

## **Badania nad szybkością dyfuzji węgla w stopie żelaza z niklem i kobaltem-FeNi29Co17 (kowar)**

### **1. WSTĘP**

Stop żelaza z niklem i kobaltem FeNi29Co17 - znany pod nazwami kowar, nilo alloy k, telcoseal 1 czy dilver p<sub>1</sub> - jest powszechnie stosowany przez przemysł elektroniczny do wytwarzania złączy ze szkłem. Stop ten posiada jednorodną strukturę fazy  $\delta$ , którą zachowuje do temperatury  $-200^{\circ}\text{C}$ , przy czym wzrost zawartości węgla w stopie wpływa stabilizująco na jego strukturę podczas wymrażania. Pojawienie się fazy  $\alpha$  w wyższych temperaturach jest niedopuszczalne, pociąga ono bowiem za sobą zmianę współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu i uniemożliwia wykonanie prawidłowego złącza ze szkłem. Producenci stopu FeNi29Co17 wytwarzają go z możliwie niską zawartością węgla /od 0,02 do 0,06% C/, utrudnia on bowiem otrzymanie hermetycznego i wytrzymałego mechanicznie złącza ze szkłem. Doświadczenia wskazują, iż stopy o zawartości węgla począwszy od 0,03% nie pozwalają na uzyskanie dobrych złączy, o ile nie zostaną poddane dodatkowej odwęglającej obróbce cieplnej [1] .

Większość producentów złączy szkło - metal przeprowadza dodatkowe odwęglanie stopu za pomocą wyżarzania części metalowych w atmosferze nawilżanego wodoru. Istnieje jednak w tym zakresie duża dowolność w doborze parametrów procesu /np. temperatura wyżarzania zalecana jest w granicach od  $900-1150^{\circ}\text{C}$ , czas wyżarzania od 5 min do 1,5 godziny, a punkt rosy wodoru od  $+20$  do  $+55^{\circ}\text{C}$ /. W dostępnej literaturze nie spotkano prac, które wyjaśniałyby zjawiska zachodzące w trakcie odwęglania stopu FeNi29Co17 w atmosferze  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oraz prób optymalizacji tego procesu.

Najczęściej oczekuje się, że proces odwęglania będzie zachodził zgodnie z prawem "parabolicznym", co oznacza, że decydującym czynnikiem kontrolującym staje się objętościowa dyfuzja węgla, przy czym pomija się zjawiska zachodzące na granicy rozdziału faz gaz-ciało stałe.

W dostępnej literaturze brak jest danych określających parametry dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17. W licznych publikacjach [4, 5, 6, 7, 8, 9] podaje się parametry dyfuzji węgla w austenicie zawierającym różnorodne dodatki stopowe. Teoretyczne obliczenie współczynników dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 na podstawie dostępnych informacji o współczynnikach dyfuzji węgla dla niektórych stopów FeNi oraz

FeCo nie jest możliwe. Kriształ [10] wykazał, że wpływ składników stopowych na dyfuzję nie jest addytywny, tzn. niemożliwe jest określenie współczynnika dyfuzji w układzie czteroskładnikowym, zawierającym dwa składniki stopowe, tylko na podstawie danych o współczynnikach dyfuzji w dwu- lub trzyskładnikowych układach zawierających interesujące nas składniki. Jedyne prace Shepherd [2] częściowo traktuje o interesujących nas problemach. Shepherd badał możliwość skrośnego odwęglania kowaru i przy tej okazji wyznaczył współczynnik dyfuzji węgla. Wartość współczynnika określił wyłącznie dla temperatury  $1150^{\circ}\text{C}$ ; wynosi ona

$$D_{1150^{\circ}\text{C}} = 1,94 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Otrzymany wynik badań jest obarczony poważnymi błędami metodologicznymi ponieważ Shepherd dokonał założeń upraszczających:

1. koncentracja powierzchniowa jest równa zero, tzn., iż szybkość reakcji odwęglania na granicy rozdziału faz gaz-ciało stałe jest bardzo duża;
2. znana jest dokładna wartość czasu  $t$ , przy czym w wartość tę wliczono czas wygrzewania oraz czas nagrzewania próbek.  
Czasy nagrzewania nie zostały sprecyzowane.

Dokonane przez Shepherdę uproszczenia w metodyce badań spowodowały, że uzyskał on różne współczynniki dyfuzji dla różnych grubości odwęglanych próbek, co naturalnie nie powinno mieć miejsca. Rozrzuty w obliczonych współczynnikach były bardzo duże i wynosiły:

$$\text{od } D_{1150^{\circ}\text{C}} = 0,307 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ dla taśmy o grubości } 0,36 \text{ mm}$$

$$\text{do } D_{1150^{\circ}\text{C}} = 6,33 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ dla taśmy o grubości } 3,18 \text{ mm}.$$

Shepherd założył, iż współczynnik dyfuzji  $D_{1150^{\circ}\text{C}} = 1,94 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  obliczony dla taśmy o grubości 0,81 mm jest obarczony najmniejszym błędem. Jednak na opracowanym przez niego wykresie, ilustrującym proces odwęglania taśmy kowarowej o grubości 0,81 mm w temperaturze  $1150^{\circ}\text{C}$ , krzywa doświadczalna odwęglania znacznie odbiega od krzywej obliczonej dla znalezionej wartości współczynnika dyfuzji. Charakter odchylenia krzywej wskazuje na to, iż współczynnik ten w rzeczywistości ma wartość wyższą. Ponieważ znajomość współczynnika dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 jest niezbędna dla przeprowadzenia programowania procesów odwęglania, podjęto prace nad badaniem dyfuzji węgla w tym stopie. W pracy tej podjęto także badania wyjaśniające wpływ stężenia węgla /w zakresie od 0,01-0,29%/ na wartość współczynnika dyfuzji.

