

OŚRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

BADANIE KINETYKI ODWĘGLANIA STOPIU FeNi29Co17 (KOWAR) W ŚRODOWISKU GAZOWYM H_2+H_2O

CZĘŚĆ I:

BADANIA NAD SZYBKościĄ DYFUZJI WĘGLA
W STOPIE FeNi29Co17

1976

NR 3 (9)

Panu Docentowi Zygmuntowi Przyłęckiemu za wielogodzinne dyskusje i życzliwą pomoc w czasie wykonywania niniejszej pracy drogą tą składa najserdeczniejsze podziękowania

Autor

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Jerzy MAŁECKI

BADANIE KINETYKI ODWĘGLANIA
STOPU FeNi29Co17 /KOWAR/
W ŚRODOWISKU GAZOWYM $H_2 + H_2O$

CZĘŚĆ I:

BADANIA NAD SZYBKOŚCIĄ DYFUZJI WĘGLA
W STOPIE FeNi29Co17

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz
Bohdan Ciszewski
Zenon Horubała
Andrzej Hruban
Czesław Jaworski
Edward Szabelski
Andrzej Taczanowski
Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

Adres Redakcji:
Warszawa, ul. Konstruktorska 6, tel. 43-74-61

Do użytku służbowego

1. CEL I ZAKRES PRACY

Rozwój elektroniki na świecie spowodował gwałtowny wzrost zapotrzebowania na podzespoły oraz elementy elektroniczne o wysokich wymaganiach jakościowych. Masowe zastosowania złącz szkło - metal w takich podzespołach, jak tranzystory, diody, tyrystory, układy scalone i hybrydowe, a także w rezonatorach kwarcowych, kondensatorach, filtrach oraz w podzespołach optoelektronicznych, sprawia, iż mają one duży wpływ na jakość i niezawodność, a także cenę licznych wyrobów przemysłu elektronicznego. Z tego powodu procesy technologiczne wykonania złącz szkło - metal winny podlegać ciągłemu doskonaleniu, aby uzyskać złącza o wysokich walorach użytkowych a jednocześnie możliwie najniższych kosztach produkcji.

Opracowanie prawidłowej technologii wykonania złącz szkło - metal wymaga głębokiej znajomości budowy i własności materiałów stosowanych do ich produkcji oraz zjawisk zachodzących w trakcie procesów technologicznych.

W zależności od korelacji pomiędzy liniowymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej szkła i metalu, rozróżniamy:

- złącza "dopasowane", w których elementy metalowe i szkło mają ten sam, lub bardzo zbliżony, liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- złącza "niedopasowane", w których elementy metalowe i szkło mają różne liniowe współczynniki rozszerzalności cieplnej.

Złącza "dopasowane" stanowią podstawowy, najczęściej stosowany przez przemysł elektroniczny, typ złącza. W złączach tych połączenie elementów metalowych ze szkłem uzyskuje się w wyniku następujących głównych procesów technologicznych:

- 1/ oczyszczenie powierzchni elementów metalowych poprzez jej obróbkę chemiczną;
- 2/ odwęglenie elementów metalowych poprzez ich obróbkę cieplną w atmosferach redukujących;
- 3/ utlenienie powierzchni stopu poprzez obróbkę cieplną elementów metalowych w atmosferach utleniających;
- 4/ wykonanie połączenia ze szkłem poprzez obróbkę cieplną, odpowiednio zmontowanych elementów szklanych i metalowych, w atmosferach neutralnych lub lekko utleniających.

Elementy metalowe w złączach "dopasowanych" wykonywane są w zasadzie wyłączone ze stopu żelaza z niklem i kobaltem ($FeNi_{29}Co_{17}$), znanym pod nazwami: kowar, nillo alloy K, telcoseal 1, dilver p₁.

Stop ten ma jednorodną strukturę fazy δ ; którą może zachować do temperatury $-200^{\circ}C$, przy czym wzrost zawartości węgla w stopie wpływa stabilizująco na jego strukturę podczas wymrażania. Pojawienie się fazy α w temperaturach wyższych niż $-70^{\circ}C$ jest niedopuszczalne, pociąga bowiem za sobą zmianę współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej stopu i uniemożliwia wykonanie dobrego połączenia ze szkłem.

Producenci stopu $FeNi_{29}Co_{17}$ wytwarzają go z możliwie niską zawartością węgla / od 0,02 do 0,05% C / [1,2,3,4,5,6,7,8], znajdujący się w stopie węgiel utrudnia bowiem otrzymanie hermetycznego i wytrzymałego mechanicznie złącza ze szkłem. Wytworzone gazowe produkty reakcji węgla z tlenkami metalu powodują zmniejszenie przyczepności wytworzonej warstwy tlenkowej do podłoża, a w przypadku dużej ich ilości - zjawisko tzw. zagazowania złącza, charakteryzujące się

obecnością w szkłe pęcherzy gazowych w pobliżu granicy faz szkło - metal, co całkowicie dyskwalifikuje wyrób. Już jednak samo zmniejszenie przyczepności warstwy tlenkowej do podłoża jest zjawiskiem niepożądanym. Jak udowodnił autor we wcześniejszych pracach [9, 10], adhezja warstwy tlenkowej ma istotny wpływ na wytrzymałość mechaniczną i hermetyczność złącza stopu FeNi29Co17 ze szkłem. Dotychczasowe doświadczenia wskazują, iż stop o zawartości węgla wyższej od 0,03%, o ile nie zostanie poddany dodatkowej odwęglającej obróbce cieplnej, nie pozwala już na uzyskanie dobrych złączy ze szkłem [11].

Większość producentów złączy szkło - metal przeprowadza dodatkowe odwęglanie stopu FeNi29Co17 metodą wyżarzania części metalowych w atmosferze nawilżonego wodoru. W Tabelicy 1 zestawiono zalecane przez różnych autorów parametry tego procesu. Jak widać z zebranych danych, istnieje duża rozbieżność w zaleceniach, wynikająca z eksperymentalnego charakteru propozycji.

Tablica 1

PARAMETRY ODWĘGLANIA STOPU FeNi29Co17 ZALECANE PRZEZ RÓŻNYCH AUTORÓW

Lp.	Temperatura °C	Czas min	Typ atmosfery	Zródło	Uwagi
1.1	900	60	H ₂ + H ₂ O pkt rosy + 20°	12	
1.2	1000	30	iw.		
2.1	900	60	H ₂ + H ₂ O	13	brak określenia punktu rosy atmosfery
2.2	1010	30	iw.		
2.3	1150	15	iw.		
3.1	900	240	H ₂ + H ₂ O	14	brak określenia punktu rosy atmosfery
3.2	1100	60	iw.		
4	955 - 980	30 - 20	H ₂	15	
5.1	900	30	H ₂ + H ₂ O pkt rosy +30°C	16	
5.2	1050 - 1150	30 - 20	H ₂		
6	1000 - 1050	60	H ₂ + H ₂ O pkt rosy +20°C	17	
7	950 - 1100	60 - 5	H ₂ + H ₂ O pkt rosy +50°C	2	
8	1100	30	H ₂ + H ₂ O pkt rosy +20°C	18	
9	950 - 1050	30 - 15	H ₂ + H ₂ O pkt rosy min +20°C	19	
10	100 - 1050	40 - 30	H ₂ + H ₂ O pkt rosy + 35 + +55°C	20	

W dostępnej literaturze nie spotyka się prac, które wyjaśniałyby zjawiska zachodzące w trakcie odwęglania stopu FeNi₂₉Co₁₇ w atmosferze H₂+H₂O; nic też nie wspomina się o próbach optymalizacji tego procesu. Zwykle oczekuje się, że proces odwęglania będzie zachodził zgodnie z prawem "parabolicznym", co oznacza, iż decydującym czynnikiem kontrolującym jest dyfuzja węgla, a pomija się zjawiska zachodzące na granicy rozdziału faz gaz-ciało stałe.

Brak jest również danych określających parametry dyfuzji węgla w stopie FeNi₂₉Co₁₇. W licznych publikacjach [21,22,23,24,25,26] 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 w niektórych stopach FeNi oraz FeCo, nie jest jednak możliwe. Kriształ [27] wykazał, że wpływ składników stopowych na dyfuzję nie jest addytywny, to znaczy, że niemożliwe jest określenie współczynnika dyfuzji w układzie czteroskładnikowym, zawierającym dwa składniki stopowe, wyłącznie na podstawie danych o współczynnikach dyfuzji w dwu- lub trzyskładnikowych układach, zawierających interesujące nas składniki stopowe.

