

## **Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:**

### **Οξειδωτική Συμπεριφορά του Κράματος (Zn-10Al-1.5Cu)**



## 4.1 Εισαγωγή

Από τις πιο κοινές και ευρέως διαδεδομένες χημικές αντιδράσεις των μετάλλων είναι η οξείδωση η οποία πραγματοποιείται επειδή το οξυγόνο είναι ένα πολύ ενεργό στοιχείο και αντιδρά γρήγορα και εύκολα με πλήθος άλλων στοιχείων και χημικών ενώσεων.

Σο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε κυρίως με το φαινόμενο της θερμικής οξείδωσης των μετάλλων. Η οξείδωση γίνεται όταν ένα στοιχείο ή μια χημική ένωση, που αποτελείται από ένα αριθμό διαφορετικών στοιχείων, αντιδρά με το οξυγόνο. Οξείδωση ορίζεται επίσης ως το φαινόμενο της απώλειας ηλεκτρονίων από το μέταλλο. Το σημαντικό σε αυτή την περίπτωση είναι το γεγονός ότι μπορεί το οξυγόνο να μην συμμετέχει καθόλου στην αντίδραση. Η απώλεια αυτή μετατρέπει το μέταλλο από ουδέτερο σε θετικά φορτισμένο ιόν. Υπάρχει όμως και η οξείδωση των μετάλλων που πραγματοποιείται με την διαλυτοποίησή του μετάλλου σε όξινο διάλυμα, όπως π.χ. ο ψευδάργυρος Zn που μετατρέπεται σε ιόν  $Zn^{2+}$ . Η μελέτη της οξείδωσης των μετάλλων είναι αντικείμενο μελέτης για αρκετά χρόνια λόγω της επιστημονικής και τεχνολογικής σημασίας τους.

Τα πειράματα οξείδωσης γενικά, πραγματοποιούνται για να προσδιοριστεί η κινητική των διαφόρων αντιδράσεων και ο μηχανισμός της διεργασίας της οξείδωσης μετάλλου ή κράματος κάτω από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή ορισμένων αερίων. Η απλούστερη αντιμετώπιση είναι να εκτεθεί το εκάστοτε δείγμα το οποίο διαθέτει συγκεκριμένες διαστάσεις και μάζα στις συνθήκες που επικρατούν σε ειδικό κλίβανο για ορισμένο χρονικό διάστημα. Το δοκίμιο εισάγεται σε ήδη προετοιμασμένο κλίβανο που έχει φτάσει σε επιθυμητή θερμοκρασία και στον οποίο επικρατούν συγκεκριμένες συνθήκες.

Μία σημαντική παράμετρος σχετικά με την οξείδωση των διαφόρων μεταλλικών υλικών είναι η ενέργεια οξείδωσης, η οποία μπορεί να βρεθεί από ειδικούς πίνακες και η οποία χαρακτηρίζει την αντίδραση κατά την οποία το

μέταλλο αντιδρά με το οξυγόνο και μας δίνει το οξείδιο του μετάλλου. Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση πρέπει να προσφέρθει ενέργεια στο σύστημα και αυτή η ποσότητα ενέργειας αναφέρεται σαν ενέργεια οξείδωσης.

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι μπορούν να αναγνωριστούν διάφοροι ρυθμοί οξείδωσης από τους οποίους οι σημαντικότεροι ορίζουν την εξάρτηση της μάζας με τον χρόνο και είναι :

- Η γραμμική οξείδωση περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση  
$$\Delta m = kt$$
- Η παραβολική οξείδωση περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση  
$$(\Delta m)^2 = kt$$
- Ο λογαριθμικός ρυθμός οξείδωσης περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση  
$$\Delta m = k \log t$$

Όπου  $\Delta m$  : η μεταβολή της μάζας

k: σταθερά που προκύπτει από την κλίση της γραφικής παράστασης

t : ο χρόνος στον οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση.

Ο γραμμικός νόμος οξείδωσης χαρακτηρίζεται από την εξάρτηση του ως προς τον χρόνο και έχει βρεθεί ότι αναφέρεται κυρίως σε αντιδράσεις που ο ρυθμός τους ελέγχεται από ένα στάδιο επιφανειακής αντίδρασης.

Ο παραβολικό νόμος της οξείδωσης για τον οποίο ο ρυθμός είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, έχει διαπιστωθεί ότι ακολουθείται όταν η διάχυση μέσα από το οξείδιο είναι η διεργασία που ορίζει τον ρυθμό οξείδωσης .

Ο λογαριθμικός νόμος της οξείδωσης αναφέρεται στον σχηματισμό λεπτών υμενίων του οξειδίου μεταξύ 20 και 40Å και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες μερικά συστήματα μπορεί να δείξουν σύνθετη κινητική της οξείδωσης δηλαδή πολύπλοκους και δύσκολα κατανοήσιμους μηχανισμούς.

Στη διεργασία της θερμικής οξειδωσης στις ασυνεχείς μεθόδους προσδιορισμού της κινητικής της αντίδρασης το δείγμα ζυγίζεται και μετρώνται οι διαστάσεις του, ενώ στη συνέχεια υποβάλλεται σε συνθήκες οξειδωσης υψηλής θερμοκρασίας για ορισμένο χρόνο, μετά το τέλος του οποίου αποσύρεται από τις οξειδωτικές συνθήκες και ξαναζυγίζεται. Στη συνέχεια, μπορεί να εκτιμηθεί ο βαθμός της οξειδωσης που πραγματοποιήθηκε και συνήθως στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται πολυάριθμα δείγματα που δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα.

Τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων που έχουν μελετηθεί αναπτύσσονται παραβολικά. Κατά την οξειδωση είναι δυνατό να αναπτυχθούν μηχανικές τάσεις λόγω της ανάπτυξης του οξειδίου, οι οποίες κυρίως οφείλονται στη διαφορά του όγκου του αναπτυσσόμενου οξειδίου σε σχέση με τον όγκο του μέταλλου, σε επιταξιακά φαινόμενα, στη μεταβολή της σύστασης του οξειδίου που σχηματίζεται, σε ατέλειες δομής και στη γεωμετρία του δοκιμίου.

Από τους λόγους που προαναφέρθηκαν ο πιο σημαντικός είναι η διαφορά ανάμεσα στον μοριακό όγκο του μετάλλου και του αναπτυσσόμενου οξειδίου ο οποίος εκφράζεται από την σχέση Pilling- Bedworth:

$$P.B. = M_{\text{οξειδίου}} \times \rho_{\text{μεταλλου}} / n \times M_{\text{μεταλλου}} \times \rho_{\text{οξειδίου}}$$

$$P.B. = V_{\text{οξειδίου}} / V_{\text{μεταλλου}}$$

Όπου  $M_{\text{οξειδίου}}$  : μοριακή μάζα οξειδίου

$\rho_{\text{μεταλλου}}$  : πυκνότητα μετάλλου

$n$  : αριθμός ατόμων του μετάλλου μέσα στο οξείδιο

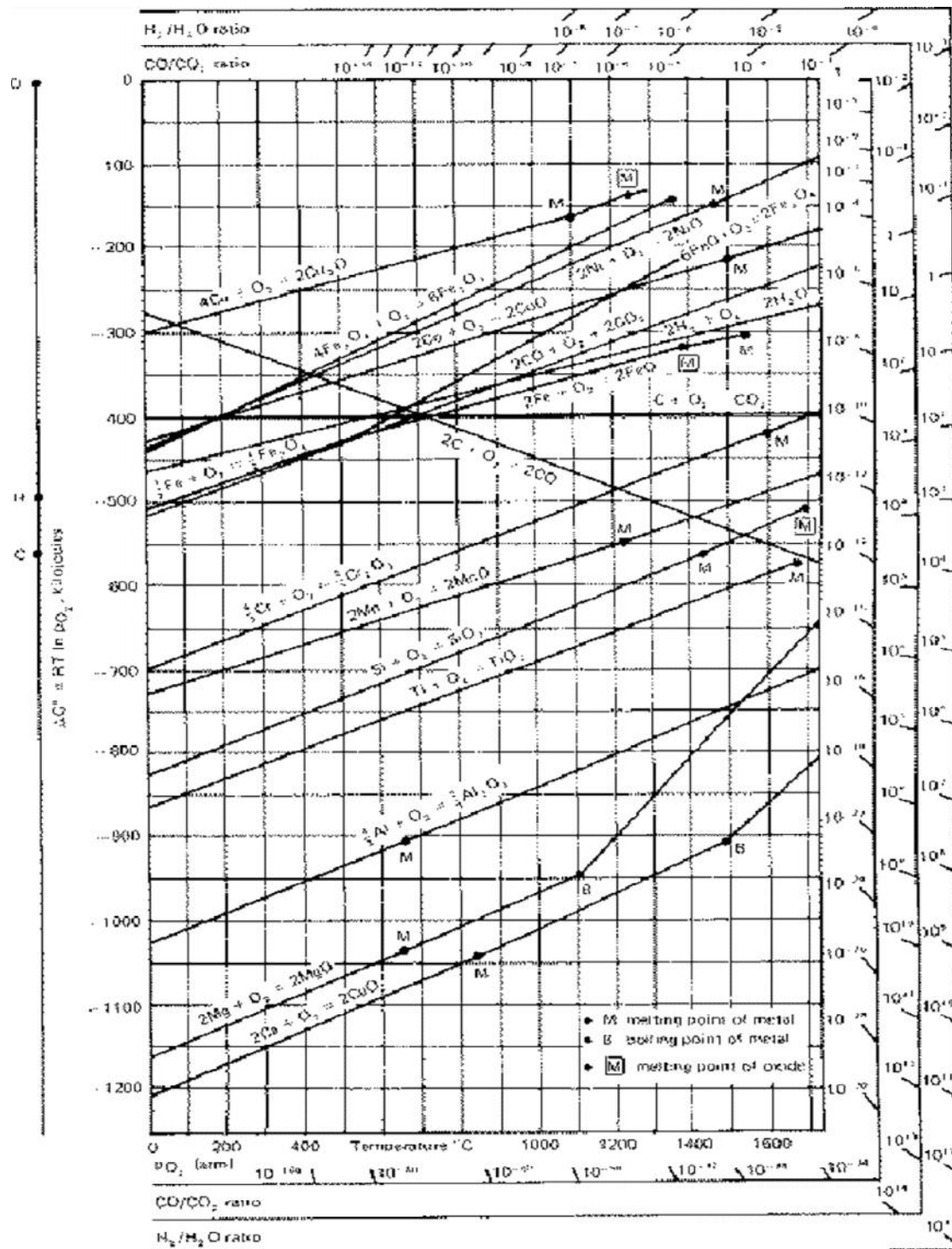
$M_{\text{μεταλλου}}$  : ατομική μάζα οξειδίου