## 2. BADANIA

### 2.1. Materiały stosowane do badań

Składy stopów FeNi29Co17, używane do badań, zostały zestawione w Tabl. 1. Stopy oznaczone numerami od 1 do 5 wytopiono specjalnie dla celów badawczych, wzbogacając je węglem do założonego poziomu. Stwierdzono, że wszystkie stopy posiadały jednorodną strukturę  $\delta$  o siatce sześciennej płaskocentrycznej

## SKŁAD STOPÓW FeNi29Co17

Oznaczenie materiału	Producent	Nr wytopu	Skład chemiczny % wag./							
			C	S	P	Si	Mn	Co	Ni	Fe
0	Francja f-ma "Metalimphy" typ dilver P <sub>1</sub>	-	0,040	nie badano	0,035	nie badano	0,25	17,40	28,50	reszta
1	ZDIMN Polska	7083	0,015	0,008	0,003	0,08	0,41	17,08	29,43	reszta
2	ZDIMN Polska	7516	0,100	0,008	0,008	0,07	0,48	17,20	29,50	reszta
3*	ZDIMN Polska	7517	0,300	nie badano	0,030	nie badano	0,20	18,10	29,70	reszta
4	ZDIMN Polska	7866	0,290	0,007	0,009	0,09	0,37	16,80	29,45	reszta
5	ZDIMN Polska	7085	0,036	0,007	0,005	0,10	0,35	16,95	28,50	reszta

\* Materiał 3 wycofano z badań ze względu na miejscowe pęknięcia.

## 2.2. Metodyka badań

Niska zawartość węgla w stopie determinowała metodykę badania dyfuzji. Przyjęto zatem klasyczną metodę badań, polegającą na stosowaniu złączy dyfuzyjnych ze stopów FeNi29Co17 o różnej zawartości procentowej węgla. Złącza te poddawano wyżarzaniu w ciągu różnych czasów w temperaturze 815, 950, 1110 i 1255°C. Wyznaczanie krzywych koncentracji w funkcji głębokości wnikania, niezbędne do obliczenia wartości D, stało się możliwe po określeniu rozkładu węgla w obszarze dyfuzji. W obszarze złącza zdejmowano poszczególne warstwy i oznaczano w nich zawartość węgla metodą chemiczną.

Analiza wielu powszechnie stosowanych metod badania dyfuzji [12] wykazała, że najdokładniejsze wyniki przy małych koncentracjach węgla w stopie uzyskać można poprzez analizy kulometryczne. Niżej przedstawiono metodykę przygotowania próbek, wyżarzania dyfuzyjnego, wyznaczania rozkładu węgla oraz wyznaczania współczynnika dyfuzji.

## 2.3. Przygotowanie próbek

Próbki o średnicy 18 mm i długości 150 mm obrabiano mechanicznie poprzez dokładne planowanie, szlifowanie i polerowanie na papierach metalograficznych czoła próbki, które następnie myto w alkoholu i suszono. Tak przygotowane próbki poddawano zgrzewaniu tarciovemu. Ten sposób zgrzewania pozwolił na uzyskanie zgrzeiny o dużej czystości, przy czym czas wykonywania połączenia był bardzo krótki. Temperatura w miejscu zgrzewania nie przekraczała 1400°C i była o około 50°C niższa od temperatury topnienia stopu. Czas zgrzewania wahał się w granicach od 5 do 10 sekund. Głębokość przemieszczenia się węgla w wyniku dyfuzji zachodzącej w trakcie wykonywania złącza była znikomo mała. Obliczenia wykazują, że jest ona w przybliżeniu równa tej, jaką by uzyskano przy wyżarzaniu dyfuzyjnym np. w temperaturze 1110°C i czasie 74 sekund. Tego rzędu czas jest pomijalnie mały w stosunku do stosowanych czasów wyżarzania dyfuzyjnego w tej temperaturze /20-50 godzin/. Badania

metalograficzne wykazały bardzo dobrą jakość zgrzeiny, charakteryzującą się brakiem pęknięć, dziur oraz jakichkolwiek zanieczyszczeń. Tarciowy sposób przygotowania złącza należy zatem uznać za najbardziej właściwy z punktu widzenia prowadzonych badań.

W miejscu zgrzeiny zaobserwowano mniejszą wielkość ziarna niż w dalszej części próbki. Należy to przypisać silnemu zgniotowi, który nastąpił w trakcie tarcowego dociskania próbek. Jak wiadomo wielkość ziarna wpływa w niskich temperaturach na szybkość dyfuzji węgla; w interesującym nas zakresie temperatur wpływ wielkości ziarna jednak ustaje. Wells i Mehl [4], badając dyfuzję węgla w temperaturach 700 - 1250°C, nie zaobserwowali różnic w szybkości dyfuzji nawet dla szerokiego zakresu wielkości ziarna /ASTM 3 - 8/.

#### 2.4. Wyżarzanie dyfuzyjne

Próbki wyżarzano w helu o czystości 99,99% lub w argonie o czystości 99,98%, w temperaturach i czasach podanych w Tabl. 2, a następnie chłodzono je w tej samej atmosferze w ciągu 5 min. do temperatury poniżej 500°C. Temperaturę kontrolowano termosondą Pt-PtRh, umieszczoną bezpośrednio obok wyżarzanej próbki. Odchylenia temperatury od wartości nominalnej nie przekraczały  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Tablica 2

#### ZESTAWIENIE PRÓBEK PODDANYCH WYŻARZANIU DYFUZYJNEMU

Numer próbki	Materiał A zgrzany z materiałem B <sup>x</sup>		Temperatura wyżarzania dyfuzyjnego °C	Czas wyżarzania dyfuzyjnego h
	Oznaczenie materiału A	Oznaczenie materiału B		
1	1	2	815	200
2	1	2	950	48
3	1	2	1255	6
4	0	4	815	312
5	0	4	815	286
6	0	4	950	42
7	0	4	950	96
8	0	4	1110	20
9	0	4	1110	50
10	5	4	815	312
11	5	4	815	286
12	5	4	950	42
13	5	4	950	96
14	5	4	1110	20
15	5	4	1110	50
16	5	4	1255	24

<sup>x</sup> Składy chemiczne stopów podano w tablicy 1

Przy wyżarzaniu w argonie zaobserwowano częściowe odwęglenie powierzchni próbek, co należy przypisać obecności tlenu w gazie. Odwęglona powierzchnia została częściowo usunięta poprzez obtoczenie próbek. Jak wynika z przeprowadzonych w ramach tej pracy badań, niewielkie odwęglenie powierzchni nie wpływa na wyniki pomiarów współczynnika dyfuzji (jest to zgodne z spostrzeżeniami Wellsa i Mehla [4], którzy stwierdzili, iż nawet znaczne odwęglenie próbki podczas wyżarzania dyfuzyjnego pozostaje bez widocznego wpływu na obliczaną wartość  $D$ ).

