



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Aleksander Jan Albrecht

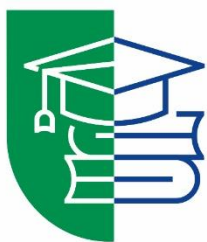
**Badanie przemian fazowych nanokrystalicznych azotków
żelaza o określonej wielkości kryształitów**

***Study of phase transformations in nanocrystalline iron nitrides
with specific size of crystallites***

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

Szczecin, 2024



Szkoła Doktorska

Spis treści

Spis treści	3
Streszczenie i słowa kluczowe	7
Wstęp	9
Spis symboli i pojęć	11
Część literaturowa	15
1. <i>Azotki żelaza</i>	15
1.1. Właściwości i zastosowania nanokrystalicznych azotków żelaza	15
1.2. Układ żelazo-azot	16
1.3. Otrzymywanie azotków żelaza	20
1.4. Grubokrystaliczne a nanokrystaliczne azotki żelaza	22
1.4.1. Wpływ wielkości kryształitów na szybkość procesów azotowania i desorpcji azotu cząsteczkowego z powierzchni	22
1.4.2. Wpływ wielkości kryształitów na dyfuzję w ciele stałym	23
1.4.3. Wpływ wielkości kryształitów na termodynamikę procesu azotowania	23
2. <i>Podstawy metod badawczych</i>	29
2.1. Dyfraktometria rentgenowska	29
2.2. Mikroskopia elektronowa	31
2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroanaliza i dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych	32
2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	33
2.5. Termograwimetria	33
3. <i>Metody wyznaczania wielkości kryształitów, cząstek i porów</i>	35
3.1. Dyfraktometria rentgenowska	35
3.1.1. Metoda Scherrera	37
3.1.2. Metody pochodne do metody Scherrera	37
3.1.2.1. Metody uproszczone	37
3.1.2.2. Metoda LPA	38
3.1.2.3. Zaawansowane metody odjęcia poprawki aparaturowej	38
3.1.2.4. Metoda Williamsona-Halla	38
3.1.2.5. Metoda Rietvela i równanie Cagliotiego	39

3.1.2.6. Wyznaczanie rozkładu wielkości krystalitów na podstawie równania Scherrera.....	39
3.1.3. Metoda Warrena-Averbacha.....	40
3.2. Mikroskopia i dyfrakcja elektronowa.....	40
3.3. Inne.....	41
Cel pracy i hipotezy badawcze.....	43
Część eksperymentalna.....	45
4. <i>Metodyka badań</i>	45
5. <i>Metody badawcze</i>	47
5.1. Dyfraktometria rentgenowska	47
5.2. Mikroskopia elektronowa	52
5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	52
5.2.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	54
5.3. Termograwimetria	54
5.4. Atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym	55
5.5. Analiza elementarna	56
Wyniki i dyskusja	57
6. <i>Charakterystyka badanych materiałów</i>	57
6.1. Charakterystyka materiału Fe20	57
6.1.1. Analiza strukturalna.....	57
6.1.2. Analiza morfologii.....	59
6.2. Charakterystyka materiału Fe50	61
6.2.1. Analiza strukturalna.....	61
6.2.2. Analiza morfologii.....	62
6.3. Charakterystyka materiału Fe100	65
6.3.1. Analiza strukturalna.....	65
6.3.2. Analiza morfologii.....	66
6.4. Zestawienie wyników dodatkowych analiz.....	68
6.5. Przygotowanie mieszanin materiałów Fe20, Fe50 i Fe100.....	69
7. <i>Wpływ temperatury na przebieg procesów azotowania i odazotowania w zmiennej atmosferze azotującej na przykładzie materiału Fe20</i>	71
7.1. Analiza termograwimetryczna	71
7.2. Analiza zmian strukturalnych	74
7.3. Omówienie przemian fazowych w zależności od temperatury procesu na podstawie obserwacji w stanach quasi-stacjonarnych.....	81
7.3.1. Przemiana $\alpha \rightarrow \gamma'$ w materiale Fe20 w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C	81
7.3.2. Przemiana $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w materiale Fe20 w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C	87

7.3.3. Odazotowanie materiału Fe ₂₀ w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C.....	91
7.4. Podsumowanie obserwacji dotyczących przemian fazowych w zależności od temperatury.....	94
8. <i>Wpływ wielkości kryształitów na przebieg procesów w zmiennej atmosferze azotującej</i>	96
8.1. Badania materiału Fe ₅₀	96
8.1.1. Analiza termograwimetryczna	96
8.1.2. Analiza zmian strukturalnych.....	98
8.2. Badania materiału Fe ₁₀₀	101
8.2.1. Analiza termograwimetryczna	101
8.2.2. Analiza zmian strukturalnych.....	102
8.3. Badania mieszaniny Fe _{20/50}	104
8.3.1. Analiza termograwimetryczna	104
8.3.2. Analiza zmian strukturalnych.....	106
8.4. Badania mieszaniny Fe _{20/100}	109
8.4.1. Analiza termograwimetryczna	109
8.4.2. Analiza zmian strukturalnych.....	110
8.5. Badania pomocnicze.....	114
8.5.1. Badania zawartości azotu, tlenu i wodoru.....	114
8.5.2. Analiza morfologii i mikrostruktury	114
8.6. Zależność zachodzenia przemian fazowych od wielkości kryształitów na podstawie obserwacji w stanach quasi-stacjonarnych	116
8.6.1. Przemiana $\alpha \rightarrow \gamma'$ w materiałach o różnej średniej wielkości kryształitów ..	117
8.6.2. Przemiana $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w materiałach o różnej średniej wielkości kryształitów ...	125
8.6.3. Odazotowanie materiałów o różnej średniej wielkości kryształitów	132
8.6.4. Podsumowanie obserwacji dotyczących przemian fazowych w zależności od wielkości kryształitów	141
9. <i>Podsumowanie</i>	143
9.1. Mechanizm reakcji azotowania i odazotowania	143
9.2. Omówienie zaproponowanego modelu.....	145
Wnioski końcowe	153
Załączniki	155
10. <i>Algorytmy skryptów do analizy danych dyfrakcyjnych</i>	155
11. <i>Dane eksperymentalne podchodzące z analizy termograwimetrycznej procesów azotowania i odazotowania w atmosferach od zmiennym potencjale azotowym</i>	159
Spis ilustracji	165
Bibliografia	171
Podziękowania	187

Streszczenie i słowa kluczowe

Azotowanie żelaza i stali od ponad stu lat stosowane jest do polepszania właściwości materiałów narażonych na ekstremalne warunki. Obecnie, w związku z ich wyjątkowymi właściwościami, poszukuje się zastosowania nanomateriałów z układu żelazo-azot w rekultywacji gleb, oczyszczaniu wód, katalizie i szeroko pojętej elektronice.

Pierwszą część rozprawy stanowi wprowadzenie do tematyki dotyczącej układu Fe-N, w szczególności o ograniczonych wymiarach charakterystycznych, omówienie podstaw stosowanych metod badawczych i opisanie metod służących do określania rozmiarów charakterystycznych materiałów.

W literaturze przedmiotu wskazano, że zmiana wymiarów charakterystycznych materiału azotowanego wpływa znacząco na warunki procesu mającego na celu otrzymanie konkretnej fazy krystalicznej. Mimo wieloletnich badań, informacje na temat różnic w mechanizmie azotowania pomiędzy materiałami litymi, a nanokrystalicznymi, nie są kompletne.

W drugiej części rozprawy skupiono się na omówieniu metodyki badawczej. W prezentowanej rozprawie zastosowano metody *in situ*, takie jak proszkowa dyfraktometria rentgenowska i termograwimetria, uzupełnione obrazowaniem za pomocą mikroskopii elektronowej, mikroanalizą rentgenowską, dyfrakcją elektronową i metodami analizy składu chemicznego, do systematycznego badania procesów azotowania i odazotowania w materiałach o różnych wielkościach krystalitów, z zakresu przyjętego dla materiałów nanokrystalicznych, i różniących się rozkładem wielkości krystalitów. Skupiono się na analizie stanów uznawanych jako quasi-stacjonarne.

Wyniki badań przedstawionych w rozprawie pozwoliły potwierdzić szereg wcześniejszych obserwacji dotyczących procesów azotowania i odazotowania nanokrystalicznego żelaza i jego azotków. Zastosowane podejście umożliwiło zaobserwowanie pominiętych dotychczas niuansów, które szczegółowo omówiono.

Główną nowością prezentowanych badań jest zwrócenie uwagi i przedstawienie dowodów eksperymentalnych na istnienie zjawiska spójności granic fazowych podczas przemian w układzie Fe-N. Zjawisko to wiąże się z występowaniem naprężenia przystosowującego, które wpływa na energię Gibbsa układu. W związku z tym istnieją różnice w potencjale azotowym wymaganym do zajścia przemian w materiałach o różnych wielkościach krystalitów. W szczególności zjawisko to jest głównym powodem występowania histerezy pomiędzy procesami azotowania i odazotowania w nanokrystalicznym układzie żelazo-azot.

Słowa kluczowe:

Nanomateriały, azotki żelaza, przemiany fazowe, wielkość krystalitów, spójność granic fazowych

Wstęp

Czym jest nanomateriał?

Pojęcie to dotyczy materiałów o niewielkich charakterystycznych wymiarach, tj. składających się z nanocząstek, nanokrystalitów czy struktur rozdzielonych przez nanometryczne pory. W licznych opracowaniach dotyczących nanomateriałów przyjmuje się, że umowne granice rozmiarów obiektów wynoszącą 1-100 nm (np. [1]), przy czym np. definicja Komisji Europejskiej [2] włącza pod to pojęcie również materiały, które zawierają co najmniej 50% cząstek w tych wymiarach lub cząstek podłużnych i płaskich o co najmniej jednym wymiarze mniejszym niż 1 nm.

Definicja ta związana jest z obserwowaniem anomalii w materiałach, w których choć jeden z wymiarów zbliżony jest do tej wartości. Zależnie od rozpatrywanej cechy materiału i jego rodzaju, granica ta przesuwa się. W związku ze zmniejszeniem charakterystycznych wymiarów materiałów obserwowane są m. in.: zmiana właściwości elektrycznych [3], mechanicznych [4, 5], magnetycznych [6-8], optycznych [9], rozszerzalności cieplnej [10] czy przesunięcie parametrów przemian fazowych w materiałach [11]. Znanym już od czasów starożytnych przykładem zmiany właściwości przy redukcji wymiarów materiału, jest przejście kolorystyczne pomiędzy dyspersjami cząstek metalicznych [12, 13].

Nanotechnologia to wciąż „młoda” dziedzina, w związku z czym „rozwiązanie” jednego problemu, szczególnie jeśli mowa o problemach wchodzących w zakres inżynierii chemicznej, często rodzi kilka innych. W przypadku tej rozprawy, zrozumienie pojęcia nanotechnologia okazuje się być kluczowe do umiejscowienia jej w oceanie nauki.

W celu zaobserwowania różnic pomiędzy skalą makro i nano w przebiegach procesów pomiędzy ciałem stałym i płynem, skupiłem się na prostym układzie składającym się jedynie z żelaza i azotu w różnych proporcjach. Azotki żelaza to związki składające się z żelaza, będącego najpowszechniejszym pierwiastkiem na Ziemi (czwartym najpowszechniejszym w skorupie ziemskiej) [14], i azotu rozpuszczonego w przestrzeniach międzywęzłowych jego struktury krystalicznej. Pierwsze praktyczne zastosowania azotków żelaza uzyskanych w procesie azotowania zaproponowane zostały na przełomie XIX i XX w Stanach Zjednoczonych, a za prekursora tych badań uważa się Adolpha Machleta, który był autorem ok. 50 patentów [15-17]. W następnych latach w Niemczech badania mające na celu zrozumienie mechanizmu azotowania prowadził Adolf Fry [18-20]. W latach 20. i 30. XX w., między innymi w odpowiedzi na badania A. Frya i C. B. Sawyera [21], opublikowano liczne prace naukowe w tematyce azotowania i wykorzystania dyfrakcji rentgenowskiej do stworzenia diagramu fazowego układu Fe-N [22-27]. Już w tamtym czasie powstał kluczowy dla rozwoju procesów gazowego azotowania żelaza diagram fazowy, zwany od nazwiska autora diagramem Lehrera [28].

Początkowo azotki żelaza stosowano głównie jako powierzchniową modyfikację elementów wykonanych z żelaza i stali. Ciągłe zainteresowanie tą grupą materiałów

ma związek ze znajdowaniem kolejnych zastosowań, m. in. w ochronie środowiska czy medycynie. W literaturze przedmiotu znaleźć można prace zestawiające parametry strukturalne, właściwości katalityczne, czy właściwości magnetyczne dla azotków żelaza o różnej strukturze i morfologii [29]. Jednym z ważnych punktów tych zestawień jest znaczna różnica właściwości struktur w skali makro i nano. Wskazuje to, że dotychczasowa wiedza na temat układu żelazo-azot nie może być wprost stosowana dla układów nanometrycznych [29-31]. Dowiedziono, że zarówno termodynamiczne, jak i kinetyczne parametry reakcji azotowania, znacząco różnią materiały nanokrystaliczne od grubokrystalicznych. Wiedza na temat nanometrycznych układów azot-żelazo wymaga usystematyzowania i uzupełnienia. Jednym z istotnych aspektów wymagających opracowania jest zależność parametrów termodynamicznych dla przemian fazowych w tym układzie od rozkładu wielkości kryształitów nanokrystalicznego żelaza lub azotków żelaza. Wykonanie badań dostarczających informacji na ten temat było celem niniejszej pracy. Azotowanie i podobne reakcje prowadzone na nanokrystalicznym żelazie były tematem licznych rozpraw doktorskich [32-39]. Część z tych badań dotyczyła zjawisk zachodzących podczas procesów azotowania żelaza i odazotowania azotków żelaza w warunkach izotermicznych, ale przy zmiennej atmosferze azotującej. Takie podejście pozwala na uzyskanie szerokiej gamy warunków, w których w temperaturach z zakresu 350-500°C możliwe jest kontrolowanie przemian fazowych $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{'-Fe}_4\text{N} \leftrightarrow \varepsilon\text{-Fe}_{3-2}\text{N}$ [40-48]. W mojej rozprawie zastosowałem podobne podejście do systematycznego przeanalizowania przemian fazowych zachodzących w badanych materiałach o różnych średnich charakterystycznych wymiarach z szerokiego spektrum kryjącego się pod pojęciem „nanomateriał”.

Spis symboli i pojęć

W sekcji tej opisano w kolejności alfabetycznej rozwinięcia i tłumaczenia stosowanych w rozprawie skrótów, symboli, jednostek oraz definicji pojęć o znaczeniach odmiennych w różnych środowiskach naukowych.

Aglomerat – zespół cząstek (i/lub agregatów) połączony słabymi siłami w taki sposób, że całkowita powierzchnia jest zbliżona do powierzchni sumarycznej komponentów [49];

Agregat – zespół cząstek (lub krystalitów) połączony mocnymi siłami lub stopiony w taki sposób, że całkowita powierzchnia jest znacząco mniejsza niż suma powierzchni komponentów [49];

Å – angstrom – szw. *Ångström* – jednostka długości równa 10^{-10} m używana powszechnie do opisu rozmiarów atomów, odległości międzypłaszczyznowych w sieci krystalicznej itp.; mimo tego, że nie jest jednostką układu SI w rozprawie zastosowano ją ze względu na znacznie częstsze stosowanie w środowisku krystalograficznym;

BSE – *ang. backscattered electrons* – określenie trybu pracy mikroskopu elektronowego, w którym zbierane są elektrony wstecznie rozproszone;

CSD – *ang. crystallite size distribution* – rozkład wielkości krystalitów;

Cząstka i nanocząstka – fragment materii w stanie stałym lub ciekłym o dowolnym kształcie, którego granice są możliwe do określenia; przedrostek „nano-” służy do rozróżnienia cząstek, których co najmniej jeden z wymiarów wynosi pomiędzy 1 nm i 100 nm (zakres umowny);

d – odległość międzypłaszczyznowa w Å;

EDS – *ang. energy dispersive X-ray spectroscopy* – spektroskopia z detekcją dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego lub mikroanaliza rentgenowska;

EBSD – *ang. electron backscatter diffraction* – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych;

FWHM – *ang. full width at half maximum* – szerokość w połowie wysokości (refleksu dyfrakcyjnego);

G – *ang. Gibbs Energy* – energia Gibbsa;

Gramatura – wielkość opisująca masę materiału przypadającą na jednostkę powierzchni;

HS+ – skrócona nazwa programu HighScore Plus używanego do analizy danych dyfrakcyjnych;

IB – *ang. integral breadth* – szerokość całkowita refleksu obliczana jako szerokość prostokąta o polu równym polu powierzchni refleksu (intensywności) i wysokości równej wysokości refleksu w maksimum;

ICP-AES – *ang. inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* – spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym;

Intensywność refleksu dyfrakcyjnego – całkowite pole pod refleksem, inaczej całka z liczby zliczeń po kącie 2θ w zakresie występowania refleksu;

Krystalit i nanokrystalit – *ang. (nano-)crystallite* – domena w materiale w stanie stałym charakteryzująca się homogenicznością struktury, czyli jednorodnym i periodycznym rozmieszczeniem atomów; w wyniku takiej budowy pojedynczy krystalit jednorodnie rozprasza promieniowanie rentgenowskie; przedrostek „nano-” służy do rozróżnienia krystalitów, których co najmniej jeden z wymiarów wynosi pomiędzy 1 nm i 100 nm (zakres umowny); w metalurgii i materiałoznawstwie „krystalit” często opisywany jest jako „ziarno” (*ang. grain*); materiały krystaliczne mogą składać się zarówno z aglomeratów, jak i agregatów krystalitów;

LPA – *ang. line profile analysis* – analiza profilu linii – metoda wyodrębnienia danych dotyczących wielkości krystalitów i mikronaprężeń z funkcji matematycznej opisującej profil dyfrakcyjny [50];

λ – długość fali promieniowania w Å;

Makronaprężenia – *ang. stress* – zjawisko powodujące regularne zmniejszenie lub zwiększenie parametru sieci danego materiału zachodzące na skutek działania czynnika zewnętrznego; na dyfraktogramie widoczne jest jako przesunięcie refleksu szczególnie wyraźnie widoczne przy wyższych wartościach kąta 2θ ; w przypadku materiałów proszkowych wpływ tego zjawiska jest zazwyczaj pomijalny [51];

Materiał grubokrystaliczny – materiał o strukturze składającej się z krystalitów większych niż granice przyjęte dla materiałów w skali nano, zazwyczaj większych niż 1 μm ;

MCS – *ang. mean crystallite size* – średnia wielkość krystalitów, w rozprawie podawana w wymiarze nanometrów jako objętościowo średnia grubość krystalitu mierzona w kierunku prostopadłym do danej płaszczyzny sieciowej;

Mikronaprężenia – *ang. (micro-)strain* – inaczej odkształcenie sieci, którego powodem mogą być dyslokacje, potrójne węzły, spiekanie, błędy ułożenia, koherentne granice fazowe i inne; pojęcie to używane jest w rozprawie do opisu defektów sieci krystalicznej objawiających się nieregularnością parametrów sieci pomiędzy sąsiadującymi komórkami elementarnymi, na dyfraktogramie obserwowanymi jako poszerzenie refleksów proporcjonalne do $\text{tg}\theta$;

Mikrostruktura - struktura materii, która przejawia się rozdzieleniem materiału na fazy i występowaniem granic fazowych;

Morfologia – *gr. μορφή λόγος* – obserwowana wielkość i kształt cząstek materiału, a także ich badanie;

Obszar przejściowy procesu – etap procesu chemicznego, w którym układ ulega przemianie w czasie; przemiana ta może być spowodowana ograniczeniami szybkości reakcji lub szybkości transportu reagentów w masie reakcyjnej;

ONH – *ang. oxygen-nitrogen-hydrogen* – metoda analizy elementarnej zawartości tlenu, azotu i wodoru;

p_i – ciśnienie cząstkowe składnika i , wymiarem jest Pa;

r_N – potencjał azotowy definiowany jako:

$$r_N = \frac{p_{NH_3}^{\frac{2}{3}}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

gdzie p_{NH_3} i p_{H_2} to ciśnienia cząstkowe odpowiednio amoniaku i wodoru; wymiarem r_N jest Pa^{-0,5}

Refleks, pik, linia dyfrakcyjna – pojęcia o zbliżonym znaczeniu opisujące zwiększony sygnał trafiający do detektora w pobliżu kąta spełniającego prawo Braggów podczas pomiaru dyfrakcyjnego, w którym dane zbierane są w postaci dwuwymiarowego dyfraktogramu obrazującego zależność liczby zliczeń od kąta ugięcia (dyfrakcji) 2θ ; w rozprawie preferowane jest pojęcie „refleks”, które odnosi się do fizycznego zjawiska; pojęcie „pik” w kontekście dyfrakcyjnym w literaturze używane jest głównie przy matematycznej analizie kształtu; „linia dyfrakcyjna” jest pojęciem archaicznym;

s – przesunięcie względem osi goniometru w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki;

SE – *ang. secondary electrons* – określenie trybu pracy mikroskopu elektronowego, w którym zbierane są elektrony odbite;

SEM – *ang. scanning electron microscopy* – skaningowa mikroskopia elektronowa;

SSA – *ang. specific surface area* – powierzchnia właściwa;

Stan quasi-stacjonarny – stan w układzie metastabilnym utrzymywany w pozornej równowadze, w którym w uzasadnionym przedziale czasu nie są obserwowane dalsze zmiany, a parametry takie jak temperatura i ciśnienia można uznać za stałe;

Stopień zaazotowania, $y_N, m_N/m_{Fe}$ – liczba określająca stosunek masy azotu do masy żelaza w procesie azotowania;

Struktura – budowa wewnętrzna materii; w krystalografii sposób ułożenia atomów względem siebie;

T – temperatura w °C lub K (zaznaczone w tekście);

TEM – *ang. transmission electron microscopy* – transmisyjna mikroskopia elektronowa;

TG – *ang. thermogravimetry* (lub TGA, *ang. thermogravimetric analysis*) – termogravimetria;

TKD – *ang. transmission Kikuchi diffraction* – dyfrakcja transmisyjna Kikuchiego;

Topografia – opis ukształtowania powierzchni materiału;

UHP – *ang. ultra-high purity* – oznaczenie czystości gazów, w przypadku stosowanego amoniaku oznacza 99,998% obj.;

Wymiar charakterystyczny – wymiar materii, taki jak np. średnica krystalitu, promień cząstki czy grubość warstwy, który w omawianym kontekście stanowi o właściwościach materiału;

x_N – stężenie procentowe atomowe (molowe) azotu, wyrażane jako procentowy stosunek liczby atomów (moli) azotu do liczby moli wszystkich składników w układzie;

XRPD – *ang. X-ray powder diffraction* – proszkowa dyfraktometria rentgenowska;

XRD – *ang. X-ray diffraction* – dyfraktometria rentgenowska (ogólny termin);

Y_N – stopień obsadzenia przez azot oktaedrycznych luk międzywęzłowych w sieci żelaza, wyrażany jako stosunek liczby luk obsadzonych do liczby wszystkich możliwych do obsadzenia luk.

Część literaturowa

1. Azotki żelaza

1.1. Właściwości i zastosowania nanokrystalicznych azotków żelaza

Azotowanie żelaza i stali stosowane jest w technice od około stu lat w związku z wpływem powierzchniowej warstwy azotków żelaza na: właściwości elementów narażonych na ekstremalne warunki pracy [52-54] (odporność na zużycie [55], twardość i odporność na ścieranie [56], odporność na korozję [57, 58]). Innym praktycznym zastosowaniem azotków żelaza jest produkcja magnesów stałych [59-62], co ma związek z możliwością zmian właściwości magnetycznych tych azotków poprzez sterowanie zawartością azotu [63-65]. W literaturze spotkać można doniesienia o wyjątkowych właściwościach magnetycznych fazy α'' -Fe₁₆N₂, którą cechuje jedna z najwyższych magnetyzacji nasycenia spośród wszystkich znanych magnesów stałych [66, 67]. W kontekście niniejszej pracy istotne jest, że wciąż prowadzone są badania właściwości magnetycznych azotków żelaza o ograniczonych wymiarach [29, 68], które wskazują na wysoki potencjał aplikacyjny nanokrystalicznych materiałów typu Fe-N. Przykładami testowanych rozwiązań są sensory i biomarkery do celów medycznych zawierające nanocząstki azotków żelaza [69, 70].

Spośród nieskomercjalizowanych zastosowań drobnokrystalicznych azotków żelaza wymienić można rekultywację gleb, oczyszczanie wody, katalizę oraz szeroko pojętą elektronikę. Jednym ze sposobów przeciwdziałania antropogenicznemu zanieczyszczeniu gleb, wód powierzchniowych i zbiorników wodnych jest zastosowanie drobnokrystalicznego żelaza, które w tym przypadku działa na dwa sposoby: immobilizuje jony metali ciężkich, oraz katalizuje rozkład związków organicznych do form prostszych i mniej szkodliwych [71-73]. W związku z wysoką gęstością i ferromagnetycznymi właściwościami żelaza, oddzielenie zużytego materiału od oczyszczanego medium jest relatywnie łatwe. Zastosowanie azotowanych nanocząstek żelaza polepsza stabilność i żywotność, przy jednoczesnym zachowaniu pożądanych właściwości [74, 75].

Wśród zastosowań katalitycznych wymienić można: rozkład amoniaku (α -Fe, γ' -Fe₄N i ich mieszaniny) [76], uwodornienie CO₂ (kompozyt węgiel+ ϵ -Fe₃₋₂N) [77], rozkład hydrazyny (ϵ -Fe₃₋₂N) [78, 79] czy syntezę wyższych alkoholi (ζ -Fe₂N, ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N) [80]. W literaturze można spotkać też wiele prób zastosowania azotków żelaza w ogniwach paliwowych do prowadzenia reakcji redukcji tlenu (*ang. oxygen reduction reaction, ORR*), w szczególności w postaci kompozytu azotku żelaza z węglem, gdzie azotek występuje w postaci różnych faz z układu Fe-N-C, a węgiel w postaci amorficznej domieszkowanej azotem, grafenu lub nanometrycznych płatków [81-87]. Nanocząstki ϵ -Fe₃N wykazały wysoką aktywność w reakcji rozszczepienia wody [88, 89].

Ze względu na występowanie magnetorezystancji (w szczególności anizotropowej) możliwe jest zastosowanie azotków żelaza w spintronice, czyli m. in. w miernikach pola magnetycznego [90]. Kompozyty składające się z nanocząstek azotków żelaza (np. z grafenem i tlenkami żelaza) wykazały obiecujące właściwości w kontekście zastosowania w ekranowaniu pola elektromagnetycznego [91]. Badano również superkondensatory zawierające nanocząstki azotków żelaza [89].

1.2. Układ żelazo-azot

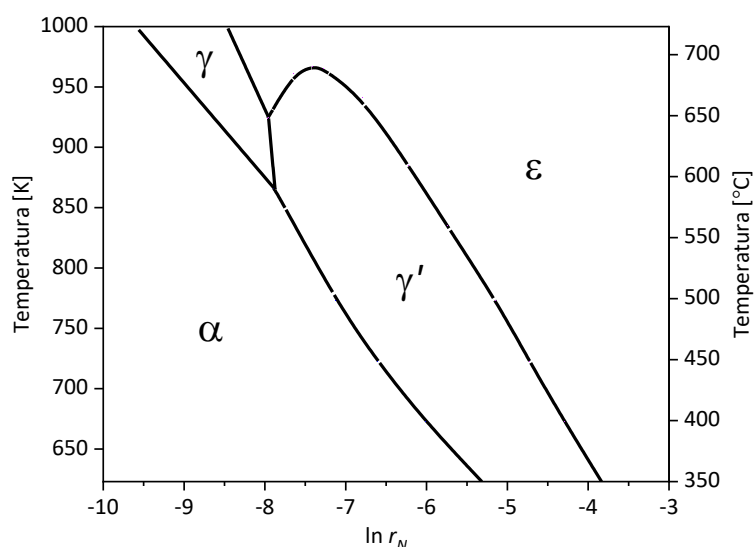
Podstawy termodynamiczne opisywanych zjawisk zostaną omówione na podstawie obszernych opracowań tej tematyki [92-94]. Podstawowym pojęciem dotyczącym termodynamiki jest równowaga, czyli stan w którym układ jest w najbardziej stabilnym stanie i nie wykazuje dążenia do przemiany niezależnie od czasu (*ad infinitum*). Do opisu stabilności układu stosuje się pojęcie energii Gibbsa G , a gdy osiąga ona globalne minimum, tj. $dG = 0$, wówczas mówi się o stanie równowagi. W układach dwuskładnikowych, do których zaliczany jest układ żelazo-azot (Fe-N), energia Gibbsa danej fazy zależy od czynników takich jak: temperatura, ciśnienie czy stężenia faz. Jeśli w danym zakresie warunków nie istnieje stan o niższej energii Gibbsa, wówczas można mówić o zakresie trwałości, homogeniczności lub stabilności fazy (lub wielu faz). Kiedy w danych warunkach powyższy warunek jest spełniony tylko lokalnie, a globalnie istnieje stan, dla którego G przyjmuje niższą wartość, wówczas dla minimum lokalnego używane jest pojęcie stanu metastabilny. Każdy układ, który nie znajduje się w globalnym minimum energetycznym, również układ w stanie metastabilnym, dążyć będzie do osiągnięcia stanu równowagi, czyli będzie dążył do przemiany fazowej. Dla niektórych znanych układów metastabilnych, jak np. diamentu w warunkach normalnych lub faz w układzie Fe-N, czas przemiany do stanu stabilnego może dążyć do nieskończoności. Czas w jakim równowaga zostanie osiągnięta jest zagadnieniem odrębnej dziedziny – kinetyki. Jeśli przemiana do stanu równowagowego nie zostanie zaobserwowana w uzasadnionym czasie, np. gdy czas życia elementu wykonanego z danego materiału jest znacznie krótszy niż czas przemiany, używane jest pojęcie stanu quasi-stacjonarnego.

Układ Fe-N jest w całości metastabilny, jednak możliwe jest wyznaczenie quasi-równowagi faz w stosunku do ciśnienia cząstkowego azotu nad ciałem stałym, które ze względów praktycznych (azotowanie prowadzi się często w atmosferze amoniaku i wodoru) opisuje się tzw. potencjałem azotowym:

$$r_N = \frac{p_{NH_3}^{\frac{1}{3}}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

którego wymiarem jest $(Pa)^{-1/2}$. Często spotykany jest zapis w postaci logarytmu naturalnego potencjału azotowego [46] lub bezwymiarowego potencjału azotowego, gdzie wartość r_N mnożona jest przez wartość ciśnienia w potęgde 0,5 [95].

W układzie składającym się jedynie z czystego żelaza, głównymi odmianami alotropowymi są: regularna przestrzennie centrowana faza α -Fe (feryt), regularna ściennie centrowana faza γ -Fe (austenit) i heksagonalna zwarta faza ϵ -Fe. Jeśli w sieci żelaza zostanie rozpuszczony azot, wówczas mówi się o fazach: α -Fe(N) i γ -Fe(N), oraz ϵ -Fe(N). Ciśnienia, w których mogą istnieć fazy α -Fe(N), γ -Fe(N) oraz ϵ -Fe(N) są niższe niż w przypadku czystych faz α -Fe, γ -Fe oraz ϵ -Fe [94]. Ma to związek z obecnością azotu w sieci krystalicznej, który wywiera ciśnienie na sąsiadujące atomy żelaza. Ciśnienie to jest tym wyższe, im mniej niezapełnionych luk pozostaje w sieci krystalicznej. Dodatkowo azot może służyć jako donor elektronów, który promuje przemiany do faz gęściej upakowanych (γ i ϵ), podobnie jak w przypadku atomów węgla i dodatków stopowych.



Rysunek 1. Diagram Lehrera (odtworzony na podstawie danych z [95])

Obszary występowania głównych faz krystalicznych w układzie Fe-N w zależności od wartości potencjału azotowego (alternatywnie aktywności składnika rozpuszczonego lub stężenia azotu) i temperatury zostały przedstawione na licznych diagramach fazowych. Najpopularniejszym z nich jest wspomniany wcześniej diagram Lehrera [28] (rysunek 1.). Diagram ten doczekał się wielu aktualizacji, rozszerzeń i poprawek [40, 47, 95-107]. Z diagramów tych odczytać można, że podczas azotowania gazowego w ciśnieniu atmosferycznym w zakresie temperatur 350-500°C, czyli w warunkach rozpatrywanych w niniejszej rozprawie, spodziewane jest występowanie trzech faz krystalicznych [95]. Przy małej wartości potencjału azotowego występuje faza α -Fe(N). Ze wzrostem potencjału azotowego zachodzi przemiana fazowa α -Fe(N) \rightarrow γ' -Fe₄N. Faza γ' -Fe₄N uważana jest za fazę równowagową o wąskim zakresie homogeniczności [108]. Dalszy wzrost potencjału azotowego prowadzi do przemiany fazowej γ' -Fe₄N \rightarrow ϵ -Fe₃₋₂N (niekiedy zwanej ϵ' [109]). W pewnych warunkach, wykraczających poza rozpatrywany zakres, możliwe jest otrzymanie faz: FeN_x (fazy wysokociśnieniowe, gdzie $x = 6; 5; 4; 3; 2; 1,5; 0,66$), spinelu Fe₃N₄ (istnienie przewidywane teoretycznie), γ''' i γ'' (o stechiometrii zbliżonej do FeN), ζ -Fe₂N (równowagowej, opisywanej w nowszej literaturze jako ϵ'' [110]),

β -Fe₇N₃ (wysokociśnieniowej), α' -Fe₈N i α'' -Fe₁₆N₂ [68, 111-116]. W tabeli 1. zestawiono informacje dotyczące faz występujących w układzie Fe-N, otrzymywanych w relatywnie niskich ciśnieniach. W tabeli 2. zamieszczono dodatkowe dane dla istotnych w kontekście przedstawianej rozprawy faz: α , γ , γ' i ϵ .

Tabela 1. Zestawienie niskociśnieniowych faz krystalicznych występujących w układzie żelazo-azot i ich wybrane właściwości

Faza krystaliczna	Symbol i nazwy	Stężenie azotu [% at.]	Zakres trwałości	Struktura
Fe	α -żelazo α -feryt α -Fe(N)	0-0,42 [102]	<912°C [102]	regularna przestrzennie centrowana typu wolframu [102]
Fe	γ -żelazo γ -austenit γ -Fe(N)	0-10,3 [102]	>592°C [102]	regularna ściennie centrowana typu miedzi [117]
Fe ₈ N	α' -martenzyt	0-2,7 (struktura regularna przestrzennie centrowana) 2,7-9,5 (struktura tetragonalna przestrzennie centrowana) [47] 0,4-12,0 [36, 38]	<592°C (chłodzenie γ -Fe) [102]	tetragonalna przestrzennie centrowana [117]
Fe ₁₆ N ₂	α'' -azotek żelaza	11,1 [118]	<300°C [102]	tetragonalna przestrzennie centrowana [118]
Fe ₄ N	γ' -azotek żelaza	19,3-20,0 [47] 19,1-20,0 [101] 18,8-20,6 [36, 38]	<680°C [102]	regularna ściennie centrowana typu perowskitu [95]
Fe ₃₋₂ N	ϵ -azotek żelaza	13,0-33,0 [100] 15,0-33,0 [102]		heksagonalna zwarta [95]
Fe ₂ N	ζ -azotek żelaza	33,2-33,7 [47, 119] 33,0-33,8 [36, 38]		rombowa typu α -PbO ₂ [120]
FeN	γ'' -azotek żelaza	ok. 50,0 [68]		regularna ściennie centrowana typu ZnS [68]
FeN	γ''' -azotek żelaza	ok. 50,0 [68]		regularna ściennie centrowana typu NaCl [68]

Tabela 2. Zestawienie wybranych właściwości faz krystalicznych z układu Fe-N występujących w rozprawie; x_N oznacza stężenie procentowe atomowe azotu w sieci; T_c oznacza temperaturę Curie; wielkością Y_N oznaczono stopień wypełnienia luk w sieci żelaza atomami azotu w fazie ϵ -Fe₃₋₂N (przy zapisie ϵ -Fe₂N_z, $Y_N = 0,5 \cdot z$)

Faza krystaliczna	Parametry sieci [Å]	Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej [K ⁻¹] (α i α^* obliczane w odmienny sposób)	Objętość w warunkach standardowych przeliczona na jeden atom żelaza [Å ³]
α -Fe	$a_0 = 2,8664$ $a(x_N) = a_0 + 0,0079 \cdot x_N$ [121] (przeliczone z zależności od % wag. w oryginalnej pracy)	$\alpha = -4,125 \cdot 10^{-9} + 2,100 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,587 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 +$ $+ 1,399 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1,131 T^*) \cdot (T^*)^{0,066}$ dla $T < T_c$, $T^* = (T_c - T)/T_c$, $T_c = 1043$ K [122]	11,77 (2 atomy Fe w komórce)
γ -Fe	$a(x_N) = 3,573 + 0,008 \cdot x_N$ [123]	$\alpha^* = -1,133 \cdot 10^{-5} + 2,9124 \cdot 10^{-8} \cdot T$ dla 1185 K < T < 1225 K [122]	11,39 (4 atomy Fe w komórce)
γ' -Fe ₄ N	$a_0 = 3,7988$ $a(x_N) = a_0 + 14,82 \cdot 10^{-3} \cdot (x_N - 20)$ [108]	$\alpha^* = (7,62 \pm 0,75) \cdot 10^{-6} \cdot T$ [108]	13,71 (4 atomy Fe w komórce)
ϵ -Fe ₃₋₂ N	$a_0 = 4,4709$ $c_0 = 4,2723$ $a(Y_N) = a_0 + 0,673 \cdot Y_N$ $c(Y_N) = c_0 + 0,318 \cdot Y_N$ dla $0,33 < Y_N < 0,47$ [124]	FeN _{0,333} $\alpha^* = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot T$ FeN _{0,367} $\alpha^* = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot T$ FeN _{0,407} $\alpha^* = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot T$ FeN _{0,443} $\alpha^* = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot T$ [125] (Uśrednione dla obu parametrów)	13,90 (Fe ₃ N) 14,61 (Fe ₂ N) (2 atomy Fe w komórce)

1.3. Otrzymywanie azotków żelaza

Azotki żelaza praktycznie nie występują w naturze. Jednym z nielicznych przykładów takiej anomalii były badania skał wulkanicznych, w których wykryto i potwierdzono obecność fazy ϵ -azotku żelaza [126].

Przemysłowe azotowanie służące wytworzeniu twardej i odpornej warstwy na dużych elementach stalowych, takich jak części silników czy broni, prowadzi się za pomocą kilku najważniejszych metod. Pierwszą z nich jest azotowanie gazowe [17]. Proces azotowania gazowego prowadzi się w temperaturze około 500°C przy przepływie amoniaku i wodoru w odpowiednich proporcjach (lub rzadziej związków takich jak hydrazyna [127]). Jednym z ważniejszych rozwinięć tej metody, które opracował Carl Floe, jest podzielenie procesu na dwa etapy prowadzone w różnych temperaturach i przy różnych potencjałach azotowych [128]. Takie rozwiązanie pozwala polepszyć jakość otrzymanej warstwy azotkowej. Rozwijana jest również technologia polegająca na znacznym ograniczeniu lub całkowitym zatrzymaniu przepływu w piecu, mająca na celu ograniczenie zużycia amoniaku [129]. Głównymi etapami azotowania gazowego z użyciem amoniaku są [33]:

- 1) dyfuzja amoniaku przez warstwę płynu otaczającego materiał azotowany,
- 2) dyfuzja amoniaku przez ciało stałe do azotowanego krystalitu,
- 3) dysocjatywna adsorpcja amoniaku na powierzchni krystalitu z wytworzeniem atomowego azotu i wodoru,
- 4) powierzchniowa dyfuzja produktów rozkładu amoniaku,
- 5) rekombinacja atomowych form do cząsteczkowego azotu i wodoru,
- 6) desorpcja gazowych produktów rozkładu amoniaku,
- 7) dyfuzja atomowego azotu wewnątrz sieci żelaza lub azotku
- 8) reakcja atomowego azotu z żelazem lub azotkiem i utworzenie roztworu stałego lub azotku,
- 9) dyfuzja stałych produktów reakcji w ciele stałym;

Nieco odmiennym podejściem jest zanurzanie elementów azotowanych w proszkach lub stopionych solach, najczęściej cyjankach [128], cyjanianach [130, 131] i cyjanamidach [132]. Spotykane jest również azotowanie w solach takich jak azotan potasu [133]. W wyniku podgrzewania, sole ulegają rozkładowi i uwalniany jest azot, który przed rekombinacją w cząsteczkę, może wnikać w strukturę metalu. Ostatnią z kluczowych metod jest azotowanie jonowe (również nazywane plazmowym lub wspomaganym plazmą). W metodzie tej za pomocą zjonizowanego gazu bombarduje się powierzchnię elementu azotowanego, co powoduje jednoczesne doprowadzenie azotu i ogrzanie powierzchni materiału [128, 134]. Często opisywane w literaturze są również metody implantacji jonowej (opcjonalnie wspomaganą plazmowo) i azotowania gazowego

wspomagane laserem [135]. Różne rodzaje aparatury i procesów zebrano w obszernym rozdziale jednej z najbardziej aktualnych publikacji w tematyce [136].

W związku z odkryciem interesujących właściwości magnetycznych azotków żelaza, prowadzone są badania otrzymywania cienkich warstw tych materiałów [29, 68]. Spośród spotykanych metod wytwarzania takich warstw wymienić można: osadzanie wspomagane pulsacyjnym laserem (*ang. pulsed laser deposition, PLD*), napylanie magnetrone (*ang. magnetron sputtering, również reaktywne*), epitaksję z wiązki molekularnej (*ang. molecular beam epitaxy, MBE*), osadzanie chemiczne z fazy gazowej (*ang. chemical vapor deposition, CVD*) i elektrochemiczną konwersję żelaza do azotku.

W kontekście przedstawianej pracy najistotniejsze są metody otrzymywania azotków żelaza w postaci proszków, szczególnie o strukturze nanokrystalicznej. Wiele przykładów wytwarzania materiałów tego typu, również w postaci układów domieszkowanych, trójskładnikowych i kompozytów, zostało omówionych w obszernym artykule przeglądowym autorstwa S. Bhattacharyya [29]. W celu otrzymania dwuskładnikowych, proszkowych azotków żelaza stosowano metody takie jak: przesycanie α -Fe w młynie kulowym [137, 138]; elektroerozja w gazowym i ciekłym amoniaku [139]; mielenie w ciekłym azocie [140]; reakcja w fazie gazowej chlorku żelaza(II) i amoniaku [141]; strącanie z użyciem trietyloaminy, acetonu i chlorku żelaza (III) [79]; strącanie nanocząstek żelaza z układów $\text{FeCl}_3 + \text{NaBH}_4$, $\text{FeOOH} + \text{H}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{oleiloamina}$ lub kwas oleinowy, $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2$ i następnie azotowanie gazowe [29]; bezpośrednio azotowanie gazowe nanocząstek tlenku żelaza otrzymanych z reakcji kwasu szczawowego lub cytrynowego z azotanem żelaza [29]; azotowanie gazowe z użyciem skoncentrowanego światła słonecznego [142]. Modelowe układy drobnokrystaliczne były również przygotowywane z użyciem mechanicznej obróbki ścierniej powierzchni (*ang. surface mechanical attrition treatment, SMAT*) [143], zwanej również śrutowaniem ultradźwiękowym (*ang. ultrasonic shot peening, USSP*) [144] lub ultradźwiękową nanokrystalizacją powierzchni (*ang. ultrasonic nano-crystal surface modification, UNSM*) [145], litych płytek stalowych i żelaznych.

Zainteresowanie gazowym azotowaniem nanocząstek żelaza i nanokrystalicznych proszków zrodziło się już pod koniec zeszłego wieku [146, 147]. Proces ten przebiega podobnie do azotowania gabarytowych elementów, jednak wiąże się z pewnymi odstępstwami w stosunku do typowych materiałów grubokrystalicznych, które zostaną omówione w następnej sekcji.

1.4. Grubokrystaliczne a nanokrystaliczne azotki żelaza

1.4.1. Wpływ wielkości krystalitów na szybkość procesów azotowania i desorpcji azotu cząsteczkowego z powierzchni

Proces azotowania żelaza składa się z wielu etapów (opisane w części 1.3). Na każdym z tych etapów inne czynniki mogą wpływać na przebieg procesu azotowania oraz występujące w jego czasie przemiany fazowe. Na podstawie badań stwierdzono, że etapami limitującymi szybkość procesu azotowania gazowego w materiałach grubokrystalicznych są rozkład amoniaku na powierzchni materiału azotowanego i rekombinacja azotu do postaci cząsteczkowej [148, 149]. W przypadku materiałów nanokrystalicznych jako etap limitujący uznano dysocjatywną adsorpcję amoniaku na powierzchni materiału azotowanego [150].

Ustalono, że dla materiałów nanokrystalicznych modele: kurczącego się rdzenia [151], pękającego rdzenia [152] i wzrostu epitaksjalnego [153] nie mają zastosowania [150]. Badając proces azotowania prowadzony na przegrzewanym katalizatorze żelazowym, opracowano model kinetyczny dla nanokrystalicznego żelaza o różnych wartościach MCS [154, 155], w którym uwzględniono liczbę wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni żelaza, która jest proporcjonalna do rozmiaru krystalitów. Zaobserwowano także, że proces azotowania zachodzi z największą szybkością na najmniejszych krystalitach. Inne badania wskazywały, że szybkość reakcji azotowania, w temperaturach z zakresu 350-475°C, zależy od zmiany składu atmosfery reakcyjnej spowodowanej wpływem reakcji rozkładu amoniaku i rekombinacji do cząsteczkowego azotu i wodoru [156]. Dowiedziono, że zjawisko to zachodzi z większą szybkością na materiałach o mniejszej wartości MCS [157-160].

Systematyczne badania wpływu rozdrobnienia dla materiałów o różnych wielkościach mikro- i nanocząstek (20 nm do 1 μ m, traktowanych jako jednorodnie krystalicznie), przeprowadzili Nishimaki i in. [146]. Z badań tych wynika, że w materiałach drobnokrystalicznych nie jest obserwowane zwiększenie zawartości azotu w fazie stałej, natomiast ewidentne jest zwiększenie wpływu rekombinacji azotu cząsteczkowego i jego desorpcji. Takie zjawisko powoduje obniżenie lokalnego potencjału azotowego. Obniżenie tego potencjału wpływa w sposób istotny na dalsze etapy procesu azotowania żelaza.

Badania szybkości reakcji azotowania żelaza w zależności od wartości MCS materiału azotowanego wskazują, że istnieje zależność pomiędzy rozkładem wielkości krystalitów, a zmianą szybkości reakcji w trakcie procesu azotowania [156, 157, 159, 161, 162].

Powyżej przedstawiono, że reakcje zachodzące na powierzchni azotowanego materiału mają istotny wpływ na proces azotowania. Rozważano zatem inne składniki mające wpływ na te procesy. Wykazano, że wzrost stężenia potasu na powierzchni żelaza zwiększa szybkość rozkładu amoniaku, co prowadzi do zmniejszenia potencjału azotowego

w przestrzeni reakcyjnej. Natomiast obecność siarki na powierzchni żelaza ogranicza proces dysocjacji amoniaku, negatywnie wpływając na proces azotowania żelaza [163].

1.4.2. Wpływ wielkości krystalitów na dyfuzję w ciele stałym

Dyfuzja, czyli samowolne przemieszczanie składnika z obszaru o większym stężeniu do obszaru o mniejszym stężeniu, jest jednym z kluczowych zjawisk dla reakcji gaz-ciało stałe. W kontekście procesu azotowania żelaza dyskutowana jest głównie dyfuzja azotu w metalu, która w przypadku materiałów grubokrystalicznych, znacznie ogranicza szybkość tego procesu. Dyfuzja azotu w żelazie przebiega według mechanizmu międzywęzłowego. Szeroki opis jakościowy i ilościowy tego zjawiska można znaleźć w pracach grupy prof. E. J. Mittemeijera [41, 164, 165]. Zachodzenie zjawiska dyfuzji sprawia, że stężenie azotu zmniejsza się wraz z głębokością azotowanego materiału. Przemiany fazowe zachodzące w tym układzie mogą występować dopiero po przekroczeniu pewnego stężenia azotu w materiale. Obserwowane jest zatem powstawanie warstwy powierzchniowej, która może składać się z różnych faz azotkowych i tzw. warstwy dyfuzyjnej, będącej fazą α -Fe z rozpuszczonym w sieci azotem. Szybkość dyfuzji w poszczególnych fazach krystalicznych tworzących kolejne warstwy jest odmienna ze względu na różnice w stężeniu pierwiastka międzywęzłowego, a także gęstości i wielkości luk możliwych do obsadzenia.

W badaniach materiałów nanokrystalicznych zakładano, że wpływ dyfuzji może być pominięty, a w objętości nanokrystalitów nie występuje gradient stężenia pierwiastka międzywęzłowego [150]. Jednym z kluczowych punktów modelu w obszarze adsorpcyjnym jest to, że podczas przemiany fazowej nanokrystality reagują natychmiastowo w całej objętości, gdy krytyczne stężenie azotu w sieci żelaza lub azotku zostanie przekroczone [150, 155, 166]. Na tej podstawie wykazano, że jedną z przyczyn obserwowanych anomalii w układzie nanokrystalicznym Fe-N może być zwiększenie szybkości dyfuzji w materiale ze względu na większy współczynnik dyfuzji wzdłuż granic krystalitów [143]. Innym istotnym założeniem przyjętym w powyższych badaniach było, że krystality żelaza nie ulegają rozpadowi, ani nie zachodzi dyfuzja żelaza, np. spiekanie, pomiędzy nimi [167].

1.4.3. Wpływ wielkości krystalitów na termodynamikę procesu azotowania

Powyżej przedstawione badania wykazały, że jednym z czynników wpływających na proces azotowania żelaza jest stopień rozdrobnienia materiału. Rozpatrywanie różnic termodynamicznych wynikających z wymiarów charakterystycznych materiałów w przemianach fazowych w układzie żelazo-azot warto rozpocząć od najprostszego przypadku, czyli czystej fazy żelaza. W literaturze spotkać można doniesienia wiążące parametry termodynamiczne przemian pomiędzy fazami krystalicznymi z wielkością

krystalitów [168, 169]. Dla materiałów grubokrystalicznych różnica energii Gibbsa w przemianie $\alpha \rightarrow \gamma$ w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym jest dodatnia, zatem przemiana ta nie zachodzi. W układach o ograniczonych wymiarach charakterystycznych możliwe jest jednak, że faza γ -Fe jest stabilna w temperaturze pokojowej. W przypadku materiałów w skali nano niezbędne jest uwzględnienie niepomijalnego dla małych krystalitów wpływu granicy fazowej, czyli powierzchni krystalitów. Różnica energii Gibbsa wynikająca z obecności rozwiniętej powierzchni krystalitów, przy zmianie objętości w fazie α -Fe przewyższa tę samą różnicę dla fazy γ -Fe. Wynika z tego, że przy pewnej objętości krystalitu, całkowita energia Gibbsa przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ może być ujemna w temperaturze pokojowej, a zatem ta przemiana fazowa jest możliwa.

Badania nanokrystalicznych układów składających się z żelaza i azotu wykazały istnienie anomalii zachowania tych układów, w stosunku do przewidywań opartych na dotychczasowej wiedzy dotyczącej ich grubokrystalicznych odpowiedników. Jedną z ważnych różnic jest to, że znane zakresy homogeniczności i przemian fazowych ujęte w diagramie Lehrera nie mają przełożenia na układy o tak ograniczonych wymiarach [46, 170, 171]. Oznacza to, że do zainicjowania przemian fazowych pomiędzy α -Fe, γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N konieczne jest osiągnięcie innych parametrów termodynamicznych procesu azotowania [43]. Dowiedziono, że podczas procesów azotowania i odazotowania potencjał chemiczny wymagany do zajścia przemian fazowych w układzie Fe-N zależy od średniej wielkości krystalitów (MCS) materiału azotowanego [44, 45, 146, 158, 159]. Zaobserwowano, że w układzie charakteryzującym się pewnym rozkładem wielkości krystalitów, podczas zwiększania stężenia amoniaku w atmosferze reakcyjnej przemiana w największych krystalitach żelaza zachodzi przy najniższych wartościach potencjału azotowego, a następnie po dalszym zwiększeniu tego potencjału reagują krystality mniejsze. Zwrócono uwagę, że podczas procesu odazotowania przemiana z fazy ϵ może prowadzić do otrzymania fazy γ' lub bezpośrednio fazy α , co zależy od początkowego stopnia nasycenia fazy ϵ [172]. W przypadku nanomateriałów fazy krystaliczne o wyższej zawartości azotu mogą być otrzymane w temperaturach niższych niż niezbędne do zastosowania podczas azotowania materiałów grubokrystalicznych [143, 170, 173, 174]. W tym kontekście zaproponowano, że wielkość krystalitów musi być rozważona jako kolejny stopień swobody. Biorąc pod uwagę rozszerzoną regułę faz Gibbsa, rozkład wielkości krystalitów w materiałach umożliwia istnienie układów trójfazowych w pewnym zakresie potencjału azotowego [31, 100, 171, 175, 176]. Sugerowano również, że w specyficznych warunkach możliwa jest obserwacja śladowych ilości fazy α'' -Fe₁₆N₂, współistniejącej z fazami α , γ' i ϵ w układzie czterofazowym [177].

Jedną z przyczyn różnic w zachowaniu materiałów, w zależności od wymiarów charakterystycznych, może być ustalanie się stanu (quasi-)stacjonarnego pomiędzy zjawiskiem dyfuzji azotu zaadsorbowanego na powierzchni w postaci atomowej

do objętości materiału azotowanego, a zjawiskami rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego [146]. Wpływ zjawiska rekombinacji i desorpcji jest obserwowalny w procesach azotowania materiałów grubokrystalicznych prowadzonych w temperaturach powyżej około 450°C [41]. Przy redukcji wymiarów charakterystycznych materiału azotowanego, zjawisko to zachodzi z większą szybkością [146, 158]. Efektem zwiększenia szybkości rekombinacji i desorpcji azotu jest obniżenie lokalnego potencjału azotowego, co prowadzi do niższego stopnia zaazotowania materiałów o mniejszych cząstkach i bardziej rozwiniętej powierzchni.

Rozpatrzono wpływ energii powierzchniowej na całkowity bilans energetyczny układu [175]. Energia powierzchniowa w przypadku nanomateriałów może odgrywać znaczącą rolę w związku ze zwiększeniem stosunku powierzchni do objętości. W tym kontekście rozważono model przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ oparty o równowagę pomiędzy zmianami energii Gibbsa podczas przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ (przemiany pośredniej), wynikającą z obecności azotu rozpuszczonego w objętości krystalitu, azotu zaadsorbowanego na powierzchni krystalitu fazy α oraz wynikającą ze zmiany energii powierzchniowej [166].

Analizowano także istnienie równowagi w układzie nanometrycznym jako wyniku oddziaływania objętości i powierzchni krystalitów z fazą gazową [178]. Zaproponowany model oparto na teorii segregacji Langmuira i McLeana. W pracy tej zwrócono uwagę, że rzeczywiste krystality nie są doskonale gładkimi sferami, co jest częstym uproszczeniem w wielu innych modelach. Dodatkowo istnienie wpływu fasetowania, czyli ekspozycji różnych płaszczyzn krystalograficznych o odmiennych interakcjach z fazą gazową, jest nie tylko możliwe, ale najprawdopodobniej nieuniknione [92].

Kolejnym z proponowanych wyjaśnień zjawisk zachodzących w nanokrystalicznym układzie Fe-N, jest efekt Gibbsa-Thomsona [44-46, 94, 170]. Efekt ten dotyczy wpływu energii powierzchniowej γ , która powoduje działanie większego ciśnienia na cząstki (ciekłe lub stałe) znajdujące się w matrycy w postaci innej fazy, w których możliwe jest wyznaczenie promienia krzywizny powierzchni r . W szczególności zjawisko to stosowane jest do sferycznych cząstek o promieniu mniejszym niż kilkadziesiąt nanometrów. Zwiększenie ciśnienia, odwrotnie proporcjonalne do promienia krzywizny powierzchni, w cząstce powoduje zwiększenie energii Gibbsa:

$$\Delta G_{\gamma} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r},$$

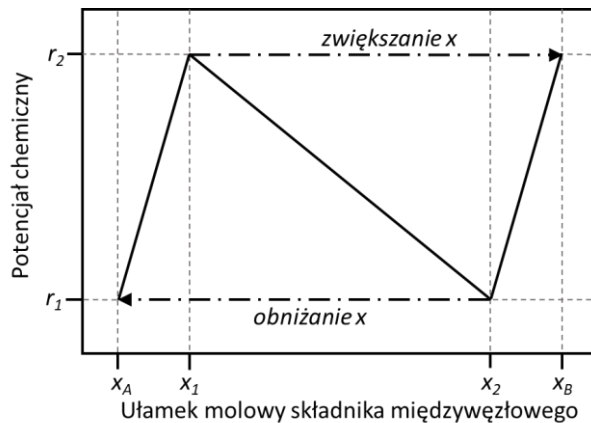
gdzie V_m to objętość molowa fazy rozpuszczonej. Wynikiem istnienia efektu Gibbsa-Thomsona jest większa, w porównaniu z cząstkami dla których granice fazowe mają pomijalne krzywizny, rozpuszczalność substancji w matrycy niewielkich cząstek. W nanokrystalicznym układzie Fe-N spodziewane jest, że dla małych krystalitów podczas azotowania gazowego, w wyniku istnienia efektu Gibbsa-Thomsona, energia Gibbsa przemiany fazowej do faz zawierających więcej azotu w strukturze będzie większa, a zatem konieczne będzie zastosowanie wyższego potencjału azotowego do skompensowania

tej różnicy. Szeroki opis matematyczny tego zjawiska, również w rozszerzonej formie, zawarto w pracach Fischera i współpracowników [179].

Zjawisko Gibbsa-Thomsona stanowi również bazę do tłumaczenia zmiany temperatury, w której zachodzą przejścia fazowe [180] oraz różnic w stężeniach składników układów wielofazowych podczas przemian fazowych [181, 182].

Wielokrotnie potwierdzano, że przebiegi procesów azotowania (przy wzrastającym potencjale azotowym) i odazotowania (przy spadku tego potencjału) materiałów nanokrystalicznych wykazują histerezę [31]. Na podstawie eksperymentów prowadzonych *ex situ* i *in situ* dowiedziono, że w zakresie temperatur od 350°C do 550°C do otrzymania tych samych faz krystalicznych wymagane są różne wartości potencjału azotowego w zależności od tego, czy proces rozpoczyna się od potencjału niższego (azotowanie), czy wyższego (odazotowanie) [31, 36, 38, 43, 167, 175, 183-186].

Należy zauważyć, że wyjaśnienie występowania zjawiska histerezy w podobnych układach metal-wodór opierane jest w literaturze o istnienie spójnej granicy fazowej podczas wzrostu zarodka krystalizacji, co powoduje występowanie naprężenia przystosowującego [187]. Spójność granicy fazowej jest determinowana przez podobieństwo sieci krystalicznych i kwantyfikowana za pomocą wartości niedopasowania (*ang. misfit*), która obliczana jest na podstawie różnicy objętości przypadających na atom metalu w fazach pierwotnej i wtórnej. Im mniejsze niedopasowanie sieci, tym mniejsze naprężenie przystosowujące powstaje na takiej samej powierzchni granic fazowych. Teoria ta ma zastosowanie podczas zwiększania i obniżania stężenia składnika międzywęzłowego (dalej „odsycania”) w ciele stałym prowadzącego do przemian fazowych pomiędzy dowolnymi fazami A i B o zawartościach składnika międzywęzłowego x_A i x_B , gdzie $x_A < x_B$ (rysunek 2.). W przypadku układu o wysokim niedopasowaniu, gdy spójna granica fazowa nie występuje poza bardzo wczesnymi etapami wzrostu zarodka, ulega on przemianie fazowej w obu kierunkach przy pewnym potencjale chemicznym, r_1 . Podczas nasycania układu o mniejszym niedopasowaniu, gdy spójna granica fazowa może istnieć pomiędzy fazą macierzystą i zarodkiem o znacznych rozmiarach, naprężenie przystosowujące staje się istotnym czynnikiem, który w zależności od rodzaju materiału determinuje rozmiar zarodka, przy którym jednorodność zostaje utracona. Czynnikiem ten powoduje istnienie bariery termodynamicznej, poniżej której w układzie nie może zajść przemiana, a sam układ jest w stanie metastabilnym. Różnica stężenia składnika międzywęzłowego, $x_1 - x_A$, podczas wzrostu potencjału chemicznego poniżej r_2 , wynika jedynie z przesycaenia fazy o niższym stężeniu. Przekroczenie bariery wynikającej z istnienia naprężenia przystosowującego wymaga doprowadzenia atmosfery o wyższym potencjale chemicznym, r_2 . Dopiero wtedy układ spontanicznie ulega przemianie do fazy B, w której stężenie składnika międzywęzłowego wynosi x_B .



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie zmian przebiegu zwiększania i obniżania stężenia składnika międzywęzłowego w układzie zdolnym do utrzymania spójnych granic fazowych podczas wzrostu zarodka (na podstawie [187])

Podczas obniżania stężenia składnika międzywęzłowego w fazie B, istnienie naprężenia przystosowującego powoduje konieczność ponownego przekroczenia tej bariery w odwrotnym kierunku. Z tego powodu podczas niewielkiego obniżenia potencjału chemicznego pomiędzy r_2 i r_1 następuje jedynie obniżanie stężenia składnika międzywęzłowego w fazie B do wartości x_2 . Dopiero po obniżeniu potencjału chemicznego do wartości r_1 układ ulega spontanicznej przemianie do fazy A. Należy zauważyć, że każda przemiana fazowa $A \rightarrow B$ związana jest z powstawaniem zarodka fazy B spójnego z siecią fazy A, a wielkość obszarów metastabilności, pomiędzy r_1 i r_2 , jest niezależna od dalszego przebiegu przemiany. Teoria ta w podstawowej formie pozwala zatem wyjaśnić istnienie zjawiska histerezy w pewnych materiałach, ale nie dotyczy zmiany zakresu parametrów, w którym ta histereza występuje w pojedynczym materiale w zależności od jego wymiarów charakterystycznych, tak jak to ma miejsce w układach Fe-N o różnej wielkości krystalitów. Próba rozwikłania tego zagadnienia zostanie przedstawiona w dalszych częściach rozprawy.

2. Podstawy metod badawczych

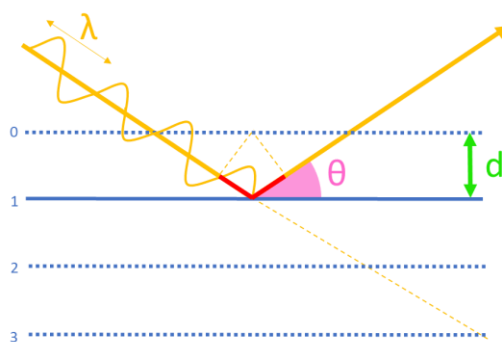
2.1. Dyfraktometria rentgenowska

Teoria dyfrakcji rentgenowskiej, w związku z istnieniem wielu artykułów naukowych i podręczników o tej tematyce [188-196], zostanie w rozprawie ograniczona do niezbędnego minimum.

Podstawą zjawiska dyfrakcji rentgenowskiej jest elastyczne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego zachodzące na elektronach (cząstkach posiadających ładunek). W wyniku oscylacji elektronów spowodowanej działaniem promieniowania, emitowane jest promieniowanie elektromagnetyczne. Promieniowanie wtórne (odbite), rozchodzące się we wszystkich kierunkach, ma częstotliwość równą promieniowaniu pierwotnemu (wiązki padającej). W materiałach badanych występuje wiele punktów zachodzenia rozpraszania (elektronów w atomach składających się na sieć krystaliczną), co powoduje, że wygenerowane fale elektromagnetyczne interferują ze sobą. Kiedy rozproszone promieniowanie jest zgodne w fazie, zachodzi interferencja konstruktywna, powodująca zwielokrotnienie amplitudy promieniowania. Warunek zachodzenia całkowitego wzmocnienia promieniowania na sieci krystalicznej opisuje prawo Braggów [197]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta,$$

w którym: n – rząd ugięcia (mowa jest o całkowitej wielokrotności długości fali), λ – długość fali promieniowania, d – odległość międzypłaszczyznowa, θ – połowa kąta dyfrakcji (rysunek 3.).



Rysunek 3. Geometryczna ilustracja prawa Braggów, suma długości czerwonych linii musi się równać całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania, aby obserwowane było całkowite wzmocnienie

Dokładniejszy opis kinematycznego i dynamicznego opisu zjawiska dyfrakcji, rozpraszania promieniowania na elektronach, atomach i sieciach krystalicznych, równań Lauego, prawa Braggów i konstrukcji sfery Ewalda można znaleźć w literaturze (np. rozdział 7. w [190]).

W dyfraktometrze w wyniku ruchu ramion goniometru zmieniany jest kąt 2θ (w przypadku geometrii Bragg-Brentano symetrycznie względem płaszczyzny próbki). Podczas tego ruchu mierzona jest intensywność promieniowania odbitego. Przy szczególnych wartościach kąta 2θ , dla których spełnione jest prawo Braggów dla sieci krystalicznej materiału badanego, obserwowane są refleksy dyfrakcyjne. W przypadku dyfrakcji proszkowej, materiał badany usypywany jest w taki sposób, aby orientacja sieci krystalicznej cząstek materiału była przypadkowa. Możliwe jest dzięki temu zaobserwowanie refleksów (w przypadku detektorów jednowymiarowych) lub prążków (dla detektorów dwuwymiarowych) pochodzących od wszystkich płaszczyzn krystalograficznych, dla których odległość międzypłaszczyznowa (i związany z nią kąt Braggów) mieści się w badanym zakresie. Jako fundamentalne dla dyfrakcji proszkowej uważa się prace Debye'a, Scherrera, Hulla, Hannawalta, Rinna i Frevela napisane w latach 1916-1938.

Ważnym etapem w rozwoju zastosowań dyfrakcji było wprowadzenie metod pełnozakresowego dopasowania profilu dyfrakcyjnego i wnioskowania na tej podstawie o parametrach strukturalnych badanego materiału. Przykładami takich metod są LPA [50], WPPM (*ang. whole powder pattern modeling*, pełnozakresowe modelowanie profilu proszkowego) [198] czy udokładnienie struktury oparte o metodę Rietvelda [199-201]. W rozprawie najszerszej wykorzystywana była ostania z nich. Warto zaznaczyć, że metodę tę początkowo rozwijano do rozwiązywania dyfraktogramów neutronowych, jednak z powodzeniem można stosować ją do dyfrakcji promieni rentgenowskich. W metodzie Rietvelda wstępnie przyjęte parametry strukturalne (np. na podstawie kart zebranych w bazach danych takich jak International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, FIZ Karlsruhe – Inorganic Crystal Structure Database, czy Cambridge Structural Database lub modelowania *ab initio*) oraz parametry związane z geometrią pomiaru i kształtem refleksów, udokładnia się z użyciem metody najmniejszych kwadratów w taki sposób, aby obliczony profil dyfrakcyjny odpowiadał możliwie blisko profilowi eksperymentalnemu. Co ważne, metoda ta pozwala na rozwiązywanie profilu zawierającego wiele faz. W trakcie analizy danych dyfrakcyjnych prezentowanych w pracy z użyciem oprogramowania HS+ (gdzie metoda Rietvelda zaimplementowana jest na podstawie prac Wilesa i Younga [202] oraz Hilla i Howarda [203]) parametrami wykorzystywanymi w udokładnieniu były:

- 1) Czynniki skali (*ang. Scale factor*) – determinuje względną intensywność refleksów pomiędzy poszczególnymi fazami;
- 2) Przesunięcie próbki względem osi goniometru (*ang. Specimen displacement*) – opisuje przesunięcie refleksów w związku ze zmianą wysokości próbki w trakcie procesu (lub w wyniku niepoprawnego usypania) – objawia się przesunięciem refleksów dyfrakcyjnych szczególnie widocznym przy niskich kątach 2θ ; nie występuje przy zastosowaniu wiązki równoległej;

- 3) Czynniki U, V i W – opisują poszerzenie refleksu, przy czym powiązane są z szerokością w połowie wysokości refleksu (FWHM) przy danym kącie 2θ (H_k) równaniem Cagliotiego (podanym nie wprost w [204]):

$$H_k = (U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W)^{1/2};$$

- 4) Parametry kształtu refleksu (*ang. peak shape parameters*) – przy zastosowaniu funkcji pseudo-Voigt (tj. sumy funkcji Gaussa i Lorentza) do opisanego kształtu refleksu wykorzystuje się stosunek pomiędzy składową gaussowską i lorentziańską; kolejne parametry opisują stosunek niezależny od kąta 2θ , zależny liniowo i zależny od kwadratu 2θ ;
- 5) Parametry tła (*ang. background*) – opisują przebieg linii tła; wykorzystywano odcięcie liniowe (*ang. flat background*) i wielomianowe (*ang. polynomial*);
- 6) Przesunięcie zerowe (*ang. zero shift*) – opisuje poprawkę przesunięcia liniowego kąta 2θ wynikającego z potencjalnych błędów kalibracji.

2.2. Mikroskopia elektronowa

Zespół metod opartych o obrazowanie materiałów za pomocą wiązki elektronów nazywa się ogólnie mikroskopią elektronową (rozdział na podstawie [205, 206] oraz wykładów S. Zaeferrera). Wiązka wysokoenergetycznych elektronów może oddziaływać z materią na wiele sposobów, wzbudzając emisję:

- 1) Elektronów wtórnych (SE);
- 2) Elektronów wstecznie rozproszonych (BSE);
- 3) Elektronów elastycznie rozproszonych (*ang. Elastically scattered electrons*);
- 4) Elektronów nieelastycznie rozproszonych (*ang. Inelastically scattered electrons*);
- 5) Elektronów Augera (*ang. Auger electrons*);
- 6) Charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (*ang. Characteristic X-ray*);
- 7) Promieniowania hamowania (*niem. Bremsstrahlung*);
- 8) Światła widzialnego (*ang. Visible light*).

Możliwe jest także, że wiązka całkowicie przejdzie przez materiał badany (transmisja) lub spowoduje wytworzenie pary elektron-dziura. W rozprawie wykorzystano zachodzenie części tych oddziaływań w metodach skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii z detekcją dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Każda z tych metod wymaga utrzymania próżni (zwykle pomiędzy próżnią wysoką i ultra wysoką) w aparacie ze względu na szereg niepożądanych zjawisk takich jak wzbudzenie promieniowania jarzeniowego w łuku elektrycznym.

2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroanaliza i dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych

W SEM wykorzystuje się zwykle wiązkę elektronów o energii 1-30 keV. W wyniku działania wiązki na materiał możliwe jest wywołanie szeregu zjawisk opisanych powyżej, jednak w kontekście SEM interesujące są jedynie te elektrony i fotony, które są w stanie opuścić materiał badany po stronie wiązki padającej.

Elektrony wtórne (SE) wzbudzone są podczas niesprężystych zderzeń elektronów pierwotnych (wiązki) ze słabo związanymi elektronami walencyjnymi (dla związków jonowych lub kowalencyjnych) i elektronami z pasma przewodnictwa (dla metalicznych). SE charakteryzują się niską energią kinetyczną (zwykle ok. 1000 razy mniejszą niż energia elektronów pierwotnych) i niską głębokością wnikania (zwykle kilka nanometrów). Mikroskopii elektronowej (skaningowej) w trybie SE używa się głównie do szczegółowego obrazowania morfologii materiałów, ze względu na możliwość uzyskania wysokich rozdzielczości. SE są wrażliwe na oddziaływanie z polem elektrycznym i magnetycznym, co powoduje zniekształcenie obrazu przy obecności zewnętrznych pól i przy ładowaniu powierzchni nieprzewodzącej próbki. Wyróżnia się dwa dodatkowe typy SE – powstające podczas powrotu elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) i powstające podczas uderzenia BSE w obiektyw mikroskopu lub elementy komory.

Elektrony wstecznie rozproszone to elektrony pochodzące z wiązki pierwotnej, które w wyniku wzbudzenia rozpraszania (często wielokrotnego) wewnątrz badanego materiału są zawracane i emitowane na zewnątrz materiału po tej samej stronie, z której pada wiązka pierwotna. Pochodzą typowo z większej głębokości, sięgającej pojedynczych mikrometrów. Mimo niższej możliwej do osiągnięcia rozdzielczości, ten rodzaj elektronów wykorzystywany jest w mikroskopii skaningowej do uzyskiwania informacji o składzie materiału, topografii, gramaturze i krystalografii. W badaniu cząstek złożonych z pierwiastków o znacznej masie atomowej detekcja BSE jest w szczególności użyteczna, ze względu na wysoki kontrast pomiędzy obrazem cząstek i osnowy, w której są rozproszone.

Jeśli wysokoenergetyczny elektron z wiązki pierwotnej wybije elektron z wewnętrznej powłoki atomu badanego materiału, korzystna energetycznie luka zostaje wypełniona przez elektron z powłoki wyższej. Różnica energii pomiędzy stanami elektronu wypełniającego tę lukę emitowana jest w postaci promieniowania rentgenowskiego. Energia tego promieniowania jest charakterystyczna dla przejścia elektronu pomiędzy konkretnymi powłokami dla danego pierwiastka. Powoduje to, że każdy pierwiastek posiada swój energetyczny „odcisk palca”, czyli występowanie intensywnych maksimów przy określonych wartościach energii na widmie EDS. Sprzężenie skaningowej mikroskopii elektronowej z detekcją promieniowania rentgenowskiego pozwala na określenie składu

pierwiastkowego materiału badanego, zarówno w całym badanym obszarze, jak i w wybranych punktach (mapowanie).

W związku z dualizmem korpuskularno-falowym, wiązka elektronów może być charakteryzowana przez długość fali. Kiedy w elektronowym mikroskopie skaningowym elektrony wiązki oświetlają pochyloną powierzchnię próbki (typowo 70°) powodują powstanie rozpraszania. Część powstałych w ten sposób BSE spełnia warunki konieczne do zajścia dyfrakcji (prawo Braggów). Dzięki temu możliwe jest obserwowanie charakterystycznych stożków dyfrakcyjnych, których dwuwymiarowy obraz opisywany jest jako linie Kikuchiego. Zależności pomiędzy liniami na tym obrazie, zwanym obrazem EBSD, pozwalają na scharakteryzowanie struktur materiałów, na których to zjawisko zaszło. EBSD jest metodą z natury ilościową. Dzięki EBSD możliwe jest np. stworzenie mapy figur biegunowych inwersyjnych (*ang. inverse pole figure, IPF*, wzajemne relacje pomiędzy orientacją domen krystalicznych) czy mapy mikrostruktury (faz, granic fazowych). Graniczna rozdzielczość metody EBSD sięga ok. 50 nm. Podobną, jednak bardziej wymagającą, metodą o rozdzielczości sięgającej pojedynczych nanometrów jest transmisyjna dyfrakcja Kikuchiego (TKD). W metodzie tej zamiast BSE wykorzystuje się elektrony przechodzące przez próbkę (transmisja).

2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Kiedy materiał badany jest wystarczająco cienki (poniżej ok. 200 nm), a wiązka elektronów posiada wystarczająco wysoką energię (zwykle kilkaset keV), część elektronów przechodzi przez badany materiał. Zjawisko to, w swojej naturze prostsze niż te wykorzystywane w SEM, jest podstawą metod TEM i skaningowa TEM (*ang. scanning transmission electron microscopy, STEM*). Metody te pozwalają na uzyskanie wyższych rozdzielczości niż w przypadku SEM. W przypadku wysokorozdzielczej TEM można obrazować nawet pojedyncze atomy i analizować ich sieci. Podczas obrazowania TEM możliwe jest, podobnie jak przy SEM, przeprowadzanie mikroanalizy rentgenowskiej. Elektrony przechodzące przez materiał są również podstawą metody selektywnej dyfrakcji elektronów (*ang. selective area electron diffraction, SAED*).

