną grubość – sięgającą w niektórych miejscach nawet $20\ \mu\text{m}$. Pomiędzy warstwą tlenku niklu a warstwą tlenku chromu wystąpiły nieciągłości i pęknięcia w materiale – jest to potwierdzenie obserwacji Douglasa na temat koalescencji wakansów na tej granicy [179]. Zlokalizowana pod powierzchnią tlenku NiO warstwa Cr_2O_3 również nie była jednolita pod względem grubości – wystąpiły w niej obszary o znacznie niższej grubości oraz obszary, w których utworzyły się wydzielania fazy NiO sięgające kilkanaście lub kilkadziesiąt mikrometrów w głąb stopu – były one jednak od niego oddzielone cieniutką warstwą Cr_2O_3 (Rys. 70). Tworzenie się wewnętrznie zlokalizowanych tlenków niklu musiało być spowodowane lokalną nieciągłością warstwy tlenku chromu, co umożliwiło dyfuzję niklu i tlenu a przez to – powstawanie tlenku NiO. Niewykluczone, że nieciągłości w warstwie Cr_2O_3 pojawiły się z uwagi na większe zróżnicowanie powierzchni tych próbek po procesie szlifowania. Podczas wystawienia tych próbek na działanie wysokiej temperatury jako pierwszy zaczął utleniać się nikiel, dopiero w dalszej kolejności na granicach ziarn zaczął zarodkować tlenek chromu. Z racji większego pofałdowania powierzchni próbek szlifowanych musiała zostać wytworzona większa liczba zarodków Cr_2O_3 w celu utworzenia ciągłej, ochronnej warstwy – zanim to nastąpiło na całej powierzchni próbki, tlenek niklu wzrastał w miejscach, gdzie następowała jeszcze swobodna dyfuzja przeciwnie skierowanych strumieni kationów niklu i anionów tlenu.

W przypadku próbek piaskowanych wykonanych ze stopu Ni80-Cr20 tlenek niklu widoczny był tylko po utlenianiu w najniższej temperaturze – 950°C (Rys. 64 i 66). Oprócz tlenku NiO widoczna była również cienka – ale ciągła – warstwa tlenku Cr_2O_3 oraz wbite w powierzchnię stopu cząstki Al_2O_3 pozostałe po procesie piaskowania. W wyższej temperaturze cząstki te wchodziły w reakcję z chromem, tworząc tlenek mieszany Al/Cr (Rys. 67 i 69).

Jak już wspomniano, próbki piaskowane wykonane ze stopu Ni80-Cr20 utleniały się zdecydowanie wolniej od dwóch pozostałych próbek (Rys. 63). Częściowo mogło to być spowodowane tworzeniem się tlenku mieszanego – w przypadku piaskowanych próbek wykonanych z wielu opisanych w tej pracy materiałów tworzenie się tlenku mieszanego spowalniało kinetykę procesu utleniania. Równie istotne mogło być zwiększenie stopnia zdefektowania materiału na skutek przeprowadzonego sposobu przygotowania powierzchni – a przez to zmiana mechanizmu dyfuzji. Drogi szybkiej dyfuzji odgrywają bardzo istotną rolę w trakcie procesu utleniania stopów Ni-Cr poprzez przyspieszenie dyfuzji chromu do powierzchni metalu a przez to przyspieszenie wytworzenia ciągłej warstwy ochronnego tlenku Cr_2O_3 [188]. To z kolei prowadzi do spowolnienia procesu dalszego utleniania próbek – efekt ten jest potwierdzeniem różnic między poddanymi różnym procesom przygotowania powierzchni próbkami wykonanymi ze stopu Ni80-Cr20 na wykresie zmiany masy przed i po procesie utleniania (Rys. 63).

Podsumowując wyniki zaprezentowane w tej pracy można stwierdzić, że procesy mechanicznego przygotowania powierzchni mają istotny wpływ na kinetykę procesu utleniania oraz w znaczący sposób zmieniają mikrostrukturę i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej tworzącej się na podczas utleniania pierwiastków i dwuskładnikowych stopów metalicznych. Chociaż nie udało się określić wyraźnej zasady determinującej charakter wpływu sposobu przygotowania powierzchni na mechanizm utleniania – zmieniał się on w zależności od składu chemicznego materiału podłoża i temperatury procesu utleniania – to wyniki przedstawione w niniejszej pracy z pewnością poszerzają zasób wiedzy o możliwych zjawiskach obserwowanych podczas utleniania badanych materiałów w wysokiej temperaturze i jednoznacznie wskazują na zmianę mechanizmów dyfuzji zachodzących na powierzchni próbek po procesach obróbki ścierno-mechanicznej. Może mieć to istotne znaczenie w próbach zrozumienia zachowania się w warunkach utleniających bardziej złożonych pod względem składu chemicznego materiałów komercyjnych stosowanych w przemyśle lotniczym.

8. WNIOSKI

Na podstawie wyników badań własnych oraz przeprowadzonej analizy tych wyników w odniesieniu do danych literaturowych sformułowano następujące wnioski:

Wnioski ogólne:

1. Sposób przygotowania powierzchni w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania wpływa na chropowatość, zmieniając wartości parametru Ra o około rząd wielkości w kolejności: próbka polerowana < próbka szlifowana < próbka piaskowana.
2. Metoda fraktalna (wielkoskalowa) służąca do opisu chropowatości powierzchni na podstawie zdjęć mikrostruktury po procesie mechanicznego przygotowania powierzchni potwierdza różnice między poszczególnymi próbkami zarejestrowane profilometrem kontaktowym. Wykresy obliczonej długości względnej L_R w funkcji przyjętej skali stosowane w metodzie fraktalnej nie pozwalają jednak na rozróżnienie próbek polerowanych i szlifowanych, stąd zasadne jest stosowanie tej metody do opisu próbek o większych nierównościach powierzchni.
3. Proces piaskowania skutkuje znacznym zwiększeniem pofałdowania i nierówności powierzchni próbek oraz zanieczyszczeniem tych powierzchni cząstkami Al_2O_3 , co ma duże znaczenie w procesie utleniania wysokotemperaturowego.
4. Procesy mechanicznego przygotowania powierzchni mają wpływ na kinetykę procesu utleniania oraz w znaczący sposób zmieniają mikrostrukturę i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej tworzącej się na powierzchni pierwiastków i dwuskładnikowych stopów metalicznych na skutek zmiany mechanizmu dyfuzji reagentów w trakcie procesu utleniania.