## 2.5. Wyznaczenie rozkładu węgla

Dla wyznaczenia rozkładu węgla wzdłuż osi pary dyfuzyjnej zdejmowano kolejno warstwy przeznaczone do analizy chemicznej. Z każdej próbki pobrano 36 warstw, przy czym grubości zdejmowanych warstw wzrastały wraz z oddalaniem się od płaszczyzny zgrzeiny.

Dla każdego materiału wchodzącego w skład pary dyfuzyjnej pobierano 6 warstw o grubości 0,25 mm, 5 warstw o grubości 0,50 mm i 7 warstw o grubości 1 mm. Analiza warstw pobranych na odległości 11 mm z każdej strony płaszczyzny zgrzeiny pozwoliła na wyznaczenie pełnej krzywej stężeniowej dla wszystkich badanych próbek. Błąd lokalizacji zdejmowanych warstw z par dyfuzyjnych nie przekraczał 0,02 mm.

Zawartość węgla w warstwach określano metodą kulometryczną przy pomocy aparatu "Kulomat 7000" - f-my Ströhlein / błąd oznaczenia węgla nie przekraczał 0,002% /.

## 2.6. Obliczanie współczynników dyfuzji

Wells i Mehl [4] stwierdzili, że współczynnik dyfuzji węgla w stalach niskowęglowych, stalach manganowych i stalach niklowych wzrasta wraz ze wzrostem jego koncentracji. Wzrost ten zaznacza się szczególnie silnie dla wyższych koncentracji węgla.

Założono, że w zakresie stosowanych stężeń węgla w stopie FeNi29Co17 zanika wpływ koncentracji węgla na wartość współczynnika dyfuzji. Słuszność tego założenia zostanie potwierdzona w dalszym ciągu pracy, na podstawie właściwej analizy graficznej wyników badań, której dokonano posługując się probabilistycznym papierem funkcyjnym. Naniesione na papier probabilistyczny wartości stężeń  $\frac{C}{C_0}$  w funkcji

odległości od płaszczyzny zgrzeiny, wyznaczały prostą dla wszystkich badanych próbek, co oznacza, że w badanym zakresie stężeń węgla w stopie jego współczynnik dyfuzji jest stały, a ściślej, zmiany współczynnika dyfuzji są tak nieznaczne, iż mogą być pominięte w toku dalszych obliczeń.

Przykład takiej oceny dla próby nr 7 / Tabl. 2 / przedstawiono w Tabl. 3 oraz no rys. 1.

W kolumnie 5 tej tablicy podano procenty atomowe węgla, które obliczono z następujących zależności:

$$\text{dla materiału 4} - \% a . j . m . C = \% \text{ wag. } C \quad 4,7089 = 1,3630\%$$

$$\text{dla materiału 0} - \% a . j . m . C = \% \text{ wag. } C \quad 4,7502 = 0,1883\%$$

W kolumnie 6 podano stężenie węgla, stanowiące różnicę pomiędzy obliczonym stężeniem atomowym węgla / z kol. 5 /, a minimalnym stężeniem atomowym, gdzie:

$$\% C_{a . j . m . / \text{min}} = \% C_{a . j . m . / \text{mat.0}} = 0,1883\%$$

## WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 7

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy mm	Wynik analizy %wag C		Wartość średnia %wag C	C % a.i.m.		C C <sub>o</sub>	C / C <sub>o</sub> /s	C <sub>s</sub> % a.i.m.
7.4.1	10,500	0,290	0,290	0,2900	1,3655	1,1772	1,0021	-	-
7.4.2	9,500	0,290	0,280	0,2850	1,3420	1,1537	0,9821	0,996	1,3583
7.4.3	8,500	0,290	0,280	0,2850	1,3420	1,1537	0,9821	0,992	1,3536
7.4.4	7,500	0,270	0,270	0,2700	1,2714	1,0831	0,9220	0,983	1,3430
7.4.5	6,500	0,270	0,270	0,2700	1,2714	1,0831	0,9220	0,968	1,3254
7.4.6	5,500	0,290	0,270	0,2800	1,3184	1,1301	0,9620	0,943	1,2960
7.4.7	4,500	0,250	0,260	0,2550	1,2007	1,0124	0,8618	0,905	1,2514
7.4.8	3,750	0,260	0,260	0,2600	1,2243	1,0360	0,8819	0,870	1,2102
7.4.9	3,250	0,240	0,240	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,840	1,1750
7.4.10	2,750	0,250	0,230	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,805	1,1339
7.4.11	2,250	0,230	0,220	0,2250	1,0595	0,8712	0,7416	0,765	1,0869
7.4.12	1,750	0,220	0,210	0,2150	1,0124	0,8241	0,7015	0,720	1,0340
7.4.13	1,375	0,210	-	0,2100	0,9888	0,8005	0,6814	0,690	0,9988
7.4.14	1,125	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7534	0,6413	0,660	0,9636
7.4.15	0,875	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,640	0,9401
7.4.16	0,625	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,610	0,9048
7.4.17	0,375	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,590	0,8813
7.4.18	0,125	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6593	0,5612	0,560	0,8461
7.0.19	-0,125	0,190	-	0,1900	0,9025	0,7142	0,6079	0,530	0,8108
7.0.20	-0,375	0,160	-	0,1600	0,7600	0,5717	0,4866	0,505	0,7815
7.0.21	-0,625	0,150	-	0,1500	0,7125	0,5242	0,4462	0,475	0,7462
7.0.22	-0,875	0,160	-	0,1600	0,7600	0,5717	0,4866	0,450	0,7169
7.0.23	-1,125	0,140	-	0,1400	0,6650	0,4767	0,4058	0,420	0,6816
7.0.24	-1,375	0,140	-	0,1400	0,6650	0,4767	0,4058	0,400	0,6581
7.0.25	-1,750	0,130	0,130	0,1300	0,6175	0,4292	0,3653	0,360	0,6111
7.0.26	-2,250	0,120	0,120	0,1200	0,5700	0,3817	0,3249	0,310	0,5524
7.0.27	-2,750	0,100	0,100	0,1000	0,4750	0,2867	0,2440	0,270	0,5054
7.0.28	-3,250	0,091	0,100	0,0955	0,4536	0,2653	0,2258	0,225	0,4526
7.0.29	-3,750	0,086	0,085	0,0855	0,4061	0,2178	0,1854	0,185	0,4056
7.0.30	-4,500	0,074	0,073	0,0735	0,3491	0,1608	0,1368	0,137	0,3492
7.0.31	-5,500	0,064	0,068	0,0660	0,3135	0,1252	0,1065	0,085	0,2881
7.0.32	-6,500	0,058	0,057	0,0575	0,2731	0,0848	0,0721	0,050	0,2470
7.0.33	-7,500	0,055	0,050	0,0525	0,2493	0,0610	0,0519	0,029	0,2223
7.0.34	-8,500	0,047	0,048	0,0475	0,2256	0,0373	0,0317	0,014	0,2047
7.0.35	-9,500	0,043	0,046	0,0445	0,2113	0,0230	0,0195	0,007	0,1965
7.0.36	-10,500	0,044	0,042	0,0430	0,2042	0,0159	0,0135	-	-