Tylko jedna praca Shepherd'a [28] częściowo traktuje o interesujących nas problemach. Shepherd badał możliwości skrośnego odwęglania kowaru i przy tej okazji wyznaczył współczynnik dyfuzji węgla, jednak wyłącznie dla temperatury 1150°C. Wynosi ona:

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

Otrzymany wynik badań jest obciążony poważnymi błędami metodycznymi, ponieważ Shepherd dokonał szeregu założeń upraszczających. W efekcie 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:

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

$$D_{1150^{\circ}\text{C}} = 6,330 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ - dla próbek o grubości } 3,18 \text{ mm}$$

Shepherd założył, że współczynnik dyfuzji $D_{1150^{\circ}\text{C}}$ równy $1,94 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ obliczony dla próbek o grubości 0,81 mm jest obciążony najmniejszym błędem. Z opracowanego jednak przez niego wykresu odwęglania taśmy kowarowej o grubości 0,81 mm w temperaturze 1150°C wynika, że współczynnik ten w rzeczywistości ma wyższą wartość.

Zasadniczym celem niniejszej pracy jest ukazanie na podstawie przeprowadzonych badań kinetyki odwęglania stopu FeNi₂₉Co₁₇ w środowisku gazowym H₂+H₂O. Badania te zmierzały do wyjaśnienia, czy proces odwęglania stopu jest kontrolowany przez dyfuzję węgla w stopie, czy też przez reakcje chemiczne na granicy rozdziału faz gaz - metal. Założony program badań przewidywał zebranie wszystkich niezbędnych danych, umożliwiających dokonanie optymalnego z punktu widzenia technicznego i ekonomicznego, programowania procesu odwęglania elementów wykonanych ze stopu FeNi₂₉Co₁₇, stosowanych do produkcji złączy ze szkłem.

W oparciu o dokonane rozeznanie literaturowe, można sformułować następujące główne tezy pracy:

1/ odwęglaniu stopu FeNi₂₉Co₁₇ w środowisku gazowym H₂+H₂O nie towarzyszą na granicy faz gaz - metal reakcje utleniające powierzchnię stopu;

- 2/ szybkość dyfuzji węgla, w obszarze punktu rosy wodoru od +15 do +45°C jest czynnikiem kontrolującym szybkość procesu odwęglania;
- 3/ współczynnik dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 nie zależy od jego koncentracji, gdyż zawartość tego składnika jest w badanych stopach bardzo mała;
- 4/ kształt i wymiary odwęglanych elementów mają istotny wpływ na programowanie procesu odwęglania, zabezpieczającego uzyskanie właściwej jakości złącz ze szkłem.

2. PROGRAM PRACY

Niniejsza praca składa się z czterech części. Części pierwsza i druga dotyczą badań kinetyki odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym H_2+H_2O . Realizacja prac badawczych wykonanych w części pierwszej i drugiej przebiegała według następującego programu:

Część 1 - Badania nad szybkością dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17

1. Analiza stanu zagadnienia i wybór metody badań
2. Badania:
 - 2.1. Przygotowanie materiałów do badań
 - 2.2. Badania stanu strukturalnego i parametru sieci stopu FeNi29Co17
 - 2.3. Przygotowanie urządzeń i próbek do badań dyfuzji
 - 2.4. Wyżarzanie dyfuzyjne
 - 2.5. Wyznaczanie rozkładu węgla
 - 2.6. Obliczanie współczynnika dyfuzji
3. Omówienie i analiza wyników badań.

Część 2 - Badania wpływu różnych punktów rosy środowiska gazowego H_2+H_2O na przebieg procesu odwęglania stopu FeNi29Co17

1. Analiza stanu zagadnienia i wybór metody badań
2. Badania
 - 2.1. Przygotowanie urządzeń i próbek do badań odwęglania w atmosferze H_2+H_2O
 - 2.2. Wyżarzanie w atmosferze H_2+H_2O
 - 2.3. Wyznaczanie rozkładu węgla
3. Omówienie i analiza wyników badań

Część trzecia przedstawia metodykę programowania odwęglania stosowanych do produkcji złącz ze szkłem elementów wykonanych ze stopu FeNi29Co17, natomiast w części czwartej podano przykład obliczeń optymalnych parametrów procesu odwęglania dla przeznaczonych do łączenia ze szkłem elementów wykonanych ze stopu FeNi29Co17. Obliczeń dokonano według zaproponowanej w części trzeciej metodyki oraz na podstawie wyników badań zamieszczonych w części pierwszej i drugiej.

Pracę zakończono podsumowaniem wyników.

3. BADANIA NAD SZYBKOŚCIĄ DYFUZJI WĘGLA W STOPIE FeNi₂₉Co₁₇

3.1. Analiza stanu zagadnienia

3.1.1. Matematyczne ujęcie mechanizmu sieciowej dyfuzji węgla

Procesem dyfuzji węgla rządzą dwa podstawowe prawa, sformułowane przez Ficka w roku 1880. Pierwsze z nich podaje związek pomiędzy strumieniem, tzn. ilością substancji przepływającej w jednostce czasu przez jednostkową, prostopadłą do tego strumienia powierzchnię, a gradientem stężeń dyfundującej substancji:

$$j = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right], \quad [1]$$

gdzie:

j - strumień dyfundującej substancji w kierunku x

c - stężenie w płaszczyźnie przepływu

$\frac{\partial c}{\partial x}$

- gradient stężenia prostopadły do płaszczyzny przepływu.

Drugie prawo ukazuje związek pomiędzy gradientem stężenia, a szybkością, z jaką w danym punkcie układu zmienia się stężenie w wyniku procesu dyfuzji:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad [2]$$

Gdy współczynnik dyfuzji D jest niezależny od stężenia, wówczas równanie [2] sprowadza się do postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right]. \quad [3]$$

Mechanizm dyfuzji w polikrystalicznym materiale jest bardzo złożony. Transport materii może się bowiem odbywać nie tylko dzięki wędrówce defektów punktowych, która zachodzi w sieci krystalicznej na skutek jej drgań termicznych, lecz również wzdłuż granic ziaren, dyslokacjach itd. Udział poszczególnych form dyfuzji w materiale polikrystalicznym zależy w dużym stopniu od temperatury. W dostatecznie wysokiej temperaturze / powyżej temperatury Tammana / przeważa zdecydowanie dyfuzja sieciowa.

Ruch atomów w kryształach jest możliwy przede wszystkim dzięki temu, że struktura krystaliczna nie jest doskonała.

Ponieważ w zależności od rodzaju substancji oraz warunków zewnętrznych mogą występować różnego rodzaju defekty struktury, znanych jest wiele różnych mechanizmów dyfuzji sieciowej.

Mrowiec [25] wyróżnia następujące graniczne typy mechanizmów dyfuzji sieciowej:

1/ mechanizm podwójnej wymiany,

- 2/ mechanizm pierścieniowy,
- 3/ mechanizm lukowy,
- 4/ mechanizm relaksacyjny,
- 5/ mechanizm międzywęzłowy / prosty /,
- 6/ mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem:
 - a/ kolinearny,
 - b/ niekolinearny,
- 7/ mechanizm rezonansowy,
- 8/ mechanizm spiętrzenia,
- 9/ mechanizm dyfuzji wstępującej.

W przypadku międzywęzłowego roztworu stałego węgla w metalu, a taki ma miejsce w materiałach użytych w niniejszej pracy, dyfuzja przebiega według mechanizmu międzywęzłowego / prostego / [29].

Mechanizm dyfuzji międzywęzłowej polega na kolejnych przeskokach atomu z jednej przestrzeni międzywęzłowej w drugą. Proces ten wymaga znacznych deformacji sieci krystalicznej w momencie, kiedy atom dokonuje przeskoku i jest możliwy wtedy, gdy struktura kryształu charakteryzuje się "luźnym" stosunkowo rozmieszczeniem elementów w przestrzeni, bądź też wtedy, gdy atomy międzywęzłowe mają znacznie mniejszą średnicę od atomów tworzących strukturę kryształu/np. w przypadku obcej domieszki, jaką stanowi węgiel w roztworze stałym stopu FeNi29Co17/.