2.5. Termogravimetria

TG to metoda, w której mierzona jest masa i zmiana masy materiału badanego, przy czym przebieg temperaturowy jest zaprogramowany. Wynik takiego badania może być prezentowany np. jako funkcja zmiany masy od czasu lub temperatury. Często wynik pomiaru TG przedstawiany jest jako pierwsza pochodna zmiany masy po czasie dm/dt . Dodatkowo metoda ta przewiduje możliwość kontrolowanych zmian atmosfery reakcyjnej podczas pomiaru. Pierwsze badania z użyciem aparatów o działaniu podobnym do współczesnych, opartych na mikrowadze i piecu elektrycznym umożliwiającym kontrolowanie atmosfery, sięgają lat 60-tych XX w. W kontekście wyników prezentowanych

w pracy zasadne było przedstawianie danych termograwimetrycznych w postaci stopnia zaazotowania, czyli stosunku masy azotu do masy żelaza w materiale badanym, m_N/m_{Fe} . Wartość tę oblicza się na podstawie stosunku przyrostu masy Δm podczas procesu azotowania i masy materiału badanego zmierzonej przed badaniem m_0 , pomniejszonej o masę tlenu m_{red} usuwanego z materiału podczas jego wstępnej redukcji do formy metalicznej i masę zanieczyszczeń m_z :

$$y_N = \frac{m_N}{m_{Fe}} = \frac{\Delta m}{m_0 - m_{red} - m_z}.$$

Szersze informacje o metodzie, budowie aparatów, typowych zastosowaniach i problemach można znaleźć w literaturze [207-209].

3. Metody wyznaczania wielkości krystalitów, cząstek i porów

Metody wyznaczania rozmiarów charakterystycznych w materiałach cieszą się zainteresowaniem w związku ze wspomnianymi wcześniej różnicami ich właściwości związanymi z ich morfologią i mikrostrukturą. Wprawdzie w kontekście przedstawianej rozprawy najistotniejszym parametrem jest wielkość krystalitów, to w podrozdziale tym wspomniane zostaną metody oznaczania również wielkości cząstek i porów, dzięki którym nie wprost można określić lub oszacować wielkość krystalitów. Ze względu na sposób prowadzenia analiz, metody pomiaru można podzielić na trzy grupy:

- 1) całościowe – w których mierzy się wiele obiektów jednocześnie, a wynik jest wartością średnią (np. dyfraktometria rentgenowska, dynamiczne rozpraszanie światła, niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego);
- 2) oparte o separację – w których obiekty rozdzielane są na podstawie masy/gęstości, a wynik opisuje stężenie poszczególnych klas w całości materiału badanego z możliwym przypisaniem rozmiaru do poszczególnych klas na podstawie przeliczeń lub metod pomocniczych (np. sedymentacja podczas wirowania w cieczy, rozdział przepływu z użyciem dodatkowych pól);
- 3) zliczeniowe – w których obiekty na obrazie opisuje się pojedynczo, a następnie wyznacza statystykę zliczeń (np. skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych).

3.1. Dyfraktometria rentgenowska

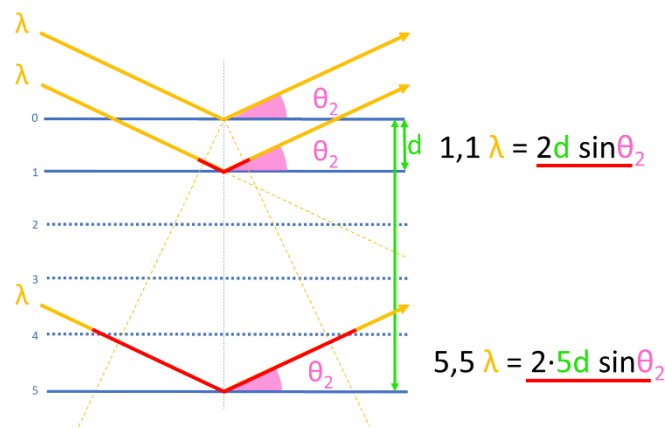
Główną metodą analityczną używaną do opisywania wielkości krystalitów jest XRD. Wprawdzie termin „krystalit” został opisany we wcześniejszych częściach rozprawy, jednak aby szerzej zrozumieć jego znaczenie w kontekście dyfraktometrii, warto odnieść się do historii. Autorem pierwszych doniesień na temat zmienności profilu dyfrakcyjnego w zależności od wielkości domen krystalicznych jest Paul Scherrer, który wówczas używał terminu „cząstka koloidalna” (*niem. das Kolloidteilchen*) [210]. P. Scherrer udowodnił wówczas, że nawet tak małe obiekty mogą mieć periodyczną strukturę. Następnie około roku 1939 został po raz pierwszy użyty termin „cząstka krystaliczna” (*ang. crystalline particle*) [211]. Terminem używanym w połowie XX w. były „małe kryształy” (*ang. small crystals*) [212]. W Polskiej fachowej literaturze w tym czasie do opisu niewielkich cząstek o „budowie prawidłowej celkowej zarodki” stosowano określenie „koloidalna” [213]. Pierwsze użycie słowa „krystalit” (*ang. crystallite*) w kontekście domeny jednorodnie rozpraszającej promieniowanie rentgenowskie w literaturze datuje się na rok 1954 [214].

Już w pierwszych latach stosowania metod dyfraktometrii rentgenowskiej zauważono, że dyfraktogram nie składa się jedynie z nieskończone wąskich linii dyfrakcyjnych, na co wskazywałoby prawo Braggów, ale z charakterystycznych pików przypominających dzwonne funkcje rozkładu prawdopodobieństwa. Zauważono też,

że w materiałach zawierających małe cząstki poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych są bardziej wyraźne. Wynika to z faktu, że całkowite interferencyjne wygaszenie fali promieniowania rentgenowskiego dla nieskończone wielkich domen krystalicznych (w rozumieniu dyfrakcyjnym oznacza to zwykle więcej niż kilka mikrometrów) zachodzi wtedy, gdy równanie Braggów nie jest spełnione [215], np. gdy:

$$0,5\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta_1 \text{ lub } 1,1\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta_2.$$

W pierwszym z przytoczonych przypadków (θ_1) wygaszenie zachodzi pomiędzy każdą kolejną parą płaszczyzn. W drugim przypadku (θ_2 , rysunek 4.) całkowite wygaszenie promieniowania wynika z interferencji fal rozproszonych co każde 6 płaszczyzn – tj. pomiędzy 0. i 5., 1. i 6. itd. Możliwe jest jednak wyobrażenie (skrajnego) przypadku, gdy krystalit jest mniejszy niż 6 odległości międzypłaszczyznowych. Wówczas wygaszenie przy kącie θ_2 nie zachodzi, a na dyfraktogramie obserwowana jest pewna intensywność (niższa niż przy kącie spełniającym równanie Braggów).



Rysunek 4. Przykład warunków zachodzenia całkowitego interferencyjnego wygaszenia fali na sieci krystalicznej

W przypadku dyfraktometrii proszkowej, gdzie jednocześnie analizuje się wielką liczbę krystalitów, poszerzenie odpowiada średniej wielkości krystalitów (MCS, przy czym średnia ta jest średnią po masie). Poszerzenie to opisywane jest w literaturze na wiele sposobów, przy czym najpopularniejsze z nich to FWHM, szerokość całkowita (IB) i wariancja (Tournariego i Wilsona) [188]. Ze względów praktycznych, związanych z szerokością spektralną promieniowania, granica oznaczalności wielkości krystalitów wynosi z zastosowaniem typowych źródeł promieniowania (np. lamp z anodą Cu lub Co) ok. 100-200 nm i maleje wraz z kątem dyfrakcji [193]. Wartość ta może być dodatkowo obniżona przez niedoskonałości aparaturowe. Wprowadzenie metod analizy harmonicznej (fourierowskiej) pozwoliło zauważyć, że wraz ze zmniejszeniem średniej wielkości krystalitów nie tylko szerokość, ale również kształt refleksu ulega zmianie. Na podstawie powyższego wyróżnia się dwa rodzaje obliczeń wielkości krystalitów na podstawie typowej dyfraktometrii, tj. metodę Scherrera [210] i metodę Warrena-Averbacha [191, 216]. Częstym założeniem jest, w niektórych przypadkach dalekim od rzeczywistości, że krystality dla wszystkich faz we wszystkich materiałach mają kształt sferyczny. Wówczas poszerzenie

refleksu wynikające z wielkości krystalitu jest izotropowe. Jest jednak możliwe wyznaczenie wielkości materiałów o różnych kształtach [217]. Warto zaznaczyć, że dla rzeczywistych materiałów, poza średnią wielkością krystalitów, opisuje się również rozkład wielkości. Typowo używa się kilku typów dystrybucji [198]: logarytmiczno-normalnej [218-222], gamma lub dystrybucji wynikającej ze zjawiska wzrostu ziaren.

3.1.1. Metoda Scherrera

Równanie Scherrera opublikowane w 1918 roku [210] (w monografii Królewskiego Towarzystwa Naukowego w Getyndze obok prac m. in. P. Debyea czy W. Voigta) oryginalnie zapisano jako:

$$h = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta / 2}$$

gdzie: h – szerokość półwłoka, $2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0,94$ – wyrażenie będące tzw. stałą Scherrera przeliczającą wymiar pozornej wielkości sfery (objętościowo średniej wielkości prostopadłej do kierunku płaszczyzn sieciowych [212]) na wymiar krawędzi sześcianu o tej samej objętości, λ – długość fali, Λ – długość krawędzi krystalitu o kształcie sześcianu, ϑ – kąt dyfrakcji (równy 2θ). Obecnie równanie to częściej spotyka się w postaci:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

gdzie: d – wielkość krystalitu, K – stała przeliczenia rozmiaru krystalitu o danym kształcie z pozornej wielkości sfery, B – poszerzenie refleksu wynikające z wpływu wielkości krystalitów. Zastosowanie metody Scherrera, a w szczególności tzw. stałej Scherrera (K) zostało przez lata rozwinięte i odniesione do układów o różnorodnych pokrojach cząstek [194].

3.1.2. Metody pochodne do metody Scherrera

Metoda Scherrera stała się punktem wyjścia wielu metod wyznaczania średniej wielkości i rozkładu wielkości krystalitów. Główną różnicą pomiędzy poszczególnymi metodami jest podejście do tzw. poprawki aparaturowej, czyli odjęcia poszerzenia wynikającego z wcześniej wspomnianych: szerokości spektralnej promieniowania i niedoskonałości aparaturowych. O aktualności metody Scherrera i jej modyfikacji dowodzi ogrom publikacji wykorzystujących je do wyznaczenia wielkości krystalitów i niegasnące zainteresowanie porównywaniem i ulepszaniem poszczególnych metod [223].

3.1.2.1. Metody uproszczone

Najprostszym sposobem na poprawienie wyniku otrzymanego z równania Scherrera jest wykonanie pomiaru materiału o znanej wielkości krystalitów wynoszącej kilka

mikrometrów (nieskończenie wielkich w kontekście XRD), a następnie odjęcie szerokości połówkowej tak zmierzonego standardu poszerzenia aparaturowego od szerokości połówkowej materiału, którego MCS należy wyznaczyć. Niekiedy w tym samym celu stosuje się pierwiastek z różnicy kwadratów obu wyników FWHM, czy innych miar poszerzenia. Takie podejście jest jednak obarczone znacznym błędem.

3.1.2.2. Metoda LPA

W metodzie LPA [50] wykorzystuje się dekonwolucję kształtu refleksu, wykorzystując empiryczne funkcje wielomianowe oparte o IB i stosunek FWHM/IB. Poszerzenie aparaturowe jest odejmowane od poszczególnych składowych w taki sposób, że różnicę kwadratów gaussowskiej części refleksu od materiału mierzonego i standardu pierwiastkuje się, a części lorentziańskie odejmuje w prosty sposób. Następnie tak wyznaczone poszerzenia poddaje się konwolucji i tak otrzymaną wartość IB podstawia się do równania Scherrera. Metoda ta pozwala również na oddzielenie poszerzenia wynikającego z wpływu mikronaprężeń.

3.1.2.3. Zaawansowane metody odjęcia poprawki aparaturowej

W literaturze spotykane są bardziej rozwinięte metody odjęcia poprawki aparaturowej wykorzystujące rozwiązanie funkcji eksperymentalnej (obserwowanej dla badanego materiału) jako splotu funkcji interferencyjnej i funkcji wynikającej z wpływu aparatury. Najbardziej popularną z nich jest metoda Stokesa [224], w której wykorzystuje się rozwinięcie w szereg Fouriera do opisanego kształtu refleksu. Następnie przez dzielenie wyrazów szeregów dla materiału badanego i wzorca otrzymuje się nowy szereg, który pozwala na odtworzenie funkcji rzeczywistej. Umożliwia to opisanie poszerzenia wydzielonego w ten sposób profilu jednym z powyższych sposobów (preferowane IB), a następnie podstawienie tej wartości do równania Scherrera. W analogiczny sposób wykorzystywane są metody wykorzystujące numeryczne odjęcie poszczególnych punktów pomiarowych dla materiału badanego i wzorca, a następnie odtworzenie profilu rzeczywistego [225].

3.1.2.4. Metoda Williamsona-Halla

W metodzie Williamsona-Halla [226] (szeroko opisana w [188]) wykorzystuje się pomiar poszerzenia wielu refleksów jednej fazy. Za pomocą regresji wyznacza linię łączącą poszerzenia refleksów przypadających na dane wartości kąta 2θ (z odjętą już wcześniej poprawką aparaturową). W zależności od podejścia wyróżnia się wykresy Williamsona-Halla funkcji liniowej, kwadratowej i uśrednione (Langforda [227]). W pierwszym z nich zakłada się całkowicie lorentziański kształt refleksów zarówno dla poszerzenia pochodzącego od wpływu wielkości kryształitów, wpływu mikronaprężeń i ich sumy. W drugim całkowicie gaussowski kształt. W trzecim podejściu poszerzeniu

pochodzącemu od mikronaprężeń przypisuje się kształt gaussowski, a poszerzeniu od wielkości kryształitów kształt lorentziański, gdy funkcja Voigta jest sumarycznym kształtem profilu refleksu. Niezależnie od podejścia wykres Williamsona-Halla umożliwia odczytanie zastępczego poszerzenia, a na tej podstawie wartości średniej wielkości kryształitów (z punktu przecięcia z osią Y) i mikronaprężeń (z nachylenia linii).

3.1.2.5. Metoda Rietvelda i równanie Cagliotiego

W podejściu wykorzystującym udokładnienie struktury metodą Rietvelda wykorzystuje się poszerzenie obliczone na podstawie wielu refleksów, przy czym w trakcie dopasowania szerokość refleksu jest opisana trzema parametrami U, V i W, które związane są ze sobą poprzez równanie Cagliotiego (opisane w rozdziale 2.1.). W podejściu tym poprawkę aparaturową wprowadza się poprzez ustalenie parametrów U, V i W wzorca, a następnie odejmowanie tych parametrów od analogicznych wyznaczonych dla materiału badanego. Zależnie od podejścia możliwe jest wyznaczenie wartości MCS, mikronaprężeń lub obu jednocześnie. Związane z tym są zależności pomiędzy parametrami U, V, W materiału badanego i wzorca. Zastępcze poszerzenie (FWHM) wyznaczone w ten sposób podstawiane jest do równania Scherrera. Największą zaletą tego podejścia jest możliwość dekonwolucji profilu dyfrakcyjnego materiału zawierającego wiele faz krystalicznych w oparciu o fizycznie uzasadnione parametry, a co za tym idzie ustalenie poszerzenia na podstawie większej liczby poprawnie opisanych refleksów. Podobna metodyka wykorzystująca pełnozakresowe dopasowanie profilu dyfrakcyjnego stosowana jest np. w metodzie pełnozakresowego modelowania profilu proszkowego (WPPM).

3.1.2.6. Wyznaczanie rozkładu wielkości kryształitów na podstawie równania Scherrera

Wraz z rozwojem badań poszerzenia i kształtu refleksu dyfrakcyjnego zauważono, że w niektórych przypadkach poszerzenie przy podstawie refleksu jest większe niż w jego górnej części i że może być to związane z rozkładem wielkości kryształitów w badanym materiale [194]. W związku z tym założono, że możliwe jest wykorzystanie nie tylko szerokości połówkowej refleksu, ale również wartości poszerzenia na innych wysokościach. Przykładem takiego podejścia do określenia rozkładu wielkości kryształitów jest tzw. metoda Pielaszka [228], w której dodatkowo wyznacza się szerokość w 1/5 i 4/5 wysokości refleksu. Wartości te przelicza się na podstawie nieskomplikowanych równań na średni rozmiar ziaren (tutaj równoznacznie z MCS) oraz rozproszenie, które można wykorzystać jako parametr jednego z przyjętych rodzajów rozkładów wielkości (typowo rozkładu logarytmiczno-normalnego).

3.1.3. Metoda Warrena-Averbacha

Wraz z rozwojem zainteresowania danymi możliwymi do zgromadzenia na podstawie kształtu refleksu dyfrakcyjnego rozwijały się również zastosowania fourierowskich metod opisu funkcji za pomocą szeregu sinusoid i cosinusoid (tzw. analizy harmonicznej). Najpopularniejszą z nich stała się metoda Warrena-Averbacha [216, 229] (szerokie opisy m. in. w rozdziale autorstwa T. Ungara w [191] oraz w [188]). Metoda ta z założenia służy głównie do wyznaczania naprężeń w materiałach i w tym też kierunku była rozwijana [230-232], jednak precyzyjny opis kształtu pozwala na określenie zarówno średniej wielkości kryształitów, jak i rozkładu tej wielkości (CSD). Do zastosowania tej metody konieczny jest profil refleksu zawierający minimalny udział szumów. Następnie odejmowana jest poprawka aparaturowa (metodą Stokesa lub numerycznymi). W oryginalnym podejściu stosowano jedynie część rzeczywistą (cosinus) szeregu Fouriera. W późniejszym czasie rozpatrywano również asymetrię refleksu dodając rozwinięcie w szereg sinusów (część urojona). Otrzymane wyrazy szeregów wiąże się z odległościami międzypłaszczyznowymi, a następnie postępuje według jednej z dwóch dróg. W celu obliczenia średniej wielkości kryształitów, na podstawie krzywej wiążącej współczynniki wyrazów szeregu z d wyznacza się linię największego spadku, a następnie przecięcie tej linii z osią wielkości (typowo w Å). W celu wyznaczenia rozkładu wielkości kryształitów, wyznacza się drugą pochodną funkcji wartości współczynników wyrazów szeregu od odległości międzypłaszczyznowej. Otrzymany w ten sposób CSD należy traktować jako rozkład po ilości kryształitów o danych średnicach, przy czym w kontekście pozostałych metod dyfrakcyjnych bardziej jednoznaczne jest przekształcenie tej zależności w taki sposób, aby było to prawdopodobieństwo wystąpienia kryształitu o danej objętości względem całej objętości próbki.

3.2. Mikroskopia i dyfrakcja elektronowa

Przy określaniu wielkości obiektów mniejszych niż zdolność rozdzielcza gołego oka, po mikroskop (i podobne urządzenia) sięga się już od XVII w. Zdolność rozdzielcza typowego mikroskopu optycznego sięga jedynie ok. 200 nm (z zastosowaniem złożonych układów optycznych do 100 nm [233]), co wystarcza do opisu wielkości dużych cząstek krystalicznych. Rozróżnienie i opis pojedynczych kryształitów w cząstkach polikrystalicznych umożliwia np. mikroskopia polaryzacyjna, stanowiąca po dziś dzień użyteczne narzędzie w metalurgii. W przypadku badania nanomateriałów, nawet zaawansowane mikroskopy optyczne mają niewielką użyteczność.

W nanotechnologii, w związku ze znacznie większą zdolnością rozdzielczą, wykorzystywane są mikroskopy elektronowe. Mikroskopia elektronowa jest w szczególności użyteczna do opisu materiałów złożonych z dobrze rozproszonych, regularnych co do wielkości i kształtu monokrystalicznych cząstek zbudowanych z ciężkich pierwiastków [49]. W szczególności wysokorozdzielcza metoda TEM pozwala

na rozróżnienie domen krystalicznych w cząstkach, co umożliwia określenie wielkości i kształtu nie tylko cząstek, aglomeratów lub agregatów, ale także krystalitów. Typowy pomiar sprowadza się do zmierzenia średnicy, lub lepiej pola, wielu niestykających się ze sobą cząstek lub krystalitów i analizy statystycznej. Obecnie rozwijane są metody analizy obrazów ułatwiające automatyzację tego procesu. Głównym ograniczeniem metod mikroskopii elektronowej jest zwykle niewielki obszar analizy, co powoduje uzyskanie gorszej statystyki, niż w przypadku metod dyfrakcyjnych. Wysoki koszt, obciążenie i wymagająca obsługa mikroskopów transmisyjnych wprowadza kolejne utrudnienia w uzyskaniu satysfakcjonujących wyników. Dodatkowo, mimo istnienia wytycznych co do standardowych procedur pomiaru wymiarów charakterystycznych materiałów z użyciem mikroskopii elektronowej (np. [234], ISO 29301:2010, ISO 9276, ISO 13322-1:2004), aparaty i pomiary najczęściej nie są walidowane.

Podobnie stosowane, jednak z większym naciskiem na badanie wielkości krystalitów, mogą być metody dyfrakcyjne, takie jak EBSD i TKD. W tym przypadku z obrazu możliwe jest wydzielenie poszczególnych krystalitów, określenie ich wielkości i opisanie statystyki rozkładu wielkości. Niestety, w przypadku metody EBSD, maksymalna rozdzielczość (ok. 50 nm) uniemożliwia precyzyjne określenie wielkości krystalitów w materiałach nanokrystalicznych.

3.3. Inne

Poza dwiema wykorzystywanymi w rozprawie, warto wspomnieć o innych metodach stosowanych do określenia wymiarów charakterystycznych w nanomateriałach. Wyznaczone wymiary mogą zależnie od metody odnosić się zarówno wielkości krystalitów, cząstek i porów. Większość z tych metod ujęta została w wytycznych Komisji Europejskiej [49] wraz z opisem korzyści i wad. Do każdej z pozycji dołączono użyteczną literaturę.

- 1) Mikroskopia sił atomowych (*ang. atomic force microscopy, AFM*) [235, 236];
- 2) Dynamiczne rozpraszanie światła (*ang. dynamic light scattering, DLS*) [237-239];
- 3) Nefelometria [240, 241];
- 4) Izotermiczna sorpcja gazów, w szczególności sorpcja azotu w 77 K (tzw. BET) [242, 243];
- 5) Niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego lub neutronów (*ang. small-angle X-ray scattering, SAXS; ang. small-angle neutron scattering, SANS*) [244, 245];
- 6) Rozdział na podstawie średnicy hydrodynamicznej cząstek (*ang. field flow fractionation, FFF*) [246, 247] i elektroforetyczna analiza mobilności cząsteczek w fazie gazowej (*ang. gas-phase electrophoretic molecular mobility analysis, GEMMA*);
- 7) Rozdzielanie przez sedymentację podczas wirowania (*ang. centrifugal liquid sedimentation, CLS*) [238, 248];
- 8) Analiza ruchu cząstek (*ang. particle tracking analysis, PTA*) [249];

- 9) Chromatografia hydrodynamiczna i chromatografia z selekcją wielkości (*ang. hydrodynamic chromatography, HDC* i *ang. size-exclusion chromatography, SEC*) [250, 251];
- 10) Spektrometria mas pojedynczych cząstek ze wzbudzeniem plazmowym (*ang. single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP-ICP-MS*) [252];
- 11) Tomografia sondy atomowej (*ang. atom probe tomography, APT*) [253];
- 12) Metoda oparta na badaniu kinetyki reakcji o znanym przebiegu [161, 162, 254-257].

Cel pracy i hipotezy badawcze

Głównym celem pracy było zbadanie procesów azotowania i odazotowania, zachodzących w warunkach zmiennego potencjału azotowego, dla materiałów żelazowych o strukturze nanokrystalicznej. W przedstawianej rozprawie założono istnienie zależności potencjału azotowego wymaganego do zainicjowania przemian fazowych w procesach gazowego azotowania i odazotowania w nanokrystalicznym układzie Fe-N od rozmiaru krystalitów występujących w badanych materiałach. Przyjęto również, że ze zmniejszeniem średniej wielkości krystalitów, do zainicjowania przemiany fazowej do stanu o wyższej zawartości azotu w strukturze, niezbędna jest ekspozycja materiału w atmosferze o wyższym potencjale azotowym.

Na podstawie powyższej hipotezy przyjęto, że należy szczegółowo zbadać zależności potencjału azotowego wymaganego do zainicjowania przemian w nanokrystalicznym układzie Fe-N od czynników takich jak: temperatura procesu, rozkład wielkości krystalitów i skład powierzchni azotowanego materiału. Założono, że w układach nanokrystalicznych przebieg przemian będzie przesunięty w domenę potencjału azotowego, w stosunku do procesów prowadzonych dla materiałów grubokrystalicznych, oraz że kolejne części materiału będą ulegały przemianie przy różnych potencjałach azotowych, co związane jest z istnieniem rozkładu wielkości krystalitów w rzeczywistych materiałach.

Weryfikacja przyjętych założeń wymagała opracowania procedur badawczych umożliwiających obserwacje przemian fazowych występujących w układzie nanokrystaliczne żelazo-azot bezpośrednio podczas ich zachodzenia. W tym celu wykorzystano zestaw metod *in situ* analizy parametrów materiałów stałych. Skorzystano z metod proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz termograwimetrii z zastosowaniem komór reakcyjnych. Za pomocą tych metod systematycznie zbadano wpływ temperatury na przebieg procesów azotowania i odazotowania dla materiałów o różnym rozkładzie wielkości krystalitów.

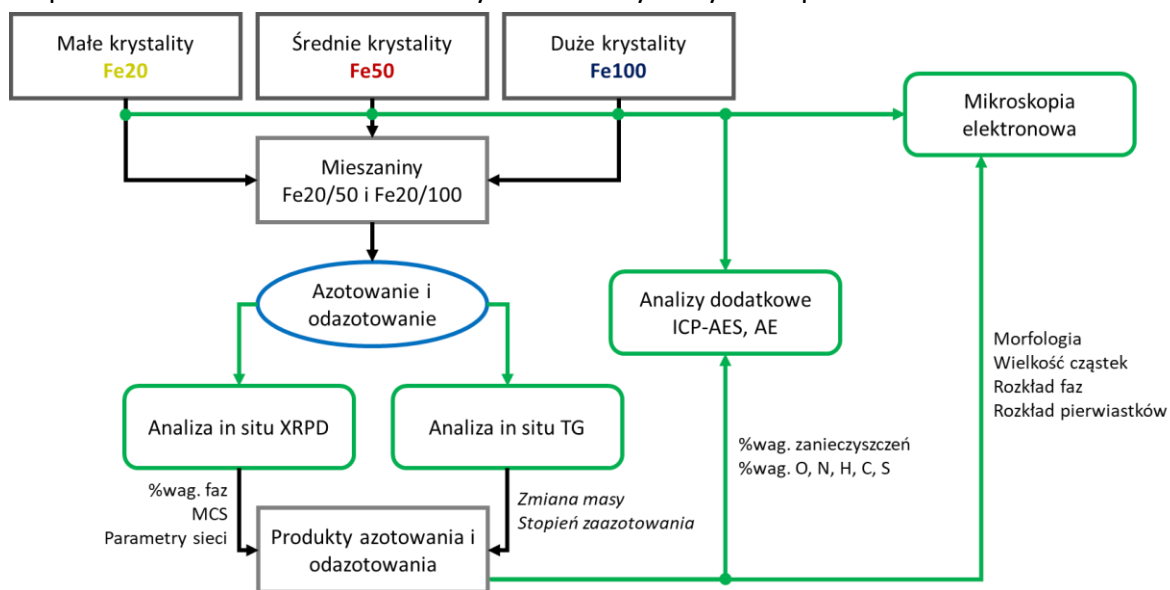
Część eksperymentalna

4. Metodyka badań

Zamierzeniem pracy było otrzymanie mieszanin fizycznych o określonej średniej wielkości krystalitów i określonym rozkładzie wielkości krystalitów. W pracy wykorzystano komercyjne nanocząstki żelaza oraz katalizator żelazowy syntezy amoniaku, które następnie zostały scharakteryzowane za pomocą technik XRPD, TEM, SEM, analizy elementarnej (AE) oraz spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES).

Użyto materiałów zawierających nanokrystality żelaza o trzech rozmiarach: małe (Fe₂₀, katalizator żelazowy o średniej wielkości krystalitów ok. 21 nm [162]); średnie (Fe₅₀, Sigma Aldrich, deklarowany rozmiar cząstek 25 nm); duże (Fe₁₀₀, Sigma Aldrich, deklarowany rozmiar cząstek 60-80 nm). Ponadto otrzymano mieszaniny dwuskładnikowe Fe₂₀/50 i Fe₂₀/100, o równych stosunkach wagowych poszczególnych komponentów.

Wielkość krystalitów i parametry strukturalne w poszczególnych układach zostały ustalone przy użyciu mikroskopii elektronowej i proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD). W szczególności dzięki zastosowaniu metod mikroskopowych możliwe było określenie dokładnej wielkości pojedynczych krystalitów i stworzenie statystyki na tej podstawie. XRPD w typowym zastosowaniu pozwala jedynie na określenie wartości średnich dla danej próbki. Wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów za pomocą XRPD wiąże się z użyciem czasochłonnej metody Warrena-Averbacha, którą zastosowano jedynie w wybranych przypadkach. Ze względu na to, że badania *in situ* były prowadzone jedynie przy pomocy XRPD i TG, ważne było porównanie wartości wielkości cząstek otrzymanych na podstawie obrazowania TEM z wynikami otrzymanymi na podstawie badań XRPD.



Rysunek 5. Schemat ideowy badań

Zarówno materiały wyjściowe, jak i przygotowane mieszaniny zostały poddane procesom w atmosferze składającej się z wodoru i amoniaku w zmiennych proporcjach.

Procesy prowadzono izotermicznie, w temperaturze 350°C, 400°C, 450°C oraz 500°C. Kluczowym zmiennym parametrem procesu był potencjał azotowy (zdefiniowany w sekcji 1.2). Reakcje z programowanym potencjałem azotowym, przeprowadzono z użyciem analizatora termogravimetrycznego i dyfraktometru proszkowego wyposażonego w komorę reakcyjną. Zmiany potencjału azotowego osiągnięto przez regulację stosunku natężenia przepływu amoniaku do natężenia przepływu wodoru w atmosferze reakcyjnej w zakresie od 0 do 1. Przeprowadzono również proces odazotowania otrzymanych wcześniej azotków żelaza, przy czym w tym procesie wspomniany stosunek natężeń przepływów zmieniany był w zakresie od 1 do 0.

Program badań składał się zatem z trzech głównych etapów: przygotowania materiałów nanokrystalicznych, analizy ich właściwości i przeprowadzenia reakcji azotowania i odazotowania (rysunek 5.).

5. Metody badawcze

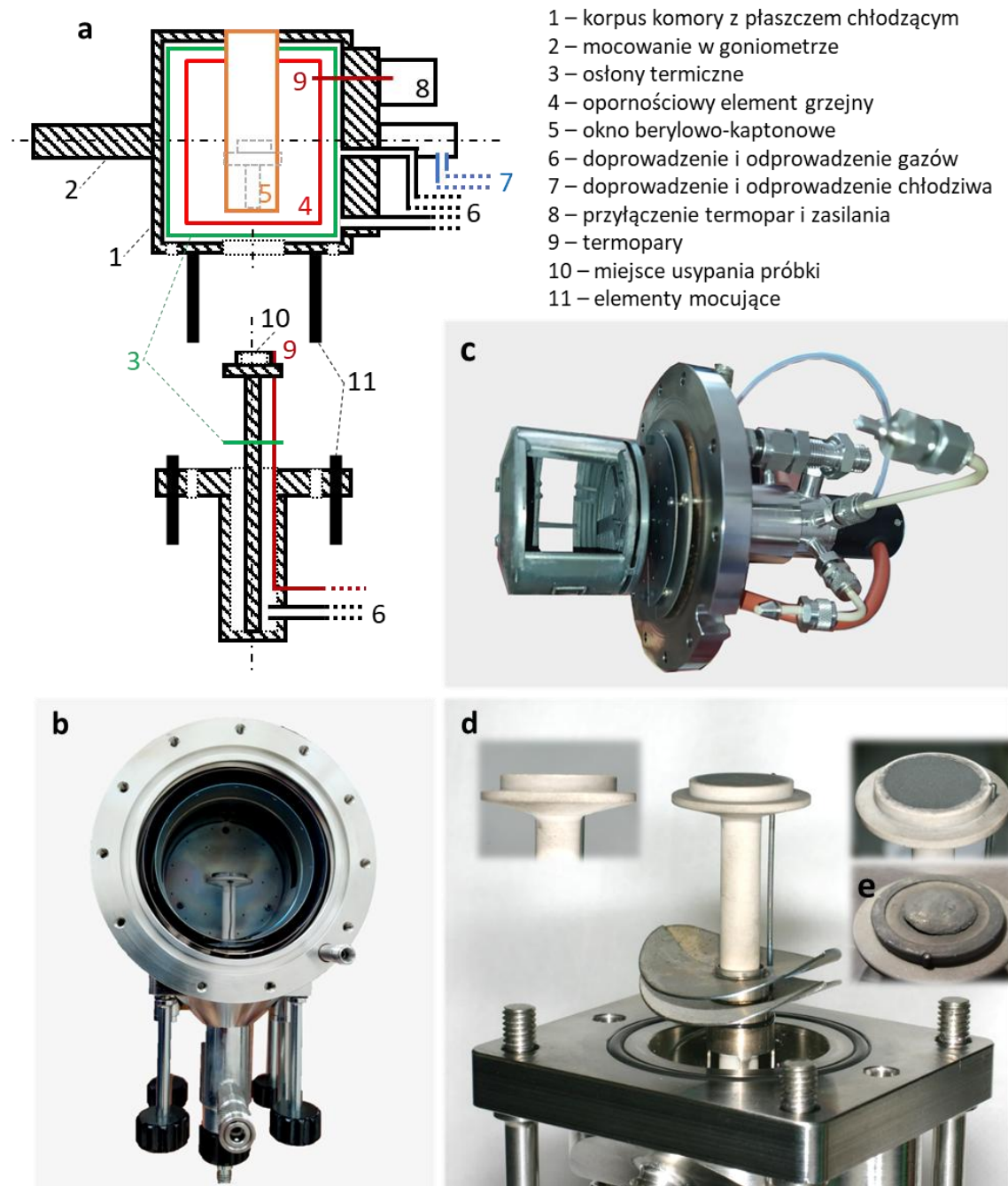
5.1. Dyfraktometria rentgenowska

Ze względu na to, że dyfraktometria rentgenowska była główną metodą charakterystyki materiałów badanych podczas procesów azotowania i odazotowania, podrozdział ten zostanie przedstawiony w formie szczegółowego opisu procedur realizowanych (i niekiedy opracowywanych) w trakcie prac wraz z użytecznymi podstawami teoretycznymi i odnośnikami.

Do badań strukturalnych wykorzystano dyfraktometr rentgenowski PANalytical X'Pert Pro MPD, pracujący w geometrii Bragg-Brentano, o promieniu goniometru równym 240 mm. W badaniach wykorzystywano promieniowanie lampy z anodą kobaltową ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,792900 \text{ \AA}$). Zastosowanie promieniowania CoK_α pozwoliło na zwiększenie jakości pomiarów w stosunku do typowego rozwiązania wykorzystującego lampę z anodą miedziową. W przypadku promieniowania CuK_α intensywnie obserwowane jest zjawisko fluorescencji, czyli emisja wtórnego promieniowania rentgenowskiego związana z energią promieniowania wzbudzającego wyższą niż energia absorpcji na krawędzi K od żelaza. Powoduje to nie tylko pochłonięcie części energii promieniowania wiązki padającej, ale również podwyższenie tła w wyniku trafiaania promieniowania wtórnego na detektor [188, 258]. Na drodze wiązki padającej umieszczono kolejno: filtr żelazowy (znielowanie wpływu promieniowania CoK_β), szczelinę Sollera 0,04 rad, szczelinę poziomą $1/2^\circ$ oraz maskę pionową 10 mm. Na drodze wiązki odbitej umieszczono szczelinę poziomą 7,5 mm, szczelinę Sollera 0,04 rad oraz detektor paskowy PIXcel1D (255 pasków). Optyka została dobrana w taki sposób, aby w żadnym położeniu lampy i detektora wykorzystywanym podczas pomiarów promieniowanie lampy nie oświetlało holdera, a jedynie materiał badany.

Dyfraktometr został wyposażony w komorę Anton Paar XRK 900 (rysunek 6.) umożliwiającą prowadzenie badań dyfrakcyjnych podczas reakcji w temperaturach do 900°C i w atmosferze gazów takich jak argon, azot, wodór czy amoniak. Holder w którym usypywano materiał badany wykonany był z ceramiki (Macor) i nie był wyposażony w dodatkowe otwory do przepływu gazów od spodu materiału. Dyfraktometr został dodatkowo doposażony o automatyczny układ sterowania natężeniem przepływu gazów, oparty na regulatorach firmy Bronkhorst z dodatkowymi zaworami odcinającymi. W całym układzie gazowym zastosowano przewody ze stali nierdzewnej i politetrafluoroetyleny (PTFE), oraz uszczelki elastyczne z terpolimeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Poprawność regulacji natężenia przepływu gazów kalibrowano z użyciem biurety gazowej (jako ciecz zamykającą zastosowano rtęć). W trakcie prac wykonywano również kalibrację termopary mierzącej temperaturę materiału badanego, będącej elementem wyposażenia komory [259]. W tym celu w komorze ogrzewano substancje wzorcowe o znanych z literatury temperaturach przemian i przejść fazowych: KNO_3 (T przemiany

fazowej 128,7°C; T topnienia 334°C [260]), AgSO_4 (T przemiany fazowej 426,4°C [260]) oraz K_2SO_4 (T przemiany fazowej 584°C [261]). Zarejestrowane temperatury zajścia zjawiska porównywano z wartościami referencyjnymi. W każdym przypadku zmierzona podczas eksperymentu temperatura badanej przemiany znajdowała się w zakresie $\pm 1^\circ\text{C}$ temperatury zakładanej.



Rysunek 6. Komora reakcyjna Anton Paar XRK900; a – schemat; b – wnętrze komory bez części grzejnej; c – część grzejna d – ceramiczna platforma mocowana w komorze reakcyjnej i przykłady usypania próbki według opisanego sposobu; e – próbka materiału Fe_{50} po procesie azotowania i odazotowania wprasowana w tradycyjny sposób, bez mieszania ze wzorcem wewnętrznym – próbka znacząco odkształcona;

Większość analiz prowadzono w zakresie kątowym $41-126^{\circ}2\theta$ z krokiem $0,026^{\circ}2\theta$ i przy czasie zliczania równym 46 s na krok. Całkowity czas takiego pomiaru wynosił 10 minut, co ustalono jako optimum pomiędzy jakością pomiaru, czasem jednego kroku procesu, liczbą pomiarów przypadających na jeden krok procesu i możliwościami analizy danych. Pomiaru wyższej rozdzielczości, do precyzyjnego wyznaczenia parametrów sieciowych substratów i mieszanin, prowadzono z użyciem przystawki umożliwiającej obrót nośnika próbek (tzw. „spinner”), w zakresie $28-140^{\circ}2\theta$ z krokiem $0,0066^{\circ}2\theta$, przy czasie obrotu równym 16 s i przy czasie zliczania 200 s w celu polepszenia statystyki pomiaru. Przy pomiarach wysokiej rozdzielczości zmieniano również szczelinę przeciwrozproszeniową na wiązce odbitej z 7,5 mm na 8 mm.

Użytym wzorcem wewnętrznym położenia refleksów był proszek krzemowy -325 mesh (czystość 99%, Sigma Aldrich) [262, 263]. Eksperymentalnie potwierdzono obojętność tego materiału w warunkach procesów. Bazując na względnej intensywności refleksów od wzorca i materiału badanego, krzem zmieszano z każdym z materiałów w proporcji wagowej 50:50. Wartość parametru sieci krzemu przyjęto na podstawie certyfikatu materiału odniesienia, NIST SRM 640, jako równą $5,43088 \text{ \AA}$ w temperaturze 25°C , a rozszerzalność cieplną potwierdzono eksperymentalnie. Wpływ użycia wzorca wewnętrznego na wyniki otrzymane podczas procesów azotowania żelaza opisano w pracy opublikowanej podczas doktoratu [264]. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwoliło rozdzielić wpływy wartości rzeczywistego parametru sieci (przeliczanego z odległości międzypłaszczyznowej d dla poszczególnych refleksów), będącego składową wpływu rozszerzalności cieplnej i rozszerzalności sieci w wyniku nasycania jej azotem, od wpływu przesunięcia powierzchni materiału badanego względem osi goniometru na obserwowany kąt ugięcia, przy którym obserwowane jest maksimum refleksu dyfrakcyjnego. W związku z tym, że wpływy takich czynników jak rozbieżność padającej wiązki, głębokość wnikania w próbkę (która dla żelaza, w badanych przypadkach, zawiera się w zakresie od $32 \mu\text{m}$ do $40 \mu\text{m}$ [265]) oraz błędne ustawienie kąta zerowego goniometru, są w tym przypadku zanedbywalnie małe, przesunięcie kąta ugięcia spowodowane czynnikami nie stanowiącymi właściwości materiału sprowadza się do równania [190]:

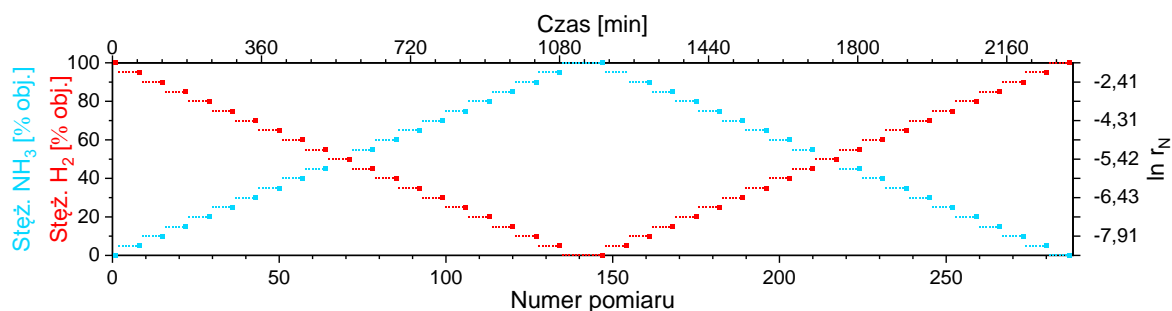
$$\Delta 2\theta = \frac{2s}{R} \cos\theta$$

gdzie s to wcześniej wspomniane przesunięcie względem osi goniometru, a R to promień goniometru.

Użytym wzorcem zewnętrznym szerokości refleksów było wyprażone mikrokryształiczne żelazo (Sigma Aldrich). Udokładniony profil dyfrakcyjny wzorca zewnętrznego został użyty do ustalenia poszerzenia refleksów wynikającego z wpływu aparatury, które zostało ustalone jako wartość domyślna podczas analizy opisanej w dalszej części. Dodatkowo użycie takiego materiału ułatwiło oddzielenie funkcji wzorca przy wyznaczeniu MCS i CSD żelaza metodą Warrena-Averbacha.

Przygotowanie próbki do badania wymagało zastosowania procedury nieco odmiennej od standardowej. Poza zastosowaniem obojętnego dodatku w postaci krzemu (wzorca), w celu zminimalizowania zmian wysokości próbki spowodowanych zmianą objętości materiału podczas procesu azotowania, materiał nie był wprasowywany we wnękę holdera. Zamiast tego doświadczalnie dopasowaną ilość proszkowego materiału nasypywano we wnękę i rozprowadzano w taki sposób, aby nie dociskać go, a jedynie uzyskać stosunkowo równą powierzchnię przy zachowaniu pewnych odległości między cząstkami proszku. Procedura ta pozwoliła uzyskać zmniejszenie deformacji próbki bez wprowadzania znaczących zmian w wynikach pomiarów (rysunek 6. c i d).

Po umieszczeniu materiału badanego w komorze, układ przemywany był wodorem. Każdy z procesów poprzedzony był redukcją tlenkowej warstwy pasywnej w temperaturze 500°C, w atmosferze czystego wodoru. Następnie w komorze reakcyjnej ustalano temperaturę procesu. Główna część procesu była prowadzona w mieszaninie wodoru o czystości 99,999% obj. (5.0, Messer Polska i Air Liquide Polska), amoniaku o czystości 99,998% obj. (UHP, Air Liquide Polska) i ich mieszanin, przy czym całkowite natężenie przepływu (w odniesieniu do warunków normalnych) utrzymywano na poziomie 200 cm³/min. Każdy z pomiarów dyfrakcyjnych trwał 10 minut i poprzedzał 10 minut beczynności aparatu w tych samych warunkach. Po każdym szóstym cyklu pomiar-beczynność (po 2 godzinach azotowania w danych warunkach) zbierano kolejny dyfraktogram, który uznano za reprezentujący stan quasi-stacjonarny. Po tym pomiarze stężenie amoniaku zwiększano o 5% obj. i rozpoczynano kolejny cykl pomiar-beczynność (rysunek 7.). Czas wymiany gazów oszacowano eksperymentalnie na ok. 5 minut.



Rysunek 7. Schemat przebiegu procesu prowadzonego w komorze reakcyjnej dyfraktometru; małe kwadraty oznaczają pomiary w obszarze uznawanym jako przejściowy (przedstawione w rozdziale 7.), większe kwadraty oznaczają pomiary, w których stan uznano jako quasi-stacjonarny (omówione bardziej szczegółowo w części 7.3.)

Procedura analizy danych została oparta o półautomatyczny algorytm wykorzystujący oprogramowanie HighScore Plus 3.0e [266], do którego zaimplementowane zostały skrypty ułatwiające analizę i eksport zestawów danych zawierających wiele dyfraktogramów [267]. Skrypty te podzielić można na cztery główne etapy analizy (w pełnym zakresie opisane w rozdziale 10.):

- 1) Dopasowanie profilu i przyporządkowanie faz krystalicznych; w etapie tym wykorzystano zmodyfikowane karty z bazy ICDD PDF4+ o numerach:

- 2) α -Fe – 04-007-9753 [268];
- 3) γ' -Fe₄N – 00-064-0134 [269];
- 4) ϵ -Fe₃₋₂N – 01-073-2101 [270] oraz 04-007-2256 [270] (dwie karty dla faz o stechiometrii zbliżonej bardziej do odpowiednio Fe₃N i Fe₂N);
- 5) Si (wzorzec) – 00-027-1402 [271];
- 6) Eksport danych z pierwszego etapu analizy do formatu .xlsx;
- 7) Wykonanie wielostopniowej analizy wykorzystującej udokładnienie struktury metodą Rietvelda;
- 8) Eksport danych z drugiego etapu analizy do pliku z punktu 6).

Oszacowanie niepewności pomiarowych prezentowanych danych dyfrakcyjnych jest trudne. Po pierwsze, wyznaczenie odchyłek standardowych wymagałoby przeprowadzenia i przeanalizowania co najmniej kilku identycznych serii pomiarowych i analiz danych, co zaś byłoby bardzo trudne do zrealizowania przy dostępnych środkach, czasie aparaturowym i możliwościach obliczeniowych. Po drugie, na niepewności pomiarowe wpływa wiele czynników, przy czym jednym z głównych jest stężenie fazy krystalicznej w materiale. Dla przykładu niepewność określenia zawartości danej fazy za pomocą dopasowania używanego przy udokładnianiu struktury metodą Rietvelda rośnie wraz ze zmniejszeniem intensywności refleksów m. in. w związku z problemem odróżnienia kształtu refleksu od szumu. Niepewność określenia wartości MCS podobnie rośnie przy małych zawartościach faz, ale też w znacznym stopniu zależy od samej wartości MCS, co wynika z trudności opisanie kształtu refleksów o dużym poszerzeniu dla materiałów drobnokrystalicznych (umowną dolną granicą jest kilka nanometrów, w programie HS+ wartością ograniczoną przez maksymalne wartości parametrów U, V i W jest ok. 3 nm) oraz trudności opisanie poszerzenia, gdy to jest bliskie wartości zmierzonej dla wzorca (teoretyczną granicą jest 100-200 nm). Trzecią wartością analizowaną w rozprawie na podstawie danych dyfrakcyjnych jest parametr sieci, dla którego niepewność związana jest głównie z możliwością opisanie położenia kąтового maksimum refleksów i czynników wspomnianych przy opisie wpływu dodatku wzorca wewnętrznego. Dla analiz parametru sieci przygotowano specjalnie zaprojektowane pomiary, na podstawie których oszacowano, że niepewność rozszerzona pomiarów tej wartości dla fazy α -Fe nie przekracza $3 \cdot 10^{-4}$ Å (wyznaczona zgodnie z [272], przy przedziale ufności 95%). Do pełnego oszacowania niepewności każdej wartości w każdym punkcie pomiarowym konieczne byłoby rozważenie tysięcy indywidualnych przypadków z licznymi parametrami zmiennymi dla każdego z wyznaczanych parametrów. Pewnych informacji o skali niepewności mogą dostarczyć wykresy w sekcjach 7.2. i 8.1.-8.5., gdzie zaprezentowano wyniki znacznej liczby pomiarów następujących kolejno po sobie, na podstawie których możliwe jest wnioskowanie o przybliżonym rozrzucie wyników pomiarowych na danym etapie procesu z tym zastrzeżeniem, że wyniki zaraz po zmianie natężenia przepływu gazów

charakteryzują się większym rozrzutem w związku z przemianami zachodzącymi w trakcie pomiaru.

Głównym celem analizy dyfrakcyjnej było uzyskanie informacji o przemianach fazowych zachodzących w trakcie trwania procesów (*in situ*) azotowania i odazotowania. Analizowanymi parametrami były położenia, intensywności i kształt refleksów dyfrakcyjnych, dzięki którym możliwe było określenie stężenia, wartości MCS (na podstawie wyżej opisanej metody wykorzystującej FWHM otrzymane podczas udokładnienia metodą Rietvelda dla kształtu sferycznego) i parametrów sieci każdej z faz na wszystkich etapach procesu. Na tej podstawie możliwe było wnioskowanie o parametrach termodynamicznych, przy których zachodzą przemiany fazowe i różnicach strukturalnych pomiędzy materiałami o określonych wielkościach kryształitów w różnych stanach.

5.2. Mikroskopia elektronowa

Celem obrazowania z użyciem mikroskopii elektronowej było poznanie morfologii i mikrostruktury substratów w szerokim zakresie powiększeń ze szczególnym naciskiem na wielkość cząstek i kryształitów, oraz zaobserwowanie zmian na wybranych etapach procesu azotowania. Idąc za słowami Prof. Alfonsa Fischera, który przytaczał swoich nauczycieli Erharda Hornboga i Hansa Bernsa „Bez widocznej mikrostruktury można zmierzyć wszystko, ale niczego nie można wytłumaczyć”. Dodatkowymi korzyściami z zastosowania mikroskopii były możliwość obserwacji rozkładu pierwiastków (EDS), w tym szczególnie azotu (co jest dość wyjątkową cechą użytego detektora), i struktury krystalicznej (EBSD).

5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Ważną częścią obrazowania materiałów z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej jest przygotowanie próbek. Metodę przygotowania materiałów metalicznych i magnetycznych opracowano w Max-Planck-Institut für Eisenforschung Düsseldorf, podczas stażu realizowanego w ramach programu Bekker NAWA. Problemy z badaniem proszkowych próbek magnetycznych związane są głównie z dwoma aspektami – możliwością porwania cząstki materiału przez pole magnetyczne wytwarzane w kolumnie mikroskopu i trwałe uszkodzenie aparatu oraz koniecznością odprowadzenia ładunku gromadzącego się na materiale proszkowym, który w związku z powyższym musi zostać unieruchomiony.

Pierwszym krokiem było przygotowanie materiałów, które nie zostaną znacząco utlenione po ekspozycji na powietrze. Każdy z substratów znajdował się w formie spasywowanej, w której cząstki metaliczne pokryte były cienką warstwą tlenkową chroniącą wewnątrz przed dalszym utlenianiem. Materiały w stanie zaazotowanym, przygotowane w osobnym piecu, poddawane były chłodzeniu w atmosferze azotującej i ekspozycji na atmosferę pasywującą składającą się z argonu z niewielką (0,25% obj.) domieszką tlenu. Takie działanie powodowało częściowe utlenienie materiału

z zachowaniem struktury azotku w większości materiału (co potwierdziły nieopublikowane badania prowadzone w MPIE Düsseldorf).

Materiały te zatopiono w żywicy przewodzącej PolyFast za pomocą prasy Streuers Cito Press-15 w temperaturze do 180°C i przy całkowitym czasie cyklu grzanie-chłodzenie równym 6 minut. Zatopione próbki szlifowano na mokro z użyciem papierów ściernych o gradacji od P400 do P2500. Następnie próbkę poddawano szlifowaniu z użyciem pasty diamentowej o ziarnistości 3 μm oraz z użyciem koloidalnej krzemionki o wielkości cząstek ok. 50 nm. Na tym etapie jakość powierzchni testowano z użyciem mikroskopii optycznej. W wyjątkowych przypadkach dopuszczano obecność rys na powierzchni materiału, co wiązało się z odrywaniem cząstek materiału przy zbyt długim polerowaniu. Bezpośrednio przed badaniem mikroskopowym próbki poddawano finalnemu etapowi polerowania i napyleniu ok. 2 nm warstwy węglowej z użyciem napyłarki firmy PECS.

Obrazowanie metodą SEM prowadzone było za pomocą mikroskopu Zeiss Sigma 500 (rysunek 8.) będącego na wyposażeniu MPIE Düsseldorf. Obrazowanie wykonywano głównie przy napięciu przyspieszającym równym 15 kV i prądzie 5,7 nA przy odległości roboczej równej ok. 10 mm. Aparat ten wyposażony jest w detektory EDS i EBSD z systemu EDAX/TSL, co umożliwiło dodatkowe pomiary stężeń pierwiastków i krystalografii. Pomiary EBSD i EDS (jednoczesne) prowadzone były przy wielkości kroku równej 0,5 μm , kącie nachylenia równym 70° i odległości roboczej równej 15,5 mm. Do analizy i prezentacji danych wykorzystano oprogramowanie EDAX OIM Analysis v8.6.

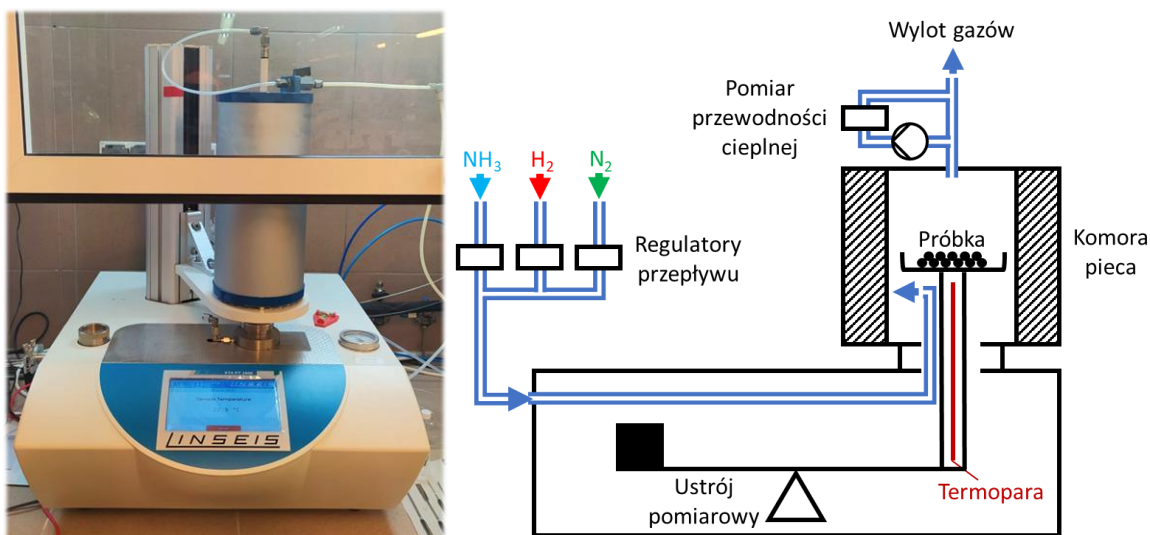


Rysunek 8. (Z lewej) Mikroskop ZEISS Sigma 500, wyposażony w detektory EDS i EBSD, znajdujący się w MPIE Düsseldorf (Niemcy); (Z prawej) Mikroskop FEI Tecnaï G2 F-20S TWIN znajdujący się w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów na ZUT w Szczecinie

5.2.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Badania transmisyjnej mikroskopii elektronowej prowadzono z użyciem aparatu FEI Tecnai G2 F-20 S TWIN (rysunek 8.) wyposażonego w układ sterujący (STEM) z detektorem HAADF (*ang. high-angle annular dark-field (imaging)* – wysokokątowe pierścieniowe obrazowanie w ciemnym polu) oraz moduł EDS. Każdy z analizowanych materiałów został zdyspergowany w acetonie z użyciem łaźni ultradźwiękowej, a następnie naniesiony na siatkę typu „carbon film” (pokryte filmem węglowym, materiały Fe20 i Fe50) lub typu „holey film” (pokryte filmem węglowym z otworami, materiał Fe100). W zebraniu zdjęć mikroskopowych skorzystano z pomocy operatorów aparatu na ZUT w Szczecinie, tj. dra inż. Krzysztofa Sielickiego oraz dr hab. inż. Iwony Pełech, prof. ZUT. Analiza wielkości cząstek została wykonana z użyciem oprogramowania ImageJ. Rozkłady wielkości zostały oparte o pomiary przybliżonych średnic cząstek.

5.3. Termograwimetria



Rysunek 9. Termowaga Linseis STA PT1600 i schemat układu badawczego

Zmiany masy podczas procesów azotowania żelaza były analizowane z użyciem aparatu Linseis STA PT1600 o czułości rzędu 0,05 mg przy próbce o masie 1 g, wyposażonego w zestaw automatycznej regulacji natężenia przepływu gazów opartego na regulatorach firmy Bronkhorst.

Masa początkowa każdego z materiałów badanych wynosiła 0,1 g. Masa ta została ustalona jako optimum pomiędzy możliwością wymiany gazów i czułością aparatu. Materiały usypywane były w tyglu wykonanym z tlenku glinu. Wyjątkiem był materiał Fe20, który wymagał zastosowania koszyczka z litym dnem wykonanego z platyny. Eksperymentalnie potwierdzono znikomy wpływ zastosowanego koszyczka na wynik pomiaru zmiany masy w warunkach quasi-stacjonarnych.

Badania procesów azotowania i odazotowania prowadzono w atmosferze gazowej składającej się z mieszanin wodoru 99,999% obj. (5.0 Messer Polska lub Air Liquide Polska),

amoniaku 99,998% obj. (UHP, Air Liquide Polska) oraz azotu 99,999% obj. (5.0, Messer Polska lub Air Liquide Polska). Kalibracja regulacji natężenia przepływu gazów wykonywana była z użyciem biurety gazowej (jako cieczy zamykającej użyto rtęć). Skład atmosfery na wyjściu z reaktora kontrolowano w celu wykluczenia znacznego wpływu rozkładu amoniaku na skład mieszaniny azotującej. Używano w tym celu aparatu mierzącego przewodność cieplną z wykorzystaniem katarometru. Czas wymiany gazów oszacowano obliczeniowo i eksperymentalnie na mniej niż 5 minut.

Procesy w aparacie TG przebiegały podobnie do procesów prowadzonych w aparacie dyfraktometrycznym. Po początkowej redukcji w atmosferze czystego wodoru i ustaleniu temperatury procesu stężenie amoniaku i wodoru w atmosferze zmieniano o 5% obj. przy czym całkowite natężenie przepływu było utrzymywane na stałym poziomie 200 cm³/min. Ostatni punkt pomiaru zmiany masy na każdym etapie pomiaru traktowano jako zmianę przypadającą na stan quasi-stacjonarny. Wartości te przeliczane były na stopień zaazotowania, m_N/m_{Fe} (omówionego w sekcji 2.5.), i tej formy użyto do prezentacji danych w sekcjach 7., 0. i 11. Dokładne przebiegi zmiany składu atmosfery zostały przedstawione przy prezentacji każdego z wyników pomiaru w sekcjach 7. i 11.

Wpływ zmiany wyporności przy zmianie temperatury i atmosfery w reaktorze wyeliminowano poprzez zastosowanie pomiaru kalibracyjnego, wykonywanego w warunkach identycznych do pomiaru właściwego, przy czym materiał badany zastępowano taką samą masą szkła kwarcowego, które w warunkach procesu jest obojętne. Wynik zmiany masy zmierzonej podczas pomiaru kalibracyjnego odejmowano od wartości zmierzonej podczas pomiaru właściwego. Dodatkowo każdy z pomiarów kalibrowano w taki sposób, aby zmiana masy mierzona była od momentu całkowitego zredukowania. Dla wyników pomiarów prowadzonych w 400°C wprowadzono poprawkę, na podstawie której maksymalny stopień zaazotowania odpowiadał stężeniu azotu obliczonemu na podstawie parametru sieci fazy ϵ w najwyższym potencjale azotowym. Przy analizie danych z pomiarów w 500°C nie stosowano takiej poprawki.

Analizy termogravimetryczne były wykonywane w celu opisu przemian fazowych zachodzących podczas procesów azotowania i odazotowania pod względem zmiany stopnia zaazotowania na kolejnych etapach procesów. Powiązanie zmiany masy ze zmianami strukturalnymi umożliwiło pełniejsze zrozumienie przemian fazowych zachodzących w układzie Fe-N, między innymi przez możliwość zestawienia stężenia azotu w strukturze na danym etapie procesu ze zmianą parametrów sieci poszczególnych faz.

5.4. Atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym

Metodą zastosowaną w celu sprawdzenia udziału zanieczyszczeń była spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES). W badaniach wykorzystano aparat Perkin Elmer Optima 5300 DV. Każdy z materiałów roztworzono z użyciem pieca mikrofalowego w kwasie chlorowodorowym do otrzymania odpowiedniego stężenia. Analizy stężenia

pierwiastków zostały przygotowane w oparciu o metodę krzywej kalibracyjnej wykorzystującej analizy odniesienia wykonane na certyfikowanych wzorcach. Za pomocą tej metody możliwe było określenie stężenia żelaza oraz śladowych zawartości pierwiastków takich jak wapń, potas, glin, magnez i siarka. Przeliczenie wyniku pomiaru x_{ICP} opierano o równanie uwzględniające naważkę m_{ICP} i rozcieńczenie roztworu c_{ICP} :

$$C = \frac{x_{ICP} \cdot c_{ICP}}{m_{ICP} \cdot 100}$$

5.5. Analiza elementarna

Czystość materiałów wyjściowych oraz skład chemiczny produktów otrzymanych po procesie azotowania zbadano z użyciem analizatora elementarnego LECO ONH 836, przystosowanego do badania zawartości azotu, tlenu i wodoru. W przedstawianych badaniach charakterystykę materiału determinuje głównie zawartość azotu. Analizy stężenia tlenu, azotu, wodoru w materiale przeprowadzono w celu:

- 1) określenia stężenia tlenu w materiałach przed procesem azotowania i po procesie azotowania,
- 2) oszacowania stopnia zaazotowania materiałów przed i po wybranych etapach procesu azotowania.

Wysokie stężenie tlenu wskazywało na konieczność wydłużenia procesu redukcji w atmosferze wodoru przed procesem azotowania. Mogło też wskazywać na przemiany zachodzące w materiale po procesie azotowania. Niestety analizy przeprowadzono poza układem reaktorów termowagi i dyfraktometru rentgenowskiego (badanie *ex situ*), stąd pewnym jest, że materiał uległ częściowemu utlenieniu podczas przenoszenia i przygotowania próbek. Stopień zaazotowania wyznaczony tą metodą służył jako kryterium powodzenia procesu azotowania i potwierdzenie wyników otrzymanych podczas analiz dyfraktometrycznych i termogravimetrycznych.

Ze względu na stosowaną metodę otrzymywania materiałów wyjściowych przez producenta (naparowywanie laserowe), wizualne podobieństwo materiału do materiałów węglowych i konieczność kontroli kontaminacji materiału, obecność znaczących ilości tych zanieczyszczeń wykluczono za pomocą analizy węgla i siarki za pomocą aparatu LECO CS230.

Wyniki i dyskusja

6. Charakterystyka badanych materiałów

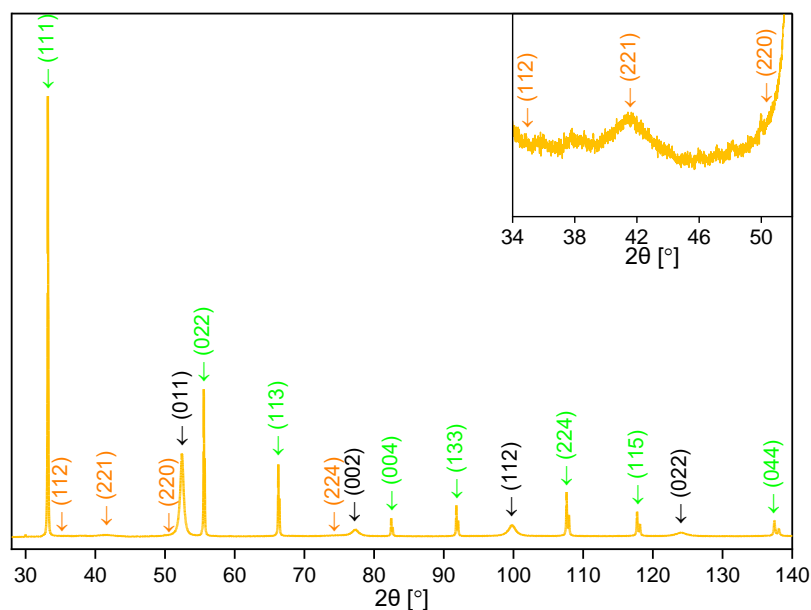
W badaniach przedstawionych w rozprawie wykorzystano trzy materiały. Pierwszym z nich był nanokrystaliczny, promowany, przemysłowy katalizator syntezy amoniaku otrzymywany metodą stapiania. Na podstawie znajomości przybliżonej wartości średniej wielkości krystalitów (MCS) tego materiału [154], oznaczono go symbolem **Fe20**. Drugim materiałem był komercyjny produkt otrzymywany metodą odparowania laserowego, o deklarowanej wielkości cząstek 25 nm. Na podstawie badań własnych wyznaczono, że przybliżona wartość MCS tego materiału wynosi 50 nm i oznaczono go symbolem **Fe50**. Ostatni z materiałów, będący również produktem komercyjnym, otrzymywano w sposób analogiczny do **Fe50**, jednak rozmiar otrzymanych cząstek był większy (deklarowana wielkość cząstek 40-60 nm). Na podstawie przybliżonej wartości MCS, materiał ten oznaczono symbolem **Fe100**.

6.1. Charakterystyka materiału **Fe20**

Materiał **Fe20** w stanie surowym jest ciemnoszarą masą o lekkim połysku, zbudowaną z nanokrystalicznego żelaza, pokrytego warstwą pasywną (tlenek żelaza), z dodatkiem tlenków potasu, wapnia i glinu. Materiał do badań utarto w moździerzu agatowym i młynie kulowym. Właściwości tego materiału badano w licznych pracach [186, 254, 273, 274], a wartość MCS w tym materiale wynosi około 20 nm. Na wykresach, wyniki otrzymane dla tego materiału będą prezentowane w kolorze **ciemnożółtym**.

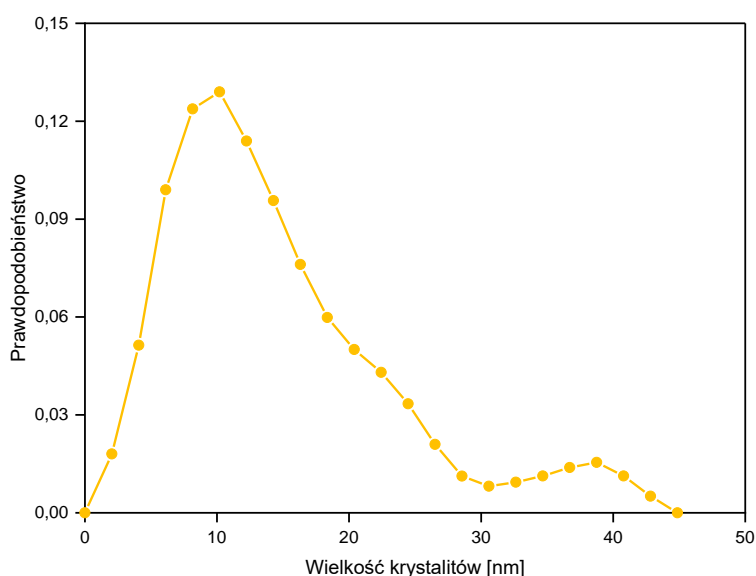
6.1.1. Analiza strukturalna

Analiza faz krystalicznych, obecnych w materiale **Fe20**, za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (rysunek 10.) wykazała, że w próbce, poza czystym α -żelazem, występuje również drobnokrystaliczny tlenek żelaza (magnetyt, Fe_3O_4). Refleks o największej intensywności α -Fe znajduje się przy kącie ugięcia 2θ równym $52,3899^\circ$, a parametr sieci po odjęciu poprawki na położenie próbki (*ang. displacement*) został wyznaczony na $2,86738 \text{ \AA}$. Refleksy pochodzące od promotorów nie były obserwowane, przez co ich ilościowe oznaczenie metodą XRPD nie było możliwe. Wąskie refleksy oznaczone symbolami w kolorze zielonym pochodzą od wzorca wewnętrznego (krzemu), który pominięto przy wyznaczaniu udziału wagowego faz. Wykazano, że próbka składa się w 86,3% wag. z α -Fe i 13,7% wag. z Fe_3O_4 (ok. 3,8% wag. tlenu). Pozorną średnią wielkość krystalitów α -Fe w tym materiale określono na 21 nm.

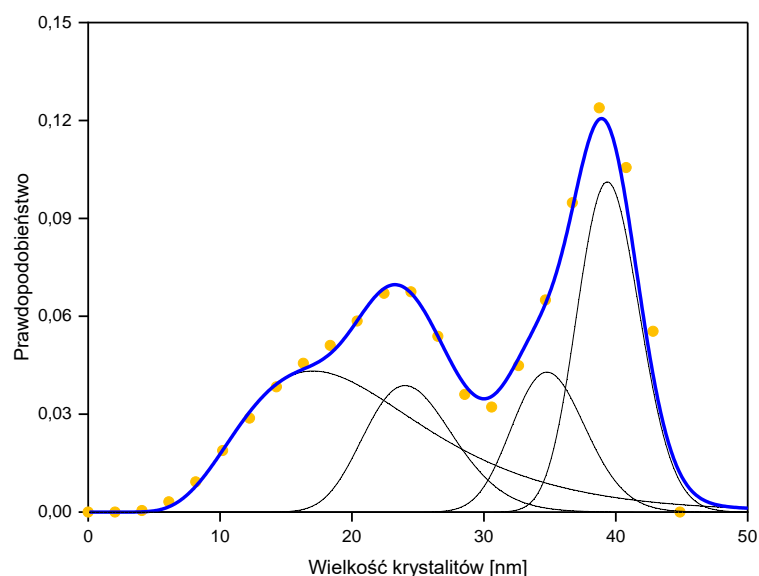


Rysunek 10. Dyfraktogram otrzymany dla wyjściowego stanu materiału Fe_2O_3 (krok $0,0066^\circ 2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – $\alpha\text{-Fe}$

Na rysunku 11. przedstawiono rozkład prawdopodobieństwa występowania krystalitów o określonych wielkościach otrzymany w wyniku analizy danych dyfrakcyjnych metodą Warrena-Averbacha. Rozkład wielkości krystalitów (CSD) w próbce przypomina rozkład logarymiczno-normalny, jednak znajduje się w nim kilka składowych. Po przekształceniu tego rozkładu w domenie objętości, MCS wyniosła 20 nm. Przekształcenie rozkładu w domenie masy i wykonanie prostego dopasowania czterech logarymiczno-normalnych komponentów rozkładu pozwoliło oszacować udział głównych frakcji masowych o średnich wielkościach 20; 24,5; 35 i 39,5 nm na odpowiednio około 39%, 16%, 15% i 30% wag. (rysunek 12.).



Rysunek 11. Rozkład wielkości krystalitów po liczności w materiale Fe_2O_3 wyznaczony za pomocą metody Warrena-Averbacha



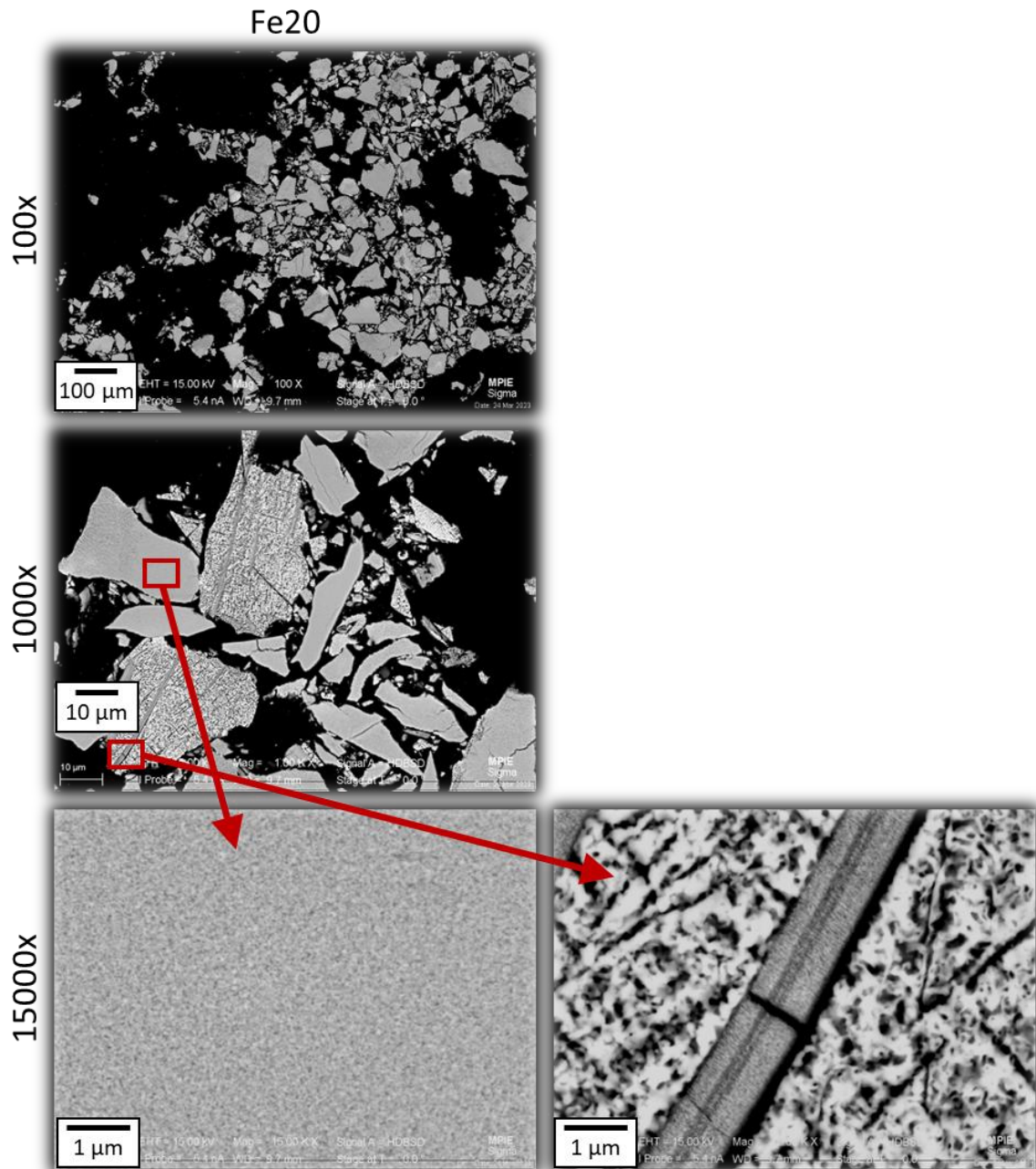
Rysunek 12. Rozkład wielkości kryształitów po masie w materiale Fe_2O_3 wyznaczony za pomocą metody Warrena-Averbacha; czarnymi liniami zaznaczono dopasowane składowe komponenty, a niebieską linią sumę komponentów

6.1.2. Analiza morfologii

Analizę morfologii materiału Fe_2O_3 wykonaną przy użyciu mikroskopii elektronowej przedstawiono na rysunkach 13. i 14.