Wnioski szczegółowe:

1. Piaskowanie próbek niklu zwiększa kinetykę utleniania wysokotemperaturowego, prowadzonego w temperaturze 950-1050°C. Aluminium występuje w postaci odrębnych cząstek Al_2O_3 w wewnętrznej warstwie zgorzeli utworzonej po 2 h procesu utleniania, natomiast przy wydłużeniu czasu procesu do 24 h cząstki Al_2O_3 reagują z niklem tworząc tlenek mieszany Ni/Al.
2. Na powierzchni polerowanych i szlifowanych próbek miedzi utlenianych w temperaturze 650-750°C tworzy się zgorzelina zbudowana z tlenków Cu_2O oraz CuO , których udział procentowy zmienia się w zależności od sposobu przygotowania powierzchni, co potwierdza występowanie różnych mechanizmów dyfuzji w próbkach po procesach polerowania i szlifowania. Zanieczyszczenie próbek cząstkami Al_2O_3 po procesie piaskowania skutkuje utworzeniem tlenku mieszanego Cu/Al w temperaturze 650-700°C. Tlenek ten nie tworzy się w temperaturze 750°C z uwagi na przyspieszenie kinetyki utleniania miedzi.
3. Piaskowanie próbek żelaza przed utlenianiem powoduje formowanie się tlenku mieszanego Fe/Al podczas utleniania w temperaturze 650-750°C, co spowolnienia kinetykę wzrostu powłoki tlenkowej na tych próbkach. Utlenianie polerowanych i szlifowanych próbek żelaza w tym zakresie temperatury powoduje wytworzenie zgorzeli zbudowanej z tlenków FeO , Fe_3O_4 i Fe_2O_3 , których udział procentowy zmienia się pomiędzy próbkami o różnym sposobie przygotowania powierzchni, co potwierdza występowanie odmiennych mechanizmów dyfuzji.
4. Zwiększenie nierówności powierzchni a przez to przyspieszenie dyfuzji powierzchniowej w temperaturze 650 i 700°C dla szlifowanych próbek stopu Ni70-Cu30 skutkowało wyższą kinetyką utleniania tych próbek w porównaniu do próbek polerowanych. W wysokiej temperaturze – gdy udział dyfuzji po granicach ziarn i dyfuzji powierzchniowej jest mniejszy – nie zanotowano większych różnic między próbką polerowaną i szlifowaną.
5. Zanieczyszczenie próbek stopu Ni70-Cu30 w procesie piaskowania skutkuje tworzeniem się tlenków mieszanych miedzi, niklu i aluminium podczas utleniania tych próbek w każdej z analizowanych wartości temperatury z zakresu 650-750°C, co skutkuje osiągnięciem najniższej kinetyki utleniania próbek piaskowanych w porównaniu do próbek szlifowanych i piaskowanych.

6. Sposób przygotowania powierzchni nie wpływa na skład chemiczny tlenków tworzących strefę zewnętrznego utleniania analizowanych stopów niklu i żelaza (Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20) za wyjątkiem piaskowanych próbek Ni48-Fe52, w których występują lokalnie cząstki Al_2O_3 oraz obszary występowania tlenku mieszanego Fe/Al.
7. Sposób przygotowania powierzchni nie wpływa na skład chemiczny tlenków tworzących strefę wewnętrznego utleniania dla stopu Ni80-Fe20, różnicuje jednak morfologię wydzielen wewnątrznych tlenku żelaza pomiędzy próbkami polerowanymi/ szlifowanymi a piaskowanymi dla stopu Ni48-Fe52, co zmniejsza kinetykę procesu utleniania próbek piaskowanych na skutek zwiększenia dróg szybkiej dyfuzji dla próbki piaskowanej oraz szybsze rozpoczęcie zarodkowania tlenku mieszanego Fe/Ni, będącego barierą dyfuzyjną dla dalszego procesu utleniania.
8. Piaskowanie próbek stopu Ni80-Cr20 skutkuje zwiększeniem dróg szybkiej dyfuzji chromu, co prowadzi do szybkiego wytworzenia ochronnej warstwy tlenku Cr_2O_3 i zahamowanie kinetyki utleniania próbek piaskowanych w każdej wartości temperatury z zakresu 950-1050°C.
9. Zwiększenie pofałdowania i nierówności powierzchni poprzez szlifowanie próbek stopu Ni80-Cr20 sprzyja tworzeniu się lokalnych wysp tlenku NiO zarówno na zewnątrz, jak i wewnątrz powłoki Cr_2O_3 co zwiększa całkowity przyrost masy tych próbek, zwłaszcza w wysokiej temperaturze. Zgorzelina na próbkach polerowanych składa się z ciągłej i wzrastającej wraz z upływem czasu wewnętrznej warstwy Cr_2O_3 i zewnętrznej warstwy NiO o zmiennej grubości.

9. LITERATURA

- [1] Birks N., Meier G.H., Pettit F.S.: Introduction to the high temperature oxidation of metals. Cambridge University Press, 2006.
- [2] Kofstad P.: High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science, New York 1988.
- [3] Davis J.R.: ASM Specialty Handbook: Heat Resistant Materials. ASM International, 1997.
- [4] Young D.J.: High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Science, 2016.
- [5] Mrowec S.: Kinytyka i mechanizm utleniania metali. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1982.
- [6] Hołyst R., Poniewierski A., Ciach A.: Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów. Wydawnictwo Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego, Warszawa 2005.
- [7] Barin I.: Thermochemical Data of Pure Substances. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995.
- [8] Mrowec S.: Podstawy teorii utleniania metali i stopów. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
- [9] Wagner C.: Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 21 (1933) 1, 25–41.
- [10] Mrowec S., Werber T.: Nowoczesne tworzywa żaroodporne. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1968.
- [11] Monceau D., Pieraggi B.: Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals*, 50 (1998), 477-493.
- [12] Uhlig H.H.: Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation. *Acta Metallurgica*, 4 (1956) 5, 541–554.
- [13] Fujita K., Ando D., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M.: New model for low-temperature oxidation of copper single crystal. *Applied Surface Science*, 276 (2013), 347–358.
- [14] Tamman G.: Uber Anlauffarben von Metallen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 111 (1920) 1, 78–89.
- [15] Cabrera N., Mott N.F.: Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 12 (1949) 1, 163–184.
- [16] Mrowec S., Stokłosa A.: Oxidation of copper at high temperatures. *Oxidation of Metals*, 3 (1971) 3, 291–311.
- [17] Quadackers W.J., Naumenko D., Wessel E., Kochubey V., Singheiser L.: Growth Rates of Alumina Scales on Fe-Cr-Al Alloys. *Oxidation of Metals*, 61 (2004) 1, 17–37.
- [18] Jarzębski Z.M.: Dyfuzja w metalach. Podstawy teoretyczne i metody doświadczalne. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1987.
- [19] Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V.: Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Springer, New York 2014.
- [20] Morris L.A., Smeltzer W.W.: The kinetics of wustite scale formation on iron-nickel alloys. *Acta Metallurgica*, 15 (1967) 10, 1591–1596.
- [21] Davies M.H., Simnad M.T., Birchenall C.E.: On the Mechanism and Kinetics of the Scaling of Iron. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 3 (1951) 10, 889–896.
- [22] Mrowec S., Werber T.: Korozja gazowa metali. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
- [23] Haugsrud R., Kofstad P.: On the high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni alloys. *Oxidation of Metals*, 50 (1998) 3-4, 189–213.