Jeżeli założymy, że odległości, jakie pokonuje atom w kolejnych przeskokach, są równe, oraz że przeskoki te są całkowicie przypadkowe, to wówczas metody statystyczne prowadzą do następującego wyrażenia na współczynnik dyfuzji, zwany mikroskopowym współczynnikiem dyfuzji:

$$D = \alpha a_0^2 \omega, \quad [4]$$

gdzie:

α - współczynnik geometryczny, którego wartość liczbowa zależy od struktury kryształu i mechanizmu dyfuzji / dla sieci regularnej płasko centrowanej i przestrzenie centrowanej $\alpha = 1$ /

ω - częstość przeskoków

a_0 - droga jaką atom przebywa w wyniku przeskoku z jednego położenia w drugie / wartość stałej sieciowej /

Na podstawie mechaniki statystycznej i teorii stanu przejściowego, Zener [30] wyprowadził następujące równanie:

$$\omega = \lambda \nu \exp \left[-\frac{\Delta G_m}{RT} \right] = \exp \left[\frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_m}{RT} \right], \quad [5]$$

gdzie:

λ - współczynnik przejścia, określający prawdopodobieństwo z jakim dany atom, o dostatecznie dużej energii, rozpoczynający przeskok, ukończy go w kolejnym położeniu, a nie powróci do pierwotnego położenia,

ν - współczynnik częstości, który w pierwszym położeniu jest równy częstości drgań

atomów lub jonów w położeniach węzłowych /częstość Debye'a;/
dla większości metali wynosi on 10^{13} s^{-1} .

ΔG_m - zmiana energii swobodnej układu, związana z przeskokiem,

ΔH_m - entalpia procesu,

ΔS_m - entropia procesu.

Podstawiając równanie [5] do równania [4] otrzymuje się równanie ważne dla dowolnego mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej:

$$D = \alpha a_0^2 \nu \exp \left[\frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \left[- \frac{\Delta H_m}{RT} \right]. \quad [6]$$

Z porównania zależności [6] z ogólnie znanym równaniem Arrheniusa, gdzie:

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{E_D}{RT} \right] \quad [7]$$

oraz przy założeniu, że $\Delta H_m = E_D$, otrzymujemy:

$$D_0 = \alpha a_0^2 \nu \exp \left[\frac{\Delta S_m}{R} \right]. \quad [8]$$

Wert i Zener [31] wykazali, że ΔS_m może być wyrażone następującą zależnością:

$$\Delta S_m = \beta \left[\frac{\Delta H_m}{T_t} \right], \quad [9]$$

gdzie:

β - współczynnik, który według szacunkowych obliczeń dla większości metali wynosi 0,35 - 0,40,

T_t - temperatura topnienia metalu.

Dushman i Langmuir [21] udowodnili, że:

$$D_0 = \frac{E_D \delta^2}{Nh} \quad [10]$$

gdzie:

E_D - energia aktywacji,

δ - dyfuzyjna odległość skoku,

N - liczba Avogadra,

h - stała Plancka.

Równania [8] i [10] pozwalają na teoretyczne obliczenie współczynnika częstości D_0 i dokonanie porównań z eksperymentalnie wyznaczoną wartością. Równania te wykorzystane zostaną w dalszej części pracy, po doświadczalnym wyznaczeniu parametru sieci stopu FeNi29Co17.

Należy jednak stwierdzić, że mechanizm dyfuzji międzywęzłowej atomów węgla w metalach nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony. Istnieje w tym zakresie szereg niejasności, takich jak np. okresowe zmiany konfiguracji elektronowej dyfundującego

atomu, czy też rzeczywista wielkość atomów wprowadzonych do przestrzeni międzywęzłowej. Kisiliszin [32] przedstawił hipotezę, zgodnie z którą atom, dyfundujący w punkcie przegięcia bariery potencjału i w stanie stacjonarnym, może mieć różne wymiary. Entropia aktywacji ΔS_m , w zależności opracowanej przez Kisiliszina, związana jest między innymi ze zmianami modułu sprężystości materiału w funkcji temperatury. Analiza powyższego nie wchodzi jednak w zakres niniejszej pracy.

3.1.2. Metody badań współczynnika dyfuzji węgla

Badania nad dyfuzją węgla w żelazie i jego stopach oraz określanie współczynnika dyfuzji, prowadzone były przy użyciu różnorodnych metod. Runge [33] oraz Tammann i Schönert [34] nawęglali próbki drutu żelaznego w gazie, przy czym Runge wyznaczał zmianę rezystancji elektrycznej w zależności od czasu trwania nawęglania, a Tammann i Schönert używali metody mikroskopowej dla określenia grubości nawęglonej warstwy.

Bramley i współautorzy [35] nawęglali próbki żelazne i odwęglali próbki stalowe oraz określali koncentrację węgla wewnątrz próbki w rozmaitych odległościach od powierzchni.

Wyniki uzyskane przez Rungego, Tammanna i Schönerta oraz Bramleya są jednak kwestionowane [21], a metodyka badań przez nich przyjęta zawiera szereg upraszczających założeń.

Paschke i Hauttmann [36] zgrzewali walcowe próbki wysokowęglowej stali z próbkami z żelaza Armco i po wyżarzeniu dyfuzyjnym określali rozkład węgla wzdłuż poprzecznego przekroju zgrzewiny. Do obliczeń wartości D stosowali metody opracowane przez Grubego i Stefana.

Ta sama metoda została zastosowana w badaniach przeprowadzonych przez Wellsa i Mehla, przy czym obliczanie wartości D zostało wykonane przy użyciu graficznej metody Matano i porównane z obliczeniami wykonanymi metodą Grubego. Przyjęcie graficznej metody Matano pozwoliło na określenie wpływu koncentracji węgla na współczynnik dyfuzji w stopach FeC.

Wells i Mehl wyznacali rozkład węgla w parach dyfuzyjnych metodą zdejmowania kolejnych warstw i dalszej ich analizy chemicznej. Otrzymane wyniki charakteryzują się dużą dokładnością, a opracowane przez nich równanie dyfuzji węgla w żelazie \mathcal{T} wykorzystywane jest w wielu późniejszych pracach różnych autorów.

W ostatnich latach przeprowadzono badania współczynnika dyfuzji węgla w żelazie \mathcal{D} poprzez pomiar tarcia wewnętrznego [24] oraz w żelazie \mathcal{D} i jego stopach przy użyciu metod izotopowych. Gruzin i współpracownicy [37] wyznaczyli współczynniki dyfuzji węgla w żelazie \mathcal{D} i szeregu jego stopach posługując się izotopem C^{14} , przy użyciu metody zdejmowania kolejnych warstw. Oznaczenie aktywności promieniotwórczej w poszczególnych warstwach umożliwia wykreślenie zależności stężenia atomów znaczących od odległości od powierzchni próbki, a co za tym idzie, obliczenie współczynnika dyfuzji. Metoda ta jest jednak kłopotliwa, ponieważ o jej dokładności decyduje precyzja zbierania kolejnych, możliwie cienkich warstewek próbki /grubości kilku mikrometrów/. Należy więc powyższy zabieg wykonywać przy użyciu specjalnych urządzeń lub uchwytów, na przykład takich, jakie opracowali Letaw, Slifkin i Portnoy lub de Bruin i Clark [25].

Inne metody badania rozkładu stężenia promieniotwórczego wskaźnika w próbkach poddanych wyżarzaniu dyfuzyjnemu, takie jak metoda autoradiograficzna lub pomiaru aktywności promieniotwórczej powierzchni próbki przed i po okresie wygrzewania, są mniej kłopotliwe, lecz zdaniem Lundego [38], który dokonał krytycznej analizy

metod badań dyfuzji w ciałach stałych, metoda zdejmowania kolejnych warstw zapewnia jednak najbardziej wiarygodne wyniki.

Borisow i współpracownicy [39] opracowali metodę pomiaru współczynnika dyfuzji, z uwzględnieniem kinetyki reakcji na granicy faz gaz – metal, poprzez pomiar radioaktywności fazy gazowej, która jest proporcjonalna do ilości substancji wydelfundowanej z metalu w czasie odwęglania próbki nasyconej izotopem C^{14} .

W literaturze spotkać można także szereg innych metod określania głębokości węgla lub określania stężenia węgla wzdłuż osi dyfuzji, na przykład przy pomocy analizy spektrograficznej, czy też mikros sondy elektronowej. Jednak te metody, aczkolwiek szybkie i niezbyt kłopotliwe, są niedokładne i mogą być stosowane wyłącznie przy badaniu materiałów o dużej koncentracji węgla w próbce. Jak wykazały na przykład badania Mustera i Fichtera [40], błędy w analizie materiałów o stężeniu 5,9 do 20% węgla, wykonane mikrosondą typu Camaca MS 46, wynoszą do 20%.

Badania nad dyfuzją węgla w stopie FeNi29Co17 nie były dotychczas podejmowane. Powyższe potwierdzili również, w odpowiedzi na wysłane im zapytania, producenci i użytkownicy stopu FeNi29Co17 w USA, Anglii i RFN. Jedynie Shepherd [28] odwęglął na wskroś próbki stopu FeNi29Co17, określając średnie stężenie węgla w całej próbce na drodze analiz chemicznych, a współczynniki dyfuzji szacował z rozwiązania równania Ficka, uwzględniając współczynniki kształtu badanych próbek opracowane przez Darkena i Gurry'ego [41]. Jak zostało wykazane w niniejszej pracy, uzyskane przez niego wyniki obarczone są poważnymi błędami metodologicznymi.