W kolumnie 7 podano iloraz  $\frac{C}{C_o}$ , gdzie:

$$C_o = C_{a.i.m./max} / C_{a.i.m./min} = C_{a.i.m./mat.4} / C_{a.i.m./mat.0} = 1,3630 / 0,1883 = 1,1747\%$$

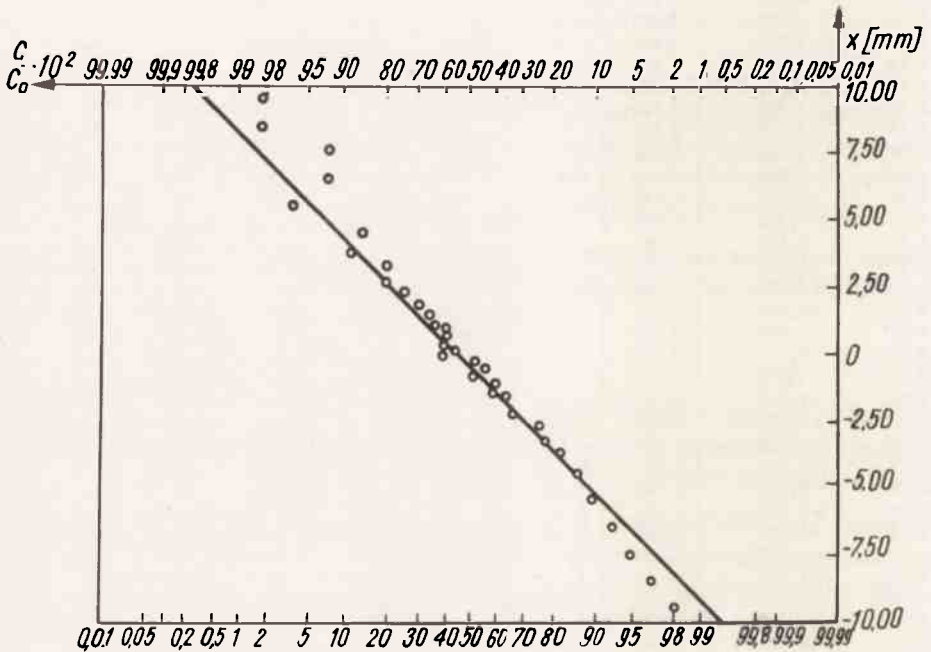
Tak opracowane dane naniesione na papierze probabilistycznym wyznaczają prostą. Równanie jej wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów /wykres dla próby nr 7 przedstawiono na rys. 1/.

Równanie prostej wyznaczono dla 18 pomiarów stężeń  $\frac{C}{C_o}$ , mieszczących się w granicach  $\pm 3$  mm od płaszczyzny zgrzeiny. Odchylenia rzeczywistych stosunków stężeń  $\frac{C}{C_o}$  od wyznaczonej prostej są w tym przedziale minimalne. Większe odchylenia występują dla stężeń zbliżonych do początkowych stężeń węgla w badanych materiałach,

co staje się zrozumiałe jeśli się weźmie pod uwagę fakt, że analiza chemiczna była w tym obszarze wykonywana w stosunkowo grubych warstwach, a nawet nieznaczny błąd w analizie węgla oddziaływyje tutaj silnie

na wartość ilorazu  $\frac{C}{C_0}$ . Naniesione na rys. 1 dane doświadczalne wskazują więc, iż w danym przypadku stężenie nie ma wpływu na współczynnik dyfuzji węgla.

W kolumnie 8 w Tabl. 3 podano skorygowane stosunki  $\frac{C}{C_0}$ , odczytane z wykresu  $\frac{C}{C_0}$ , w funkcji odległości od płaszczyzny zgrzeiny.

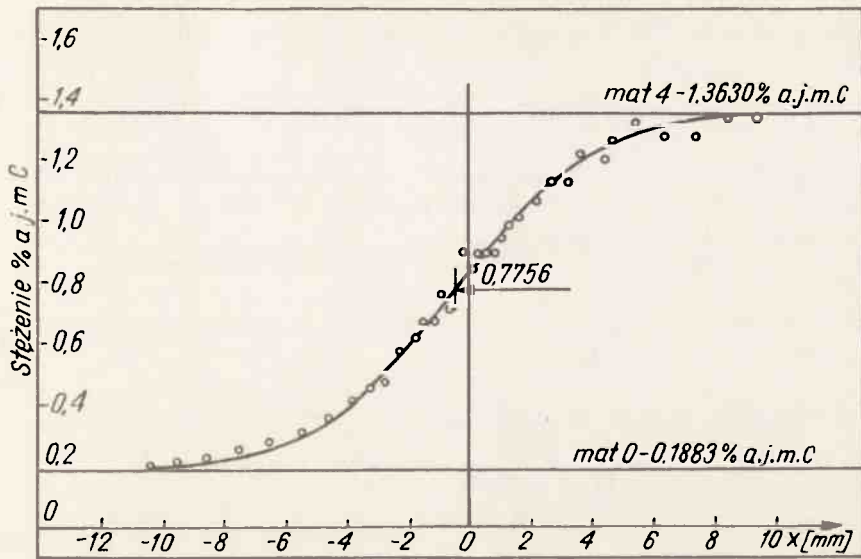


Rys. 1. Wykres stężeń  $\frac{C}{C_0}$  w funkcji odległości od płaszczyzny zgrzewu dla próby nr 7