$\rho_{\text{οξειδίου}}$  : πυκνότητα οξειδίου

Ο λόγος αυτός παίρνει διάφορες τιμές και είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το σχηματιζόμενο οξείδιο δημιουργεί εφελκυστικές τάσεις όταν ο λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας και θλιπτικές στην αντίθετη περίπτωση.

Για να κατανοήσουμε το μηχανισμό των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες πρέπει να προσδιορίσουμε εάν ένα συστατικό του κράματος μπορεί να αντιδράσει με κάποιο άλλο συστατικό που μας ενδιαφέρει. Με βάση τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs δίνεται από την σχέση :  $\Delta G' = H' - T \Delta S'$

Όπου  $H'$  είναι η ενθαλπία και  $S'$  η εντροπία του συστήματος. Στην περίπτωση που το  $\Delta G'$  είναι αρνητικό, τότε η αντίδραση συμβαίνει αυθόρμητα, αν είναι ίσο με το μηδέν υπάρχει ισορροπία, ενώ αν είναι θετικό η αντίδραση είναι θερμοδυναμικώς αδύνατη. Με βάση τις εξισώσεις της θερμοδυναμικής κατασκευάζονται τα θερμοδυναμικά διαγράμματα στα οποία φαίνονται οι ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των οξειδίων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα Ellingham

Τα οξειδία είναι ενώσεις σταθερές με μεγάλη θερμότητα σχηματισμού. Το διάγραμμα του Ellingham της εικόνας 4.1 αποτελεί την γραφική παράσταση της εξίσωσης του Gibbs- Helmholtz

$$\Delta G_T = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

Της οξείδωσης των μετάλλων προς τα οξειδία.

Μια αντίδραση χαρακτηρίζεται ως εφικτή εάν έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Σε οργανικά συστήματα οι αντιδράσεις δεν είναι κατά κανόνα αντιστρεπτές ενώ σε ανόργανα συστήματα συναντώνται συχνά αντιστρεπτές αντιδράσεις αφού η μεταφορά των ηλεκτρονίων χωρίς προηγούμενη καταστροφή των δεσμών είναι πολύ συχνή. Η πιο καλή μέθοδος περιγραφής των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι αυτή που χρησιμοποιεί και τα ηλεκτρόνια που ανταλλάσσονται δίνοντας πληροφορίες για τη στοιχειομετρία τους.

Η οξείδωση των κραμάτων είναι πολύπλοκη διεργασία και μπορεί να θεωρηθεί σαν το αποτέλεσμα της δράσης πολλών παραγόντων. Κάποιοι από αυτούς είναι ο πιθανός σχηματισμός τριμερών οξειδίων, οι διαφορετικές κινητικότητες των μεταλλικών ιόντων στις διάφορες φάσεις του οξειδίου, ο διαφορετικός βαθμός ανάμιξης των μετάλλων στο κράμα, το γεγονός ότι μπορεί να υπάρξει κάποιος βαθμός στερεής διαλυτότητας μεταξύ των οξειδίων, το γεγονός ότι η διάλυση του οξυγόνου στο κράμα μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την κατακρήμνιση οξειδίων ενός ή περισσότερων από τα κραματικά στοιχεία και επίσης το γεγονός ότι τα μέταλλα στο κράμα μπορούν να παρουσιάζουν διαφορετική έλξη προς το οξυγόνο, που οφείλεται στις διαφορετικές ενέργειες σχηματισμού των οξειδίων. Η θερμική οξείδωση των κραμάτων δενακολουθεί ένα βασικό νόμο και το εκάστοτε κράμα μελετάται ξεχωριστά. Στην περίπτωση αυτή ισχύουν οι κανόνες του Kröger, οι οποίοι συνδέουν το ηλεκτρικό φορτίο και την κρυσταλλική δομή του μετάλλου με τα point defects του κρυστάλλου .

Τα μητρικά στοιχεία όπως Au, Ag, Pt δεν σχηματίζουν σταθερά οξειδία κάτω από τις συνήθεις συνθήκες αντίθετα τα κραματικά στοιχεία όπως Ni, Cu, Fe, Co, Cr, Al, Ti, σχηματίζουν σταθερά οξειδία. Το οξυγόνο αρχίζει να διαλύεται



σιγά- σιγά στο κράμα όταν αρχίσει η διεργασία της οξειδωσης και σταδιακά σχηματίζεται το στρώμα του οξειδίου εκείνου του κραματικού στοιχείου που σχηματίζει σταθερό οξείδιο. Η διεργασία αυτή ελέγχεται από την διάχυση που πραγματοποιείται και οδηγεί σε παραβολικό ρυθμό για την κινητική της αντίδρασης.

Στην εσωτερική οξειδωση, το οξυγόνο διαχέεται στο εσωτερικό του κράματος και προκαλεί κατακρήμνιση οξειδίων των κραματικών στοιχείων, κάτω από την επιφάνεια. Γενικά το μέγεθος των σχηματισμένων οξειδίων εξαρτάται από τον ρυθμό πυρήνωσης και ανάπτυξης των οξειδίων. Η διαδικασία της εσωτερικής οξειδωσης συμβαίνει με τον εξής τρόπο. Το οξείδιο αρχικά διαλύεται στο μέταλλο βάσης (στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος ή την διεπιφάνεια κράματος- οξειδίου) και διαχέεται προς το εσωτερικό, διαμέσου του μητρικού μετάλλου που περιλαμβάνει τα κατακρημνισμένα οξείδια.

Εάν τα κραματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία όπως το Cr, Al, Si είναι πολύ πιθανό να περάσουμε στην εξωτερική οξειδωση, κατά την οποία σχηματίζεται ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίου που αναπτύσσεται με βραδύ ρυθμό. Ο σχηματισμός αυτού του οξειδίου προστατεύει το μητρικό μέταλλο από την οξειδωση και η διαδικασία αυτή ονομάζεται κάποιες φορές επιλεκτική οξειδωση.

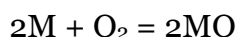
Η άλλη περίπτωση που περιγράφει τη συμπεριφορά των πιο γνωστών και ευρέως χρησιμοποιούμενων συστημάτων, είναι να έχουμε μέταλλα βάσης και κραματικά στοιχεία που ανήκουν στην ίδια οικογένεια όπως τα συστήματα των κραμάτων Cu-Be, Ni-Cr, Fe-Si, Fe-Cu κ.τ.λ.

Ο σκοπός των πειραμάτων οξειδωσης πραγματοποιείται για την μελέτη της χημικής κινητικής και του μηχανισμού οξειδωσης των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών έχει διάφορες παραμέτρους που μπορούν να διαφοροποιηθούν, όπως την θερμοκρασία, την πίεση κ.ά. Η απλούστερη πειραματική διαδικασία είναι να εκθέσεις ένα δοκίμιο με γνωστή μάζα και διαστάσεις σε ένα φούρνο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και μετέπειτα να το απομακρύνεις και να το αφήσεις να

κρυώσει. Κατόπιν μετράς την μάζα του για να δεις το μέγεθος της οξειδωσης που έχει πραγματοποιηθεί και την μορφολογία της με την βοήθεια των ακτίνων-X αλλά και με άλλες μεταλλογραφικές τεχνικές.

Παρόλο που η τεχνική είναι αρκετά απλή, ένα μειονέκτημα είναι το πότε ακριβώς αρχίζει η αντίδραση. Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχή της χημικής αντίδρασης είναι υπό αμφισβήτηση είτε λόγω του χρόνου που απαιτείται για την θέρμανση του δοκιμίου είτε λόγω της αναπόφευκτης δημιουργίας λεπτών στρωμάτων οξειδίων ακόμα και στις περιπτώσεις που τα πειράματα πραγματοποιούνται υπό κενό.