Niska zawartość węgla w stopie FeNi29Co17 oraz jego budowa strukturalna, determinowały przyjętą w niniejszej pracy metodę badań, polegającą na stosowaniu złączy dyfuzyjnych. Złącza te, zbudowane z próbek o różnych zawartościach węgla, poddawano wyżarzaniu w ciągu różnych czasów w temperaturach 815, 950, 1110 i 1255°C. Wyznaczenie koniecznych do obliczenia wartości współczynnika dyfuzji krzywych koncentracji w funkcji głębokości wnikania, możliwe było po określeniu rozkładu węgla w obszarze dyfuzji. Osiągnięto to poprzez zdejmowanie poszczególnych warstw i oznaczaniu w nich metodą chemiczną zawartości węgla. Zapoznanie się z licznymi metodami, stosowanymi dla oznaczania zawartości węgla w materiale, wykazało, że przy tak małych koncentracjach węgla w stopie /0,015 do 0,29%/ , najdokładniejsze wyniki uzyskać można przy użyciu metody kulometrycznej. Metodę tę zastosowano więc w niniejszej pracy.

Poniżej omówiono rozwiązanie równania dyfuzji Matano-Boltzmann'a oraz graficzną metodę Matano. W niniejszej pracy zastosowano do obliczeń współczynnika dyfuzji wymienione elementy teorii dyfuzji.

3.1.3. Rozwiązanie równania dyfuzji metodą Matano - Boltzmann'a oraz graficzną metodą Matano

W przypadku dyfuzji jednokierunkowej równanie opisujące obserwowany podczas badań proces przegrupowywania atomów można wyrazić podaną wcześniej zależnością [2], a dla współczynnika dyfuzji D , niezależnego od stężenia dyfundującego pierwiastka, równanie [2] sprowadza się do postaci [3]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Podstawiając $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$, co zwykle nazywa się podstawieniem Boltzmann'a,

równanie to przekształcić możemy w zwykłe równanie różniczkowe, które posiada dokładne rozwiązanie dla konkretnych warunków brzegowych.

Dla najczęściej spotykanych warunków brzegowych, które przyjęto również w niniejszej pracy:

$$\begin{aligned} \text{dla } t = 0 & \quad \begin{cases} c = c' & x < 0 \\ c = c'' & x > 0 \end{cases} \\ \text{dla } t > 0 & \quad \begin{cases} c = c' & x = -\infty \\ c = c'' & x = +\infty, \end{cases} \end{aligned} \quad [11]$$

rozwiązanie równania 3 przyjmuje następującą postać:

$$C = \frac{c - c''}{c' - c''} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp[-\alpha^2] d\alpha \right] = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf} u], \quad [12]$$

gdzie:

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad [13]$$

a symbolem erf u oznaczona jest całka błędów Gaussa /funkcja Gaussa/.

Z postaci równania [12] wynika, że w celu obliczenia współczynnika dyfuzji D niezbędne jest określenie na drodze doświadczalnej stosunku $\frac{c - c''}{c' - c''}$ jako funkcji

x oraz t. Z równania [12] otrzymujemy:

$$\operatorname{erf} u = 1 - 2 \frac{c - c''}{c' - c''}, \quad [14]$$

przy czym po znalezieniu wartości erf u z tablic [42] określa się odpowiadające im wartości u. W ten sposób znając wartości u, x i t, współczynnik dyfuzji D obliczyć możemy z zależności:

$$D = \frac{x^2}{4u^2t}. \quad [15]$$

Dla znalezienia współczynnika D nie jest konieczna znajomość całej krzywej stężeniowej $c/x, t$. W tym przypadku wystarczy określić c dla kilku wartości x /przy znanym czasie wyżarzania t/, obliczyć współczynniki D dla każdej wartości i wyciągnąć średnią z otrzymanych wyników.

Jeśli znana jest cała krzywa stężeniowa $c/x, t$, przy $t = \text{const}$, to przy pomocy probabilistycznego papieru funkcyjnego przeprowadzić możemy analizę prawidłowości zastosowania rozwiązania [15] do obliczeń współczynnika dyfuzji. Papier probabilistyczny jest bowiem skonstruowany w ten sposób, aby krzywa, reprezentująca na nim dystrybuantę rozkładu, była linią prostą. Tak więc, jeżeli na osi rzędnych odłożymy

wartości $c = \frac{c - c''}{c' - c''}$, a na osi odciętych wartości $-x$ / przy $t = \text{const}$ /, to wykres c/x odpowiadający rozwiązaniu równania [12] powinien przedstawiać prostą.

Przy $D \neq \text{const}$, wykres $c = c/x$ nie przedstawia na papierze probabilistycznym linii prostej i zastosowanie rozwiązania [12] do określenia D nie jest w tym przypadku możliwe. Jak wykazują doświadczenia, założenie, że $D = \text{const}$, jest dopuszczalne w przypadkach niewielkiej różnicy stężeń pierwiastka dyfundującego. W dalszej części pracy zostanie wykazane, że współczynnik dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 nie zależy od jego stężenia.

Przy większych stężeniach pierwiastka dyfundującego $D = f/c$. W tym przypadku dla wyznaczenia współczynnika dyfuzji należy posługiwać się równaniem wyjściowym [2]. Jak wykazał Boltzmann, równanie [2] można rozwiązać posługując się parametrem $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$.

Podstawiając tą wartość do równania [2], otrzymujemy:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left[D \frac{dc}{d\lambda} \right]. \quad [16]$$

Po dwukrotnym scałkowaniu i wykorzystywaniu warunków brzegowych jak w [11], znajdujemy rozwiązanie równania w postaci:

$$C = \frac{c - c''}{c' - c''} = \frac{\int_{-\infty}^{\lambda} \frac{d\lambda'}{D} \exp \left[- \int_0^{\lambda'} \frac{\lambda'' d\lambda''}{2D} \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda'}{D} \exp \left[- \int_0^{\lambda'} \frac{\lambda'' d\lambda''}{2D} \right]}, \quad [17]$$

które przy $D = \text{const}$ sprowadza się do równania [12]. Równaniem [17] nie możemy się jednakże posługiwać bezpośrednio przy wyznaczaniu D , ponieważ znajduje się on pod znakiem całki i jest zależny od parametru λ .

Matano przedstawił metodę określania współczynnika D , która otrzymała nazwę metody Matano, a sposób rozwiązania równania [16] i wyznaczania współczynnika D znany jest pod nazwą metoda Matano - Boltzmann. Zwrócił on mianowicie uwagę, że po wprowadzeniu λ , wszystkie wartości są funkcjami jednej zmiennej i dlatego z równania [16] możemy otrzymać:

$$d \left[D \frac{dc}{d\lambda} \right] = - \frac{\lambda}{2} dc. \quad [18]$$

Rzeczywiście, jeżeli c zależy tylko od λ , to:

$$dc = \frac{dc}{d\lambda} d\lambda.$$

Po scałkowaniu tego równania od c'' do c , z uwzględnieniem warunku $\left[\frac{dc}{d\lambda} \right]_{c''} = 0$ /co oznacza asymptotyczne dążenie λ do ∞ /, otrzymujemy:

$$D \left[\frac{dc}{d\lambda} \right]_c = - \frac{1}{2} \int_{c''}^c \lambda dc. \quad [19]$$

Całkowanie można także przeprowadzić w przedziale $/c', c/$ z uwzględnieniem warunku $\left[\frac{dc}{d\lambda} \right]_{c'} = 0$ /co oznacza asymptotyczne dążenie λ do $-\infty$ /; wtedy otrzymujemy:

$$D \left[\frac{dc}{d\lambda} \right]_c = -\frac{1}{2} \int_c^c \lambda dc. \quad [20]$$

Wyznaczone z ostatnich dwóch wyrażeń [19], [20] D powinno mieć tę samą wartość, jeśli tylko spełniony jest warunek:

$$\int_{c''}^c \lambda dc = \int_{c'}^c \lambda dc \quad [21]$$

lub

$$\int_{c''}^{c'} \lambda dc = 0.$$

Warunek ten określa początek układu współrzędnych dla λ . Przez punkt $\lambda = 0$ przechodzi tzw. płaszczyzna Matano.

Często wygodniej jest posługiwać się dowolnym układem współrzędnych określając wartość λ dla płaszczyzny Matano.