- [24] Wagner C.: Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. *Zeitschrift Für Elektrochemie* 63 (1959) 7, 772–782.
- [25] Douglass D.L.: A critique of internal oxidation in alloys during the post-Wagner era. *Oxidation of Metals*, 44 (1995) 1, 81–111.
- [26] Whittle D.P., Shida Y., Wood G.C., Stott F.H., Bastow B.D.: Enhanced diffusion of oxygen during internal oxidation of nickel-base alloys. *Philosophical Magazine A*, 46 (1982) 6, 931–949.
- [27] Leblond J.B., Pignol M., Huin D.: Predicting the transition from internal to external oxidation of alloys using an extended Wagner model. *Comptes Rendus Mecanique*, 341 (2013) 3, 314–322.
- [28] Bruncko M., Anzel I., Kneissl A.: In-situ monitoring of internal oxidation of dilute alloys. *Corrosion Science*, 49 (2007) 3, 1228–1244.
- [29] Madeshia A.: Analytical models for the internal oxidation of a binary alloy that forms oxide precipitates of high stability. *Corrosion Science*, 73 (2013), 89–98.
- [30] Stott F.H., Wood G.C., Whittle D.P., Bastow B.D., Shida Y., Martinez-Villafane A.: The transport of oxygen to the advancing internal oxide front during internal oxidation of nickel-base alloys at high temperature. *Solid State Ionics*, 12 (1984), 365–374.
- [31] Bolsaitis P., Kahlweit M.: The internal oxidation of CuSi alloys. *Acta Metallurgica*, 15 (1967) 5, 765–772.
- [32] Pillai R., Chyrkin A., Galiullin T., Wessel E., Grüner D., Quadackers W.J.: External α -Al₂O₃ scale on Ni-base alloy 602 CA – Part II: Microstructural evolution. *Corrosion Science*, 127 (2017), 27–38.
- [33] Chyrkin A., Pillai R., Galiullin T., Wessel E., Grüner D., Quadackers W.J.: External α -Al₂O₃ scale on Ni-base alloy 602 CA. – Part I: Formation and long-term stability. *Corrosion Science*. 124 (2017), 138–149.
- [34] Moseley P.T., Hyde K.R., Bellamy B.A., Tappin G.: The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a Fecralloy steel. *Corrosion Science*, 24 (1984) 6, 547–565.
- [35] Gurrappa I., Weinbruch S., Naumenko D., Quadackers W.J.: Factors governing breakaway oxidation of FeCrAl-based alloys. *Materials and Corrosion*, 51 (2000) 4, 224–235.
- [36] Quadackers W.J., Elschner A., Speier W., Nickel H.: Composition and growth mechanisms of alumina scales on FeCrAl-based alloys determined by SNMS. *Applied Surface Science*, 52 (1991) 4, 271–287.
- [37] Homa M.: Żaroodporność i żarowytrzymałość stali typu Fe-Cr-Al w warunkach utleniających; aktualny stan i perspektywy badań. *Prace Instytutu Odlewnictwa*, 48 (2008) 3, 57–85.
- [38] Deodoshmukh V.P., Matthews S.J., Klarstrom D.L.: High-temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in flowing air. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7, 4580–4587.
- [39] Schmitt J.F., Pacia N., Pigeat P., Weber B.: Study of the initial oxidation of a Ni-20Cr alloy in the temperature range 550-830°C: Influence of mechanical deformation. *Oxidation of Metals*, 44 (1995) 3-4, 429–452.
- [40] Grzesik Z., Migdalska M., Mrowec S.: The Influence of Yttrium on High Temperature Oxidation of Valve Steels. *High Temperature Materials and Processes*, 34 (2015) 2, 115–121.
- [41] Grzesik Z., Adamaszek K., Jurasz Z., Mrowec S.: The Influence of Yttrium on Kinetics and Mechanism of Chromia Scale Growth on Fe-Cr-Ni Base Steels. *Defect and Diffusion Forum*, 333 (2013), 91–100.
- [42] Jalowicka A., Nowak W., Naumenko D., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of