Στις έρευνες των τελευταίων ετών ενδιαφέρονται κυρίως για τον ρυθμό του φαινομένου της οξειδωσης και όχι τόσο για τον μηχανισμό. Ο ρυθμός της δημιουργίας ενός οξειδίου σε ένα μέταλλο δίνεται από την αντίδραση



Το εύρος αυτή της αντίδρασης μπορεί να μετρηθεί ως εξής:

1. το ποσό του μετάλλου που καταστράφηκε. Για να βρεθεί αυτό το ποσό πρακτικά μετράμε την απώλεια μάζας του υλικού ή το πάχος του μετάλλου πριν και μετά. Και στις δύο περιπτώσεις το μέταλλο πρέπει να απομακρυνθεί από τον φούρνο χωρίς να διακοπεί η διαδικασία της οξειδωσης.
2. το πόσο του οξυγόνου που καταναλώθηκε. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να παρατηρηθεί είτε η προσθήκη μάζας είτε το ποσό του οξυγόνου που τελικά χρησιμοποιήθηκε. Οι δύο περιπτώσεις αυτές βασίζονται στην συνεχή και αυτόματη καταγραφή των δεδομένων.
3. το ποσοστό του οξειδίου που σχηματίστηκε στην επιφάνεια. Αυτό μπορεί να καθοριστεί με την μέτρηση της μάζας του οξειδίου ή με την μέτρηση του πάχους του οξειδίου. Στην περίπτωση αυτή όπως και στην (1) το δείγμα πρέπει να καταστραφεί.

Από τις παραπάνω μεθόδους μόνο αυτές που σχετίζονται με μετρήσεις προσθήκης ή απώλειας μάζας και οξυγόνου μπορούν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στις άλλες περιπτώσεις χρειάζεται η καταστροφή του δείγματος κατά την διαδικασία της μέτρησης πράγμα που αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου, αφού για να μελετηθεί η κινητική της οξείδωσης θα χρειαστούν πάρα πολλά δείγματα.

Για την παρουσίαση της κινητικής της οξείδωσης, κάθε μία από της παραμέτρους που προαναφέρθηκαν μπορεί να μελετηθεί σε συνάρτηση με τον χρόνο πραγματοποίησης της πειραματικής διαδικασίας. Στις μέρες μας είναι γενικώς αποδεκτό να χρησιμοποιείται η μέτρηση της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων που εκτίθενται στην πειραματική διαδικασία της οξείδωσης.

Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η κινητική της οξείδωσης μπορεί να εμφανίσει μεικτές συμπεριφορές για συγκεκριμένες συνθήκες είτε πίεσης είτε θερμοκρασίας.

Πολλοί από τους παράγοντες που περιγράφηκαν για τα μέταλλα έχουν εφαρμογή και στα κράματα. Σε γενικότητα όμως οι μηχανισμοί που δημιουργούνται σε οξειδωμένα κράματα είναι αρκετά πιο πολύπλοκοι και οφείλονται στα εξής :

- Τα μέταλλα των κραμάτων έχουν διαφορετικές σχέσεις με το οξυγόνο λόγω των διαφορετικών ελεύθερων ενεργειών για την δημιουργία των οξειδίων.
- Οξειδία με τρία και περισσότερα άτομα μετάλλου μπορούν να παραχθούν.
- Τα ιόντα των μετάλλων έχουν διαφορετικές κινητικότητες στις φάσεις του οξειδίου.
- Τα διάφορα μέταλλα έχουν διαφορετικές διαχυτότητες στα κράματα.
- Η διάλυση του οξειδίου στο κράμα φέρνει ως αποτέλεσμα στην διεπιφάνεια την κατακρήμνιση των οξειδίων με ένα ή περισσότερα κραματικά στοιχεία.

Ο Ritchie και οι συνεργάτες του [1] μελέτησαν την επίδραση της εισδοχής του ιωδίου στην οξείδωση του ψευδαργύρου. Το αναπτυσσόμενο οξείδιο παρατηρήθηκε ότι αλλάζει τον ρυθμό της οξείδωσης στην θερμοκρασία των 375 °C. Αυτή η μεταβολή πιθανότατα σχετίζεται με την μεταβολή της κινητικής της οξείδωσης (μετατρέπεται από λογαριθμική σε παραβολική).

Ο Whitehead και οι συνεργάτες του [2] ερεύνησαν την οξείδωση του ψευδαργύρου με την προσθήκη του λιθίου και αλουμινίου. Οι ερευνητές αυτοί εντόπισαν ότι ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται στα πρώτα στάδια με την προσθήκη του λιθίου ενώ αντίθετα με την προσθήκη του αλουμινίου έχουμε μείωση του ρυθμού οξείδωσης. Ο ρυθμός της οξείδωσης μετά από αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα βρέθηκε να τείνει να γίνει μηδενικό. Μετά τις 90 ώρες, ο ψευδάργυρος μειώθηκε και το πρόσθετο στοιχείο έγινε τελείως ανομοιόμορφο πράγμα που οδήγησε στην μείωση του ρυθμού οξείδωσης.

Ο Stone και οι ερευνητές του [3] εξέτασαν την θερμική οξείδωση σε αέρα σε διμερή κράματα ψευδαργύρου χρησιμοποιώντας προσθήκες μετάλλων όπως το τιτάνιο και τον χαλκό. Σε υψηλές θερμοκρασίες (700° με 800°C) βρέθηκε η υψηλότερη τιμή σκληρότητας για τις ενδομεταλλικές ενώσεις  $Zn_8Cu_5$ ,  $Zn_3Ni$  και  $ZnCo$ . Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν μια αλλαγή του βάρους της τάξης του  $1mg/cm^2$  για κάθε 4 ώρες.

Ο Sano και οι συνεργάτες του [4] μελέτησαν την οξείδωση του επιψευδαργυρομένου χαλκού χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως XPS και STM. Οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι όταν το  $Zn/Cu(111)$  οξειδώνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 600-673K, το εξαγωνικό οξείδιο του ψευδαργύρου απομονώνεται με μοναδιαίο διάλυμα  $4.8 \text{ \AA}$  στην επιφάνεια του χαλκού  $Cu(111)$ .

## 4.2. Πειραματική Διαδικασία

κεφάλαιο σχετίζεται με την έρευνα της θερμικής οξειδωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε δύο διαφορετικές συνθήκες : για διάφορες θερμοκρασίες σε σταθερό χρόνο και για διαφορετικούς χρόνους σε σταθερή θερμοκρασία. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από χυτό κράμα έχοντας την ακόλουθη χημική σύσταση: 88.5%wt. Zn, 10%wt. Al, 1.5%wt. Cu. Οι διαστάσεις των δοκιμίων προς μελέτη ήσαν 10cm x 2cm και 2mm πάχος. Όλα τα δοκίμια λειάνθηκαν μηχανικά με χαρτιά λείανσης καρβιδίου του πυριτίου μέχρι η μέση τραχύτητά τους να κυμαίνεται στα 0.1μm. Η μικροσκληρότητα του κράματος Zn-10Al-1.5Cu βρέθηκε να είναι 96 HVN. Αποτατική ανόπτιση πραγματοποιήθηκε σε κλίβανο αδρανούς αερίου σε θερμοκρασία 200°C και για δύο ώρες. Τα πειράματα της θερμικής οξειδωσης πραγματοποιήθηκαν σε αέρα για τις θερμοκρασίες των 523, 553, 623, 653 και 693K και για 120 έως 600 ώρες.

Μετά τα πειράματα της θερμικής οξειδωσης χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Jeol 6100 που ήταν συνδεδεμένο με Μικροαναλυτή Στοιχείων (EDAX) για την διερεύνηση της οξειδωμένης επιφάνειας. Η διαδικασία αυτή κρίθηκε αναγκαία προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τους μηχανισμούς και την κινητική της οξειδωσης που έλαβε χώρα. Στην συνέχεια η χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων-X D5000 βοήθησε στον εντοπισμό των οξειδίων που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια του κράματος.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι τα πειράματα είχαν επαναληψιμότητα και τα πειραματικά δεδομένα που παρατίθενται ακολούθως αποτελούν τις μέσες τιμές 3 ανεξάρτητων πειραμάτων.