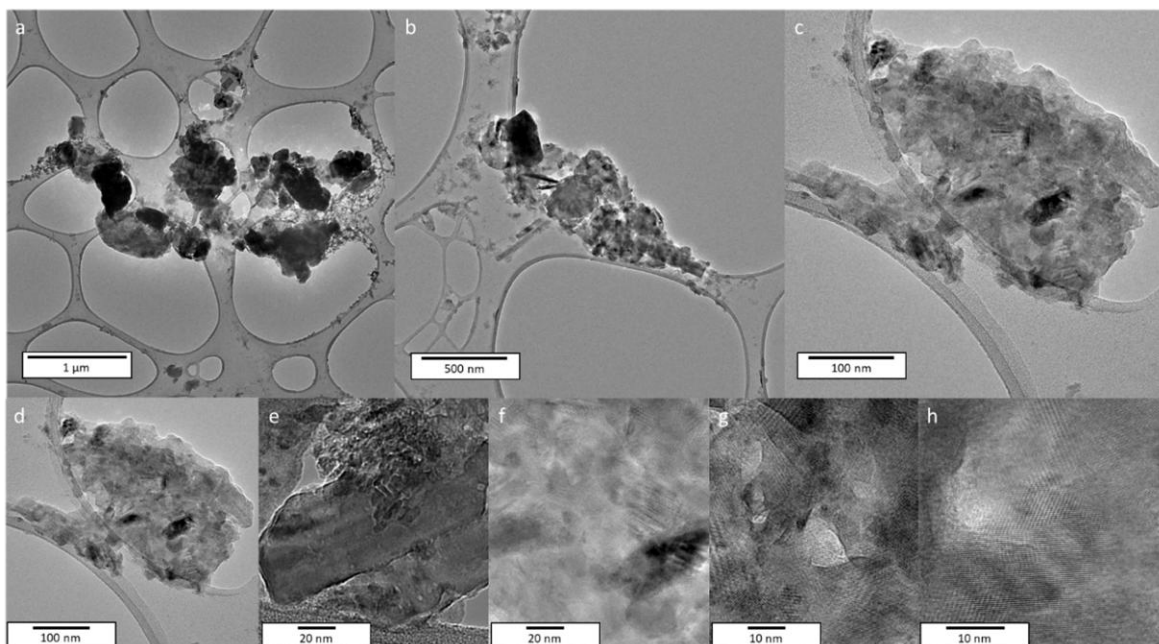
Na obrazach wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy powiększeniach 100x i 1000x zaobserwowano gąbczastą, heterogeniczną morfologię materiału. Widoczne są dwa typy domen. Pierwszy, dominujący w całości materiału, przedstawiono na lewym obrazie wykonanym przy powiększeniu 15000x. Widoczne są na nim aglomeraty złożone z regularnie rozłożonych cząstek o podobnej morfologii oraz z porów, które mają wymiary charakterystyczne rzędu kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Ze względu na niewielki rozmiar, nie określono pokroju cząstek przy tym powiększeniu. Drugi typ aglomeratów przedstawiono w prawej części rysunku 13. Składają się one z bardziej nieregularnych cząstek i porów o większych wymiarach charakterystycznych. Dodatkowo w domenach tych zaobserwowano występowanie igłowatych tworów przypominających rurkę lub morfologię typu rdzeń-otoczka.

Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) przygotowano serię obrazów (rysunek 14.) wykonanych w powiększeniach od 5000x do 450000x. Obrazy poglądowe, przy mniejszych powiększeniach (a-d), pozwoliły stwierdzić, że w materiale znajdują się aglomeraty o wielkościach dochodzących do kilkuset nanometrów. Ze względu na rozdrobnienie mechaniczne i dyspergowanie materiału z użyciem ultradźwięków, widoczna na obrazach SEM gąbczasta struktura nie była już obserwowana.



Rysunek 13. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału Fe₂O₃ przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE

Zdjęcia otrzymane z wysokim powiększeniem (e-h) pozwalają zaobserwować obszary jednorodnie oddziałujące z wiązką elektronów. Są to granice krystalitów, a charakterystyczne równoległe linie to obrazy płaszczyzn krystalograficznych. Można zatem stwierdzić, że w materiale obserwowane są krystality o rozmiarach poniżej kilkudziesięciu nanometrów. Ze względu jednak na nakładanie się domen krystalicznych i trudność z obserwacją wystarczającej liczby krystalitów do zebrania statystycznie znaczącej populacji, dla materiału Fe₂O₃ zaniechano wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów na podstawie badań TEM.



Rysunek 14. Przykładowe obrazy materiału **Fe20** otrzymane za pomocą TEM. a – powiększenie 5000x, b – powiększenie 9900x, c i d – powiększenie 43000x, e i f – powiększenie 145000x, g – powiększenie 285000x, h – powiększenie 450000x

6.2. Charakterystyka materiału **Fe50**

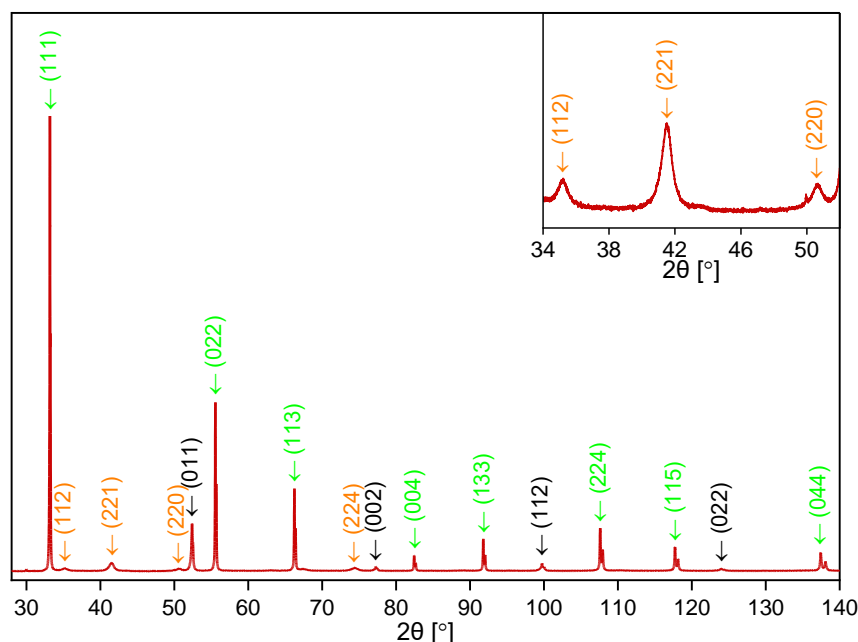
Materiał **Fe50** jest bardzo drobnym, ciemnoszarym proszkiem. Składa się z pasywowanych nanocząstek żelaza o czystości powyżej 99,5% wag. Wyniki dla tego materiału będą prezentowane na wykresach w kolorze **bordowym**.

Z danych producenta, firmy Sigma-Aldrich, wynika, że stężenie tlenu w materiale otrzymywanym metodą laserowego naparowywania wynosi ok. 10% wag, przy czym można uznać, że pod warstwą pasywnych tlenków, cząstki składają się z żelaza metalicznego. Deklarowana średnia wielkość cząstek o pokroju sferycznym wynosi 25 nm, przy powierzchni właściwej równej 40-60 m²/g i gęstości nasypowej rzędu 0,10-0,25 g/cm³. Dodatkowo zaznaczono, że materiał jest łatwopalny. Jako główne zanieczyszczenia materiału, występujące w śladowych ilościach, podano chrom, mangan, nikiel, sód, miedź i glin.

6.2.1. Analiza strukturalna

Analiza materiału **Fe50** za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (rysunek 15.) wykazała, że w próbce, poza czystym α -żelazem, występuje również drobnokrystaliczny tlenek żelaza (magnetyt, Fe₃O₄). Refleks fazy α -Fe o największej intensywności przypadął na kąt ugięcia 2θ równy 52,4007°, a parametr sieci po odjęciu poprawki na położenie próbki został wyznaczony na 2,86719 Å. Wąskie refleksy oznaczone kolorem zielonym pochodzą od wzorca wewnętrznego (krzem), który pominięto przy wyznaczaniu udziału wagowego fazy. Analiza z użyciem metody Rietvela wykazała, że materiał zawiera 44,5% wag. α -Fe

i 55,5% wag. Fe_3O_4 (ok. 15,3% wag. tlenu). Pozorną średnią wielkość krystalitów $\alpha\text{-Fe}$ w tym materiale określono na 71 nm, jednak w związku ze znaczną zawartością fazy Fe_3O_4 o wielkości krystalitów ok. 16 nm, materiał ten nazwano „Fe50”.



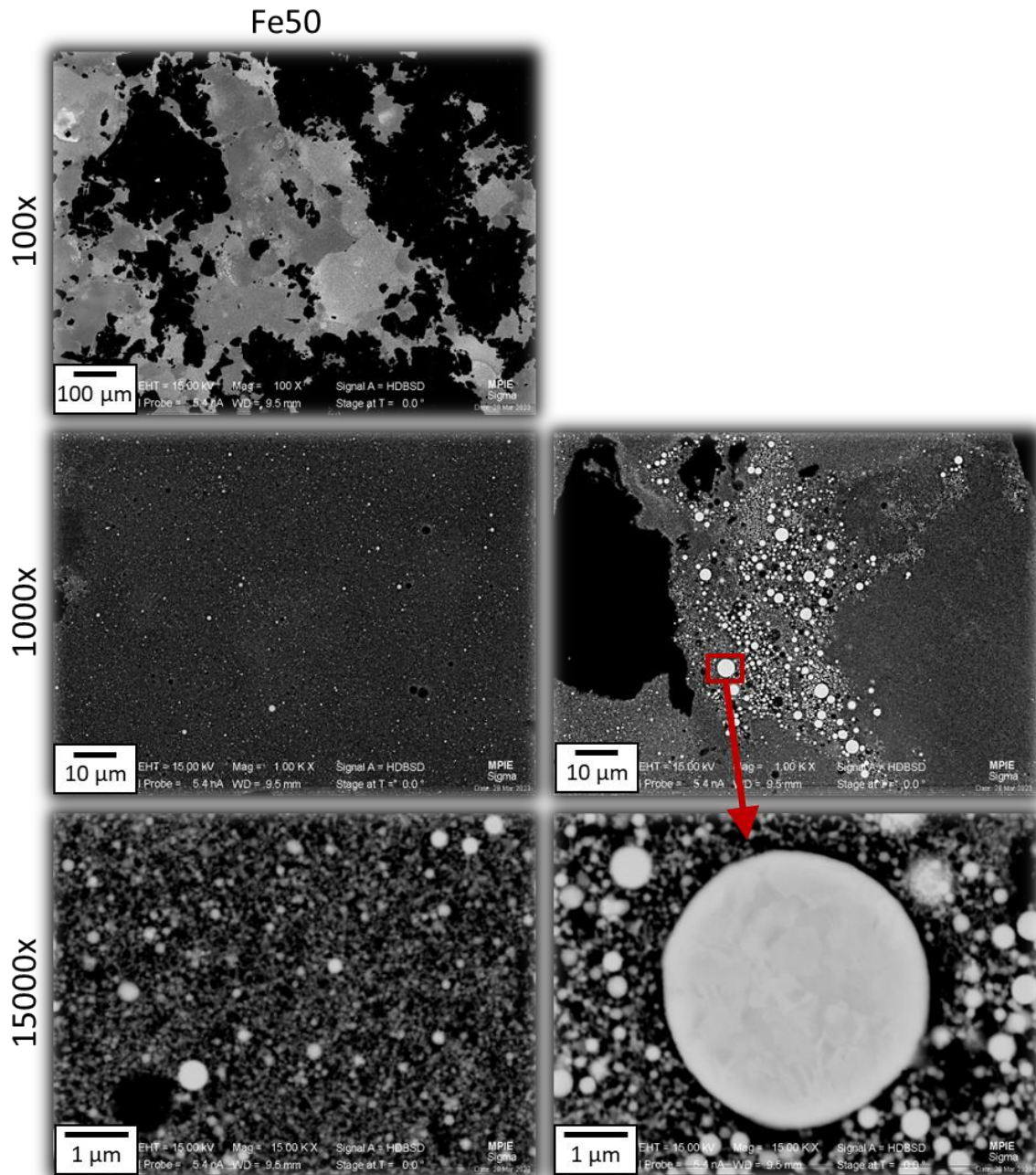
Rysunek 15. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu materiału Fe50 (krok $0,0066^\circ 2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – $\alpha\text{-Fe}$

6.2.2. Analiza morfologii

Analizę morfologii materiału Fe50 wykonaną przy użyciu mikroskopii elektronowej przedstawiono na rysunkach 16. i 17.

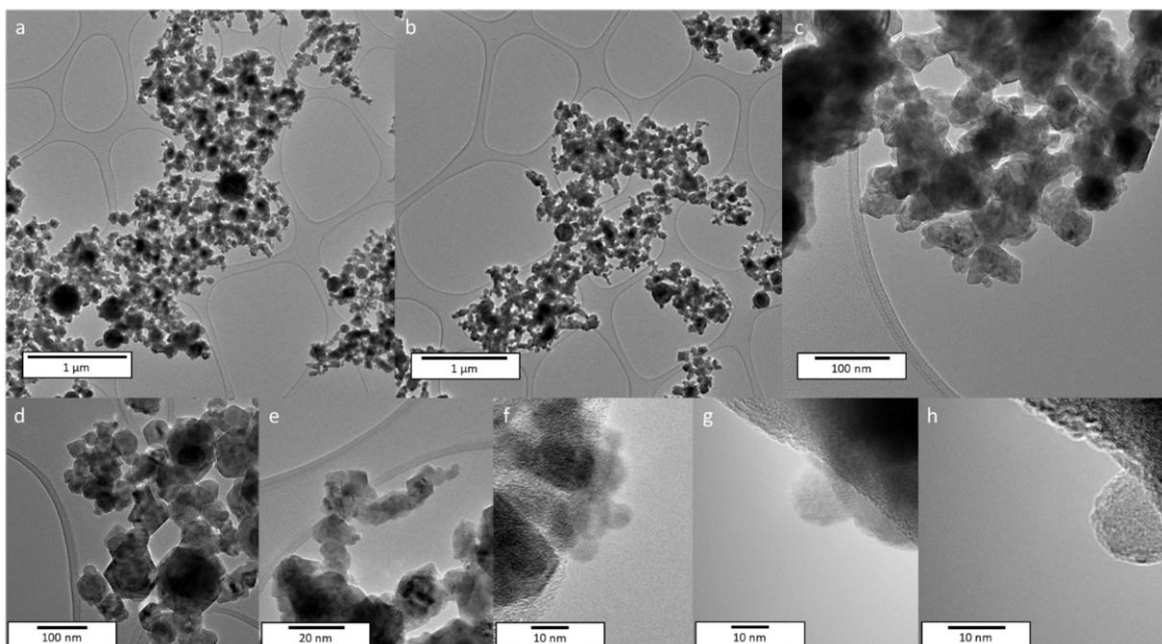
Obrazy otrzymane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) pozwoliły zaobserwować ogólny wygląd materiału w powiększeniach od 100x do 15000x. Na podstawie obrazów otrzymanych przy powiększeniu 100x materiał można określić jako stosunkowo jednorodny proszek składający się z cząstek o niskim stopniu zaglomerowania. Obrazy wykonane przy większych powiększeniach pozwalają stwierdzić, że w materiale występują cząstki o wielkościach od nanometrów do pojedynczych mikrometrów o pokroju zbliżonym do kulistego, przy czym cząstki większe od stu nanometrów obserwowane były sporadycznie na całej badanej przestrzeni.

Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) otrzymano serię obrazów materiału Fe50 wykonanych w powiększeniach od 5000x do 450000x (rysunek 17.). Obrazy poglądowe, przy mniejszych powiększeniach (a-e), pozwoliły stwierdzić, że w materiale znajdują się głównie rozdzielone cząstki o wielkościach dochodzących do ok. 200 nm. Pokrój większości obserwowanych cząstek jest kulisty lub sześcienny.



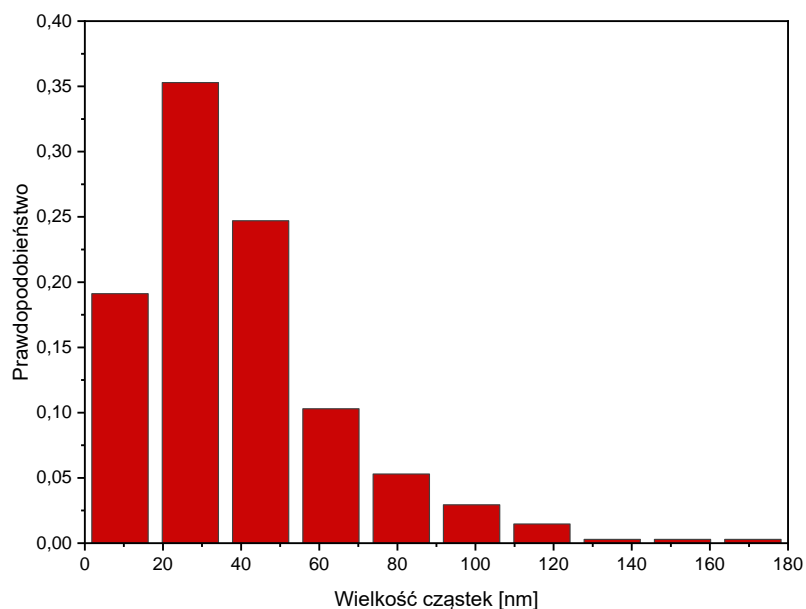
Rysunek 16. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału **Fe50** przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE

Zdjęcia otrzymane z wysokim powiększeniem (f-h) pozwalają zaobserwować obszary jednorodnie oddziałujące z wiązką elektronów. Można zatem stwierdzić, że w materiale obserwowane są jednorodne krystality o średnicach kilkunastu nanometrów i większe. Na tej podstawie uznano, że cząstki obserwowalne na obrazach TEM są pojedynczymi krystalitami.



Rysunek 17. Przykładowe obrazy materiału **Fe50** otrzymane za pomocą TEM. a, b – powiększenie 5000x, c, d – powiększenie 38000x; e – powiększenie 43000x, f, g – powiększenie 285000x, h – powiększenie 450000x

Na podstawie ok. 70 wykonanych zdjęć TEM zmierzono średnice 340 krystalitów i wyznaczono rozkład wielkości krystalitów w materiale (rysunek 18.). Do rozkładu wybierano jedynie te krystality, co do których wymiarów nie było wątpliwości. Wyznaczony rozkład przypomina rozkład logarytmiczno-normalny, typowy dla drobnych proszków i mocno zdeformowanych metali [198, 218, 275].



Rysunek 18. Histogram obrazujący rozkład średnic 340 zmierzonych cząstek materiału **Fe50**; szerokość przedziału została dobrana według reguły Strugersa [276] w związku z niewielką liczbą danych

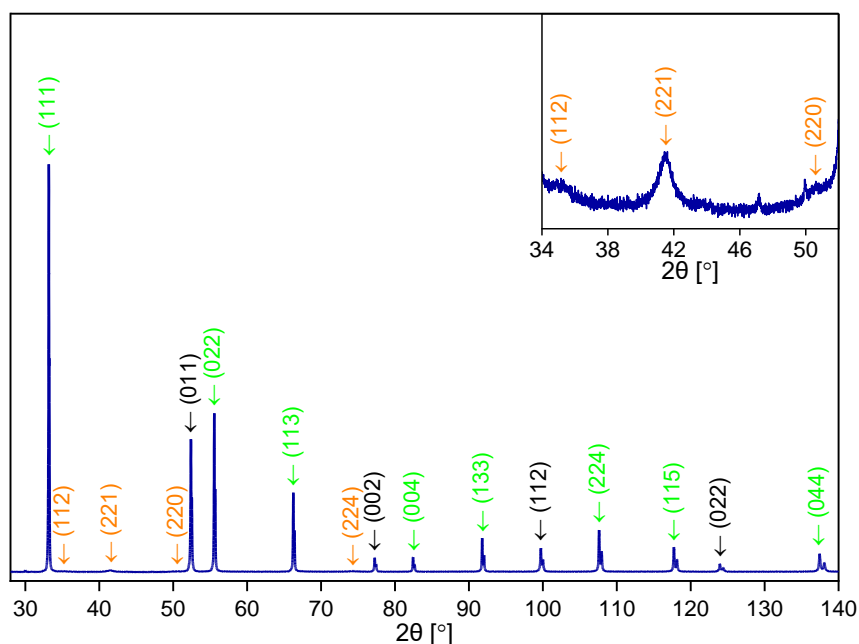
6.3. Charakterystyka materiału Fe100

Materiał **Fe100** w stanie surowym jest drobnym, ciemnoszarym proszkiem, widocznie różniącym się rozdrobnieniem od materiału **Fe50**. Składa się z pasywowanych nanocząstek żelaza o czystości powyżej 99,7% wag. Wyniki dla tego materiału będą prezentowane na wykresach w kolorze **granatowym**.

Z danych producenta, firmy Sigma-Aldrich, wynika, że stężenie tlenu w materiale wynosi ok. 3-6% wag. Deklarowana średnia wielkość cząstek o pokroju sferycznym wynosi 60-80 nm, przy powierzchni właściwej równej 7 m²/g i gęstości nasypowej rzędu 0,5 g/cm³. Jako główne zanieczyszczenia wymieniono mangan, ołów, glin, wolfram i chrom.

6.3.1. Analiza strukturalna

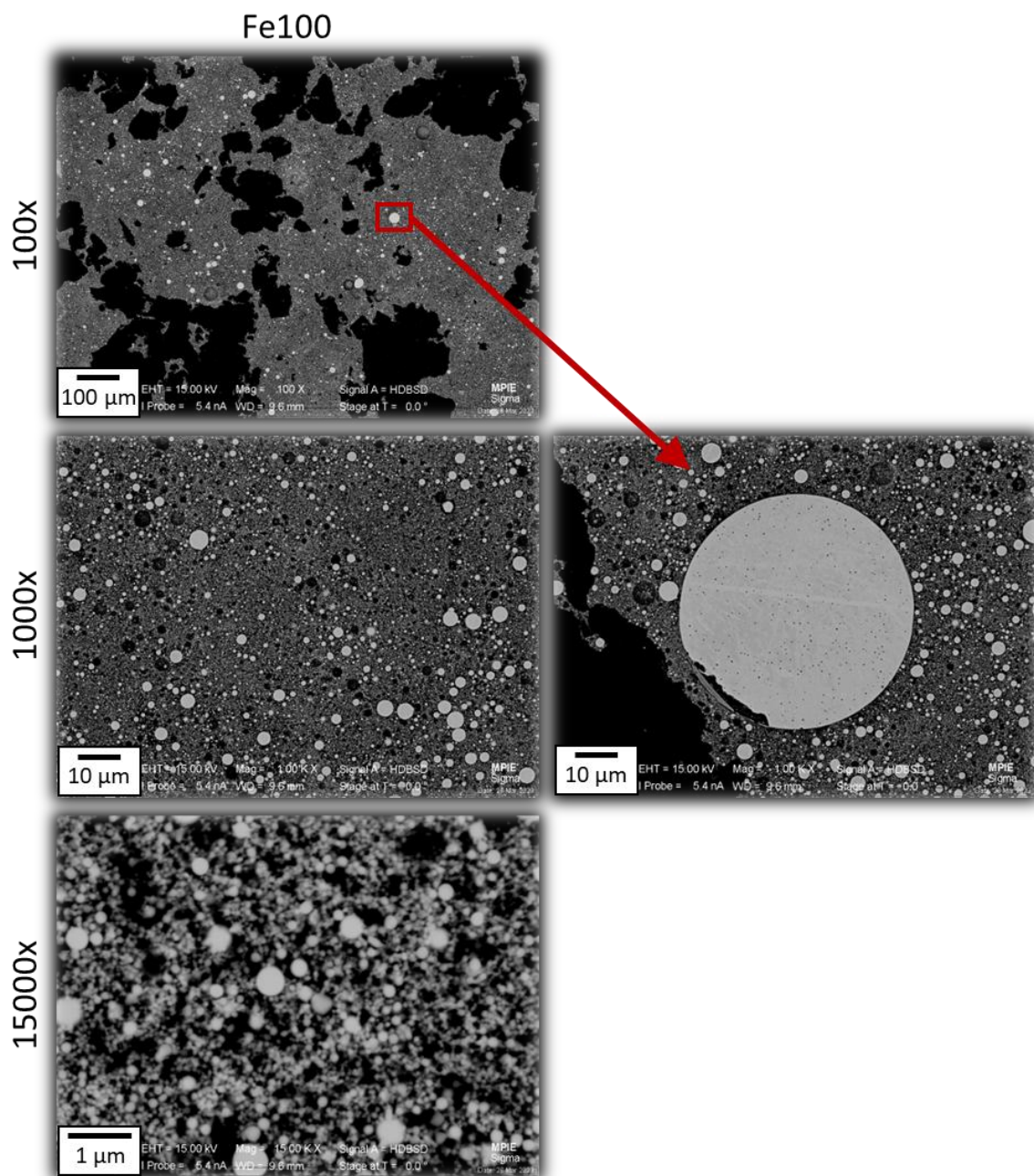
Analiza materiału **Fe100** za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (rysunek 19.) wykazała, że próbka składa się z α -żelaza i drobnokrystalicznego tlenku żelaza (magnetyt, Fe₃O₄). Refleks fazy α -Fe o największej intensywności przypadał na kąt ugięcia 2θ 52,3956°, a parametr sieci po odjęciu poprawki na położenie próbki został wyznaczony na 2,86646 Å. Wąskie refleksy oznaczone kolorem zielonym pochodzą od wzorca wewnętrznego (krzemu), który pominięto przy wyznaczaniu udziału wagowego faz. Analiza z użyciem udokładnienia struktury metodą Rietvelda wykazała, że materiał zawiera 87,4% wag. α -Fe i 12,6% Fe₃O₄ (ok. 3.5% wag. tlenu). Pozorną średnią wielkość krystalitów α -Fe w tym materiale określono na 246 nm. Wartość ta wykracza poza ogólnie przyjęte granice oznaczalności metody XRPD i należy ją traktować jako >100 nm, dlatego materiał ten nazwano „Fe100”.



Rysunek 19. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu materiału **Fe100** (krok 0,0066° 2θ , czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe₃O₄, czarny – α -Fe

6.3.2. Analiza morfologii

Analizę morfologii materiału **Fe100** wykonaną przy użyciu mikroskopii elektronowej przedstawiono na rysunkach 20. i 21.

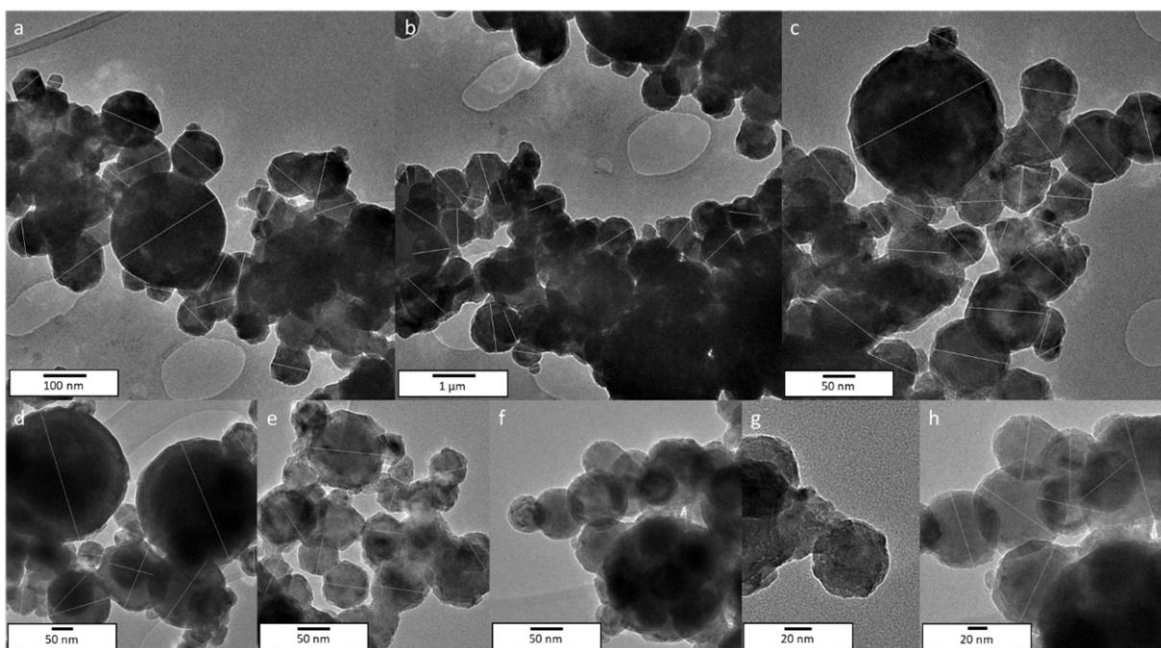


Rysunek 20. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału **Fe100** przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE

Obrazy wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy niższych powiększeniach pozwoliły określić materiał **Fe100** jako proszek o niewielkim stopniu zaglomerowania. Poza drobnymi cząstkami przypominającymi materiał **Fe50**, obserwowany jest znaczny udział cząstek o rozmiarach rzędu pojedynczych mikrometrów oraz sporadycznie obserwowanych cząstek o rozmiarach sięgających kilkudziesięciu

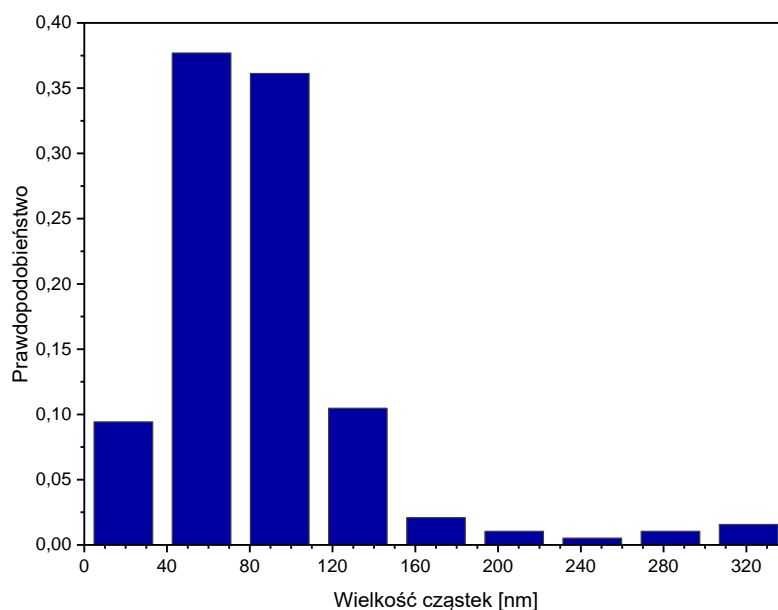
mikrometrów. Pokrój obserwowanych cząstek można określić jako kulisty, przy czym w przypadku większych cząstek obserwowane były zniekształcenia i ubytki.

Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) przygotowano serię obrazów materiału Fe100 wykonanych w powiększeniach od 40000x do 300000x razy (rysunek 21.). Obrazy poglądowe, przy mniejszych powiększeniach (a-d), pozwoliły stwierdzić, że w materiale znajdują się głównie rozdzielone cząstki o wielkościach dochodzących do ok. 400 nm. Pokrój większości obserwowanych cząstek jest kulisty lub sześcienny. Zdjęcia otrzymane w wysokim powiększeniu (e-h) nie pozwoliły na zaobserwowanie płaszczyzn krystalograficznych, co może być związane z wielkością cząstek przekraczającą grubość możliwą do badań TEM (do ok. 200 nm). Mimo to, przez analogię do badań poprzednich materiałów oraz badań EBSD przedstawionych w następnej sekcji, uznano, że cząstki obserwowalne na obrazach TEM są pojedynczymi krystalitami. Na podstawie otrzymanych obrazów można stwierdzić, że w materiale występują cząstki o rozmiarach od ok. 10 nm, jednak udział tych niewielkich cząstek jest znikomy w porównaniu ze znacznym udziałem cząstek o rozmiarach ok. 100 nm.



Rysunek 21. Przykładowe obrazy materiału Fe100 otrzymane za pomocą TEM; a i b – powiększenie ok. 40000x, c i d – powiększenie ok. 100000x, e i f – powiększenie ok. 150000x, g – powiększenie ok. 200000x, h – powiększenie ok. 300000x; cienkie linie na obrazach wskazują zmierzone średnice cząstek użyte do wyznaczenia rozkładu wielkości

Na podstawie ponad 60 wykonanych zdjęć TEM zmierzono średnice 191 krystalitów i wyznaczono CSD w materiale (rysunek 22.). Do rozkładu wybierano jedynie te krystality, co do których wymiarów nie było wątpliwości. Wyznaczony rozkład przypomina rozkład logarytmiczno-normalny.



Rysunek 22. Histogram obrazujący rozkład średnic 191 zmierzonych cząstek materiału Fe100; szerokość przedziału została dobrana według reguły Strugersa [276] w związku z niewielką liczbą danych

6.4. Zestawienie wyników dodatkowych analiz

W celu pełniejszej charakterystyki badanych materiałów wykonano dodatkowe analizy składu za pomocą metody ICP-AES, w celu ustalenia zawartości promotorów i zanieczyszczeń, oraz za pomocą analizy elementarnej, w celu ustalenia zawartości tlenu i azotu w materiałach. Wyniki stężenia azotu zostaną porównane z wartościami otrzymanymi dla próbek po wybranych etapach procesów azotowania i odazotowania.

Na podstawie badań z użyciem metody ICP-AES (tabela 3.) ustalono, że w badanych materiałach udział żelaza wynosi od ok. 81 do ok. 99% wag. W przypadku materiału Fe20 poza żelazem głównymi składnikami metalicznymi są: wapń, glin, potas i magnez. W materiale tym pozostałe ok. 2% wag. stanowi tlen, który nie jest bezpośrednio oznaczalny tą metodą. Materiał Fe50 zawiera poza żelazem jedynie śladowy udział zanieczyszczeń, jednak w tym przypadku oszacowane stężenie tlenu wynosi niemalże 19% wag. W materiale Fe100, podobnie do Fe50, znajdują się poza żelazem jedynie śladowe zanieczyszczenia pochodzące od pierwiastków metalicznych, a stężenie tlenu wynosi ok. 1% wag.

Metodą analizy elementarnej oznaczono stężenia azotu, tlenu i wodoru, przy czym praktyczne znaczenie w przedstawianych badaniach miało głównie stężenie azotu (tabela 4.). Wyznaczone stężenia tlenu w przybliżeniu pokrywają się z wynikami otrzymanymi za pomocą pozostałych metod. Zgodnie z oczekiwaniami stężenia azotu w materiałach wyjściowych są pomijalnie małe.

Tabela 3. Zestawienie stężeń wybranych pierwiastków w materiałach wyjściowych otrzymane na podstawie badań metodą ICP-AES

	Stężenie pierwiastka % wag. Fe20	Stężenie pierwiastka % wag. Fe50	Stężenie pierwiastka % wag. Fe100
Fe	93	81	99
Ca	2,41	0,01	0,02
Al	1,60	0,01	0,04
K	0,53	<0,01	<0,01
Mg	0,23	-	-
S	-	<0,01	-

Tabela 4. Zestawienie stężeń tlenu, azotu i wodoru w materiałach **Fe20**, **Fe50** i **Fe100**

	Fe20	Fe50	Fe100
Tlen [% wag.]	8,23 ±0,04	15,8 ±0,6	4,47 ±0,03
Azot [% wag.]	0,380 ±0,009	0,050 ±0,006	0,02 ±0,02
Wodór [% wag.]	0,240 ±0,002	0,10 ±0,02	0,030 ±0,001

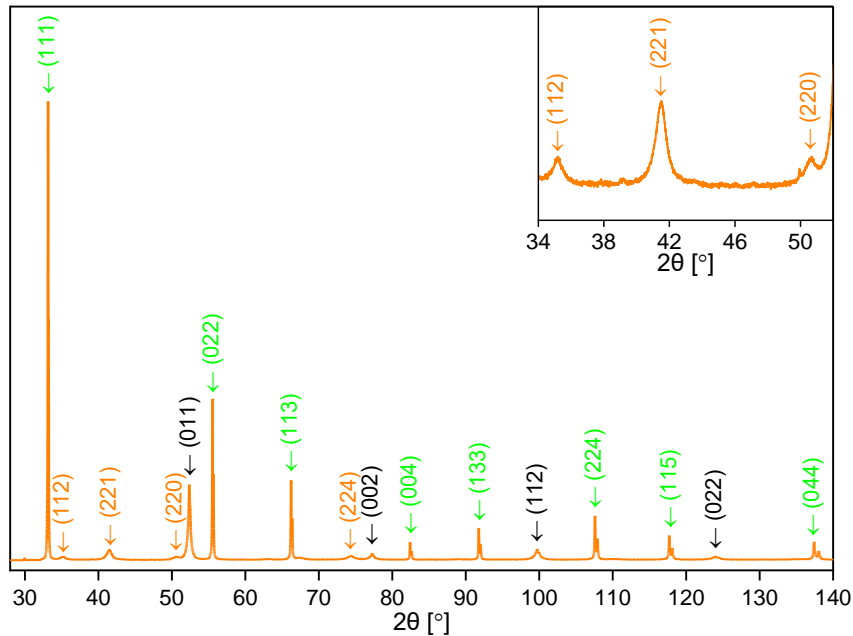
6.5. Przygotowanie mieszanin materiałów **Fe20**, **Fe50** i **Fe100**

Poza materiałami **Fe20**, **Fe50** i **Fe100** przygotowane zostały mieszaniny, dla których MCS miała przyjmować wartości pomiędzy wartościami dla materiałów **Fe20**, **Fe50** i **Fe100**. Mieszaniny przygotowano w sposób fizyczny – mieszając sproszkowane materiały **Fe20**, **Fe50** i **Fe100** w moździerzu używając możliwie małej siły, aby uniknąć doprowadzania do układu nadmiernej energii, która mogłaby spowodować zainicjowanie spiekania i reakcji utleniania.

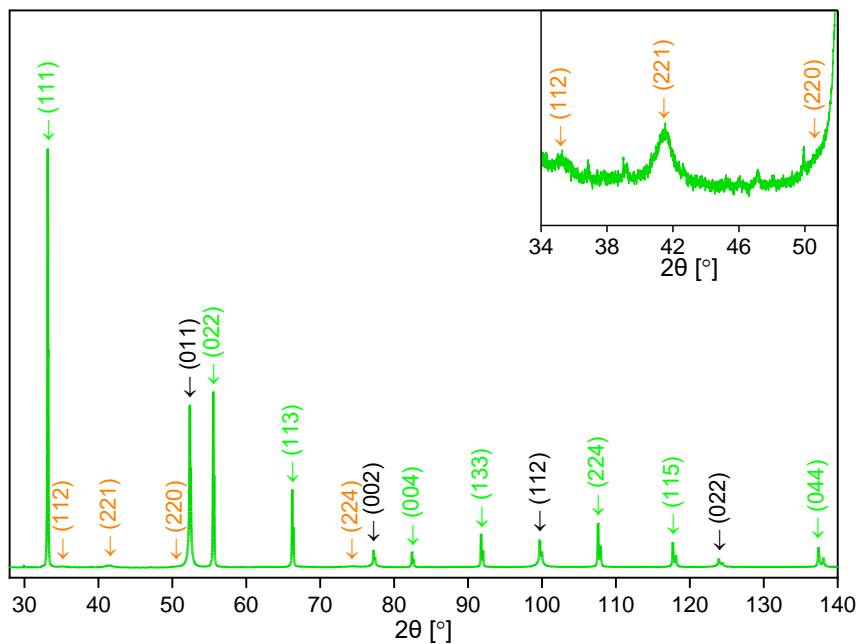
Próbki, powstałe w wyniku mieszania materiałów **Fe20** i **Fe50** oraz **Fe20** i **Fe100**, oznaczono odpowiednio symbolami **Fe20/50** i **Fe20/100**. Efekt mieszania potwierdzono za pomocą analizy strukturalnej (XRPD). Wyniki dla tych materiałów będą prezentowane na wykresach w kolorach odpowiednio **pomarańczowym dla Fe20/50** i **zielonym dla Fe20/100**.

Analiza mieszanin **Fe20/50** i **Fe20/100** za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (rysunki 23. i 24.) pozwoliła stwierdzić, że próbki zawierają α -żelazo oraz drobnokrystaliczny tlenek żelaza (magnetyt, Fe_3O_4). Refleks α -Fe o największej intensywności znajdował się przy kącie ugięcia równym $52,3467^\circ 2\theta$ i $52,3630^\circ 2\theta$, a parametr sieci po odjęciu poprawki na położenie próbki został wyznaczony na $2,86768 \text{ \AA}$ i $2,86664 \text{ \AA}$, odpowiednio

dla mieszaniny Fe20/50 i mieszaniny Fe20/100. Wąskie refleksy oznaczone kolorem zielonym pochodzą od wzorca wewnętrznego (krzemu), który pominięto przy wyznaczaniu udziału wagowego faz. Analiza z użyciem metody Rietvela wykazała, że próbka zawiera 60,1% wag. α -Fe i 39,9% wag. Fe_3O_4 , natomiast próbka Fe20/100 zawiera 90,2% α -Fe i 9,8% wag. Fe_3O_4 . Pozorną średnią wielkość kryształitów α -Fe w mieszaninie Fe20/50 określono na 41 nm, a w mieszaninie Fe20/100 na 88 nm.



Rysunek 23. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu mieszaniny Fe20/50 (krok $0,0066^\circ 2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – α -Fe



Rysunek 24. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu mieszaniny Fe20/100 (krok $0,0066^\circ 2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – α -Fe

7. Wpływ temperatury na przebieg procesów azotowania i odazotowania w zmiennej atmosferze azotującej na przykładzie materiału Fe₂O₃

W tym rozdziale zostaną przedstawione badania, dotyczące zależności przemian fazowych w nanokrystalicznym układzie Fe-N od temperatury. Materiał Fe₂O₃ poddano azotowaniu i odazotowaniu gazowemu w mieszaninie amoniaku i wodoru w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C. Procesy te obserwowano *in situ*, zarówno z użyciem metody termogravimetrycznej (TG), jak i proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRPD). Każdy proces poprzedzono redukcją materiałów wyjściowych w przepływie czystego wodoru, w temperaturze 500°C, a w temperaturze procesu skład gazów wchodzących do reaktora zmieniano w krokach co 5% obj. (szczegóły w sekcji 0.).

7.1. Analiza termogravimetryczna

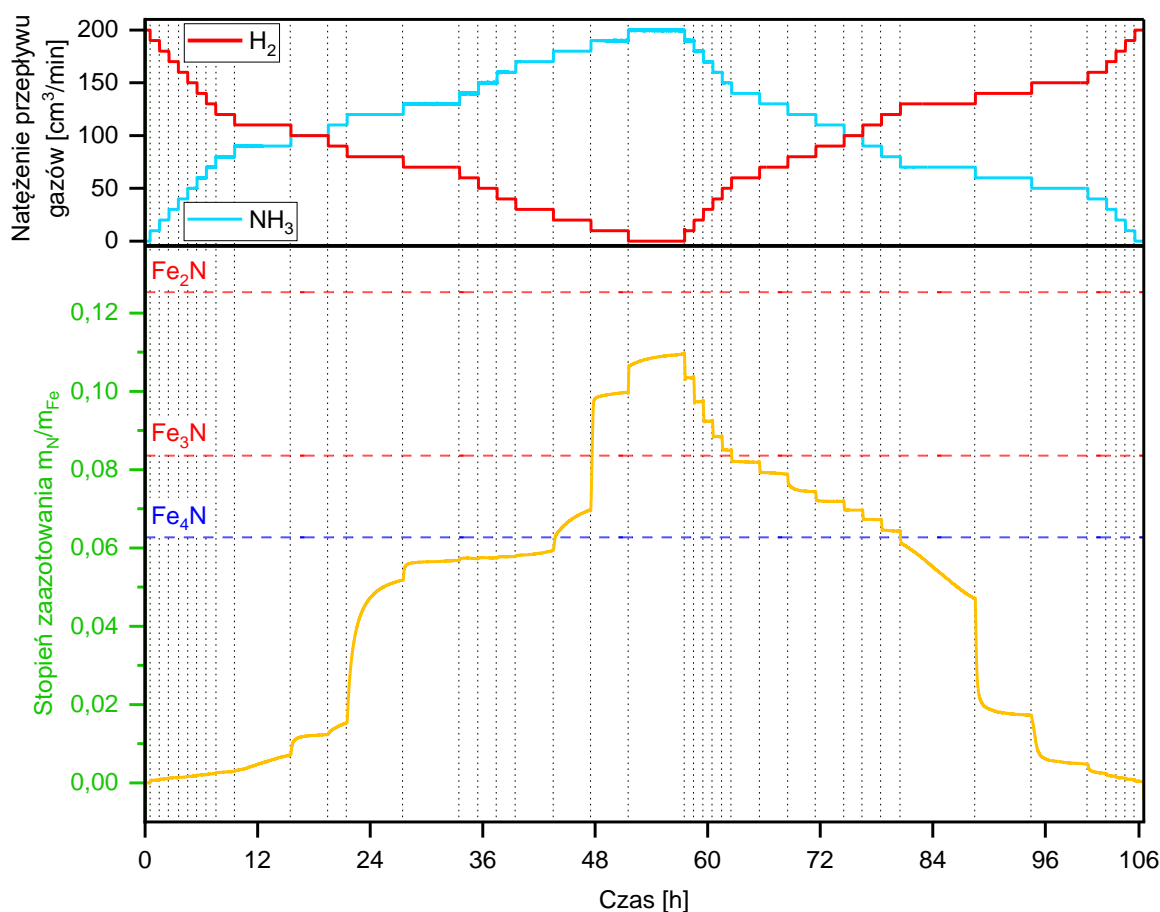
Prowadząc procesy azotowania i odazotowania z pomiarem termogravimetrycznym obserwowano zmiany masy próbki stałej podczas procesów polegających na stopniowym zwiększaniu, a następnie stopniowym obniżaniu stężenia amoniaku w atmosferze azotującej. Badania przeprowadzono w temperaturach 400 i 500°C. Zmiany masy próbki stałej wyrażono jako stopień zaazotowania, m_N/m_{Fe} (opisany w sekcji 2.5).

Na rysunku 25. przedstawiono przebieg procesu prowadzonego dla materiału Fe₂O₃ w temperaturze 400°C. W górnej części rysunku 25. przedstawiono wartości natężenia przepływu amoniaku i wodoru na wejściu do reaktora. W dolnej części wykresu przedstawiono stopień zaazotowania materiału. Liniami przerywanymi oznaczono m_N/m_{Fe} odpowiadający stechiometriom: Fe₂N wynoszący 0,125, Fe₃N wynoszący 0,084 oraz Fe₄N, wynoszący 0,063.

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 25. wyznaczono zależność stopnia zaazotowania od stężenia amoniaku na wejściu reaktora (rysunek 26.). Punkty przedstawione na tym rysunku 26. odpowiadają wartościom stopnia zaazotowania zmierzonym bezpośrednio przed każdą zmianą stężenia amoniaku w atmosferze gazowej. Te punkty pomiarowe oznaczono na rysunku 25. pionowymi kropkowanymi liniami.

W trakcie etapu azotowania (zapełnione kwadraty na rysunku 26.), do osiągnięcia stężenia 40% obj. amoniaku, obserwuje się nieznaczny przyrost stopnia zaazotowania, nie przekraczający 0,003. W zakresie stężenia amoniaku od 45 do 65% obj. obserwowano wyraźny przyrost masy próbki do wartości m_N/m_{Fe} wynoszącej 0,059, czyli nieco poniżej stechiometrii Fe₄N. Na początku tego etapu występuje wyraźne przegięcie krzywej, które odpowiada przemianie ok. 30% wag. materiału do fazy o stechiometrii Fe₄N. Dalszy wzrost stężenia amoniaku do 85% obj. nie powoduje znaczącej zmiany stopnia zaazotowania. Powyżej tego stężenia, m_N/m_{Fe} wzrasta do wartości 0,11, co odpowiada przemianie

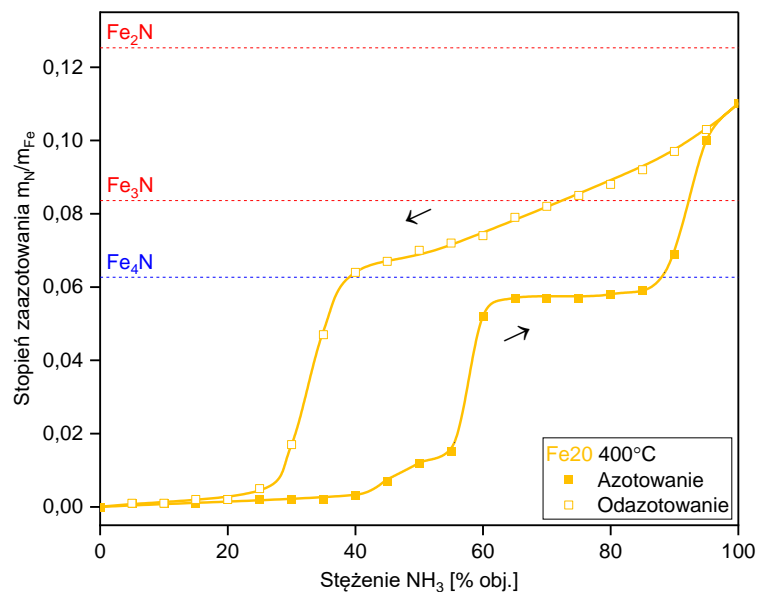
materiału do stechiometrii $\text{Fe}_{2,24}\text{N}$. Po 6 godzinach prowadzenia reakcji azotowania w atmosferze czystego amoniaku, rozpoczęto proces odazotowania (puste kwadraty na rysunku 26.). Na początku tego etapu stopień zaazotowania obniża się monotonicznie dopóki stężenie amoniaku w gazach zasilających reaktor nie spadnie poniżej 40% obj. Dalsze obniżenie stężenia NH_3 prowadzi do znacznego zmniejszenia stopnia zaazotowania. W zakresie od 25% obj. do 0% obj. NH_3 , $m_{\text{N}}/m_{\text{Fe}}$ spada w niewielkim stopniu, a materiał powraca do masy początkowej.



Rysunek 25. Przebieg procesu azotowania i odazotowania dla materiału Fe_{20} w 400°C badany za pomocą termogravimetru; linia błękitna – stężenie amoniaku, linia czerwona – stężenie wodoru; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe_{20}

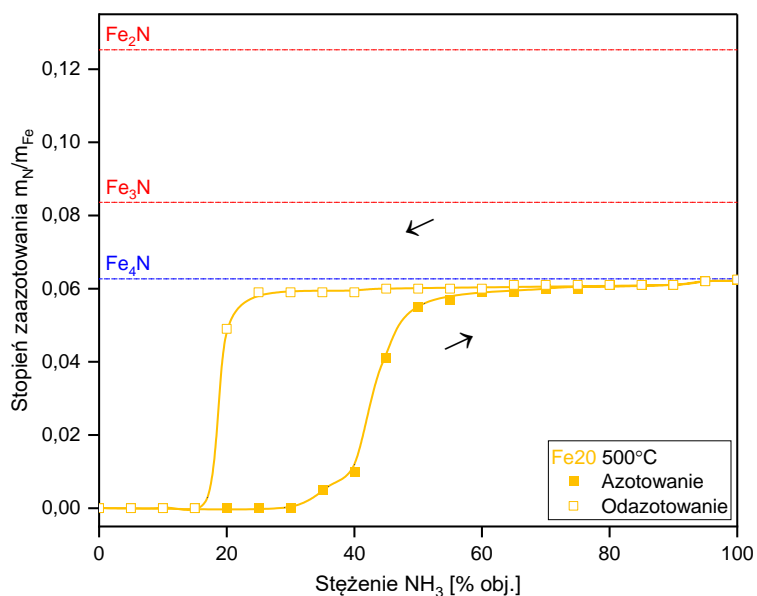
Na podstawie przedstawionych zmian stopnia zaazotowania można stwierdzić, że drogi jego zmian podczas procesów azotowania i odazotowania znacznie się różnią. Występuje zjawisko histerezy procesów azotowania i odazotowania nanokrystalicznego żelaza, które zostało opisane we wcześniejszych pracach [31, 43, 175].

W dalszej części pracy wyniki pomiarów termogravimetrycznych przedstawiono tylko na rysunkach zależności stopnia zaazotowania od stężenia amoniaku w atmosferze reakcyjnej. Wyniki bezpośrednich pomiarów zamieszczono w sekcji 11.



Rysunek 26. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe20 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20

Analizę termograwimetryczną procesu azotowania i odazotowania przeprowadzono również w temperaturze 500°C (rysunek 27.). Do osiągnięcia stężeniu amoniaku równego 30% obj. nie zaobserwowano znaczącego przyrostu stopnia zaazotowania. Obserwowalna zmiana ma miejsce przy stężeniu amoniaku równym 35% obj. Przy stężeniu 60% obj. amoniaku m_N/m_{Fe} osiąga wartość 0,059, bliską stechiometrii Fe₄N. Powyżej 90% obj. NH₃ stopień zaazotowania osiąga wartość 0,062. Na pierwszym etapie procesu odazotowania, m_N/m_{Fe} nieznacznie się zmniejsza. Poniżej stężenia 25% obj. NH₃ obserwuje się gwałtowne zmniejszenie stopnia zaazotowania do wartości bliskich zera.



Rysunek 27. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe20 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20

Wyniki otrzymane dla procesu prowadzonego w 500°C wskazują, że również w tych warunkach występuje histereza procesów azotowania i odazotowania nanokrystalicznego żelaza. Porównując przebieg procesów w temperaturach 400°C i 500°C wskazać można, że wartości stężeń amoniaku, w których osiągnęte są określone wartości stopnia zaazotowania, ze wzrostem temperatury przesunięte są w stronę niższych wartości stężenia. W temperaturze 500°C maksymalny stopień zaazotowania nie przekracza wartości odpowiadających stechiometrii Fe₄N.

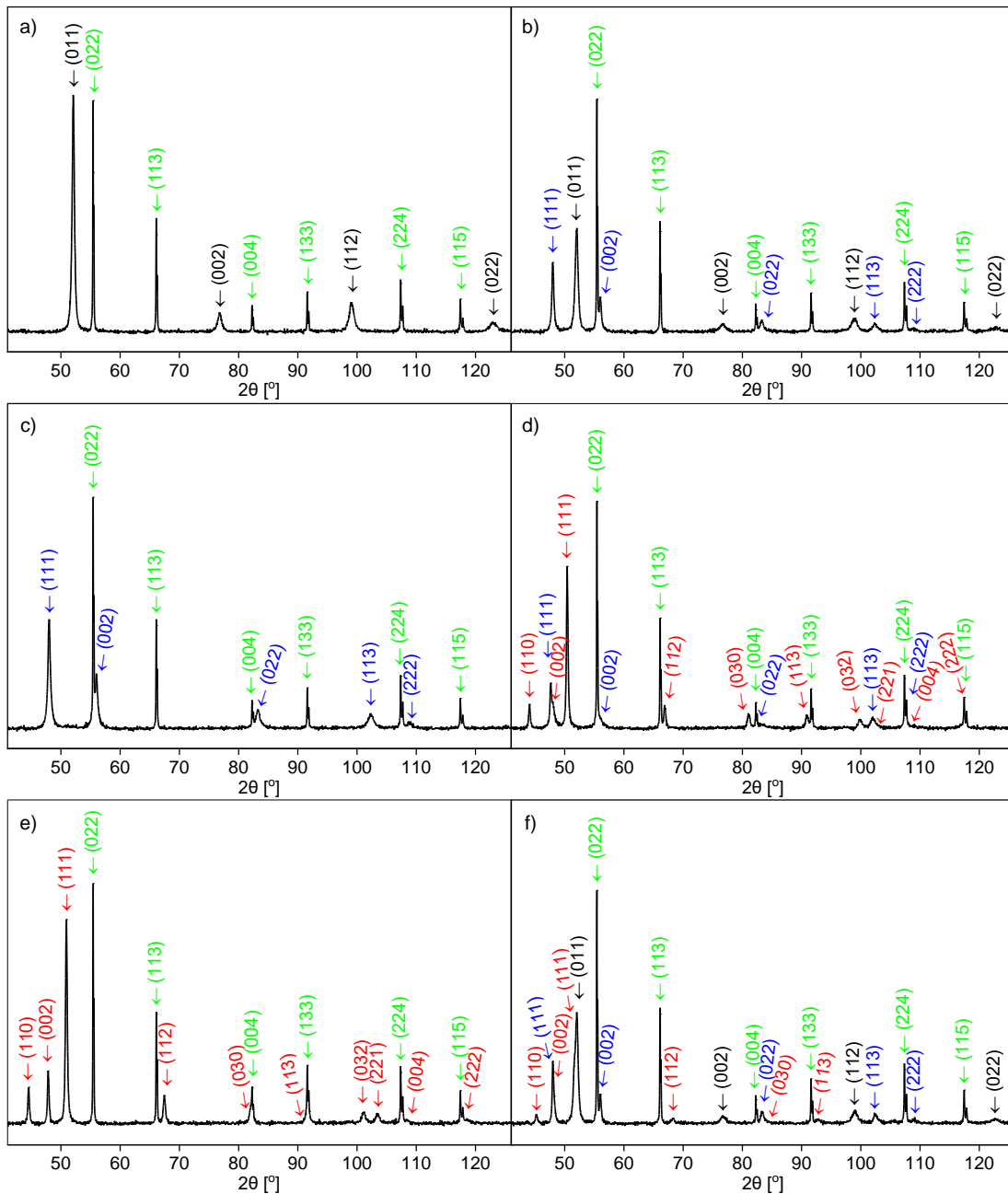
Metoda TG nie pozwala na analizę struktury materiału, a jedynie umożliwia obserwację zmian masy próbki, które mogą być związane z różnymi przemianami fazowymi. Dokładniejsze informacje na temat przemian strukturalnych dostarcza analiza dyfrakcyjna, która zostanie omówiona w następnej sekcji.

7.2. Analiza zmian strukturalnych

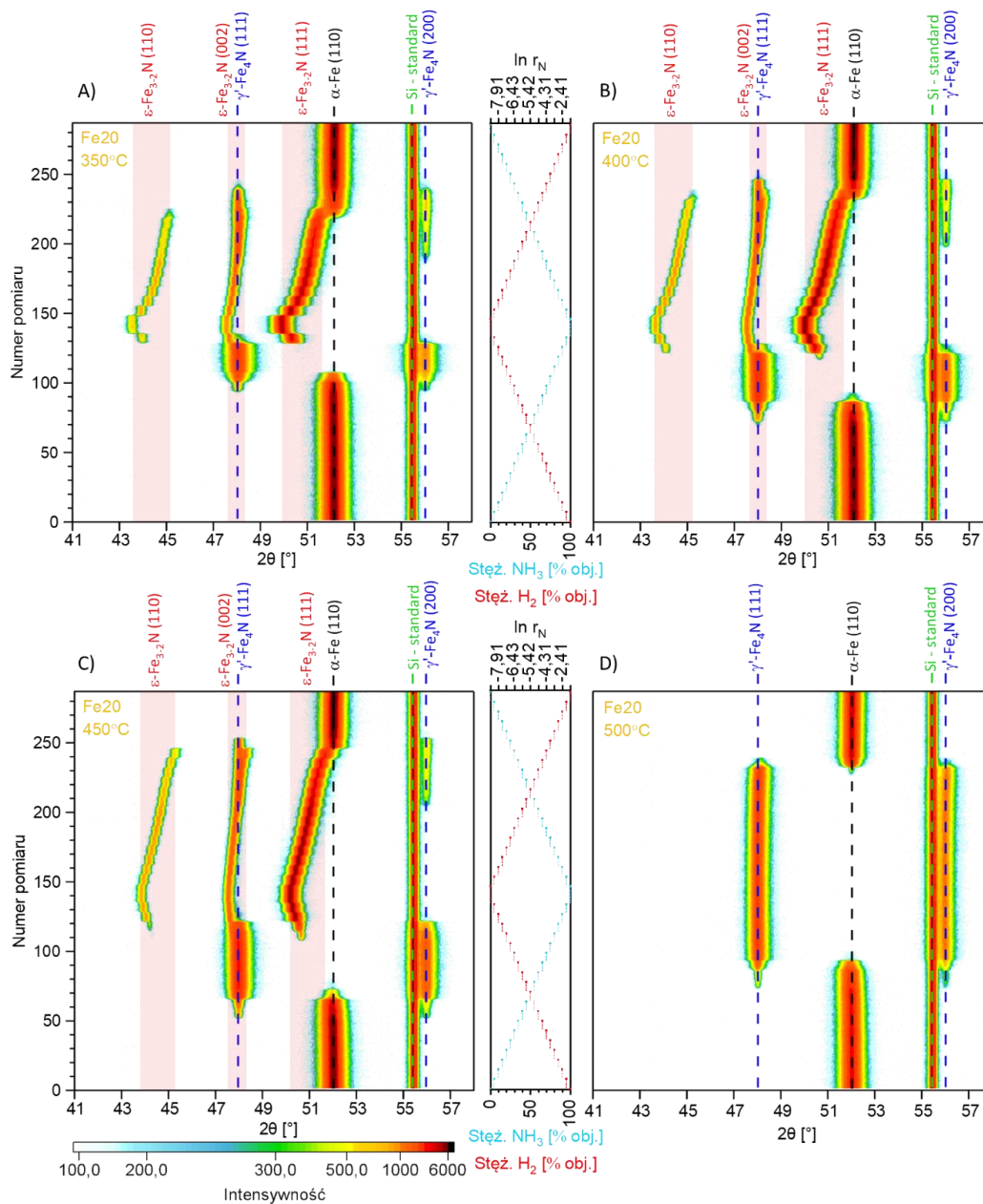
W celu określenia składu fazowego na każdym etapie procesów azotowania oraz odazotowania nanokrystalicznego żelaza przeprowadzono analizę strukturalną za pomocą metody XRPD. Na przykładzie materiału Fe₂₀ omówione zostaną procedury, które wykonywano również dla pozostałych materiałów. Na rysunku 28. przedstawiono dyfraktogramy otrzymane dla charakterystycznych stanów badanych procesów. W panelu a) przedstawiono stan w 400°C i w atmosferze czystego wodoru po procesie redukcji warstwy pasywnej. W stanie tym występuje jedynie metaliczne żelazo. Oznaczone na zielono refleksy pochodzą od wzorca wewnętrznego – krzemu. Na kolejnym dyfraktogramie w panelu b) przedstawiono stan, w którym poza żelazem występuje również azotek γ' -Fe₄N. Został on uzyskany w wyniku azotowania prowadzonego w 400°C, w atmosferze składającej się w 60% obj. z amoniaku i 40% obj. z wodoru. Kolejny dyfraktogram, w panelu c), przedstawia stan, w którym występuje czysta faza γ' -Fe₄N, zaobserwowany podczas procesu azotowania w 400°C, w atmosferze składającej się w 70% obj. z amoniaku. W panelu d) przedstawiono stan, obserwowany podczas azotowania w 450°C w atmosferze 85% obj. amoniaku, w którym współistnieją fazy γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N. Dyfraktogram z panelu e) otrzymano podczas odazotowania w 400°C przy atmosferze składającej się w 70% obj. z amoniaku. Charakteryzuje się on występowaniem wyłącznie fazy ϵ -Fe₃₋₂N. Dyfraktogram przedstawiony w panelu f) został zebrany podczas procesu odazotowania w 400°C, gdy atmosfera składała się w 35% obj. z NH₃. Stwierdzono jednocześnie występowanie faz α -Fe, γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N.

Zestawienie danych dyfrakcyjnych ze wszystkich 287 pomiarów, z których składał się typowy eksperyment, przedstawiono w formie dwuwymiarowych wykresów izoliniowych. Wykresy te ilustrują kolejne dyfraktogramy złożone ze sobą w układzie od dołu do góry. Oś pozioma reprezentuje kąt ugięcia (2θ). Na osi pionowej przedstawiono numery kolejnych pomiarów. Gradient kolorów odpowiada intensywności sygnału zbieranego przez detektor podczas danego pomiaru przy danym kącie. Na rysunku 29. przedstawiono

zestawienie danych dyfrakcyjnych dla procesów prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 oraz 500°C, w wybranym zakresie kątowym ($41-58^{\circ}2\theta$). Na środkowym panelu przedstawiono wartości stężenia gazów w atmosferze, na wejściu komory reakcyjnej, dla każdego z pomiarów (jak na rysunku 7.). Powyżej każdego z refleksów przedstawiono symbole faz wraz z odpowiednimi wskaźnikami Millera. Kolory linii przerywanych i pól opisujących położenie refleksów od poszczególnych faz na wykresie odpowiadają generalnemu systemowi kolorystycznemu w rozprawie – kolor czarny dla fazy α -Fe, kolor niebieski dla fazy γ' -Fe₄N i kolor czerwony (oraz różowy) dla fazy ϵ -Fe₃₋₂N.



Rysunek 28. Dyfraktogramy przedstawiające charakterystyczne stany podczas procesu: a) czysta faza α -Fe; b) współistnienie faz α -Fe i γ' -Fe₄N; c) czysta faza γ' -Fe₄N; d) współistnienie faz γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N; e) czystej fazy ϵ -Fe₃₋₂N; f) współistnienie faz α -Fe, γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N; refleksy oznaczono kolorami: czarnym dla α -Fe, niebieskim dla γ' -Fe₄N, czerwonym dla ϵ -Fe₃₋₂N i zielonym dla wzorca Si; krok pomiaru $0,026^{\circ}2\theta$, czas zliczania 46 s;



Rysunek 29. Izoliniowe zestawienia zakresu kąтового 41-58°2θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w: A) 350°C, B) 400°C, C) 450°C, D) 500°C oraz zmian stężenia gazów doprowadzanych do reaktora dla materiału Fe20

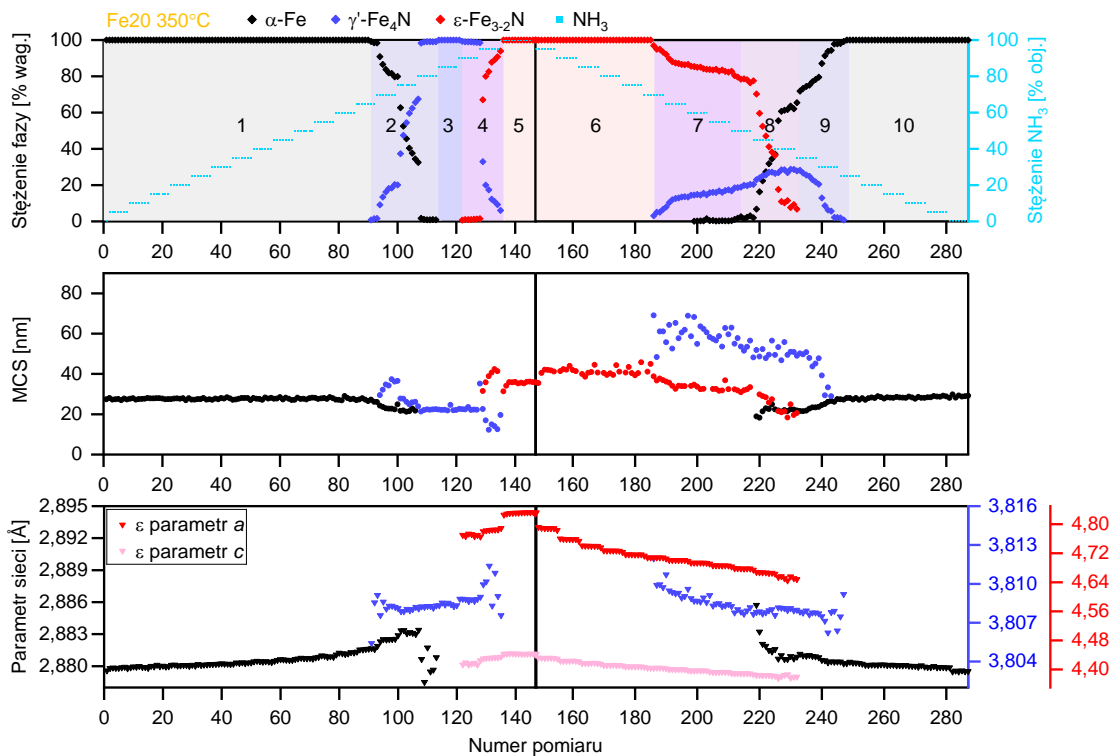
Rysunek 29. zawiera dyfraktogramy zbierane po procesie redukcji warstwy tlenkowej. Refleksy od wzorca wewnętrznego, krzemu przy pozycji ok. 55,4°2θ, obserwowane są na każdym etapie eksperymentu. Na początku procesu, obserwowane są refleksy od płaszczyzny (110) α-żelaza. Ze wzrostem stężenia amoniaku refleks pochodzący od płaszczyzny (110) żelaza odchyła się od położenia początkowego w stronę niższych kątów 2θ. Następnie pojawiają się refleksy pochodzące od fazy γ'-Fe₄N: (111) oraz (200), a refleksy od fazy α-Fe zanikają. W przypadku procesów prowadzonych w temperaturach 350, 400 oraz 450°C zaobserwowane zostały dodatkowe trzy refleksy pochodzące od fazy ε-Fe₃₋₂N: (110), (002) oraz (111). Następnie zanikają refleksy od fazy γ'-Fe₄N. W związku ze znacznym przesunięciem refleksów pochodzących od fazy ε, zakres ich występowania

zaznaczono na wykresach różowym polem. Można zauważyć, że szerokość pola dla refleksu pochodzącego od płaszczyzny (002) jest mniejsza od pozostałych. Na dyfraktogramach z procesu prowadzonego w 500°C refleksy od fazy ϵ nie są obserwowane.

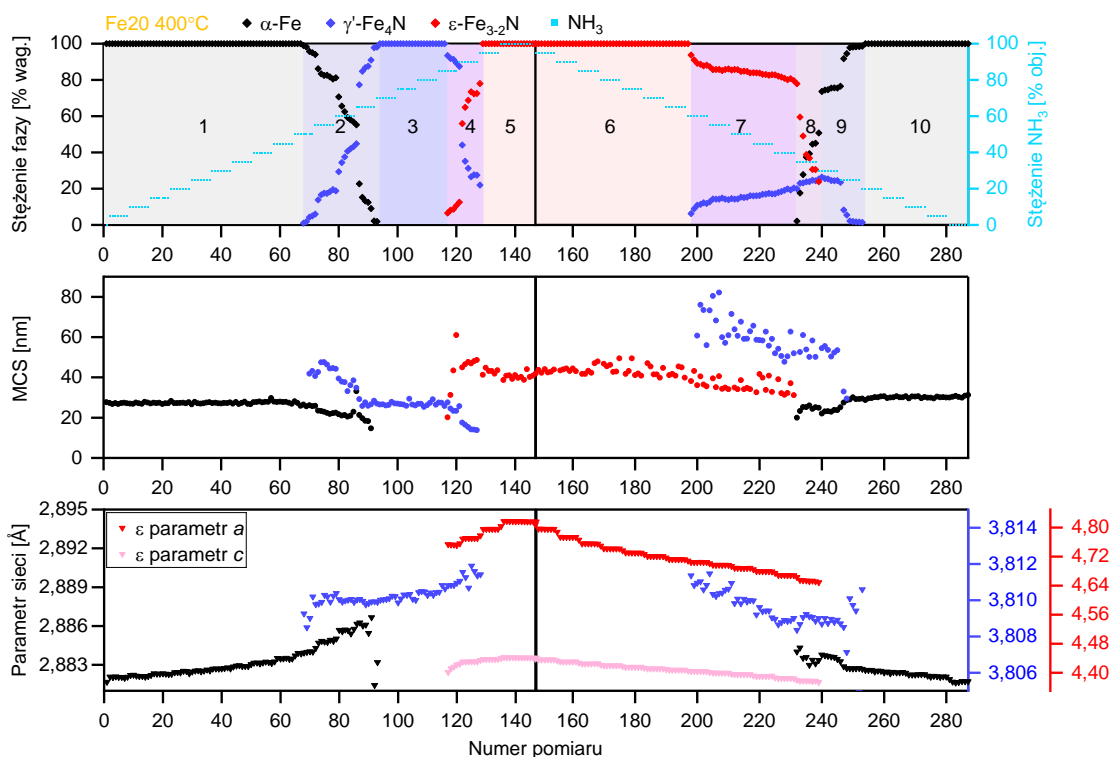
W początkowym etapie drugiej części procesu, gdy stężenie amoniaku jest obniżane, widoczne jest przesuwanie refleksów od fazy ϵ -Fe₃₋₂N w stronę wyższych kątów 2θ . Następnie ponownie obserwowane są refleksy od fazy γ' -Fe₄N, a pod koniec procesu również refleksy od fazy α -Fe. Na pewnym etapie procesu obserwowane są jednocześnie refleksy od wszystkich trzech faz występujących podczas badanych procesów. W ostatnim etapie procesu odazotowania całkowicie zanikają refleksy od fazy γ' -Fe₄N, a na dyfraktogramach ponownie obserwowane są jedynie refleksy od fazy α -Fe i wzorca.

Szczegółowa, ilościowa analiza otrzymanych dyfraktogramów została wykonana dla każdego z wykonanych skanów według wielostopniowej procedury opisanej w sekcjach 5.1. i 10. Wyniki takich analiz dla procesów prowadzonych z materiałem Fe₂₀ w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C przedstawiono na rysunkach 30.-33. Zawarto na nich, otrzymane podczas udokładnienia struktury metodą Rietvelda, dane wynikające z kształtu profilu dyfrakcyjnego. W górnym panelu każdego rysunku przedstawiono zmiany stężenia faz krystalicznych występujących w materiale, obliczone na podstawie intensywności refleksów. W środkowym panelu każdego rysunku przedstawiono zmiany średniej wielkości kryształitów poszczególnych faz, obliczone na podstawie wartości FWHM otrzymanej podczas udokładnienia struktury metodą Rietvelda dla refleksów w całym zakresie pomiarowym. W dolnym panelu każdego rysunku zestawiono zmiany parametrów sieci, obliczone na podstawie zmian położenia kąтового refleksów udokładnionego profilu. Wartości otrzymane dla faz występujących w niewielkich stężeniach należy traktować z ostrożnością. Związane jest to z niepewnością opisu profilu dyfrakcyjnego o niskiej intensywności.