Taką wartość λ_M łatwo można znaleźć z warunku [21], zapisując go w dowolnym układzie współrzędnych:

$$\int_{c''}^{c'} [\lambda - \lambda_M] dc = 0,$$

stąd

$$\lambda_M = \frac{1}{c' - c''} \int_{c''}^{c'} \lambda dc. \quad [22]$$

W takim układzie mamy:

$$D = \frac{1}{2} \left[\frac{d\lambda}{dc} \right]_c \int_{c''}^c [\lambda_M - \lambda] dc, \quad [23]$$

a obliczając wartości współczynnika dyfuzji przy $t = \text{const}$, możemy równanie 23 zapisać w postaci:

$$D = \frac{1}{2t} \left[\frac{dx}{dc} \right]_c \int_{c''}^c [x_M - x] dc, \quad [24]$$

gdzie:

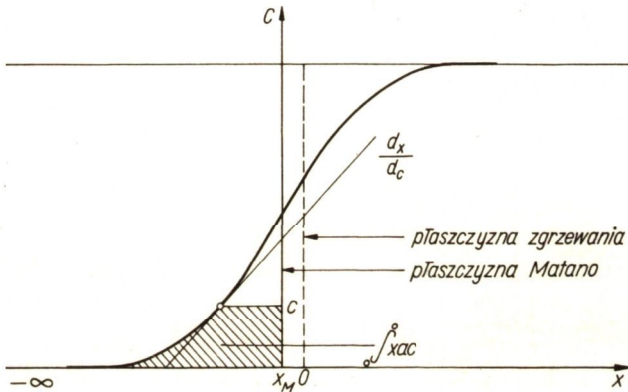
$$x_M = \frac{1}{c' - c''} \int_{c''}^{c'} x dc. \quad [25]$$

Równanie w takiej postaci nosi nazwę równania Matano-Boltzmana.

Obliczanie współczynnika D przy pomocy równania [24] związane jest z pewnymi trudnościami. Ze wzoru [24] wynika bowiem, że dla znalezienia D/c' , należy mieć możliwość pomiaru wartości $\frac{dx}{dc}$ tj. $\left[\frac{dc}{dx} \right]^{-1}$ /przy $t = \text{const}$ / oraz wartości

w postaci $\int x/c/ dc$ w całym zakresie stężeń. Oznacza to, że dla eksperymentalnie otrzymanej krzywej stężeniowej $c/x/$ należy znaleźć opisujące ją równanie, co niekiedy może stwarzać znaczne trudności. Matano zaproponował przeto graficzną metodę rozwiązania równania [24].

Jeżeli wyznaczy się $\frac{dx}{dc}$ i $\int_c^c [x_M - x] dc$ dla niektórych stężeń c drogą graficznego różniczkowania i całkowania /przy tym wartość x_M określa się z góry również poprzez całkowanie graficzne/, to przy znanym t /czasie wyżarzania dyfuzyjnego/, z równania [24] łatwo wyznacza się współczynnik dyfuzji D dla rozpatrywanego stężenia c . Zasadę tę zilustrowano na rys. 1.



Rys.1. Graficzna metoda Matano

Graficzna metoda Matano, tak jak wszystkie graficzne sposoby określania wielkości, posiada ograniczoną dokładność, szczególnie na końcach przedziału stężeń, tj. dla stężeń bliskich c' i c'' , gdzie dużą wartość pochodnej mnoży się przez małą wartość całki. Dla takich przypadków, gdzie graficzna metoda Matano daje oczywiste błędy /przy wyznaczaniu współczynników dyfuzji w parach dyfuzyjnych o bardzo małej różnicy stężeń/, stosuje się inne metody obliczeń. Niektórzy autorzy zaproponowali analitycznie aproksymować doświadczalną krzywą stężeniową lub chociażby jej skrajne części /bliskie stężeń c' i c'' /.

Celem oceny przydatności różnych metod do określania zależności współczynnika dyfuzji od stężenia, Gurow i współpracownicy [22] dokonali krytycznej oceny wyników uzyskanych przy pomocy graficznej metody Matano oraz metody wielomianów /według Baroody'a/ i ulepszonej metody analitycznej /według Holla/.

Obliczeń porównawczych dokonano za pomocą maszyny cyfrowej. Z przytoczonych danych wynika, że wyniki otrzymane graficzną metodą Matano i ulepszoną metodą analityczną, w obszarze stężeń $0,1 < \frac{c - c''}{c' - c''} < 0,9$ całkowicie się pokrywają.

Chociaż wartości D znalezione metodą wielomianów pod względem wartości są bliskie wartościom otrzymanym innymi metodami, zdaniem Gurowa, samej metody nie można uważać za w pełni uzasadnioną i dlatego w pewnych przypadkach znalezione tą metodą wartości $D/c/$ mogą znacznie różnić się od wartości rzeczywistych.

Z porównania metod obliczeń wynika, także, iż w środkowej części obszaru stężeń rozrzut wartości D zwykle nie przekracza $\pm 5\%$. Na krańcach obszaru stężeń rozrzut zwiększa się dość znacznie, co tłumaczy się obniżeniem dokładności metod obliczeń. Jednakże rozrzut wynikający z zastosowania do tych samych krzywych stężeniowych różnych metod obliczeń jest zdaniem Gurowa znacznie mniejszy od rozrzutu danych eksperymentalnych otrzymanych przez różnych autorów.

Do obliczeń w niniejszej pracy zastosowano więc graficzną metodę Matano.

3.2. Metodyka badań

3.2.1. Materiały stosowane do badań

Składy stopów FeNi29Co17, używanych do badań, zestawione zostały w Tabl. 2. Stopy oznaczone numerami od 1 do 5 wytopiono w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Przygotowano je specjalnie do niniejszych badań, wzbogacając węglem do założonego poziomu. Stwierdzono, że wszystkie stopy posiadają jednorodną strukturę δ o siatce sześcienniej płaskocentrycznej.

ZESTAWIENIE MATERIAŁÓW UŻYTYCH DO BADAŃ

Tablica 2

Oznaczenie materiału	Producent	Nr wytopu	Skład chemiczny / % wag. /							
			C	S	P	Si	Mn	Co	Ni	Fe
0	Francja f-ma "Metalimphy" typ dilver P ₁	-	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 ^x	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

^x Materiał 3 wycofano z badań ze względu na miejscowe pęknięcia

3.2.2. Badania stanu strukturalnego i parametru sieci stopu FeNi29Co17

Dla stwierdzenia, czy badane materiały posiadają strukturę jednofazową, a także w celu wyznaczenia parametru sieci stopu FeNi29Co17, przeprowadzono badania rentgenowskie.

Znajomość parametrów sieci pozwala bowiem na pełniejszą analizę wyników pomiarów współczynnika dyfuzji węgla w badanym stopie, a ponadto obecność struktury

dwufazowej ferryt-austenit uniemożliwiłaby jednoznaczny interpretację tych wyników.

Rentgenowską analizę fazową i pomiar stałej sieciowej stopów FeNi₂₉Co₁₇ przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2 f-my Burowiestnik /ZSRR/, przy użyciu filtrowanego promieniowania charakterystycznego MoK_α /filtr Zr/.

Jako źródło promieniowania zastosowano lampę rentgenowską typu BSW-11. Do ograniczenia rozbieżności wertykalnej wiązki rentgenowskiej użyto dwóch diafragm Sollera, zmniejszających rozbieżność do 2,5°.

Rejestrację wszystkich dyfraktogramów wykonano na jednakowej szybkości kątowej licznika, równej 1°/min. Do elektronicznej detekcji odbić selektywnych wykorzystano standardowe urządzenie rejestrujące typu PR-14M, o dokładności rejestracji w skali intensywności równej około 0,3%, z licznikiem scyntylacyjnym pracującym z układem jednokanałowego analizatora amplitudy, wyoptymalizowanego na MoK_α.

W czasie rejestracji dyfraktogramów preparat był obracany wzdłuż osi prostopadłej do powierzchni preparatu.

Dokładność odczytu pozycji braggowskich refleksów na dyfraktogramie wynosiła 0,1°.

3.2.3. Sposób przygotowania próbek do badań dyfuzji

Czoła próbek o średnicy 18 i długości 150 mm obrabiano mechanicznie poprzez dokładne toczenie, szlifowanie i polerowanie na papierach metalograficznych. Próbki myto następnie w alkoholu i suszono. Tak przygotowane elementy par dyfuzyjnych 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 w czasie 74 sekund. Czas tego rzędu jest tak mały w stosunku do stosowanych czasów wyżarzania dyfuzyjnego w tej temperaturze /20 i 50 godzin/, że można go praktycznie pominąć.