### 4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην εικόνα 4.2. παρουσιάζεται η αύξηση βάρους ανά μονάδα επιφάνειας σε συνάρτηση του χρόνου οξείδωσης για τα δοκίμια που έχουν υποστεί θερμική οξείδωσης στη θερμοκρασία των 523, 553, 573 και 623K. Η εικόνα 4.3 για την θερμοκρασία των 653 και 693K σε συνάρτηση του χρόνου. Στην εικόνα 4.2 μπορεί να λεχθεί ότι η κινητική της οξείδωσης ακολουθεί τον λογαριθμικό νόμο

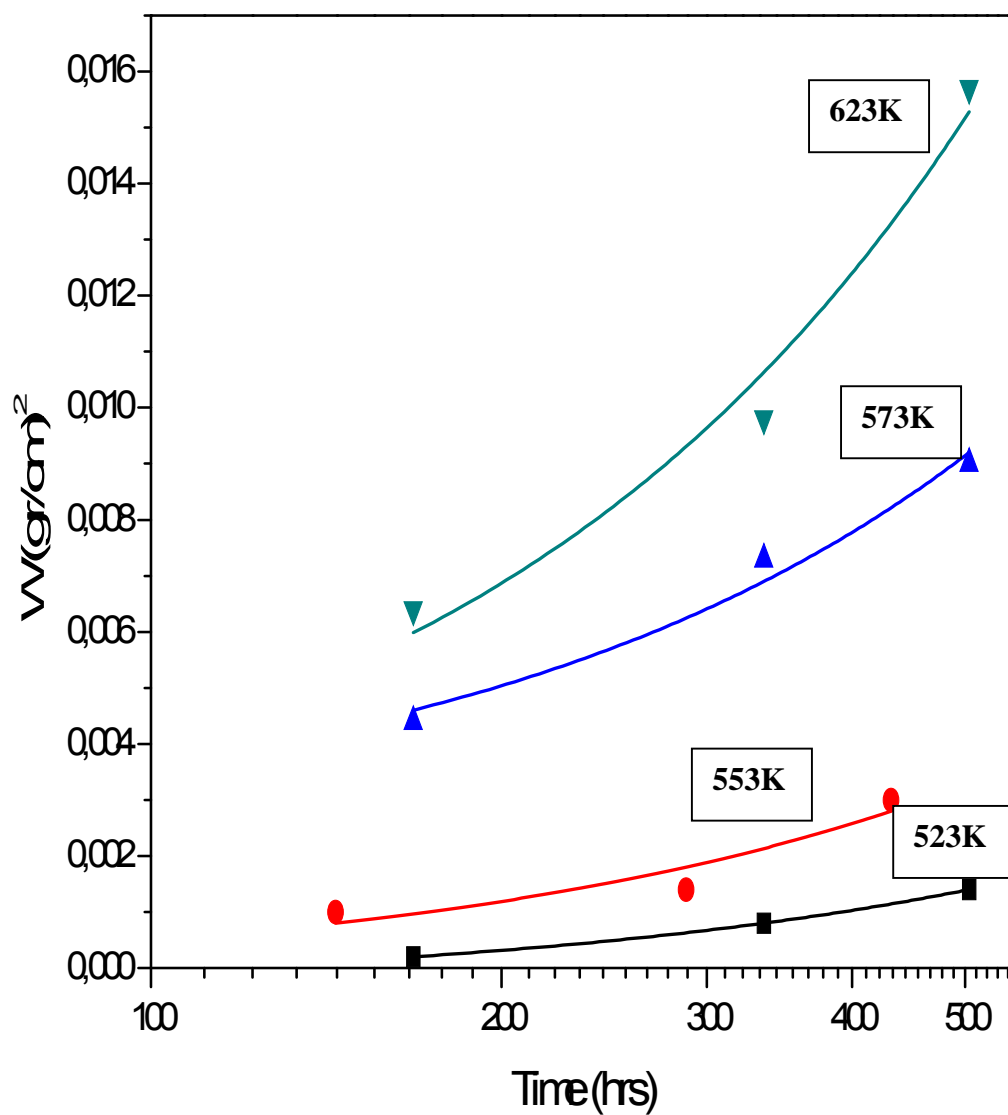
$$x = k_1 \log (at + 1) \quad (1)$$

όπου :  $x$  = πάχος οξειδίου ,

$t$  = χρόνος οξείδωσης

$k_1, \alpha$  = σταθερές για 523, 553, 573 έως 623K.

Η εικόνα 4.3 δίνει την αύξηση της μάζας του κράματος σε συνάρτηση με το χρόνο και τις διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Εικόνα 4.2 :** Μεταβολή της μάζας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε συνάρτηση με τον χρόνο για τη θερμοκρασία των 523, 553, 573 έως 623K.

Στην εικόνα 4.3 αντίθετα, για τη θερμοκρασία των 653 και 693K ο μηχανισμός της κινητικής της οξειδωσης ακολουθεί τον παραβολικό νόμο. [1,5,6,7]

$$x^2 = k_p t \quad (2),$$

όπου:  $x$  = βάρος οξειδίου,

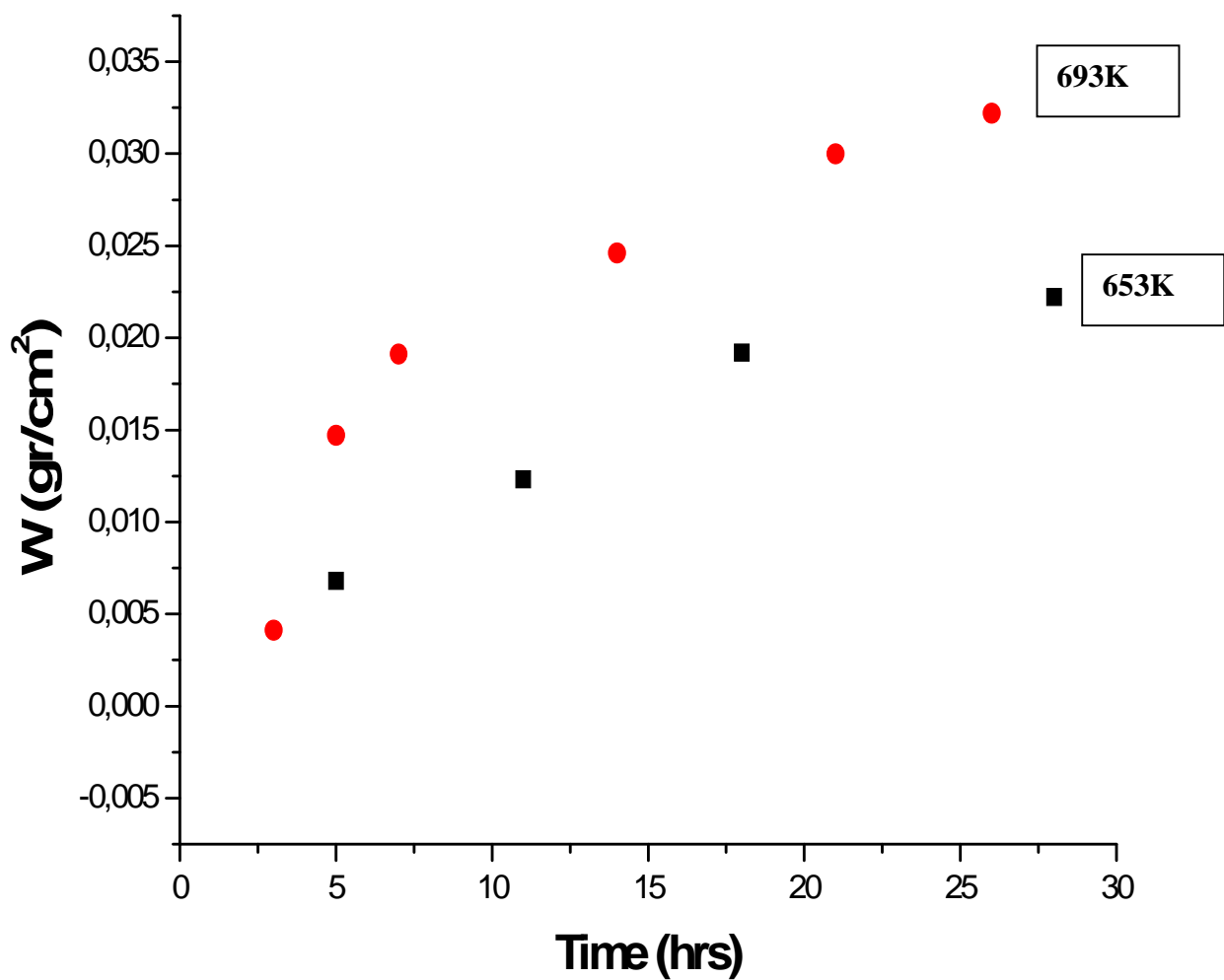
$k_p$  = παραβολική σταθερά

$t$  = χρόνος οξειδωσης

Η μεταβολή της κινητικής της θερμοκρασίας οξειδωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu, από λογαριθμική σε παραβολική για θερμοκρασία άνω των 623K μπορεί να αποδοθεί στους ακόλουθους λόγους:

1. Πιθανόν το πιο δύσκολο στάδιο (rate determine step) οξειδωσης, αλλάζει.
2. Η ύπαρξη και ανάπτυξη φορτίων χώρου (Space charge ) στο αναπτυσσόμενο οξείδιο μπορεί να συμβάλλει στην ανωτέρω αλλαγή.
3. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αναπτύσσονται υπολειπόμενες τάσεις υψηλής τιμής στο οξείδιο, οι οποίες πιθανόν οδηγούν στην ανάπτυξη ρωγμών και στη παραπάνω αλλαγή.





**Εικόνα 4.3:** Μεταβολή της μάζας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις θερμοκρασίες των 653 και 693 K.