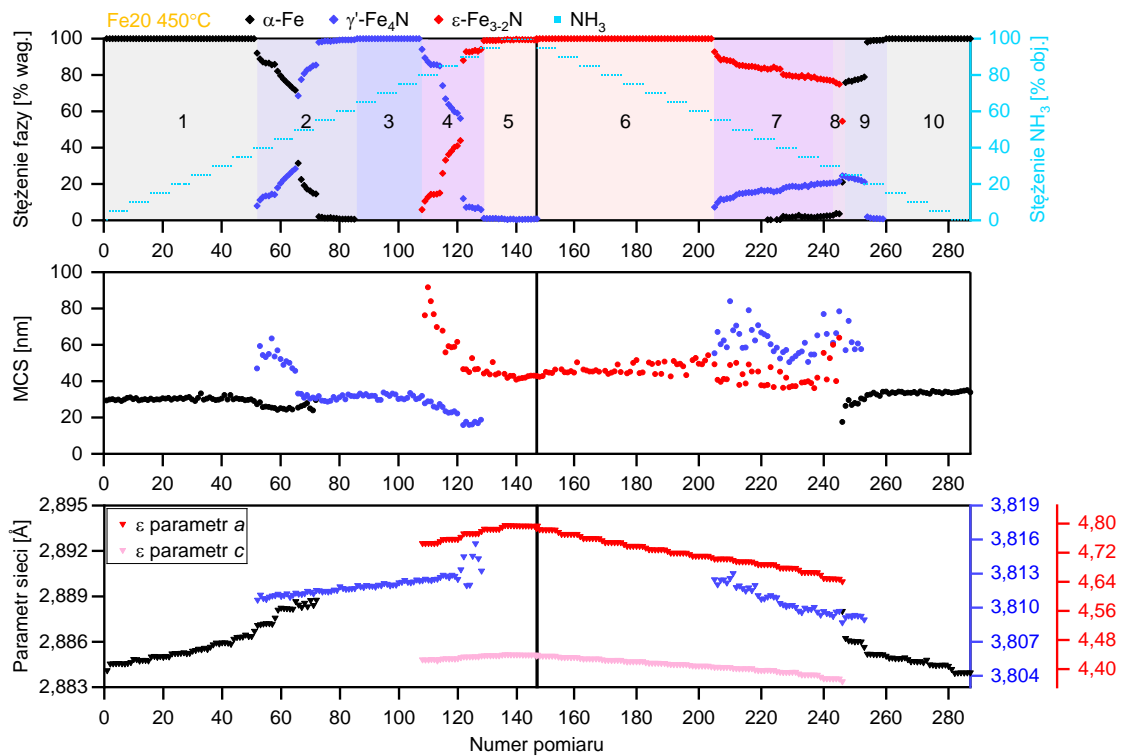
Na podstawie analizy danych dyfrakcyjnych z rysunków 29.-33. zaproponowano podział badanych procesów na 10 obszarów (np. rysunek 30.). W 1. obszarze, podczas azotowania, występuje jedynie faza α -Fe. Obszar 2. odpowiada przemianie $\alpha \rightarrow \gamma'$. W obszarze 3. istnieje jedynie faza γ' . Przemianę $\gamma' \rightarrow \epsilon$ zawarto w obszarze 4. Obszar 5. odpowiada stanowi, w którym identyfikowana jest wyłącznie faza ϵ . Obszarem analogicznym do obszaru 5., występującym podczas odazotowania jest obszar 6. Obszar 7. rozpoczyna się wraz z pojawieniem się fazy γ' podczas przemiany $\epsilon \rightarrow \gamma'$. W kolejnym obszarze, oznaczonym numerem 8, obserwowane są jednocześnie trzy fazy: α , γ' i ϵ . Obszar 9. obejmuje zakres, w którym faza ϵ przestaje być obserwowalna, a w układzie współistnieją fazy α i γ' . Ostatnim z etapów jest obszar 10., w którym cały materiał występuje jako faza α -Fe. Powyższy podział na obszary wykorzystano do opisu wszystkich eksperymentów azotowania i odazotowania, dla wszystkich analizowanych próbek. Już na przykładzie próbki Fe₂₀ stwierdzić należy, że nie we wszystkich prowadzonych eksperymentach występowały wszystkie zaproponowane obszary.



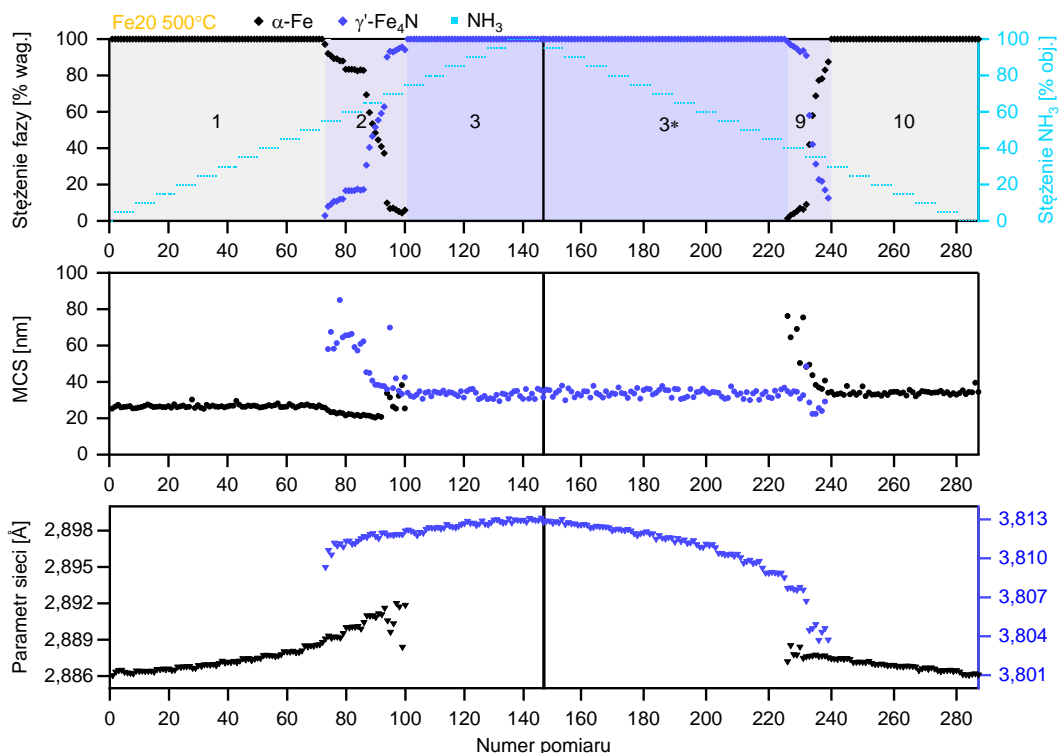
Rysunek 30. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze 350°C; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α-Fe, niebieskim dla fazy γ'-Fe₄N, a czerwonym i różowym dla fazy ε-Fe₃₋₂N



Rysunek 31. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze 400°C



Rysunek 32. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze 450°C



Rysunek 33. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze 500°C

Badania strukturalne wskazują, że procesy prowadzone w temperaturach 350, 400 i 450°C mają znacząco odmienny przebieg od procesu prowadzonego w temperaturze 500°C. W temperaturach 350, 400 i 450°C, w obszarze 1. wartość MCS fazy α -Fe jest stabilna. W tym obszarze stopniowo rośnie wartość parametru sieci fazy α -Fe. W obszarze 2., obserwowana jest stopniowa zmiana stężenia faz α i γ' . Po chwilowym wzroście MCS obserwowanym dla fazy γ' , notuje się spadek tej wartości oraz wzrost parametrów sieci obu faz. W obszarze 3., MCS fazy γ' pozostaje niemalże stała, jednocześnie parametr sieci tej fazy wzrasta. W obszarze 4., po początkowym, znacznym przyroście MCS fazy ϵ , obserwowany jest spadek wartości MCS obu faz. Na tym etapie parametry sieci faz γ' i ϵ rosną. W obszarze 5. obserwowana jest jedynie faza ϵ , której MCS pozostaje relatywnie stabilna, a parametr sieci wzrasta.

W temperaturach 350, 400 i 450°C, proces odazotowania rozpoczyna się obszarem 6. Na tym etapie, MCS fazy ϵ jest stosunkowo stabilna, natomiast parametry sieci fazy ϵ stopniowo zmniejszają się, osiągając wartości niższe niż obserwowane na początku obszaru 5. W temperaturach 350 i 450°C, w obszarze 7., oprócz refleksów od faz γ' i ϵ , obserwowane są refleksy o niewielkiej intensywności pochodzące od fazy α -Fe. Na podstawie zebranych danych dyfrakcyjnych nie było możliwe obliczenie wartości MCS i parametru sieci dla tej fazy. W obszarze 7. wartości MCS fazy ϵ oraz fazy γ' zmniejszają się. Parametry sieci fazy ϵ stopniowo spadają. Parametr sieci fazy γ' również się zmniejsza i osiąga wartości zbliżone do wartości na początku obszaru 2. W obszarze 8. współistnieją trzy fazy krystaliczne, to jest α , γ' i ϵ . Na tym etapie stężenie fazy stopniowo γ' stopniowo wzrasta do wartości 29, 26 i 23% wag., odpowiednio w 350, 400 i 450°C. MCS i parametr sieci fazy γ' pozostają na niemalże niezmiennym poziomie. Ze względu na jakość danych pomiarowych, zmiany MCS i parametrów sieci fazy ϵ w tym obszarze wyznaczono jedynie w przypadku procesu w 350°C. Parametry sieci tej fazy kontynuują trend z poprzednich etapów. W temperaturach 350, 400 i 450°C, MCS fazy α wzrasta do wartości bliskich początkowym, natomiast MCS i parametr sieci fazy γ' w każdej temperaturze spadają. W obszarze 9. nie obserwuje się już obecności fazy ϵ , natomiast stężenie fazy γ' stopniowo spada, aż do całkowitego zaniku tej fazy na granicy z obszarem 10. Pod koniec tego obszaru MCS fazy γ' znacznie się zmniejsza. W obszarze 10. MCS fazy α osiąga wartości większe o odpowiednio 2, 4, i 4 nm od wartości obserwowanych na początku obszaru 1. Końcowa wartość parametru sieci fazy α -Fe jest zbliżona do wartości wyznaczonej na początku procesu azotowania.

W procesie prowadzonym w 500°C wartość MCS fazy α -Fe w obszarze 1. jest stabilna, a parametr sieci stopniowo rośnie. Zmiany w obszarze 2. przebiegają podobnie jak w niższych temperaturach. W obszarze 3. MCS fazy γ' pozostaje niemalże niezmienną, lecz jest wyższa niż w procesach prowadzonych w niższych temperaturach. Parametr sieci tej fazy w tym obszarze rośnie. W temperaturze 500°C obszar 3. nie kończy się, nawet przy zasilaniu reaktora czystym amoniakiem. Faza ϵ nie jest obserwowana.

Pierwszy obszar odazotowania w 500°C, w którym obserwowana jest jedynie faza γ' , w związku z wyjątkowym przebiegiem procesu oznaczono 3*. W obszarze tym MCS fazy γ' pozostaje na niezmiennym poziomie, a parametr sieci stopniowo spada. Na początku obszaru 9., faza α ma wysoką wartość MCS, która następnie spada i stabilizuje się. W analizowanym procesie, zmiana parametru sieci fazy γ' jest szczególnie widoczna. Jej końcowa wartość jest znacznie niższa od wartości obserwowanej na początku obszaru 2. W obszarze 10. obserwowany jest wzrost wartości MCS fazy α o 8 nm w stosunku do początku obszaru 1. Parametr sieci fazy α , podobnie jak w niższych temperaturach, osiąga wartość bliską początkowej.

7.3. Omówienie przemian fazowych w zależności od temperatury procesu na podstawie obserwacji w stanach quasi-stacjonarnych

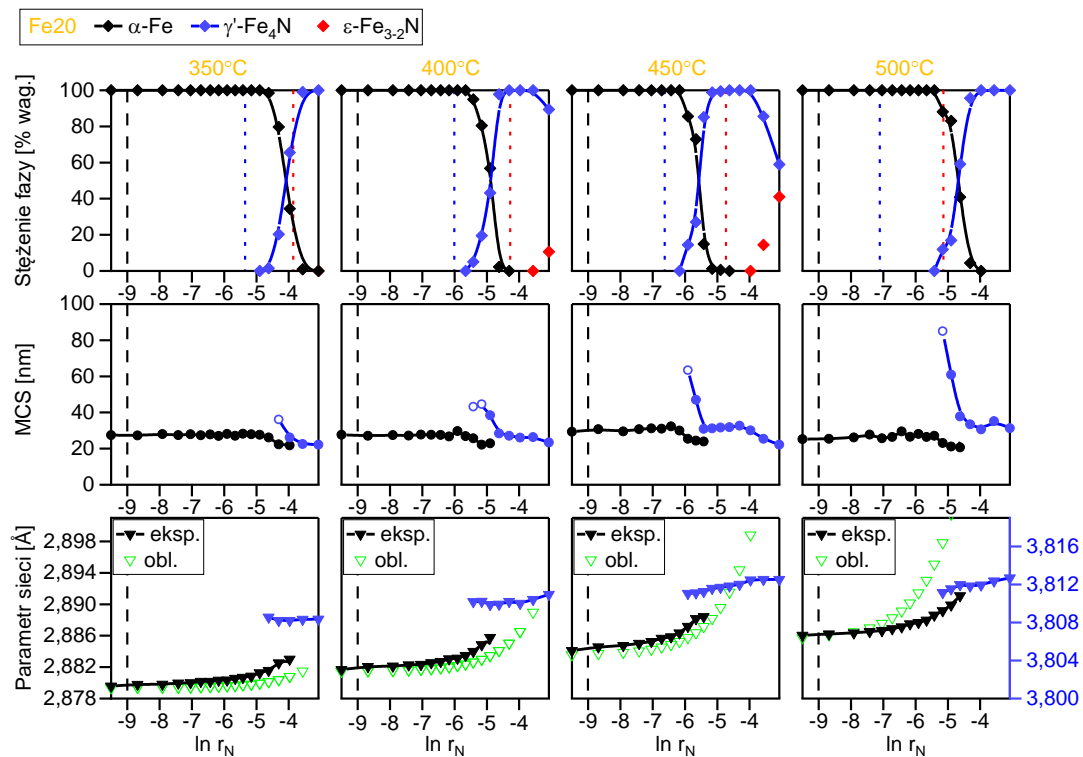
Głównym przedmiotem rozprawy jest analiza przemian fazowych na podstawie obserwacji w stanach quasi-stacjonarnych, gdy prowadzenie reakcji w atmosferze o danym potencjale azotowym nie prowadzi do znacznych zmian badanego materiału. W literaturze do opisu atmosfery reakcyjnej, częściej niż stężenie amoniaku, stosowany jest potencjał azotowy (r_N , zdefiniowany w rozdziale 1.2.) lub logarytm naturalny tej wartości. Z tego powodu w sekcjach 7.3. i 8.6. stężenie amoniaku zostało przeliczone na $\ln r_N$. W poniższym rozdziale przedstawiono szczegółowe omówienie kluczowych etapów procesów, czyli: zdefiniowanych wcześniej obszarów 1., 2. i 3. jako przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$; obszarów 4., 5. jako przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$; oraz obszarów 6.-10. jako odazotowania. Punkty pomiarowe na zestawieniach połączono liniami, które nie oznaczają, że przebieg zmian jest ciągły, a służą jedynie jako wskazówka trendów zmian.

7.3.1. Przemiana $\alpha \rightarrow \gamma'$ w materiale Fe20 w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C

Przemiany strukturalne zachodzące w obszarze nasycania fazy α -Fe azotem oraz w obszarze przemiany pomiędzy fazami α -Fe i γ' -Fe₄N w materiale Fe20, zachodzące podczas procesów prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C, przedstawiono na rysunku 34. Stan, w którym atmosfera reakcyjna składała się z czystego wodoru, oddzielono przerywaną kreską ze względu na brak możliwości wyznaczenia logarytmu zerowej wartości r_N . Kropkowanymi liniami w odpowiednich kolorach zaznaczono wartości potencjału azotowego, w których spodziewane jest zachodzenie przemian fazowych według klasycznych diagramów fazowych [95].

Przebieg zmian stężenia faz krystalicznych w każdej temperaturze jest podobny. Zakresy współistnienia faz α i γ' są zbliżone i wynoszą około jednostki $\ln r_N$. Zgodnie z klasycznymi diagramami fazowymi przemiany fazowe w wyższych temperaturach powinny zachodzić przy niższych wartościach potencjału azotowego [95] (rysunek 1.).

Zależność ta znajduje potwierdzenie w procesach prowadzonych w 350, 400 i 450°, jednak nie jest spełniona w 500°C. Odstępstwo spowodowane jest zachodzeniem intensywnej rekombinacji cząsteczkowego azotu i desorpcji do fazy gazowej, przez co lokalnie, przy powierzchni materiału, obniża się potencjał azotowy atmosfery gazowej [146, 171, 277].



Rysunek 34. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiału Fe20 w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C; jasnozielone trójkąty oznaczają obliczony parametr sieci

Wartość średniej wielkości kryształitów (MCS) w każdej z temperatur jest większa o kilka nanometrów od wartości zmierzonej dla materiału przed etapem redukcji warstwy tlenkowej. Wynika to z częściowego spiekania kryształitów fazy α z drobnokrystalicznym materiałem powstałym w wyniku redukcji fazy tlenkowej. Na etapie przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$, w początkowym etapie istnienia fazy γ' jej MCS ma wysoką wartość. Równolegle obserwowany jest spadek wartości MCS fazy α . Wynika to z faktu, że przy zwiększaniu potencjału azotowego, przemianie do fazy γ' ulegają najpierw największe kryształy fazy α . W dalszej części procesu MCS fazy γ' spada w związku z przemianą coraz mniejszych kryształitów fazy α do fazy γ' . Podobne zależności MCS od potencjału azotowego dla tego materiału znajdujemy w literaturze, a wyjaśnienie tego zjawiska oparto o model reakcji w obszarze adsorpcyjnym [177, 184], według którego największe kryształy reagują przy najniższym potencjale chemicznym. We wcześniejszych publikacjach nie zaobserwowano jednak, że wraz ze wzrostem temperatury, wartość MCS fazy γ' obserwowana na początkowym etapie jej istnienia wzrasta (puste punkty na rysunku 34.). Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska jest spiekanie kryształitów, prowadzące do przesunięcia maksimum rozkładu wielkości kryształitów w stronę coraz wyższych

wartości. W literaturze potwierdzono, że dla analogicznego materiału w temperaturach rzędu 700°C MCS fazy α rośnie [44].

Na podstawie badań strukturalnych analizowano także zmiany parametrów sieci. Na wartości parametrów sieci wpływają głównie dwa czynniki: rozszerzalność cieplna sieci krystalicznej i rozszerzalność spowodowana nasycaniem sieci azotem.

Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej dla fazy α -Fe z tabeli 2. przeliczono na wartości parametrów sieci w temperaturach prowadzonych procesów (tabela 5.) według wzoru [122]:

$$a(T) = a_0 + a_0 \cdot \int_{T_0}^T \alpha(T) \cdot dT.$$

Wpływ rozszerzalności cieplnej zmodyfikowano o systematyczny współczynnik wynoszący $2,1 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \cdot a_\alpha$. Współczynnik ten oszacowano na podstawie porównania wartości obliczonych na podstawie tabeli 2. i wartości parametru sieci wyznaczonego eksperymentalnie w każdej z temperatur po procesie redukcji warstwy tlenkowej. Otrzymane tą metodą wartości są bliskie wartościom otrzymanym w literaturze [46, 94].

Tabela 5. Zestawienie obliczonych parametrów sieci głównych faz krystalicznych występujących w rozprawie z uwzględnieniem rozszerzalności cieplnej i rozszerzalności w wyniku obecności azotu w sieci w temperaturach prowadzenia procesów; wartości parametru sieci fazy α zmodyfikowane o współczynnik eksperymentalny oznaczono znakiem „*”

Faza krystaliczna	Parametr sieci w podwyższonej temperaturze [\AA] (T w °C)
α -Fe	$a(T)^* = 2,8794$ (350)
	$a(T)^* = 2,8815$ (400)
	$a(T)^* = 2,8836$ (450)
	$a(T)^* = 2,8857$ (500)
γ' -Fe ₄ N	$a(T) = 3,8168$ (350)
	$a(T) = 3,8183$ (400)
	$a(T) = 3,8197$ (450)
	$a(T) = 3,8212$ (500)
ϵ -Fe ₃₋₂ N $Y_N = 0,33$	$a(T, Y_N) = 4,7281, c(T, Y_N) = 4,4100$ (350)
	$a(T, Y_N) = 4,7309, c(T, Y_N) = 4,4126$ (400)
	$a(T, Y_N) = 4,7337, c(T, Y_N) = 4,4152$ (450)
	$a(T, Y_N) = 4,7365, c(T, Y_N) = 4,4179$ (500)
ϵ -Fe ₃₋₂ N $Y_N = 0,443$	$a(T, Y_N) = 4,8166, c(T, Y_N) = 4,4571$ (350)
	$a(T, Y_N) = 4,8204, c(T, Y_N) = 4,4607$ (400)
	$a(T, Y_N) = 4,8242, c(T, Y_N) = 4,4642$ (450)
	$a(T, Y_N) = 4,8280, c(T, Y_N) = 4,4677$ (500)

Zmianę parametrów sieci w wyniku rozszerzalności cieplnej dla faz γ' -Fe₄N i ε -Fe₃₋₂N obliczono według wzoru [108, 125]:

$$a(T) = a_0 \cdot \alpha^* \cdot \Delta T + a_0.$$

W przypadku fazy ε , parametry sieci obliczono dla najniższej ($Y_N = 0,33$) i najwyższej ($Y_N = 0,443$), dostępnej w literaturze, wartości stopnia zapełnienia luk oktaedrycznych azotem, z zastosowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej, gdzie odpowiednio $\alpha_{Y_N=0,33} = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot T$ oraz $\alpha_{Y_N=0,443} = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot T$ [125] (tabela 2.). Na podstawie danych z tabeli 2., tabeli 5. oraz wyznaczonych w eksperymentach parametrów sieci (a_{eksp}), obliczono stężenie azotu rozpuszczonego w fazach α i γ' , x_N :

$$x_{N,\alpha} = \frac{a_{eksp} - a(T)}{0,0079},$$

$$x_{N,\gamma'} = 20 + \frac{a_{eksp} - a(T)}{0,01482}.$$

Wyniki przedstawiono w tabeli 6. Indeksy dolne odpowiadają kolejno: fazie krystalicznej („ α ”, „ γ' ”, „ ε ”), maksimum lub minimum zakresu („max” lub „min”) oraz kierunkowi procesu („az” dla azotowania, „odaz” dla odazotowania).

Wartości x_N otrzymane dla fazy α -Fe są bliskie limitowi rozpuszczalności azotu w tej fazie, wynoszącemu 0,42% at. (tabela 1.) [102], lecz w każdym przypadku wyższe od niego. Można zatem stwierdzić, że w materiałach o ograniczonych wymiarach możliwe jest rozpuszczenie większej ilości azotu.

Tabela 6. Zestawienie najwyższych zmierzonych podczas azotowania materiału Fe20 parametrów sieci fazy α , najniższych parametrów sieci fazy γ' , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

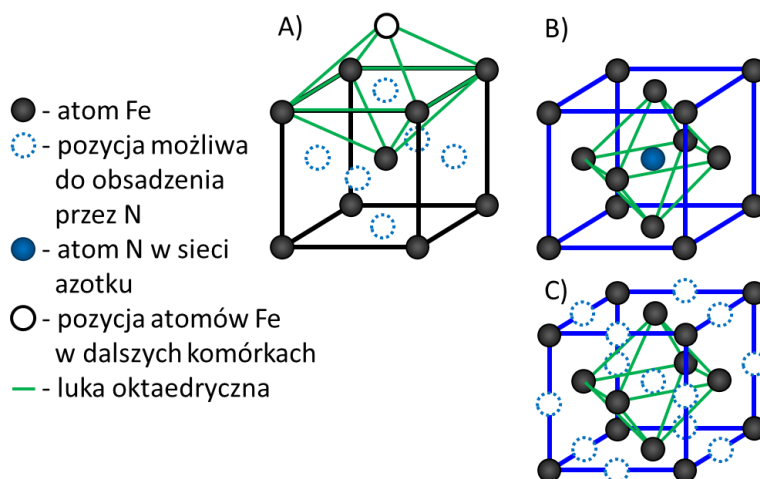
Temperatura [°C]	Parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
350	$a_{\alpha,max,az} = 2,8830$	0,46	FeN _{0,0046}
400	$a_{\alpha,max,az} = 2,8858$	0,55	FeN _{0,0055}
450	$a_{\alpha,max,az} = 2,8884$	0,61	FeN _{0,0061}
500	$a_{\alpha,max,az} = 2,8891$	0,43	FeN _{0,0043}
350	$a_{\gamma',min,az} = 3,8082$	19,42	Fe _{4,15} N
400	$a_{\gamma',min,az} = 3,8099$	19,43	Fe _{4,15} N
450	$a_{\gamma',min,az} = 3,8111$	19,42	Fe _{4,15} N
500	$a_{\gamma',min,az} = 3,8111$	19,32	Fe _{4,18} N

Azot w sieci żelaza może zajmować pozycje wyłącznie w lukach oktaedrycznych (rysunek 35.) [94, 97]. W przypadku sieci α -żelaza azot może w przypadkowy sposób zajmować dowolną z dopuszczalnych pozycji w lukach oktaedrycznych na krawędziach przestrzennie centrowanej komórki elementarnej, aż do osiągnięcia nasycenia. Nawet w najwyższym dopuszczalnym dla tej fazy nasyceniu azotem, nie w każdej komórce

elementarnej znajduje się atom azotu. Zależność pomiędzy potencjałem azotowym, a poziomem nasycenia fazy α azotem w procesie azotowania gazowego zależy od temperatury i można ją opisać eksperymentalnie wyznaczonym równaniem [278]:

$$x_{N,\alpha} = \left[\exp\left(19,491 - \frac{10746,1}{T}\right) \cdot (r_N \cdot 10^{-5}) \right],$$

gdzie temperatura jest wyrażona w kelwinach, a jednostką $x_{N,\alpha}$ jest % at.



Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie sieci krystalicznych z zaznaczonymi możliwymi miejscami obsadzenia sieci przez azot w: A) α -Fe (w lukach oktaedrycznych na każdej ze ścian), B) γ' -Fe₄N (w luce w centrum sieci), C) wszystkie możliwe do obsadzenia pozycje w sieci austenitycznej (w centrum i na każdej z krawędzi); na podstawie [97]

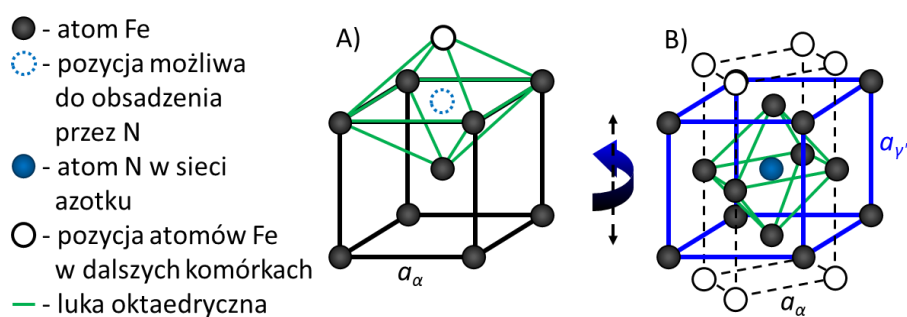
Na rysunku 34. (zielone trójkąty) przedstawiono wartości parametru sieci fazy α -Fe nasyconej równowagowo azotem przy danym potencjale azotowym w danej temperaturze obliczone na podstawie równania:

$$a(T, x_N)_{teor} = a(T) + a(x_N),$$

gdzie $a(T)$ to zmiana parametru wynikająca z rozszerzalności cieplnej, a $a(x_N)$ to zmiana wynikająca z nasycenia sieci azotem. W materiale Fe₂₀, w temperaturach 350, 400 i 450°C, parametr sieci wyznaczony eksperymentalnie jest wyższy od wartości teoretycznej, a odchylenie wartości eksperymentalnych od modelowych wzrasta z postępem przemiany do fazy γ' . Natomiast w temperaturze 500°C występuje zjawisko odwrotne – parametr sieci wyznaczony eksperymentalnie jest niższy. Efekt ten jest najprawdopodobniej wynikiem przywoływanego wcześniej wpływu zjawiska rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego na rzeczywisty lokalny potencjał azotowy.

Nasycanie sieci γ -austenitu przebiega podobnie jak dla fazy α -Fe, jednak w tym przypadku luka oktaedryczna znajduje się w centrum ścianie centrowanej komórki elementarnej (rysunek 35.), a stężenie nasycenia azotem dla tej fazy jest znacznie wyższe. Warto zauważyć, że przesunięcie w sieci fazy γ -Fe o pół parametru sieci w dowolnych dwóch wymiarach prowadzi do identycznego układu atomów żelaza, dlatego na rysunku 35. C oznaczono również pozycje możliwe do obsadzenia przez azot na każdej z krawędzi komórki. W fazie γ' -azotku żelaza zajęta jest każda luka oktaedryczna znajdująca się

w centrum sąsiadujących komórek elementarnych. Faza γ' uznawana jest za równowagową, a relatywnie wąski obszar homogeniczności tej fazy wynika wyłącznie z możliwości wystąpienia defektów sieci (wakancji azotowych) w wyniku zwiększenia nieuporządkowania w wyższych temperaturach [94]. Na podstawie literatury dolny limit homogeniczności tej fazy określić można, zależnie od źródła, na wartość z zakresu 18,8-19,3% at. (tabela 1.). Najniższe wyznaczone eksperymentalnie parametry sieci fazy γ' podczas tej przemiany i odpowiadające im stężenia azotu zestawiono w tabeli 6. Obliczone na ich podstawie wartości stężenia azotu są nieco wyższe od dolnego limitu homogeniczności. Należy zauważyć, że wartości x_N są niższe od wartości teoretycznej dla stechiometrii Fe_4N , czyli 20% at. Są one zatem zgodne z obserwacjami procesów prowadzonych w aparacie TG, w których plateau stopnia zaazotowania w procesie przypada na wartości nieco niższe niż odpowiadające stechiometrii Fe_4N .



Rysunek 36. Schematyczne przedstawienie przemiany fazowej α -Fe (A) \rightarrow γ' - Fe_4N (B)

Wysokość i krawędzie podstawy ostrostupów składowych w luce oktaedrycznej w sieci fazy α -Fe są równe a_α . Przemianę fazową α -Fe \rightarrow γ' - Fe_4N można zwizualizować jako rotację komórek elementarnych α -żelaza o 45 stopni i rozciągnięcie ich w osi pionowej (rysunek 36.). Podczas tej przemiany wysokość luki oktaedrycznej rośnie do wartości $a_{\gamma'}$, przez co luka ta wykazuje względem atomu azotu symetrię w trzech wymiarach.

Objętość luki oktaedrycznej przed przemianą $\alpha \rightarrow \gamma'$ jest równa:

$$V_{okt,\alpha} = \frac{1}{3} \cdot a_\alpha^3 \approx 8,0 \text{ \AA}^3,$$

a po przemianie wynosi:

$$V_{okt,\gamma'} = \frac{1}{6} \cdot a_{\gamma'}^3 \approx 9,3 \text{ \AA}^3,$$

Mała różnica tych objętości, jak również różnice objętości komórek elementarnych w przeliczeniu na atom żelaza oraz różnica odległości międzypłaszczyznowych w odpowiadających płaszczyznach powoduje, że sieci obu tych faz wykazują niskie niedopasowanie (*ang. misfit*), które w temperaturze 350°C wynosi:

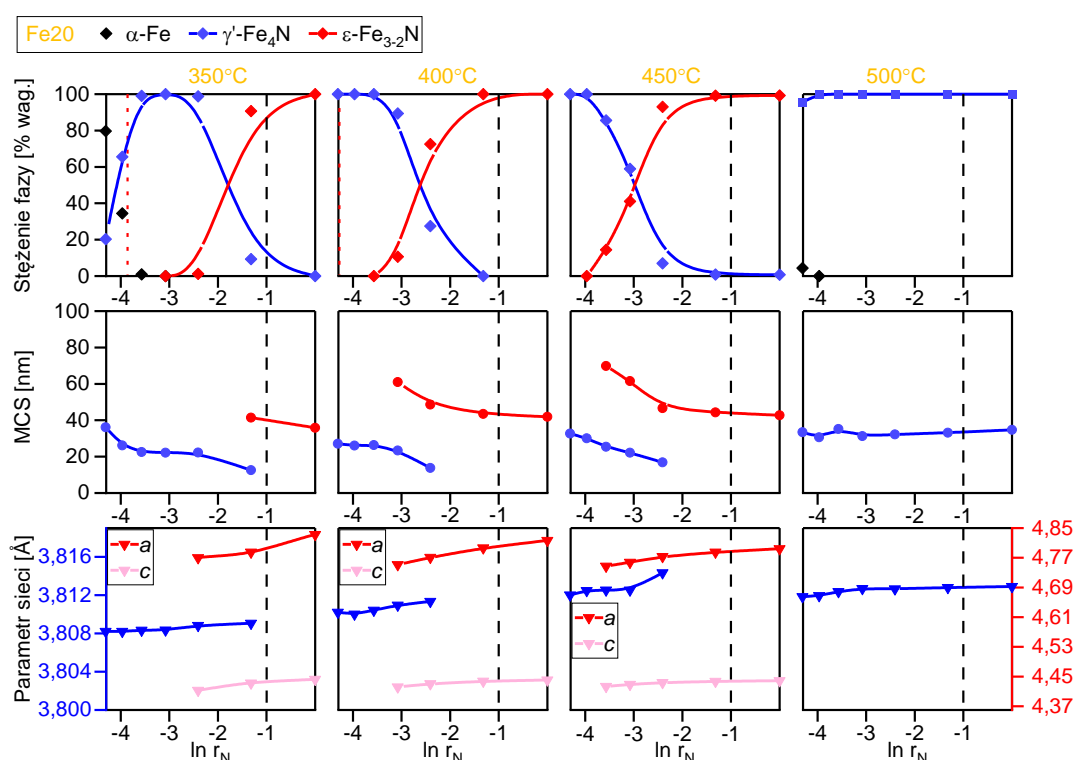
$$\alpha_{misfit} = \frac{|\sqrt[3]{2 \cdot V_\alpha} - \sqrt[3]{V_{\gamma'}}|}{\sqrt[3]{2 \cdot V_\alpha}} \approx 0,052,$$

gdzie V_α i $V_{\gamma'}$ to objętości komórek elementarnych odpowiednio faz α i γ' , obliczone na podstawie danych w tabeli 5. Wartość niedopasowania obniża się liniowo do 0,050

dla temperatury 500°C. Tak niewielkie niedopasowanie skutkuje występowaniem szeregu zjawisk dotyczących spójności granic fazowych czy propagacji dyslokacji [92, 187], których wpływ będzie dyskutowany w dalszej części pracy.

7.3.2. Przemiana $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w materiale Fe20 w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C

Na rysunku 37. zestawiono zmiany strukturalne w dalszej części procesu, to jest w zakresie, w którym zachodzi przemiana $\gamma' \rightarrow \epsilon$ i nasycanie fazy ϵ azotem. Stan w którym do komory reakcyjnej doprowadzano czysty amoniak oddzielono pionową kreską, ze względu na brak możliwości wyznaczenia logarytmu r_N , gdy jego wartość dąży do nieskończoności.



Rysunek 37. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiału Fe20 w 350, 400, 450 i 500°C; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe₄N, a czerwonym i różowym dla fazy ϵ -Fe_{3.2}N

W tym obszarze procesu azotowania zmiany stężenia faz krystalicznych są obserwowane jedynie w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400 i 450°C. Podczas procesu prowadzonego w 500°C faza ϵ nie jest obserwowana. Najprawdopodobniej wynika to z niedostatecznej wartości potencjału azotowego w bezpośrednim sąsiedztwie materiału azotowanego. Potwierdza to tezę o wzroście znaczenia procesu rozkładu amoniaku prowadzącego do rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego, w stosunku do procesu dyfuzji azotu w strukturze żelaza i azotku γ' [146]. W obszarze, gdzie zachodzi przemiana fazowa $\gamma' \rightarrow \epsilon$, zakres współistnienia faz rozszerza

się wraz ze wzrostem temperatury. Zgodnie z klasycznymi diagramami fazowymi, przemiany w wyższych temperaturach rozpoczynają się przy niższym potencjale azotowym [95].

Wartość MCS fazy ϵ jest najwyższa przy najniższej wartości potencjału azotowego, w którym faza ta jest obserwowana. Oznacza to, że również podczas tej przemiany największe krystality reagują przy najniższym potencjale azotowym. Zaobserwowano wzrost wartości MCS fazy ϵ wraz z temperaturą w początkowym etapie istnienia tej fazy. Jest to zgodne z wcześniej przedstawionym wnioskiem o zachodzeniu spiekania materiału, szczególnie w wyższych temperaturach.

Podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w temperaturach 350, 400 i 450°C obserwowany jest wzrost parametrów sieci obu faz, jednak dla azotku ϵ zjawisko to jest o rząd wielkości większe, co związane jest z szerokim zakresem homogeniczności tej fazy. Dodatkowo zaobserwować można, że parametr sieci c fazy ϵ rośnie w mniejszym stopniu niż parametr sieci a , co oznacza, że komórka elementarna nie rośnie w jednakowym stopniu we wszystkich kierunkach.

Na podstawie eksperymentalnie określonych wartości parametrów sieci obu faz określono stężenia azotu i ich wzory stechiometryczne (tabela 7.). Stężenie azotu w fazie γ' , x_N :

$$x_{N,\epsilon} = \frac{Y_{N,\epsilon}}{1+Y_{N,\epsilon}},$$

$$\text{gdzie } Y_{N,\epsilon} = \frac{a_{\text{eksp}} - a(T, Y_N)}{0,673} + 0,33 \text{ lub } Y_{N,\epsilon} = \frac{a_{\text{eksp}} - a(T, Y_N)}{0,673} + 0,433 \text{ (zależnie od przyjętego bazowego obsadzenia luk w sieci),}$$

obliczono dla wartości parametru sieci obserwowanego dla najwyższego potencjału azotowego, w którym rejestrowane są jeszcze refleksy fazy γ' . Ze względu na szeroki zakres homogeniczności fazy ϵ obliczenia wartości x_N wykonano zarówno dla punktów przy najniższym potencjale azotowym, w których obserwowana była faza ϵ (oznaczone indeksem „min”), jak i dla danych zbieranych podczas zasilania reaktora czystym amoniakiem (oznaczone indeksem „max”). Przy obliczaniu wartości minimalnych, $a_{\epsilon, \text{min}, \text{az}}$, arbitralnie założono, że rozszerzalność cieplna jest równa wartości dla $Y_N = 0,33$, a przy wyliczaniu wartości maksymalnych, $a_{\epsilon, \text{max}, \text{az}}$, założono, że jest ona równa wartości dla $Y_N = 0,443$ (tabela 5.). Wartości obliczone na podstawie parametrów sieci c fazy ϵ są w przybliżeniu zgodne z przedstawionymi wartościami obliczonymi na podstawie parametrów a , jednak obarczone są większą niepewnością w związku z mniejszą intensywnością refleksów dyfrakcyjnych. Z tego powodu zrezygnowano z ich prezentacji.

Wyniki obliczeń wskazują, że podczas procesu azotowania, nawet przy najwyższym potencjale azotowym, nie zostaje osiągnięte stężenie azotu w fazie γ' odpowiadające stechiometrii Fe_4N . Wskazuje to, że w fazie γ' występuje niepomijalne zdefektowanie.

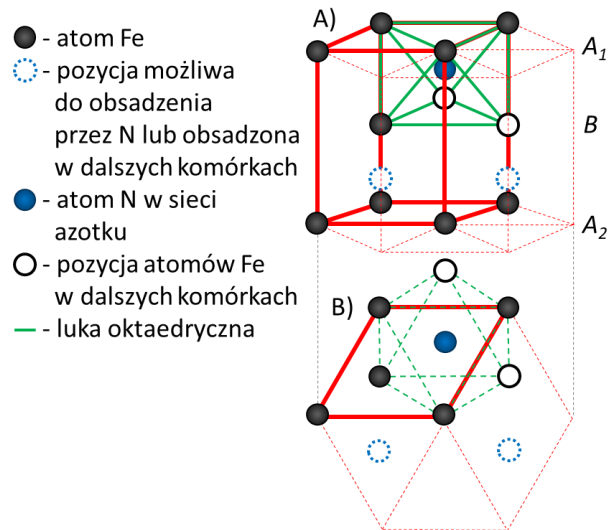
Tabela 7. Zestawienie najwyższych zmierzonych podczas azotowania materiału Fe20 parametrów sieci fazy γ' , skrajnych wartości parametrów sieci fazy ϵ , obliczonych stężeń azotu i wyznaczonych stechiometrii otrzymanych faz

Temperatura [°C]	Parametr sieci a [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
350	$a_{\gamma',max,az} = 3,8091$	19,48	Fe _{4,13} N
400	$a_{\gamma',max,az} = 3,8113$	19,53	Fe _{4,12} N
450	$a_{\gamma',max,az} = 3,8143$	19,63	Fe _{4,09} N
500	$a_{\gamma',max,az} = 3,8129$	19,44	Fe _{4,14} N
350	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7703$	28,20	Fe _{2,55} N
400	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7514$	26,50	Fe _{2,77} N
450	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7472$	25,93	Fe _{2,86} N
500	-	-	-
350	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8326$	31,82	Fe _{2,14} N
400	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8169$	30,45	Fe _{2,28} N
450	$a_{\epsilon,max,az} = 4,7941$	28,48	Fe _{2,51} N
500	-	-	-

Analizując wartości stężenia azotu dla fazy ϵ , kiedy po raz pierwszy jest ona obserwowana, można zauważyć, że materiał jest bogatszy w azot, niż wynika to ze wzoru stechiometrycznego Fe₃N. Natomiast w warunkach, gdy do reaktora doprowadzany jest czysty amoniak, w żadnej temperaturze nie jest obserwowalna faza ϵ o stechiometrii Fe₂N.

W fazie ϵ o strukturze heksagonalnej zwartej, gdzie komórka elementarna składa się z atomów żelaza ułożonych w warstwy typu A_1 - B - A_2 , azot może obsadzać pozycje pomiędzy trzema atomami żelaza z warstwy A_1 i trzema atomami z warstwy B , a w sąsiadującej komórce elementarnej pozycje między trzema atomami z warstwy A_2 i trzema atomami z warstwy B w taki sposób, że wypełnione luki oktaedryczne są od siebie maksymalnie oddalone. W tej fazie krystalicznej występuje największy zakres homogeniczności związany z łatwym obsadzaniem i usuwaniem azotu z luk.

Wizualizacja przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ wymaga rotacji komórki elementarnej fazy γ' wobec osi pionowej i poziomej, ale również zniekształcenia tej komórki w taki sposób, że cztery ściany luki oktaedrycznej stają się trójkątem równobocznym o krawędzi równej $\frac{1}{3} \cdot a_{\epsilon} \sqrt{3}$, a kolejne cztery ściany trójkątem prostokątnym o krawędziach równych $\frac{1}{3} \cdot a_{\epsilon} \sqrt{3}$, $\frac{1}{2} \cdot c_{\epsilon}$ i $\sqrt{\frac{1}{3} \cdot a_{\epsilon}^2 + \frac{1}{4} \cdot c_{\epsilon}^2}$. W jednej z wcześniejszych prac przemiana ta została zilustrowana w taki sposób, że sieć fazy ϵ została nałożona na kilka komórek fazy γ' , przy czym miejsce występowania luki oktaedrycznej zmieniło się [33].



Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie sieci krystalicznych z zaznaczonymi możliwymi miejscami obsadzenia sieci przez azot w ϵ - Fe_{3-2}N ; A) luki zaznaczone na rysunku dla stechiometrii Fe_2N , B) rzut sieci ϵ - Fe_{3-2}N ; na podstawie [97]

Objętość luki oktaedrycznej w fazie ϵ , przy najniższym stopniu wypełnienia luk azotem $Y_N = 0,33$, jest w przybliżeniu równa:

$$V_{okt,\epsilon} = \frac{\sqrt{3}}{12} \cdot a_{\epsilon}^2 \cdot c_{\epsilon} \approx 14,3 \text{ \AA}^3,$$

przy czym w temperaturze 350°C wartość ta wynosi w przybliżeniu $14,2 \text{ \AA}^3$, dla $Y_N = 0,443$ w temperaturze 350°C wynosi w przybliżeniu $14,9 \text{ \AA}^3$, a w temperaturach 400 - 500°C osiąga w przybliżeniu $15,0 \text{ \AA}^3$.

Obliczenie niedopasowania w oparciu o objętości przypadające na równą liczbę atomów podczas przemiany fazy γ' do fazy ϵ o $Y_N = 0,33$ zależnie od temperatury daje wyniki:

$$\alpha_{misfit,350-400^{\circ}\text{C}} = \frac{|\sqrt[3]{V_{\gamma'}} - \sqrt[3]{2 \cdot V_{\epsilon}}|}{\sqrt[3]{V_{\gamma'}}} \approx 0,006,$$

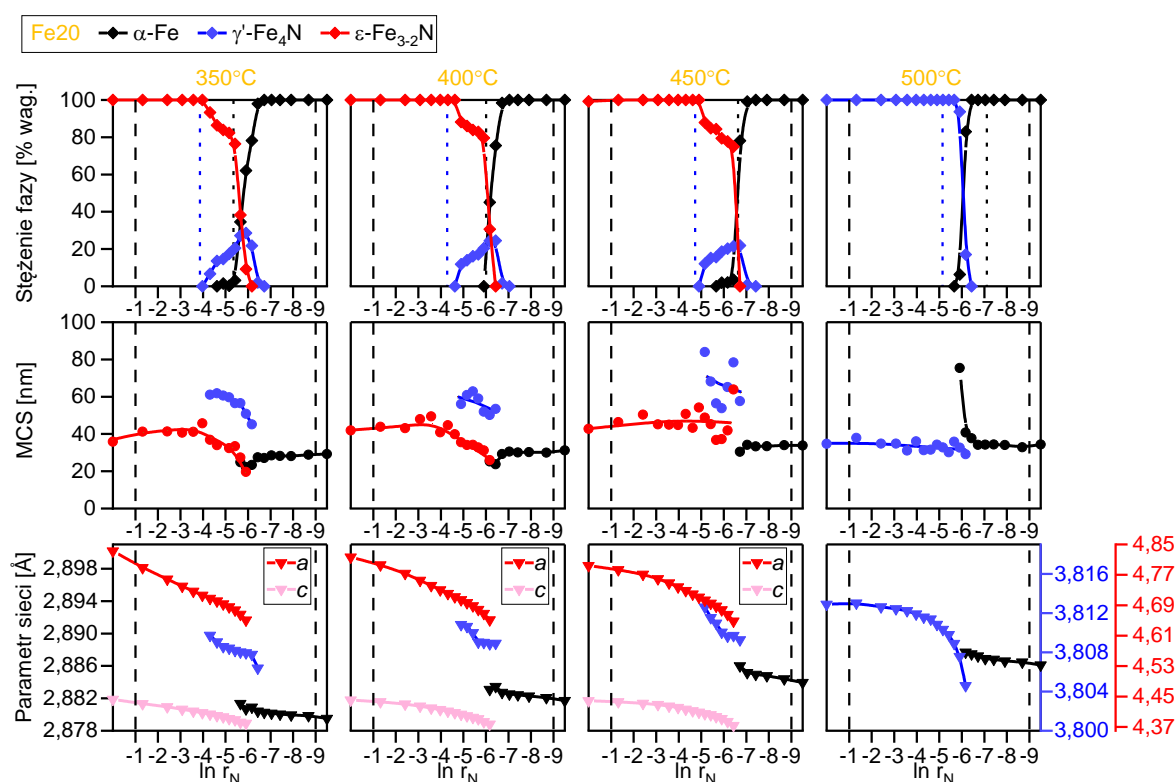
$$\alpha_{misfit,450-500^{\circ}\text{C}} = \frac{|\sqrt[3]{V_{\gamma'}} - \sqrt[3]{2 \cdot V_{\epsilon}}|}{\sqrt[3]{V_{\gamma'}}} \approx 0,007,$$

co wskazuje na bardzo niski stopień niedopasowania tych faz. Wartość ta jest rząd wielkości mniejsza niż niedopasowanie faz α i γ' , a dodatkowo jest znacząco niższa od przewidywanej dolnej granicy zachodzenia zjawiska spójności granic fazowych równej $0,055$ [92]. Wyniki te pozwalają zakładać, że spójność granic fazowych podczas tej przemiany jest jeszcze bardziej prawdopodobna, a krytyczna wielkość zarodka, poniżej której nie następuje zerwanie spójności granic fazowych, jeszcze większa [279]. Ze względu jednak na odmienną symetrię układu i zniekształcenie sieci żelaza podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$, możliwość występowania zjawiska spójności granic fazowych nie jest tak dobrze potwierdzona, jak dla faz w układzie regularnym [187].

7.3.3. Odazotowanie materiału Fe20 w procesach prowadzonych w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C

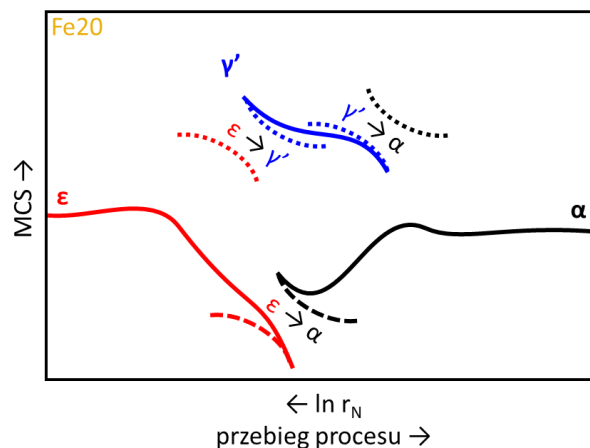
Rysunek 39. przedstawiona analogiczny do przedstawionych w poprzednich rozdziałach zestaw wyników dyfrakcyjnych zebranych w stanach quasi-stacjonarnych, jednak w tym przypadku w zakresie, w którym obniżano potencjał azotowy.

W temperaturach 350, 400 i 450°C obserwowane zmiany stężeń faz krystalicznych przebiegają podobnie. Zauważalne jest jednak przesuwanie się, ze wzrostem temperatury, zakresów potencjału azotowego przemian fazowych w stronę niższych wartości. Przebieg procesów jest zgodny z klasycznymi diagramami fazowymi dla układu Fe-N [95]. Zakres homogeniczności fazy ϵ w tych procesach sięga logarytmu potencjału azotowego bliskiego -4. Poniżej tej wartości zaczyna być identyfikowana faza γ' . Maksymalne stężenie fazy γ' osiąga 23-29% wag. W punkcie pomiarowym, w którym stężenie fazy γ' jest najwyższe, obserwuje się intensyfikację spadku stężenia fazy ϵ . Na podstawie przedstawionych zmian wartości MCS fazy γ' stwierdzić można, że podczas odazotowania faza γ' tworzy się głównie z frakcji krystalitów o relatywnie dużych rozmiarach. Należy także zauważyć, że wartość MCS tej fazy podczas pierwszej obserwacji w procesie odazotowania jest wyższa niż 60 nm. Dalsze zmniejszanie potencjału azotowego prowadzi do obniżenia MCS zarówno fazy γ' , jak i fazy ϵ .



Rysunek 39. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiału Fe20 w 350, 400, 450, i 500°C; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe₄N, a czerwonym i różowym dla fazy ϵ -Fe_{3.2}N

Wcześniej, na podstawie analizy termogravimetrycznej (rysunek 26.), stwierdzono, że frakcja krystalitów odpowiadająca ok. 30% wag. materiału ulega procesowi azotowania w sposób odmienny od pozostałej części materiału. Ponadto, analiza rozkładu wielkości krystalitów w materiale Fe20 (rysunek 11.) wykazała, że frakcja krystalitów o rozmiarach przekraczających około 40 nm stanowi właśnie ok. 30% wag. Łącząc te informacje przyjęto, że tylko wyodrębniona frakcja krystalitów o relatywnie dużych rozmiarach ulega przemianie fazowej $\epsilon \rightarrow \gamma'$. Przebieg zmian MCS fazy γ' (niebieska linia na rysunku 40.) wskazuje, że największe krystality tej frakcji ulegają przemianie w pierwszej kolejności, przy najwyższym potencjale azotowym, a następnie wraz z obniżaniem potencjału azotowego reagują krystality mniejsze. Pozostała część materiału przechodzi ścieżką bezpośredniej przemiany $\epsilon \rightarrow \alpha$. Tej przemianie ulegają jedynie najmniejsze krystality fazy ϵ (linie przerywane na rysunku), również w kolejności od krystalitów największych do najmniejszych. Możliwość zajścia tego typu przemiany przewidziano we wcześniejszych doniesieniach literaturowych, w których wykazano, że w pewnych warunkach procesu (dla układu o ograniczonych wymiarach), zaszła bezpośrednia przemiana pomiędzy fazami α i ϵ [170], a przejściowa faza γ' nie była obserwowana. Możliwość zaistnienia takiej przemiany podczas odazotowania była także dyskutowana w innych pracach [100, 172]. Efektem takiego przebiegu procesu jest nieznaczny spadek wartości MCS fazy α na pierwszym etapie jej istnienia (czarna przerywana linia), zauważalny szczególnie dla procesu w temperaturze 350°C. Na etapie odazotowania, gdy rozpoczyna się przemiana $\gamma' \rightarrow \alpha$, która zgodnie z przedstawionym modelem dotyczy tylko krystalitów o względnie dużych wymiarach (kropkowana czarna linia), obserwuje się przyrost MCS fazy α .



Rysunek 40. Schemat zmian MCS podczas procesu odazotowania; linie ciągłe przedstawiają przybliżony, obserwowany przebieg zmiany MCS; linie kropkowane i przerywane przedstawiają zmiany MCS sugerowanych w tekście frakcji badanego materiału

Przedstawione obserwacje wskazują, że odazotowanie jest procesem złożonym ze współistniejących etapów.

Przebieg zmian stężeń i MCS w procesie odazotowania w 500°C (rysunek 39.) różni się znacząco od procesów w niższych temperaturach, przypuszczalnie ze względu na zbyt

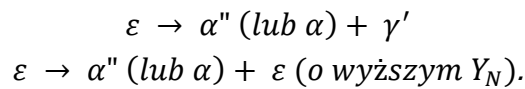
niską wartość potencjału azotowego niezbędnego do zajścia przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$. Podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \alpha$ zachodzącej w 500°C obserwowany jest spadek wartości MCS obu faz, a wartość MCS fazy α jest początkowo wyższa niż fazy γ' . Oznacza to, że także podczas odazotowania przemiana fazowa zachodzi dla krystalitów w kolejności od krystalitów największych do najmniejszych.

Tabela 8. Zestawienie najniższych zmierzonych podczas odazotowania materiału Fe20 parametrów sieci fazy ϵ , skrajnych wartości parametrów sieci faz γ' i α , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

Temperatura [°C]	Parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at]	Stechiometria fazy
350	$a_{\epsilon, min, odaz} = 4,6510$	17,73	Fe _{4,64} N
400	$a_{\epsilon, min, odaz} = 4,6516$	17,50	Fe _{4,71} N
450	$a_{\epsilon, min, odaz} = 4,6481$	16,86	Fe _{4,93} N
500	-	-	-
350	$a_{\gamma', max, odaz} = 3,8097$	19,51	Fe _{4,12} N
400	$a_{\gamma', max, odaz} = 3,8108$	19,49	Fe _{4,13} N
450	$a_{\gamma', max, odaz} = 3,8126$	19,52	Fe _{4,12} N
500	$a_{\gamma', max, odaz} = 3,8129$	19,44	Fe _{4,14} N
350	$a_{\gamma', min, odaz} = 3,8064$	19,30	Fe _{4,18} N
400	$a_{\gamma', min, odaz} = 3,8089$	19,37	Fe _{4,16} N
450	$a_{\gamma', min, odaz} = 3,8093$	19,30	Fe _{4,18} N
500	$a_{\gamma', min, odaz} = 3,8046$	18,88	Fe _{4,30} N
350	$a_{\alpha, max, odaz} = 2,8814$	0,25	FeN _{0,0025}
400	$a_{\alpha, max, odaz} = 2,8835$	0,26	FeN _{0,0026}
450	$a_{\alpha, max, odaz} = 2,8860$	0,31	FeN _{0,0031}
500	$a_{\alpha, max, odaz} = 2,8877$	0,25	FeN _{0,0025}

Wyznaczone podczas procesów odazotowania w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C skrajne wartości parametrów sieci, stężenia azotu i ich stechiometrie zestawiono w tabeli 8. Wyniki te pozwalają zaobserwować, że faza ϵ może występować w stechiometrii poniżej Fe₃₋₂N (np. Fe_{4,65}N dla 350°C). W szczególnych warunkach, zawartość azotu w materiale może być nawet niższa od zakresu homogeniczności fazy γ' . Oznacza to, że obniżenie stężenia azotu w strukturze fazy ϵ poniżej wartości granicznej nie jest warunkiem wystarczającym do zaistnienia przemiany $\epsilon \rightarrow \gamma'$. Dla materiałów grubokrystalicznych, istnienie fazy ϵ o tak niskich stężeniach azotu jest przewidziane w klasycznych diagramach fazowych i zostało potwierdzone eksperymentalnie, jednak dopiero w temperaturach przekraczających 650°C [100, 102]. Obserwowany w przedstawianych w rozprawie badaniach efekt trwałości fazy ϵ o niskiej zawartości azotu,

nie może być wynikiem wygrzewania fazy ϵ o wysokim Y_N prowadzącego do jej rozkładu z wydzielaniem azotu w temperaturze powyżej 650°C, bo zjawisko to prowadzi do nieobserwowanych w badaniach reakcji [100]:



We wcześniejszej literaturze [109, 110] przedstawiono również możliwość otrzymania azotku ϵ o niskim stężeniu azotu w wyniku poddawania materiałów, składających się z faz α -Fe i γ' -Fe₄N, działaniu wysokiego ciśnienia (rzędu GPa).

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 8. zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury obniża się wartość stężenia azotu przy najniższym potencjale, w którym występuje faza ϵ . Stężenie azotu przy górnej granicy potencjału azotowego, w którym występuje faza γ' , jest podobne we wszystkich temperaturach do wartości maksymalnej obserwowanej podczas procesu azotowania. Przy ostatniej obserwacji tej fazy stężenie azotu jest podobne w 350, 400 i 450°C, a niższe w 500°C. Wskazuje to na większe zdefektowanie fazy γ' w temperaturze 500°C, co może powodować odmienne przebiegi parametrów sieci. Poszerzenie zakresu homogeniczności fazy γ' w wyższych temperaturach jest w zgodzie z klasycznymi diagramami fazowymi [95]. Dla badanego materiału określono, że wyznaczony zakres stężeń azotu w fazie γ' jest bliższy wartości 18,8% at. podawanej w pracach dotyczących materiałów nanokrystalicznych [36, 38], niż wartości 19,3% at. [47] i 19,1% at. [101] z klasycznych diagramów fazowych.

7.4. Podsumowanie obserwacji dotyczących przemian fazowych w zależności od temperatury

Na podstawie badań materiału Fe₂₀ w powyższych sekcjach omówiono różnice pomiędzy procesami azotowania i odazotowania prowadzonymi w różnych temperaturach.

- 1) W każdej z badanych temperatur obserwowano różnice przebiegów pomiędzy procesami azotowania i odazotowania (histereza).
- 2) Zgodnie z przewidywaniami opartymi na klasycznych diagramach fazowych, wzrost temperatury powoduje rozpoczęcie przemiany przy niższym potencjale azotowym.
- 3) Na podstawie badań dyfrakcyjnych zaobserwowano występowanie faz α -Fe, γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N, jednak w procesie prowadzonym w temperaturze 500°C nie zidentyfikowano obecności fazy ϵ -Fe₃₋₂N. Nawet przy przepływie czystego amoniaku, w żadnym procesie nie obserwowano parametrów sieci i stopnia zaazotowania odpowiadających zaazotowaniu materiału do fazy o stechiometrii Fe₂N. W trakcie odazotowania obserwowano etapy, w których współistniały trzy fazy: α , γ' i ϵ .
- 4) Potwierdzono, że podczas przemian $\alpha \rightarrow \gamma'$ i $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w procesie azotowania, największe kryształity reagują przy najniższych wartościach potencjału azotowego, a zwiększanie potencjału azotowego umożliwia zajście przemiany dla coraz mniejszych kryształitów.

Również podczas odazotowania krystality reagują w kolejności od największych do najmniejszych.

- 5) Maksymalny stopień zaazotowania w temperaturze 500°C jest niższy niż w temperaturze 400°C. W temperaturze 500°C maksymalny stopień zaazotowania nie przekracza stechiometrii odpowiadającej Fe₄N.
- 6) W procesie prowadzonym w 500°C obserwowany jest znaczny wpływ rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego, który powoduje obniżenie lokalnego potencjału azotowego.
- 7) W układach nanokrystalicznych zaobserwowano większą, w stosunku do wartości podawanych we wcześniejszej literaturze, rozpuszczalność azotu w fazie α .
- 8) Zaobserwowano zachodzenie spiekania materiału w wyższych temperaturach.
- 9) Powstawanie fazy γ' w procesie odazotowania obserwowano jedynie dla frakcji materiału o największych krystalitach.
- 10) Frakcja fazy ϵ o mniejszych krystalitach ulegała większemu odsyceniu, które prowadziło do powstania zubożonej fazy ϵ o stechiometrii poniżej Fe₄N, która przy dalszym obniżaniu potencjału azotowego uległa bezpośredniej przemianie do fazy α .
- 11) Na podstawie analizy parametrów sieci faz α -Fe i γ' -Fe₄N wykazano, że niedopasowanie na granicy faz jest niewielkie, wynosi ok. 0,050-0,052, co jest bliskie teoretycznie określonej granicy wynoszącej 0,055, poniżej której podczas przemiany możliwe jest występowanie spójnych granic fazowych.
- 12) Fazy γ' -Fe₄N i ϵ o stechiometrii Fe₃N wykazują jeszcze mniejsze niedopasowanie rzędu 0,006-0,007.

8. Wpływ wielkości krystalitów na przebieg procesów w zmiennej atmosferze azotującej

Wpływ wielkości krystalitów na przebieg przemian fazowych w układzie żelazo-azot badano wykorzystując materiały Fe20, Fe 50 i Fe 100 oraz mieszaniny Fe20/50 i Fe20/100. Procesy azotowania i odazotowania dla materiałów innych niż Fe20, który został omówiony w poprzednim rozdziale, prowadzono w temperaturach 400 i 500°C. Dobór temperatur został podjęty na podstawie obserwacji procesów prowadzonych z użyciem materiału Fe20. Można zauważyć, że w tych dwóch temperaturach procesy azotowania oraz odazotowania żelaza zachodziły w wyraźnie odmienny sposób. Na wybranych etapach przeprowadzono analizy ex situ składu i morfologii za pomocą metod ICP-AES, AE, SEM, EDS i EBSD.

8.1. Badania materiału Fe50

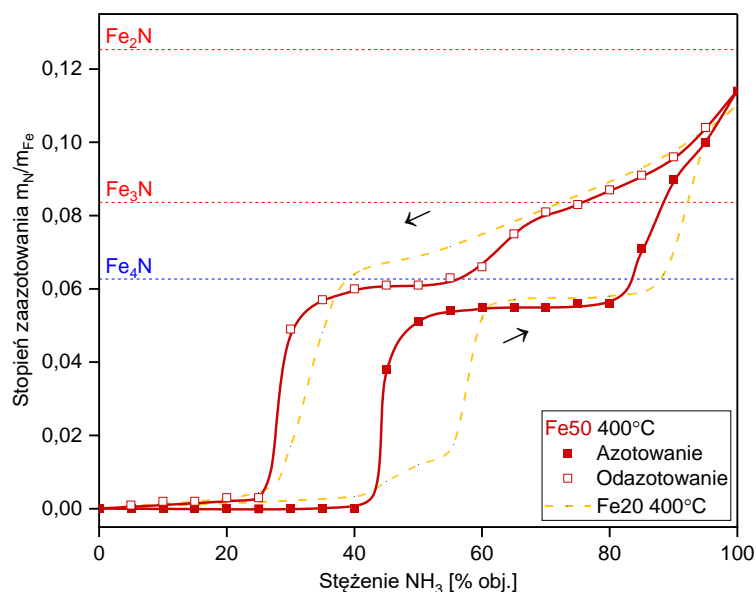
8.1.1. Analiza termogravimetryczna

W tej części przedstawiono przebieg procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe50, prowadzonych w termowadze, w temperaturze 400°C i 500°C. Wykresy przedstawiające zmiany masy w czasie procesu umieszczono w rozdziale 11. (rysunki 89. i 90.). Zmianę masy materiału, wyrażono jako stopień zaazotowania, który dla materiału Fe50 oznaczano bordowymi punktami. Na rysunkach 41. i 42. przedstawiono ostatnie zmierzone wartości m_N/m_{Fe} , w zależności od natężenia przepływu amoniaku mierzonego na wejściu reaktora.

Podczas azotowania w 400°C (zapełnione kwadraty na rysunku 41.), dopiero w atmosferze zawierającej 45% obj. amoniaku, obserwowany jest pierwszy znaczący przyrost stopnia zaazotowania do wartości 0,037. Należy zauważyć, że nie jest obserwowane przegięcie krzywej, związane z częściową reakcją frakcji o większych krystalitach, które wystąpiło dla materiału Fe20. Następnie, przy wartości m_N/m_{Fe} około 0,053, występuje obszar stabilności, lecz stężenie azotu nie osiąga wartości odpowiadającej stechiometrii Fe₄N. Po przekroczeniu stężenia amoniaku wynoszącego 80% obj. stopień zaazotowania ponownie przyrasta, osiągając wartość 0,114, która odpowiada stechiometrii Fe_{2,18}N.

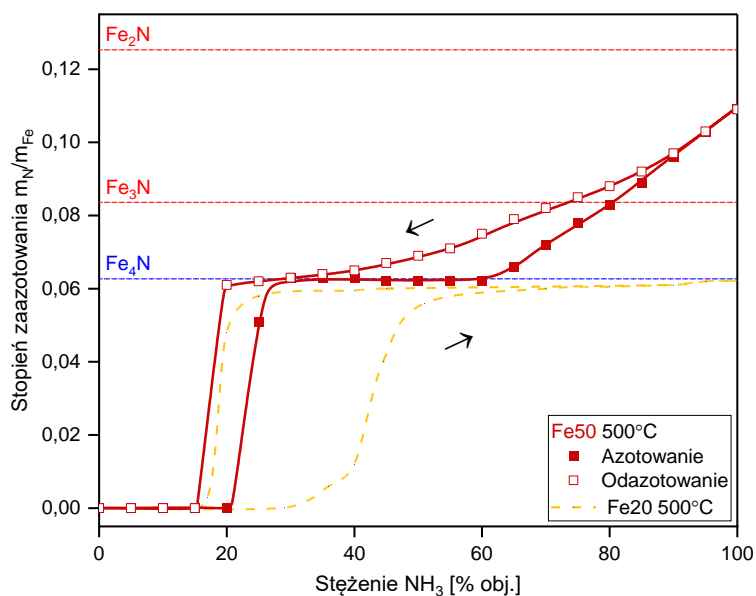
Po 6 godzinach prowadzenia procesu w atmosferze czystego amoniaku, rozpoczęto odazotowanie (puste kwadraty na rysunku 41.). Stopień zaazotowania monotonicznie obniża się do wartości 0,077, która odpowiada stechiometrii Fe₃N, osiągniętej przy stężeniu amoniaku 70% obj. Następnie obserwowane jest przegięcie krzywej, a potem plateau m_N/m_{Fe} przy wartości 0,059, która jest bliska stechiometrii Fe₄N. Po obniżeniu stężenia NH₃ poniżej 30% obj., stopień zaazotowania spada do wartości bliskich zera i nie zmienia się znacząco do końca procesu.

Przedstawiony przebieg procesów azotowania i odazotowania materiału **Fe50** wykazuje wyraźną histerezę, lecz jej pole jest znacząco mniejsze niż dla materiału **Fe20**.



Rysunek 41. Zależność stopnia zaazotowania materiału **Fe50** od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C

Podczas procesu azotowania materiału **Fe50** prowadzonego w 500°C (pełne kwadraty na rysunku 42.) pierwszy znaczący przyrost stopnia zaazotowania obserwowany jest przy stężeniu 25% obj. amoniaku, a m_N/m_{Fe} osiąga wartość 0,051. Nie zarejestrowano przegięcia krzywej, które obserwowano dla materiału **Fe20**. Następnie, przy wartości m_N/m_{Fe} wynoszącej 0,062, która odpowiada stechiometrii Fe_4N , występuje obszar stabilności. Powyżej stężenia 60% obj. amoniaku, masa materiału przyrasta do stanu, w którym stopień zaazotowania osiąga wartość 0,109, odpowiadającą stechiometrii $Fe_{2,26}N$.



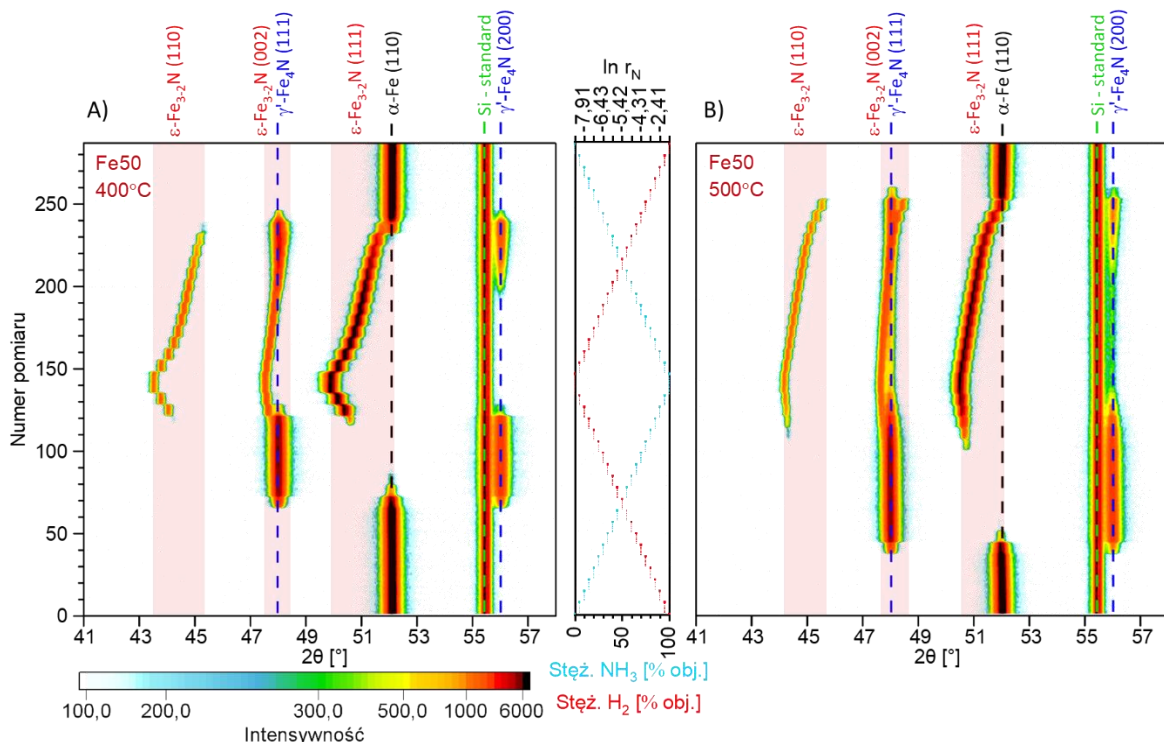
Rysunek 42. Zależność stopnia zaazotowania materiału **Fe50** od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C

W procesie odazotowania (puste kwadraty na rysunku 42.), stopień zaazotowania zmniejsza się do osiągnięcia wartości 0,061, przy stężeniu NH_3 20% obj. $m_{\text{N}}/m_{\text{Fe}}$ osiąga wartość 0,061, bliską wartości odpowiadającej stechiometrii Fe_4N . Poniżej tego stężenia amoniaku stopień zaazotowania spada do wartości bliskich zera i pozostaje na tym poziomie do końca procesu.

Przebiegi zmian stopnia zaazotowania rejestrowane podczas azotowania i odazotowania leżą relatywnie blisko siebie. Histereza obserwowana dla materiału **Fe50** w 500°C jest znacząco węższa niż dla procesu prowadzonego w 400°C , a szczególnie tej obserwowanej dla materiału **Fe20**.

8.1.2. Analiza zmian strukturalnych

Na rysunku 43. przedstawiono wykresy izoliniowe otrzymane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem **Fe50** w temperaturach 400°C i 500°C w komorze dyfraktometru rentgenowskiego. W stosunku do obserwacji poczynionych dla materiału **Fe20**, zmieniły się zakresy warunków, w których obserwowane są poszczególne fazy, intensywności maksimów i poszerzenia refleksów. W początkowym stanie obserwowane są jedynie refleksy od α -żelaza i wzorca.



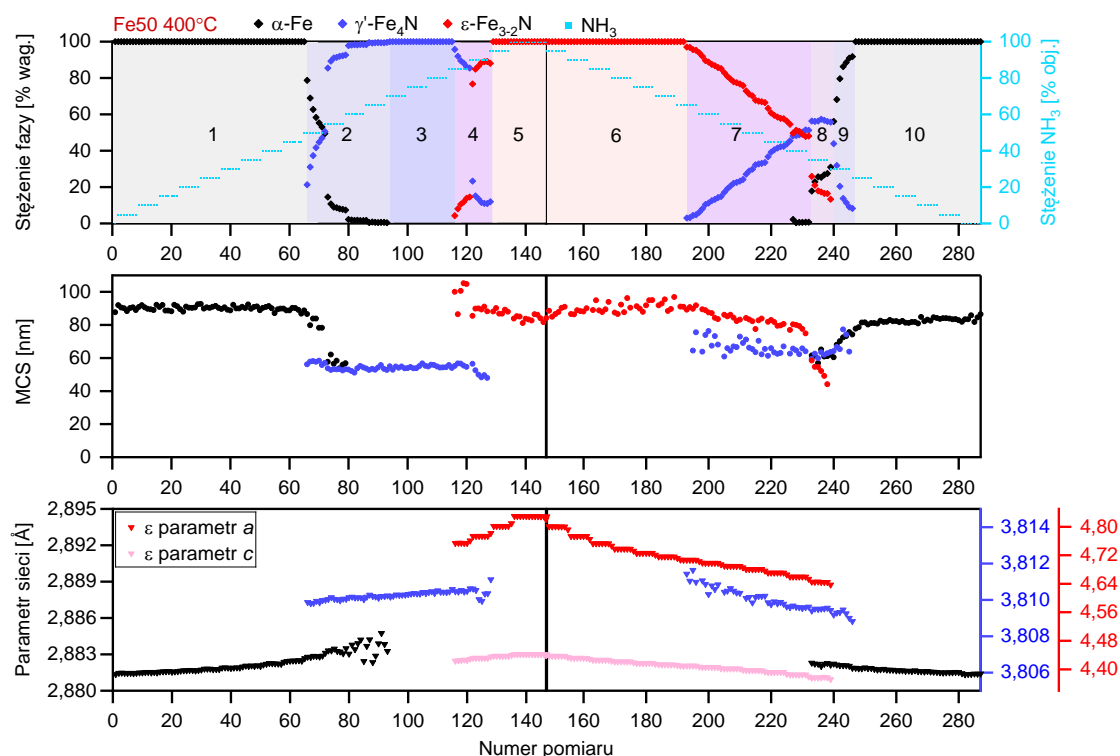
Rysunek 43. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąтового $41\text{-}58^\circ 2\theta$ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału **Fe50**; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry

Wraz ze zwiększaniem stężenia amoniaku w komorze reakcyjnej, szczególnie w przypadku pomiaru prowadzonego w 500°C , widoczne jest odchylenie pozycji refleksu pochodzącego od płaszczyzny (110) żelaza od położenia początkowego. Wraz z postępem

procesu pojawiają się refleksy (111) i (200) od fazy γ' -Fe₄N, a refleksy od fazy α przestają być obserwowane. Przy dalszym zwiększaniu stężenia amoniaku, na dyfraktogramach pojawiają się refleksy (110), (002) i (111) od fazy ϵ -Fe₃₋₂N. Następnie, w 400°C, zanikają refleksy od fazy γ' , które w 500°C obserwowane są nawet w atmosferze składającej się z czystego amoniaku.

Podczas obniżania stężenia amoniaku obserwowane jest wyraźne przesuwanie pozycji i zanikanie refleksów od fazy ϵ . Na tym etapie w procesie prowadzonym w 400°C obserwowana jest ponownie faza γ' . Przed całkowitym zaniknięciem refleksów od fazy ϵ , ponownie obserwowane są refleksy od fazy α i rejestrowana jest jednocześnie obecność refleksów od trzech faz. Następnie zanikają również wskazania od fazy γ' , a końcowym stanem jest ponownie czysta faza α -Fe.