W kolumnie 9 podano natomiast skorygowane stężenia  $C_s$ , obliczone z zależności:

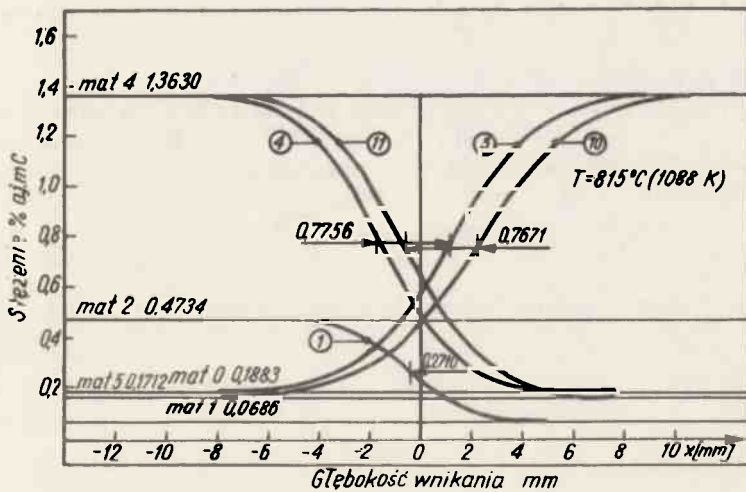
$$C_s = C_{a.i.m./min} + \frac{C}{C_0} \cdot s \cdot C_0$$

Obliczone wartości  $C_s$  dla odpowiednich wartości  $x$  /odległości od płaszczyzny zgrzeiny/ pozwalają na wykreślenie krzywych stężeniowych. Ten sposób postępowania wyklucza błędy przypadkowych pomiarów oraz pozwala na prawidłowe wykreślenie krzywej stężeniowej /wykres stężeniowy dla próby nr 7 przedstawiono na rys. 2/. Naniesione na wykresie rzeczywiste wartości stężeń, wynikające z analizy chemicznej, potwierdzają prawidłowość przeprowadzonej krzywej stężeniowej.



Rys. 2. Krzywa stężeniowa dla próby nr 7

Dla każdej temperatury wyżarzania dyfuzyjnego /dane w Tabl. 2/ przeprowadzono wiele prób, różniących się czasem dyfuzji oraz stężeniem węgla w badanych parach dyfuzyjnych. Krzywe stężeniowe dla próbek nr 1, 4, 5, 10, 11, wyżarzanych w temperaturze  $815^{\circ}\text{C}$ , przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Krzywa stężeniowa dla temperatury dyfuzji  $815^{\circ}\text{C}$



Współczynniki dyfuzji obliczono dla każdej próby ze znanej zależności:

$$D = \frac{x^2}{4u t} \quad (1)$$

gdzie:  $x$  - odczytana z wykresu stężeniowego odległość pomiędzy badanym stężeniem  $C_x$  a płaszczyznę Grubego, określoną punktem przecięcia odciętej

$0,5/\% C_{a.i.m./max}/ +\% C_{a.i.m./min}/$  z krzywą stężeniową,

$u$  - wartość funkcji rozkładu Gaussa /całki prawdopodobieństwa /dla  $u = \frac{\Delta C}{C_0}$  odczytana z tablic [11]

$t$  - czas wyżarzania dyfuzyjnego

W tabelicy 4 zestawiono wyniki obliczeń wykonanych dla próby nr 7.

Tablica 4

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI DLA PRÓBY NR 7

Lp.	X cm	$C = C_x - C_{min}$ % atm.	$\Delta C = C - C_0$ % a.i.m.	$\Delta C / \mu$ % a.i.m.	$\mu = \frac{\Delta C / \mu}{C_0 / 2}$	$\mu$	$\mu^2$	t s	$D = \frac{x^2}{4 t \mu^2} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
1	0,1	0,7117	0,12435	0,125	0,2128202	0,1009	0,0364428	$34,56 \cdot 10^4$	$1,9848 \cdot 10^{-7}$
2	-0,1	0,4617	0,12565						
3	0,2	0,8267	0,23935	0,240	0,4086149	0,3796	0,1440961	$34,56 \cdot 10^4$	$2,0080 \cdot 10^{-7}$
4	-0,2	0,3467	0,24065						

gdzie  $C_0 = C_{a.i.m./mat 4} - C_{a.i.m./mat 0} = 1,3630 - 0,1883 = 1,1747$

$$\frac{C_0}{2} = 0,58735$$

$$D_{pr 7} = 0,5/1,9848 + 2,0080/10^{-7} = 1,9964 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Dla sprawdzenia uzyskanych tą drogą współczynników dyfuzji dokonano dla kilku prób obliczeń, stosując opisaną w wielu publikacjach [5, 7, 12, 13] graficzną metodę Matano. Współczynnik dyfuzji obliczano z zależności:

$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (2)$$

gdzie wartości  $\frac{dx}{dc}$  oraz  $\int_0^c xdc$  otrzymano poprzez graficzne różniczkowanie oraz całkowanie krzywych stężeniowych. Wartości współczynników dyfuzji obliczone metodą Matano pozostają w doskonałej zgodności z obliczeniami dokonanymi z zależnością (1).

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości współczynników dyfuzji  $D$  wyznaczone w niniejszych badaniach zestawione zostały w Tabl. 5.