Ο ρυθμός της σταθεράς  $k_1$  για τον λογαριθμικό νόμο οξείδωσης σε χρονικό διάστημα 600 ωρών φάνηκε να αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας (εικόνα 4.4). Το ίδιο αποτέλεσμα παρουσίασαν και των άλλων τριών χρόνων με παρεμφερή κλίση. Από την εικόνα 4.4 εξάγεται η εξίσωση του Arrhenius

$$K_1 = A e^{-Q/RT} \quad (3)$$

Όπου  $K_1$  = ο ρυθμός οξείδωσης

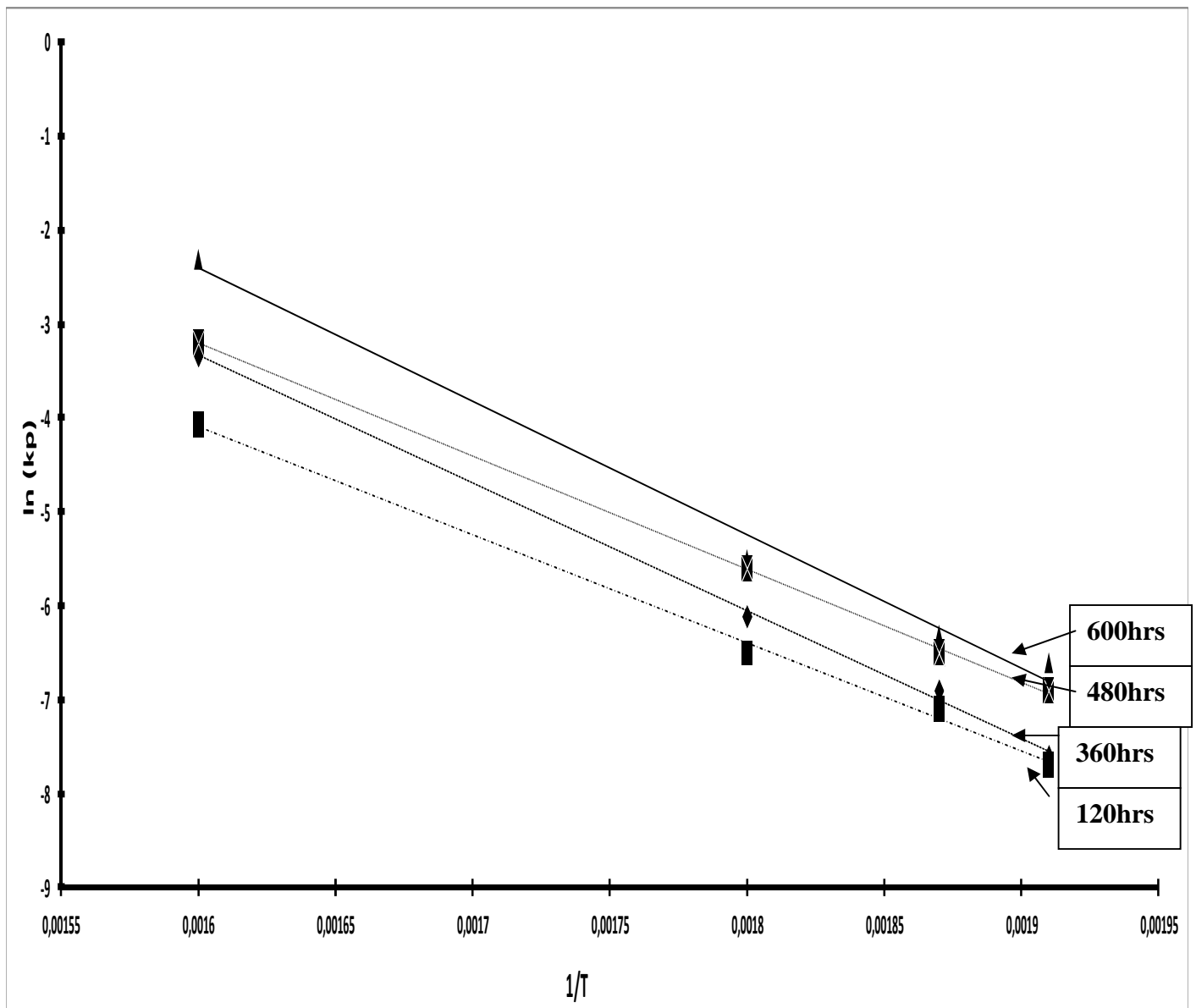
$Q$  = ενέργεια ενεργοποίησης

$R$  = σταθερά των αερίων 8.314Joule/molK

$T$  = θερμοκρασία

$A$  = σταθερά

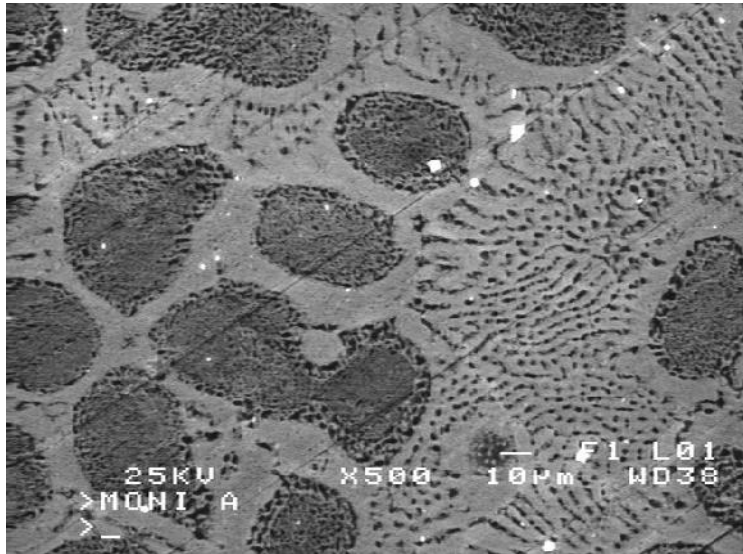
Από την εικόνα 4.4. υπολογίζεται η κλίση της ευθείας η οποία είναι ίση με τον όρο  $-Q/RT$  της εξίσωσης του Arrhenius (3). Η ενεργεία ενεργοποίησης του κράματος ψευδαργύρου για την λογαριθμική οξείδωση υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 0.95 eV για τον χρόνο των 600 ωρών. Για τον χρόνο των 480 ωρών η ενεργεία ενεργοποίησης υπολογίστηκε 0.9 eV και για τον χρόνο των 360 ωρών είναι 0.85 eV και τέλος για τον χρόνο των 120 ωρών είναι 0.82 eV.



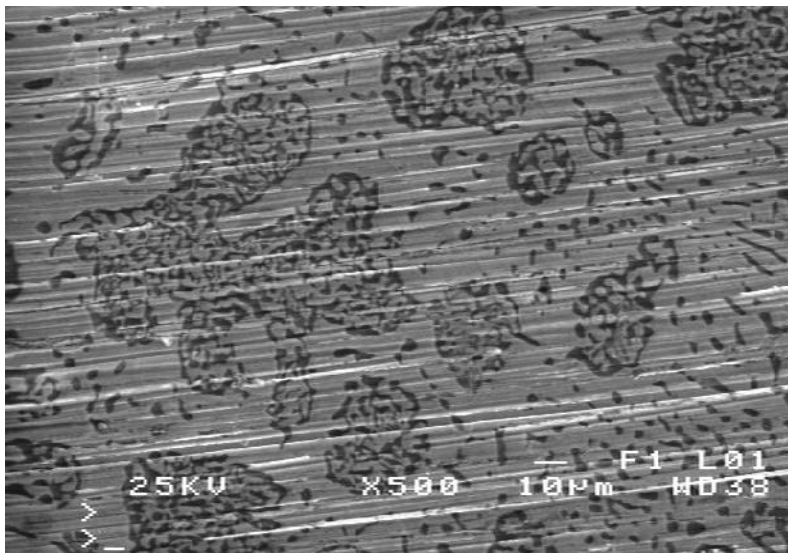
**Εικόνα 4.4:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση του λογαριθμικού ρυθμού της σταθεράς οξειδωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu.

Η επιφανειακή μορφολογία του κράματος ψευδαργύρου, το οποίο οξειδώθηκε στους 523, 553, 623, 653 και 693K και για μέγιστο χρόνο παραμονής στον κλίβανο τις 600 ώρες, δίνεται στις εικόνες 4.5 έως και 4.9. Από τις εικόνες αυτές μπορεί να παρατηρηθεί ότι για σταθερό χρόνο οξειδωσης, ο ρυθμός οξειδωσης της επιφάνειας του κράματος είναι ανάλογος της αύξησης της θερμοκρασίας. Στις εικόνες 4.7 και 4.8 φαίνεται η ανάπτυξη του οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO. Στην εικόνα 4.9 μπορεί να παρατηρηθεί ότι στην επιφάνεια του κράματος εμφανίζεται καθαρά η ύπαρξη

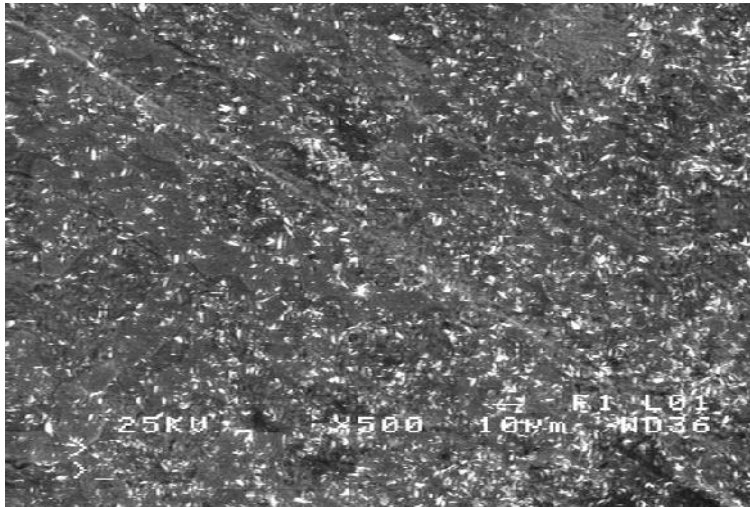
μικρορωγμών. Από τις εικόνες 4.7 και 48 μπορεί να λεχθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης των δειγμάτων, για σταθερό χρόνο των 600 ωρών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μικρορωγμών στην επιφάνεια του κράματος του οξειδίου. Η αύξηση της εμφάνισης των μικρορωγμών σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης μπορεί να σχετίζεται με την ανάπτυξη των θερμομηχανικών τάσεων στην επιφάνεια του οξειδίου, η οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες από το όριο διαρροής.