- nickel base superalloy composition on oxidation resistance in SO₂ containing, high pO₂ environments. *Materials and Corrosion*, 65 (2014) 2, 178–187.
- [43] Nowak W.J., Wierzba P., Wierzba B., Sieniawski J.: Oxide scale formation on IN792 at early stages of high temperature exposure. *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 41 (2017) 1, 65–74.
- [44] Goldstein E.A., Gür T.M., Mitchell R.E.: Modeling defect transport during Cu oxidation. *Corrosion Science*, 99 (2015), 53–65.
- [45] Gong L., Ruscassier N., Ayouz M., Haghi-Ashtiani P., Giorgi M.L.: Analytical model of selective external oxidation of Fe-Mn binary alloys during isothermal annealing treatment. *Corrosion Science*, 166 (2020), 108454.
- [46] Dalvi A., Smeltzer W.W.: A Diffusion Model for Oxidation of Nickel-Iron Alloys at 1000°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (1974) 3, 386–394.
- [47] Chyrkin A., Pillai R., Ackermann H., Hattendorf H., Richter S., Nowak W., Grüner D., Quadackers W.J.: Modeling carbide dissolution in alloy 602 CA during high temperature oxidation. *Corrosion Science*, 96 (2015), 32–41.
- [48] Chyrkin A., Huczowski P., Shemet V., Singheiser L., Quadackers W.J.: Sub-scale depletion and enrichment processes during high temperature oxidation of the nickel base alloy 625 in the temperature range 900-1000°C. *Oxidation of Metals*, 75 (2011) 3-4, 143–166.
- [49] Cacciamani G., Keyzer J. De, Ferro R., Klotz U.E., Lacaze J., Wollants P.: Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems, *Intermetallics*, 14 (2006) 10-11, 1312–1325.
- [50] Fromhold A.T., Fromhold R.G.: Chapter 1 An Overview of Metal Oxidation Theory. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 21 (1984), 1–117.
- [51] Zhu Y., Mimura K., Isshiki M.: Oxidation Mechanism of Copper at 623-1073 K. *Materials Transactions*, 43 (2002) 9, 2173–2176.
- [52] Mimura K., Lim J.W., Isshiki M., Zhu Y., Jiang Q.: Brief review of oxidation kinetics of copper at 350°C to 1050°C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37 (2006), 1231-1327.
- [53] Maack B., Nilius N.: Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence. *Thin Solid Films*, 651 (2018), 24–30.
- [54] Young W., Cathcart J.V., Gwathmey A.T.: The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light. *Acta Metallurgica*, 4 (1956) 2, 145–152.
- [55] Njeh A., Wieder T., Fuess H.: Reflectometry studies of the oxidation kinetics of thin copper films. *Surface and Interface Analysis*, 33 (2002) 7, 626–628.
- [56] Krishnamoorthy K., Sircar S.C.: Formation of very thin oxide films on copper: Kinetics and mechanism. *Oxidation of Metals*, 2 (1970) 4, 349–360.
- [57] Derin H., Kantarli K.: Optical characterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry. *Applied Physics A*, 75 (2002) 3, 391–395.
- [58] O'Reilly, Jiang X., Beechinor J.T., Lynch S., NiDheasuna C., Patterson J.C., Crean G.M.: Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper. *Applied Surface Science*, 91 (1995) 1-4, 152–156.
- [59] Hu Y., Sharangpani R., Tay S.: Kinetic investigation of copper film oxidation by spectroscopic ellipsometry and reflectometry. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18 (2000) 5, 2527-2532.
- [60] Gao W., Gong H., He J., Thomas A., Chan L., Li S.: Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400°C. *Materials Letters*, 51 (2001) 1, 78–84.
- [61] Rhodin T.N.: Low Temperature Oxidation of Copper. I. Physical Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 11, 5102–5106.

- [62] Manara A, Sirtori V., Mammarella L.: Optical ellipsometry and electron spectroscopy studies of copper oxidation related to copper on printed circuit boards. *Surface and Interface Analysis*, 18 (1992) 1, 32–38.
- [63] Roy S.K., Sircar S.C.: A critical appraisal of the logarithmic rate law in thin-film formation during oxidation of copper and its alloys. *Oxidation of Metals*, 15 (1981) 1-2, 9–20.
- [64] Hapase M.G., Gharpurey M.K., Biswas A.B.: The oxidation of vacuum deposited films of copper. *Surface Science*, 9 (1968) 1, 87–99.
- [65] Chaze A.M., Coddet C.: The role of nitrogen in the oxidation behaviour of titanium and some binary alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 124 (1986) 1-2, 73–84.
- [66] Roy T.K., Balasubramaniam R., Ghosh A.: Effect of nitrogen on the oxidation behavior of Ti₃Al-based intermetallic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (1996) 12, 4003–4010.
- [67] Nowak W.J., Serafin D., Wierzba B.: Effect of surface mechanical treatment on the oxidation behavior of FeAl-model alloy. *Journal of Materials Science* 54 (2019) 12, 9185–9196.
- [68] Zheng N., Quadackers W.J., Gil A., Nickel H.: Studies concerning the effect of nitrogen on the oxidation behavior of TiAl-based intermetallics at 900°C. *Oxidation of Metals*, 44 (1995) 5-6, 477–499.
- [69] Bredeesen R., Kofstad P.: On the oxidation of iron in CO₂+CO gas mixtures: I. Scale morphology and reaction kinetics. *Oxidation of Metals*, 34 (1990) 5-6, 361–379.
- [70] Bredeesen R., Kofstad P.: On the oxidation of iron in CO₂+CO mixtures: II. Reaction mechanisms during initial oxidation. *Oxidation of Metals*, 35 (1991) 1-2, 107–137.
- [71] Bredeesen R., Kofstad P.: On the oxidation of iron in CO₂ + CO mixtures. III: Coupled linear parabolic kinetics. *Oxidation of Metals*, 36 (1991) 1-2, 25–56.
- [72] Unsworth J., Young D.J.: Amounts and distribution of phases in sulfide plus oxide scales on iron. *Oxidation of Metals*, 60 (2003), 5-6, 447–465.
- [73] Huczowski P., Olszewski T., Schiek M., Lutz B., Holcomb G.R., Shemet V., Nowak W., Meier G.H., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of SO₂ on oxidation of metallic materials in CO₂/H₂O-rich gases relevant to oxyfuel environments. *Materials and Corrosion*, 65 (2014) 2, 121–131.
- [74] Young D.J., Ahmed O.: Kinetic and Morphological Development of Internal Precipitates in Iron-Chromium Alloys. *Materials Science Forum*, 369 (2001), 93-100.
- [75] Yang J.C., Zhou G.: In situ ultra-high vacuum transmission electron microscopy studies of the transient oxidation stage of Cu and Cu alloy thin films. *Micron*, 43 (2012) 11, 1195–1210.
- [76] Gattinoni C., Michaelides A.: Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. *Surface Science Reports*, 70 (2015) 3, 424–447.
- [77] Zhou X., Thompson G.B.: In situ TEM observations of initial oxidation behavior in Fe-rich Fe-Cr alloys. *Surface&Coatings Technology*, 357 (2019), 332–338.
- [78] Gulbransen E.A., Copan T.P.: Crystal growths and the corrosion of iron. *Nature*, 186 (1960) 4729, 959–960.
- [79] Gulbransen E.A., Copan T.P.: Microtopology of the surface reactions of oxygen and water vapour with metals. *Discussions of the Faraday Society*, 28 (1959), 229–233.
- [80] Raynaud G.M., Rapp R.A.: In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals. *Oxidation of Metals*, 21 (1984) 1-2, 89–102.
- [81] Rapp R.A.: The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusing scales. *Metallurgical Transactions B*, 15 (1984) 2, 195–212.
- [82] Saunders S.R.J., Monteiro M., Rizzo F.: The oxidation behaviour of metals and alloys