## DANE DOTYCZĄCE DYFUZJI WĘGLA W STOPIE FeNi29Co17

Próba nr	Temperatura dyfuzji °C	Stężenie C %wag	Współczynnik D 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Uwagi /D 10 <sup>-7</sup> obliczone wg Matano/
1	815	0,0570	0,28	0,27
2	950	0,0570	1,32	
3	1255	0,0570	39,35	
4	815	0,1647	0,27	
5	815	0,1647	0,38	0,41
6	950	0,1647	2,77	
7	950	0,1647	2,00	
8	1110	0,1647	5,95	5,93
9	1110	0,1647	6,66	6,94
10	815	0,1629	0,45	
11	815	0,1629	0,34	0,36
12	950	0,1629	2,33	
13	950	0,1629	3,07	
14	1110	0,1629	11,20	11,05
15	1110	0,1629	7,99	8,18
16	1255	0,1629	20,46	

3.1. Dokładność oznaczeń

Wyznaczona w niniejszych badaniach wartość współczynników dyfuzji jest wiarygodna z dokładnością  $\pm 14\%$ . Na błąd wyznaczonej wielkości szczególnie silnie oddziałuje błąd pomiaru temperatury. Obliczenia wykazują, że odchyleniu temperatury rzędu  $\pm 5^\circ\text{C}$  od wartości rzeczywistej towarzyszy błąd współczynnika dyfuzji rzędu  $\pm 13,8\%$  /dla temperatury  $815^\circ\text{C}$ /. Wraz ze wzrostem temperatury błąd ten maleje /np. dla temperatury  $1255^\circ\text{C}$  wynosi  $\pm 7\%$ ./

Porównanie wyników badań, różniących się między sobą tylko czasami trwania dyfuzji /np. próby nr 6 i 7 lub nr 12 i 13/, wskazuje na dużą powtarzalność wartości współczynnika dyfuzji.

Wpływ błędu popełnionego przy wyznaczaniu stężenia węgla w próbce jest trudniejszy do oszacowania, jest on bowiem zależny od początkowej różnicy stężeń w parze dyfuzyjnej, koncentracji, przy których były obliczane wartości D, oraz od wstępującego w próbce gradientu koncentracji. W niniejszej pracy całkowity zakres stężeń węgla /różnica stężeń/ w parze dyfuzyjnej był we wszystkich przypadkach wystarczająco duży /najmniejszy dla prób nr 1, 2 i 3/, tak samo duży był gradient koncentracji, przy której obliczano współczynnik dyfuzji /koncentracje na płaszczyźnie Grubego/. W związku z przyjętą metodyką wyznaczania krzywych stężeniowych na podstawie danych otrzymywanych ze skorygowanych wartości stężeń /a nie z wartości stężeń określonych na drodze analizy/, błąd ten został sprowadzony do minimum i może zostać w dalszych rozważaniach pominięty.

Błędy pomiaru czasu i odległości były tak małe, że praktycznie nie miały żadnego wpływu i dlatego też można nie brać ich pod uwagę.

### 3.2. Wyznaczenie energii aktywacji $E_D$

Wpływ temperatury na szybkość dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 może być przedstawiony za pomocą równania:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3)$$

lub

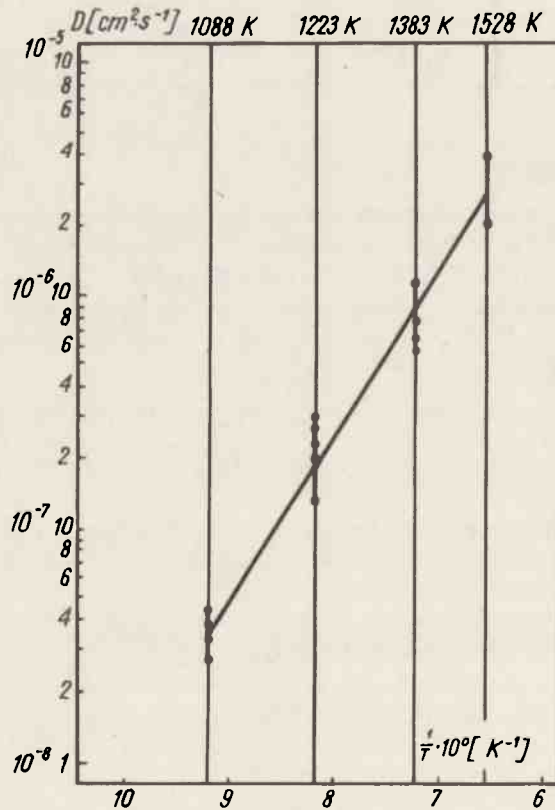
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}, \quad (4)$$

gdzie:  $D_0$  - współczynnik częstości /stała dyfuzji/,

$E_D$  - energia aktywacji procesu dyfuzji,

R - stała gazowa,

T - temperatura dyfuzji.



Rys. 4. Wykres współczynnika dyfuzji  $D$  /skala logarytmiczna/ w funkcji  $1/T$

Równanie (4) przedstawiono w układzie  $\ln D - \frac{1}{T}$  wyznacza prostą, dla której iloraz  $\frac{E_D}{R}$  stanowi współczynnik kierunkowy, a wartość  $D_0$  wyznaczona jest punktem przecięcia prostej z osią rzędnych.

Na rysunku naniesiono otrzymane wartości współczynników dyfuzji  $D$  w układzie  $\log D - \frac{1}{T}$ . Prostą wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów, otrzymując równanie:

$$y = 7,0656 - 0,7082x, \quad (5)$$

gdzie:  $y = \log/D \cdot 10^{-8} / -$  w  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$$x = \frac{1}{T} \cdot 10^4 - \text{w } \text{K}^{-1}$$

Wartość 0,7082 w równaniu (5) określa nachylenie prostej, stąd energia aktywacji procesu dyfuzji wynosi:

$$E_D = 32388 \text{ cal mol}^{-1} / 135625 \text{ J mol}^{-1} /$$

Współczynnik korelacji dla wyznaczonej prostej obliczony został z zależności:

$$r = \frac{\sum' xy}{\sqrt{\sum' x^2 \sum' y^2} / \sqrt{2}}, \quad (6)$$

$$\text{gdzie: } \sum' xy = \sum xy - \frac{\sum x \cdot \sum y}{N} = -9,7755873,$$

$$\sum' x^2 = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N} = 13,8032000,$$

$$\sum' y^2 = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N} = 7,1616716,$$

a  $N$  - liczność analizowanych pomiarów: wartość współczynnika korelacji  $r$  wynosi 0,9832.