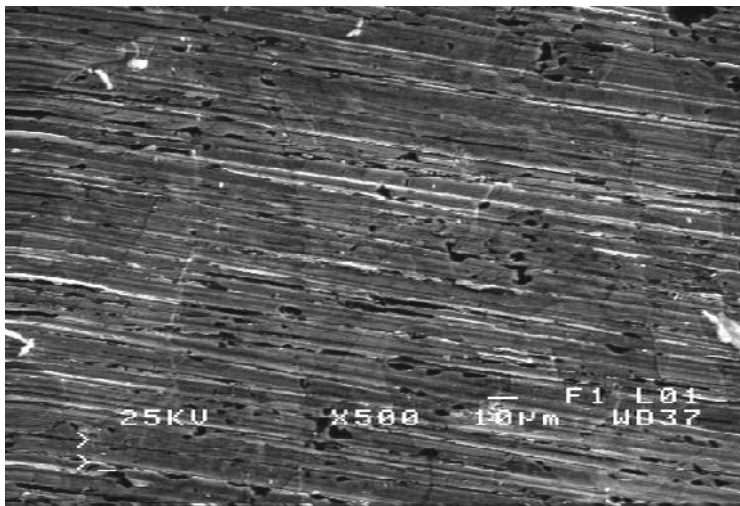
**Εικόνα 4.5:** Μορφολογία οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 523K για 600 ώρες.



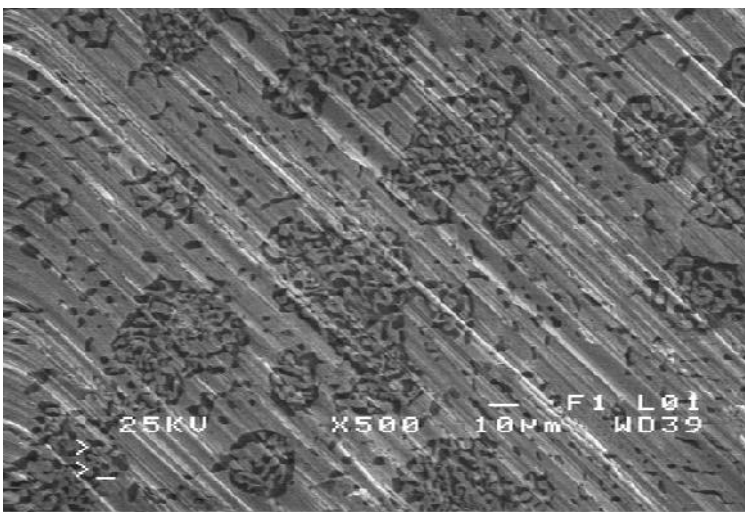
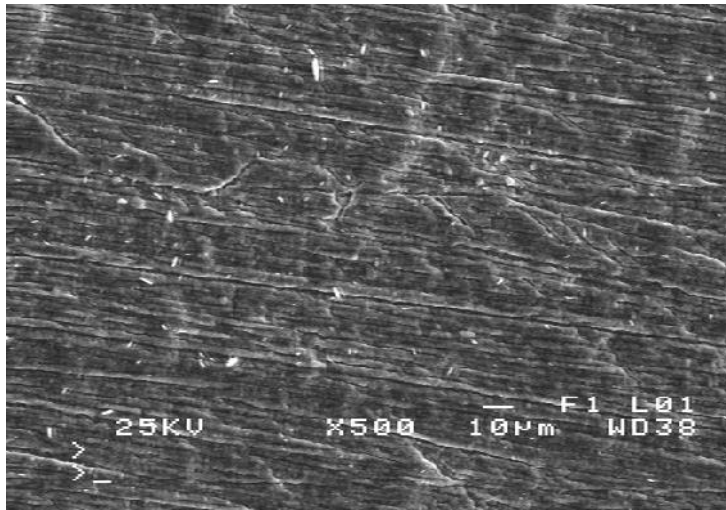
**Εικόνα 4.6:** Μορφολογία οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 553K για 600 ώρες.



**Εικόνα 4.7:** Μορφολογία οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 623K για 600 ώρες.



**Εικόνα 4.8:** Μορφολογία οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 653K για 600 ώρες.

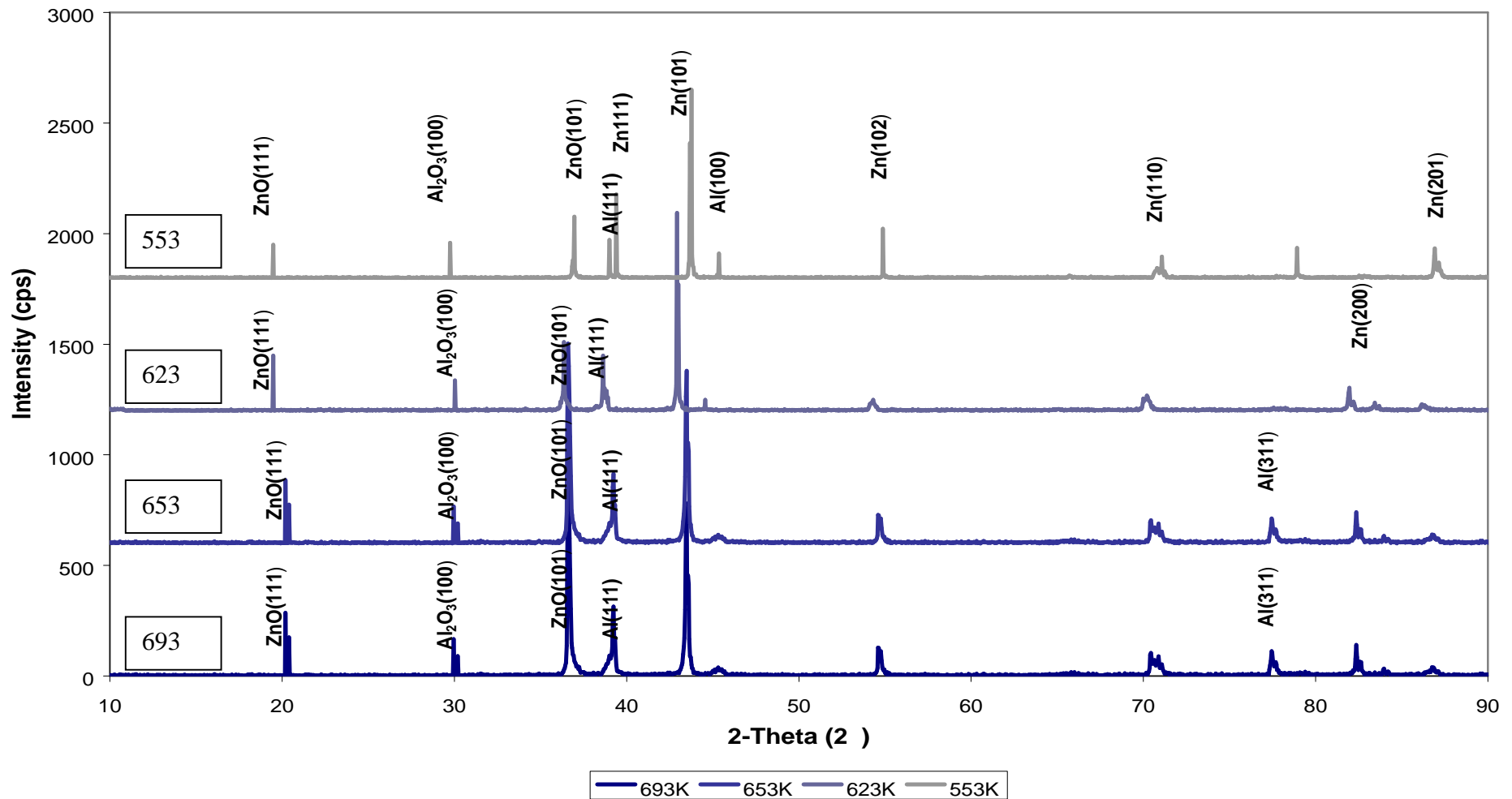


**Εικόνα 4.9:** Μορφολογία οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu (α) στους 693K για 600 ώρες και (β) στους 523K για 600 ώρες .