Badania metalograficzne wykazały bardzo dobrą jakość zgrzeiny, charakteryzującą się brakiem pęknięć, dziur oraz jakichkolwiek zanieczyszczeń. Tarciowy sposób przygotowania złącza należy uznać więc 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 tarcioowego dociskania próbek. Wprawdzie w niskich temperaturach wielkość ziarna wpływa na szybkość dyfuzji węgla, jednak w interesującym nas przypadku, ze względu na zakres temperatur, wpływ ten ustaje.

Wells i Mehl [21], badając dyfuzję węgla w temperaturach 700 - 1250°C, nie zaobserwowali różnic w szybkości dyfuzji, nawet dla szerokiego zakresu wielkości ziarna /ASTM 3-8 /; potwierdzają to także badania Gruzina i współpracowników [43] którzy badali wpływ wielkości ziarna austenitu na szybkość dyfuzji węgla i siarki w temperaturze 900°C.

3.2.4. Wyżarzanie dyfuzyjne

Próbki wyżarzano w helu o czystości 99,99% lub w argonie o czystości 99,98%, w temperaturach i czasach podanych w Tabl. 3, a następnie chłodzono je w tej samej

atmosferze w ciągu 5 minut do temperatury poniżej 500°C. Temperaturę kontrolowano termosondą Pt - RhPt, umieszczoną bezpośrednio obok wyżarzanej próbki. Odchylenia temperatury od wartości nominalnej nie przekraczały $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

ZESTAWIENIE PRÓBEK PODDANYCH WYŻARZANIU DYFUZYJNEMU

Tablica

Numer próbki	Materiał A zgrzany z materiałem B ^x		Temperatura wyżarzania dyfuzyjnego - °C -/ K/-	Czas wyżarzania dyfuzyjnego - 5 -
	Oznaczenie materiału A	Oznaczenie materiału B		
1	1	2	815 /1088/	200,00
2	1	2	950 /1223/	48,00
3	1	2	1255 /1528/	6,00
4	0	4	815 /1088/	312,00
5	0	4	815 /1088/	286,00
6	0	4	950 /1223/	42,00
7	0	4	950 /1223/	96,00
8	0	4	1110 /1383/	20,00
9	0	4	1110 /1383/	49,66
10	5	4	815 /1088/	312,00
11	5	4	815 /1088/	286,00
12	5	4	950 /1223/	42,00
13	5	4	950 /1223/	96,00
14	5	4	1110 /1383/	20,00
15	5	4	1110 /1383/	50,00
16	5	4	1255 /1528/	24,00

^x Składy chemiczne stopów podano w Tabl. 2

Przy wyżarzaniu w argonie zaobserwowano częściowe odwęglenie powierzchni próbek, co należy przypisać obecności tlenu w gazie. Odwęglona powierzchnia została całkowicie usunięta poprzez obtoczenie próbek.

Jak wykazały badania przeprowadzone w ramach tej pracy, niewielkie odwęglenie powierzchni nie wpływa na wyniki pomiarów współczynnika dyfuzji. Jest to zgodne z badaniami Wellsa i Mehla [21], którzy stwierdzili, że nawet znaczne odwęglenie próbki podczas wyżarzania dyfuzyjnego pozostaje bez widocznego wpływu na obliczoną wartość współczynnika dyfuzji.

3.2.5. Wyznaczenie rozkładu węgla

W celu 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 zgrzewu. 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. Analizy warstw pobranych na odległości 11 mm z każdej strony płaszczyzny zgrzewu pozwoliły 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.

Oznaczenia przeprowadzono na aparacie "Kulomat 7000" firmy Ströhlein. Błąd oznaczenia węgla nie przekraczał 0,002%.

Wyniki analiz i obliczenia zestawiono przykładowo w Tabl. 4-10.

Tablica 4

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 1

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wynik analizy - % wag. C -	Wartość średnia - % wag C	%at. C	C - %at. C -	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s - %st -
1	2	3	4	5	6	7	8	9
D 1.1.1	10,500	0,010 0,009	0,0095	-	-	-	-	-
D 1.1.2	9,500	0,010 0,010	0,0100	-	-	-	-	-
D 1.1.3	8,500	0,010 0,010	0,0100	-	-	-	-	-
D 1.1.4	7,500	0,010 0,010	0,0100	-	-	-	-	-
D 1.1.5	6,500	0,010 0,011	0,0105	-	-	-	-	-
D 1.1.6	5,500	0,011 0,010	0,0105	-	-	-	-	-
D 1.1.7	4,500	0,011 0,012	0,0115	-	-	-	0,906	0,0710
D 1.1.8	3,750	0,012 0,012	0,0120	-	-	-	0,017	0,0755
D 1.1.9	3,250	0,013 0,014	0,0135	-	-	-	0,030	0,0807
D 1.1.10	2,750	0,016 0,016	0,0160	0,0753	0,0067	0,0166	0,053	0,0900
D 1.1.11	2,250	0,020 0,019	0,0195	0,0929	0,0243	0,0600	0,090	0,1050
D 1.1.12	1,750	0,025 0,026	0,0255	0,1177	0,0491	0,1213	0,130	0,1212
D 1.1.13	1,250	0,037 0,031	0,0340	0,1620	0,0934	0,2307	0,200	0,1495
D 1.1.14	0,750	0,039 0,039	0,0375	0,1801	0,1115	0,2754	0,275	0,1799
D 1.1.15	0,250	0,047 0,045	0,0460	0,2206	0,1520	0,3755	0,375	0,2204
D 1.1.16	-0,250	0,052 0,050	0,0510	0,2436	0,1750	0,4323	0,470	0,2588
D 1.2.17	-0,750	0,060 0,064	0,0620	0,2968	0,2282	-	0,570	0,2993
D 1.2.18	-1,250	0,068 0,074	0,0710	0,3400	0,2714	-	0,670	0,3398
D 1.2.19	-1,750	0,078 0,082	0,0800	0,3823	0,3137	-	0,750	0,3722
D 1.2.20	-2,250	0,088 0,084	0,0860	0,4108	0,3422	-	0,830	0,4046
D 1.2.21	-2,750	0,095 0,094	0,0940	0,4454	0,3768	-	0,890	0,4288
D 1.2.22	-3,250	0,097 0,100	0,0985	0,4735	0,4049	-	0,930	0,4450
D 1.2.23	-3,750	0,095 0,110	0,0980	-	-	-	0,960	0,4572
D 1.2.24	-4,500	0,096 0,100	0,0980	-	-	-	0,983	0,4665
D 1.2.25	-5,500	0,096 0,110	0,1030	-	-	-	-	-
D 1.2.26	-6,500	0,100 0,089	0,0945	-	-	-	-	-
D 1.2.27	-7,500	0,094 0,120	0,1070	-	-	-	-	-
D 1.2.28	-8,500	0,120 0,120	0,1200	-	-	-	-	-
D 1.2.29	-9,500	0,097 0,100	0,0985	-	-	-	-	-
D 1.2.30	-10,500	0,110 0,110	0,1100	-	-	-	-	-