Porównując obliczony współczynnik korelacji z danymi zawartymi w tabelicy 4.2 [14] przy  $N-2=14$  stopniach swobody stwierdzamy, że przekracza on wartość 0,742 podaną w tabelicy na poziomie prawdopodobieństwa 0,001. Możemy więc z pewnością minimum 99,9% stwierdzić istnienie liniowej korelacji pomiędzy analizowanymi danymi. Dla wyników badań określono również, z niżej podanych zależności, przedział ufności korelacji:

$$r = 0,9832, \quad r^2 = 0,9667$$

$$s^2 / \hat{y} = \frac{1-r^2 / \sum' y^2}{N-2} = 0,0170348$$

$$s^2 / b = \frac{s^2 / \hat{y} / r}{\sum' x^2} = 0,0012341$$

$$s / b = 0,035129$$

$$s^2/\bar{y} = \frac{s^2/\hat{\sigma}^2}{N} = 0,001064\epsilon$$

$$s/\bar{y} = 0,032628$$

$$t_{0,05, N-2} = 2,145 \quad /z \text{ tablic 6.1} \quad [14] \quad /,$$

mamy więc dla 95 proc. przedziału ufności:

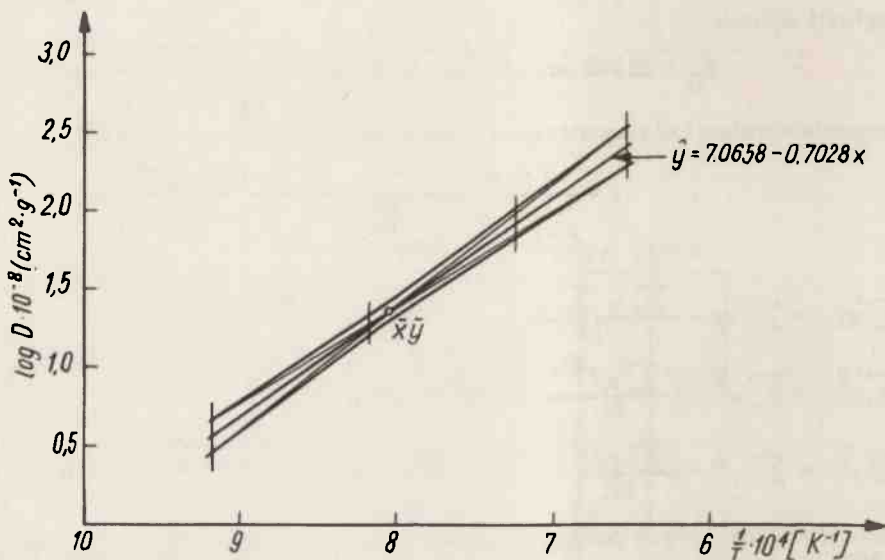
$$y = \bar{y} + 2,145 s/\bar{y} /$$

$$y = 1,2933 \text{ do } 1,4333$$

$$b = \bar{b} + 2,145 s/b /$$

$$y = 0,63286 \text{ do } 0,78356$$

Graficzny obraz przedziału ufności korelacji przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Wykres przedziału ufności korelacji logarytmu współczynnika dyfuzji D w funkcji  $1/T$

Na podstawie powyższych obliczeń oraz rys. 5 oszacować można, dla założonego 95 proc. przedziału ufności, wartości energii aktywacji procesu dyfuzji:

$$T_{E_D} = \pm 2,30259 R s/b / 2,145 \cdot 10^4 = \pm 3445 \text{ calmol}^{-1},$$

$$\text{a więc } E_D = 32388 \pm 3445 \text{ calmol}^{-1}$$

Określone na podstawie rys. 5 wartości współczynników dyfuzji wynoszą dla interesujących nas temperatur:

$$D_{815^\circ\text{C}} = 0,28 - 0,45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{950^{\circ}\text{C}} = 1,58 - 2,14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{1110^{\circ}\text{C}} = 6,92 - 10,47 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{1255^{\circ}\text{C}} = 19,95 - 36,30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

### 3.3. Wyznaczanie współczynnika częstości $D_0$

Współczynnik częstości wyznaczony został z równania Arrheniusa:

$$D_0 = D \exp \left( \frac{E_D}{RT} \right) / \quad (7)$$

Po podstawieniu otrzymanych wartości  $D = 1,885 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,

$E_D = 32388 \text{ cal mol}^{-1}$ ,  $T = 1223^{\circ}\text{K}$ , otrzymujemy:

$$D_0 = 0,116 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Współczynnik częstości można wyznaczyć z równania Dushmana - Langmuira [4] :

$$D_0 = \frac{E_D \delta^2}{N \cdot h} \quad (8)$$

gdzie:  $E_D$  - energia aktywacji,

$\delta$  - dyfuzyjna odległość skoku równa  $0,5a$  /gdzie  $a$  - parametr sieci krystalicznej/,

$N$  - liczba Avogadra,

$h$  - stała Plancka,

oraz ze wzoru Zenera [8] :

$$D_0 = \alpha \cdot a^2 \cdot \gamma \cdot \exp \left( \frac{\Delta S_m}{R} \right) / \quad (9)$$

gdzie:  $\alpha$  - czynnik geometryczny sieci krystalicznej,

$a$  - parametr sieci,

$\gamma$  - częstotliwość drgań atomów domieszki międzywęzłowej /dla większości metali równa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  /,

$R$  - stała gazowa,

$\Delta S_m$  - entropia procesu dyfuzji wyznaczona z zależności:

$$\Delta S_m = \beta / \frac{\Delta H_m}{T_t} /,$$

gdzie:  $\beta$  - stała /dla większości metali równa  $0,35-0,40$ /

$\Delta H_m$  - entalpia procesu dyfuzji równa dla dyfuzji międzywęzłowej energii aktywacji procesu dyfuzji,

$T_t$  - temperatura topnienia metalu.

Oba równania dotyczą dyfuzji międzywęzłowej. Po podstawieniu odpowiednich wartości otrzymujemy z równania (8)  $D_0 = 0,110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , a z równania (9)  $D_0 = 0,112 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Obliczone wartości  $D_0$  pozostają w doskonałej zgodności z eksperymentalnie wyznaczoną wartością współczynnika częstości  $D_0 = 0,116 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

W ramach niniejszej pracy wyznaczono wartość parametru sieci dla stopu FeNi29Co17, która, niezależnie od zawartości węgla w badanych stopach, wynosiła  $a = 3,60 \text{ \AA} / 36,0 \text{ mm}$ . Otrzymana wartość wykazuje bardzo dobrą zgodność z wartością podaną przez Briuchanowa [3], który znalazł, że  $a = 3,58 \text{ \AA}$ .