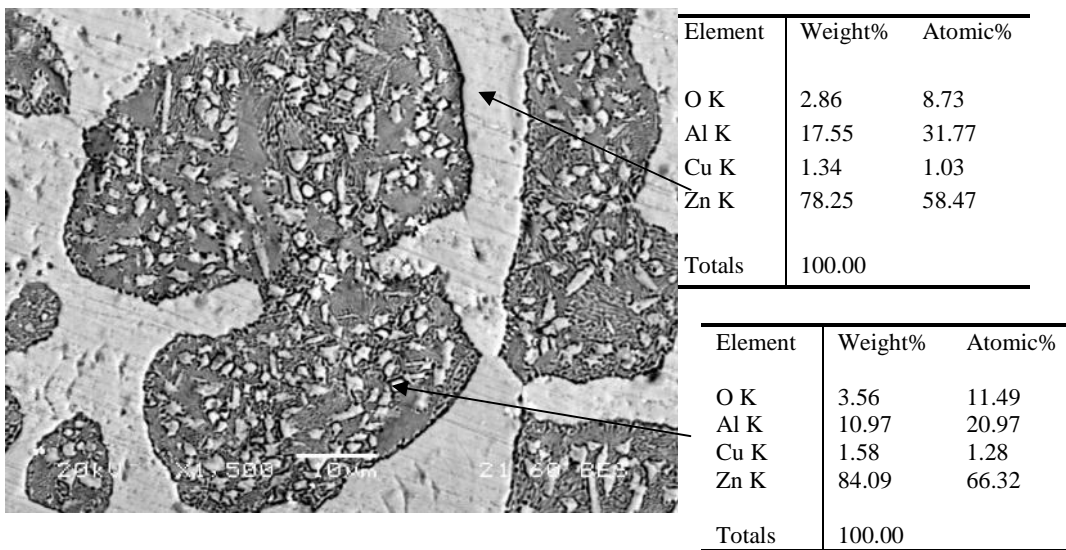
Για χαμηλότερες θερμοκρασίες οξείδωσης των 523K και 553K μπορεί να λεχθεί ότι επιφανειακά δεν εμφανίζεται έντονος ο σχηματισμός του οξειδίου (εικόνα 4.9 (β)). Ο τρόπος ανάπτυξης του οξειδίου γίνεται αρχικά με την δημιουργία του ZnO και κατόπιν δημιουργείται το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Τα ακτινοδιαγράμματα της εικόνας 4.10 αναφέρονται στα οξειδωμένα δείγματα των θερμοκρασιών 523, 553, 623, 653 και 693K για χρόνο παραμονής τον κλίβανο 600 ωρών. Στην επιφάνεια του οξειδωμένου δοκιμίου σε όλες τις θερμοκρασίες οξείδωσης αποτελείται πιθανότατα από τις φάσεις των οξειδίων ZnO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η ανίχνευση των οξειδίων αυτών έγινε με την χρήση ακτίνων-X και το ακτινοδιάγραμμα παρουσιάζεται ακολούθως. Εκτός των οξειδίων που αναφέρθησαν παραπάνω εντοπίστηκαν επιπρόσθετα και το στερεό διάλυμα του ψευδαργύρου καθώς και το στερεό διάλυμα. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι οι κορυφές των οξειδίων παρουσιάζονται με μεγαλύτερη ένταση για τις συνθήκες των υψηλών θερμοκρασιών οξείδωσης σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες.



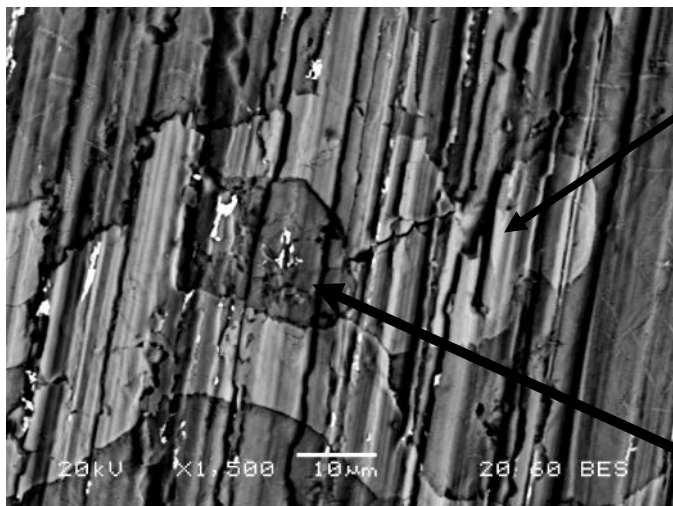


**Εικόνα 4.10 :** Ακτινοδιάγραμμα Οξειδωμένης επιφάνειας του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε θερμοκρασίες 553K, 623K, 653K και 693K σε χρόνο 600 ωρών.



**Εικόνα 4.11:** Οξειδωμένη επιφάνεια του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 623K για χρόνο 600 ωρών και EDAX ανάλυση της επιφάνειας.

Στην εικόνα 4.11 εμφανίζεται η δομή της οξειδωμένης επιφάνειας σε θερμοκρασία 653K και για χρόνο παραμονής σε κλίβανο 600 ωρών. Χρησιμοποιώντας τον μικροαναλυτή στοιχείων EDAX έγινε ανάλυση όλης της επιφάνειας της εικόνας 4.11 αλλά και τοπική ανάλυση στα λευκά σχηματισμένα σωματίδια. Τα λευκά αυτά σωματίδια έδειξαν ότι πιθανότατα να είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου, η επιμήκεις λευκές γραμμές μπορεί να είναι το ευκτικοειδές που βρίσκεται στο εσωτερικό του κόκκου και τριγύρω από το οξείδιο του ψευδαργύρου πιθανότατα να είναι το οξείδιο του αλουμινίου και τα μαύρα στίγματα είναι ο χαλκός.



**Εικόνα 4.12:** Οξειδωμένη επιφάνεια του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 653K για χρόνο 600 ωρών και EDAX ανάλυση στους κόκκους του οξειδωμένου κράματος.

Element	Weight%	Atomic%
O K	3.80	13.27
Al K	3.68	7.63
Cu K	2.36	2.08
Zn K	90.15	77.03
Totals	100.00	

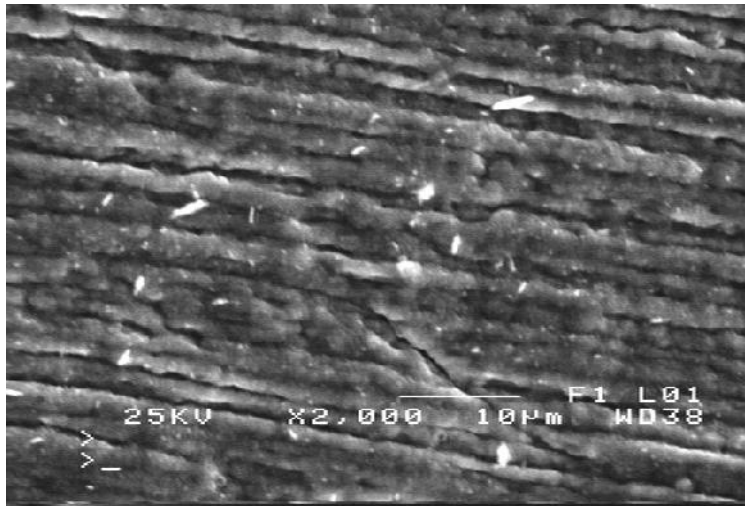
ZnO

Element	Weight%	Atomic%
O K	3.40	9.60
Al K	24.11	40.33
Cu K	1.14	0.81
Zn K	71.34	49.25
Totals	100.00	

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στην εικόνα 4.12 εμφανίζεται η οξειδωμένη επιφάνεια του δοκιμίου στην θερμοκρασία των 653K για χρόνο 600 ωρών. Κάνοντας τοπική ανάλυση με την χρήση του μικροαναλύτη στοιχείων EDAX στην σκούρα περιοχή εμφανίστηκε αυξημένο το ποσοστό του αλουμινίου στο 25%κ.β. Αντίστοιχα, στην ανοιχτόχρωμη γκριζα περιοχή το ποσοστό του ψευδαργύρου άγγιζε το 90%κ.β και το υπό λοιπο ποσοστό καλυπτόταν από τα στοιχεία του οξυγόνου και του αλουμινίου.