- at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 5, 775–837.
- [83] Hänsel M., Quadackers W.J., Young D.J.: Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure. *Oxidation of Metals*, 59 (2003) 3-4, 285–301.
- [84] Pieraggi B., Rolland C., Bruckel P.: Morphological characteristics of oxide scales grown on H11 steel oxidised in dry or wet air. *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 1-2, 61–68.
- [85] Tollman R.L., Gulbransen E.A.: Selected Area Electron Diffraction Study of Twinned α -Fe₂O₃ Bladelike Platelet Growths on Iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 115 (1968) 7, 770-775.
- [86] Voss D.A., Butler E.P., Mitchell T.E.: The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron. *Metallurgical Transactions A*, 13 (1982) 5, 929–935.
- [87] Mrowec S.: On the mechanism of high temperature oxidation of metals and alloys. *Corrosion Science*, 7 (1967) 9, 563–578.
- [88] Mrowec S.: Dissociative mechanism of scales growth on metals and alloys. *High Temperature Materials and Processes*, 24 (2005) 6, 375–394.
- [89] Huczowski P., Ertl S., Piron-Abellan J., Christiansen N., Höfler T., Shemet V., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of component thickness on lifetime and oxidation rate of chromia forming ferritic steels in low and high pO₂ environments. *Materials at High Temperatures*, 22 (2005) 3-4, 253–262.
- [90] Asensio-Jimenez C., Niewolak L., Hattendorf H., Kuhn B., Huczowski P., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of specimen thickness on the oxidation rate of high chromium ferritic steels: The significance of intrinsic alloy creep strength. *Oxidation of Metals*, 79 (2013) 1-2, 15–28.
- [91] Zurek J., Meier G.H., Essuman E., Hänsel M., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of specimen thickness on the growth rate of chromia scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Journal of Alloys and Compounds*, 467 (2009) 1-2, 450–458.
- [92] Orosz R., Krupp U., Christ H.J., Monceau D.: The influence of specimen thickness on the high temperature corrosion behavior of CMSX-4 during thermal-cycling exposure. *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 3-4, 165–176.
- [93] Jalowicka A., Duan R., Huczowski P., Chyrkin A., Grüner D., Pint B.A., Unocic K.A., Quadackers W.J.: Effect of Specimen Thickness on Microstructural Changes During Oxidation of the NiCrW Alloy 230 at 950–1050°C. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 67 (2015) 11, 2573–2588.
- [94] Susanto L.B., Young D.J.: Effect of carbide volume fraction on the oxidation of austenitic Fe-Cr-C alloys. *Materials and Corrosion*, 57 (2006) 6, 467–475.
- [95] Ilyushechkin A.Y., Dolan M.D., McLennan K.G., Sharma S.D.: Effect of pre-oxidation of Fe 3Al on its corrosion resistance in sulfur and chlorine contaminated syngas. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7 (2012) 5, 716–725.
- [96] Benafia S., Retraint D., Brou S.Y., Panicaud B., Poussard J.L.G.: Influence of Surface Mechanical Attrition Treatment on the oxidation behaviour of 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 136 (2018), 188–200.
- [97] Jiang X.P., Wang X.Y., Li J.X., Li D.Y., Man C.-S., Shepard M.J., Zhai T.: Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting. *Materials Science & Engineering A*, 429 (2006) 1-2, 30–35.
- [98] Khalid F.A., Benjamin S.E.: The Effect of Deformation Substructure on the High-Temperature Oxidation of Inconel 625. *Oxidation of Metals*, 54 (2000) 1, 63–71.
- [99] Wu M., Chen M., Zhu S., Wang F.: Effect of sand blasting on oxidation behavior of K38G superalloy at 1000°C. *Corrosion Science*, 92 (2015), 256–262.

- [100] Kanjer A., Optasanu V., de Lucas M.C.M., Heintz O., Geoffroy N., François M., Berger P., Montesin T., Lavissee L.: Improving the high temperature oxidation resistance of pure titanium by shot-peening treatments. *Surface & Coatings Technology*, 343 (2018), 93–100.
- [101] Liu L., Yang Z., Zhang C., Ueda M., Kawamura K., Maruyama T.: Effect of grain size on the oxidation of Fe–13Cr–5Ni alloy at 973K in Ar–21vol% O₂. *Corrosion Science*, 91 (2015), 195–202.
- [102] Ghosh S., Kain V.: Microstructural changes in AISI 304L stainless steel due to surface machining: Effect on its susceptibility to chloride stress corrosion cracking. *Journal of Nuclear Materials*, 403 (2010) 1-3, 62–67.
- [103] Cissé S., Laffont L., Tanguy B., Lafont M.C., Andrieu E.: Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water. *Corrosion Science*, 56 (2012), 209–216.
- [104] Leistikow S., Wolf I., Grabke H.J.: Effects of cold work on the oxidation behavior and carburization resistance of Alloy 800. *Materials and Corrosion*, 38 (1987) 10, 556–562.
- [105] Eubanks A.G., Moore D.G., Pennington W.A.: Effect of Surface Roughness on the Oxidation Rate of Iron. *Journal of The Electrochemical Society*, 109 (1962) 5, 382–389.
- [106] Sudbrack C., Beckett D.L., Mackay R.A.: Effect of Surface Preparation on the 815°C Oxidation of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 67 (2015), 2589-2598.
- [107] Uran S., Veal B., Grimsditch M., Pearson J., Berger A.: Effect of Surface Roughness on Oxidation: Changes in Scale Thickness, Composition, and Residual Stress. *Oxidation of Metals*, 54 (2000) 1, 73–85.
- [108] Pei H., Wen Z., Li Z., Zhang Y., Yue Z.: Influence of surface roughness on the oxidation behavior of a Ni-4.0Cr-5.7Al single crystal superalloy. *Applied Surface Science*, 440 (2018), 790–803.
- [109] Seo M.J., Shim H.-S., Kim K.M., Hong S. -I., Hur D.H.: Influence of surface roughness on the corrosion behavior of Alloy 690TT in PWR primary water. *Nuclear Engineering and Design*, 280 (2014), 62–68.
- [110] Serafin D., Nowak W.J., Wierzba B.: Mechanically prepared copper surface in oxidizing and non-oxidizing conditions. *Applied Surface Science*, 492 (2019), 607–616.
- [111] Serafin D., Nowak W.J., Wierzba B.: The effect of surface preparation on high temperature oxidation of Ni, Cu and Ni-Cu alloy. *Applied Surface Science*, 476 (2019), 442–451
- [112] Serafin D., Nowak W.J., Wierzba B.: Differences in oxides morphology as a result of surface preparation of NiFe alloy. *Surface&Coatings Technology*, 385 (2020), 125421.
- [113] Zhou G., Yang J.C.: In situ UHV-TEM investigation of the kinetics of initial stages of oxidation on the roughened Cu(110) surface. *Surface Science*, 559 (2004) 2, 100–110.
- [114] Serafin D., Bartkowiak T., Nowak W.J., Wierzba B.: Influence of microgeometry of iron surface on the oxidation process – A comparison of multiscale geometric methods and their applicability. *Applied Surface Science*, 527 (2020), 146838.
- [115] Yuan L., Chen X., Maganty S., Cho J., Ke C., Zhou G.: Enhancing the oxidation resistance of copper by using sandblasted copper surfaces. *Applied Surface Science*, 357 (2015), 2160–2168.
- [116] Yuan L., Zhou G.: Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) 4, C205–