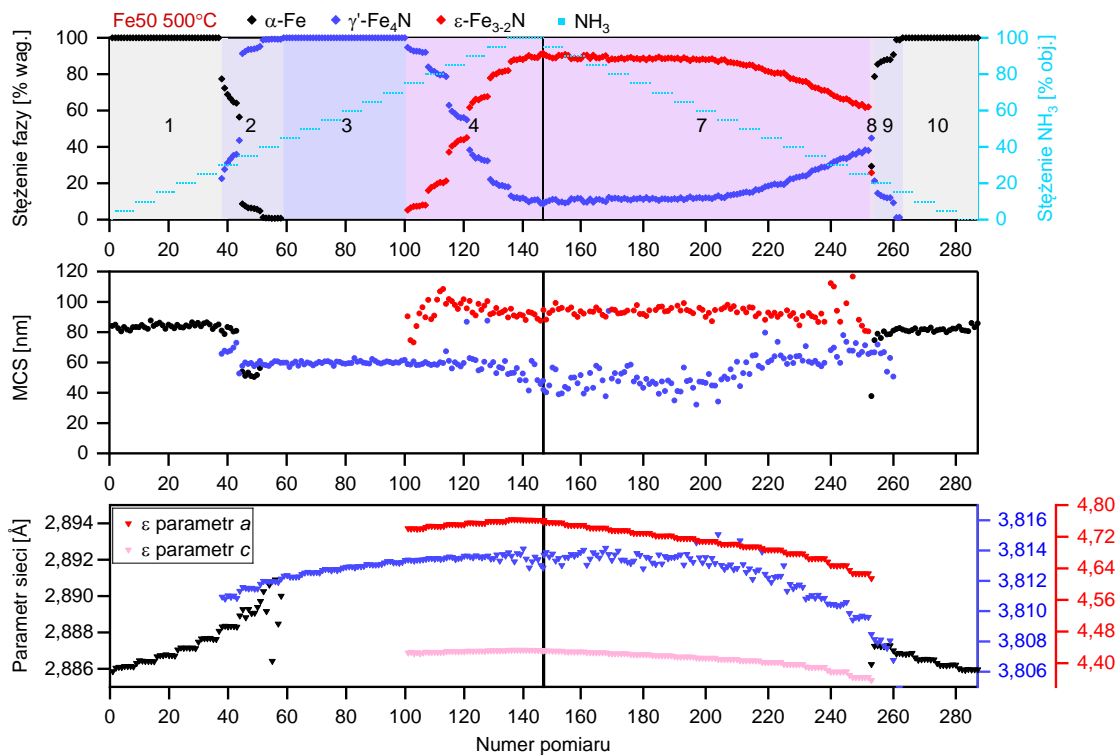
Szczegółowe dane uzyskane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe50 w temperaturach 400 i 500°C przedstawiono na, podobnych jak w przypadku materiału Fe20, wykresach (rysunki 44. i 45.).



Rysunek 44. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe50 w temperaturze 400°C

W obszarze 1. MCS fazy α -Fe jest stabilna, a parametr sieci stopniowo rośnie. W obszarze 2. obserwowano kilkustopniową przemianę fazową α -Fe \rightarrow γ' -Fe₄N. Na tym etapie MCS obu faz maleje. W obszarze 3. MCS fazy γ' pozostaje niemalże niezmienną, przy czym jej wartość, na poziomie ok. 60 nm, jest znacznie mniejsza niż MCS fazy α -Fe, która w obszarze 1. wynosiła ok. 90 nm. Parametr sieci fazy γ' w obszarze 3. wzrasta. W obszarze 4., odmiennie niż w przypadku materiału Fe20, również dla procesu

prorowadzonego w 500°C, obserwowane jest tworzenie się fazy ϵ . Na tym etapie, wartość MCS fazy ϵ jest wyraźnie wyższa niż MCS fazy γ' , obserwowany jest początkowy wzrost, a następnie spadek wartości MCS dla obu faz. MCS fazy ϵ stabilizuje się na poziomie ok. 90 nm. Podczas procesu prowadzonego w 500°C, obszar 4. obejmuje większy zakres stężeń amoniaku w atmosferze i nie przechodzi w obszar 5., lecz bezpośrednio w obszar 7., w którym współistnieją fazy γ' i ϵ . W obszarach 4. i 5. parametry sieci obu faz rosną.



Rysunek 45. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe50 w temperaturze 500°C

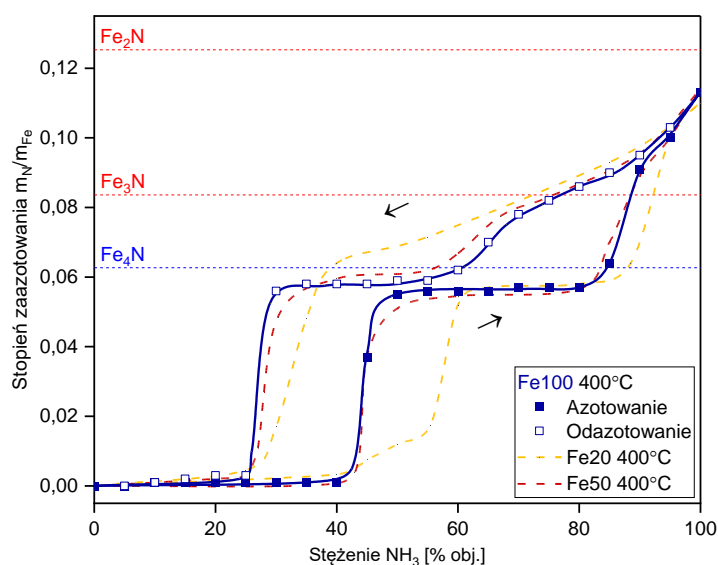
Proces odazotowania rozpoczyna się obszarem 6. w 400°C i obszarem 7. w 500°C. W procesie prowadzonym w 400°C, wartość MCS fazy ϵ pozostaje na poziomie około 90 nm. Wyznaczone parametry sieci fazy ϵ stopniowo spadają, a ich wartości są zbliżone do wartości wyznaczonych dla analogicznych stężeń amoniaku w procesie azotowania. W obszarze 7., zachodząca przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$ nie prowadzi do otrzymania czystej fazy γ' . W obu temperaturach stężenie fazy γ' osiąga około 50% wag. W procesie prowadzonym w 400°C, jeszcze w obszarze 7. zaobserwowano refleksy o niewielkiej intensywności, pochodzące od fazy α -Fe. W tej temperaturze wartości MCS fazy ϵ nieznacznie spadają, podobnie jak odpowiednie wartości dla fazy γ' . Należy podkreślić, że MCS tej ostatniej fazy jest zbliżona do wartości wyznaczonych dla tej fazy w obszarach 2.-4. W temperaturze 500°C, MCS fazy ϵ pozostaje stabilna prawie do końca obszaru 7. Natomiast MCS fazy γ' , mimo dużego rozrzutu wartości, wynikającego z niskiej intensywności refleksów tej fazy, można uznać za nieznacznie niższą niż obserwowana w obszarze 4. Parametry sieci fazy ϵ spadają stopniowo w sposób zbliżony do poprzedzającego etapu. Parametr sieci fazy γ'

również zmniejsza się i osiąga wartości zbliżone do wartości początkowej podczas procesu azotowania. Kolejnym etapem procesu jest obszar 8., który w procesie prowadzonym w 500°C ograniczony jest do jednego punktu pomiarowego. MCS i parametr sieci fazy γ' pozostają na niemalże niezmiennym poziomie. MCS fazy ϵ na tym etapie intensywnie spada. W obszarze tym obserwowana jest już faza α . MCS tej fazy utrzymuje się na poziomie 60 nm. Wyznaczony parametr sieci fazy α jest stabilny. W obszarze 9. MCS fazy α wzrasta, a parametr sieci stopniowo spada. Parametr sieci fazy γ' spada do wartości niższych od obserwowanych w początkowych obszarach procesu azotowania. W obszarze 10. MCS fazy α oraz wartość jej parametru sieci zbliżają się do wartości zmierzonej na początku obszaru 1.

8.2. Badania materiału Fe100

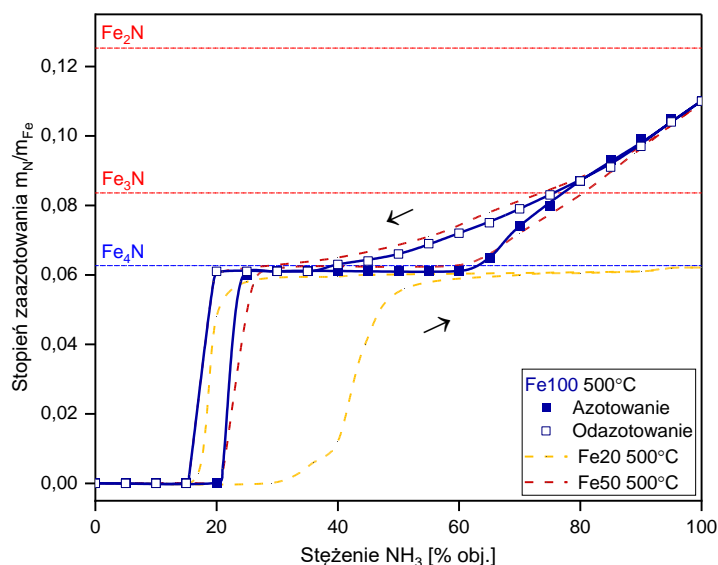
8.2.1. Analiza termograwimetryczna

Poniższa część opisu dotyczy zmian podczas procesów azotowania i odazotowania prowadzonych z materiałem Fe100 w temperaturach 400°C i 500°C. Na rysunkach 46. i 47. przedstawiono zależności stopnia zaazotowania od stężenia amoniaku mierzonego na wejściu reaktora, badanych metodą termogravimetryczną. Każdy z punktów na wykresach został odczytany z danych przedstawionych w sekcji 11. (rysunki 91. i 92.).



Rysunek 46. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C

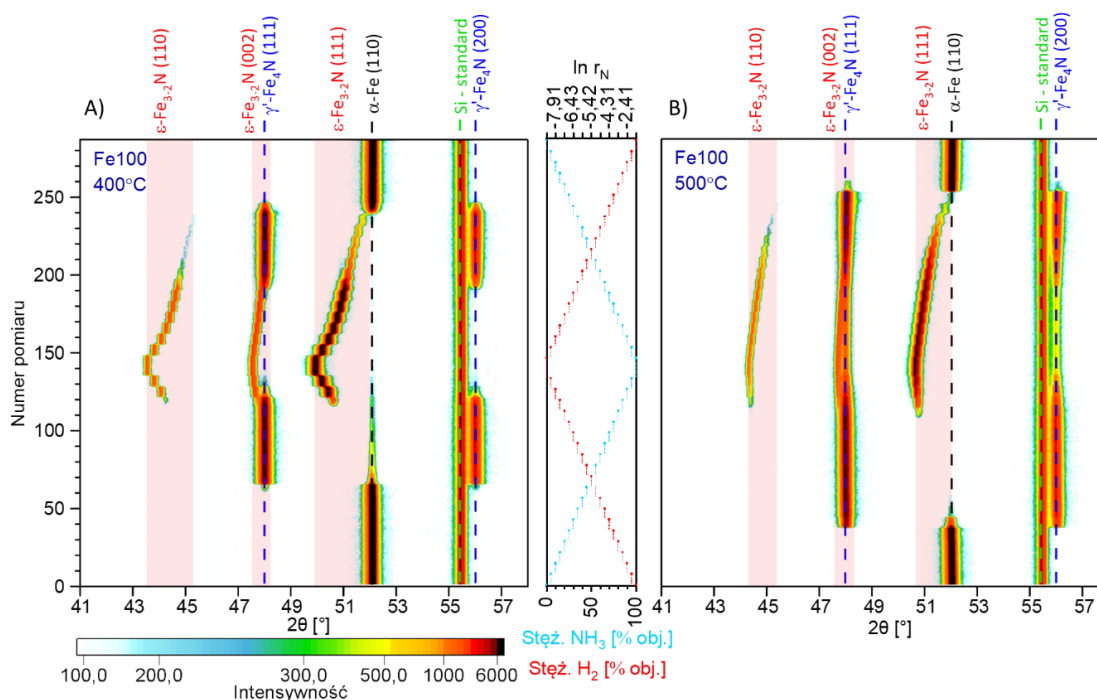
Przebieg procesu w przypadku materiału Fe100, zarówno w temperaturze 400°C, jak i 500°C są prawie identyczne, jak dla materiału Fe50 (rysunki 46. i 47.). Podczas azotowania i odazotowania materiału Fe100 również obserwowalna jest histereza. Jej kształt jest podobny do tej obserwowanej podczas procesu prowadzonego z materiałem Fe50.



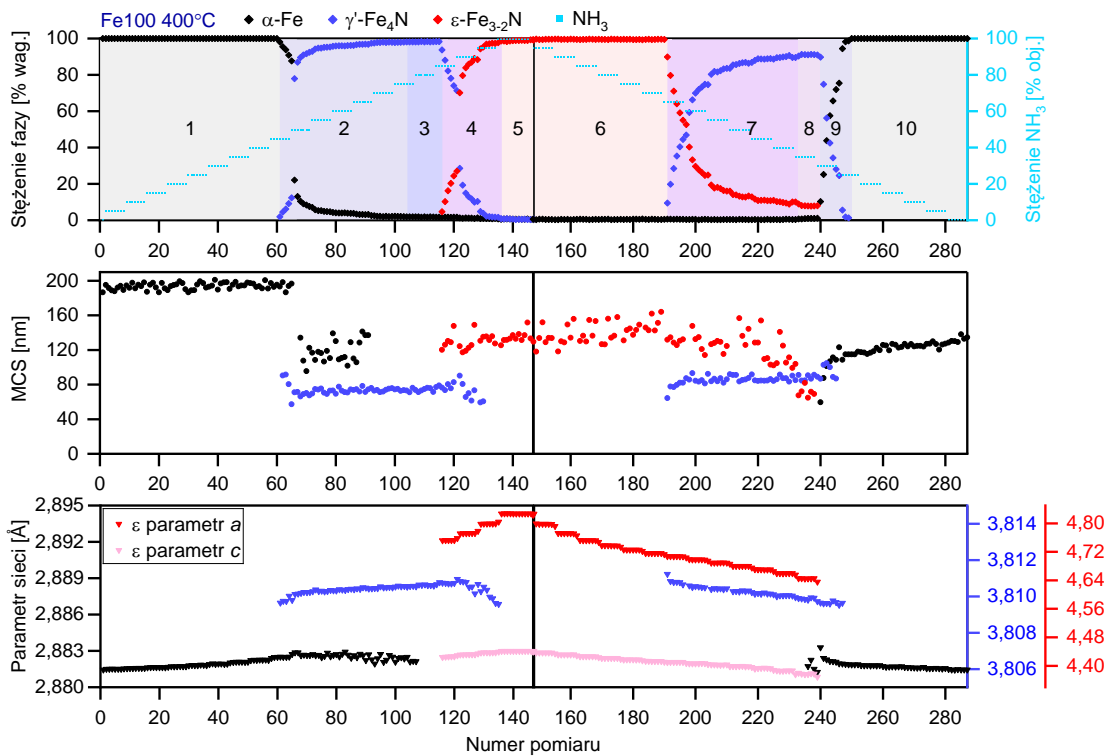
Rysunek 47. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C

8.2.2. Analiza zmian strukturalnych

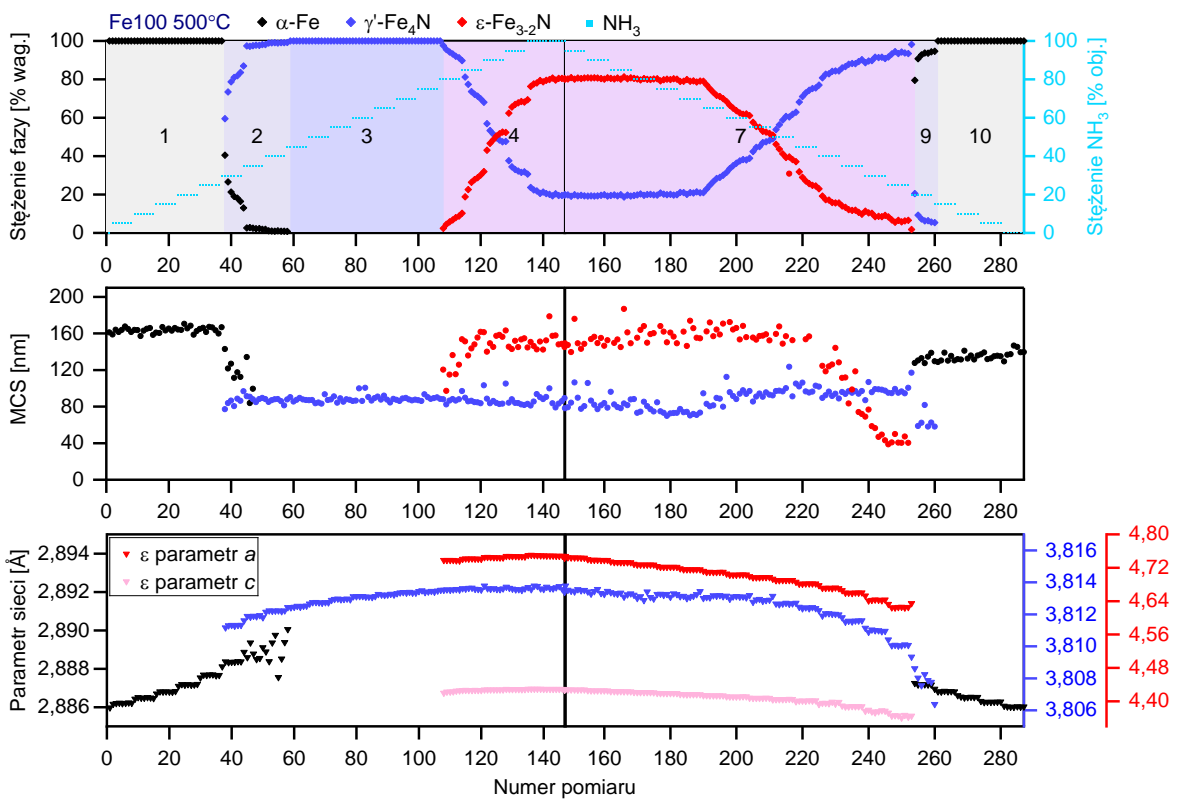
Na rysunku 48. przedstawiono wykresy izoliniowe otrzymane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe100 w temperaturach 400°C i 500°C w komorze dyfraktometru rentgenowskiego. Przebiegi procesów są podobne jak w przypadku materiału Fe50, jednak różnią się zakresami warunków, w których obserwowane są poszczególne fazy, intensywnościami i poszerzeniami refleksów.



Rysunek 48. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kątownego 41-58°2θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe100; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry



Rysunek 49. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe100 w temperaturze 400°C



Rysunek 50. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe100 w temperaturze 500°C

Szczegółowe dane uzyskane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe100 w temperaturach 400 i 500°C przedstawiono na rysunkach 49. i 50. W obszarze 1., wyznaczona MCS fazy α -Fe przekracza 150 nm, a parametr sieci stopniowo rośnie. Na początkowym etapie obszaru 2. MCS fazy α maleje, a MCS fazy γ' stabilizuje się na poziomie ok. 80 nm. W obszarze 3. tylko parametr sieci fazy γ' nieznacznie wzrasta. W obszarze 4., analogicznie jak w przypadku materiału Fe50, również dla procesu prowadzonego w 500°C, obserwowane jest tworzenie się fazy ϵ . Na tym etapie, wartość MCS fazy ϵ jest wyraźnie wyższa niż MCS fazy γ' . MCS fazy ϵ stabilizuje się na poziomie ok. 150 nm. Podczas procesu prowadzonego w 500°C, obszar 4. obejmuje większy zakres stężeń amoniaku w atmosferze i nie przechodzi w obszar 5., lecz bezpośrednio w obszar 7., w którym współistnieją fazy γ' i ϵ . W obszarach 4. i 5. parametry sieci obu faz rosną.

Proces odazotowania w 400°C rozpoczyna się obszarem 6. Wciąż obserwowane są ślady fazy α -Fe. Refleks od fazy γ' nie jest obserwowany. Wartość MCS fazy ϵ jest relatywnie stabilna, chociaż występuje znaczny rozrzut wartości. Odazotowanie w 500°C rozpoczyna się obszarem 7. W pierwszej części tego obszaru, MCS fazy ϵ wykazuje trend wzrostowy, a MCS fazy γ' podobnie nieznacznie spada. Wyznaczone parametry sieci obu faz stopniowo spadają. Zakres stabilności fazy ϵ , podobnie jak w przypadku poprzednich materiałów, sięga niskich stężeń amoniaku, a parametry sieci osiągają znacząco niższe wartości, niż w procesie azotowania. W 400°C, w całym obszarze 7. obserwowana jest przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$, jednak nie prowadzi ona do otrzymania czystej fazy γ' . Stężenie fazy γ' osiąga tylko 91% wag. W temperaturze 500°C, przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$ zachodzi w drugiej części obszaru 7. W tej temperaturze całkowity zanik refleksów od fazy ϵ przypada na moment bezpośrednio poprzedzający obszar 9. W obu temperaturach pod koniec obszaru 7. wartość MCS fazy ϵ intensywnie spada, natomiast nie obserwuje się znaczących zmian wartości MCS fazy γ' . Parametry sieci fazy ϵ obniżają się. Parametr sieci fazy γ' również się zmniejsza, w 400°C osiąga wartości zbliżone do wartości początkowej podczas procesu azotowania, a w 500°C znacząco niższe od analogicznych wartości. Po całkowitym zaniku fazy ϵ następuje relatywnie wąski obszar 9. Podczas tego etapu przemiany, MCS fazy α wzrasta do wartości ok. 120 nm, a parametr sieci stopniowo spada. Obszarowi 10. towarzyszy większy niż w poprzednich procesach wzrost MCS do ok. 140 nm. Końcowa wartość parametru sieci fazy α -Fe jest zbliżona do wartości wyznaczonej po procesie wstępnej redukcji.

8.3. Badania mieszaniny Fe20/50

8.3.1. Analiza termogravimetryczna

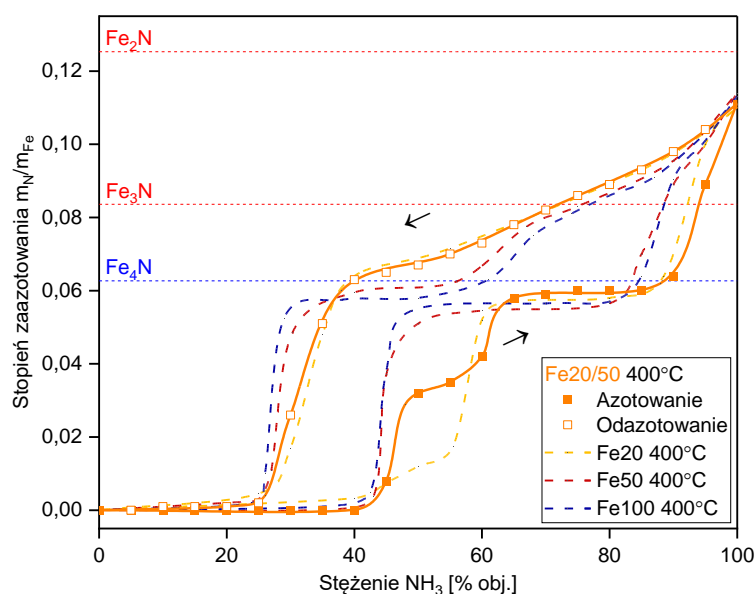
W tej części przedstawiono przebiegi procesów azotowania i odazotowania mieszaniny Fe20/50 w temperaturach 400°C i 500°C prowadzonych w aparacie termogravimetrycznym. Na rysunkach 51. i 52. przedstawiono zależności stopnia

zaazotowania od stężenia amoniaku mierzzonego na wejściu reaktora. Każdy z punktów na wykresie został odczytany z danych przedstawionych w sekcji 11. (rysunki 93. i 94.).

Podczas azotowania w 400°C (zapełnione kwadraty na rysunku 51.), po przekroczeniu stężenia 45% obj. amoniaku, ma miejsce pierwsza znacząca zmiana stopnia zaazotowania oraz obserwowane jest przegięcie krzywej przy wartości m_N/m_{Fe} na poziomie 0,032. Przy stężeniu 65% obj. amoniaku, osiągnany jest stopień zaazotowania o wartości 0,060, bliskiej wartości odpowiadającej stechiometrii Fe_4N . Powyżej stężenia amoniaku wynoszącego 90% obj. masa materiału przyrasta do stanu, w którym stopień zaazotowania osiąga wartość 0,111, odpowiadającą stechiometrii $Fe_{2,23}N$.

Podczas procesu odazotowania (puste kwadraty na rysunku 51.), aż do obniżenia stężenia amoniaku poniżej 40% obj., m_N/m_{Fe} zmniejsza się do wartości 0,063, odpowiadającej stechiometrii Fe_4N . Przy niższym stężeniu amoniaku obserwowany jest spadek stopnia zaazotowania, który prowadzi do osiągnięcia wartości równej 0,002, przy stężeniu amoniaku wynoszącym 25% obj. Przy jeszcze niższym stężeniu amoniaku stopień zaazotowania spada do zera.

Także dla procesów azotowania i odazotowania opisywanych w tym rozdziale występuje charakterystyczna histereza, lecz ma ona bardziej złożony kształt, niż w materiałach Fe50 i Fe100, wykazując wyraźny punkt przegięcia w procesie azotowania.



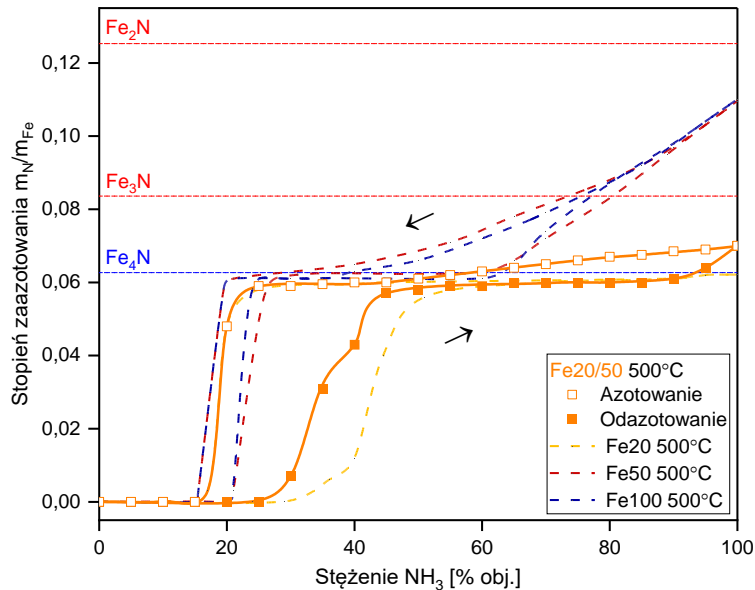
Rysunek 51. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/50 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C

Podczas procesu azotowania prowadzonego w 500°C (zapełnione kwadraty na rysunku 52.) powyżej 25% obj. amoniaku, ma miejsce pierwszy znaczący przyrost stopnia zaazotowania. W zakresie stężeń amoniaku między 30%, a 40% obj., obserwowane jest przegięcie linii, przy wartości m_N/m_{Fe} 0,031, podobnie jak dla procesu prowadzonego w 400°C. Dalsze zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze prowadzi do osiągnięcia

relatywnie stabilnej wartości stopnia zaazotowania o wartość 0,057. Po przekroczeniu stężenia NH_3 równego 90% obj., obserwowano niewielki wzrost m_N/m_{Fe} do wartości 0,07. Wartość ta jest znacząco niższa od wartości odpowiadającej stechiometrii azotku Fe_3N .

W procesie odazotowania (puste kwadraty na rysunku 52.), do osiągnięcia stężenia amoniaku na poziomie 25% obj., stopień zaazotowania zmniejsza się do wartości 0,059. W atmosferze uboższej w amoniak m_N/m_{Fe} spada do wartości bliskich zeru.

Obserwowana histereza przebiegu procesów azotowania i odazotowania w 500°C znacząco różni się od histerezy dla pozostałych materiałów.

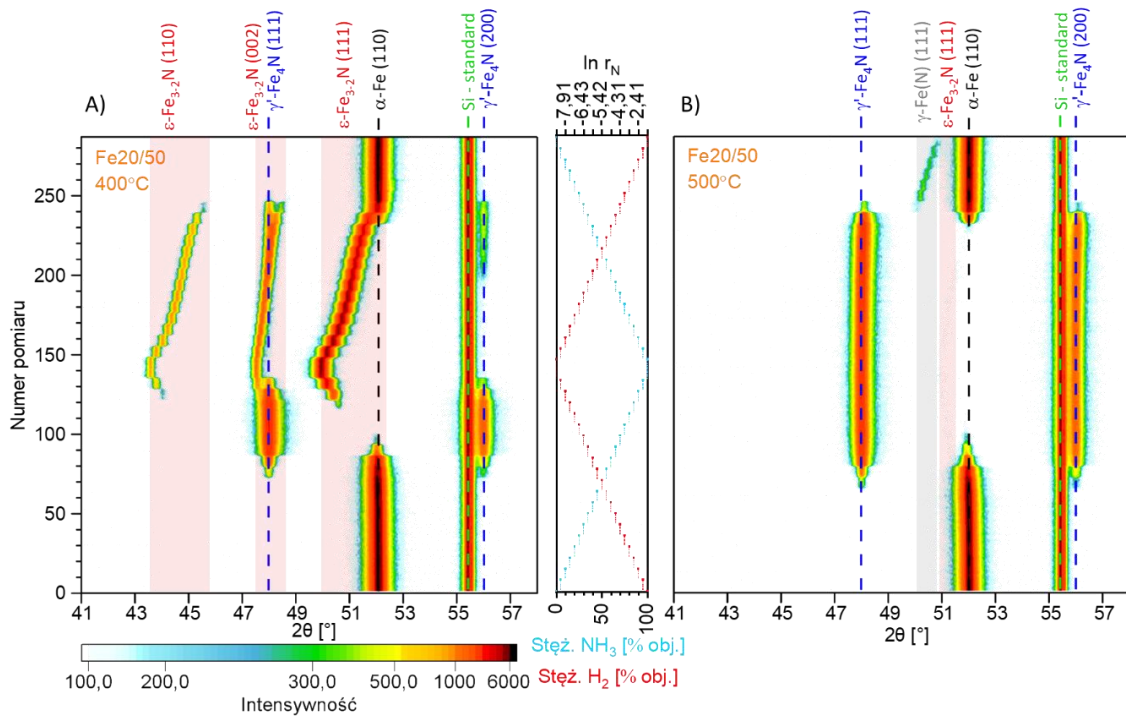


Rysunek 52. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny **Fe20/50** od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C; linie: czerwone przerywane – stopień zaazotowania odpowiadający stechiometrii Fe_2N i Fe_3N , niebieska przerywana – Fe_4N , pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania mieszaniny **Fe20/50**

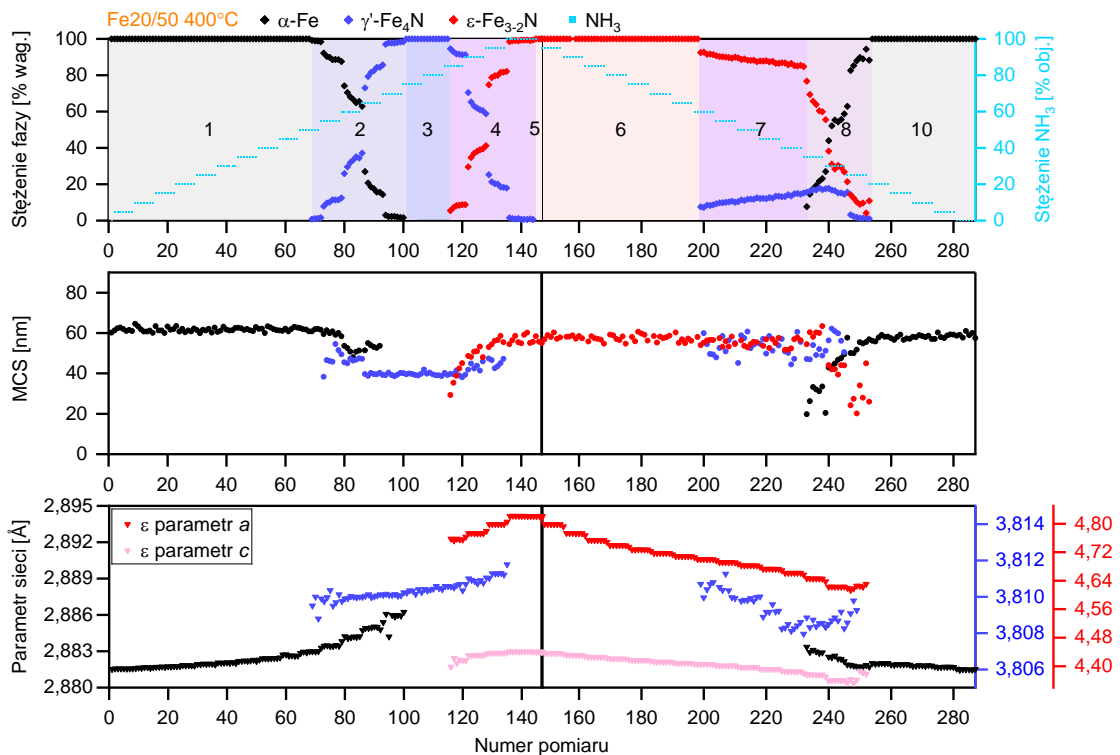
8.3.2. Analiza zmian strukturalnych

Na rysunku 53. przedstawiono wykresy izoliniowe otrzymane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem **Fe20/50**, w temperaturach 400°C i 500°C, w komorze dyfraktometru rentgenowskiego. W temperaturze 400°C obserwowane przebiegi wykazują znaczne podobieństwo do tych obserwowanych dla poprzednio opisanych materiałów, natomiast w temperaturze 500°C wystąpiły bardzo charakterystyczne różnice. Wykres dotyczący procesu azotowania w tej temperaturze jest bardzo zbliżony do tego obserwowanego dla materiału **Fe20**. Natomiast podczas odazotowania w 500°C, jeszcze przed całkowitym zanikiem refleksu od fazy γ' , zauważalny jest dodatkowy refleks, przy ok. $50,5^\circ 2\theta$, który przypisano obecności fazy $\gamma\text{-Fe(N)}$, powstającej zwykle w wyniku wygrzewania fazy austenicznej w atmosferze o niskiej zawartości amoniaku. Według klasycznych diagramów, fazowych faza γ nie powinna występować poniżej temperatury 592°C [95]. Pewne badania [102] wskazują na możliwość tworzenia się fazy γ , podczas wygrzewania azotowanego proszkowego żelaza,

już w temperaturach 540-550°C. W badaniach omawianych w tym rozdziale faza ta współistnieje z fazą α -Fe i całkowicie zanika dopiero po ochłodzeniu materiału.

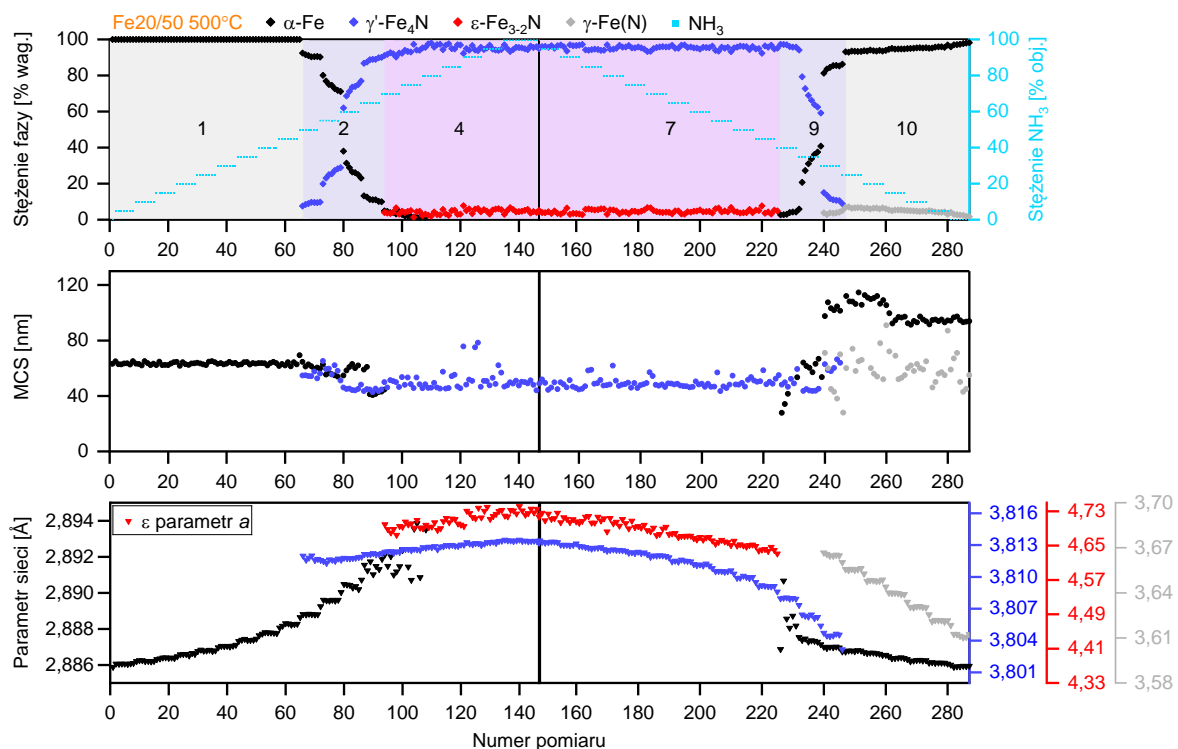


Rysunek 53. Izolowane zestawienia wycinków zakresu kąтового 41-58°2 θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe20/50; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry



Rysunek 54. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszanki Fe20/50 w temperaturze 400°C

Szczegółowe dane uzyskane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe20/50 w temperaturach 400 i 500°C, przedstawiono na rysunkach 54. i 55. W obszarze 1., w obu temperaturach, MCS fazy α -Fe jest stabilna i wynosi ok. 60 nm. Parametr sieci fazy α w tym obszarze stopniowo rośnie. W obszarze 2. obserwowana jest wielostopniowa przemiana fazowa α -Fe \rightarrow γ' -Fe₄N. W obu temperaturach, na początku istnienia fazy γ' jej MCS ma wartość zbliżoną do MCS fazy α -Fe, a następnie zmniejsza się do wartości ok. 40 nm. Należy zauważyć, że w tym obszarze MCS fazy α -Fe także zmniejsza się, lecz pozostaje powyżej 40 nm. Obszar 3. jest obserwowany jedynie w 400°C. Podczas tego etapu MCS fazy γ' pozostaje stała, a parametr sieci tej fazy wzrasta. Obszar 4., w przypadku procesu prowadzonego w 500°C, rozpoczyna się ze śladowym udziałem fazy α . W temperaturze 400°C powstawanie fazy ϵ w obszarze 4. zachodzi stopniowo, a wartość MCS tej fazy stabilizuje się na poziomie ok. 60 nm. W temperaturze 500°C, faza ϵ pozostaje na granicy oznaczalności. W temperaturze 500°C MCS fazy γ' jest stabilna do zakończenia obszaru 7. Na tym etapie procesu parametry sieci obu faz rosną.



Rysunek 55. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny Fe20/50 w temperaturze 500°C

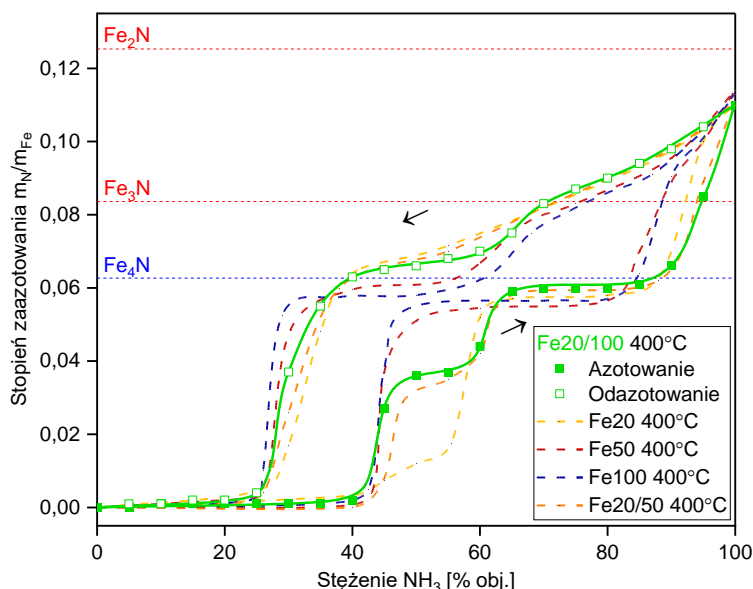
Proces odazotowania w temperaturze 400°C rozpoczyna się obszarem 6., a w temperaturze 500°C bezpośrednio obszarem 7. Wartość MCS fazy ϵ pozostaje na stałym poziomie do końca obszaru 7., a parametry sieci obu faz stopniowo się zmniejszają. Zakresy stabilności faz γ' i ϵ , podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanych materiałów, sięgają niższych stężeń amoniaku, a parametry sieci osiągają znacząco niższe wartości, niż podczas azotowania. W temperaturze 400°C, w obszarze 7., ponownie obserwowana jest faza γ' , ale jej stężenie osiągnie swoje maksimum na poziomie 18% wag. dopiero w obszarze 8.

W obszarze 8. występującym jedynie w procesie prowadzonym w 400°C, stężenie faz γ' i ϵ spada do zera. MCS fazy ϵ znacząco spada, a MCS fazy α rośnie od wartości około 20 nm do 58 nm. Parametry sieci faz ϵ , γ' i α zmniejszają się. W przypadku procesu w 500°C, faza ϵ zanika pod koniec obszaru 7., po którym obserwowany jest od razu obszar 9. Podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \alpha$, MCS fazy γ' nieznacznie wzrasta do około 60 nm. MCS fazy α początkowo znacznie rośnie od ok. 30 nm do ponad 100 nm. Na granicy w obszarów 9. i 10. zaobserwowano obecność dodatkowej fazy γ -Fe(N), której struktura została udokładniona manualnie na podstawie karty z bazy PDF 5+ o numerze 04-021-7760. MCS tej fazy wynosiła około 60 nm, a parametr sieci znacząco spadał. W obszarze 10., w procesie prowadzonym w 500°C, do końca procesu obserwowane jest zmniejszanie się stężenia fazy γ -Fe(N), przy relatywnie stabilnych wartościach MCS tej fazy. W tym samym obszarze MCS fazy α -Fe maleje, lecz pozostaje wyższa niż obserwowana dla tej fazy na początku eksperymentu.

8.4. Badania mieszaniny Fe20/100

8.4.1. Analiza termograwimetryczna

W poniższym rozdziale przedstawiono przebieg analizy procesów azotowania i odazotowania mieszaniny Fe20/100 w temperaturze 400°C i 500°C. Na rysunkach 56. i 57. zielonymi punktami przedstawiono zależności stopnia zaazotowania od stężenia amoniaku mierzonego na wejściu reaktora. Każdy z punktów na wykresie został odczytany z danych przedstawionych w sekcji 11. (rysunki 95. i 96.).



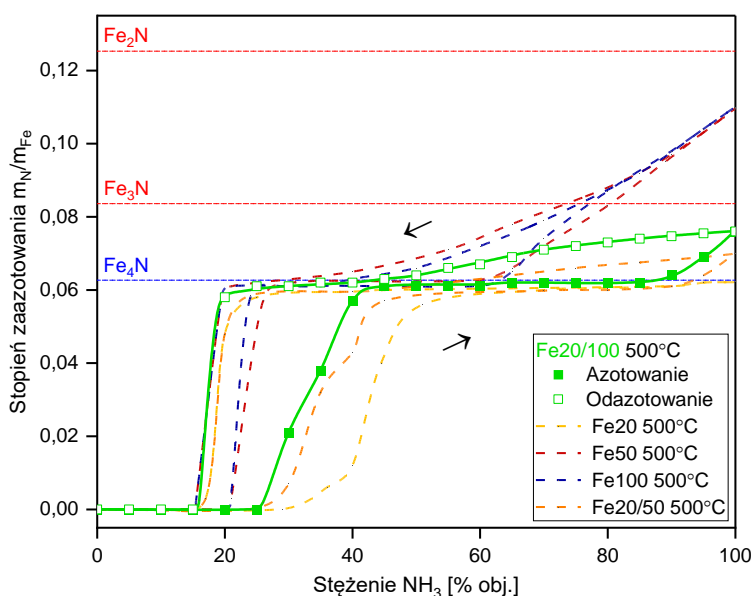
Rysunek 56. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C

Przebieg procesu azotowania i odazotowania w temperaturze 400°C jest bardzo zbliżony do obserwacji zarejestrowanych dla materiału Fe20/50. Jedynie podczas procesu

odazotowania można zauważyć nieznaczne obniżenie przebiegu krzywej stopnia zaazotowania w stosunku do analogicznej krzywej obserwowanej dla mieszaniny Fe20/50. Występuje ono w zakresie stężenia amoniaku od ok. 65% do ok. 40% obj. amoniaku.

Podczas procesu azotowania w 500°C przebieg krzywej stopnia zaazotowania jest mniej wyraźny niż obserwowane w niższej temperaturze. Następnie rejestrowany jest obszar stabilnego stopnia zaazotowania przy wartości 0,061, bliskiej stechiometrii Fe₄N. W warunkach, kiedy do reaktora podawany jest czysty amoniak wartość m_N/m_{Fe} sięga 0,076.

Przy zmniejszaniu stężenia amoniaku, obserwowany jest monotoniczny spadek stopnia zaazotowania, który przebiega przy nieznacznie wyższych, niż zarejestrowane dla mieszaniny Fe20/50, wartościach m_N/m_{Fe} . Poniżej 20% obj. stężenia amoniaku na wejściu stopień zaazotowania zmniejsza się do wartości bliskiej zera.

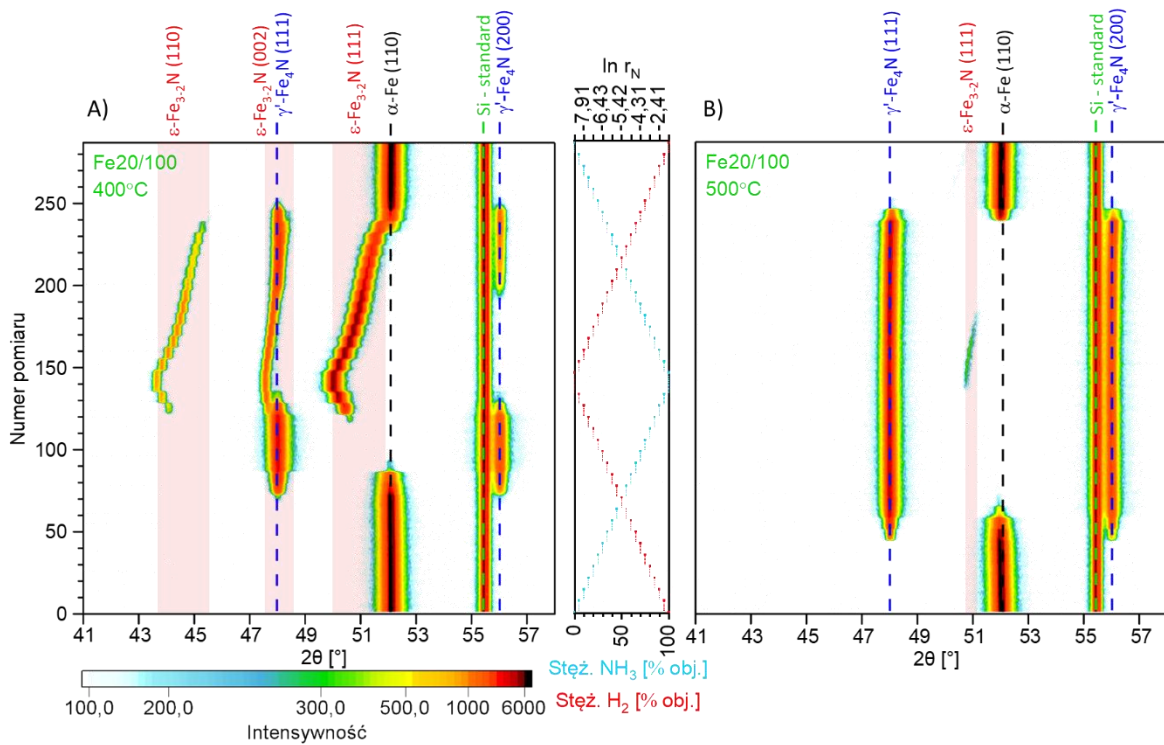


Rysunek 57. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C

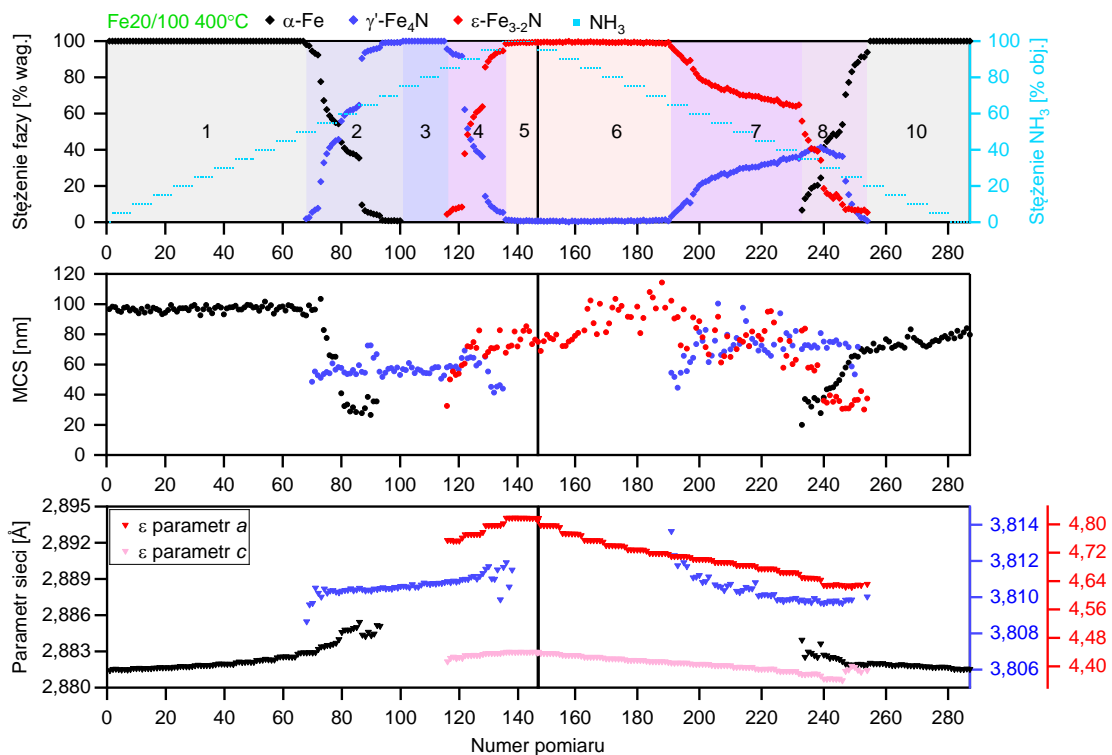
8.4.2. Analiza zmian strukturalnych

Na rysunku 58. przedstawiono wykresy izoliniowe otrzymane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe20/100, w temperaturach 400°C i 500°C, w komorze dyfraktometru rentgenowskiego. Oba wykresy wykazują podobieństwo do tych zarejestrowanych dla materiału Fe20. Różnią się w niewielkim stopniu zakresami występowania poszczególnych faz. Dodatkowo, w temperaturze 500°C zaobserwowano wąski obszar, w którym występowała faza ε-Fe₃₋₂N.

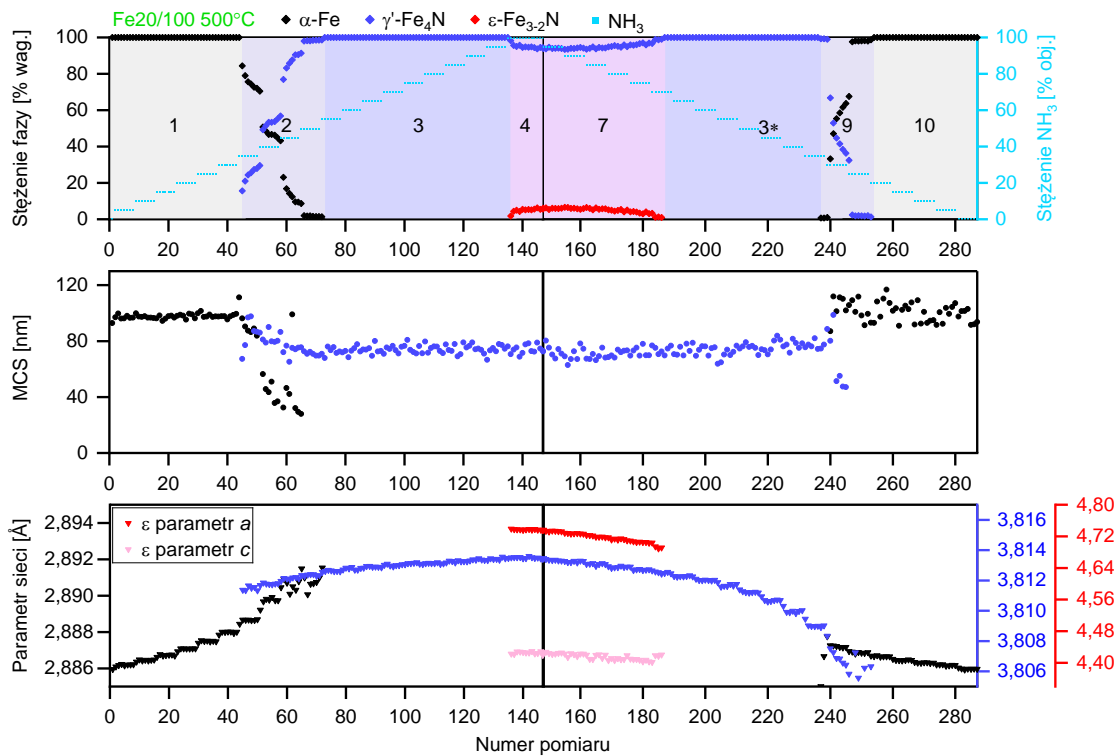
Szczegółowe dane uzyskane na podstawie procesów prowadzonych z materiałem Fe20/100, w temperaturach 400 i 500°C, przedstawiono na rysunkach 59. i 60.



Rysunek 58. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąowego 41-58°2θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe20/100; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry



Rysunek 59. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszanki Fe20/100 w temperaturze 400°C



Rysunek 60. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny **Fe20/100** w temperaturze 500°C

W obszarze 1., MCS fazy α -Fe wynosi około 95 nm, a parametr sieci tej fazy stopniowo rośnie. W obszarze 2. obserwowana jest kilkustopniowa przemiana fazowa α -Fe \rightarrow γ' -Fe₄N, o przebiegu podobnym jak w materiale **Fe20/50**. Na tym etapie MCS fazy α maleje do wartości około 30 nm. MCS fazy γ' stabilizuje się na poziomie około 55 nm i 70 nm, odpowiednio w temperaturach 400 i 500°C, a w obszarze 3 pozostaje na stabilnym poziomie. W temperaturze 400°C jednoznacznie można wyróżnić obszar 4., z przemianą $\gamma' \rightarrow \epsilon$. Towarzyszy jej spadek MCS fazy γ' i wzrost MCS fazy ϵ . W temperaturze 500°C obserwowane są refleksy o niskiej intensywności, pochodzące od fazy ϵ , a obliczone wartości numeryczne można traktować wyłącznie jako szacunkowe. MCS fazy γ' pozostaje bez większych zmian, aż do zakończenia obszaru 3*.

Proces odazotowania rozpoczyna się w temperaturze 400°C obszarem 6. (ze śladową zawartością fazy γ'), a w temperaturze 500°C obszarem 7. W temperaturze 400°C obserwowany jest wzrostowy trend MCS fazy ϵ . Na początku obszaru 7. w temperaturze 400°C obserwowany przyrost stężenia fazy γ' , któremu towarzyszy także przyrost MCS tej fazy. Maksymalne stężenie fazy γ' rejestrowane jest w obszarze 8. i osiąga 41% wag. Przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$ w 400°C związana jest ze spadkiem wartości MCS fazy ϵ . Obszar współistnienia trzech faz był obserwowany w 400°C w szerokim zakresie stężeń amoniaku, od 35% do 25% obj. W obszarze 8. MCS fazy α stopniowo rośnie od około 30 do 70 nm. W obszarze 10. obserwowany jest wzrost MCS fazy α do około 80 nm. W temperaturze 500°C. po obszarze 7., wyjątkowo, obserwowany jest obszar 3*, w którym podczas

odazotowania występuje jedynie faza γ' . W tej temperaturze nie występuje obszar współistnienia trzech faz. W obszarze 9. zachodzi przemiana fazowa $\gamma' \rightarrow \alpha$, w której MCS fazy γ' spada, a MCS fazy α stabilizuje się przy ok. 100 nm.

8.5. Badania pomocnicze

8.5.1. Badania zawartości azotu, tlenu i wodoru

Metodą analizy elementarnej oznaczono stężenie azotu, tlenu i wodoru w badanych materiałach (tabela 9.). W zestawieniu przedstawiono wyniki badań materiałów przed i po procesach azotowania do poziomów odpowiadających fazom γ' -Fe₄N oraz ϵ -Fe₃₋₂N.

Ze względu na charakter metody badawczej, materiały badane były *ex situ*, po kontakcie materiału z tlenem z powietrza i część materiału uległa utlenieniu. Stwierdzono jednak, że stężenie tlenu po procesie azotowania jest znacząco mniejsze niż przed tym procesem. Materiały o niższym stopniu zaazotowania zawierają więcej tlenu niż te wyżej zaazotowane.

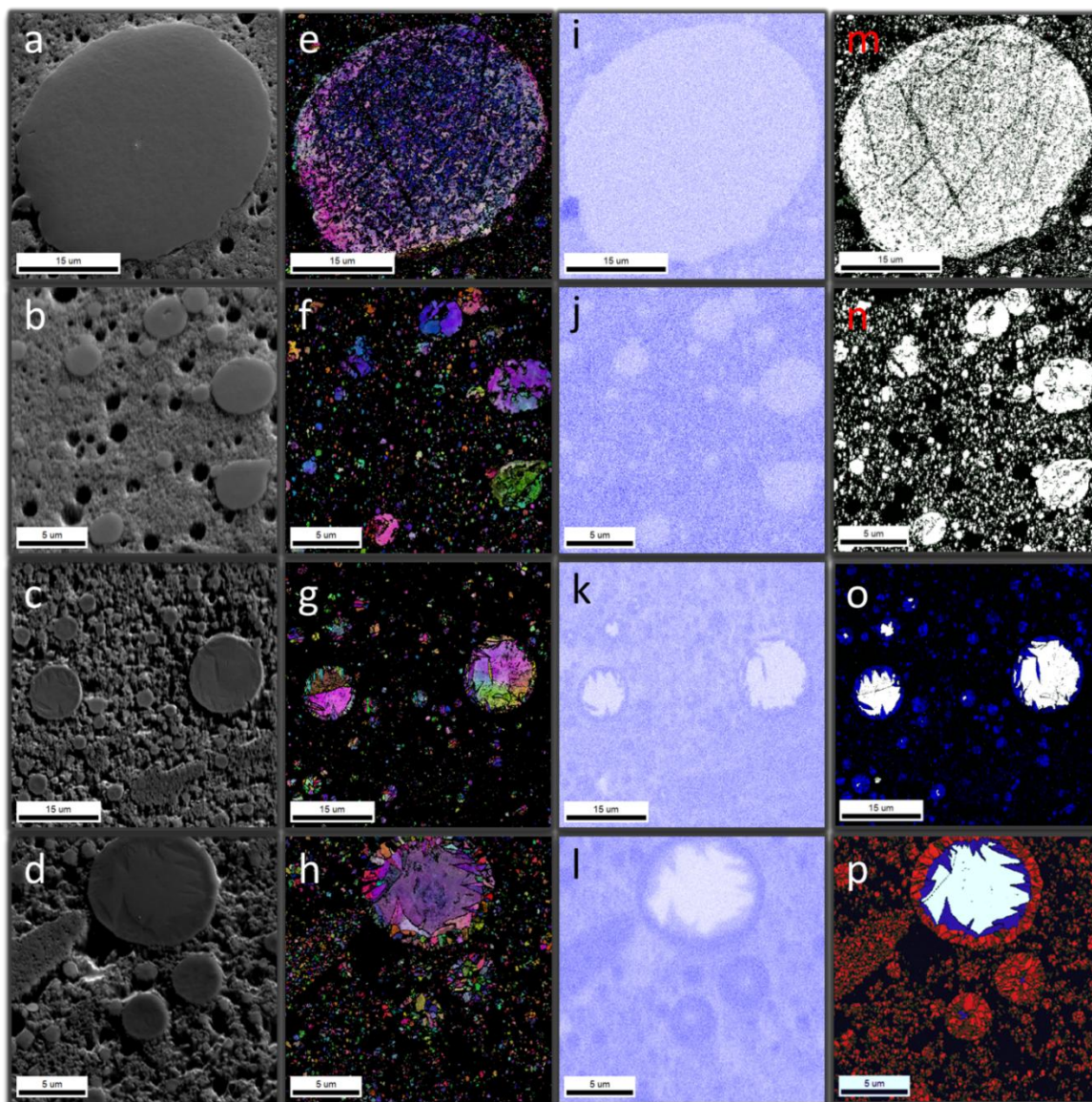
Oznaczone stężenia azotu dobrze odpowiadają składowi stechiometrycznemu poszczególnych faz krystalicznych: γ' -Fe₄N (5,9% wag. azotu), ϵ -Fe₃N (7,7% wag. azotu) i ϵ -Fe₂N (11,1% wag. azotu). Nieco niższe stężenia azotu dla materiału Fe20 i mieszanin wynikają z obecności ok. 7% wagowych promotorów w masie próbki. Wyniki analizy elementarnej nie tylko potwierdzają poprawność stosowanych procedur, ale również wskazują na potencjał zastosowania przedstawianej metodyki do przygotowania materiałów o dowolnym składzie do zastosowań praktycznych.

Tabela 9. Zestawienie stężenia tlenu, azotu i wodoru w próbkach Fe20, Fe50 i Fe100 w stanie wyjściowym oraz ex-situ po wybranych etapach procesów azotowania i odazotowania

	Fe20	Fe20 Fe ₄ N	Fe20 Fe ₃₋₂ N	Fe50	Fe50 Fe ₄ N	Fe50 Fe ₃₋₂ N	Fe100	Fe100 Fe ₄ N	Fe100 Fe ₃₋₂ N
Tlen [% wag.]	8,23 ±0,04	3,82 ±0,09	3,5 ±0,1	15,8 ±0,6	-	-	4,47 ±0,03	0,810 ±0,004	0,60 ±0,01
Azot [% wag.]	0,380 ±0,009	5,5 ±0,2	10,1 ±0,2	0,050 ±0,006	6,21 ±0,07	11,30 ±0,04	0,02 ±0,02	5,95 ±0,04	11,13 ±0,05
Wodór [% wag.]	0,240 ±0,002	0,170 ±0,005	0,160 ±0,003	0,10 ±0,02	0,023 ±0,001	0,024 ±0,002	0,030 ±0,001	0,020 ±0,002	0,010 ±0,002

8.5.2. Analiza morfologii i mikrostruktury

Na rysunku 61. przedstawiono wybrane obrazy otrzymane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mapy orientacji krystalograficznych (IPF), mapy stężenia azotu (na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej, EDS) oraz rozkładu faz krystalicznych (na podstawie dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych, EBSD) wykonane dla materiału Fe100, na różnych etapach procesu azotowania. Dla materiału Fe20 i większości drobnokrystalicznego materiału Fe50 rozdzielczość metody EBSD i EDS jest niewystarczająca, a dla większych cząstek w materiale Fe50 obserwowane były podobne zjawiska, jak dla materiału Fe100.



Rysunek 61. Obrazy materiału Fe100 otrzymane po pasywacji w różnych etapach procesu;
 a, b, c, d – obrazy mikroskopowe otrzymane w trybie SE dla odpowiednio największej obserwowanej cząstki substratu, typowej morfologii substratu, typowej morfologii materiału zaazotanowanego do fazy γ' -Fe₄N, typowej morfologii materiału zaazotanowanego w najwyższym możliwym potencjale azotowym; e, f, g, h – IPF tych samych materiałów obserwowane po obróbce danych zebranych za pomocą detektora EBSD, różne barwy przedstawiają równoległość płaszczyzny obrazu do różnych płaszczyzn krystalograficznych (**czerwony** – 001 dla FCC i BCC oraz 0001 dla HCP; **niebieski** – 111 dla FCC i BCC oraz 10 $\bar{1}0$ dla HCP; **zielony** – 101 dla FCC i BCC oraz 2 $\bar{1}\bar{1}0$ dla HCP); i, j, k, l – mapy stężenia azotu otrzymane za pomocą EDS; m, n, o, p – mapy rozkładu faz otrzymane z analizy danych zebranych za pomocą detektora EBSD (**biały** – FCC/ α -Fe, **niebieski** – BCC/ γ' -Fe₄N, **czerwony** – HCP/ ϵ -Fe₃₋₂N)

W pierwszym wierszu zaprezentowano największą zaobserwowaną cząstkę w materiale, który nie był poddawany działaniu amoniaku. Mapa IPF nie potwierdza ściśle monokryształowości tej cząstki, częściowo przez niską jakość przygotowania powierzchni, jednak wskazuje na podobieństwo orientacji krystalograficznej na całej powierzchni cząstki.

Mapy EDS i rozkładu faz potwierdzają, że w materiale tym występuje faza α -Fe żelaza, a stężenie azotu jest poniżej poziomu detekcji.

Analogiczne dane dla bardziej drobnokrystalicznego obszaru badanej próbki przedstawione są w drugim wierszu. Obserwowana jest jednolita orientacja wewnątrz cząstek i czystość fazy krystalicznej.

W wierszu trzecim przedstawione zostały obrazy uzyskane dla próbki poddanej azotowaniu w 400°C, w atmosferze składającej się w 75% obj. z amoniaku i w 25% obj. z wodoru. W największych cząstkach obserwowanych w tej próbce występują igiełkowate lub soczewkowate wytrączenia, niekiedy wykazujące bliźniakowanie, w których potwierdzone zostało wyższe stężenie azotu. Analiza dyfrakcyjna wykazała, że pochodzą one od przestrzennie centrowanej fazy γ' -Fe₄N. W rozdziale 7.3.1 wskazano, że sieć krystaliczna fazy α wydłuża się w jednym z kierunków krystalograficznych. Może to być przyczyną preferowanego wzrostu w postaci igiełek lub soczewek. Powstawanie bliźniakowania wewnątrz krystalitów może być wynikiem nagromadzenia naprężeń i tzw. bliźniakowania deformacyjnego.

W centrum cząstek o średnicach większych niż kilka mikrometrów obserwowana jest struktura ściennie centrowana, podobna do substratów, a stężenie azotu jest niskie. Wzrost fazy azotkowej od zewnątrz cząstki odpowiada modelowi kurczącego się rdzenia, który obserwowano w badaniach azotowania proszkowego żelaza, w którym rozmiar cząstek wynosił od 2 do 4 μm [280].

Obrazy w czwartym wierszu zostały zebrane podczas analizy materiału Fe100, azotowanego w czystym amoniaku, w 400°C. W największych w tej próbce cząstkach, których średnica przekracza kilka mikrometrów, widoczne jest powstawanie trzech warstw różniących się stężeniem azotu i strukturą. Zewnętrzna warstwa, o największym stężeniu amoniaku, to heksagonalna faza ϵ -Fe₃₋₂N. Bliżej środka cząstek obserwowana jest faza γ' , a w centrum największych cząstek występuje również faza α . Warto zaznaczyć, że czas traktowania amoniakiem materiałów badanych mikroskopowo był krótszy, niż w procesach przedstawionych w poprzednich sekcjach. Obserwowany obraz może być zatem wynikiem ograniczeń pochodzących od dyfuzji azotu w materiale azotowanym.

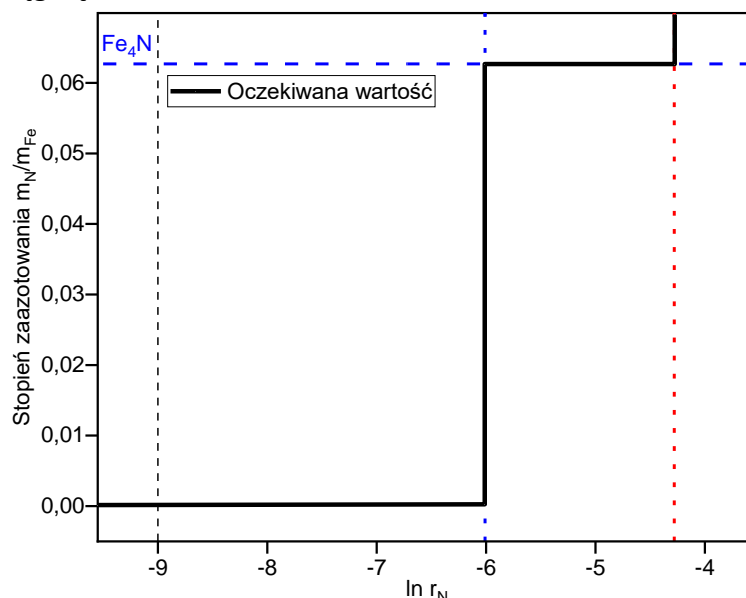
8.6. Zależność zachodzenia przemian fazowych od wielkości krystalitów na podstawie obserwacji w stanach quasi-stacjonarnych

W rozdziale tym przedstawiono analizę wyników badań termogravimetrycznych oraz strukturalnych, wyłącznie w oparciu o dane odpowiadające stanom quasi-stacjonarnym. Wyodrębniono trzy etapy procesu: przemianę $\alpha \rightarrow \gamma'$, zachodzącą w zdefiniowanych wcześniej obszarach 1., 2. i 3.; przemianę $\gamma' \rightarrow \epsilon$, zachodzącą w obszarach 4., 5.; oraz etap odazotowania składający się z obszarów 6.-10. Na podstawie pomiaru przewodności cieplnej gazów na wylocie z reaktora termogravimetrycznego, obliczono

skład atmosfery reakcyjnej opuszczającej przestrzeń reakcyjną. W ten sposób uwzględniono proces rekombinacji i desorpcji cząsteczkowego azotu na powierzchni materiału. Ze względów technicznych, zastosowanie takiego pomiaru do badań z użyciem metody XRPD nie było możliwe.

8.6.1. Przemiana $\alpha \rightarrow \gamma'$ w materiałach o różnej średniej wielkości krystalitów

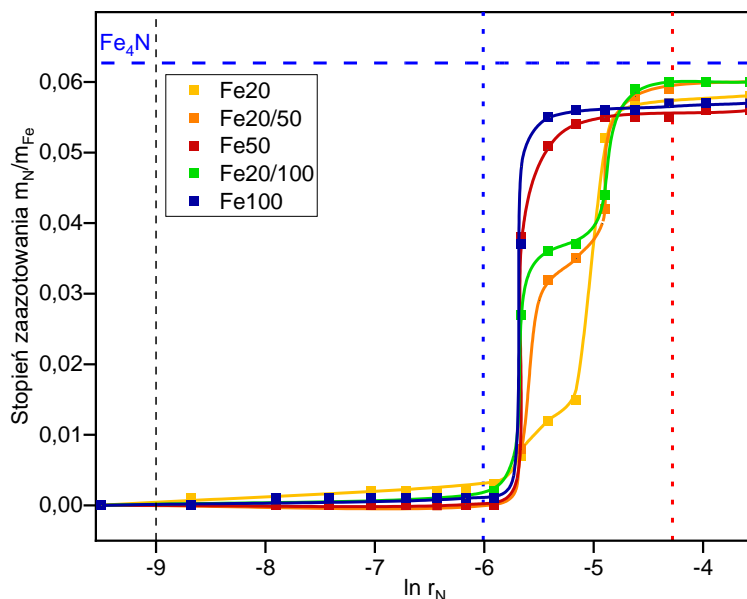
Na podstawie klasycznych diagramów fazowych, możliwe jest przedstawienie spodziewanego przebiegu zmian stopnia zaazotowania na etapie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, co dla procesu prowadzonego w temperaturze 400°C zobrazowano na rysunku 62. Ze wzrostem potencjału azotowego oczekiwane jest nasycenie azotem fazy α , a po przekroczeniu wartości $\ln r_N = -6,0$ powinien wystąpić skokowy przyrost stopnia zaazotowania do poziomu odpowiadającego fazie γ' , a następnie obszar homogeniczności tej fazy, aż do osiągnięcia wartości $\ln r_N = -4,3$.



Rysunek 62. Oczekiwana zmiana stopnia zaazotowania na etapie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$

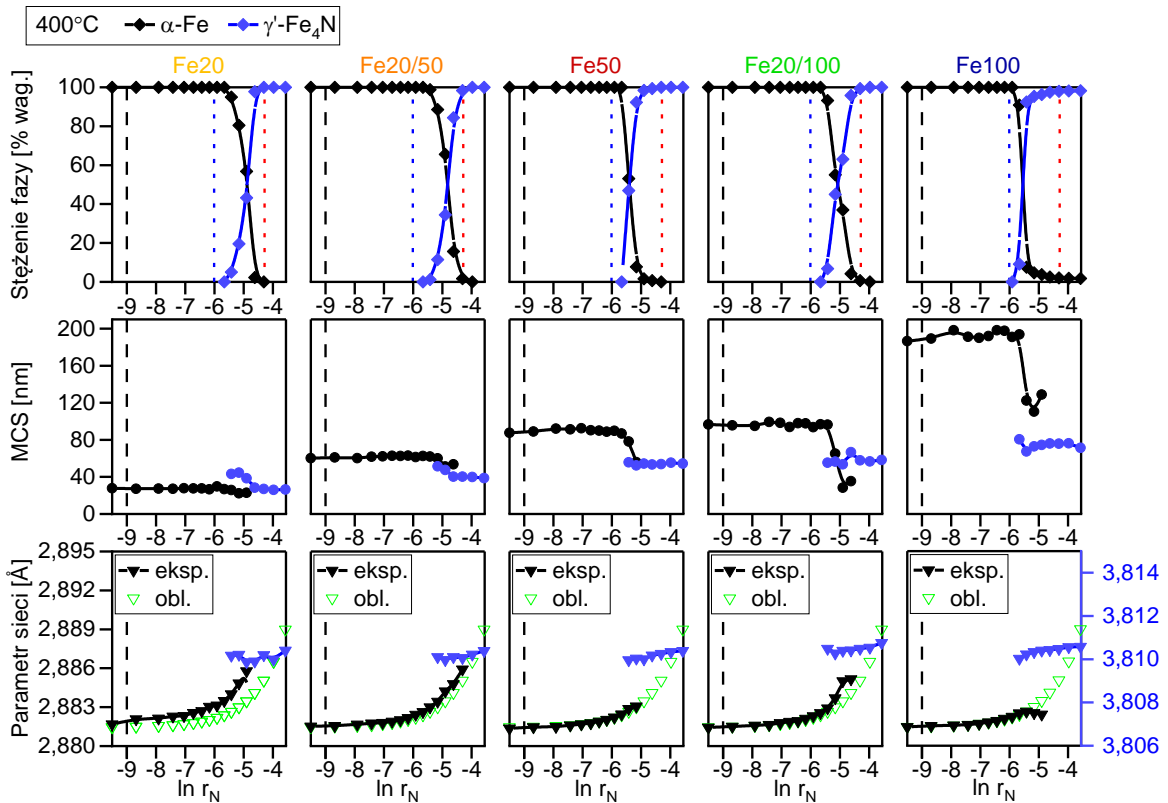
Na rysunku 63. zaprezentowano rzeczywisty przebieg nasycania żelaza azotem i przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$, obserwowany dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100, dla procesów prowadzonych w temperaturze 400°C. W tych warunkach nie zaobserwowano mierzalnej różnicy składu gazów na wlocie i wylocie reaktora termogravimetrycznego, co wskazuje na ograniczone zachodzenie zjawiska rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego. Etap nasycania żelaza zachodzi zgodnie z przewidywaniami. W przypadku procesów prowadzonych z użyciem materiałów Fe50 i Fe100, przemiana fazowa zachodzi w wąskim zakresie potencjału azotowego, z nieznacznym przesunięciem jej inicjacji do wartości logarytmu potencjału azotowego około -5,9. W przypadku materiału Fe20 i mieszanin, przyrost stopnia zaazotowania jest

dwuetapowy. W materiale Fe20 zaobserwowano załamanie krzywej m_N/m_{Fe} po ok. 24% przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$. W mieszaninach Fe20/50 i Fe20/100 analogiczne zakrzywienie odpowiada przemianie ok. 60% materiału. Na podstawie analizy strukturalnej przyjęto, że na początkowym etapie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, zaazotowaniu uległa ta część materiału składająca się z krystalitów o dużych rozmiarach. W przypadku materiałów Fe50 i Fe100, maksymalny obserwowany na tym etapie procesu stopień zaazotowania jest wyraźnie niższy od wartości oczekiwanej dla stechiometrii Fe₄N. Wynika to z obecności krystalitów o rozmiarach mikrometrycznych i znacznej masie, których zaazotowanie mogło nie zajść do końca. Na taką możliwość wskazują obrazy przedstawione w sekcji 8.5.2. (rysunek 61.).