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 2

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wyniki analizy -%wag. C -		Wartość średnia -%wag C-	%at. C	C -%at. C-	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s -%at. -
1	2	3		4	5	6	7	8	9
D 2.1.1	10,500	0,012	0,012	0,0120	-	-	-	-	-
D 2.1.2	9,500	0,012	0,012	0,0120	-	-	-	-	-
D 2.1.3	8,500	0,014	0,014	0,0140	-	-	-	-	-
D 2.1.4	7,500	0,015	0,015	0,0145	-	-	-	-	-
D 2.1.5	6,500	0,012	0,014	0,0130	-	-	-	0,0010	0,0690
D 2.1.6	5,500	0,014	0,013	0,0135	-	-	-	0,0045	0,0704
D 2.1.7	4,500	0,015	0,015	0,0150	0,0715	0,0029	-	0,0150	0,0747
D 2.1.8	3,750	0,018	0,017	0,0175	0,0834	0,0148	0,0366	0,0350	0,0827
D 2.1.9	3,250	0,019	-	0,0190	0,0905	0,0219	0,0541	0,0550	0,0908
D 2.1.10	2,750	0,023	0,023	0,0230	0,1096	0,0410	0,1013	0,0900	0,1050
D 2.1.11	2,250	0,026	-	0,0260	0,1239	0,0553	0,1366	0,1300	0,1212
D 2.1.12	1,750	0,033	0,032	0,0325	0,1548	0,0862	0,2129	0,1900	0,1455
D 2.1.13	1,250	0,038	0,037	0,0375	0,1786	0,1100	0,2717	0,2600	0,1738
D 2.1.14	0,750	0,047	0,045	0,0460	0,2191	0,1505	0,3718	0,3400	0,2062
D 2.1.15	0,250	0,049	0,049	0,0490	0,2334	0,1648	0,4071	0,4300	0,2426
D 2.	-0,500	0,055	0,055	0,0550	0,2612	0,1926	0,4758	0,5300	0,2831
D 2.2.17	-0,750	0,071	0,061	0,0660	0,3134	0,2448	0,6047	0,6150	0,3175
D 2.2.18	-1,250	0,079	0,068	0,0735	0,3490	0,2804	0,6927	0,7000	0,3519
D 2.2.19	-1,750	0,082	0,079	0,0805	0,3799	0,3113	0,7690	0,7800	0,3843
D 2.2.20	-2,250	0,083	0,081	0,0820	0,3894	0,3208	0,7925	0,8450	0,4106
D 2.2.21	-2,750	0,088	0,100	0,0940	0,4464	0,3778	0,9333	0,8950	0,4309
D 2.2.22	-3,250	0,095	0,099	0,0970	0,4606	0,3920	0,9684	0,9300	0,4450
D 2.2.23	-3,750	0,093	0,097	0,0950	0,4511	0,3825	0,9449	0,9550	0,4552
D 2.2.24	-4,500	0,099	0,098	0,0985	0,4678	0,3992	0,9862	0,9800	0,4653
D 2.2.25	-5,500	0,098	0,086	0,0920	0,4369	0,3689	0,9113	0,9945	0,4712
D 2.2.26	-6,500	0,100	0,098	0,0990	0,4701	0,4015	0,9918	0,9988	0,4729
D 2.2.27	-7,500	0,110	0,100	0,1050	0,4986	0,4300	1,0623	0,99975	0,4733
D 2.2.28	-8,500	0,100	0,080	0,0900	-	-	-	-	-
D 2.2.29	-9,500	0,098	0,098	0,0980	-	-	-	-	-
D 2.2.30	-10,500	0,110	0,100	0,1050	-	-	-	-	-

Tablica 6

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 3

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wyniki analizy -%wag. C -		Wartość średnia -%wag. C -	%at. C	C -%at. -	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s -%at. -
1	2	3		4	5	6	7	8	9
D 3.1.1	10,500	0,011	0,011	0,0110	-	-	-		
D 3.1.2	9,500	0,011	0,010	0,0105	-	-	-		
D 3.1.3	8,500	0,013	0,011	0,0120	-	-	-		
D 3.1.4	7,500	0,012	0,011	0,0115	-	-	-	0,0110	
D 3.1.5	6,500	0,013	0,014	0,0135	-	-	-	0,0200	
D 3.1.6	5,500	0,013	0,014	0,0135	-	-	-	0,0350	
D 3.1.7	4,500	0,017	0,017	0,0165	0,0786	0,0100	0,0247	0,0570	
D 3.1.8	3,750	0,018	0,020	0,0190	0,0905	0,0219	0,0541	0,1018	
D 3.1.9	3,250	0,022	0,023	0,0225	0,1072	0,0386	0,0954	0,1091	
D 3.1.10	2,750	0,026	0,024	0,0250	0,1191	0,0505	0,1248	0,1192	
D 3.1.11	2,250	0,025	0,027	0,0260	0,1239	0,0553	0,1366	0,1293	
D 3.1.12	1,750	0,029	0,031	0,0300	0,1429	0,0743	0,1835	0,1394	
D 3.1.13	1,250	0,032	0,033	0,0325	0,1548	0,0862	0,2129	0,1536	
D 3.1.14	0,750	0,034	0,038	0,0360	0,1715	0,1029	0,2542	0,1698	
D 3.1.15	0,250	0,044	0,037	0,0405	0,1453	0,1267	0,3130	0,1860	
D 3.2.16	-0,250	0,044	0,047	0,0455	0,2161	0,147	0,3644	0,2022	
D 3.2.17	-0,750	0,042	0,047	0,0445	0,2113	0,1427	0,3525	0,370	0,2184
D 3.2.18	-1,250	0,049	0,050	0,0495	0,2351	0,1665	0,4113	0,415	0,2366
D 3.2.19	-1,750	0,057	0,059	0,0580	0,2754	0,2068	0,5109	0,469	0,2568
D 3.2.20	-2,250	0,052	0,061	0,0565	0,2683	0,1997	0,4933	0,510	0,2750
D 3.2.21	-2,750	0,056	0,060	0,0580	0,2754	0,2068	0,5109	0,560	0,2953
D 3.2.22	-3,250	0,061	0,065	0,0630	0,2992	0,2306	0,5697	0,610	0,3155
D 3.2.23	-3,750	0,074	0,067	0,0705	0,3348	0,2662	0,6576	0,650	0,3317
D 3.2.24	-4,500	0,077	0,082	0,0795	0,3775	0,3089	0,7631	0,710	0,3560
D 3.2.25	-5,500	0,062	0,076	0,0690	0,3277	0,2591	0,6401	0,790	0,3884
D 3.2.26	-6,500	0,098	0,080	0,0890	0,4227	0,3541	0,8748	0,855	0,4147
D 3.2.27	-7,500	0,070	0,080	0,0750	0,3562	0,2876	0,7105	0,900	0,4329
D 3.2.28	-8,500	0,097	0,085	0,0910	0,4321	-	-	-	-
D 3.2.29	-9,500	0,076	0,091	0,0835	0,3975	-	-	-	-
D 3.2.30	-10,500	0,082	0,084	0,0830	0,3942	-	-	-	-

3.2.6. Obliczanie współczynników dyfuzji

Wells i Mehl [21] stwierdzili, że współczynnik dyfuzji węgla w stalach nisko-węglowych, stalach manganowych i stalach niklowych wzrasta wraz ze wzrostem jego koncentracji. Szczególnie silnie wzrost ten zaznacza się dla wyższych koncentracji węgla.

Tablica 7

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 6

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wynik analizy -% wag. C -		Wartość średnia -% wag C-	%at. C	C -%at. -	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s -%at. -
1	2	3		4	5	6	7	8	9
D 6.0.1	10,500	0,039	0,048	0,0435	0,2066	0,0183	0,0156	-	-
D 6.0.2	9,500	0,051	0,041	0,0460	0,2185	0,0302	0,0257	-	-
D 6.0.3	8,500	0,046	0,042	0,0410	0,1947	0,0064	0,0054	-	-
D 6.0.4	7,500	0,050	0,050	0,0500	0,2375	0,0492	0,0418	0,0028	0,1915
D 6.0.5	6,500	0,059	0,050	0,0545	0,2588	0,0705	0,0600	0,0070	0,1965
D 6.0.6	5,500	0,052	0,048	0,0500	0,2375	0,0492	0,0418	0,0180	0,2094
D 6.0.7	4,500	0,056	0,056	0,0560	0,2660	0,0777	0,0661	0,0400	0,2382
D 6.0.8	3,750	0,060	0,060	0,0600	0,2850	0,0964	0,0823	0,0680	0,2681
D 6.0.9	3,250	0,066	0,066	0,0660	0,3135	0,1252	0,10650	0,0920	0,2963
D 6.0.10	2,750	0,072	0,069	0,0705	0,3348	0,1465	0,12470	0,1250	0,3351
D 6.0.11	2,250	0,073	0,089	0,0810	0,3847	0,1964	0,16710	0,1650	0,3821
D 6.0.12	1,750	0,082	0,088	0,0850	0,4037	0,2154	0,18330	0,2100	0,4349
D 6.0.13	1,375	0,093	-	0,0930	0,4417	0,2534	0,2157	0,2500	0,4819
D 6.0.14	1,125	0,100	-	0,1000	0,4750	0,2867	0,2440	0,2750	0,5113
D 6.0.15	0,875	0,100	-	0,1000	0,4750	0,2867	0,2440	0,3100	0,5524
D 6.0.16	0,625	0,110	-	0,1100	0,5225	0,3342	0,2844	0,3400	0,5876
D 6.0.17	0,375	0,130	-	0,1300	0,6175	0,4292	0,3653	0,365	0,6170
D 6.0.18	0,125	0,150	-	0,1500	0,7125	0,5242	0,4462	0,400	0,6581
D 6.4.19	-0,125	0,150	-	0,1500	0,7063	0,5180	0,4409	0,430	0,6934
D 6.4.20	-0,375	0,160	-	0,1600	0,7534	0,5651	0,4810	0,470	0,7404
D 6.4.21	-0,625	0,160	-	0,1600	0,7534	0,5651	0,4810	0,500	0,7756
D 6.4.22	-0,875	0,160	-	0,1600	0,7534	0,5651	0,4810	0,530	0,8108
D 6.4.23	-1,125	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6593	0,5612	0,570	0,8578
D 6.4.24	-1,375	0,180	-	0,1800	0,8576	0,6593	0,5612	0,600	0,8931
D 6.4.25	-1,750	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,650	0,9518
D 6.4.26	-2,250	0,220	-	0,2200	1,0359	0,8476	0,7215	0,730	1,0458
D 6.4.27	-2,750	0,220	0,240	0,2300	1,0830	0,8947	0,7616	0,760	1,0510
D 6.4.28	-3,250	0,240	-	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,815	1,1456
D 6.4.29	-3,750	0,240	-	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,855	1,1932
D 6.4.30	-4,500	0,240	-	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,905	1,2514
D 6.4.31	-5,500	0,240	-	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,950	1,3042
D 6.4.32	-6,500	0,240	-	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,976	1,3348
D 6.4.33	-7,500	0,220	-	0,2200	1,0359	0,8447	0,7215	0,990	1,3512
D 6.4.34	-8,500	0,260	-	0,2600	1,2243	1,0360	0,8819	-	-
D 6.4.35	-9,500	0,230	-	0,2300	1,0830	0,8947	0,7616	-	-
D 6.4.36	-10,500	0,250	-	0,2500	1,1772	0,9889	0,8418	-	-

W niniejszej pracy 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 rozprawy, na podstawie graficznej analizy wyników badań.