- C209.
- [117] Yuan J., Wu X., Wang W., Zhu S., Wang F.: The effect of surface finish on the scaling behavior of stainless steel in steam and supercritical water. *Oxidation of Metals*, 79 (2013) 5-6, 541–551.
 - [118] Payet M., Marchetti L., Tabarant M., Jomard F., Chevalier J.P.: Corrosion mechanisms of 316L stainless steel in supercritical water: The significant effect of work hardening induced by surface finishes. *Corrosion Science*, 157 (2019), 157–166
 - [119] Naraparaju R., Christ H.-J., Renner F.U., Kostka A.: Effect of Shot-peening on the Oxidation Behaviour of Boiler Steels. *Oxidation of Metals*, 76 (2011) 3-4, 233-245
 - [120] Madi Y., Salhi E., Charlot F., Galerie A., Wouters Y.: Influence of polishing-induced surface hardening on the adhesion of oxide scales grown on a ferritic stainless steel. *Oxidation of Metals*, 75 (2011) 3-4, 167–181.
 - [121] Ardigo-Besnard M.R., Popa I., Heintz O., Chassagnon R., Vilasi M., Herbst F., Girardon P., Chevalier S.: Effect of surface finishing on the oxidation behaviour of a ferritic stainless steel. *Applied Surface Science*, 412 (2017), 196–206.
 - [122] Oleksak R.P., Holcomb G.R., Carney C.S., Teeter L., Doğan Ö.N.: Effect of Surface Finish on High-Temperature Oxidation of Steels in CO₂, Supercritical CO₂, and Air. *Oxidation of Metals*, 92 (2019) 5-6, 525–540.
 - [123] Nowak W.J., Wierzba B.: Effect of Surface Treatment on High-Temperature Oxidation Behavior of IN 713C. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27 (2018), 5280-5290.
 - [124] Nowak W.J., Wierzba B., Sieniawski J.: Surface preparation effect on oxidation kinetics of Ni-base superalloy. *Journal of Physics: Conference Series*, 936 (2017) 12002.
 - [125] Zhang Z., Wang J., Han E.-H., Ke W.: Influence of dissolved oxygen on oxide films of Alloy 690TT with different surface status in simulated primary water. *Corrosion Science*, 53 (2011) 11, 3623–3635.
 - [126] Zhang Z., Wang J., Han E.H., Ke W.: Characterization of Different Surface States and Its Effects on the Oxidation Behaviours of Alloy 690TT. *Journal of Materials Science & Technology*, 28 (2012) 4, 353–361.
 - [127] Platt P., Allen V., Fenwick M., Gass M., Preuss M.: Observation of the effect of surface roughness on the oxidation of Zircaloy-4. *Corrosion Science*, 98 (2015), 1–5.
 - [128] Hotař V., Hotař A., Fractal dimension used for evaluation of oxidation behaviour of Fe-Al-Cr-Zr-C alloys. *Corrosion Science*, 133 (2018), 141–149.
 - [129] Nowak W.J.: Effect of Surface Roughness on Early Stage Oxidation Behavior of Ni-Base Superalloy IN 625. *Applied System Innovation*, 1 (2018), 3, 32.
 - [130] ISO 11562:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Metrological characteristics of phase correct filters.
 - [131] Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., Soliman H.H.: Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123 (2002) 1, 133–145.
 - [132] ISO 25178-2:2012 Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters.
 - [133] Poljacek S.M., Risovic D., Furic K., Gojo M.: Comparison of fractal and profilometric methods for surface topography characterization. *Applied Surface Science*, 254 (2008), 3449–3458.
 - [134] Roos A., Bergkvist M., Ribbing C.-G., Bennett J.M.: Quantitative interface roughness studies of copper oxide on copper. *Thin Solid Films*, 164 (1988), 5–11.
 - [135] Hotař V.: Fractal geometry for industrial data evaluation. *Computers & Mathematics with Applications*, 66 (2013) 2, 113–121.