Rysunek 63. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianie $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

Zmiany strukturalne badanych materiałów w omawianym zakresie potencjału azotowego, dla procesu prowadzonego w 400°C, zestawiono na rysunku 64. Zmiany stężeń faz krystalicznych zachodzą odmiennie dla różnych materiałów. W przypadku materiału Fe20 i mieszanin, przemiany rozciągają się na cały zakres potencjału azotowego między liniami przemian fazowych $\alpha \rightarrow \gamma'$ oraz $\gamma' \rightarrow \epsilon$. Wynika to z szerokiego, wielomodalnego rozkładu wielkości krystalitów w tych materiałach. W materiałach Fe50 i Fe100 przemiana zachodzi bezpośrednio po przekroczeniu potencjału azotowego wymaganego do istnienia fazy γ' . W materiale Fe100 stwierdzono, że mimo wysokiego potencjału azotowego przemiana $\alpha \rightarrow \gamma'$ nie zachodzi w część materiału. Uznano, że na tym etapie, układ nie osiągnął równowagi w największych krystalitach, ze względu na ograniczenie dyfuzji azotu przez warstwę azotku, co sugerowały badania mikroskopowe (rysunek 61.).



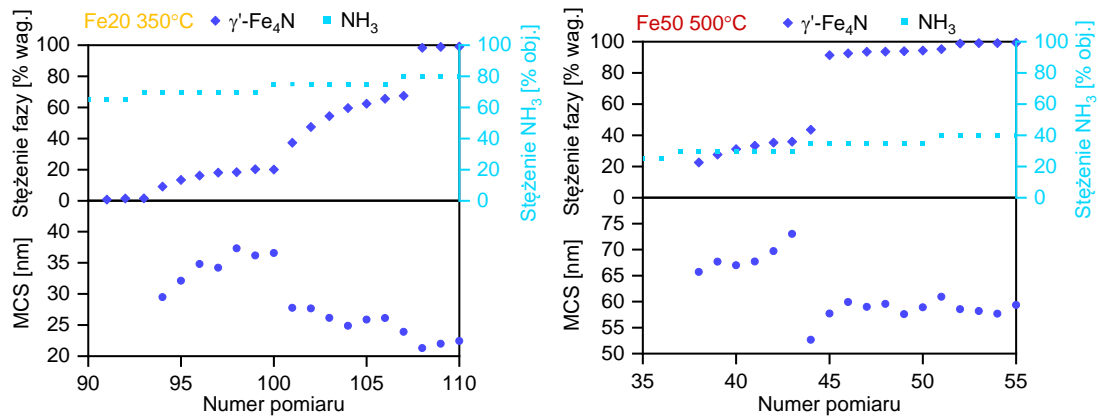
Rysunek 64. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; kolorem czarnym oznaczono wartości eksperymentalne dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe₄N; jasnozielone puste trójkąty oznaczają obliczony parametr sieci

Wartości MCS fazy α pozostają stabilne w całym obszarze nasycenia azotem. W trakcie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, niezależnie od badanego materiału, wartość MCS fazy α obniża się. W materiałach Fe20 i Fe20/50 obserwowany jest początkowo spadek MCS fazy γ' . Niezależnie od materiału, MCS powstającej fazy γ' jest niższa od MCS materiału wyjściowego, a obserwowana różnica wzrasta z wartością MCS materiału wyjściowego. Należy zauważyć, że wartości MCS fazy γ' są niższe, niż wynikające ze wzrostu objętości sieci spowodowanego wprowadzeniem azotu.

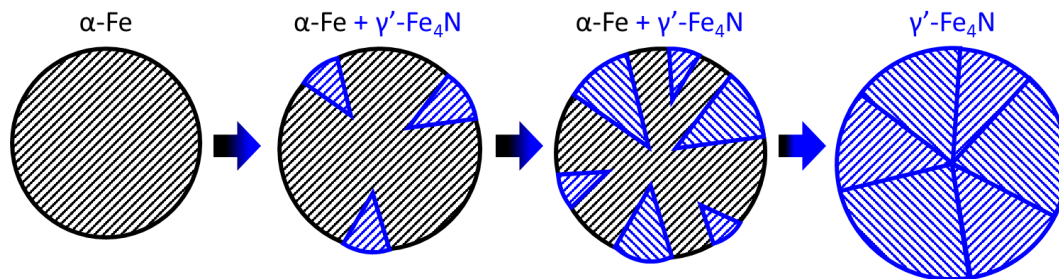
Analiza mikrostruktury azotowanego materiału, przedstawiona w rozdziale 8.5.2., wskazuje na występowanie wielu rozdzielnych krystalitów fazy γ' w jednej cząstce materiału. Na rysunku 65. przedstawiono wycinki danych eksperymentalnych początkowego etapu przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, dla materiałów Fe20 oraz Fe50. Dla pomiarów z zakresu między 94. a 100. (dla Fe20) oraz między 38. a 43. (dla Fe50), mimo że potencjał azotowy jest stały, wzrastają zarówno stężenie, jak i MCS fazy γ' . Zaproponowano, że po przekroczeniu potencjału azotowego wymaganego do zainicjowania przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, w krystalic fazy α powstają małe zarodki fazy γ' (rysunek 66.). Zarodki te wzrastają bez konieczności zwiększania potencjału azotowego, aż do przereagowania całego krystalitu. Zarodki te nie łączą się w pojedynczy krystalit. Efektem tego jest obserwowana niższa wartość MCS fazy γ' niż fazy α . Natomiast dla pomiarów od 95. (dla Fe20) oraz 44.

(dla Fe50), po zwiększeniu potencjału azotowego, obserwowane jest zmniejszenie MCS fazy γ' wynikające z zajścia przemiany we frakcji o mniejszych wymiarach krystalitów.

Podobne zjawisko obserwowano w materiałach grubokrystalicznych [281], w których dodatkowo zachodzi wzrost krystalitu fazy γ' poza płaszczyznę materiału azotanego i tworzenie charakterystycznych podłużnych „piramidek” na powierzchni.



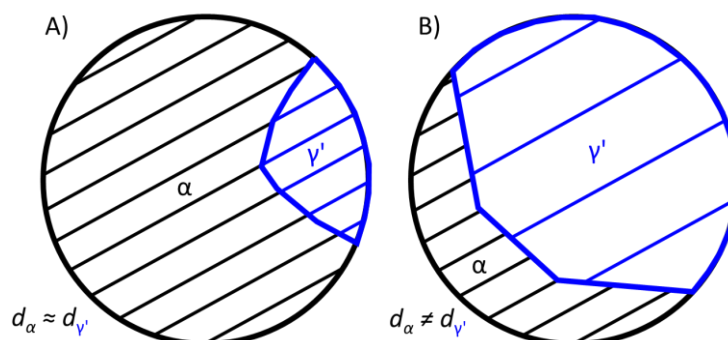
Rysunek 65. Wybrane wzrostu zarodków fazy γ' (z rysunków 30. i 45.)



Rysunek 66. Schemat wzrostu zarodków fazy γ' podczas przemiany fazowej α -Fe \rightarrow γ' -Fe₄N w dużych krystalitach; zakreskowane obszary na schemacie ilustrują różne orientacje domen krystalicznych

Zmiany wartości MCS w trakcie opisywanych procesów można przypisać występowaniu i utracie spójności granic fazowych. Po przekroczeniu potencjału azotanego wymaganego do zajścia przemiany w danym krystalicie zachodzi nukleacja fazy γ' . Początkowo wewnątrz krystalitu fazy α tworzy się zarodek fazy γ' (rysunek 67. A). Można go porównać do pojedynczego defektu sieci, powodującego lokalne zwiększenie odległości międzyatomowych, a w konsekwencji również parametru sieci. Granica faz jest w tym momencie spójna. Jego wzrost w czasie przemiany, bez zmiany potencjału azotanego, prowadzi do wzrostu naprężenia na granicy fazowej. W zależności od sprężystości faz, a dokładniej liczby Poissona, naprężenie to może powodować elastyczne odkształcenie sieci (granica spójna, $d_\alpha \approx d_{\gamma'}$, rysunek 67. A) lub nieelastyczną reakcję układu w postaci przerywania ciągłości sieci (granica niespójna $d_\alpha \neq d_{\gamma'}$, rysunek 67. B). Zatem, krystality o małych wymiarach mogą zachować spójność struktury, która w badaniach dyfrakcyjnych objawia się wzrostem parametru sieci fazy α , nawet przy relatywnie wysokim potencjale azotanym. W dużych krystalitach, naprężenie prowadzi do zerwania ciągłości sieci.

Dodatkowo efekt ten może doprowadzić do segmentacji tych krystalitów i dalszego zmniejszenie wartości MCS [282].



Rysunek 67. Schematyczne przedstawienie spójnej i niespójnej granicy fazowej podczas przemiany α -Fe \rightarrow γ' -Fe₄N; linie na schemacie ilustrują płaszczyzny krystalograficzne

W etapach nasycania fazy α azotem i przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ obserwowano znaczne różnice parametrów siatek pomiędzy badanymi materiałami (rysunek 65.). W materiale Fe20, wzrost parametru siatek fazy α -Fe przekracza znacząco wartości wyznaczone teoretycznie, w mieszaninach Fe20/50 i Fe20/100 obserwowane jest jedynie niewielkie jego zwiększenie, a w materiałach Fe50 i Fe100 zmiany przebiegają zgodnie z wartościami wyznaczonymi teoretycznie. Oznacza to, że w całym analizowanym zakresie zmian potencjału azotowego, stężenie azotu w materiale Fe20 jest znacznie wyższe niż w pozostałych materiałach. Wcześniej wskazano, że krystality o mniejszych wymiarach mogą zachować strukturę α -żelaza nawet przy relatywnie wysokim potencjale azotowym, a przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \gamma'$ w tej frakcji krystalitów powstrzymywana jest przez możliwość przystosowania naprężenia powstającego na granicy fazy pierwotnej i powstającego zarodka. Natomiast dla frakcji krystalitów o dużych rozmiarach, spójność granic fazowych jest tracona na wczesnym etapie wzrostu zarodka krystalizacji, a naprężenia w sieciach obu faz ulegają relaksacji. W materiale Fe100, przy wyższych stężeniach potencjału azotowego, parametr siatek fazy α przestaje wzrastać, co może oznaczać, że nasycenie fazy azotem jest na tym etapie wystarczające do zajścia przemiany fazowej, a ograniczeniem jest inne zjawisko. Jak wcześniej sugerowano, może to być efektem poszerzenia bariery dyfuzyjnej w postaci warstwy azotków na powierzchni cząstki.

Dla każdego z badanych materiałów wyznaczono maksymalne wartości parametru siatek fazy α ($a_{\alpha,max,az}$) i minimalne wartości parametru siatek fazy γ' ($a_{\gamma',min,az}$) podczas procesu azotowania i na tej podstawie obliczono stężenie azotu w tych fazach (tabela 10.). Maksymalne stężenia azotu w fazie α , dla materiału Fe20 i mieszanin, przekraczają teoretyczny limit równy 0,42% at. [102], a dla materiałów Fe50 i Fe100 są znacząco poniżej tej wartości. Przyjęto, że w materiale Fe20 i mieszaninach istnieją dodatkowe czynniki stabilizujące trwałość fazy α przy wysokim nasyceniu azotem. Jednym z takich czynników może być nanometryczny rozmiar krystalitów. W przypadku takich struktur wskazuje się, że w bilansie energetycznym fazy stałej, znaczny udział mają: energia powierzchniowa oraz naprężenie powierzchniowe [179], udział tzw. warstwy przypowierzchniowej

(ang. subsurface) [279] oraz naprężenia przystosowujące w trakcie nukleacji [187]. W przypadku materiału Fe20, nie można także wykluczyć, że czynnikiem stabilizującym, może być również obecność dodatków promujących znajdujących się na powierzchni krystalitów żelaza. W materiałach Fe50 i Fe100, gdy czynniki te grają mniejszą rolę lub nie występują, poziom stężenia azotu wymagany do zajścia przemiany fazowej jest niższy.

Minimalne stężenia azotu w fazie γ' są we wszystkich materiałach podobne oraz niższe od wartości odpowiadającej stechiometrii Fe₄N. Wskazuje to na pewien poziom zdefektowania tych faz.

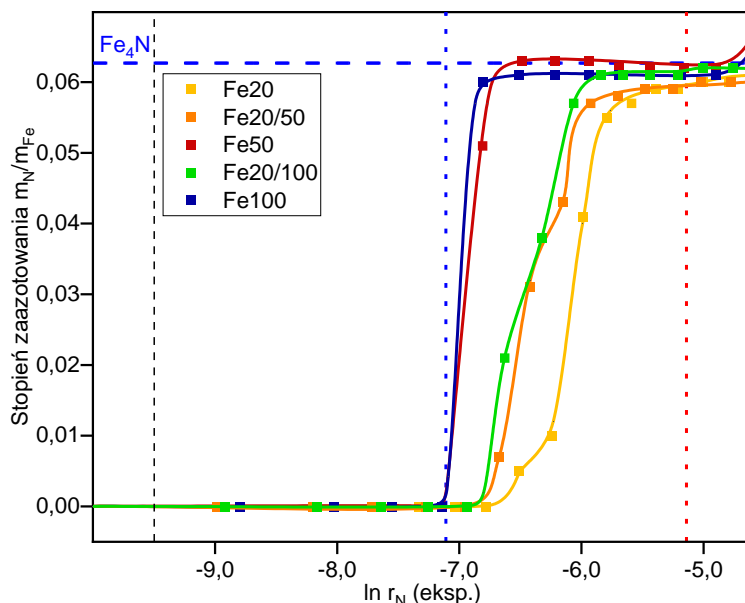
Tabela 10. Zestawienie zmierzonych podczas azotowania w temperaturze 400°C parametrów sieci fazy α , najniższych parametrów sieci fazy γ' , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

Materiał	Parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
Fe20	$a_{\alpha,max,az} = 2,8858$	0,55	FeN _{0,0055}
Fe20/50	$a_{\alpha,max,az} = 2,8859$	0,56	FeN _{0,0056}
Fe50	$a_{\alpha,max,az} = 2,8831$	0,21	FeN _{0,0021}
Fe20/100	$a_{\alpha,max,az} = 2,8852$	0,47	FeN _{0,0047}
Fe100	$a_{\alpha,max,az} = 2,8826$	0,14	FeN _{0,0014}
Fe20	$a_{\gamma',min,az} = 3,8099$	19,43	Fe _{4,15} N
Fe20/50	$a_{\gamma',min,az} = 3,8100$	19,44	Fe _{4,14} N
Fe50	$a_{\gamma',min,az} = 3,8100$	19,44	Fe _{4,14} N
Fe20/100	$a_{\gamma',min,az} = 3,8103$	19,46	Fe _{4,14} N
Fe100	$a_{\gamma',min,az} = 3,8100$	19,44	Fe _{4,14} N

Przedstawione powyżej wyjaśnienie oparte na zależności niedopasowania sieci krystalicznych faz α i γ' od wielkości krystalitów pozwala zrozumieć obserwowane eksperymentalnie anomalie, takie jak: wzrost MCS fazy γ' na początku jej istnienia, relatywnie wysoki potencjał azotowy wymagany do zajścia przemiany w mniejszych krystalitach oraz wyższa od teoretycznej wartość parametru sieci fazy α w trakcie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$. Podobne wnioskowanie zaprezentowano dla takich układów jak: stop metali-fosfor [283] oraz pallad-wodór [279], gdzie brak możliwości utraty spójności granic fazowych wiązany jest ze zmianą ciśnienia cząstkowego wodoru wymaganego do zajścia przemiany [279]. Zjawisko to uznawane jest też jako przyczyna występowania histerezy w przemianach fazowych w układzie metal-wodór [187].

Zmiany stopnia zaazotowania w zakresie potencjału azotowego odpowiadającego przemianie $\alpha \rightarrow \gamma'$, dla procesu prowadzonego w 500°C, przedstawiono na rysunku 68. W tych warunkach zaobserwowano, że stężenie amoniaku na wyjściu z reaktora jest znacząco niższe niż stężenie amoniaku na jego wejściu. W tak wysokiej temperaturze zjawiska rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego stają się istotne [171].

Zaobserwowano, że stężenie amoniaku na wyjściu reaktora jest największe dla materiałów Fe50 i Fe100, a najmniejsze dla Fe20. Wskazuje to, że szybkość rekombinacji i desorpcji azotu zależy od struktury materiału badanego. Teoretyczna wartość potencjału azotowego niezbędna do zajścia przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ w temperaturze 500°C wynosi $\ln r_N = -7,1$. W materiałach Fe50 i Fe100 przy tej wartości potencjału obserwowane jest rozpoczęcie przemiany fazowej. Nasycenie materiału odpowiadające stechiometrii Fe₄N uzyskiwane jest przy niewiele wyższym potencjale azotowym. W materiale Fe20 i mieszaninach początek tej przemiany obserwowany jest przy wyższym potencjale azotowym, ponadto zachodzi ona z zauważalnym punktem przegięcia.



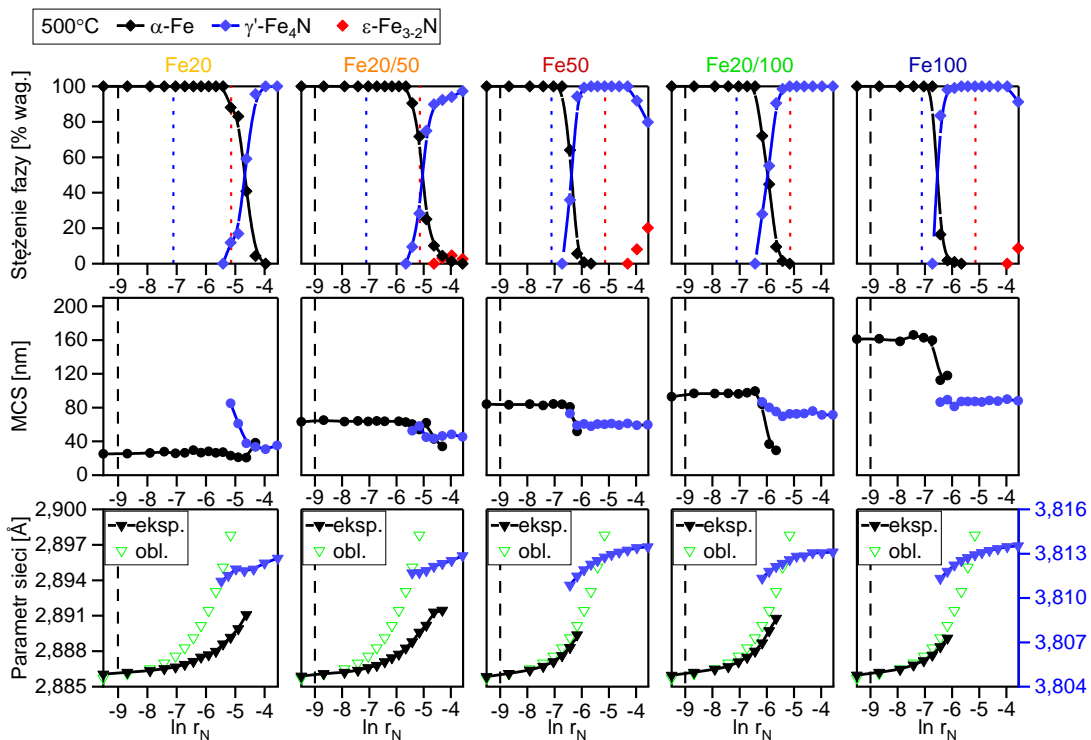
Rysunek 68. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianie $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

Na kolejnym zestawieniu (rysunek 69.) przedstawiono zmiany strukturalne zachodzące podczas procesów azotowania w 500°C. W tej temperaturze, faza γ' zaczyna tworzyć się przy wyższych, niż przewidziano w klasycznych diagramach fazowych, wartościach potencjału azotowego. Szczególnie wyraźne jest to w materiale Fe20 i mieszaninach. Związane jest to z wpływem związków potasu, obecnego w materiale Fe20 i mieszaninach [163] oraz wysoką porowatością materiału Fe20.

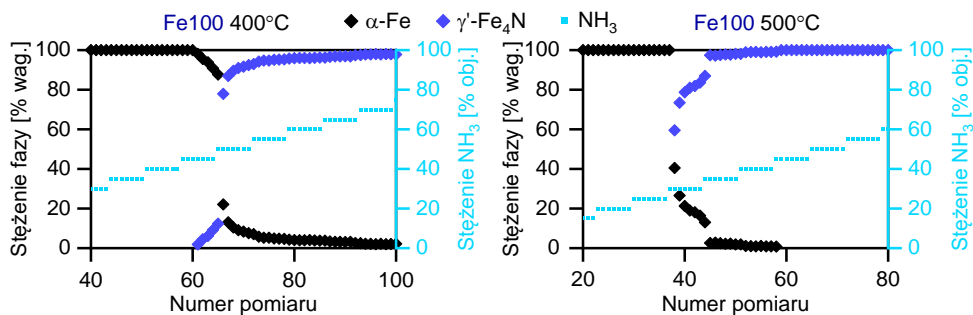
W procesach prowadzonych w 500°C nie zaobserwowano ograniczenia postępu reakcji związanego z istnieniem bariery dyfuzyjnej, które było widoczne w przypadku azotowania materiału Fe100 w 400°C. Istnienie takiej bariery obserwowano jako powolny spadek stężenia fazy pierwotnej w materiale (rysunek 70.).

Zmiany MCS faz α i γ' mają identyczny charakter jak te obserwowane w temperaturze 400°C. Wyraźniej jednak widać, że w początkowych etapach istnienia fazy γ' jej MCS jest znacznie wyższa, niż w końcowym etapie analizowanego zakresu potencjału azotowego.

Potwierdza to wniosek, że najpierw przemianie fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$ podlegają krystality fazy α o największych rozmiarach.



Rysunek 69. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C



Rysunek 70. Wybrane zakresy wzrostu fazy γ' w procesach prowadzonych z materiałem Fe100 w temperaturach 400°C i 500°C

Podczas przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ w 500°C obserwowane parametry sieci fazy α są dla każdego materiału niższe od wartości wyznaczonych teoretycznie. Zatem nasycenie tej fazy azotem jest niższe, niż wynikałoby to z potencjału azotowego mieszaniny gazów wprowadzanych do reaktora. Obserwacja ta potwierdza, że następuje obniżenie efektywnego potencjału azotowego, oddziałującego na powierzchnię materiału, co jest pochodną zwiększenia szybkości rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego.

Wyznaczone parametry sieci ($a_{\alpha,max,az}$) i stężenia azotu w punkcie najwyższego nasycenia fazy α przedstawiono w tabeli 11. W materiale Fe20 i mieszaninach znacząco

przekroczony został teoretyczny limit nasycenia tej fazy [102], a w materiałach Fe50 i Fe100 jest on bliski tej wartości. Mimo, że materiał Fe50 i mieszanina Fe20/100 charakteryzują się podobną wartością MCS, to stężenia azotu przy nasyceniu osiągają znacząco różne wartości. Wyznaczone minimalne wartości nasycenia fazy γ' azotem ($a_{\gamma',min,az}$) w procesie azotowania są nieco niższe niż w 400°C, co związane jest z przesunięciem granicy homogeniczności fazy γ' w stronę niższych stężeń azotu w wyższych temperaturach [95].

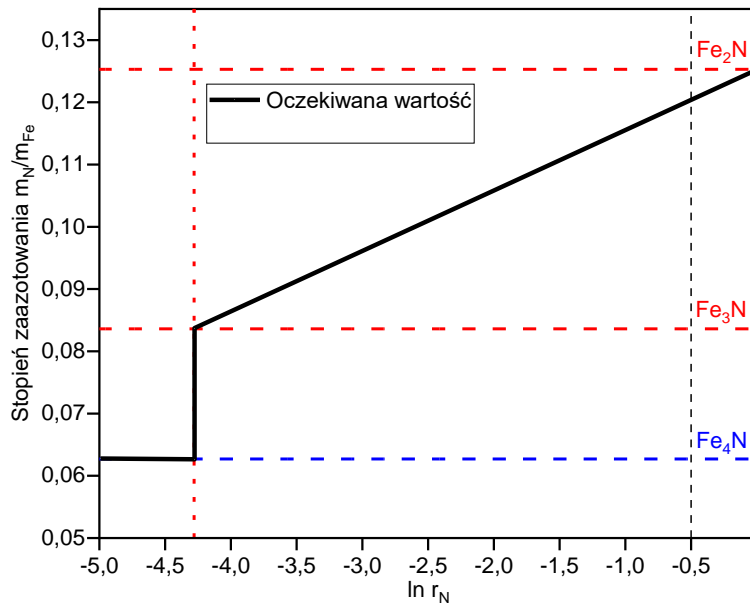
Tabela 11. Zestawienie najwyższych zmierzonych podczas azotowania w temperaturze 500°C parametrów sieci fazy α , najniższych parametrów sieci fazy γ' , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

Materiał	Parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
Fe20	$a_{\alpha,max,az} = 2,8911$	0,68	FeN _{0,0068}
Fe20/50	$a_{\alpha,max,az} = 2,8915$	0,73	FeN _{0,0073}
Fe50	$a_{\alpha,max,az} = 2,8894$	0,47	FeN _{0,0047}
Fe20/100	$a_{\alpha,max,az} = 2,8908$	0,64	FeN _{0,0064}
Fe100	$a_{\alpha,max,az} = 2,8891$	0,43	FeN _{0,0043}
Fe20	$a_{\gamma',min,az} = 3,8111$	19,32	Fe _{4,18} N
Fe20/50	$a_{\gamma',min,az} = 3,8117$	19,36	Fe _{4,17} N
Fe50	$a_{\gamma',min,az} = 3,8109$	19,31	Fe _{4,18} N
Fe20/100	$a_{\gamma',min,az} = 3,8113$	19,33	Fe _{4,17} N
Fe100	$a_{\gamma',min,az} = 3,8113$	19,33	Fe _{4,17} N

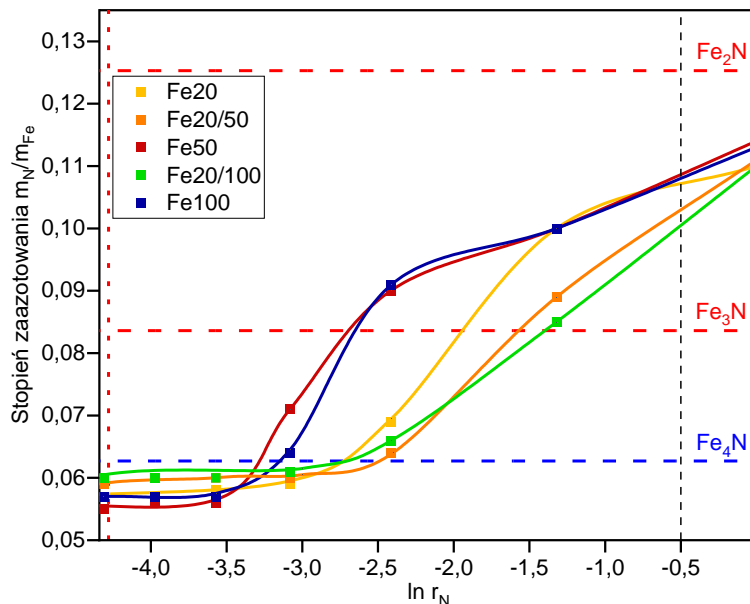
8.6.2. Przemiana $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w materiałach o różnej średniej wielkości krystalitów

Przebieg przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$, wynikający z klasycznych diagramów fazowych [95], podzielić można na dwa etapy (rysunek 71.). W pierwszym z nich faza γ' , po przekroczeniu krytycznego potencjału, przemienia się skokowo w fazę ϵ o stechiometrii Fe₃N. Następnie faza ϵ nasycana jest azotem, przy monotonicznym wzroście masy, aż do osiągnięcia stechiometrii Fe₂N. Na rysunku 72. przedstawiono przebieg procesu azotowania w obszarze przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$, prowadzonego w temperaturze 400°C, dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100.

W temperaturze 400°C, początek przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ oczekiwany jest przy potencjale $\ln r_N = -4,3$. Jednak w materiałach Fe50 i Fe100 wzrost stopnia zaazotowania obserwowany jest dopiero przy $\ln r_N$ równym -3,1, a w materiale Fe20 i mieszaninach dopiero przy $\ln r_N$ równym -2,4. W materiałach Fe50 oraz Fe100, przebieg zmian m_N/m_{Fe} wykazuje zmianę nachylenia, która może mieć związek z istnieniem wspomnianych wyżej dwóch etapów reakcji. W pozostałych materiałach jest on bardziej jednostajny.



Rysunek 71. Oczekiwana zmiana masy podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w 400°C

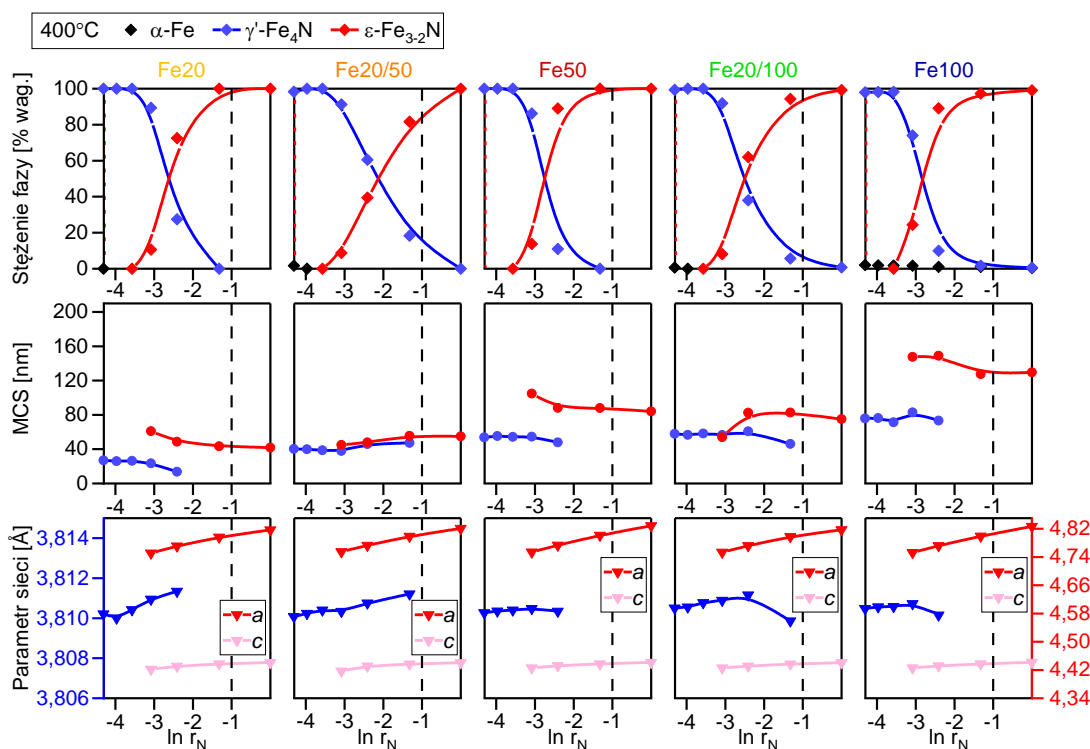


Rysunek 72. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianie $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

Wyniki analizy strukturalnej odpowiadające analogicznemu etapowi procesu azotowania przedstawiono na rysunku 73. Dla wszystkich materiałów, śladową zawartość fazy ϵ rejestrowano już przy potencjale azotowym $\ln r_N = -3,6$. Przebieg zmian stężenia faz krystalicznych mieszanin jest nieznacznie bardziej jednostajny.

Wcześniej stwierdzono, że w przemianie $\alpha \rightarrow \gamma'$ wpływ efektów powierzchniowych w znaczny sposób wpływa na wartość naprężenia przy utracie spójności. W przypadku przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ układ daleki jest od teoretycznej granicy niedopasowania, wynoszącej ok. 0,055, gdyż niedopasowanie faz γ' i ϵ wynosi około 0,006. Przyjęto, że do zajęcia

plastycznego odkształcenia na granicy fazowej i utraty spójności tej granicy wymagane jest dużo większe naprężenie, a co za tym idzie wpływ wielkości krystalitów w badanym zakresie nie powinien być tak istotny. Co więcej, na etapie bezpośrednio poprzedzającym przemianę $\gamma' \rightarrow \epsilon$, największe krystality fazy α uległy już przemianie do fazy γ' z ich jednoczesnym podziałem na mniejsze krystality i utworzeniem polikrystalicznych cząstek. Zatem w trakcie przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w układzie nie istnieją już krystality o największych wymiarach.

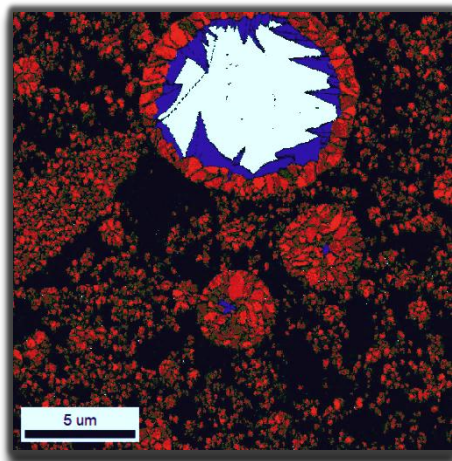


Rysunek 73. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C

Do momentu rozpoczęcia przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ wartości MCS fazy γ' są stałe. Wyraźne różnice pomiędzy przemianami zachodzącymi w różnych materiałach obserwowane są w przebiegach zmian wartości MCS. W materiale Fe20 obserwowany jest spadek wartości MCS fazy γ' i pojawienie się większych krystalitów fazy ϵ . Wraz z postępem reakcji MCS fazy ϵ spada. Oznacza to, że reakcja w największych krystalitach zachodzi przy najniższym potencjale, a następnie przy wyższym potencjale reagują krystality mniejsze. MCS fazy ϵ osiąga wartość 42 nm, która przekracza MCS faz α i γ' w obszarach istnienia jednej fazy w układzie. Wzrost ten wynika ze zwiększania objętości sieci w wyniku nasycania azotem i łączenia rozdzielonych podczas przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ krystalitów fazy γ' w jednorodne krystalicznie domeny. Podobne zmiany MCS obserwowano w materiałach Fe50 i Fe100, przy czym spadek MCS fazy γ' jest mniej widoczny. MCS fazy ϵ w materiale Fe50 osiąga 84 nm, czyli wartość nieznacznie niższą od wartości dla fazy α na początku procesu, a w materiale Fe100 osiąga 130 nm, co stanowi ok. 3/4 MCS fazy α na początku procesu. Oznacza to, że podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w materiałach o większym MCS, spiekanie fazy ϵ

nie prowadzi do odtworzenia początkowej jednorodnej struktury cząstek. W kontekście istnienia spójnych granic fazowych podczas nukleacji i wzrostu zarodków fazy ϵ spodziewane jest, że spiekanie krystalitów fazy ϵ ma miejsce dopiero podczas nasycania fazy ϵ azotem, kiedy ma miejsce znaczny wzrost objętości sieci, a faza jest bardziej niestabilna. Nietypowe przebiegi MCS w procesach z mieszaninami Fe20/50 i Fe20/100 mogą być wynikiem jednoczesnego wpływu dodatków promujących z materiału Fe20, które powodują obniżenie lokalnego potencjału azotowego, oraz wpływu niskiej szybkości dyfuzji azotu w większych cząstkach materiałów Fe50 i Fe100 (rysunek 74.), co obserwowane jest jako spadek krystalitów fazy γ' i wzrost krystalitów fazy ϵ .

Do rozpoczęcia przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ wartości MCS fazy γ' są stałe. Podczas tej przemiany w materiale Fe20 obserwowany jest spadek wartości MCS fazy γ' z utworzeniem dużych krystalitów fazy ϵ , a wraz z postępowaniem reakcji MCS fazy ϵ spada. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, że reakcja w największych krystalitach zachodzi przy najniższym potencjale azotowym, a przy wyższym potencjale azotowym reagują krystality mniejsze. Podobne zmiany MCS obserwowano w materiałach Fe50 i Fe100. MCS fazy ϵ w materiale Fe50 osiąga wartość nieznacznie niższą od MCS fazy α na początku procesu azotowania, a w materiale Fe100 wartość ta sięga ok. 3/4 MCS fazy α na początku procesu azotowania. Oznacza to, że podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ zachodzi częściowe odtworzenie początkowej struktury cząstek. W kontekście istnienia spójnych granic fazowych podczas nukleacji i wzrostu zarodków fazy ϵ spodziewane jest, że łączenie krystalitów fazy ϵ ma miejsce dopiero podczas nasycania fazy ϵ azotem, kiedy ma miejsce znaczny wzrost objętości sieci, a faza jest bardziej niestabilna.



Rysunek 74. Fragment rysunku 61., na którym widoczne są pozostałości faz α (biały) i γ' (niebieski) podczas azotowania materiału Fe100 do stanu, w którym większość masy stanowi faza ϵ (czerwony)

Parametr sieci fazy γ' podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ wzrasta w każdym z materiałów. Najwyższe wartości parametru sieci ($a_{\gamma',max,az}$) i stężenia azotu w fazie γ' są podobne dla wszystkich materiałów (tabela 12.). Zatem niezależnie od rodzaju materiału, faza γ' wykazuje zdefektowanie, nawet przy największym obserwowanym nasyceniu azotem.

W końcowym etapie przemiany dla mieszaniny Fe20/100 i materiału Fe100, przy niewielkich stężeniach fazy γ' obserwowany jest spadek wartości parametru sieci fazy γ' . Może mieć to związek z istnieniem pozostałości faz α i γ' (zubożonej w azot) wewnątrz największych cząstek, które obserwowane są właśnie jako materiał o niskiej wartości parametru sieci. Taką obserwację potwierdzają badania mikroskopowe (rysunek 74.). Kontynuacja procesu przez kolejne godziny, wraz ze zwiększaniem potencjału azotowego prowadzi do przereagowania całości materiału.

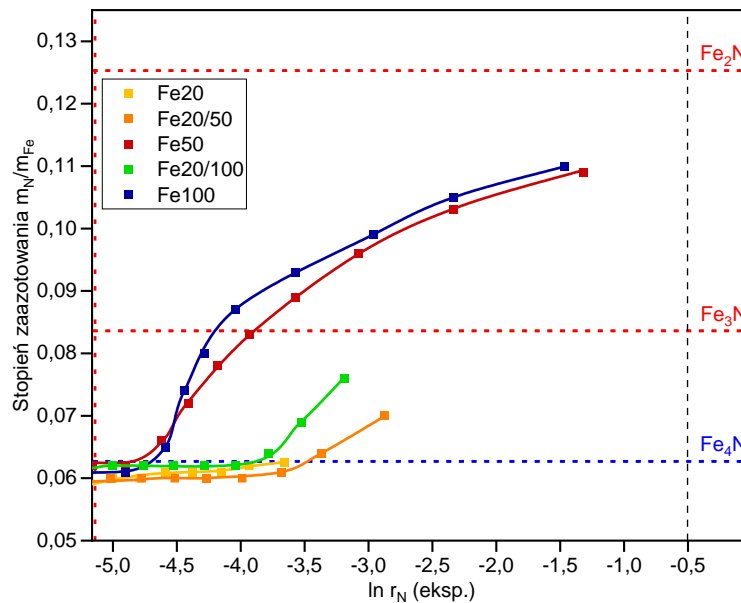
Tabela 12. Zestawienie najwyższych zmierzonych podczas azotowania w 400°C parametrów sieci fazy γ' , skrajnych wartości parametrów sieci fazy ϵ , obliczonych stężeń azotu i wyznaczonych stechiometrii otrzymanych faz

Materiał	Parametr sieci a [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
Fe20	$a_{\gamma',max,az} = 3,8113$	19,53	Fe _{4,12} N
Fe20/50	$a_{\gamma',max,az} = 3,8112$	19,52	Fe _{4,12} N
Fe50	$a_{\gamma',max,az} = 3,8105$	19,48	Fe _{4,14} N
Fe20/100	$a_{\gamma',max,az} = 3,8112$	19,52	Fe _{4,12} N
Fe100	$a_{\gamma',max,az} = 3,8107$	19,49	Fe _{4,13} N
Fe20	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7514$	26,50	Fe _{2,77} N
Fe20/50	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7550$	26,78	Fe _{2,73} N
Fe50	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7541$	26,71	Fe _{2,74} N
Fe20/100	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7535$	26,66	Fe _{2,75} N
Fe100	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7528$	26,61	Fe _{2,76} N
Fe20	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8169$	30,45	Fe _{2,28} N
Fe20/50	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8208$	30,73	Fe _{2,25} N
Fe50	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8286$	31,28	Fe _{2,20} N
Fe20/100	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8173$	30,48	Fe _{2,28} N
Fe100	$a_{\epsilon,max,az} = 4,8268$	31,15	Fe _{2,21} N

Parametry sieci fazy ϵ przy pierwszej obserwacji tej fazy ($a_{\epsilon,min,az}$) wskazują na istnienie w każdym materiale fazy o podobnej zawartości azotu, dla której wzór stechiometryczny to Fe_{2,75}N, czyli nieco powyżej dolnej granicy dla fazy ϵ -Fe₃₋₂N. Obserwacja ta jest zgodna z koncepcją, według której faza ϵ zawierająca ok. 25% at. azotu tworzy się w materiale, po przekroczeniu pewnego nasycenia fazy γ' . Wyznaczona na podstawie parametrów sieci ($a_{\epsilon,max,az}$) końcowa wartość stężenia azotu w fazie ϵ jest podobna dla wszystkich materiałów i wynosi ok. 31% at.

Badania termogravimetryczne prowadzone na etapie przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w 500°C wskazują na znaczne różnice zachowania poszczególnych materiałów (rysunek 75.). Na podstawie wcześniej przedstawionych informacji przyjęto, że rozkład amoniaku,

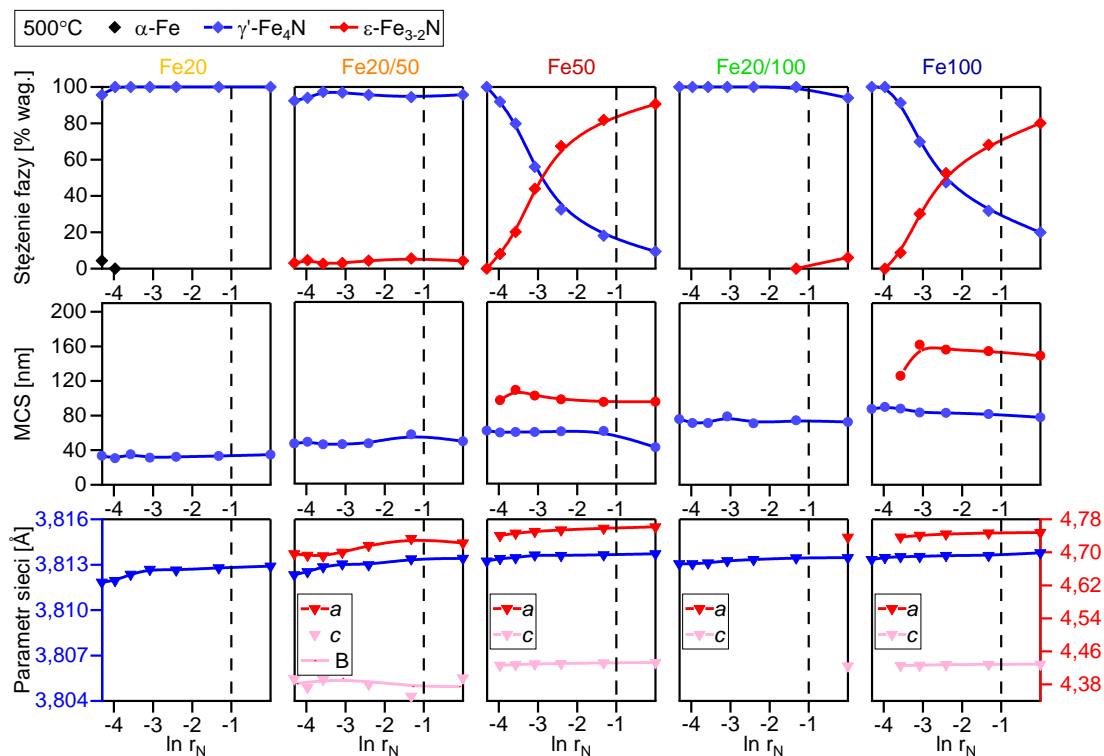
rekombinacja azotu do formy cząsteczkowej i jego desorpcja z powierzchni grają w tak wysokiej temperaturze procesu ważną rolę. Znacznie mniejszy końcowy stopień zaazotowania w materiale Fe20 oraz mieszaninach Fe20/50 i Fe20/100 wynika zapewne ze znacznie niższego lokalnego potencjału azotowego oddziałującego na te materiały, niż wynikałoby to ze stężenia amoniaku w strumieniu doprowadzanym do reaktora. Tylko w materiałach Fe50 i Fe100, dla których rozwinięcie powierzchni, a zatem także intensywność procesu rekombinacja azotu do formy cząsteczkowej i jego desorpcja z powierzchni są znacznie niższe, stopień zaazotowania przekracza wartość odpowiadającą stechiometrii Fe₃N.



Rysunek 75. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianie $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie czerwone przerywane – stopień zaazotowania odpowiadający stechiometrii Fe₂N i Fe₃N, niebieska przerywana – Fe₄N, linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

Badania strukturalne procesów prowadzonych w 500°C (rysunek 76.) wskazują, że w materiałach Fe50 i Fe100 przemiana do fazy ϵ sięga ponad 80% wag. W mieszaninach zaobserwowano ślady fazy ϵ . W materiale Fe20 fazy ϵ nie obserwowano.

W całym zakresie analizowanego potencjału azotowego MCS fazy γ' dla wszystkich materiałów jest stabilna. W procesach prowadzonych z mieszaninami nie jest możliwe jednoznaczne określenie MCS fazy ϵ . W procesach z materiałami Fe50 i Fe100 tworzy się faza ϵ o MCS znacząco większej wartości MCS, niż dla fazy γ' .



Rysunek 76. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C

Parametry sieci wszystkich obserwowanych faz wzrastają dla każdego z materiałów. Wartości najwyższego obserwowanego stężenia azotu w fazie γ' (tabela 13.) są zbliżone dla wszystkich materiałów i odpowiadają istnieniu tej fazy w stanie zdefektowanym. Najniższe obserwowane parametry sieci fazy ϵ ($a_{\epsilon, \min, az}$) w materiałach Fe50 i Fe100 odpowiadają stechiometrii bardzo bliskiej Fe_3N . Wyznaczone wartości parametru sieci dla fazy ϵ w procesie z mieszaniną Fe20/50 pozwalają wytłumaczyć jej nietypowy przebieg. W procesie tym faza ϵ występuje w stanie zubożonym w azot, o stężeniu poniżej 25% wag., co dotychczas było obserwowane jedynie w procesie odazotowania. Potwierdza to możliwość zajścia przemiany do fazy ϵ , gdy w materiale nie została przekroczona krytyczna wartość stężenia azotu. Najprawdopodobniej w tym przypadku ma to związek z zajściem bezpośredniej przemiany $\alpha \rightarrow \epsilon$. Najwyższe obserwowane wartości parametrów sieci fazy ϵ ($a_{\epsilon, \max, az}$) odpowiadają dla mieszanin stechiometrii bliskiej Fe_3N , a dla materiałów Fe50 i Fe100 stechiometrii niewiele od niej wyższej. Z uwagi na wyniki pomiarów termogravimetrycznych wskazujące na niewielkie zaazotowanie tej fazy, powyższe parametry sieci wyjątkowo obliczono z użyciem współczynnika rozszerzalności cieplnej dla $Y_N = 0,33$.

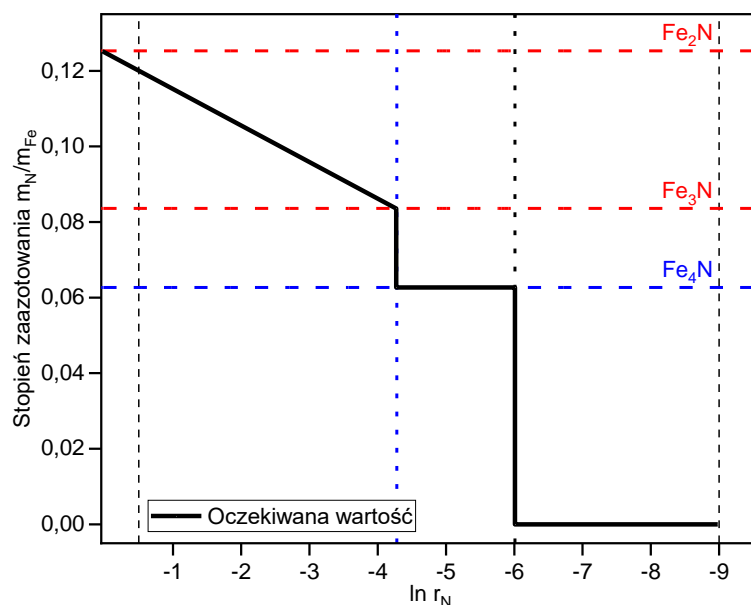
Tabela 13. Zestawienie najwyższych zmierzonych podczas azotowania w 500°C parametrów sieci fazy γ' , skrajnych wartości parametrów sieci fazy ϵ , obliczonych stężeń azotu i wyznaczonych stechiometrii otrzymanych faz

Materiał	Parametr sieci a [Å]	Stężenie azotu x_N [% at.]	Stechiometria fazy
Fe20	$a_{\gamma',max,az} = 3,8129$	19,44	Fe _{4,14} N
Fe20/50	$a_{\gamma',max,az} = 3,8134$	19,48	Fe _{4,14} N
Fe50	$a_{\gamma',max,az} = 3,8137$	19,50	Fe _{4,13} N
Fe20/100	$a_{\gamma',max,az} = 3,8135$	19,48	Fe _{4,13} N
Fe100	$a_{\gamma',max,az} = 3,8138$	19,50	Fe _{4,13} N
Fe20	-	-	-
Fe20/50	$a_{\epsilon,min,az} = 4,6917$	24,53	Fe _{3,80} N
Fe50	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7405$	26,87	Fe _{2,98} N
Fe20/100	-	-	-
Fe100	$a_{\epsilon,min,az} = 4,7369$	25,76	Fe _{3,02} N
Fe20	-	-	-
Fe20/50	$a_{\epsilon,max,az} = 4,7332$	24,53	Fe _{3,08} N
Fe50	$a_{\epsilon,max,az} = 4,7617$	26,87	Fe _{2,72} N
Fe20/100	$a_{\epsilon,max,az} = 4,7366$	24,82	Fe _{3,03} N
Fe100	$a_{\epsilon,max,az} = 4,7480$	25,76	Fe _{2,88} N

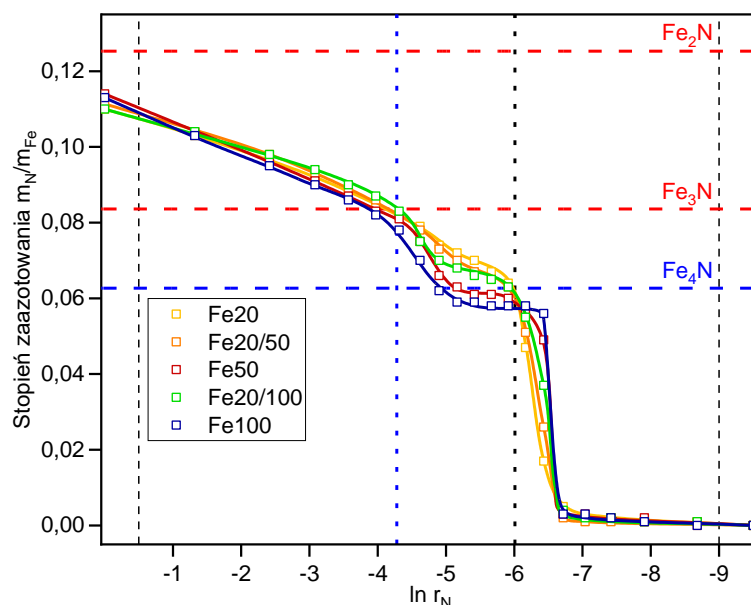
8.6.3. Odazotowanie materiałów o różnej średniej wielkości krystalitów

Teoretycznie przewidywany przebieg zmian stopnia zaazotowania podczas procesu odazotowania w temperaturze 400°C składa się z kilku etapów (rysunek 77.). W pierwszym z nich, wraz ze spadkiem potencjału azotowego zachodzi stopniowe obniżenie stężenia azotu w fazie ϵ . Następnie przy potencjale azotowym $\ln r_N = -4,3$ zachodzi skokowa przemiana fazowa $\epsilon \leftrightarrow \gamma'$, a przy $\ln r_N = -6,0$ przemiana $\gamma' \leftrightarrow \alpha$.

Procesy odazotowania w temperaturze 400°C (rysunek 78.) rozpoczynają się dla każdego materiału od stopnia zaazotowania fazy ϵ , bliskiego wartości 0,11. Do wartości $\ln r_N$ około -4,3 obserwowany jest jednostajny spadek m_N/m_{Fe} . Po zmniejszeniu się stopnia azotowania do wartości odpowiadającej stechiometrii Fe₃N, obserwowane jest przegięcie przebiegu krzywej stopnia zaazotowania. W zakresie potencjału azotowego od $\ln r_N = -4,3$ do $\ln r_N = -6,0$ zarejestrowano pewne różnice przebiegu omawianej krzywej, między poszczególnymi materiałami. Poniżej $\ln r_N = -6,0$ m_N/m_{Fe} spada, dążąc do zera. W atmosferze czystego wodoru, masa próbek odpowiada czystej formie metalicznej.

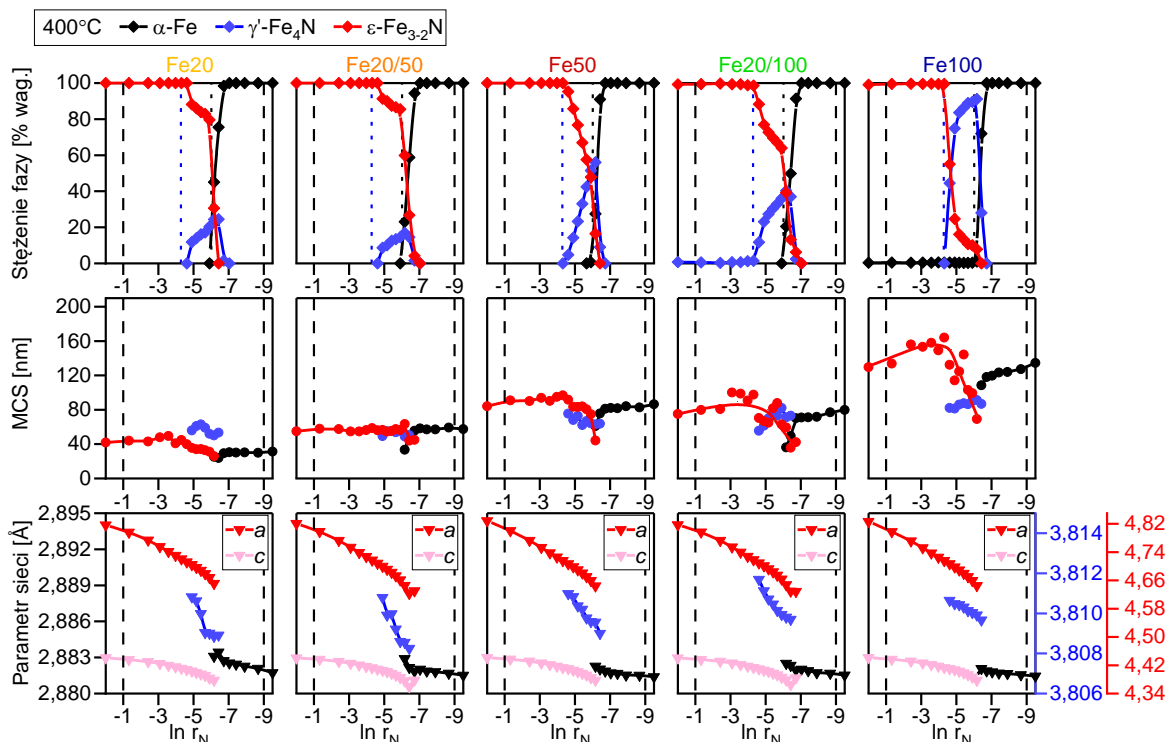


Rysunek 77. Oczekiwana zmiana stopnia zaazotowania podczas odazotowania w 400°C



Rysunek 78. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora podczas odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości $\ln r_N$ dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

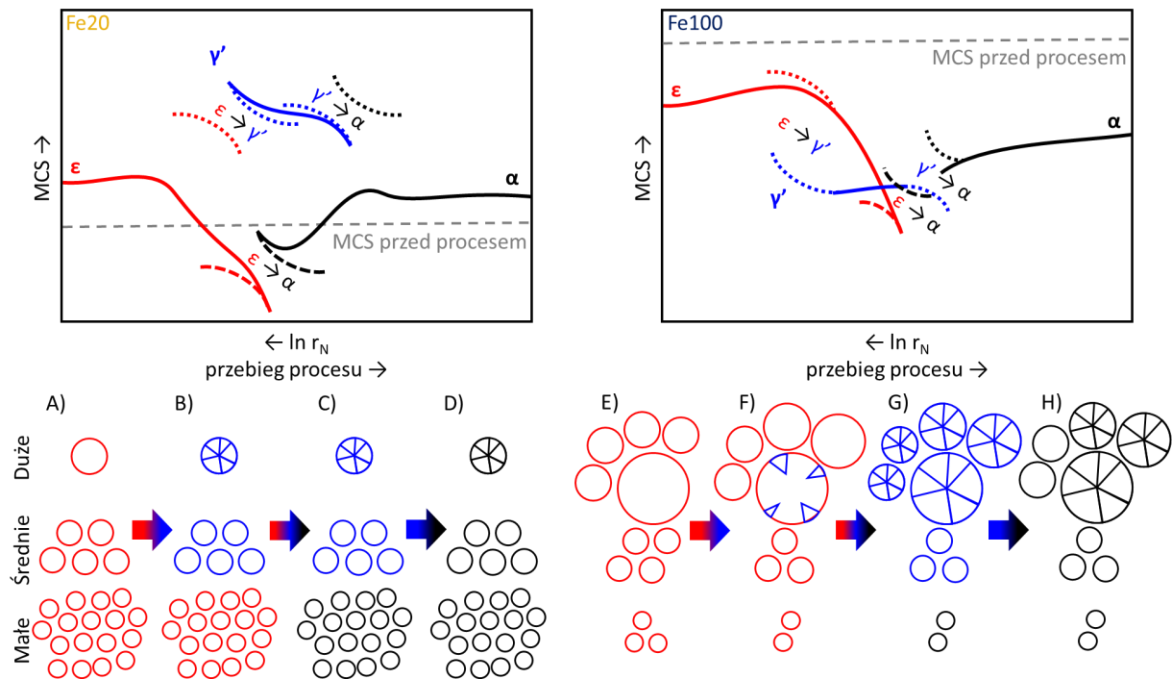
Wyniki analiz strukturalnych przedstawionych na rysunku 79. potwierdzają, że podczas odazotowania zmiany składu fazowego pojawiają się, gdy potencjał azotowy osiąga wartość $\ln r_N = -4,3$. W zakresie potencjału azotowego od $\ln r_N = -4,3$ do $\ln r_N = -6,0$ obserwowany jest wzrost, a następnie spadek stężenia fazy γ' . Maksymalne obserwowane stężenie tej fazy rośnie wraz ze wzrostem MCS materiału wejściowego, dla materiału Fe20 wynosi zaledwie 24% wag., a dla materiału Fe100 91% wag. W następnym etapie tworzy się faza α , a pozostałe fazy zanikają. W każdym z materiałów obserwowany był obszar, w którym trzy fazy: α , γ' i ϵ współistniały.



Rysunek 79. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C

Do etapu procesu odazotowania, w którym zaczyna tworzyć się faza γ' , MCS fazy ϵ jest relatywnie stabilna. Wraz z zanikaniem fazy ϵ w materiale jej MCS spada. W przypadku wszystkich materiałów, MCS tworzącej się fazy γ' nie podlega znacznym zmianom, a poza materiałem Fe20, jest niższe niż MCS fazy ϵ na początku procesu odazotowania. MCS fazy α w trakcie przemiany wyraźnie wzrasta, szczególnie w materiale Fe100, co związane jest ze spiekaniem krystalitów tej fazy.

W celu przedstawienia mechanizmu zmian struktury badanych materiałów podczas procesu odazotowania, na rysunku 80. przedstawiono schemat zmian wielkości krystalitów materiałów Fe20 oraz Fe100. Ze względu na zwiększenie objętości sieci w wyniku nasycania materiału azotem, MCS fazy ϵ , występującej w materiale Fe20 przy zasilaniu reaktora czystym amoniakiem, jest większa od MCS materiału przed procesem azotowania (szara linia na rysunku). W tym materiale, MCS fazy γ' , w całym obszarze jej istnienia, jest znacząco wyższa niż MCS fazy ϵ . Przyjęto, że przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$ zachodzi tylko we frakcji krystalitów o relatywnie dużych rozmiarach, przy czym istnieje możliwość powstania mniejszych krystalitów fazy γ' wewnątrz największych krystalitów fazy ϵ (panele B i C). Czerwoną linią kropkowaną zaznaczono hipotetyczny przebieg przemiany tej frakcji krystalitów. Wraz z postępem tej przemiany, dotyczy ona frakcji krystalitów fazy ϵ o coraz mniejszych rozmiarach. W wyniku tego, początkowa, wysoka wartość MCS fazy γ' zmniejsza się. Produkt tej przemiany zaznaczono na rysunku 80. niebieską linią kropkowaną.



Rysunek 80. Schemat zmian MCS w materiałach Fe20 i Fe100 podczas odazotowania w 400°C

W przypadku materiału Fe100 udowodniono (rysunek 66. w sekcji 8.6.1.), że podczas procesu azotowania, tworzenie fazy γ' prowadzi do podziału dużych cząstek na mniejsze krystality. Ponadto, podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ nie zachodzi pełna rekombinacja polikrystalicznych cząstek do krystalitów o bardzo dużych rozmiarach. Z tego powodu, na początku procesu odazotowania materiału Fe100, MCS fazy ϵ jest mniejsza od MCS materiału wyjściowego. MCS fazy γ' obserwowana podczas całego procesu odazotowania materiału Fe100 jest wyraźnie mniejsza od MCS fazy ϵ . Przemiana $\epsilon \rightarrow \gamma'$ rozpoczyna się od ponownego podziału dużych krystalitów fazy ϵ i powstania zarodków fazy γ' (F na rysunku) Obserwowane jest wyraźne zmniejszenie MCS fazy ϵ , charakterem podobne do obserwowanego dla materiału Fe20 (kropkowane linie na rysunku). Następnie zachodzi przemiana coraz mniejszych krystalitów z utworzeniem polikrystalicznych cząstek (G na rysunku 80.). Frakcja o najmniejszych krystalitach nie ulega przemianie fazowej aż do następnego etapu procesu.

Wcześniej zauważono, że faza γ' nie tworzy się z frakcji krystalitów o bardzo małych rozmiarach, co znajduje potwierdzenie w literaturze [170]. Przy niskiej zawartości azotu w materiale, trwałą w tej frakcji fazą pozostaje faza ϵ , a nie jak wynikałoby z klasycznych diagramów fazowych, faza γ' . Wyjaśnieniem takiego przebiegu procesu może być zjawisko spójności granic fazowych i istnienie dodatkowego naprężenia na granicy faz, opisanych wcześniej w sekcji 8.6.1. Faza γ' nie powstaje jednak również w postaci krystalitów o bardzo dużych rozmiarach, co ma związek z podziałem pojedynczych krystalitów fazy ϵ na większą liczbę krystalitów podczas wzrostu fazy γ' . Krystality fazy γ' , w związku z jej stabilnością, nie ulegają spiekaniu w pojedynczą domenę.

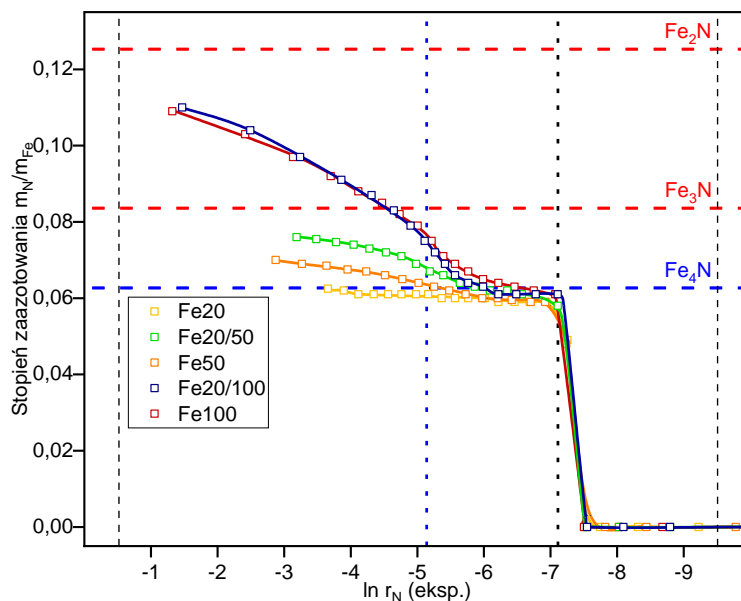
Analizując dalszy przebieg procesu odazotowania zauważyć należy, że na końcu obszaru trwałości fazy ϵ wartość MCS tej fazy jest bardzo niska. Mimo niskiego potencjału azotowego, frakcja małych krystalitów fazy ϵ pozostaje trwała. Równocześnie obserwowane jest tworzenie się fazy α o bardzo niskiej wartości MCS (szczególnie w materiale Fe20), istniejącej równolegle do relatywnie dużych krystalitów fazy γ' . Przyjęto, że w obu materiałach faza α powstaje w wyniku bezpośredniej przemiany najmniejszych krystalitów zubożonej w azot fazy ϵ (przerwane linie oraz panele C i G na rysunku). Te najmniejsze krystality stanowią ok. 70-80% wag. materiału Fe20 i jedynie niewielką frakcję materiału Fe100. Na etapie całkowitego zaniku fazy ϵ , w materiale obecne są zatem krystality fazy α , o małych rozmiarach, które powstały w wyniku przemiany $\epsilon \rightarrow \alpha$ oraz krystality fazy γ' , o rozmiarach z zakresu około 50-90 nm, które powstały w wyniku przemiany $\epsilon \rightarrow \gamma'$. Ostatnim etapem procesu odazotowania, zachodzącym w atmosferze o bardzo niskim potencjale azotowym, jest przemiana krystalitów fazy γ' do fazy α (kropkowane linie oraz panele D i H na rysunku). Podczas tego etapu, w materiałach Fe50 i Fe100 obserwowany jest wyraźny wzrost MCS, związany ze spiekaniem krystalitów w części polikrystalicznych cząstek.

Podczas odazotowania w 400°C dla każdego materiału obserwowany jest spadek parametrów sieci każdej z faz ϵ , γ' i α . Skrajne wartości tych parametrów zestawiono w tabeli 14. Minimalne wartości parametru a fazy ϵ dla każdego materiału wskazują na spadek wartości x_N do wartości pomiędzy 17,50% i 14,52% at. Oznacza to, że faza ϵ może istnieć w stanie mocno zubożonym w azot, przy stechiometriach niższych niż Fe₄N, jednak wciąż w zakresie przewidywanym w klasycznych diagramach fazowych (powyżej 13% at.) [100]. Na podstawie wartości parametru sieci fazy γ' obliczono, że na samym początku przemiany $\epsilon \rightarrow \gamma'$, stężenie azotu w tej fazie wynosi około 19,5% at. i jest równe wartości obserwowanej na końcu procesu azotowania. Pod koniec obszaru występowania fazy γ' , jej parametr sieci nieznacznie spada i jest zbliżony dla wszystkich badanych materiałów. Oznacza to, że faza γ' wykazuje zdefektowanie, które pogłębia się podczas procesu odazotowania. Najwyższe obserwowane wartości parametru sieci fazy α wskazują, że podczas odazotowania nie występuje tak wysokie nasycenie tej fazy azotem, jak podczas azotowania. Na końcu procesu odazotowania w każdym materiale obserwowana była faza α nie zawierająca azotu.

Tabela 14. Zestawienie najniższych zmierzonych podczas odazotowania w 400°C parametrów sieci fazy ϵ , skrajnych wartości parametrów sieci faz γ' i α , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

Materiał	Najwyższy zaobserwowany parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at]	Stechiometria fazy
Fe20	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6516$	17,50	Fe _{4,71} N
Fe20/50	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6231$	14,52	Fe _{5,89} N
Fe50	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6446$	16,79	Fe _{4,96} N
Fe20/100	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6286$	15,11	Fe _{5,62} N
Fe100	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6455$	16,88	Fe _{4,92} N
Fe20	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8108$	19,50	Fe _{4,13} N
Fe20/50	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8108$	19,50	Fe _{4,13} N
Fe50	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8110$	19,51	Fe _{4,13} N
Fe20/100	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8117$	19,56	Fe _{4,11} N
Fe100	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8106$	19,48	Fe _{4,13} N
Fe20	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8089$	19,37	Fe _{4,16} N
Fe20/50	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8083$	19,33	Fe _{4,17} N
Fe50	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8090$	19,37	Fe _{4,16} N
Fe20/100	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8097$	19,42	Fe _{4,15} N
Fe100	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8097$	19,42	Fe _{4,15} N
Fe20	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8835$	0,26	FeN _{0,0026}
Fe20/50	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8829$	0,18	FeN _{0,0018}
Fe50	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8823$	0,11	FeN _{0,0011}
Fe20/100	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8825$	0,13	FeN _{0,0013}
Fe100	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8821$	0,08	FeN _{0,0008}

Analiza termogravimetryczna procesu odazotowania, prowadzonego w temperaturze 500°C, rozpoczynała się dla każdego z materiałów od innej wartości m_N/m_{Fe} . Wynikało to z faktu, że podczas procesu azotowania nie uzyskano pełnego zaazotowania materiałów (rysunek 81.). W przypadku materiału Fe20 i mieszanin, obserwowany jest jednostajny spadek wartości stopnia zaazotowania, aż do osiągnięcia wartości odpowiadającej stechiometrii Fe₄N. Natomiast w przypadku materiałów Fe100 i Fe50, po osiągnięciu stopnia zaazotowania odpowiadającego stechiometrii Fe₃N, obserwowane jest przegięcie krzywej. W następnym etapie następuje znaczny spadek m_N/m_{Fe} do wartości bliskich zera. Spadek ten przypisywany jest przemianie $\gamma' \rightarrow \alpha$. Badania termogravimetryczne potwierdzają, że na końcu procesu odazotowania masa materiału wraca do wartości z początku procesu azotowania, a produktem jest metaliczne żelazo.



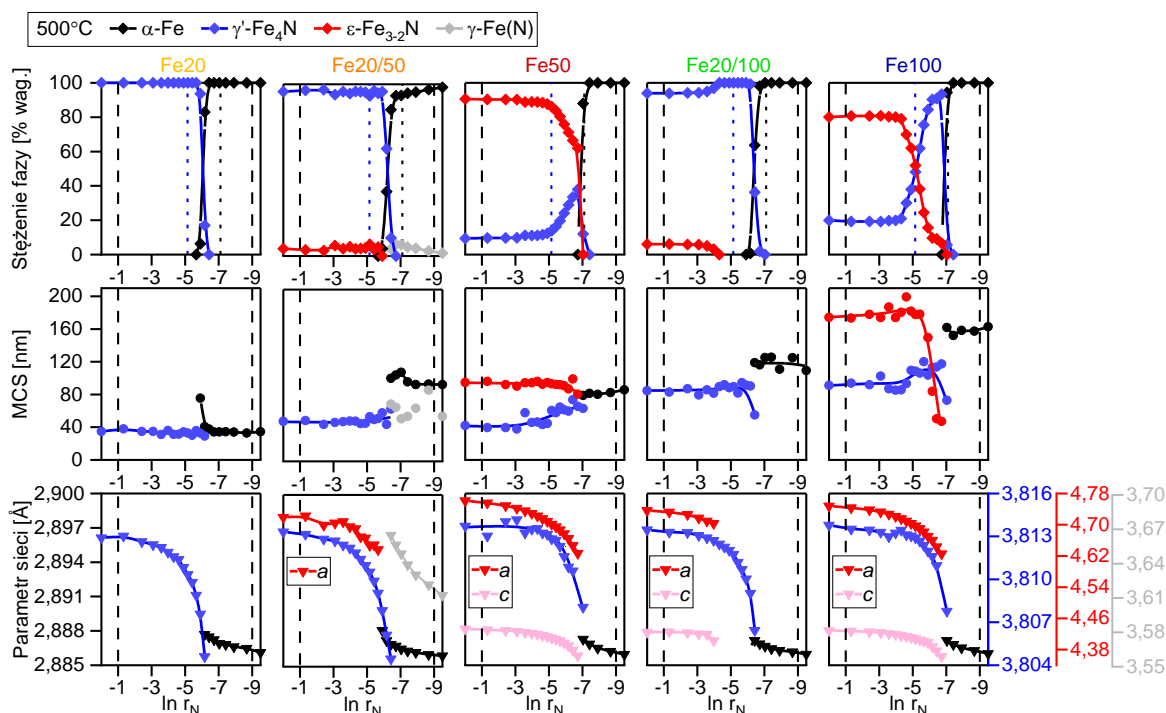
Rysunek 81. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora podczas odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych

Zestawienie wyników analiz strukturalnych procesu odazotowania w 500°C przedstawiono na rysunku 82. W procesach prowadzonych z materiałami Fe100 i Fe50, spadek stężenia fazy ϵ rozpoczyna się przy nieco wyższych wartościach potencjału azotowego, niż spodziewane na podstawie klasycznych diagramów fazowych. Maksimum stężenia fazy γ' dla materiału Fe100 osiąga 93% wag., natomiast dla materiału Fe50 zaledwie 38% wag. Całkowity zanik fazy γ' ma miejsce przy $\ln r_N$ równym -7,2. Oznacza to, że dla tych materiałów zachodzą równocześnie przemiany $\gamma' \rightarrow \alpha$ i $\epsilon \rightarrow \alpha$. Podczas odazotowania mieszanin zaobserwowano jedynie niewielkie ilości fazy ϵ . Dla materiału Fe20 faza ϵ nie była obserwowana, a przemiana $\gamma' \rightarrow \alpha$ rozpoczyna się przy $\ln r_N = -5,9$, wyraźnie wyższym niż wartość -7,0 podawana w klasycznych diagramach fazowych.

MCS fazy γ' w materiale Fe20 po procesie azotowania jest nieznacznie wyższa od wartości MCS materiału wyjściowego, co najprawdopodobniej wynika ze wzrostu objętości krystalitów związanego z obecnością atomów międzywęzłowych. W pozostałych materiałach MCS żadnej z faz występujących po zakończeniu etapu azotowania nie sięga wartości MCS materiału wyjściowego, co wynika z podziału części największych krystalitów danego materiału na mniejsze krystality składające się na polikrystaliczne cząstki.