Στην τελευταία εικόνα 4.12 καθώς και στις αναλύσεις EDAX που προήλθαν από αυτή προκύπτει ότι το σκούρο χρώμα είναι το οξείδιο του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και το ανοιχτόχρωμο είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

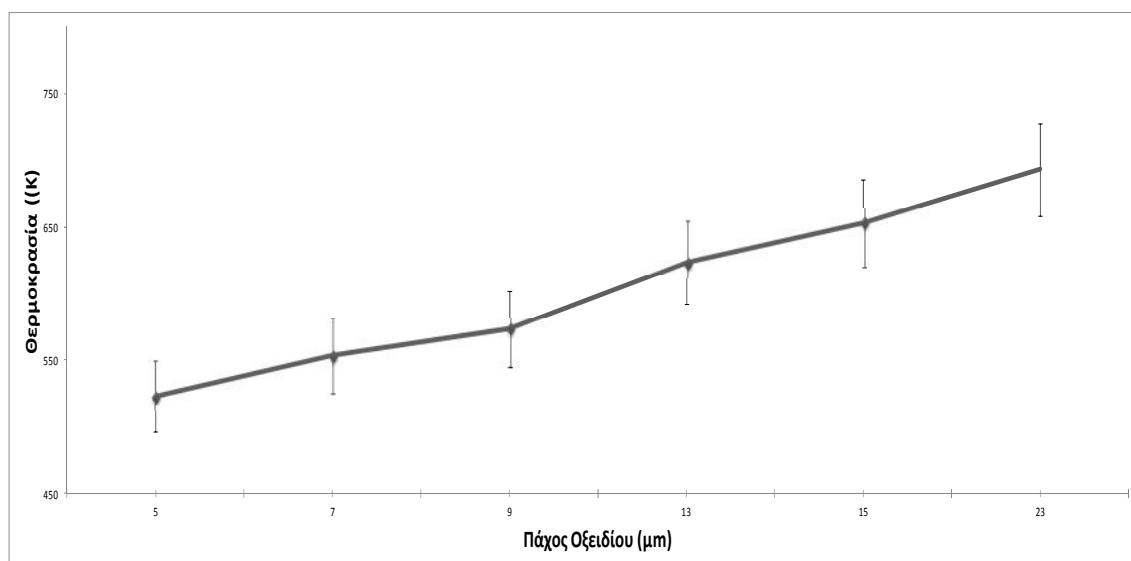


Element	Weight%	Atomic%
Zn K	80.34	50.00
O	19.66	50.00
Totals	100.00	

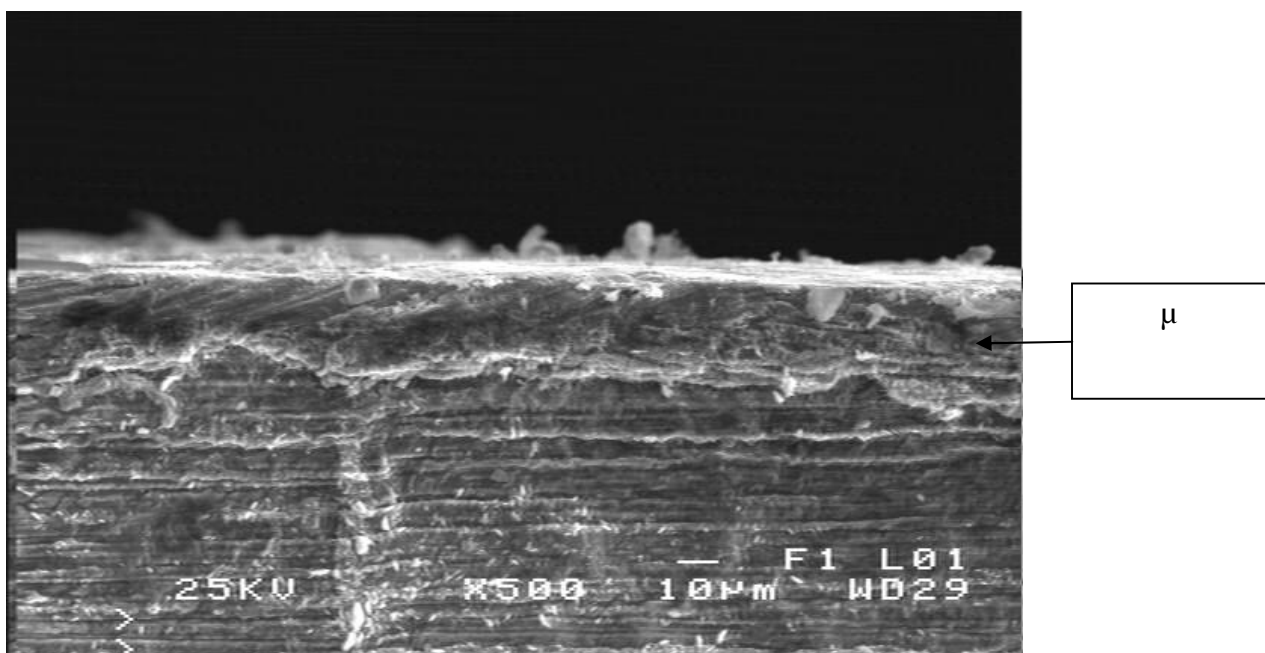
**Εικόνα 4.13:** Οξειδωμένη επιφάνεια του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στους 693K για χρόνο 600 ωρών και EDAX ανάλυση στους κόκκους του οξειδωμένου κράματος .

Στην εικόνα 4.13 παρουσιάζεται η οξειδωμένη επιφάνεια σε θερμοκρασία 693K για χρόνο 600 ωρών. Είναι εμφανές ότι η επιφάνεια του δοκιμίου έχει καλυφθεί από ένα στρώμα οξειδίου. Συγκριτικά με τις προηγούμενες εικόνες για μικρότερες θερμοκρασίες, εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στην επιφάνεια του δοκιμίου και υπάρχει σταδιακή ανάπτυξη του στρώματος οξειδίου ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του κλιβάνου.

Με την βοήθεια του Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μετρήθηκε το πάχος του οξειδίου που σχηματίστηκε στην επιφάνεια σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας για σταθερό χρόνο 600 ωρών.



**Εικόνα 4,14:** Διάγραμμα πάχους οξειδίου συνάρτηση της θερμοκρασίας οξείδωσης για σταθερό χρόνο 600 ωρών.



**Εικόνα 4.15 :** Κάθετη τομή του οξειδωμένου του κράματος Zn-10Al-1.5Cu στην θερμοκρασία των 693K για 600 ώρες.

Στην εικόνα 4.15 εμφανίζεται η κάθετη τομή της οξειδωμένης επιφάνειας για θερμοκρασία 693K και χρόνο 600 ώρες. Το πάχος του οξειδίου είναι περίπου 20μm και εκτείνεται σχεδόν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου.

#### 4.4. Συμπεράσματα

Η θερμική οξείδωση του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε θερμοκρασίες 523, 553, 623, 653 και 693K για χρονικό διάστημα παραμονής σε κλίβανο από 120 έως 600 ώρες ερευνήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα παρακάτω συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν :

1. Η κινητική της οξείδωσης αλλάζει για θερμοκρασία πάνω των 623K από τον λογαριθμικό στον παραβολικό νόμο. Για τις θερμοκρασίες που υπακούουν τον λογαριθμικό νόμο, η κινητική της οξείδωσης μπορεί να περιγραφτεί από την εξίσωση του Arrhenius.
2. Η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής οξείδωσης του κράματος βρέθηκε να είναι 0.9 eV κατά μέσο όρο. Η τιμή αυτή υπολογίστηκε με βάση το λογαριθμικό νόμο.
3. Για σταθερή τιμή χρόνου παραμονής σε κλίβανο, η αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης οδήγησε σε αύξηση του βάρους του δοκιμίου. Αντιθέτως, για σταθερή θερμοκρασία οξείδωσης, η αύξηση παραμονής του δοκιμίου στον κλίβανο οδηγεί σε ταυτόχρονη αύξηση του βάρους του δοκιμίου.
4. Το ακτινοδιάγραμμα των ακτίνων-X για το οξειδωμένο δοκίμιο σε διάφορες συνθήκες παρουσίασε ότι στην επιφάνεια του οξειδωμένου δοκιμίου υπάρχουν τα οξείδια του ψευδαργύρου (ZnO) και του αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ).
5. Η αλλαγή της συμπεριφοράς στην οξείδωση του κράματος ψευδαργύρου οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι, σε θερμοκρασία κάτω των 673K γίνεται προσρόφηση μεμονωμένα-φορτισμένου ιόντος οξυγόνου ( $O^-$ ) στην επιφάνεια. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 673K τότε αντικαθίσταται με διπλά-φορτισμένο ιόν οξυγόνου ( $O^{2-}$ ).

#### 4.5. Αναφορές

- [1]. I.M. Ritchie and R.K. Tandon, Surf. Sci., 22 (1970)199
- [2]. M.E. Whitehead, P.S. Dobson, R.E. Smallman, Acta Metal., 23 (1975) 911
- [3]. D.D. Sarma, M.S. Hegde, CN.R. Rao, Chem. Phys. Lett., 73 (1980) 443
- [4]. A. Umar, S.H. Kim, Y.H. Im, Y.B. Hahn, Superlat. Microstr., 39 (2006) 238
- [5]. M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, Surf. Sci., 514 (2002) 261
- [6]. J.R. Anderson and I.M. Ritchie, Proc. Roy. Soc.112 (1066) 371
- [7]. C.D.S.Tuck, M.E. Whithead, R.E. Smallman, Corr. Sci. 21 (1981) 333
- [8]. Vincent O. Nwoko, H.H. Urlig, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 1181
- [9]. A.J. Brock, G.R. Irani, M.J. Pryor, Oxid. Met., 15 (1981) 1/2
- [10]. B. Chattopadhyay, Thin Solid Films, 16 (1973) 117-124.
- [11]. G.E. Hammer, R.M. Shemanski, J. Vac. Sci. Technol. A
- [12]. Herbert. H Uhlig, Acta Metal., 4 (1956) 541.