- [136] Brown C.A., Johnsen W.A., Hult K.M.: Scale-sensitivity, fractal analysis and simulations. *The International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 38 (1998) 5-6, 633–637.
- [137] Brown C.A., Hansen H.N., Jiang X.J., Blateyron F., Berglund J., Senin N., Bartkowiak T., Dixon B., Le Goïc G., Quinsat Y., Stemp W.J., Thompson M.K., Ungar P.S., Zahouani E.H.: Multiscale analyses and characterizations of surface topographies. *CIRP Annals*, 67 (2018) 2, 839–862.
- [138] Lovy D.: WinDig Data digitizer. Dept. of Physical Chemistry, University of Geneva, <http://www.unige.ch/sciences/chifi/cpb/windig.html> (dostęp: 28.10.2018).
- [139] Brown C.A., Bergstrom T.S., Childs B.: Surftract, Surface Metrology and Fractal Analysis, Sfrax 1.0. <http://www.surftract.com/sfrax.html> (dostęp: 29.10.2018).
- [140] Brown C.A., Johnsen W.A., Butland R.M., Bryan J.: Scale-Sensitive Fractal Analysis of Turned Surfaces. *CIRP Annals*, 45 (1996) 1, 515–518.
- [141] Nowak W., Naumenko D., Mor G., Mor F., Mack D.E., Vassen R., Singheiser L., Quadackers W.J.: Effect of processing parameters on MCrAlY bondcoat roughness and lifetime of APS–TBC systems. *Surface & Coatings Technology*, 260 (2014), 82–89.
- [142] Papanikolaou M., Salonitis K.: Fractal roughness effects. *Applied Surface Science*, 467–468 (2019), 309–319.
- [143] Zhang X., Xu Y., Jackson R.: An Analysis of Generated Fractal and Measured Rough Surfaces in Regards to Their Multi-scale Structure and Fractal Dimension. *Tribology International*, 105 (2017), 94-101.
- [144] Terry A.J., Brown C.A.: A comparison of topographic characterization parameters in grinding. *CIRP Annals*, 46 (1997) 1, 479-500.
- [145] Pfeifer J.P., Holzbrecher H., Quadackers W., Breuer U., Speier W.: Quantitative analysis of oxide films on ODS-alloys using MCs+-SIMS and e-beam SNMS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 346 (1993), 186-191.
- [146] Brown C.A., Savary G.: Describing ground surface texture using contact profilometry and fractal analysis. *Wear*, 141 (1991) 2, 211–226.
- [147] Karabelchtchikova O., Brown C.A., Sisson R.D.: Effect of surface roughness on kinetics of mass transfer during gas carburising. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 1 (2007) 4, 164–170.
- [148] Garcia-Alonso M.C., Escudero M., González-Carrasco J.L., Chao J.: Effect of Sandblasting on the Oxidation and Corrosion Behaviour of an Oxide-Dispersed Strengthened (ODS) FeCrAl Alloy. *ISIJ International*, 41 (2001) 1, 56–62.
- [149] Cooper L., Benhaddad S., Wood A., Ivey D.G.: The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 1, 220–228.
- [150] Haugsrud R.: On the high-temperature oxidation of nickel. *Corrosion Science*, 45 (2003), 211–235.
- [151] Huntz A.M., Lefevre B., Cassino F.: Roughness and oxidation: application to NiO growth on Ni at 800°C. *Materials Science and Engineering A*, 290 (2000) 1, 190–197.
- [152] Goursat A.G., Smeltzer W.W.: Kinetics and Morphological Development of the Oxide Scale on Iron at 800°C in Oxygen at 2.5×10^{-3} to 3.0×10^{-1} Torr Pressure. *Journal of The Electrochemical Society*, 120 (1973) 3, 390–395.
- [153] Smeltzer W.W., Young D.J.: Oxidation properties of transition metals. *Progress in Solid State Chemistry*, 10 (1975) 1, 17–54.
- [154] Schwenk W., Rahmel A.: Theoretical considerations on phase boundary reactions and mass transfer during the oxidation of iron. *Oxidation of Metals*, 25 (1986) 5-6, 293–303.

- [155] Prisedsky V.V., Vinogradov V.M.: Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 11, 4258–4268.
- [156] Yang L., Chen M., Cheng Y., Wang J., Liu L., Zhu S., Wang F.: Effects of surface finish of single crystal superalloy substrate on cyclic thermal oxidation of its nanocrystalline coating. *Corrosion Science*, 111 (2016), 313–324.
- [157] Grabke H.J., Muller-Lorenz E.M., Strauss S., Pippel E., Woltersdorf J.: Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels. *Oxidation of Metals*, 50 (1998) 3, 241–254.
- [158] Yonezawa T.: Nickel Alloys: Properties and Characteristics. *Comprehensive Nuclear Materials*, 2 (2012), 233-266.
- [159] Haugrud R.: On the influence of non-protective CuO on high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni based alloys. *Oxidation of Metals*, 52 (1999) 5-6, 427–445.
- [160] Whittle D.P., Wood G.C.: Two-phase scale formation on Cu-Ni alloys. *Corrosion Science*, 8 (1968) 5, 295-302.
- [161] Foley R., Guare C., Schmidt H.R.: Oxidation of Iron-Nickel Alloys: II. Electron Diffraction at High Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) 7, 413–417
- [162] Foley R.: Oxidation of Iron-Nickel Alloys VI. A Survey of Kinetics and Mechanism. *Journal of the Electrochemical Society*, 109 (1962) 12, 12022–1206.
- [163] Foley R.: Oxidation of Iron-Nickel Alloys: IV. Further Electron Diffraction Studies at Elevated Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 108 (1961) 3, 216-221.
- [164] Foley R., Guare C.: The Oxidation of Iron-Nickel Alloys: III. Kinetics of Oxidation of Three Commercial Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 106 (1959) 11, 936–940.
- [165] Wulf G.L., Carter T.J., Wallwork G.R.: The oxidation of FeNi alloys. *Corrosion Science*, 9 (1969) 9, 689–701.
- [166] Dalvi A., Smeltzer W.W.: The Kinetics and Morphological Development of the Oxide Scale on Nickel-Iron Alloys (0-25 w/o Fe) at 1000°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 118 (1971) 12, 1978–1985.
- [167] Menzies I.A., Tomlinson W.J.: Scaling and intergranular oxidation of an Fe/48 wt% Ni alloy in carbon dioxide at 700 to 1000°C. *Journal of Materials Science* 2 (1967) 6, 529–537.
- [168] Takaishi H.: Scale Structure of 40% Ni- 60% Fe Alloy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 8 (1969) 5, 623B – 624.
- [169] Dalvi A., Coates D.: A review of the diffusion path concept and its application to the high-temperature oxidation of binary alloys. *Oxidation of Metals*, 5 (1972), 113–135.
- [170] Sheng N., Horke K., Meyer A., Gotterbarm M.R., Rettig R., Singer R.F.: Surface recrystallization and its effect on oxidation of superalloy C263. *Corrosion Science*, 128 (2017), 186–197.
- [171] Giggins C.S., Pettit F.S.: Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000°C and 1200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 118 (1971) 11, 1782-1790.
- [172] Davies H., Smeltzer W.W.: Oxygen and Metal Activities of the Chromium-Nickel-Oxygen System Between 900° and 1100°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (1974) 4, 543-550.
- [173] Wallwork G.R., Hed A.Z.: The oxidation of Ni-20wt.% Cr-2ThO₂. *Oxidation of Metals*, 3 (1971) 3, 229–241.
- [174] Tsai S.C., Huntz A.M., Dolin C.: Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: Oxygen and

- chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. *Materials Science and Engineering A*, 212 (1996) 1, 6–13.
- [175] Calvarin G., Molins R., Huntz A.M.: Oxidation Mechanism of Ni-20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure. *Oxidation of Metals*, 53 (2000) 1-2, 25–48.
- [176] Wood G.C., Stott F.H., Whittle D.P., Shida Y., Bastow B.D.: The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickel-chromium alloys. *Corrosion Science*, 23 (1983) 1, 9–25.
- [177] Shida Y., Wood G.C., Stott F.H., Whittle D.P., Bastow B.D., Intergranular oxidation and internal void formation in Ni-40% Cr alloys. *Corrosion Science*, 21 (1981) 8, 581–597.
- [178] Askill J.: Tracer diffusion in the chromium–nickel system. *Physica Status Solidi (A)*, 8 (1971) 2, 587–596.
- [179] Kim C.K., Hobbs L.W.: Microstructural evidence for short-circuit oxygen diffusion paths in the oxidation of a dilute Ni-Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 45 (1996) 3-4, 247–265.
- [180] Abderrazik G., Moulin G., Huntz A.M.: Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. Influence of C, Mn, and Si. *Oxidation of Metals*, 33 (1990) 3-4, 191–235.
- [181] Calvarin G., Huntz A.M., Molins R.: Oxidation mechanism of Ni–20Cr thin strips and effect of a mechanical loading. *Materials at High Temperatures*, 17 (2000) 2, 257–264.
- [182] Zhang Y., Zhu D., Shores D.A.: Effect of yttrium on the oxidation behavior of cast Ni-30Cr alloy. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 43 (1995) 11, 4015–4025.
- [183] Simon D., Gorr B., Hänsel M., Shemet V., Christ H.J., Quadackers W.J.: Effect of in-situ gas changes on thermally grown chromia scales formed on Ni-25Cr alloy at 1000°C in atmospheres with and without water vapour. *Materials at High Temperatures*. 32 (2015) 1-2, 238–247.
- [184] Atkinson H.V.: A review of the role of short-circuit diffusion in the oxidation of nickel, chromium, and nickel-chromium alloys. *Oxidation of Metals*, 24 (1985) 3-4, 177–197.
- [185] Wood G.C., Hodgkiess T.: Characteristic Scales on Pure Nickel-Chromium Alloys at 800°–1200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 113 (1966) 4, 319–327.
- [186] Ecer G.M., Meier G.H.: Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals*, 13 (1979) 2, 119–158.
- [187] Wood G.C., Hodgkiess T.: Mechanism of oxidation of dilute nickel-chromium alloys. *Nature*, 211 (1966) 5056, 1358–1361.
- [188] Douglass D.L.: The oxidation mechanism of dilute Ni-Cr alloys. *Corrosion Science*, 8 (1968) 9, 665–678.
- [189] Lowell C.E.: Cyclic and isothermal oxidation behavior on some Ni-Cr alloys. *Oxidation of Metals*, 7 (1973) 2, 95–115.

STRESZCZENIE

Tytuł: Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych

Mechanizm utleniania metali w wysokiej temperaturze zależy od wielu czynników. Jednym z nich jest stan materiału, sposób jego wytworzenia i przygotowania powierzchni. Określenie wpływu tego czynnika jest jednak bardzo skomplikowane w komercyjnych stopach wieloskładnikowych z powodu występowania w nich dodatków stopowych mogących zmieniać przebieg reakcji utleniania. Stąd celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań podstawowych i określenie wpływu mechanicznego przygotowania powierzchni pierwiastków i stopów metalicznych na kinetykę procesu utleniania wysokotemperaturowego oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się powłoki tlenkowej.

Chropowatość powierzchni pierwiastków (Fe, Cu, Ni) oraz stopów metalicznych (Ni30-Cu70, Ni48-Fe52, Ni80-Fe20 oraz Ni80-Cr20, % at.) po procesie polerowania, szlifowania i piaskowania analizowano dwiema metodami: profilometrią kontaktową i za pomocą analizy fraktalnej. Próbkę poddano utlenianiu izotermicznemu w czasie 2 lub 24 h, w temperaturze z zakresu 650-1050°C. Po procesie utleniania analizowano materiał podłoża i powłoki tlenkowej pod względem składu chemicznego (optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym – GD-OES oraz skaningowa mikroskopia elektronowa z detektorem EDS – SEM/EDS) i fazowego (dyfrakcja promieni rentgenowskich). Mikrostrukturę analizowano po przygotowaniu złądów metalograficznych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Stwierdzono, że sposób przygotowania powierzchni w procesach polerowania, szlifowania i piaskowania wpływa na chropowatość otrzymanych powierzchni zmieniając parametr Ra o około rząd wielkości w kolejności: próbka polerowana < próbka szlifowana < próbka piaskowana. Proces piaskowania powodował znaczne zwiększenie pofałdowania i nierówności powierzchni próbek i zanieczyszczenie ich cząstkami Al_2O_3 , co miało znaczenie w procesie utleniania wysokotemperaturowego – zaobserwowano tworzenie się tlenku mieszanego aluminium z pierwiastkami stopowymi materiału podłoża, co powodowało zmianę kinetyki procesu utleniania. Stwierdzono również, że proces obróbki ściernomechanicznej wpływał istotnie na zmianę składu chemicznego i mikrostrukturę powłoki tlenkowej tworzącej się na powierzchni badanych materiałów poprzez zmianę mechanizmu dyfuzji.

SUMMARY

Title: Influence of mechanical surface preparation on the kinetics of high-temperature oxidation of one- and two- component systems

Mechanism of oxidation of metals at high temperature depends on many factors. One of them is material condition connected with its manufacturing process and surface preparation. Determination of the influence of this factor is complicated in commercial, multi-component systems due to the presence of alloying additives which may change the materials' oxidation behavior. Therefore, the aim of this study was to conduct the basic research and determine the effect of mechanical surface preparation of one- and two- component metallic systems on the kinetics of the high-temperature oxidation process and microstructure and chemical composition of the oxide layer.

The surface roughness of the metallic elements (Fe, Cu, Ni) and alloys (Ni30-Cu70, Ni48-Fe52, Ni80-Fe20 oraz Ni80-Cr20, at. %) after polishing, grinding and sand-blasting process was analyzed using two methods: contact profilometry and by fractal analysis, The samples were then isothermally oxidized for 2 or 24 h at the temperature in the range 650-1050°C. After oxidation tests, the material of the substrate and the oxide layers were analyzed in terms of chemical composition (GD-OES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy with EDS detector – SEM/EDS). The phases were determined by X-Ray diffractometer. The microstructure was observed after preparation of the metallographic cross-sections using Scanning Electron Microscopy (SEM).

It was found that the surface preparation in the polishing, grinding and sandblasting processes influences the roughness of the obtained surfaces by changing the *Ra* parameter by about an order of magnitude in the following order: polished < ground < sand-blasted sample. The sandblasting process significantly increased the ripples and unevenness of the surface of the samples and caused their contamination with Al₂O₃ particles. It was important in the high-temperature oxidation process as the formation of the mixed aluminum oxide with alloying elements of the base material was observed, which changed the kinetics of the oxidation process. It was also found that the abrasive-mechanical treatment significantly changed the chemical composition and microstructure of the oxide layer formed on the surface of the tested materials by changing the diffusion mechanism.