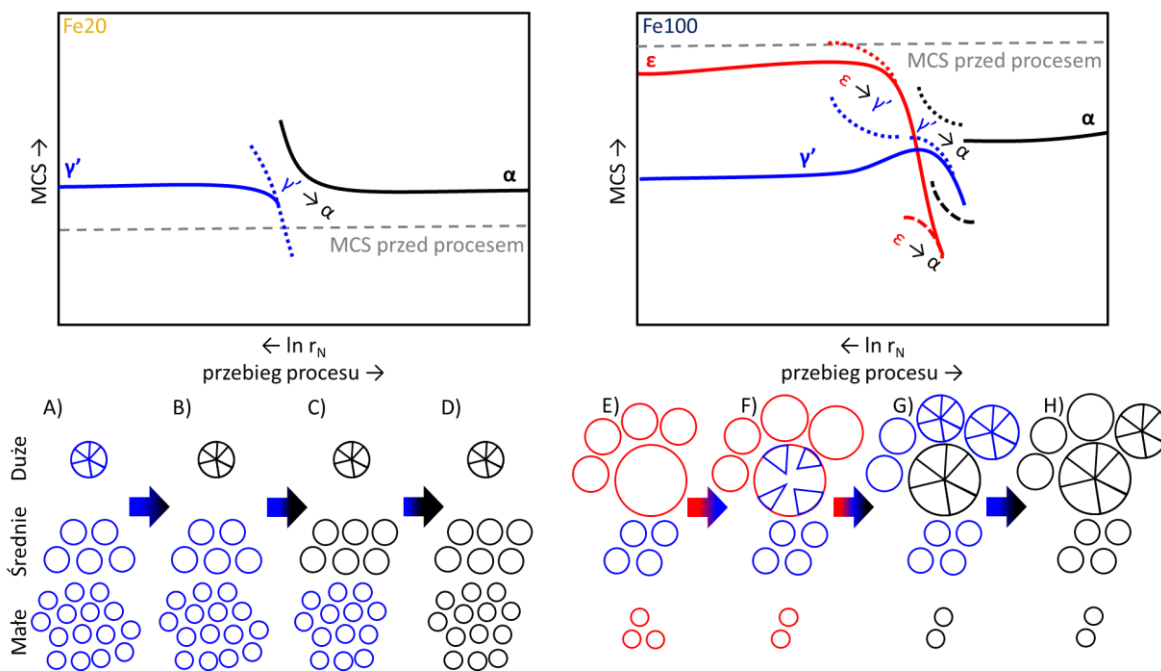
Podobnie jak dla przemiany zachodzącej w temperaturze 400°C przedstawiano schemat przemian frakcji krystalitów (rysunek 83.). W początkowym etapie odazotowania materiału Fe20, mimo zmniejszania potencjału azotowego nie obserwuje się zmian MCS fazy γ' . W obszarze przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \alpha$ w pierwszej kolejności do fazy α przemieniają się największe krystality fazy γ' , co objawia się relatywnie dużą wartością MCS produktu (fazy α). Wraz z przemianą coraz mniejszych krystalitów fazy γ' , MCS spada do wartości nieznacznie niższej niż MCS fazy γ' na początku procesu odazotowania (rysunek 83. A-D).

Obserwowana końcowa wartość MCS fazy α jest wyższa, w porównaniu do wartości obserwowanej dla materiału przed procesem azotowania, co najprawdopodobniej spowodowane jest częściowym spiekaniem materiału.



Rysunek 82. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C

W przypadku pozostałych materiałów, o wysokiej początkowej MCS, mechanizm przemian struktury krystalicznej jest podobny do tego obserwowanego dla procesów prowadzonych w 400°C. W obszarze, w którym zmniejszany jest potencjał azotowy, lecz jeszcze nie obserwuje się przemian fazowych, MCS fazy ϵ i fazy γ' nie zmieniają się. Na początku obszaru przemian fazowych, MCS fazy ϵ (substratu) nieznacznie spada, natomiast MCS fazy γ' (produktu) rośnie. Oznacza to, że przemiana rozpoczyna się od ponownego podziału największych krystalitów fazy ϵ i powstania zarodków fazy γ' (F na rysunku). Następnie zachodzi przemiana coraz mniejszych krystalitów z utworzeniem polikrystalicznych cząstek. Wraz z dalszym obniżaniem potencjału azotowego zachodzą równoczesne przemiany $\epsilon \rightarrow \alpha$ i $\gamma' \rightarrow \alpha$. Prowadzi to do powstania fazy α we frakcjach o najmniejszych i największych krystalitach w materiale, przy obecności fazy γ' w średnich krystalitach. W ostatnim etapie cały materiał przechodzi do fazy α , przy czym część największych cząstek składa się z wielu krystalitów tej fazy (H na rysunku). Zaobserwowano, że dla materiałów o większej wartości MCS na początku procesu azotowania, końcowa wartość MCS fazy α po procesie odazotowania jest obniżona w stosunku do wartości początkowej w większym stopniu. Wynika to z podziału największych krystalitów w trakcie procesu, a finalnie istnienia wielu krystalitów fazy α w największych cząstkach, których udział jest największy w materiałach o największej wartości MCS.



Rysunek 83. Schemat zmian MCS w materiałach Fe20 i Fe100 podczas odazotowania w 500°C

Parametr sieci fazy ϵ spadał wraz z postępem odazotowania i osiągał wartości odpowiadające stężeniu azotu znacznie niższemu, niż odpowiadające stechiometrii Fe_3N (tabela 15.). Stężenie azotu w fazie ϵ podczas odazotowania w 500°C w materiałach Fe50 i Fe100 sięga o ponad 2% at. niższych wartości niż w procesie prowadzonym w 400°C. Może mieć to związek z łatwiejszym usuwaniem azotu z sieci w wyższych temperaturach, ze względu na mniejsze ograniczenia dyfuzji. Wyjątkowy przebieg miał proces z mieszaniną Fe20/100, dla której faza ϵ przemieniła się do fazy γ' zanim została zubożona w takim stopniu, jak dla pozostałych materiałów. Maksymalne wartości parametru sieci fazy γ' są na podobnym poziomie jak w procesach prowadzonych w 400°C i wskazują na istnienie zdeformowanej fazy. W temperaturze 500°C obserwowane są jednak większe spadki parametrów sieci tej fazy, co wskazuje na szerszy zakres homogeniczności i możliwość występowania bardziej zdeformowanej fazy γ' . Obserwacja ta znajduje potwierdzenie w klasycznych diagramach fazowych [95]. Najniższe obserwowane wartości parametru sieci podczas odazotowania są niższe, niż podczas azotowania, co ma związek z koniecznością obniżenia stężenia azotu w tej fazie do pokonania bariery wynikającej z istnienia naprężenia przystosowującego. W skrajnym przypadku obserwowanym w mieszaninie Fe20/50, dla której zaobserwowano najniższą wartość parametru sieci fazy γ' , odazotowanie doprowadziło do powstania podobnej strukturalnie fazy $\gamma\text{-Fe(N)}$. Parametry sieci fazy α przy jej pierwszej obserwacji podczas odazotowania są znacznie niższe, niż najwyższe parametry sieci tej fazy podczas procesu azotowania. Wynika to z braku istnienia bariery powodującej przesycaenie tej fazy, a w efekcie przesunięcie warunków zachodzenia przemiany.

Tabela 15. Zestawienie najniższych zmierzonych podczas odazotowania w 500°C parametrów sieci fazy ϵ , skrajnych wartości parametrów sieci faz γ' i α , obliczonych stężeń azotu i stechiometrii otrzymanych faz krystalicznych

Materiał	Najwyższy zaobserwowany parametr sieci [Å]	Stężenie azotu x_N [% at]	Stechiometria fazy
Fe20	-	-	-
Fe20/50	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6397$	15,69	Fe _{5,37} N
Fe50	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6268$	14,31	Fe _{5,99} N
Fe20/100	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,7034$	21,92	Fe _{3,56} N
Fe100	$a_{\epsilon, \min, \text{odaz}} = 4,6255$	14,16	Fe _{6,05} N
Fe20	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8130$	19,45	Fe _{4,14} N
Fe20/50	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8134$	19,48	Fe _{4,14} N
Fe50	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8142$	19,53	Fe _{4,12} N
Fe20/100	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8135$	19,48	Fe _{4,13} N
Fe100	$a_{\gamma', \max, \text{odaz}} = 3,8138$	19,50	Fe _{4,13} N
Fe20	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8046$	18,88	Fe _{4,30} N
Fe20/50	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8045$	18,87	Fe _{4,30} N
Fe50	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8081$	19,12	Fe _{4,23} N
Fe20/100	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8064$	19,00	Fe _{4,26} N
Fe100	$a_{\gamma', \min, \text{odaz}} = 3,8078$	19,10	Fe _{4,24} N
Fe20	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8877$	0,25	FeN _{0,0025}
Fe20/50	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8881$	0,30	FeN _{0,0030}
Fe50	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8873$	0,20	FeN _{0,0020}
Fe20/100	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8872$	0,19	FeN _{0,0019}
Fe100	$a_{\alpha, \max, \text{odaz}} = 2,8872$	0,19	FeN _{0,0019}

8.6.4. Podsumowanie obserwacji dotyczących przemian fazowych w zależności od wielkości krystalitów

W powyższych rozdziałach omówiono wyniki eksperymentów prowadzonych na materiałach różniących się średnią i rozkładem wielkości krystalitów.

- 1) W zależności od wielkości i rozkładu wielkości krystalitów, przebieg procesów azotowania i odazotowania, przedstawiany w postaci histerezy, zmienia się.
- 2) Za pomocą mikroskopii i dyfrakcji elektronowej wykazano, że w materiałach o większych MCS występują znaczne zmiany MCS materiału w trakcie procesu, związane z podziałem i łączeniem krystalitów podczas przemian fazowych, czego przykładem,

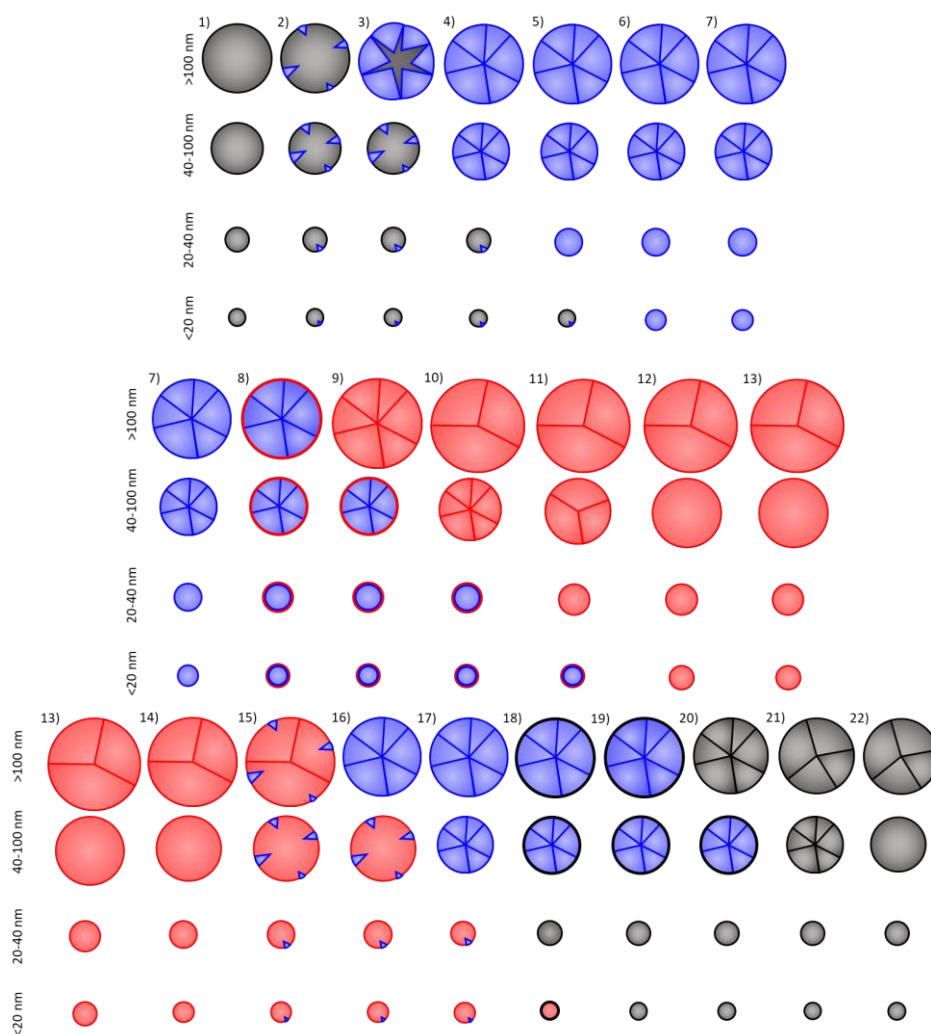
w wybranych procesach, była znaczna różnica pomiędzy MCS fazy α przed procesem azotowania i po procesie odazotowania.

- 3) W badaniach z użyciem metod elektronowych zaobserwowano, że ograniczenie dyfuzyjne w największych krystalitach w materiałach Fe50 i Fe100 może powodować występowanie gradientu stopnia zaazotowania w pojedynczych cząstkach, podobne do zaobserwowanego dla materiałów litych. Obserwacje te potwierdzone zostały w badaniach TG i XRPD, szczególnie w procesach prowadzonych w niższych temperaturach.
- 4) W żadnym procesie parametry sieci fazy γ' nie osiągnęły wartości odpowiadającej stechiometrii Fe_4N , co wskazuje na zdefektowanie tej fazy w badanych materiałach.
- 5) Zaobserwowano, że w materiałach o większej MCS i w materiałach zawierających mniej zanieczyszczeń, wpływ zjawiska rekombinacji i desorpcji cząsteczkowego azotu na maksymalny osiągany stopień zaazotowania zmniejsza się z temperaturą.
- 6) Wykazano, że możliwe jest otrzymanie drobnokrystalicznego materiału zawierającego znaczne stężenie fazy ϵ w temperaturze 500°C .
- 7) Wyniki eksperymentów pozwoliły uzasadnić koncepcję, że zjawiskiem wpływającym w największym stopniu na różnice w warunkach termodynamicznych, wymaganych do zajścia przemian fazowych w układzie Fe-N, jest istnienie spójnych granic fazowych pomiędzy fazami. Założono, że wpływ na wartość maksymalnego naprężenia przystosowującego powstającego na granicy fazowej mają zjawiska powierzchniowe i przypowierzchniowe w krystalicie. Wraz ze zmniejszeniem wymiarów krystalitu, zwiększa się wpływ tych zjawisk, a zatem również wartość naprężenia przystosowującego, jakie jest w stanie przenieść krystalit.

9. Podsumowanie

9.1. Mechanizm reakcji azotowania i odazotowania

Na podstawie danych eksperymentalnych przedstawionych w poprzednich sekcjach i ich analizie zaproponowano mechanizm przemian fazowych podczas azotowania i odazotowania materiałów o rozmiarach charakterystycznych krystalitów żelaza wchodzących w zakres pojęcia nanomateriał i przedstawiono go schematycznie na rysunku 84. Rozkład wielkości krystalitów występujących w badanych materiałach uproszczono do podziału na cztery frakcje, o umownych granicach przy 20, 40 i 100 nm. Granice krystalitów zaznaczono liniami o kolorach odpowiadających konwencji przyjętej w rozprawie (czarny - α , niebieski - γ' , czerwony - ϵ), grube linie obrazują nukleację faz α i ϵ , w postaci warstw złożonych z niewielkich zarodków na powierzchni, a nukleację fazy γ' zaznaczono stożkowymi wytrąceniami. Mechanizm podzielono na etapy, którym przypisano stan, w jakim znajdują się krystality poszczególnych frakcji.



Rysunek 84. Schemat mechanizmu procesu dla frakcji materiału o różnych wielkościach; kolorem **czarnym** oznaczono fazę α -Fe, **niebieskim** fazę γ' -Fe₄N, a **czerwonym** fazę ϵ -Fe₃₋₂N

Etap azotowania:

- 1) Faza α -Fe nasycana jest azotem.
- 2) Po przekroczeniu krytycznego nasycenia fazy α , następuje nukleacja fazy γ' -Fe₄N.
- 3) Zarodki fazy γ' rosną w postaci podłużnych soczewek jedynie w krystalitach o wymiarach >100 nm. Zjawisko to zachodzi po utracie spójności granic fazowych pomiędzy zarodkami a fazą pierwotną. Do zajścia wzrostu w tej frakcji nie jest konieczne zwiększanie potencjału azotowego. Tworzą się w ten sposób polikrystaliczne cząstki. Wzrost krystalitów w tej frakcji może być ograniczony przez szybkość dyfuzji azotu przez warstwy powierzchniowe, co w największych cząstkach może prowadzić do istnienia pozostałości fazy α w rdzeniu.
- 4) Zarodki fazy γ' wzrastają w krystalitach o wymiarach 40-100 nm. W tej frakcji krystalitów istnieje dodatkowe zjawisko umożliwiające istnienie większego naprężenia przystosowującego bez zerwania spójności granic fazowych.
- 5) Zarodki fazy γ' wzrastają w krystalitach o wymiarach 20-40 nm, w których zjawisko umożliwiające istnienie większego naprężenia przystosowującego, bez zerwania spójności granic fazowych, intensyfikuje się.
- 6) Zarodki fazy γ' wzrastają w krystalitach o wymiarach <20 nm, w których zjawisko umożliwiające istnienie większego naprężenia przystosowującego, bez zerwania spójności granic fazowych, ma największy wpływ.
- 7) Faza γ' jest stabilna w całym materiale.
- 8) Po przekroczeniu krytycznego potencjału azotowego, na powierzchni cząstek powstają niewielkie, spójne z siecią fazy γ' , zarodki fazy ϵ .
- 9) W polikrystalicznych cząstkach fazy γ' należących do frakcji >100 nm następuje wzrost i spiekanie fazy ϵ w postaci warstwy złożonej z krystalitów o regularnych wymiarach.
- 10) W cząstkach fazy γ' należących do frakcji 40-100 nm następuje wzrost i spiekanie fazy ϵ . Występuje również dalsze nasycanie i spiekanie krystalitów w większych cząstkach.
- 11) W cząstkach fazy γ' należących do frakcji 20-40 nm następuje wzrost zarodków fazy ϵ , a w większych cząstkach ma miejsce dalsze nasycanie i spiekanie krystalitów.
- 12) W cząstkach fazy γ' należących do frakcji <20 nm następuje wzrost fazy ϵ , a w cząstkach o większych wymiarach ma miejsce dalsze nasycanie i spiekanie krystalitów.
- 13) Faza ϵ jest stabilna w całym materiale.

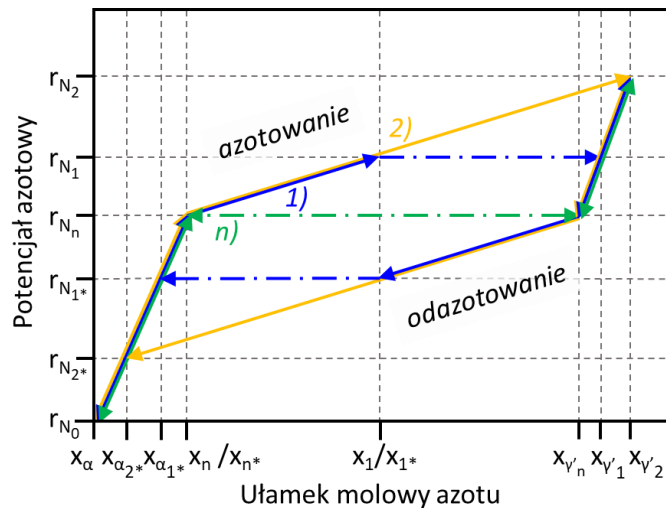
Etap odazotowania:

- 14) Faza ϵ jest odsycana.
- 15) Następuje nukleacja fazy γ' .
- 16) Wzrost zarodków fazy γ' następuje jedynie w cząstkach należących do frakcji >100 nm.
- 17) W cząstkach należących do frakcji 40-100 nm następuje wzrost zarodków fazy γ' .

- 18) Występuje jednoczesna nukleacja fazy α , w postaci warstwy złożonej z niewielkich zarodków, oraz przemiana krystalitów fazy ϵ należących do frakcji 20-40 nm do fazy α .
- 19) Następuje bezpośrednia przemiana krystalitów fazy ϵ należących do frakcji <20 nm do fazy α .
- 20) W cząstkach należących do frakcji >100 nm ma miejsce wzrost krystalitów fazy α .
- 21) Występuje jednoczesny wzrost krystalitów fazy α w cząstkach należących do frakcji 40-100 nm i spiekanie krystalitów fazy α w cząstkach należących do frakcji >100 nm.
- 22) Do zakończenia procesu ma miejsce dalsze spiekanie krystalitów fazy α w cząstkach należących do frakcji 40-100 nm i >100 nm.

9.2. Omówienie zaproponowanego modelu

Na podstawie schematu przedstawionego powyżej, omówiono mechanizm zachodzenia przemian fazowych zachodzących w analizowanych materiałach, oparty na istnieniu spójności pomiędzy krystalitem fazy pierwotnej, a tworzącym się zarodkiem nowej fazy. Zjawisko to powoduje istnienie dodatkowego czynnika w bilansie potencjału chemicznego, związanego z naprężeniem przystosowującym [187]. Założono, że w układzie nanokrystalicznym, o szerokim rozkładzie wielkości krystalitów, na przebieg procesu mogą mieć wpływ efekty powierzchniowe (lub przypowierzchniowe), zmieniające maksymalną wartość naprężenia, które może wystąpić na granicy faz. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy literatury przedmiotu przyjęto, że dodatkowy potencjał chemiczny, związany z energią Gibbsa przemiany, jest odwrotnie proporcjonalny do rozmiaru krystalitu. Koncepcję łączącą potencjał chemiczny wynikający z istnienia spójności granic fazowych z dodatkowym czynnikiem modyfikującym wartość powyższego potencjału, przedstawiono schematycznie na rysunku 85. Na schemacie ujęto zachowanie trzech teoretycznych zbiorów cząstek, charakteryzujących się nieskończenie wąskim rozkładem wielkości krystalitów, oznaczonych symbolicznie: *n* (zielone linie), *1* (niebieskie linie) oraz *2* (ciemnożółte linie). Frakcje te mogą odpowiadać różnym typom materiałów żelazowych, używanych w pracach badawczych. W szczególności, mogą być reprezentatywne dla wąskiej frakcji odpowiednio: materiałów badanych w pracach dotyczących litego żelaza, materiału Fe100 i materiału Fe20, prezentowanych w rozprawie. Należy zaznaczyć, że rzeczywiste badane materiały charakteryzują się złożonym rozkładem wielkości krystalitów i składają się z większej liczby frakcji. W związku z tym, wpływ omawianego zjawiska na procesy azotowania i odazotowania w tych materiałach jest bardziej złożony niż w przedstawionych, skrajnych przypadkach.



Rysunek 85. Zależności potencjału azotowego i stężenia azotu w układach monodispersyjnych o niespójnych granicach fazowych (n) oraz o spójnych granicach fazowych różniących się wielkością kryształitów ($1, 2$); na podstawie rysunku 2. [187]

W układzie przedstawionym **zieloną linią (n)**, reprezentującym lite żelazo, zjawisko spójności granic fazowych nie występuje. Układ taki jest podstawą klasycznego przedstawienia przemian fazowych w układzie Fe-N w diagramie Lehrera [95]. Podczas przemiany $\alpha \leftrightarrow \gamma'$, ze wzrostem potencjału azotowego od r_{N_0} do r_{N_n} , zachodzi wzrost stężenia azotu w fazie α , od x_{α} do x_n . Po osiągnięciu potencjału r_{N_n} , rozpoczyna się nukleacja fazy γ' , a wzrost jej zarodków w całej objętości materiału nie wymaga zwiększania potencjału azotowego (przerywana **zielona linia**). Po pewnym czasie, stężenie azotu w materiale osiąga wartość x_{V_n} , w której, w stanie quasi-równowagowym, występuje wyłącznie nienasycona faza γ' . Przedłużanie czasu ekspozycji materiału na atmosferę azotującą, o potencjale azotowym r_{N_n} , nie doprowadzi do zmiany stężenia azotu w objętości. Natomiast dalszy wzrost potencjału azotowego spowoduje nasycenie tej fazy azotem, aż do uzyskania pełnego nasycenia przy potencjale r_{N_2} .

Proces odazotowania takiego materiału rozpoczyna się od obniżenia potencjału azotowego do wartości r_{N_n} . Na tym etapie następuje nieznaczne obniżenie stężenia azotu w fazie γ' . Po osiągnięciu tej wartości potencjału azotowego rozpoczyna się nukleacja fazy α w kryształcie fazy γ' . Wzrost zarodków fazy α zachodzi bez obniżania potencjału azotowego, aż do osiągnięcia stężenia azotu $x_{n^*} = x_n$, przy którym to stężeniu w układzie występuje jedynie faza α nasycona azotem. Obniżanie potencjału azotowego poniżej wartości r_{N_n} doprowadzi do otrzymania czystej fazy α (x_{α}) przy potencjale azotowym r_{N_0} . W trakcie obu procesów, to jest azotowania i odazotowania, przy identycznych wartościach potencjału azotowego stan materiału n jest tożsamy.

W układzie oznaczonym symbolem **1** założono występowanie zjawiska spójności granic fazowych. Podobnie jak w przypadku **materiału n** , wzrost potencjału azotowego od r_{N_0} do r_{N_n} , powoduje wzrost nasycenia fazy α azotem, od x_{α} do x_n . Jednak w tym

przypadku, na tym etapie procesu nie zachodzi przemiana do fazy γ' w całej objętości materiału, a fazy α i γ' istnieją w stanie quasi-równowagi. Wzrost zarodków fazy γ' ograniczony jest przez naprężenie przystosowujące, które powoduje konieczność zastosowania wyższego potencjału azotowego, r_{N_1} , który może doprowadzić do przesylenia do stężenia x_1 . Spójność granic fazowych zostaje utracona dopiero przy potencjale r_{N_1} , a układ w całości przemienia się do fazy γ' bez zwiększania potencjału azotowego. Powstająca przy tym potencjale azotowym faza γ' osiągnie wyższy poziom nasycenia, $x_{\gamma'_1}$, w porównaniu do materiału n , gdy ten przemienił się w całości do fazy γ' . Dalszy wzrost potencjału azotowego doprowadzi do pełnego nasycenia fazy γ' azotem.

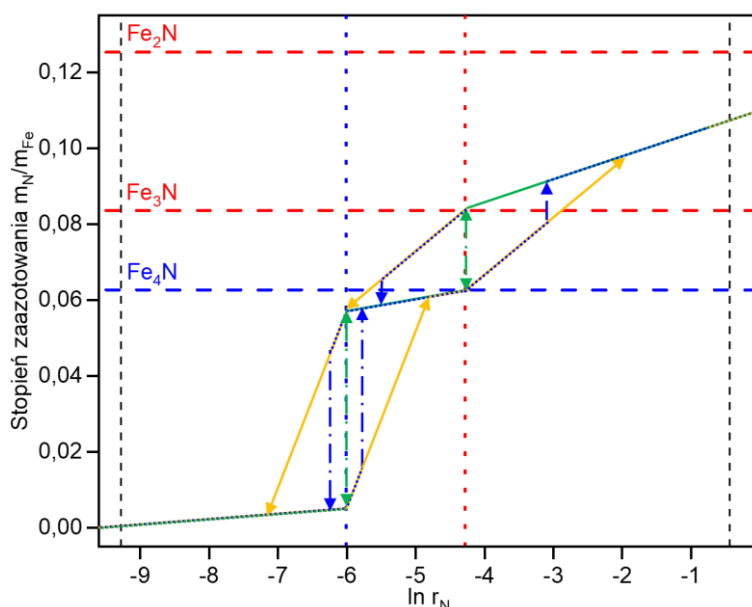
W procesie odazotowania materiału 1, obniżenie potencjału do wartości r_{N_1} nie jest wystarczające do rozpoczęcia nukleacji fazy α w kryształach fazy γ' . Dopiero obniżenie potencjału azotowego do wartości r_{N_n} powoduje obniżenie stężenia azotu w fazie γ' , które umożliwi nukleację fazy α . Do osiągnięcia potencjału $r_{N_{1*}}$ fazy α i γ' współistnieją w stanie quasi-równowagi. Nieograniczony wzrost zarodka fazy α możliwy jest dopiero po zmniejszeniu stężenia azotu do wartości x_{1*} , przy potencjale $r_{N_{1*}}$. Zarówno potencjał azotowy, $r_{N_{1*}}$, jak i stężenie azotu w materiale, x_{1*} , są niższe niż w analogicznym strukturalnie stanie w przypadku materiału n . Ponadto potencjał chemiczny, przy którym zachodzi nieograniczona przemiana fazy γ' w fazę α , jest niższy, niż na etapie azotowania materiału 1. Całkowita przemiana $\gamma' \rightarrow \alpha$ prowadzi do powstania bardziej ubogiej w azot fazy α , o stężeniu x_{α_1} . Dalsze odazotowanie przebiega po tej samej drodze, co w przypadku materiału n .

W przypadku materiału 2 założono, że rozmiar kryształitu jest zbyt mały, aby zarodek fazy γ' utracił spójność granicy fazowej z fazą α , zatem nieograniczony wzrost przy stałej wartości potencjału azotowego nie zachodzi. Układ 2 nie traci spójności sieci, nawet przy potencjale azotowym o wartości r_{N_2} , co prowadzi do istnienia jeszcze bardziej przesyconej fazy α . Dopiero przekroczenie wartości potencjału azotowego r_{N_2} może doprowadzić do powstania, znacznie bardziej nasyconej w stosunku do materiałów n i 1, czystej fazy γ' .

Podczas odazotowania materiału 2 stężenie azotu początkowo zmniejsza się identycznie jak w przypadku pozostałych materiałów. Zerwanie spójności granic fazowych w tym procesie nie występuje, aż do całkowitego zaniku fazy γ' , poniżej potencjału azotowego $r_{N_{2*}}$, w którym powstająca faza α jest uboższa w azot, niż miało to miejsce dla pozostałych materiałów.

Na podstawie powyższej koncepcji, opracowano teoretyczny przebieg przemian fazowych w układzie Fe-N, w pełnym zakresie potencjału azotowego, z uwzględnieniem wszystkich etapów azotowania i odazotowania, to jest przemian $\alpha \leftrightarrow \gamma' \leftrightarrow \epsilon$. Na rysunku 86. dokonano transpozycji układu współrzędnych rysunku 85. w taki sposób, aby odpowiadał on używanym w prezentacji wyników rozprawy. Na rysunku naniesiono

wartości odpowiadające stopniowi zaazotowania dla stechiometrii Fe_4N , Fe_3N i Fe_2N , oraz linie obrazujące potencjał, przy którym, według diagramu Lehrera [95], w temperaturze 400°C obserwowane są przemiany $\alpha \leftrightarrow \gamma'$ i $\gamma' \leftrightarrow \epsilon$.



Rysunek 86. Zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotowego w teoretycznych układach monodispersyjnych o niespójnych granicach fazowych (linia zielona) oraz o spójnych granicach fazowych różniących się wielkością kryształitów (linia niebieska i ciemnożółta)

W przypadku hipotetycznego materiału n , do wartości potencjału azotowego $\ln r_N = -6,0$ zachodzi wstępne nasycenie fazy α , a następnie, bez zmiany potencjału azotowego, przemiana fazowa $\alpha \leftrightarrow \gamma'$. Dalszy wzrost potencjału powoduje nasycenie się materiału do poziomu całkowicie nasyconej fazy γ' . Osiągnięcie wartości potencjału azotowego $\ln r_N = -4,3$ prowadzi do nukleacji fazy ϵ w kryształach fazy γ' i przemiany całej objętości materiału do fazy o stechiometrii Fe_3N , bez konieczności zwiększenia potencjału azotowego. Dalsze zwiększanie potencjału azotowego powoduje nasycenie fazy ϵ do osiągnięcia maksymalnego obserwowanego w badanych procesach stężenia azotu.

Odazotowanie materiału n prowadzi początkowo do osiągnięcia stężenia azotu, odpowiadającego stechiometrii Fe_3N , przy potencjale $\ln r_N = -4,3$, identycznym jak w procesie azotowania. Poniżej tego potencjału, następuje nukleacja fazy γ' i wzrost zarodków, w całej objętości kryształitów, bez zmiany potencjału azotowego. Dalsze obniżenie potencjału azotowego, do wartości $\ln r_N = -6,0$, powoduje obniżenie stężenia azotu w fazie γ' . Dopiero po przekroczeniu tej wartości potencjału, następuje nukleacja i wzrost zarodków fazy α w kryształach fazy γ' , aż do powstania czystej fazy α nasyconej azotem, co zachodzi bez obniżania potencjału azotowego.

W przypadku materiału 1 pierwszy etap azotowania, do osiągnięcia nasyconej fazy γ' , jak przedstawiono na rysunku 85., wymaga osiągnięcia nieznacznie wyższego potencjału azotowego niż w przypadku materiału n . Po osiągnięciu stężenia azotu odpowiadającego stechiometrii Fe_4N , wzrost potencjału azotowego prowadzi do nukleacji i wzrostu zarodków

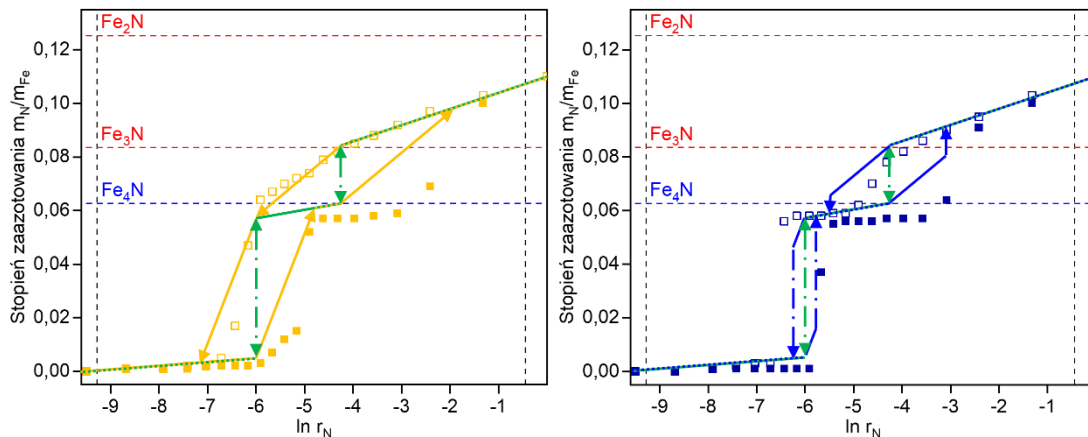
fazy ϵ , a quasi-równowaga pomiędzy współistniejącymi fazami γ' i ϵ determinowana jest przez wartość potencjału azotowego. Po przekroczeniu pewnej wartości potencjału azotowego, podobnie jak dla przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$, następuje zerwanie spójności granic fazowych i nieograniczony wzrost zarodków fazy ϵ . Na końcu tego etapu, gdy faza γ' całkowicie zanika, faza ϵ charakteryzuje się wyższym stężeniem azotu, niż miało to miejsce dla materiału n w analogicznym punkcie procesu. Dalszy wzrost potencjału azotowego prowadzi do nasycania fazy ϵ .

Odazotowanie materiału 1 rozpoczyna się identycznie jak dla materiału n . Dopiero poniżej potencjału azotowego $\ln r_N = -4,3$ zachodzi nukleacja fazy γ' , a wzrost zarodków ograniczony jest wartością potencjału azotowego. Po przekroczeniu przez zarodki fazy γ' wielkości krytycznej, następuje utrata spójności granic fazowych i nieograniczony wzrost tych zarodków w krystalitach fazy ϵ , aż do osiągnięcia stanu, w którym materiale występuje jedynie faza γ' . Stężenie azotu na tym etapie procesu jest niższe, niż miało to miejsce przy całkowitej przemianie do fazy γ' w materiale n . Do wywołania nukleacji fazy α , konieczne jest obniżenie potencjału azotowego nieznacznie poniżej wartości $\ln r_N = -6,0$, podobnie jak dla materiału n , jednak nieograniczony wzrost zarodków tej fazy następuje dopiero po dalszym obniżeniu potencjału azotowego. Po przemianie całości materiału do fazy α , wraz z obniżaniem potencjału azotowego, następuje jej odsycanie.

W przypadku materiału 2 nukleacja fazy γ' zachodzi przy takim samym potencjale, jak dla pozostałych materiałów, jednak nieograniczony wzrost powstających zarodków nie występuje. Zmiana stopnia zaazotowania na etapie przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ przebiega z wyraźnym nachyleniem krzywej, co związane jest z istnieniem quasi-równowagi pomiędzy fazami α i γ' . Po osiągnięciu stężenia azotu odpowiadającego stechiometrii Fe_4N , powyżej potencjału wystarczającego do nukleacji fazy ϵ następuje ograniczony termodynamicznie wzrost zarodków tej fazy. Zerwanie spójności sieci nie jest obserwowane, aż do osiągnięcia przez zarodki rozmiaru zbliżonego do wielkości całych krystalitów. Etap ten kończy się powstaniem czystej fazy ϵ o stężeniu azotu nieco wyższym, niż to miało miejsce na analogicznych etapach procesów w poprzednich materiałach. Powyżej potencjału odpowiadającego całkowitej przemianie zachodzi jedynie nasycanie fazy ϵ .

Proces odazotowania materiału 2 przebiega początkowo podobnie jak dla pozostałych materiałów. Różnica obserwowana jest dopiero pod koniec wzrostu zarodków fazy γ' w krystalitach fazy ϵ . Przedstawiony schemat dopuszcza możliwość jednoczesnego istnienia niecałkowicie przemienionych krystalitów fazy ϵ z zarodkami fazy γ' oraz rozpoczęcia przemiany do fazy α , co zachodzi przy potencjale azotowym ok. $\ln r_N = -6,0$. Zjawisko to odpowiada współistnieniu trzech faz w materiale, w pewnym zakresie potencjału azotowego. Po tym etapie następuje obszar quasi-równowagi pomiędzy fazami γ' i α , obniżenie stężenia azotu w całym materiale i przemiana do czystej fazy α .

Teoretyczne rozważanie przedstawione powyżej skonfrontowano z danymi eksperymentalnymi, otrzymanymi podczas badań termograwimetrycznych, prowadzonych w temperaturze 400°C, z materiałami Fe20 i Fe100 (rysunek 87.). Zmiany obserwowane eksperymentalnie są jakościowo zgodne z rozważaniami teoretycznymi przedstawionymi na rysunku 86. Szczególnie wyraźne jest występowanie większego poszerzenia, w domenie potencjału azotowego, histerez rejestrowanych dla materiałów o mniejszych MCS.



Rysunek 87. Porównanie danych eksperymentalnych dla materiałów Fe20 (ciemnożółte kwadraty na lewym rysunku) oraz Fe100 (niebieskie kwadraty na prawym rysunku) z teoretycznymi zależnościami stopnia zaazotowania od potencjału azotowego dla hipotetycznych materiałów n , 1 i 2

Różnice pomiędzy schematami, a danymi eksperymentalnymi mogą wynikać z wielu dodatkowych zjawisk występujących podczas prowadzonych procesów. Główną obserwowaną różnicą jest występowanie odchylenia wynikających z rozkładu wielkości kryształitów rzeczywistych materiałów. Przykładowo, istnienie frakcji materiału o relatywnie dużych kryształitach w materiale Fe20 powoduje obserwację przegięcia przebiegu stopnia zaazotowania pomiędzy $ln r_N = -6,0$, a $ln r_N = -5,0$ w procesie azotowania. Ze względu na monodispersyjność teoretycznego materiału 2, przegięcie to nie występuje w modelowej zależności.

Kolejnym ważnym zjawiskiem jest zmiana wielkości kryształitów w wyniku rozpadania się lub łączenia kryształitów fazy pierwotnej podczas przemian fazowych. Zjawisko to powoduje konieczność zmiany oczekiwanych wartości w trakcie procesu, co nie zostało uwzględnione na schematach.

Niepomijalny jest wpływ zjawiska Gibbsa-Thomsona, które powoduje zwiększenie potencjału azotowego poszczególnych przemian, co na rysunkach widoczne jest jako przesunięcie wartości eksperymentalnych w stronę wyższych wartości potencjału w stosunku do wartości na schemacie.

Istotny jest również wpływ ograniczeń dyfuzyjnych występujących w materiałach składających się z większych kryształitów. Pomimo znacznego zniwelowania ich wpływu poprzez wydłużenie czasu procesu, niektóre z punktów eksperymentalnych nie mogą być ściśle traktowane jako quasi-stacjonarne. Na rysunkach widoczne jest to na przykład

podczas odazotowania materiału Fe100, gdzie przemiana $\gamma' \rightarrow \alpha$ jest wyraźnie opóźniona w stosunku do przewidywanych wartości.

Wpływ znacznej szybkości rekombinacji i desorpcji azotu cząsteczkowego w podwyższonych temperaturach powoduje, że zastosowanie prezentowanego modelu wymaga wprowadzenia wielu poprawek dla procesów prowadzonych w temperaturze 500°C (i wyższych).

Ważnym aspektem jest również przebieg poszczególnych kroków w procesach. Na schematach zastosowano linie proste w celu łatwego rozróżnienia nasycania (lub odsycania), ograniczonego termodynamicznie wzrostu zarodków i nieograniczonego wzrostu zarodków. W rzeczywistości kształt linii zależy m. in. od rozkładu wielkości kryształitów, czy nieliniowych zależności nasycania faz od potencjału azotowego (np. w [46]).

Wnioski końcowe

Na podstawie wyników analiz prowadzonych w warunkach *in situ* wykazano, że przebieg procesów azotowania i odazotowania jest zależny od średniej wielkości kryształitów oraz od ich rozkładu wielkości. Potwierdzono i rozwinięto wnioski wyciągnięte wcześniej w literaturze przedmiotu dotyczące m. in.: istnienia histerezy w procesie zawierającym etapy azotowania i odazotowania nanokrystalicznego żelaza; przesunięcia, względem klasycznych diagramów fazowych, zakresu warunków środowiska, w którym zachodzą przemiany fazowe w tych procesach; wpływu temperatury na przebieg tych procesów. Zwrócono także uwagę na: możliwość otrzymania fazy α -żelaza o stopniu nasycenia azotem znacznie przekraczającym dotychczas obserwowany, występowanie zmian średniej wielkości kryształitów materiału podczas procesu, czy istotny wpływ dyfuzji azotu na przemiany fazowe w wybranych frakcjach wielkości kryształitów występujących w materiale.

W przedstawianej rozprawie zwrócono uwagę na istnienie zjawiska spójności granic fazowych pomiędzy fazami, których struktury wykazują niewielkie niedopasowanie. Taki warunek może być spełniony podczas przemian pomiędzy fazami α -Fe, γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N. Zjawisko to wykorzystano do wytłumaczenia różnic w przebiegu procesów azotowania i odazotowania zachodzących w materiałach grubokrystalicznych i nanokrystalicznych. Istnienie zjawiska spójności granic fazowych powoduje występowanie naprężenia przystosowującego, które związane jest ze zmianą energii Gibbsa układu, a zatem również z warunkami zachodzenia przemiany fazowej. Spójna granica fazowa może zostać zerwana, kiedy materiał nie jest w stanie przenieść naprężenia powstającego w wyniku wzrostu zarodka powstającej fazy, co powoduje zmniejszenie różnicy potencjału azotowego, wymaganej do dalszego zajścia przemiany, i nieograniczony wzrost zarodka. Istnieje jednak pewna krytyczna wielkość kryształitu, poniżej której zerwanie spójności granic fazowych nie jest możliwe, a w układzie takim spodziewane jest wystąpienie szczególnie nietypowych przebiegów przemian fazowych.

W rozprawie zwrócono uwagę na potrzebę dalszego rozwoju stanu wiedzy w tematyce. W szczególności oczekiwane jest połączenie koncepcji istniejących, uwzględniających wpływy zjawiska spójnej granicy fazowej, i wcześniej prezentowanych, takich jak zjawisko Gibbsa-Thomsona, czy różne modele reakcji azotowania żelaza, w numerycznie koherentnym opracowaniu, pozwalającym na projektowanie procesu azotowania i odazotowania w zależności od rodzaju stosowanego materiału o strukturze drobnokrystalicznej.

Załączniki

10. Algorytmy skryptów do analizy danych dyfrakcyjnych

- 1) Dopasowanie profilu i przyporządkowanie faz krystalicznych:
 - a) Automatyczna analiza wszystkich dyfraktogramów z serii pomiarowej:
 - (1) Sprawdzenie parametrów pomiaru;
 - (2) Wyznaczenie tła:
 - (a) automatyczne, na podstawie algorytmu Sonnevelda i Vissera [284];
 - (b) 'Granularity'=20, 'Bending factor'=0, 'Use smooth input data' (nazwy parametrów pochodzą z plików pomocy programu HS+ [266]);
 - (3) Szukanie refleksów:
 - (a) metoda minimów drugiej pochodnej;
 - (b) 'Minimum significance'=3,10, 'Minimum tip width'=0,15, 'Maximum tip width'=1,50;
 - (4) Dopasowanie profilu:
 - (a) Automatyczne, dopasowywane są kolejno: tło, pozycja refleksów, wysokość refleksów, FWHM i kształt,
 - (b) Kształt refleksów opisywany jest funkcją pseudo-Voigt, a szerokość podstawy refleksu wynosi 20 szerokości połówek w zależności od badanego materiału;
 - (c) Na tym etapie każdy z refleksów poddawany jest procedurze LPA, dzięki której możliwe jest wyliczenie wielkości krystalitów i mikronaprężeń;
 - (5) Szukanie i zaakceptowanie kart z obrazami dyfrakcyjnymi z bazy danych:
 - (a) Oparte na automatycznej procedurze programu HS+;
 - (b) W etapie tym wykorzystano zmodyfikowane karty z bazy ICDD PDF4+ o numerach:
 - (i) α -Fe – 04-007-9753 [268];
 - (ii) γ' -Fe₄N – 00-064-0134 [269];
 - (iii) ϵ -Fe₃₋₂N – 01-073-2101 [270] oraz 04-007-2256 [270] (dwie karty dla faz o stechiometrii zbliżonej bardziej do odpowiednio Fe₃N i Fe₂N);
 - (iv) Si (wzorzec) – 00-027-1402 [271];

Przy czym każda z wykorzystanych kart została zmodyfikowana poprzez dopasowanie parametrów sieci do każdej z temperatur i zawartości azotu (w przypadku fazy ϵ) wykorzystywanych w procesach i symulację nowej karty o innych pozycjach refleksów w celu ułatwienia automatyzacji analiz; cały zbiór składał się z 37 kart;

 - (6) Wybranie najlepiej pasujących kandydatów na podstawie skryptu pozwalającego na przyporządkowanie nie więcej niż jednej karty dla danej fazy;

- (7) Dostosowanie kolorów przyporządkowanych dla kart do systemu kolorystycznego rozprawy i usunięcie refleksów pochodzących od składowej $K\alpha_2$ promieniowania z listy refleksów w celu polepszenia czytelności;
- b) Manualna kontrola każdego kolejnego dyfraktogramu i ewentualne poprawienie błędów polegających zazwyczaj na:
- i) Nieuwzględnieniu jednej z występujących faz z powodu większego szumu występującego w miejscu występowania refleksów o największej intensywności;
 - ii) Braku uwzględnienia jednego refleksów lub potraktowanie przez program nakładających się refleksów jako jeden;
 - iii) Błędnym dopasowaniu refleksów do fazy powodującym błędy w analizie metodą Williamsona-Halla (W-H);
- 2) Eksport danych z pierwszego etapu analizy do formatu .xlsx:
- a) Pozycje i intensywności wybranych refleksów każdej z faz;
 - b) Warunków procesu (natężenia przepływu gazów, temperatury, użytej anody, parametrów standardu, typu wykresów W-H);
 - c) IB każdej z faz z poprawkami metodą Stokesa (dopasowaną do funkcji pseudo-Voigt) i LPA (opisane wyżej);
 - d) Wielkości krystalitów każdej z faz (metody opisane niżej):
 - i) Z analizy metodą Scherrera z poprawką metodą Stokesa dla sferycznych i sześciennych krystalitów;
 - ii) Z analizy metodą Scherrera z poprawką metodą LPA dla sferycznych i sześciennych krystalitów bez i z uwzględnieniem mikronaprężeń (dla fazy ϵ również względem płaszczyzn 00L i HK0, jako wysokość i średnica podstawy krystalitu o kształcie cylindra);
 - iii) Z analizy metodą Williamsona-Halla z użyciem IB, z poprawkami metodami LPA, dla kształtu sferycznego, bez i z uwzględnieniem mikronaprężeń (dla fazy ϵ również względem rozmiarów prostopadłych do płaszczyzn 00L i HK0);
 - e) Wykresy Williamsona-Halla i numery refleksów przypisanych do każdej z faz;
- 3) Wykonanie analizy wykorzystującej udokładnienie struktury metodą Rietvelda:
- a) Wgranie parametrów strukturalnych faz wybranych w kroku 1);
 - b) Zaimplementowanie parametrów domyślnych analizy strukturalnej i anomalnych czynników dyspersji promieniowania dla lampy z anodą kobaltową;
 - c) Ustalenie parametrów sieci dla fazy krzemu z uwzględnieniem liniowej rozszerzalności cieplnej, która w przypadku układu regularnego jest równa zmianie parametru, definiowanej jako:

$$e(T) = (L(T) - L_0)/L_0$$

gdzie L_0 to zmierzona wartość w temperaturze odniesienia, a $L(T)$ to wartość zmierzona w innej znanej temperaturze. Na podstawie badań empirycznych

został opracowany wzór na rozszerzalność cieplną w zakresie temperatur od 293 K do 1000 K, który zaimplementowano w skrypcie [285]:

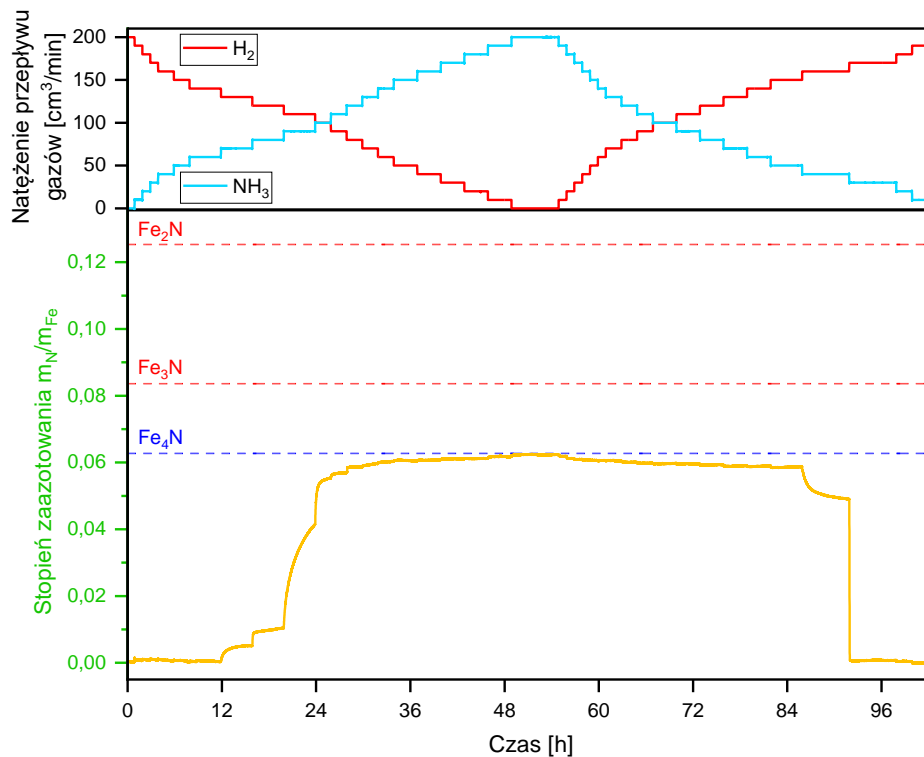
$$e(T) = -426,68 - 0,090926 \cdot T + 0,0065359 \cdot T^2 - \\ - 4,7219 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1,3822 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 [10^{-6}K^{-1}]$$

gdzie temperatura wyrażona jest w K;

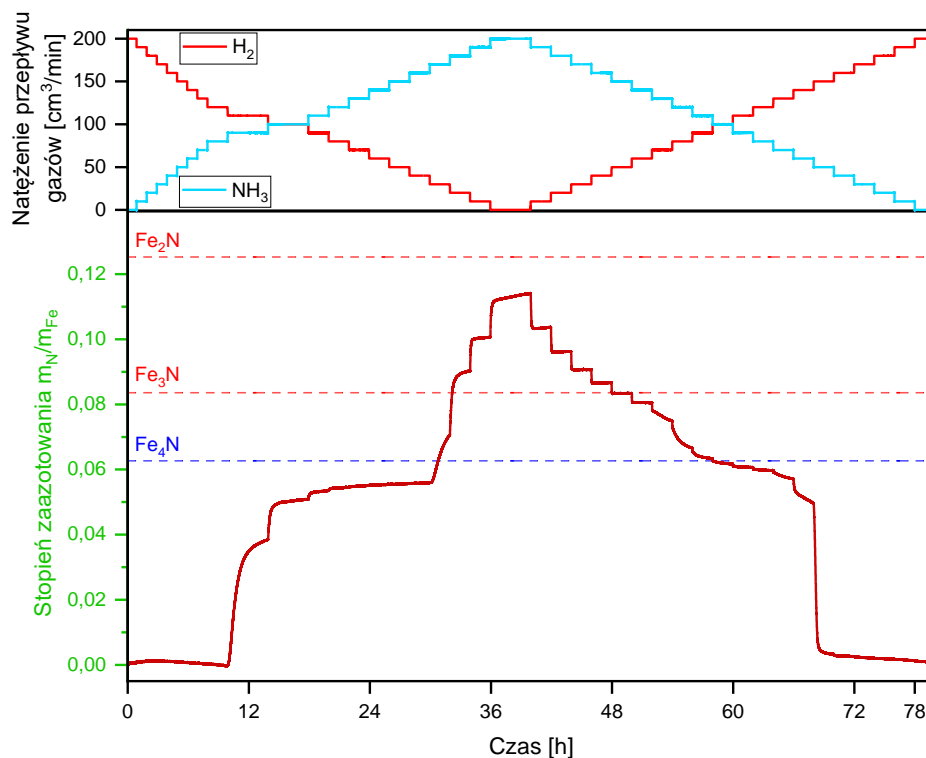
- d) Ustalenie analizy w taki sposób, aby na podstawie poszerzenia refleksów analizowane były tylko wartości MCS („Size only”);
- e) Wykonanie dwukrotnego półautomatycznego udokładnienia struktury fazy krzemu, w których parametrami dopasowywanymi są kolejno:
 - i) Czynniki skali;
 - ii) Przesunięcie względem osi goniometru;
 - iii) Czynniki W poszerzenia (z FWHM);
 - iv) Czynniki U i V poszerzenia (z FWHM);
 - v) Dwa parametry kształtu refleksu bez uwzględnienia asymetrii;
- f) Wykonanie półautomatycznego udokładnienia z uwzględnieniem czynników skali wszystkich faz:
 - i) Tło liniowe („Flat background”);
 - ii) Tło wielomianowe z czterema parametrami („More background”);
 - iii) Wykonanie półautomatycznego udokładnienia z uwzględnieniem wszystkich przyporządkowanych faz za wyjątkiem krzemu, przy czym parametrami dopasowywanymi są kolejno:
 - iv) Czynniki skali;
 - v) Parametry sieci;
 - vi) Tło liniowe („Flat background”);
 - vii) Tło wielomianowe z czterema parametrami („More background”);
 - viii) Tło homograficzne (1/x);
- g) Wykonanie automatycznego udokładnienia dla wszystkich przyporządkowanych faz, przy czym parametrami dopasowywanymi są kolejno:
 - i) Czynniki skali;
 - ii) Tło liniowe;
 - iii) Tło wielomianowe z czterema parametrami;
 - iv) Czynniki W poszerzenia (z FWHM);
 - v) Czynniki U i V poszerzenia (z FWHM);
 - vi) Dwa parametry kształtu refleksu bez uwzględnienia asymetrii;
- h) Wykonanie półautomatycznego udokładnienia dla wszystkich przyporządkowanych faz analogicznie do podpunktu g);
- i) Ustalenie analizy w taki sposób, aby na podstawie poszerzenia refleksów analizowane były wartości MCS i mikronaprężeń („Size and strain” lub „Size only” w zależności od wybranego sposobu);
- j) Wykonanie automatycznego udokładnienia dla wszystkich przyporządkowanych faz analogicznie do podpunktu j);
- k) Wykonanie półautomatycznego udokładnienia dla wszystkich przyporządkowanych faz analogicznie do podpunktu g);

- l) Dostosowanie kolorów przyporządkowanych dla kart do systemu kolorystycznego rozprawy i usunięcie refleksów pochodzących od składowej $K\alpha_2$ promieniowania z listy refleksów w celu polepszenia czytelności;
- m) Manualna kontrola każdego kolejnego udokładnienia i ewentualne poprawienie błędów polegających zazwyczaj na:
 - i) Błędnym udokładnieniu struktur pojedynczych faz o niewielkich zawartościach na danym etapie procesu;
 - ii) Usunięciu z analizy faz, które można było uznać za nadmiarowe w związku ze znikomą zawartością;
- 4) Eksport danych z drugiego etapu analizy do pliku z punktu 2):
 - a) Zawartości każdej z faz z i bez uwzględnienia fazy wzorca;
 - b) Przesunięcie wobec osi goniometru;
 - c) Parametry sieci każdej z faz;
 - d) Wartości MCS i mikronaprężeń dla każdej z faz obliczone na podstawie poszerzenia wyrażonego jako FWHM;
 - e) Zestawienie wszystkich powyższych z formatowaniem jednorodnym dla wszystkich eksperymentów w celu ułatwienia prezentacji danych;
- 5) Dodatkowe skrypty/procedury:
 - a) Skrypty do analizy z wykorzystaniem udokładnienia struktury metodą Rietvelda z intencjonalnym pominięciem wpływu przesunięcia powierzchni próbki względem osi goniometru i do analizy materiałów bez wzorca wewnętrznego;
 - b) Zmiana analizowanego dyfraktogramu („Anchor scan”) na następny lub poprzedni w serii;
 - c) Półautomatyczny eksport dyfraktogramów z całego eksperymentu do jednego pliku w formacie .csv lub .xlsx z możliwością odcięcia tła w trakcie eksportu;
 - d) Przedstawienie wszystkich kolejnych dyfraktogramów w jednym kolorze w formie animacji;
 - e) Półautomatyczne poprawki typowych błędów podczas analiz.

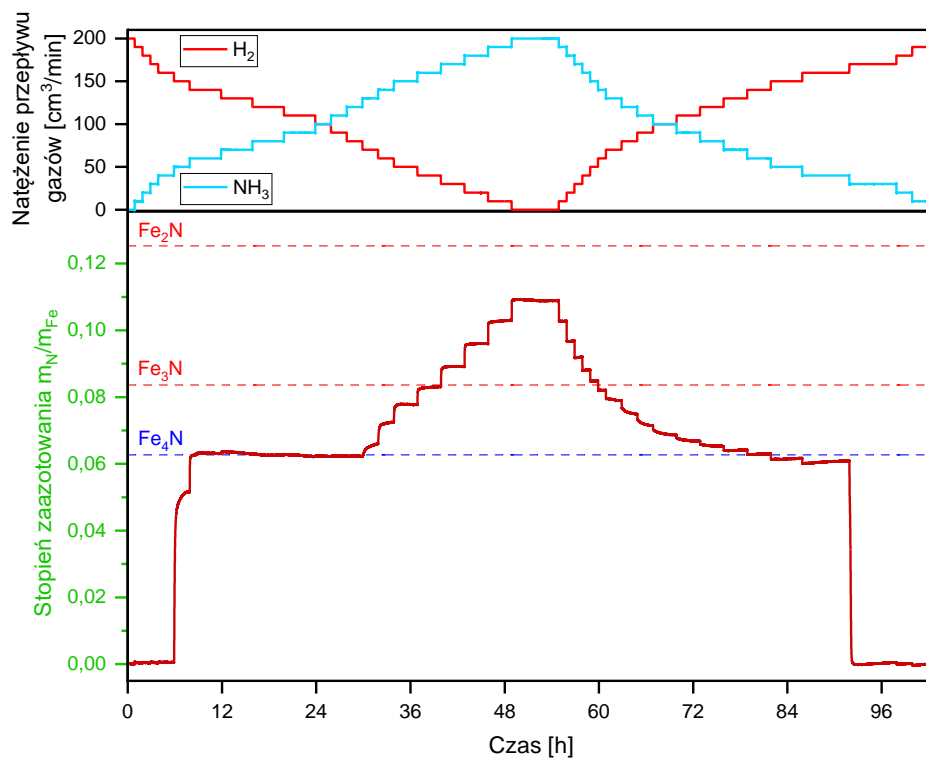
11. Dane eksperymentalne podchodzące z analizy termograwimetrycznej procesów azotowania i odazotowania w atmosferach od zmiennym potencjale azotowym



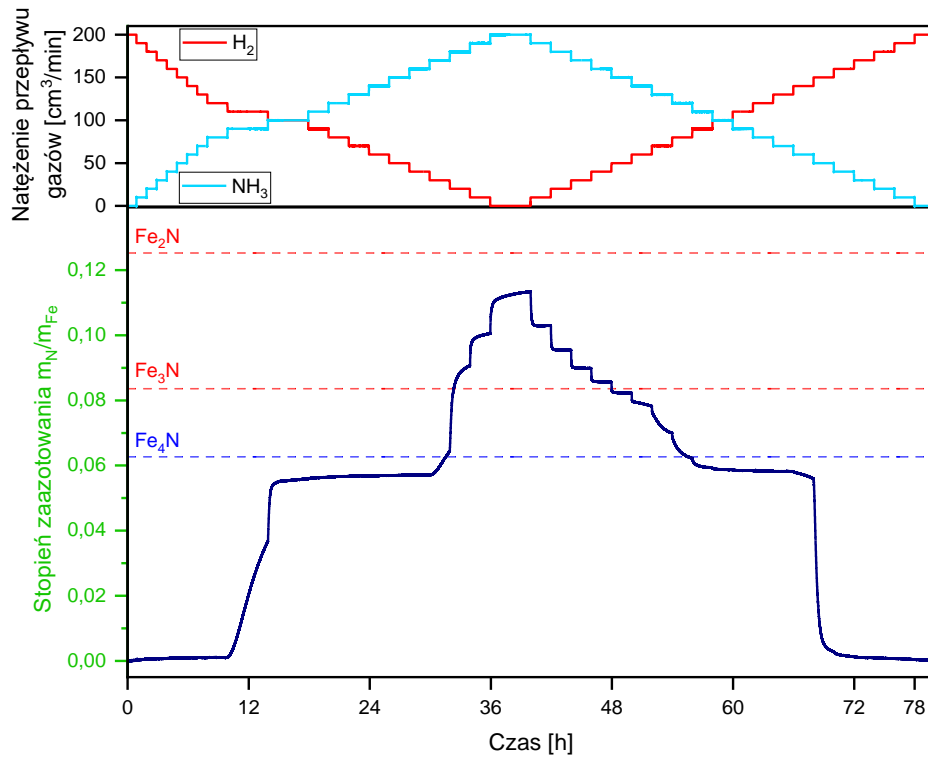
Rysunek 88. Process azotowania i odazotowania materiału Fe₂O w 500°C badany za pomocą termogravimetru; linia błękitna – stężenie amoniaku, linia czerwona – stężenie wodoru; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe₂O



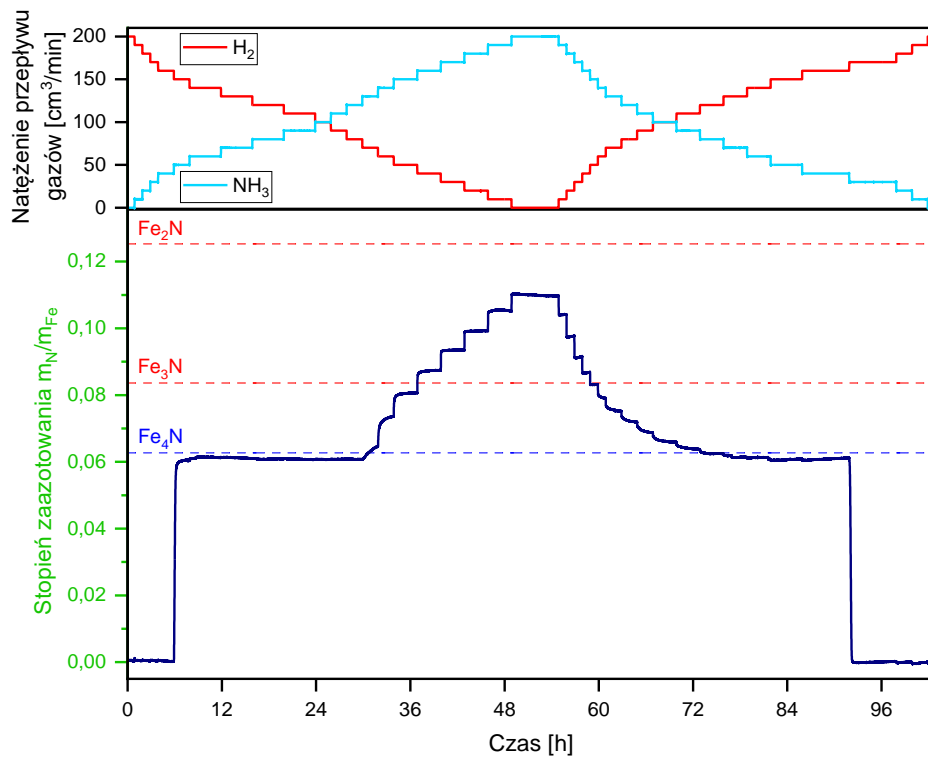
Rysunek 89. Process azotowania i odazotowania materiału Fe50 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia bordowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe50



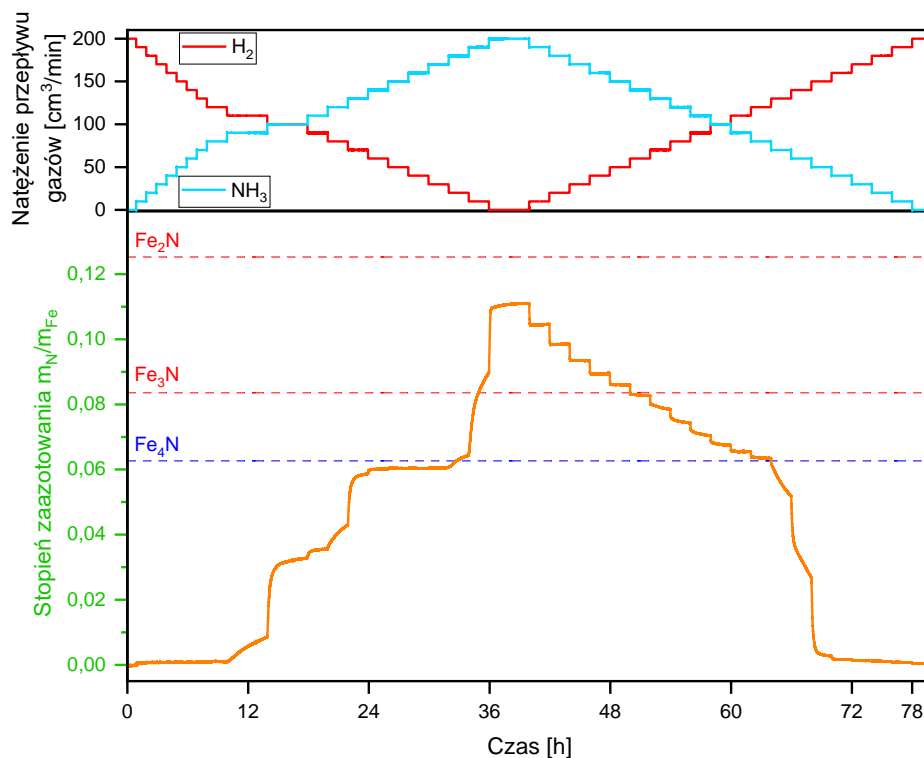
Rysunek 90. Process azotowania i odazotowania materiału Fe50 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia bordowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe50



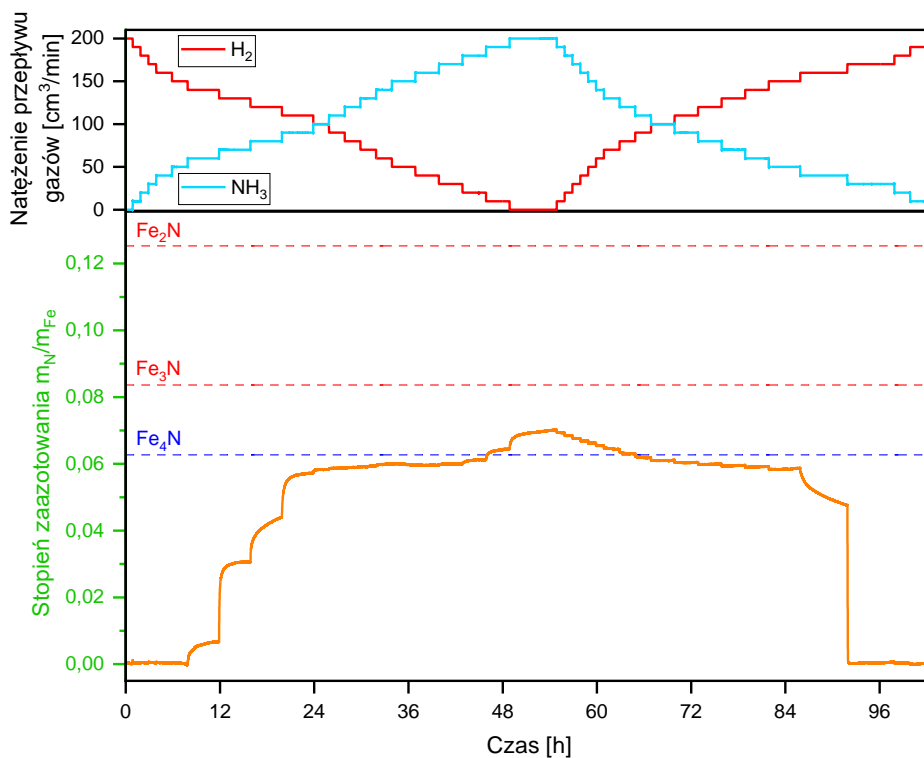
Rysunek 91. Process azotowania i odazotowania materiału Fe100 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia granatowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe100



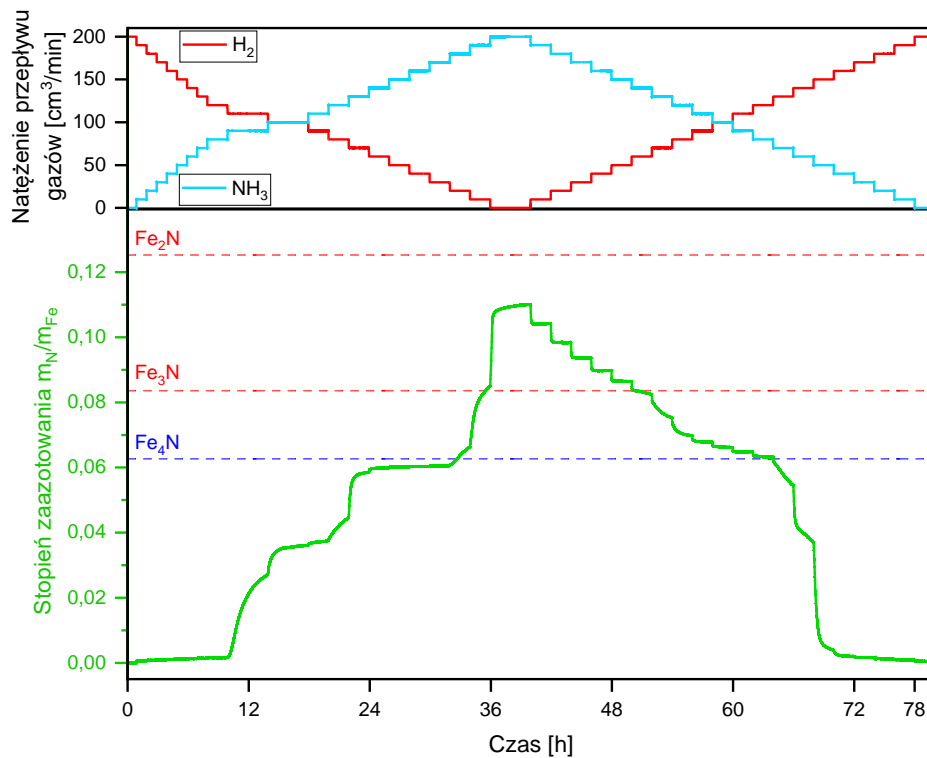
Rysunek 92. Process azotowania i odazotowania materiału Fe100 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia granatowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe100



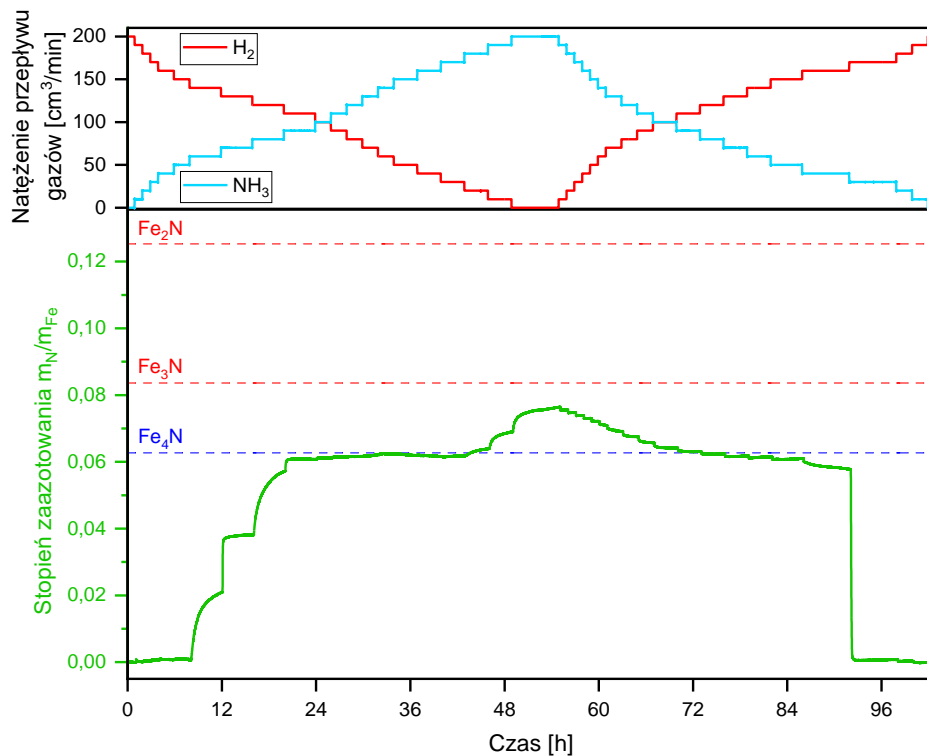
Rysunek 93. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/50 w 400°C badany za pomocą termogravimetru; linia pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/50



Rysunek 94. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/50 w 500°C badany za pomocą termogravimetru; linia pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/50



Rysunek 95. Process azotowania i odazotowania materiału $\text{Fe}_{20}/100$ w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia zielona – zmiana stopnia zaazotowania materiału $\text{Fe}_{20}/100$



Rysunek 96. Process azotowania i odazotowania materiału $\text{Fe}_{20}/100$ w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia zielona – zmiana stopnia zaazotowania materiału $\text{Fe}_{20}/100$