### 3.4. Równanie dyfuzji

Na podstawie dokonanych obliczeń współczynnika częstości  $D_0$  i energii aktywacji  $E_D$ , równanie dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 może zostać zapisane w postaci:

$$D_c^{\text{FeNi29Co17}} = 0,116 \exp \left/ - \frac{32388}{RT} \right/ , \quad (10)$$

gdzie wartość  $D_0 = 0,116$  podana jest w  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , a wartość  $E_D = 32388$  w  $\text{cal mol}^{-1}$ .

Równanie to przedstawia zależność współczynnika dyfuzji węgla od temperatury w stopie FeNi29Co17 o zawartości do co najmniej 0,29% wagowych węgla.

Porównując otrzymane parametry dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 z parametrami dyfuzji węgla w żelazie  $\delta$  podanymi przez Gruzina [15], równymi  $D_0 = 0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_D = 32400 \text{ cal mol}^{-1}$  oraz z parametrami podanymi przez Kowińskiego [16], równymi  $D_0 = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_D = 34000 \text{ cal mol}^{-1}$  stwierdzić możemy, że:

- 1/ energia aktywacji procesu dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 jest doskonale zgodna z energią aktywacji procesu dyfuzji węgla w żelazie  $\delta$  dla tej samej koncentracji węgla, równej od 0,01 do 0,29% węgla,
- 2/ współczynnik częstości  $D_0$  obliczony dla stopu FeNi29Co17 jest zbliżony do współczynników częstości podanych przez Gruzina i Kowińskiego dla żelaza  $\delta$ . Natomiast współczynnik częstości  $D_0$  dla tych samych zawartości węgla, obliczony według zależności podanej przez Wellsa i Mehla [4], jest dla stopu Fe-C mniejszy i wynosi  $0,088 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,
- 3/ obecności w żelazie  $\delta$  niklu w wysokości 29% oraz kobaltu w wysokości 17% towarzyszy przy ustalonej zawartości węgla wzrost współczynnika dyfuzji.

### 4. PODSUMOWANIE

1. Wyznaczono w stopie FeNi29Co17 zależność współczynnika dyfuzji węgla od temperatury w zakresie koncentracji węgla od 0,01% do 0,29%.
2. Dla zakresu koncentracji od 0,01% do 0,29% węgla w stopie równanie dyfuzji ma postać:

$$D_c^{\text{FeNi29Co17}} = 0,116 \exp \left/ - \frac{32388}{RT} \right/ .$$

3. Do conajmniej 0,29% węgla w stopie FeNi29Co17 współczynnik dyfuzji nie zależy od koncentracji węgla.
4. Energia aktywacji procesu dyfuzji w stopie FeNi29Co17 wynosi  $E_D = 32388 \text{ cal mol}^{-1}$ , z tolerancją  $\pm 3445 \text{ cal mol}^{-1}$  dla założonego 95 proc. przedziału ufności.
5. Współczynnik częstości  $D_0 = 0,116 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , wyznaczony eksperymentalnie na podstawie zmian współczynnika dyfuzji w funkcji temperatury, wykazuje bardzo dobrą zgodność z wartościami obliczonymi z równania Dushmana - Langumira, a także z wartościami uzyskaną z równania Zenera.
6. W porównaniu z czystym stopem Fe-C obecności niklu oraz kobaltu towarzyszy wzrost współczynnika dyfuzji węgla.
7. Wartość parametru sieci krystalicznej dla stopu FeNi29Co17 jest niezależna od zawartości węgla w stopie i wynosi  $a = 3,60 \text{ \AA}$ .

Autor składa serdeczne podziękowanie Panu doc.dr inż. Zygmuntowi Przyłęckiemu za wnikliwe przejrzanie oraz udzielenie cennych porad, które zostały wykorzystane przy opracowywaniu niniejszej pracy.

#### Literatura

1. Blasa J.: Investigation of the oxidation characteristics of Nilo alloy k. TR 77. Henry Wiggin and Co. Ltd. 1964
2. Shepherd W.: The decarburisation of nickel, nickel-iron and nickel-iron-cobalt alloys. TR 515. Henry Wiggin and Co. Ltd. 1969
3. Briuchanov A. A., Baranovskaja Z. A., Briuchanov A. E.: Tekstura prokatki i uprugaja anizotropia spłava kovar. Mietełłovviedienije i termičeskaja obrabotka mietełłov 6, 39, 1966
4. Wells C., Mehl R. F.: Rate of Diffusion of Carbon in Austenite in Plain Carbon in Nickel and in Manganese Steels. Metals Technology TP 1180, 1940
5. Gurov K. P., Borovskij I. B., Marčukowa I. D., Ugaste I. E.: Procesy vzaimnoi diffuzi w spłavach. Izd. Nauko 1973
6. Mirskij Ł. M.: Procesy diffuzi w spłavach. Oborongiz 1959
7. Kriształ M. A.: Mechanizm diffuziiv żeleźnych spłavach. Mietełłurgio 1973
8. Mrowec St.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. PWN 1974
9. Šatajev A. M.: Rodiacionno-stimulirovannaja diffuzio w mietełłach. Atomizdat 1972
10. Kriształ M. A.: Mietełłovviedienije i obrabotko mietełłov 5, 17, 1956
11. Lowan A. N.: Tables of probability functions vol. 1, 1941
12. Małeckci J.: Badanie kinetyki odwęglania stopu FeNi29Co17 /kovar/. Spraw. z etapu I. ONPMP 1974
13. Rhines F. N., Mehl R.: Rates of diffusion in alpha solid solutions of copper. Trans AIME 128, 1938
14. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT 1973
15. Gruzin P. L., Polikarpov J. U., Fedorov G. B., Sumilov M. A.: Metallurgy and Metallography. NP-Tr-448, 119, 1960
16. Kovienski J. J.: Fizika mietełłov i mietełłovviedienije 16, 613, 1963.