Spis ilustracji

Rysunek 1. Diagram Lehrera (odtworzony na podstawie danych z [95]).....	17
Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie zmian przebiegu zwiększania i obniżania stężenia składnika międzywęzłowego w układzie zdolnym do utrzymania spójnych granic fazowych podczas wzrostu zarodka (na podstawie [187]).....	27
Rysunek 3. Geometryczna ilustracja prawa Braggów, suma długości czerwonych linii musi się równać całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania, aby obserwowane było całkowite wzmocnienie	29
Rysunek 4. Przykład warunków zachodzenia całkowitego interferencyjnego wygaszenia fali na sieci krystalicznej.....	36
Rysunek 5. Schemat ideowy badań.....	45
Rysunek 6. Komora reakcyjna Anton Paar XRK900; a – schemat; b – wnętrze komory bez części grzejnej; c – część grzejna d – ceramiczna platforma mocowana w komorze reakcyjnej i przykłady usypania próbki według opisanego sposobu; e – próbka materiału Fe ₅₀ po procesie azotowania i odazotowania wprasowana w tradycyjny sposób, bez mieszania ze wzorcem wewnętrznym – próbka znacząco odkształcona;.....	48
Rysunek 7. Schemat przebiegu procesu prowadzonego w komorze reakcyjnej dyfraktometru; małe kwadraty oznaczają pomiary w obszarze uznawanym jako przejściowy (przedstawione w rozdziale 7.), większe kwadraty oznaczają pomiary, w których stan uznano jako quasi-stacjonarny (omówione bardziej szczegółowo w części 7.3.).....	50
Rysunek 8. (Z lewej) Mikroskop ZEISS Sigma 500, wyposażony w detektory EDS i EBSD, znajdujący się w MPIE Düsseldorf (Niemcy); (Z prawej) Mikroskop FEI Tecnai G2 F-20S TWIN znajdujący się w Katedrze Fizykochemii Nanomateriałów na ZUT w Szczecinie	53
Rysunek 9. Termowaga Linseis STA PT1600 i schemat układu badawczego	54
Rysunek 10. Dyfraktogram otrzymany dla wyjściowego stanu materiału Fe ₂₀ (krok 0,0066°2θ, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe ₃ O ₄ , czarny – α-Fe	58
Rysunek 11. Rozkład wielkości krystalitów po liczności w materiale Fe ₂₀ wyznaczony za pomocą metody Warrena-Averbacha.....	58
Rysunek 12. Rozkład wielkości krystalitów po masie w materiale Fe ₂₀ wyznaczony za pomocą metody Warrena-Averbacha; czarnymi liniami zaznaczono dopasowane składowe komponenty, a niebieską linią sumę komponentów	59
Rysunek 13. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału Fe ₂₀ przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE.....	60
Rysunek 14. Przykładowe obrazy materiału Fe ₂₀ otrzymane za pomocą TEM. a – powiększenie 5000x, b – powiększenie 9900x, c i d – powiększenie 43000x, e i f – powiększenie 145000x, g – powiększenie 285000x, h – powiększenie 450000x.....	61
Rysunek 15. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu materiału Fe ₅₀ (krok 0,0066°2θ, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe ₃ O ₄ , czarny – α-Fe	62
Rysunek 16. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału Fe ₅₀ przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE.....	63
Rysunek 17. Przykładowe obrazy materiału Fe ₅₀ otrzymane za pomocą TEM. a, b – powiększenie 5000x, c, d – powiększenie 38000x; e – powiększenie 43000x, f, g – powiększenie 285000x, h – powiększenie 450000x	64

Rysunek 18. Histogram obrazujący rozkład średnic 340 zmierzonych cząstek materiału Fe50; szerokość przedziału została dobrana według reguły Strugersa [276] w związku z niewielką liczbą danych	64
Rysunek 19. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu materiału Fe100 (krok $0,0066^{\circ}2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – α -Fe	65
Rysunek 20. Obrazy mikroskopowe (SEM) materiału Fe100 przy powiększeniach 100, 1000 i 15000 razy; obrazy zostały otrzymane w trybie BSE.....	66
Rysunek 21. Przykładowe obrazy materiału Fe100 otrzymane za pomocą TEM; a i b – powiększenie ok. 40000x, c i d – powiększenie ok. 100000x, e i f – powiększenie ok. 150000x, g – powiększenie ok. 200000x, h – powiększenie ok. 300000x; cienkie linie na obrazach wskazują zmierzone średnice cząstek użyte do wyznaczenia rozkładu wielkości	67
Rysunek 22. Histogram obrazujący rozkład średnic 191 zmierzonych cząstek materiału Fe100; szerokość przedziału została dobrana według reguły Strugersa [276] w związku z niewielką liczbą danych	68
Rysunek 23. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu mieszaniny Fe20/50 (krok $0,0066^{\circ}2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – α -Fe	70
Rysunek 24. Dyfraktogram zebrany dla wyjściowego stanu mieszaniny Fe20/100 (krok $0,0066^{\circ}2\theta$, czas zliczenia 200 s); kolory strzałek i wskaźników Millera przy refleksach oznaczają odpowiednio: zielony – Si, pomarańczowy – Fe_3O_4 , czarny – α -Fe	70
Rysunek 25. Przebieg procesu azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w $400^{\circ}C$ badany za pomocą termogravimetru; linia błękitna – stężenie amoniaku, linia czerwona – stężenie wodoru; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20.....	72
Rysunek 26. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe20 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze $400^{\circ}C$; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20	73
Rysunek 27. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe20 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze $500^{\circ}C$; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20	73
Rysunek 28. Dyfraktogramy przedstawiające charakterystyczne stany podczas procesu: a) czysta faza α -Fe; b) współistnienie faz α -Fe i γ' - Fe_4N ; c) czysta faza γ' - Fe_4N ; d) współistnienie faz γ' - Fe_4N i ϵ - $Fe_{3-2}N$; e) czystej fazy ϵ - $Fe_{3-2}N$; f) współistnienie faz α -Fe, γ' - Fe_4N i ϵ - $Fe_{3-2}N$; refleksy oznaczono kolorami: czarnym dla α -Fe, niebieskim dla γ' - Fe_4N , czerwonym dla ϵ - $Fe_{3-2}N$ i zielonym dla wzorca Si; krok pomiaru $0,026^{\circ}2\theta$, czas zliczenia 46 s;	75
Rysunek 29. Izoliniowe zestawienia zakresu kąтового $41-58^{\circ}2\theta$ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w: A) $350^{\circ}C$, B) $400^{\circ}C$, C) $450^{\circ}C$, D) $500^{\circ}C$ oraz zmian stężenia gazów doprowadzanych do reaktora dla materiału Fe20.....	76
Rysunek 30. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze $350^{\circ}C$; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' - Fe_4N , a czerwonym i różowym dla fazy ϵ - $Fe_{3-2}N$	78
Rysunek 31. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze $400^{\circ}C$	78
Rysunek 32. Zależność stężeń faz, średniej wielkości kryształitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze $450^{\circ}C$	79

Rysunek 33. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe20 w temperaturze 500°C	79
Rysunek 34. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiału Fe20 w temperaturach 350, 400, 450 i 500°C; jasnozielone trójkąty oznaczają obliczony parametr sieci .	82
Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie sieci krystalicznych z zaznaczonymi możliwymi miejscami obsadzenia sieci przez azot w: A) α -Fe (w lukach oktaedrycznych na każdej ze ścian), B) γ' -Fe ₄ N (w luce w centrum sieci), C) wszystkie możliwe do obsadzenia pozycje w sieci austenitycznej (w centrum i na każdej z krawędzi); na podstawie [97].....	85
Rysunek 36. Schematyczne przedstawienie przemiany fazowej α -Fe (A) \rightarrow γ' -Fe ₄ N (B).....	86
Rysunek 37. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiału Fe20 w 350, 400, 450 i 500°C; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe ₄ N, a czerwonym i różowym dla fazy ϵ -Fe ₃₋₂ N.....	87
Rysunek 38. Schematyczne przedstawienie sieci krystalicznych z zaznaczonymi możliwymi miejscami obsadzenia sieci przez azot w ϵ -Fe ₃₋₂ N; A) luki zaznaczone na rysunku dla stechiometrii Fe ₂ N, B) rzut sieci ϵ -Fe ₃₋₂ N; na podstawie [97].....	90
Rysunek 39. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiału Fe20 w 350, 400, 450, i 500°C; kolorem czarnym oznaczono wartości dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe ₄ N, a czerwonym i różowym dla fazy ϵ -Fe ₃₋₂ N.....	91
Rysunek 40. Schemat zmian MCS podczas procesu odazotowania; linie ciągłe przedstawiają przybliżony, obserwowany przebieg zmiany MCS; linie kropkowane i przerywane przedstawiają zmiany MCS sugerowanych w tekście frakcji badanego materiału	92
Rysunek 41. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe50 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C.....	97
Rysunek 42. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe50 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C.....	97
Rysunek 43. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąтового 41-58°2 θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe50; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry	98
Rysunek 44. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe50 w temperaturze 400°C	99
Rysunek 45. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe50 w temperaturze 500°C	100
Rysunek 46. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C.....	101
Rysunek 47. Zależność stopnia zaazotowania materiału Fe100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C.....	102
Rysunek 48. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąтового 41-58°2 θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe100; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry	102

Rysunek 49. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe100 w temperaturze 400°C	103
Rysunek 50. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla materiału Fe100	103
Rysunek 51. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/50 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C	105
Rysunek 52. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/50 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C; linie: czerwone przerywane – stopień zaazotowania odpowiadający stechiometrii Fe ₂ N i Fe ₃ N, niebieska przerywana – Fe ₄ N, pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/50	106
Rysunek 53. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąтового 41-58°2θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe20/50; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry	107
Rysunek 54. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny Fe20/50 w temperaturze 400°C	107
Rysunek 55. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny Fe20/50 w temperaturze 500°C	108
Rysunek 56. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 400°C	109
Rysunek 57. Zależność stopnia zaazotowania mieszaniny Fe20/100 od stężenia amoniaku na wejściu reaktora; proces prowadzony w temperaturze 500°C	110
Rysunek 58. Izoliniowe zestawienia wycinków zakresu kąтового 41-58°2θ dyfraktogramów obrazujących przebieg procesów azotowania i odazotowania prowadzonych w A) 400°C i B) 500°C oraz zmian stężenia gazów w reaktorze dla materiału Fe20/100; postęp procesu przedstawiono od dołu do góry	111
Rysunek 59. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny Fe20/100 w temperaturze 400°C	111
Rysunek 60. Zależność stężeń faz, średniej wielkości krystalitów i parametrów sieci od stężenia amoniaku na wejściu reaktora podczas procesów azotowania i odazotowania dla mieszaniny Fe20/100 w temperaturze 500°C	112
Rysunek 61. Obrazy materiału Fe100 otrzymane po pasywacji w różnych etapach procesu; a, b, c, d – obrazy mikroskopowe otrzymane w trybie SE dla odpowiednio największej obserwowanej cząstki substratu, typowej morfologii substratu, typowej morfologii materiału zaazotowanego do fazy γ'-Fe ₄ N, typowej morfologii materiału zaazotowanego w najwyższym możliwym potencjale azotowym; e, f, g, h – IPF tych samych materiałów obserwowane po obróbce danych zebranych za pomocą detektora EBSD, różne barwy przedstawiają równoległość płaszczyzny obrazu do różnych płaszczyzn krystalograficznych (czerwony – 001 dla FCC i BCC oraz 0001 dla HCP; niebieski – 111 dla FCC i BCC oraz 1010 dla HCP; zielony – 101 dla FCC i BCC oraz 2110 dla HCP); i, j, k, l – mapy stężenia azotu otrzymane za pomocą EDS; m, n, o, p – mapy rozkładu faz otrzymane z analizy danych zebranych za pomocą detektora EBSD (biały – FCC/α-Fe, niebieski – BCC/γ'-Fe ₄ N, czerwony – HCP/ε-Fe ₃₋₂ N).....	115
Rysunek 62. Oczekiwana zmiana stopnia zaazotowania na etapie przemiany α → γ'	117

Rysunek 63. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianom $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych	118
Rysunek 64. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; kolorem czarnym oznaczono wartości eksperymentalne dla fazy α -Fe, niebieskim dla fazy γ' -Fe ₄ N; jasnozielone puste trójkąty oznaczają obliczony parametr sieci	119
Rysunek 65. Wybrane wzrosty zarodków fazy γ' (z rysunków 30. i 45.).....	120
Rysunek 66. Schemat wzrostu zarodków fazy γ' podczas przemiany fazowej α -Fe $\rightarrow \gamma'$ -Fe ₄ N w dużych krystalitach; zakreskowane obszary na schemacie ilustrują różne orientacje domen krystalicznych	120
Rysunek 67. Schematyczne przedstawienie spójnej i niespójnej granicy fazowej podczas przemiany α -Fe $\rightarrow \gamma'$ -Fe ₄ N; linie na schemacie ilustrują płaszczyzny krystalograficzne.....	121
Rysunek 68. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianom $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych	123
Rysunek 69. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \gamma'$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C.....	124
Rysunek 70. Wybrane zakresy wzrostu fazy γ' w procesach prowadzonych z materiałem Fe100 w temperaturach 400°C i 500°C.....	124
Rysunek 71. Oczekiwana zmiana masy podczas przemiany $\gamma' \rightarrow \epsilon$ w 400°C	126
Rysunek 72. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianom $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych	126
Rysunek 73. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C.....	127
Rysunek 74. Fragment rysunku 61., na którym widoczne są pozostałości faz α (biały) i γ' (niebieski) podczas azotowania materiału Fe100 do stanu, w którym większość masy stanowi faza ϵ (czerwony).....	128
Rysunek 75. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora w obszarze odpowiadającym przemianom $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie czerwone przerywane – stopień zaazotowania odpowiadający stechiometrii Fe ₂ N i Fe ₃ N, niebieska przerywana – Fe ₄ N, linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych.....	130
Rysunek 76. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla przemiany fazowej $\gamma' \rightarrow \epsilon$ dla materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C.....	131
Rysunek 77. Oczekiwana zmiana stopnia zaazotowania podczas odazotowania w 400°C.....	133
Rysunek 78. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora podczas odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C; linie kropkowane przedstawiają wartości $\ln r_N$ dla przemian według klasycznych diagramów fazowych	133

Rysunek 79. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 400°C.....	134
Rysunek 80. Schemat zmian MCS w materiałach Fe20 i Fe100 podczas odazotowania w 400°C .	135
Rysunek 81. Zestawienie zmian stopnia zaazotowania od $\ln r_N$ wyznaczonego na wylocie reaktora podczas odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C; linie kropkowane przedstawiają wartości r_N dla przemian według klasycznych diagramów fazowych	138
Rysunek 82. Zestawienie zależności stężeń faz, MCS i parametrów sieci od $\ln r_N$ obliczonego na podstawie stężenia amoniaku na wejściu reaktora, dla odazotowania materiałów Fe20, Fe20/50, Fe50, Fe20/100 i Fe100 w 500°C.....	139
Rysunek 83. Schemat zmian MCS w materiałach Fe20 i Fe100 podczas odazotowania w 500°C .	140
Rysunek 84. Schemat mechanizmu procesu dla frakcji materiału o różnych wielkościach; kolorem czarnym oznaczono fazę α -Fe, niebieskim fazę γ' -Fe ₄ N, a czerwonym fazę ϵ -Fe ₃₋₂ N.....	143
Rysunek 85. Zależności potencjału azotowego i stężenia azotu w układach monodispersyjnych o niespójnych granicach fazowych (n) oraz o spójnych granicach fazowych różniących się wielkością kryształitów (1, 2); na podstawie rysunku 2. [187].....	146
Rysunek 86. Zależności stopnia zaazotowania od potencjału azotowego w teoretycznych układach monodispersyjnych o niespójnych granicach fazowych (linia zielona) oraz o spójnych granicach fazowych różniących się wielkością kryształitów (linia niebieska i ciemnożółta).....	148
Rysunek 87. Porównanie danych eksperymentalnych dla materiałów Fe20 (ciemnożółte kwadraty na lewym rysunku) oraz Fe100 (niebieskie kwadraty na prawym rysunku) z teoretycznymi zależnościami stopnia zaazotowania od potencjału azotowego dla hipotetycznych materiałów n , 1 i 2.....	150
Rysunek 88. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia błękitna – stężenie amoniaku, linia czerwona – stężenie wodoru; linia ciemnożółta – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20.....	159
Rysunek 89. Process azotowania i odazotowania materiału Fe50 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia bordowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe50.....	160
Rysunek 90. Process azotowania i odazotowania materiału Fe50 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia bordowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe50.....	160
Rysunek 91. Process azotowania i odazotowania materiału Fe100 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia granatowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe100.....	161
Rysunek 92. Process azotowania i odazotowania materiału Fe100 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia granatowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe100.....	161
Rysunek 93. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/50 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/50.....	162
Rysunek 94. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/50 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia pomarańczowa – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/50.....	162
Rysunek 95. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/100 w 400°C badany za pomocą termograwimetru; linia zielona – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/100.....	163
Rysunek 96. Process azotowania i odazotowania materiału Fe20/100 w 500°C badany za pomocą termograwimetru; linia zielona – zmiana stopnia zaazotowania materiału Fe20/100.....	163

Bibliografia

- [1] M. Van de Voorde, M. Werner, H. J. Fecht, *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, Wiley, **2015**, DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527679195>
- [2] V. Sinkevicius, *Commission recommendation of 10 June 2022 on the definition of nanomaterial*, Official Journal of the European Union, Brussels, **2022**
- [3] C. Buzea, I. Pacheco, *Electrical Properties of Nanowires and Nanofibers*, w *Handbook of Nanofibers*, red. A. Barhoum, M. Bechelany, A. S. H. Makhoulf, Springer International Publishing, **2019**, 557-618, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-53655-2>
- [4] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*, *Prog. Mater. Sci.*, 51 (4), **2006**, 427-556, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003>
- [5] D. Guo, G. Xie, J. Luo, *Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47 (1), **2014**, 013001, DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>
- [6] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals*, *Nanoscale*, 3 (1), **2011**, 225-232, DOI: <https://doi.org/10.1039/C0NR00521E>
- [7] J. Typek, G. Zolnierkiewicz, R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, N. Guskos, *Magnetic characterization of nanocrystalline iron samples with different size distributions*, *Materials Science-Poland*, 32 (3), **2014**, 423-429, DOI: <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0223-z>
- [8] J. Alonso, J. M. Barandiarán, L. Fernández Barquín, A. García-Arribas, *Chapter 1 - Magnetic Nanoparticles, Synthesis, Properties, and Applications*, w *Magnetic Nanostructured Materials*, red. A. A. El-Gendy, J. M. Barandiarán, R. L. Hadimani, Elsevier, **2018**, 1-40, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813904-2.00001-2>
- [9] P. Kumbhakar, S. S. Ray, A. L. Stepanov, *Optical Properties of Nanoparticles and Nanocomposites*, *Journal of Nanomaterials*, 2014, **2014**, 181365, DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/181365>
- [10] Y. Kuru, M. Wohlschlägel, U. Welzel, E. J. Mittemeijer, *Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals*, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (24), **2007**, 243113, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2748332>
- [11] Y. Chen, Z. Lai, X. Zhang, Z. Fan, Q. He, C. Tan, H. Zhang, *Phase engineering of nanomaterials*, *Nature Reviews Chemistry*, 4 (5), **2020**, 243-256, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0173-4>
- [12] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*, *Gold Bulletin*, 40 (4), **2007**, 270-277, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03215599>
- [13] J. Turkevich, G. Garton, P. C. Stevenson, *The color of colloidal gold*, *Journal of Colloid Science*, 9, **1954**, 26-35, DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(54\)90070-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(54)90070-7)
- [14] W. F. McDonough, S. s. Sun, *The composition of the Earth*, *Chem. Geol.*, 120 (3), **1995**, 223-253, DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- [15] A. W. Machlet, *Treatment of Steel, Iron, &c.*, United States, **1908**
- [16] A. W. Machlet, *Case-hardening*, United States, **1908**
- [17] A. W. Machlet, *Hardening or treatment of steel, iron, &c.*, United States, **1907**
- [18] A. Fry, *Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl. Ein neues Oberflächen-hartungsverfahren*, *Stahl und Eisen*, 43, **1923**, 1271
- [19] A. Fry, *Process for hardening steel alloys*, United States, **1921**
- [20] A. Fry, *Verfahren zum Verstickten*, Deutschland, **1929**
- [21] C. B. Sawyer, *Nitrogen in Steel*, *Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng.*, 49, **1923**, 799
- [22] H. Fay, *Nitrogen and case hardening*, *Chem. Met. Eng.*, 24, **1921**, 289
- [23] T. P. Campbell, H. Fay, *The Case-Hardening of Steel by Boron and Nitrogen*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 16 (7), **1924**, 719-723
- [24] G. Hägg, *The iron-nitrogen system*, *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis*, 4 (7(1)), **1928**, 6-22
- [25] S. Epstein, H. C. Cross, E. C. Groesbeck, I. J. Wymore, *Observations on the iron-nitrogen system*, *J. Res. (U.S. Nat. Bur. Stand.)*, 3 (1005-1027), **1929**

- [26] O. Eisenhut, E. Kaupp, *The system iron-nitrogen from x-ray diffraction investigations*, *Z. Electrochem.*, 36 (6), **1930**, 392-404
- [27] S. Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett, S. B. Hendricks, *Equilibrium in the iron-nitrogen system*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, **1931**, 1778-1786, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01356a020>
- [28] E. Lehrer, *The equilibrium, iron - hydrogen - ammonia*, *Z. Electrochem.*, 36, **1930**, 383-392,
- [29] S. Bhattacharyya, *Iron Nitride Family at Reduced Dimensions: A Review of Their Synthesis Protocols and Structural and Magnetic Properties*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (4), **2015**, 1601-1622, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp510606z>
- [30] R. Pelka, W. Arabczyk, *Study of the kinetics of carburisation and nitriding of nanocrystalline iron*, *Journal of Physics: Conference Series*, 146, **2009**, 012008, DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/146/1/012008>
- [31] I. Moszyńska, D. Moszyński, W. Arabczyk, *Zjawisko histerezy procesów azotowania i redukcji w układzie nanokrystaliczne żelazo - amoniak - wodór*, *Przem. Chem.*, 88 (5), **2009**, 526-529,
- [32] J. Zamłynny, *Badanie kinetyki azotowania katalizatora żelazowego*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, **2001**
- [33] R. Wróbel, *Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, **2004**
- [34] R. Pelka, *Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO , Fe_xN* , Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2009**
- [35] K. Kiełbasa, *Badanie procesu azotowania katalizatora żelazowego*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2013**
- [36] I. Moszyńska, *Badania procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferach o zmiennym potencjale azotującym*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2016**
- [37] E. A. Ekiert, *Oddziaływanie katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku z wybranymi gazami CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2O* , Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2016**
- [38] B. K. Wilk, *Metoda badania nanomateriałów z wykorzystaniem Reakcji Programowanej Potencjałem Chemicznym (CPPR)*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2019**
- [39] K. Skulmowska-Polok, *Badanie mechanizmu procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i rozkładu nanokrystalicznych azotków żelaza*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin, **2024**
- [40] H. Du, *A reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N systems*, *Journal of Phase Equilibria*, 14 (6), **1993**, 682-693, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02667880>
- [41] E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, *Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding*, *Surf. Eng.*, 13 (6), **1997**, 483-497, DOI: <https://doi.org/10.1179/sur.1997.13.6.483>
- [42] G. Weinberg, B. Beran, M. Muhler, R. Schlögl, A. Dent, T. Rayment, *The micromorphology of the activated iron catalyst used for ammonia synthesis*, *Appl. Catal. A: General*, 163, **1997**, 83-99, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00119-1)
- [43] D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk, *Iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system*, *Mater. Lett.*, 78, **2012**, 32-34, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.047>
- [44] D. Moszyński, K. Kiełbasa, W. Arabczyk, *Influence of crystallites' size on iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system*, *Mater. Chem. Phys.*, 141, **2013**, 674-679, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.055>
- [45] D. Moszyński, I. Moszyńska, W. Arabczyk, *The transformation of α -Fe into γ - Fe_4N in nanocrystalline Fe-N system: Influence of Gibbs-Thomson effect*, *Appl. Phys. Lett.*, 103 (25), **2013**, 253108, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4851155>
- [46] D. Moszyński, *Nitriding of Nanocrystalline Iron in the Atmospheres with Variable Nitriding Potential*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (28), **2014**, 15440-15447, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp500349d>

- [47] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger, *The Fe-N (Iron-Nitrogen) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (4), **1987**, 355-377, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02869273>
- [48] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński, I. Pelech, E. Ekiert, M. Podsiadły, R. Pelka, R. Jędrzejewski, I. Moszyńska; et al., *Utilization of spent iron catalyst for ammonia synthesis*, *Pol. J. Chem. Technol.*, 9 (3), **2007**, 108-113, DOI: <https://doi.org/10.2478/v10026-007-0067-y>
- [49] T. Linsinger, G. Roebben, D. Gilliland, L. Calzolari, F. Rossi, N. Gibson, C. Klein, *Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term 'nanomaterial'*, Publications Office of the European Union, **2012**, DOI: <https://doi.org/10.2787/63490>
- [50] T. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, *Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening*, *J. Appl. Crystallogr.*, 15 (3), **1982**, 308-314, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889882012035>
- [51] N. C. Popa, *Microstructural Properties: Texture and Macrostress Effects*, w *Powder Diffraction: Theory and Practice*, red. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, The Royal Society of Chemistry, **2008**, 0, DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847558237-00332>
- [52] J. P. Lebrun, *17 - Applications of low-temperature surface hardening of stainless steels*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 633-647, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.4.633>
- [53] Nitrex, <https://www.nitrex.com/en/furnaces-technologies/nitriding-nitrocarburizing/> (12.2024)
- [54] Seco/Warwick, Polska, <https://www.secowarwick.com/pl/produkty/piece-do-obrobki-cieplnej-metali-w-atmosferach-atm/zeroflow/> (12.2024)
- [55] J. Grosch, *4 - Fatigue resistance of carburized and nitrided steels*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 209-240, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.2.209>
- [56] P. A. Dearnley, A. Matthews, A. Leyland, *5 - Tribological behaviour of thermochemically surface engineered steels*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 241-266, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.2.241>
- [57] H. J. Spies, *6 - Corrosion behaviour of nitrided, nitrocarburised and carburised steels*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 267-309, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.2.267>
- [58] N. Yasavol, F. Mahboubi, *The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel*, *Materials & Design*, 38, **2012**, 59-63, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.047>
- [59] J.-P. Wang, *Environment-friendly bulk Fe₁₆N₂ permanent magnet: Review and prospective*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 497, **2020**, 165962, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165962>
- [60] Niron Magnetics, USA, <https://nironmagnetics.com/#technology> (12.2024)
- [61] L. Edwards, *Iron-nitrogen compound forms strongest magnet known*, (*phys.org*), **2010**, <https://phys.org/news/2010-03-iron-nitrogen-compound-strongest-magnet.html>
- [62] J. Hullinger, *The Best Inventions Of 2023*, *TIME*, **2023**, <https://time.com/collection/best-inventions-2023/6326957/niron-magnetics-clean-earth-magnet/>
- [63] M. Robbins, J. G. White, *Magnetic properties of epsilon-iron nitride*, *J. Phys. Chem. Solids*, 25 (7), **1964**, 717-720, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90182-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90182-9)
- [64] X. L. Wu, W. Zhong, N. J. Tang, H. Y. Jiang, W. Liu, Y. W. Du, *Magnetic properties and thermal stability of nanocrystalline e-Fe₃N prepared by gas reduction-nitriding method*, *J. Alloy. Comp.*, 385, **2004**, 294-297, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.127>
- [65] E. Haye, C. Soon Chang, G. Dudek, T. Hauet, J. Ghanbaja, Y. Busby, N. Job, L. Houssiau, J.-J. Pireaux, *Tuning the Magnetism of Plasma-Synthesized Iron Nitride Nanoparticles: Application in Pervaporative Membranes*, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (4), **2019**, 2484-2493, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00385>

- [66] T. K. Kim, M. Takahashi, *New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment*, *Appl. Phys. Lett.*, 20 (12), **1972**, 492-494, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1654030>
- [67] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, A. Sakuma, *Magnetic and Mössbauer studies of single-crystal Fe₁₆N₂ and Fe-N martensite films epitaxially grown by molecular beam epitaxy (invited)*, *J. Appl. Phys.*, 76 (10), **1994**, 6637-6641, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.358157>
- [68] P. Wojciechowski, M. Lewandowski, *Iron Nitride Thin Films: Growth, Structure, and Properties*, *Crystal Growth & Design*, 22 (7), **2022**, 4618-4639, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01528>
- [69] U. Rajaji, A. Muthumariyappan, S.-M. Chen, T.-W. Chen, R. J. Ramalingam, *A novel electrochemical sensor for the detection of oxidative stress and cancer biomarker (4-nitroquinoline N-oxide) based on iron nitride nanoparticles with multilayer reduced graphene nanosheets modified electrode*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 291, **2019**, 120-129, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.041>
- [70] K. Wu, J. Liu, R. Saha, B. Ma, D. Su, C. Peng, J. Sun, J.-P. Wang, *Irregularly Shaped Iron Nitride Nanoparticles as a Potential Candidate for Biomedical Applications: From Synthesis to Characterization*, *ACS Omega*, 5 (20), **2020**, 11756-11767, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01130>
- [71] H.-S. Kim, J.-Y. Ahn, K.-Y. Hwang, I.-K. Kim, I. Hwang, *Atmospherically Stable Nanoscale Zero-Valent Iron Particles Formed under Controlled Air Contact: Characteristics and Reactivity*, *Environmental Science & Technology*, 44 (5), **2010**, 1760-1766, DOI: <https://doi.org/10.1021/es902772r>
- [72] Y. Sun, J. Li, T. Huang, X. Guan, *The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review*, *Water Res.*, 100, **2016**, 277-295, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.031>
- [73] S. Bae, R. N. Collins, T. D. Waite, K. Hanna, *Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review*, *Environmental Science & Technology*, 52 (21), **2018**, 12010-12025, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01734>
- [74] M. Brumovský, J. Oborná, V. Micić, O. Malina, J. Kašlík, D. Tunega, M. Kolos, T. Hofmann, F. Karlický, J. Filip, *Iron Nitride Nanoparticles for Enhanced Reductive Dechlorination of Trichloroethylene*, *Environmental Science & Technology*, 56 (7), **2022**, 4425-4436, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08282>
- [75] M. Brumovský, V. Micić, J. Oborná, J. Filip, T. Hofmann, D. Tunega, *Iron nitride nanoparticles for rapid dechlorination of mixed chlorinated ethene contamination*, *J. Hazard. Mater.*, 442, **2023**, 129988, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129988>
- [76] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *Catalytic Ammonia Decomposition during Nanocrystalline Iron Nitriding at 475 degrees C with NH₃/H₂ Mixtures of Different Nitriding Potentials*, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (12), **2014**, 6178-6185, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4087283>
- [77] B. Zhao, M. Sun, F. Chen, Y. Shi, Y. Yu, X. Li, B. Zhang, *Unveiling the Activity Origin of Iron Nitride as Catalytic Material for Efficient Hydrogenation of CO₂ to C₂₊ Hydrocarbons*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (9), **2021**, 4496-4500, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202015017>
- [78] M. Zheng, X. Chen, R. Cheng, N. Li, J. Sun, X. Wang, T. Zhang, *Catalytic decomposition of hydrazine on iron nitride catalysts*, *Catal. Commun.*, 7 (3), **2006**, 187-191, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.10.009>
- [79] P. Zhang, X. Wang, W. Wang, X. Lei, H. Yang, *Magnetic and hydrazine-decomposition catalytic properties of ε-Fe₃N synthesized from a novel precursor*, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (12), **2015**, 6464-6469, DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06810F>
- [80] L. Li, M. Qing, X. Liu, H. Wang, S. Liu, Y. Zhang, H. Wan, X. Wen, Y. Yang, Y. Li, *Efficient One-Pot Synthesis of Higher Alcohols from Syngas Catalyzed by Iron Nitrides*, *ChemCatChem*, 12 (7), **2020**, 1939-1943, DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201902178>
- [81] T.-F. Hung, M.-H. Tu, C.-W. Tsai, C.-J. Chen, R.-S. Liu, W.-R. Liu, M.-Y. Lo, *Influence of pyrolysis temperature on oxygen reduction reaction activity of carbon-incorporating iron nitride/nitrogen-*

- doped graphene nanosheets catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (10), **2013**, 3956-3962, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.128>
- [82] M. J. Park, J. H. Lee, K. P. S. S. Hembram, K.-R. Lee, S. S. Han, C. W. Yoon, S.-W. Nam, J. Y. Kim, *Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Coupled Iron Nitride Nanoparticles with Nitrogen-Doped Carbon*, *Catalysts*, 6 (6), **2016**, DOI: <https://doi.org/10.3390/catal6060086>
- [83] T. Sun, Y. Jiang, Q. Wu, L. Du, Z. Zhang, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *Is iron nitride or carbide highly active for oxygen reduction reaction in acidic medium?*, *Catal Sci Technol*, 7 (1), **2017**, 51-55, DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CY01921H>
- [84] M. Wang, Y. Yang, X. Liu, Z. Pu, Z. Kou, P. Zhu, S. Mu, *The role of iron nitrides in the Fe-N-C catalysis system towards the oxygen reduction reaction*, *Nanoscale*, 9 (22), **2017**, 7641-7649, DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR01925D>
- [85] T. Varga, L. Vásárhelyi, G. Ballai, H. Haspel, A. Oszkó, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *Noble-Metal-Free Iron Nitride/Nitrogen-Doped Graphene Composite for the Oxygen Reduction Reaction*, *ACS Omega*, 4 (1), **2019**, 130-139, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02646>
- [86] T. Li, M. Li, M. Zhang, X. Li, K. Liu, M. Zhang, X. Liu, D. Sun, L. Xu, Y. Zhang; et al., *Immobilization of Fe₃N nanoparticles within N-doped carbon nanosheet frameworks as a high-efficiency electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Zn-air batteries*, *Carbon*, 153, **2019**, 364-371, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.044>
- [87] Y. Lou, J. Liu, M. Liu, F. Wang, *Hexagonal Fe₂N Coupled with N-Doped Carbon: Crystal-Plane-Dependent Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction*, *ACS Catalysis*, 10 (4), **2020**, 2443-2451, DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03716>
- [88] R. Qiang, H. Wang, K. Xu, Q. Yuan, Y. Yu, L. Li, J. Wang, L. Zheng, P. C. Sherrell, J. Chen; et al., *Available Active Sites on ϵ -Fe₃N Nanoparticles Synthesized by a Facile Route for Hydrogen Evolution Reaction*, *Advanced Materials Interfaces*, 8 (11), **2021**, 2100070, DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202100070>
- [89] L. Kumaresan, G. Shanmugavelayutham, P. Saravanan, *Single-phase ferromagnetic iron nitride (ϵ -Fe₃N) nanoparticles synthesized by thermal plasma method for oxygen evolution and supercapacitor applications*, *Appl. Phys. A*, 128 (12), **2022**, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06220-6>
- [90] M. Tsunoda, Y. Komazaki, S. Kokado, S. Isogami, C.-C. Chen, M. Takahashi, *Negative Anisotropic Magnetoresistance in Fe₄N Film*, *Applied Physics Express*, 2 (8), **2009**, 083001, DOI: <https://doi.org/10.1143/APEX.2.083001>
- [91] R. Vinod K, P. Saravanan, T. R. Suresh Kumar, R. Radha, M. Balasubramaniam, S. Balakumar, *Enhanced shielding effectiveness in nanohybrids of graphene derivatives with Fe₃O₄ and ϵ -Fe₃N in the X-band microwave region*, *Nanoscale*, 10 (25), **2018**, 12018-12034, DOI: <https://doi.org/10.1039/C8NR03397H>
- [92] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys*, CRC press, **2009**, DOI: <https://doi.org/10.1201/9781439883570>
- [93] J. Szarawara, *Termodynamika chemiczna stosowana*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, **1997**
- [94] J. Kunze, *Nitrogen and carbon in iron and steel thermodynamics*, Akademie-Verlag, **1990**
- [95] H. Göhring, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, *Thermodynamics of the Fe-N and Fe-N-C Systems: The Fe-N and Fe-N-C Phase Diagrams Revisited*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47 (12), **2016**, 6173-6186, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3731-0>
- [96] K. H. Jack, *Results of further x-ray structural investigations of the iron-carbon and iron-nitrogen systems and of related interstitial alloys*, *Acta Crystallographica*, 3, **1950**, 392-394, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X50001075>
- [97] D. H. Jack, K. H. Jack, *Invited Review - Carbides and Nitrides in Steel*, *Mater Sci Eng*, 11 (1), **1973**, 1-27, DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90055-4)
- [98] K. Frisk, *A new assessment of the Fe-N phase diagram*, *Calphad*, 11 (2), **1987**, 127-134, DOI: [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(87\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(87)90004-6)

- [99] B. J. Kooi, A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in g' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}*, *Metall. Mater. Trans. A*, **27A**, **1996**, 1063-1071, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02649775>
- [100] S. Malinov, A. J. Böttger, E. J. Mittemeijer, M. I. Pekelharing, M. A. J. Somers, *Phase Transformations and Phase Equilibria in the Fe-N System at Temperatures below 573 K*, *Metall. Mater. Trans. A*, **32A**, **2001**, 59-73, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0102-1>
- [101] E. H. Du Marchie van Voorthuysen, N. C. Chechenin, D. O. Boerma, *Low-Temperature Extension of the Lehrer Diagram and the Iron-Nitrogen Phase Diagram*, *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**, **2002**, 2593-2598, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0380-2>
- [102] N. I. Kardonina, A. S. Yurovskikh, A. S. Kolpakov, *Transformations in the Fe-N system*, *Met. Sci. Heat Treat.*, **52** (9-10), **2010**, 457-467, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11041-010-9301-y>
- [103] M. Widenmeyer, T. C. Hansen, E. Meissner, R. Niewa, *Formation and Decomposition of Iron Nitrides Observed by in situ Powder Neutron Diffraction and Thermal Analysis*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640** (7), **2014**, 1265-1274, DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201300676>
- [104] S. De Waele, K. Lejaeghere, E. Leunis, L. Duprez, S. Cottenier, *A first-principles reassessment of the Fe-N phase diagram in the low-nitrogen limit*, *J. Alloys Compd.*, **775**, **2019**, 758-768, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.356>
- [105] R. Kouba, K. Rayane, M. Keddad, *Thermodynamic reassessment of Fe-N and Fe-N-C systems*, *Calphad*, **71**, **2020**, 102197, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102197>
- [106] M. H. Wetzal, M. J. Kriegel, C. Schimpf, A. Leineweber, *Thermodynamic description of high-pressure phase equilibria in the Fe-N system*, *J. Alloys Compd.*, **914**, **2022**, 165304, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165304>
- [107] Y. Wang, F. Yang, C. Shen, J. Yang, X. Hu, Y. Fei, *Electrical Resistivity and Phase Evolution of Fe-N Binary System at High Pressure and High Temperature*, *Minerals*, **14** (5), **2024**, 467, DOI: <https://doi.org/10.3390/min14050467>
- [108] M. A. J. Somers, N. M. van der Pers, D. Schalkoord, E. J. Mittemeijer, *Dependence of the lattice-parameter of gamma' iron nitride, Fe₄N_{1-x}, on nitrogen-content - accuracy of the nitrogen absorption data*, *Metall. Trans. A*, **20** (8), **1989**, 1533-1539, DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02665509>
- [109] M. H. Wetzal, T. T. Rabending, M. Friák, M. Všianská, M. Šob, A. Leineweber, *Phase Stability of Iron Nitride Fe₄N at High Pressure—Pressure-Dependent Evolution of Phase Equilibria in the Fe-N System*, *Materials*, **14** (14), **2021**, 3963, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14143963>
- [110] A. Leineweber, M. H. Wetzal, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, *Hexagonal ϵ -Iron Nitrides Occurring at Low Nitrogen Contents: Interplay between Nitrogen Content and Magnetism*, *Chem. Mater.*, **2024**, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02077>
- [111] Y. Chen, X. Cai, H. Wang, H. Wang, H. Wang, *Novel triadius-like N₄ specie of iron nitride compounds under high pressure*, *Scientific Reports*, **8** (1), **2018**, 10670, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29038-w>
- [112] M. Bykov, E. Bykova, G. Aprilis, K. Glazyrin, E. Koemets, I. Chuvashova, I. Kuppenko, C. McCammon, M. Mezouar, V. Prakapenka; et al., *Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains*, *Nature Communications*, **9** (1), **2018**, 2756, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>
- [113] W. Y. Ching, Y.-N. Xu, P. Rulis, *Structure and properties of spinel Fe₃N₄ and comparison to zinc blende FeN*, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (16), **2002**, 2904-2906, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1473691>
- [114] M. Gupta, N. Pandey, Niti, V. R. Reddy, D. M. Phase, K. Schlage, H.-C. Wille, A. Gupta, *In-situ growth of iron mononitride thin films studied using x-ray absorption spectroscopy and nuclear resonant scattering*, *Hyperfine Interact.*, **240** (1), **2019**, 99, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1633-4>
- [115] F. Tessier, A. Navrotsky, R. Niewa, A. Leineweber, H. Jacobs, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, F. J. DiSalvo, *Energetics of binary iron nitrides*, *Solid State Sciences*, **2** (4), **2000**, 457-462, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)00151-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00151-5)

- [116] S. Minobe, Y. Nakajima, K. Hirose, Y. Ohishi, *Stability and compressibility of a new iron-nitride β -Fe₇N₃ to core pressures*, *Geophysical Research Letters*, 42 (13), **2015**, 5206-5211, DOI: <https://doi.org/10.1002/2015GL064496>
- [117] K. H. Jack, C. F. Goodeve, *The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite and nitrogen-martensite*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 208 (1093), **1951**, 200-215, DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0154>
- [118] K. H. Jack, C. F. Goodeve, *The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 208 (1093), **1951**, 216-224, DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0155>
- [119] K. H. Jack, *Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: The structures of Fe₄N and Fe₂N*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 195 (1040), **1948**, 34-40, DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0100>
- [120] D. Rechenbach, H. Jacobs, *Structure determination of zeta - Fe₂N by neutron and synchrotron powder diffraction*, *J. Alloys Comp.*, 235, **1996**, 15-22, DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02097-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02097-7)
- [121] H. Wriedt, L. Zwell, *Lattice dilation of alpha-iron by nitrogen*, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 224 (6), **1962**, 1242-1246
- [122] Y. C. Liu, F. Sommer, E. J. Mittemeijer, *Calibration of the differential dilatometric measurement signal upon heating and cooling; thermal expansion of pure iron*, *Thermochim. Acta*, 413 (1), **2004**, 215-225, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.10.005>
- [123] L. Cheng, A. Bottger, T. H. Dekeijser, E. J. Mittemeijer, *Lattice-parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites*, *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 24 (3), **1990**, 509-514, DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-716x\(90\)90192-j](https://doi.org/10.1016/0956-716x(90)90192-j)
- [124] M. A. J. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A. A. van der Horst, A. M. van der Kraan, N. M. van der Pers, *Thermodynamics and long-range order of the interstitials in an h.c.p lattice: nitrogen in ϵ -Fe₂N_{1-z}*, *Acta Mater.*, 45 (5), **1997**, 2013-2025, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00307-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00307-2)
- [125] A. Leineweber, H. Jacobs, W. Kockelmann, S. Hull, D. Hinz-Hübner, *High temperature axial ratios c/a in hcp-based ϵ -type interstitial nitrides MNy with M=Mn, Fe, Ni*, *J. Alloys Compd.*, 384 (1), **2004**, 1-5, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.122>
- [126] S. Bette, T. Theye, H.-J. Bernhardt, W. P. Clark, R. Niewa, *Confirmation of Siderazot, Fe₃N_{1.33}, the Only Terrestrial Nitride Mineral*, *Minerals*, 11 (3), **2021**, DOI: <https://doi.org/10.3390/min11030290>
- [127] K. W. Vogt, L. A. Naugher, P. A. Kohl, *Low temperature nitridation of transition metals with hydrazine*, *Thin Solid Films*, 256, **1995**, 106-115, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06308-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)06308-7)
- [128] D. Pye, *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*, ASM International, **2003**
- [129] L. Maldzinski, J. Tacikowski, *12 - ZeroFlow gas nitriding of steels*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 459-483, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.3.459>
- [130] K. Funatani, *Low-Temperature Salt Bath Nitriding of Steels*, *Met. Sci. Heat Treat.*, 46 (7), **2004**, 277-281, DOI: <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000048834.48163.2e>
- [131] S. A. R. Qadri, K. N. Sasidhar, S. R. Meka, *High nitrogen alloying of AISI 316 L stainless steel powder by nitriding*, *Powder Technol.*, 390, **2021**, 456-463, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.095>
- [132] E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, P. J. Van Der Schaaf, *Morphology and lattice distortions of nitrated iron and iron-chromium alloys and steels*, *Journal of Materials Science*, 15 (12), **1980**, 3129-3140, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00550386>
- [133] Y. Z. Shen, K. H. Oh, D. N. Lee, *Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath*, *Scripta Mater.*, 53 (12), **2005**, 1345-1349, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.08.032>

- [134] E. Roliński, *11 - Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 413-457, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.3.413>
- [135] P. Schaaf, *Laser nitriding of metals*, *Prog. Mater. Sci.*, **47**, **2002**, 1-161, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00003-7)
- [136] K. M. Winter, J. Kalucki, D. Koshel, *3 - Process technologies for thermochemical surface engineering*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 141-206, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.1.141>
- [137] C.-K. Lin, G.-S. Chen, J.-S. Chen, T.-S. Chin, P.-Y. Lee, *Characterization of iron nitride powders formed by mechanical alloying and atmospheric heat treatment techniques*, *J. Chin. Inst. Eng.*, **24** (6), **2001**, 755-762, DOI: <https://doi.org/10.1080/02533839.2001.9670671>
- [138] J. Aufrecht, A. Leineweber, J. Foct, E. J. Mittemeijer, *The structure of nitrogen-supersaturated ferrite produced by ball milling*, *Philosophical Magazine*, **88** (12), **2008**, 1835-1855, DOI: <https://doi.org/10.1080/14786430802322198>
- [139] Y. Jiraskova, S. Havlicek, O. Schneeweiss, V. Perina, C. Blawert, *Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, **2001**, 477-488, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00426-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00426-7)
- [140] Y. Jiang, L. Jiang, *Synthesis of γ' -Fe₄N powder in liquid nitrogen*, *AIP Advances*, **9** (3), **2019**, 035215, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5080161>
- [141] M. Cao, R. Wang, X. Fang, Z. Cui, T. Chang, H. Yang, *Preparing γ' -Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method*, *Powder Technol.*, **115**, **2001**, 96-98, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00266-7](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00266-7)
- [142] N. Shohoji, F. Almeida Costa Oliveira, J. Cruz Fernandes, L. Guerra Rosa, J. Rodríguez Garcia, I. Canadas Martínez, C. Ramos Miñarro, T. Magalhães, F. Cestari, *Synthesizing higher nitride of molybdenum (Mo) and iron (Fe) in ammonia (NH₃) gas stream under irradiation of concentrated solar beam in a solar furnace*, *Materialwiss. Werkstofftech.*, **44** (12), **2013**, 959-971, DOI: <https://doi.org/10.1002/mawe.201300163>
- [143] W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu, K. Lu, *Nitriding Iron at Lower Temperatures*, *Science*, **299** (5607), **2003**, 686-688, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1080216>
- [144] J. F. Gu, D. H. Bei, J. S. Pan, J. Lu, K. Lu, *Improved nitrogen transport in surface nanocrystallized low-carbon steels during gaseous nitridation*, *Mater. Lett.*, **55**, **2002**, 340-343, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00389-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00389-0)
- [145] J. Zhao, Z. Ren, X. Sang, Y. Liu, G. X. Wang, Y. Dong, C. Ye, *Higher Nitriding Efficiency in Ultrafine-Grained Iron Processed by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **52** (11), **2021**, 4813-4826, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06426-y>
- [146] K. Nishimaki, S. Ohmae, T. A. Yamamoto, M. Katsura, *Formation of iron-nitrides by the reaction of iron nanoparticles with a stream of ammonia*, *Nanostruct. Mater.*, **12**, **1999**, 527-530, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00175-0)
- [147] W. Arabczyk, M. Jakrzeska, *The nitriding kinetics of fine-crystalline alfa-Fe*, na *Advanced materials and technologies: 14th International Scientific Conference*, Gliwice, **1995**
- [148] H. J. Grabke, *Reaction of ammonia, nitrogen, and hydrogen on the surface of iron. I. Kinetics of iron nitridation with NH₃-H₂ mixtures and denitriding*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72** (4), **1968**, 533-541
- [149] D. K. Inia, A. M. Vredenberg, F. H. P. M. Habraken, D. O. Boerma, *Nitrogen uptake and rate-limiting step in low-temperature nitriding of iron*, *J. Appl. Phys.*, **86** (2), **1999**, 810-816, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.370808>
- [150] W. Arabczyk, R. Wróbel, *Study of the Kinetics of Nitriding of Nanocrystalline Iron using TG and XRD methods*, *Solid State Phenom.*, **94**, **2003**, 185-188, DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.185>

- [151] B. Seth, H. Ross, *The mechanism of iron oxide reduction*, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, **1965**, 180
- [152] J. Y. Park, O. Levenspiel, *The crackling core model for the reaction of solid particles*, *Chem. Eng. Sci.*, 30, **1975**, 1207, DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(75\)85041-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)85041-X)
- [153] I. Stranski, L. Krastanov, *Theory of orientation separation of ionic crystals*, *Ber. Akad. Wiss. Wien*, 146, **1938**, 797
- [154] W. Arabczyk, R. Wróbel, *Utilisation of XRD for the determination of the size distribution of nanocrystalline iron materials*, *Solid State Phenom.*, 94, **2003**, 235-238, DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.235>
- [155] R. Wróbel, W. Arabczyk, *Solid - Gas Reaction with Adsorption as the Rate Limiting Step*, *J. Phys. Chem. A*, 110, **2006**, 9219-9224, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0619447b>
- [156] R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *The influence of iron nanocrystallite size on a nitriding process rate*, *Materials Science-Poland*, 26 (2), **2008**, 349-356
- [157] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *The effect of size of crystallites on the nitriding process of the fused iron catalyst*, *Przem. Chem.*, 89 (4), **2010**, 509-511
- [158] R. Pelka, K. Kielbasa, W. Arabczyk, *The effect of iron nanocrystallite's size in catalysts for ammonia synthesis on nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition*, *Cent. Eur. J. Chem.*, 9 (2), **2011**, 240-244, DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0145-5>
- [159] R. Pelka, W. Arabczyk, *Modelling of nanocrystalline iron nitriding process - influence of specific surface area*, *Chemical Papers*, 65 (2), **2011**, 198-202, DOI: <https://doi.org/10.2478/s11696-010-0105-8>
- [160] W. Arabczyk, R. Pelka, I. Jasińska, Z. Lendzion-Bieluń, *Reaction Model Taking into Account the Catalyst Morphology and Its Active Specific Surface in the Process of Catalytic Ammonia Decomposition*, *Materials*, 14 (23), **2021**, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14237229>
- [161] R. Pelka, W. Arabczyk, *A New Method for Determining the Nanocrystallite Size Distribution in Systems Where Chemical Reaction between Solid and a Gas Phase Occurs*, *Journal of Nanomaterials*, **2013**, DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/645050>
- [162] R. Pelka, *A method of determining nanoparticle size distribution in iron ammonia synthesis catalyst by measuring mass changes during the nitriding process*, *Catal. Today*, 286, **2017**, 118-123, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.005>
- [163] R. Pelka, W. Arabczyk, *Influence of chemical composition of nanocrystalline iron's surface on the rates of two parallel reactions: nitriding and catalytic decomposition of ammonia*, *Chemical Papers*, 66 (1), **2012**, 18-25, DOI: <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0095-1>
- [164] M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *Layer growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron - evaluation of diffusion-coefficients for nitrogen in iron nitrides*, *Metall. Mater. Trans. A*, 26 (1), **1995**, 57-74, DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02669794>
- [165] E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, *2 - Kinetics of thermochemical surface treatments*, *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, ed. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 113-140, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.1.113>
- [166] W. Arabczyk, E. Ekiert, R. Pelka, *Size-Dependent Transformation of α -Fe into γ' -Fe₄N in Nanocrystalline the Fe-NH₃-H₂ System*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (32), **2016**, 17989-17995, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02526>
- [167] E. A. Ekiert, B. Wilk, Z. Lendzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk, *Study of Phase Transitions Occurring in a Catalytic System of ncFe-NH₃/H₂ with Chemical Potential Programmed Reaction (CPPR) Method Coupled with In Situ XRD*, *Catalysts*, 11 (2), **2021**, DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11020183>
- [168] K. Haneda, Z. X. Zhou, A. H. Morrish, T. Majima, T. Miyahara, *Low-temperature stable nanometer-size fcc-Fe particles with no magnetic ordering*, *Physical Review B*, 46 (21), **1992**, 13832-13837, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.13832>
- [169] Q. Meng, N. Zhou, Y. Rong, S. Chen, T. Y. Hsu, X. Zuyao, *Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation*, *Acta Mater.*, 50 (18), **2002**, 4563-4570, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00284-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00284-7)

- [170] M. Wohlschlägel, U. Welzel, E. J. Mittemeijer, *Unexpected formation of ϵ iron nitride by gas nitriding of nanocrystalline α -Fe films*, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, **2007**, 141901, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2793176>
- [171] R. Pelka, W. Arabczyk, *Studies of the Kinetics of Reaction Between Iron Catalysts and Ammonia - Nitriding of Nanocrystalline Iron with Parallel Catalytic Ammonia Decomposition*, *Top. Catal.*, **52**, **2009**, 1506-1516, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9297-y>
- [172] W. Arabczyk, R. Pelka, B. Wilk, *Studies of phase transitions occurring in the system of nanocrystalline Fe/NH₃/H₂*, *Mater. Chem. Phys.*, **237**, **2019**, 121853, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121853>
- [173] W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, H. W. Zhang, J. Lu, K. Lu, *The formation of ϵ -Fe₃₋₂N phase in a nanocrystalline Fe*, *Scripta Mater.*, **50**, **2004**, 647-650, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.022>
- [174] W. Tong, C. He, J. He, L. Zuo, N. Tao, Z. Wang, *Strongly enhanced nitriding kinetics by means of grain refinement*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2), **2006**, 021918, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2221498>
- [175] W. Arabczyk, E. A. Ekiert, R. Pelka, *Hysteresis phenomenon in a reaction system of nanocrystalline iron and a mixture of ammonia and hydrogen*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (37), **2016**, 25796-25800, DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP04606A>
- [176] A. Albrecht, D. Moszyński, *Nitriding and Denitriding of Nanocrystalline Iron System with Bimodal Crystallite Size Distribution*, *Materials*, **15** (1), **2022**, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15010143>
- [177] B. Wilk, A. Błachowski, Z. Lendzion-Bieluń, W. Arabczyk, *Thermodynamics of Chemical Processes in the System of Nanocrystalline Iron–Ammonia–Hydrogen at 350 °C*, *Catalysts*, **10** (11), **2020**, DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10111242>
- [178] W. Arabczyk, R. Pelka, I. Jasińska, *Extended Surface of Materials as a Result of Chemical Equilibrium*, *Journal of Nanomaterials*, **2014**, **2014**, 5, DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/473919>
- [179] F. D. Fischer, T. Waitz, D. Vollath, N. K. Simha, *On the role of surface energy and surface stress in phase-transforming nanoparticles*, *Prog. Mater. Sci.*, **53** (3), **2008**, 481-527, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.09.001>
- [180] M. J. Mayo, A. Suresh, W. D. Porter, *Thermodynamics for nanosystems: grain and particle-size dependent phase diagrams*, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **5**, **2003**, 100-109
- [181] M. Perez, *Gibbs–Thomson effects in phase transformations*, *Scripta Mater.*, **52**, **2005**, 709-712, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.12.026>
- [182] R. Mukherjee, T. A. Abinandanan, M. P. Gururajan, *Phase field study of precipitate growth: Effect of misfit strain and interface curvature*, *Acta Mater.*, **57** (13), **2009**, 3947-3954, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.056>
- [183] D. Moszyński, I. Moszyńska, *Przemiany fazowe podczas procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza*, *Przem. Chem.*, **92** (7), **2013**, 1332-1335
- [184] B. Wilk, W. Arabczyk, *Investigation of nitriding and reduction processes in a nanocrystalline iron-ammonia-hydrogen system at 350 degrees C*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (31), **2015**, 20185-20193, DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp02376a>
- [185] J. Typek, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, A. Guskos, K. Kielbasa, R. Pelka, W. Arabczyk, *FMR study of samples obtained by nitriding and nitrides reduction of nanocrystalline iron*, *Materials Science-Poland*, **34** (1), **2016**, 6-12, DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0014>
- [186] W. Arabczyk, R. Pelka, I. Kocemba, A. Brzoza-Kos, A. Wyszowski, Z. Lendzion-Bieluń, *Study of Phase Transformation Processes Occurring in the Nanocrystalline Iron/Ammonia/Hydrogen System by the Magnetic Permeability Measurement Method*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2022**, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00807>
- [187] R. B. Schwarz, A. G. Khachaturyan, *Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: Application to metal–hydrogen systems*, *Acta Mater.*, **54** (2), **2006**, 313-323, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.044>

- [188] H. P. Klug, L. E. Alexander, J. Wiley, Sons, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, **1974**
- [189] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction*, **2008**,
DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847558237>
- [190] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*, Springer US, **2008**, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
- [191] F. H. Chung, D. K. Smith, *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*, CRC Press, **1999**,
- [192] E. J. Mittemeijer, U. Welzel, *Modern Diffraction Methods*, Wiley, **2013**,
DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527649884>
- [193] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W.H. Freeman, **1963**
- [194] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*, *J. Appl. Crystallogr.*, **11** (2), **1978**, 102-113,
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- [195] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, **1995**
- [196] D. Senczyk, P. Poznańska, P. P. W. Uczelniane, *Laboratorium z rentgenografii strukturalnej*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej, **1974**
- [197] H. Bragg William, L. Bragg William, *The reflection of X-rays by crystals, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **88** (605), **1913**, 428-438, DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- [198] P. Scardi, M. Leoni, *Whole powder pattern modelling*, *Acta Crystallographica Section A*, **58** (2), **2002**, 190-200, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767301021298>
- [199] H. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, *Acta Crystallographica*, **22** (1), **1967**, 151-152, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- [200] H. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (2), **1969**, 65-71, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [201] R. A. Young, *The rietveld method*, International union of crystallography, **1993**
- [202] D. B. Wiles, R. A. Young, *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*, *J. Appl. Crystallogr.*, **14** (2), **1981**, 149-151,
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889881008996>
- [203] R. J. Hill, C. J. Howard, A. A. E. C. R. Establishment, *A Computer Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, Australian Atomic Energy Commission, Research Establishment, Lucas Heights Research Laboratories, **1986**
- [204] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*, *Nuclear Instruments*, **3** (4), **1958**, 223-228,
DOI: [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X)
- [205] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, **2009**, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>
- [206] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, **2018**,
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- [207] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Springer Netherlands, **2012**, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1324-3>
- [208] C. M. Earnest, *Compositional Analysis by Thermogravimetry*; ASTM International, **1988**.
DOI: <https://doi.org/10.1520/STP997-EB>
- [209] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, A. Riga, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, w *Thermal Analysis of Polymers*, red. **2009**, 241-317,
DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch3>
- [210] P. Scherrer, *Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen*, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **2**, **1918**, 96-100

- [211] A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, *Phys. Rev. B*, 56 (10), **1939**, 978 - 982, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [212] A. J. C. Wilson, *X-ray Optics*, Methuen, **1949**
- [213] T. Miłobędzki, *Szkoła analizy jakościowej*, Wiedza-Zawód-Kultura, **1948**
- [214] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, **1954**
- [215] R. Jenkins, J. R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Wiley, **1996**, DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118520994>
- [216] B. E. Warren, *X-ray studies of deformed metals*, *Progress in Metal Physics*, 8, **1959**, 147-202, DOI: [https://doi.org/10.1016/0502-8205\(59\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0502-8205(59)90015-2)
- [217] P. Scardi, M. Leoni, *Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems*, *Acta Crystallographica Section A*, 57 (5), **2001**, 604-613, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767301008881>
- [218] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*, *Prog. Mater. Sci.*, 45 (2), **2000**, 103-189, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- [219] R. K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel, *Thermal stability of submicron grained copper and nickel*, *Materials Science and Engineering: A*, 237 (1), **1997**, 43-51, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00107-X)
- [220] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *Ultrafine metal particles*, *J. Appl. Phys.*, 47 (5), **1976**, 2200-2219, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.322870>
- [221] C. E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, *Grain-size stabilization in nanocrystalline materials*, w *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials*, red. E. Ma, B. Fultz, J. Morral, P. Nash, The Minerals, Metals & Materials Society, **1997**, 115
- [222] J. I. Langford, D. Louer, P. Scardi, *Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting*, *J. Appl. Crystallogr.*, 33 (3 Part 2), **2000**, 964-974, DOI: <https://doi.org/10.1107/S002188980000460X>
- [223] C. Kunka, B. L. Boyce, S. M. Foiles, R. Dingreville, *Revealing inconsistencies in X-ray width methods for nanomaterials*, *Nanoscale*, 11 (46), **2019**, 22456-22466, DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR08268A>
- [224] A. R. Stokes, *A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs*, *Proceedings of the Physical Society*, 61 (4), **1948**, 382-391, DOI: <https://doi.org/10.1088/0959-5309/61/4/311>
- [225] S. Ergun, *Direct method for unfolding convolution products - its application to X-ray scattering intensities*, *J. Appl. Crystallogr.*, 1 (1), **1968**, 19-23, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889868004942>
- [226] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, *Acta Metall.*, 1 (1), **1953**, 22-31, DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [227] E. Prince, J. K. Stalick, *Accuracy in Powder Diffraction II*, na *International Conference*, May 1992, **1992**
- [228] R. Pielaszek, *FW15/45M method for determination of the grain size distribution from powder diffraction line profile*, *J. Alloys Compd.*, 382 (1), **2004**, 128-132, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.040>
- [229] B. E. Warren, B. L. Averbach, *The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns*, *J. Appl. Phys.*, 21 (6), **1950**, 595-599, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699713>
- [230] P. Ganesan, H. K. Kuo, A. Saavedra, R. J. De Angelis, *Particle size distribution function of supported metal catalysts by X-ray diffraction*, *J. Catal.*, 52 (2), **1978**, 310-320, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90145-8)
- [231] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribarik, A. Borbely, *Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals*, *J. Appl. Crystallogr.*, 34 (3), **2001**, 298-310, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889801003715>

- [232] T. Ungár, *Characterization of nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis*, *Journal of Materials Science*, 42 (5), **2007**, 1584-1593, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0696-1>
- [233] E. G. van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W. L. Vos, A. Lagendijk, A. P. Mosk, *Scattering Lens Resolves Sub-100 nm Structures with Visible Light*, *Phys. Rev. Lett.*, 106 (19), **2011**, 193905, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.193905>
- [234] S. B. Rice, C. Chan, S. C. Brown, P. Eschbach, L. Han, D. S. Ensor, A. B. Stefaniak, J. Bonevich, A. E. Vladár, A. R. Hight Walker; et al., *Particle size distributions by transmission electron microscopy: an interlaboratory comparison case study*, *Metrologia*, 50 (6), **2013**, 663-678, DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/6/663>
- [235] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (9), **1986**, 930-933, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [236] O. Couteau, G. Roebben, *Measurement of the size of spherical nanoparticles by means of atomic force microscopy*, *Meas. Sci. Technol.*, 22 (6), **2011**, 065101, DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/6/065101>
- [237] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Courier Corporation, **2000**
- [238] A. Braun, O. Couteau, K. Franks, V. Kestens, G. Roebben, A. Lamberty, T. P. J. Linsinger, *Validation of dynamic light scattering and centrifugal liquid sedimentation methods for nanoparticle characterisation*, *Adv. Powder Technol.*, 22 (6), **2011**, 766-770, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.001>
- [239] A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi, M. Elimelech, *Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum*, *J. Colloid Interface Sci.*, 324 (1), **2008**, 71-79, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.064>
- [240] R. B. Greswell, S. H. Rahman, M. O. Cuthbert, J. H. Tellam, *An inexpensive flow-through laser nephelometer for the detection of natural colloids and manufactured nanoparticles*, *Journal of Hydrology*, 388 (1), **2010**, 112-120, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.04.033>
- [241] S. K. Brar, M. Verma, *Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques*, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 30 (1), **2011**, 4-17, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.08.008>
- [242] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *Journal of the American chemical society*, 60 (2), **1938**, 309-319
- [243] L. Piscitelle, R. Segars, *Effect of particle size distribution in determining a powder's fractal dimension by single gas BET: A mathematical model*, *J. Colloid Interface Sci.*, 149 (1), **1992**, 226-232, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90407-D](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90407-D)
- [244] A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker, K. L. Yudowitch, *Small-angle Scattering of X-rays*, Wiley New York, **1955**
- [245] H. Schnablegger, Y. Singh, *The SAXS guide: getting acquainted with the principles*, Anton Paar GmbH, **2017**
- [246] J. C. Giddings, F. J. F. Yang, M. N. Myers, *Flow-Field-Flow Fractionation: A Versatile New Separation Method*, *Science*, 193 (4259), **1976**, 1244-1245, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.959835>
- [247] M. E. Schimpf, K. Caldwell, J. C. Giddings, *Field-flow fractionation handbook*, John Wiley & Sons, **2000**
- [248] L. Svarovsky, *Solid-liquid separation*, Elsevier, **2000**, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4568-3.X5023-8>
- [249] J. A. Gallego-Urrea, J. Tuoriniemi, M. Hassellöv, *Applications of particle-tracking analysis to the determination of size distributions and concentrations of nanoparticles in environmental, biological and food samples*, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 30 (3), **2011**, 473-483, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.01.005>
- [250] H. Small, *Hydrodynamic chromatography a technique for size analysis of colloidal particles*, *J. Colloid Interface Sci.*, 48 (1), **1974**, 147-161, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90337-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90337-3)
- [251] H. G. Barth, C. Jackson, B. E. Boyes, *Size exclusion chromatography*, *Anal. Chem.*, 66 (12), **1994**, 595-620, DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00084a022>

- [252] E. Bolea, M. S. Jimenez, J. Perez-Arantegui, J. C. Vidal, M. Bakir, K. Ben-Jeddou, A. C. Gimenez-Ingalaturre, D. Ojeda, C. Trujillo, F. Laborda, *Analytical applications of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a comprehensive and critical review*, *Analytical Methods*, 13 (25), **2021**, 2742-2795, DOI: <https://doi.org/10.1039/D1AY00761K>
- [253] B. Gault, A. Chiaramonti, O. Cojocaru-Mirédin, P. Stender, R. Dubosq, C. Freysoldt, S. K. Makineni, T. Li, M. Moody, J. M. Cairney, *Atom probe tomography*, *Nature Reviews Methods Primers*, 1 (1), **2021**, 51, DOI: <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00047-w>
- [254] W. Arabczyk, W. Konicki, U. Narkiewicz, *The Size Distribution of Iron nanoparticles Produced by the Carburisation Process*, *Solid State Phenomena*, 94, **2003**, 177-180, DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.177>
- [255] W. Arabczyk, R. Pelka, D. Moszyński, *Sposób określania rozkładu wielkości lub masy krystalitów*, PL, **2010**
- [256] W. Arabczyk, R. Pelka, *Method of determining the size distribution or mass of crystallites*, PL216582B1, **2014**
- [257] W. Arabczyk, R. Pelka, D. Moszyński, *Sposób określania rozkładu wielkości lub masy krystalitów*, Poland, PL216582, **2014**
- [258] Y. M. Mos, A. C. Vermeulen, C. J. N. Buisman, J. Weijma, *X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration*, *Geomicrobiol. J.*, 35 (6), **2018**, 511-517, DOI: <https://doi.org/10.1080/01490451.2017.1401183>
- [259] A. Pein, B. Pühr, A. Jones, *The Non-ambient Guide*, Anton Paar GmbH, **2018**
- [260] W. Eysel, K. H. Breuer, *Differential Scanning Calorimetry: Simultaneous Temperature and Calorimetric Calibration*, w *Analytical Calorimetry: Volume 5*, red. J. F. Johnson, P. S. Gill, Springer US, **1984**, 67-80, DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2699-1_7
- [261] K. H. Breuer, W. Eysel, *The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells*, *Thermochim. Acta*, 57 (3), **1982**, 317-329, DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)80043-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)80043-9)
- [262] A. Zakrzewski, M. Zakrzewski, *Solid State Characterization of Pharmaceuticals*, Assa, **2006**
- [263] R. Allmann, *Chapter 4 General Data Reduction*, w *Powder Diffraction: Theory and Practice*, red. The Royal Society of Chemistry, **2008**, 89-133, DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847558237-00089>
- [264] A. Albrecht, M. Sadłowski, *Zastosowanie metody dodatku wzorca położenia refleksów w badaniach dyfraktometrycznych procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza*, w *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej*, red. Z. Lenzion-Bieluń, D. Moszyński, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, **2021**, 173
- [265] A. Albinati, N. G. Alexandropoulos, F. H. Allen, Y. Amemiya, I. S. Anderson, U. W. Arndt, J. Baruchel, P. J. Becker, G. Bergerhoff, P. T. Boggs; et al., *Mathematical, Physical and Chemical Tables*, w *International Tables for Crystallography*, red. E. Prince, Vol. C, Springer Dordrecht, **2004**, DOI: <https://doi.org/10.1107/97809553602060000103>
- [266] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *The HighScore suite*, *Powder Diffr.*, 29 (S2), **2014**, S13-S18, DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>
- [267] M. Sadłowski, *Niepublikowana praca*, **2022**
- [268] S. Ohba, Y. Saito, Y. Noda, *A measurement of charge asphericity in iron metal*, *Acta Crystallographica Section A*, 38 (5), **1982**, 725-729, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739482001454>
- [269] R. Dronskowski, *Private Communication*, RWTH Aachen University, Germany, **2012**
- [270] K. Jack, *The iron-nitrogen system: the crystal structures of [epsilon]-phase iron nitrides*, *Acta Crystallographica*, 5 (4), **1952**, 404-411, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001258>
- [271] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. de Groot, C. R. Hubbard, S. J. Carmel, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, U.S. Government Printing Office, Washington, **1976**
- [272] *Ewaluacja danych pomiarowych, Przewodnik wyrażania niepewności pomiaru*, Grupa Robocza 1 Wspólnego Komitetu ds. Przewodników w Metrologii, JCGM, **2008**

- [273] K. Kałucki, W. Arabczyk, W. Morawski, R. Kaleńczuk, U. Narkiewicz, B. Skowroński, A. Gołębiowski, Z. Janecki, Z. Śpiewak, S. Ludwiczak, *Sposób wytwarzania katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku*, Polska, PL139580, **1985**
- [274] W. Arabczyk, U. Narkiewicz, D. Szczuko, J. Zamłynny, J. Ziebro, *Characterisation of fused iron catalyst by temperature programmed nitriding*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, 812 (47), **1999**, 75-91
- [275] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles*, *Nanotechnology*, 10 (1), **1999**, 25-28, DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/006>
- [276] D. W. Scott, *Sturges' rule*, *WIREs Computational Statistics*, 1 (3), **2009**, 303-306, DOI: <https://doi.org/10.1002/wics.35>
- [277] K. Kiełbasa, R. Pelka, W. Arabczyk, *Studies of the Kinetics of Ammonia Decomposition on Promoted Nanocrystalline Iron Using Gas Phases of Different Nitriding Degree*, *J. Phys. Chem. A*, 114, **2010**, 4531-4534, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp9099286>
- [278] S. S. Hosmani, R. E. Schacherl, L. Lityńska-Dobrzyńska, E. J. Mittemeijer, *The nitrogen-absorption isotherm for Fe–21.5 at. % Cr alloy: dependence of excess nitrogen uptake on precipitation morphology*, *Philosophical Magazine*, 88 (16), **2008**, 2411-2426, DOI: <https://doi.org/10.1080/14786430802345660>
- [279] S. Syrenova, C. Wadell, F. A. A. Nugroho, T. A. Gschneidtnr, Y. A. Diaz Fernandez, G. Nalin, D. Świtlik, F. Westerlund, T. J. Antosiewicz, V. P. Zhdanov; et al., *Hydride formation thermodynamics and hysteresis in individual Pd nanocrystals with different size and shape*, *Nature Materials*, 14 (12), **2015**, 1236-1244, DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4409>
- [280] A. G. Gnedovets, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, E. P. Kovalev, H. Wisniewska-Weinert, M. I. Alymov, *Synthesis of micron particles with Fe–Fe₄N core–shell structure at low-temperature gaseous nitriding of iron powder in a stream of ammonia*, *Inorganic Materials: Applied Research*, 7 (2), **2016**, 303-309, DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113316020106>
- [281] M. A. J. Somers, *8 - Development of the compound layer during nitriding and nitrocarburising of iron and iron-carbon alloys*, w *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, red. E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers, Woodhead Publishing, **2015**, 341-372, DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096524.3.341>
- [282] G. Su, Y. Liu, X. Xiao, J. Du, P. Zhang, X. Shen, *Influences of Stress State, Temperature, and Strain Rate on Ductility of Pure Iron*, *J. Mater. Eng. Perform.*, 30 (3), **2021**, 2036-2046, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05481-1>
- [283] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*, *J. Cryst. Growth*, 27, **1974**, 118-125, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(74\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80055-2)
- [284] E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *Automatic collection of powder data from photographs*, *J. Appl. Cryst.*, 8, **1975**, 1-7, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889875009417>
- [285] H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji, *Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K*, *Int. J. Thermophys.*, 25 (1), **2004**, 221-236, DOI: <https://doi.org/10.1023/B:IJOT.0000022336.83719.43>

Podziękowania

Profesorowi Dariuszowi Moszyńskiemu - za wciągnięcie mnie w świat pracy naukowej, cały poświęcony czas, dawanie wolności i zwracanie na właściwe tory kiedy była taka potrzeba;

Marcinowi Sadłowskiemu - za ogromną pomoc eksperymentalną, literaturową i programistyczną, przygotowanie i udostępnienie zestawu skryptów do automatyzacji eksperymentów i analizy danych dyfrakcyjnych, pomoc przy analizach statystycznych, niezliczone godziny wspólnej pracy i każdorazowe stawianie na jakość;

Doktorowi Pawłowi Adamskiemu - za bycie dla mnie „starszym bratem” w świecie nauki i przyjęcie mnie do zespołu realizującego projekt z konkursu NCBiR Lider X;

Doktorowi Michałowi Zgrzebnickiemu - za ogromne wsparcie mentalne, wytrzymywanie ze mną w laboratorium, pomoc przy przeróżnych badaniach i smutne koty;

Arturowi Jurkowskiemu - za bycie najlepszym kompanem wyjazdów naukowych i wsparcie przy przygotowaniu materiałów do badań z użyciem spektroskopii emisyjnej;

Agnieszce Wojciechowskiej, Wojciechowi Czerwonko, Doktorowi Adamowi Sarneckiemu, Doktor Agnieszce Wanag, Pauli Felczak i wszystkim innym osobom, od których mogłem się uczyć, z którymi miałem przyjemność pracować i z którymi spędzałem czas na ZUT w Szczecinie;

Katji Angenendt, Andreasowi Sturmowi, Uwe Tezinsowi, Profesorowi Rafałowi Wróblowi i Doktorowi Pawłowi Kochmańskiemu - za dyskusje i wsparcie w dziedzinie mikroskopii i dyfrakcji elektronowej;

Doktor Ewie Ekiert - za wdrożenie mnie w przeróżne metody analityczne i pomoc w laboratoriach;

Profesor Iwonie Pełech i Doktorowi Krzysztofowi Sielickiemu - za wykonanie obrazowania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej;

Krzysztofowi Puchałowiczowi i Doktor Joannie Kapicy-Kozar - za wsparcie z analizami z użyciem spektroskopii emisyjnej;

Profesorowi Rafałowi Pelka - za dyskusje i pomoc dotyczącą nomenklatury naukowej;

Marlenie Żendetek - za bycie przewodnikiem po administracyjnym labiryntie;

Profesorowi Vladimirowi Ivanovskiemu, Profesorowi Valentinowi Mirceskiemu i ich zespołom - za przyjęcie mnie w UKIM, Skopje i pokazanie, że nie zawsze potrzebna jest aparatura za miliony, aby odpowiadać na trudne naukowe pytania;

Profesorowi Dierkowi Raabe, Profesorowi Baptiste Gaultowi, Doktorowi Se-Ho Kimowi, Mathiasowi Krämerowi, Doktorowi Kasturi Narasimha Sasidharowi i wszystkim innym znakomitym osobom, które poznałem podczas stażu w MPIE w Düsseldorfie (obecnie MPISusMat) - za pokazanie nauki i gościnności na najwyższym w świecie poziomie;

Grupie Profesor Wioletty Raróg-Pileckiej z Politechniki Warszawskiej, w szczególności Doktorowi Hubertowi Rondudzie i Doktorowi Wojciechowi Patkowskiemu za współpracę i docenianie mojej pracy;

Szymonowi Jankowskiemu - za niesamowite koleżeństwo i niezmienną gotowość do pomocy;

Rodzicom, rodzeństwu, całej rodzinie, bliskim i znajomym - za wsparcie, motywację i odwracanie mojej uwagi od pracy nad doktoratem;

Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego (w międzyczasie też jako Ministerstwo Edukacji i Nauki) za wsparcie w ramach programu Diamentowy Grant w latach 2019-2022 (DI2018003348);

Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej za wsparcie w ramach programów PROM w roku 2020 (PPI/PRO/2019/1/00008/U/00001) i Bekker w latach 2022 i 2023 (BPN/BEK/2021/1/00349);

...oraz wszystkim innym osobom i instytucjom, dzięki którym mogłem być tam gdzie byłem.