Analizy tej dokonano posługując się probabilistycznym papierem funkcyjnym. Dla wszystkich badanych próbek naniesione na papier probabilistyczny wartości stężeń $\frac{C}{C_0}$ w funkcji odległości od płaszczyzny zgrzeiny wyznaczały prostą, 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 rozpatrzony został dla próby nr 7 /Tabl. 8/.

Tablica 8

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	%at. C	C -%at. C-	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0}/s$	C_s -%at -
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
D 7.4.1	10,500	0,290	0,290	0,2900	1,3655	1,1772	1,0021	-	-
D 7.4.2	9,500	0,290	0,290	0,2850	1,3420	1,1537	0,9821	0,996	1,3583
D 7.4.3	8,500	0,290	0,280	0,2850	1,3420	1,1537	0,9821	0,992	1,3536
D 7.4.4	7,500	0,270	0,270	0,2700	1,2714	1,0831	0,9220	0,983	1,3430
D 7.4.5	6,500	0,270	0,270	0,2700	1,2714	1,0831	0,9220	0,968	1,3254
D 7.4.6	5,500	0,290	0,270	0,2800	1,3184	1,1301	0,9620	0,943	1,2960
D 7.4.7	4,500	0,250	0,260	0,2550	1,2007	1,0124	0,8618	0,905	1,2514
D 7.4.8	3,750	0,260	0,260	0,2600	1,2243	1,0360	0,8819	0,870	1,2102
D 7.4.9	3,250	0,240	0,240	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,840	1,1750
D 7.4.10	2,750	0,250	0,230	0,2400	1,1301	0,9418	0,8017	0,805	1,1339
D 7.4.11	2,250	0,230	0,220	0,2250	1,0595	0,8712	0,7416	0,765	1,0869
D 7.4.12	1,750	0,220	0,210	0,2150	1,0124	0,8241	0,7015	0,720	1,0340
D 7.4.13	1,375	0,210	-	0,2100	0,9888	0,8005	0,6814	0,690	0,9988
D 7.4.14	1,125	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7534	0,6413	0,660	0,9636
D 7.4.15	0,875	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,640	0,9401
D 7.4.16	0,625	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,610	0,9048
D 7.4.17	0,375	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7063	0,6012	0,590	0,8813
D 7.4.18	0,125	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6593	0,5612	0,560	0,8461
D 7.0.19	-0,125	0,190	-	0,1900	0,9025	0,7142	0,6079	0,530	0,8108
D 7.0.20	-0,375	0,160	-	0,1600	0,7600	0,5717	0,4866	0,505	0,7815
D 7.0.21	-0,625	0,150	-	0,1500	0,7125	0,5242	0,4462	0,475	0,7462
D 7.0.22	-0,875	0,160	-	0,1600	0,7600	0,5717	0,4866	0,450	0,7169
D 7.0.23	-1,125	0,140	-	0,1400	0,6650	0,4767	0,4058	0,420	0,6816
D 7.0.24	-1,375	0,140	-	0,1400	0,6650	0,4767	0,4058	0,400	0,6581
D 7.0.25	-1,750	0,130	0,130	0,1300	0,6175	0,292	0,3653	0,360	0,6111
D 7.0.26	-2,250	0,120	0,120	0,1200	0,5700	0,3817	0,3249	0,310	0,5524
D 7.0.27	-2,750	0,100	0,100	0,1000	0,4750	0,2867	0,2440	0,270	0,5054
D 7.0.28	-3,250	0,091	0,100	0,0955	0,4536	0,2653	0,2258	0,225	0,4526
D 7.0.29	-3,750	0,086	0,085	0,0855	0,4061	0,2178	0,1854	0,185	0,4056
D 7.0.30	-4,500	0,074	0,073	0,0735	0,3491	0,1608	0,1368	0,137	0,3492
D 7.0.31	-5,500	0,064	0,068	0,0660	0,3135	0,1252	0,1065	0,085	0,2881
D 7.0.32	-6,500	0,058	0,057	0,0575	0,2731	0,0848	0,0721	0,050	0,2470
D 7.0.33	-7,500	0,055	0,050	0,0525	0,2493	0,0610	0,0519	0,029	0,2223
D 7.0.34	-8,500	0,047	0,048	0,0475	0,2256	0,0373	0,0317	0,014	0,2047
D 7.0.35	-9,500	0,043	0,046	0,0445	0,2113	0,0230	0,0195	0,007	0,1965
D 7.0.36	-10,500	0,044	0,042	0,0430	0,2042	0,0159	0,0135	-	-

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

dla materiału 4 - % at. C = % wagowy C . 4,7089 = 1,3630%

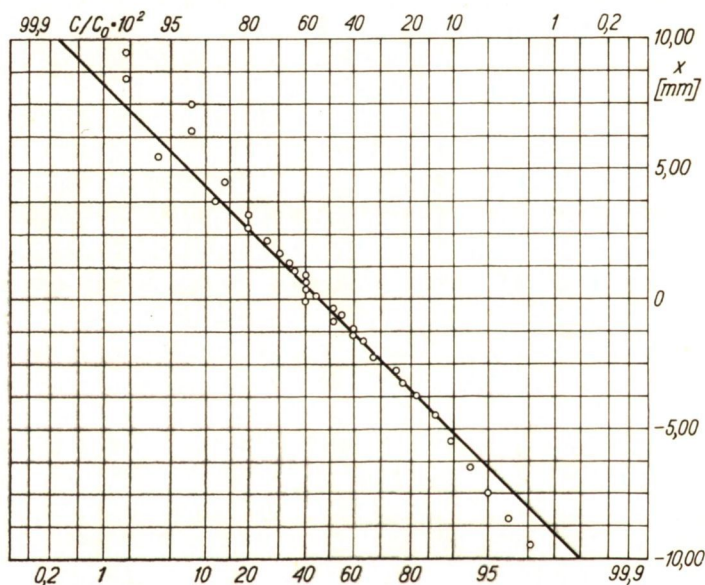
dla materiału 0 - % at. C = % wagowy C . 4,7502 = 0,1883%

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

$$\% C_{at./min/} = \% C_{at./mat 0/} = 0,1883\%$$

W kolumnie 7 podano iloraz $\frac{C}{C_0}$, gdzie:

$$C_0 = C_{at./max/} - C_{at./min/} = C_{at./mat 4/} - C_{at./mat 0/} = 1,1747\%$$



Rys.2. Wykres wartości stężeń $\frac{C}{C_0}$ w funkcji odległości od powierzchni zgrzeiny dla próbki nr 7

Tak opracowane dane, po naniesieniu na papier probabilistyczny, wyznaczają prostą, której równanie wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów /wykres dla próby nr 7 przedstawiono na rys. 2/. Równanie prostej wyznaczono dla 18 pomiarów $\frac{C}{C_0}$ ' mieszczących się w granicach ± 3 mm od płaszczyzny zgrzeiny. Odchylenia rzeczywistych stosunków stężeń $\frac{C}{C_0}$ od wyznaczonej prostej są w tym przedziale minimalne.

Większe odchylenia występują dla stężeń zbliżonych do stężeń początkowych w badanych materiałach, co staje się zrozumiałe, jeśli się weźmie pod uwagę, że ana-

lizy chemiczne wykonywane były w tym obszarze w stosunkowo grubych warstwach, a nawet nieznaczny błąd w analizie węgla oddziałuje silnie na wartość ilorazu $\frac{C}{C_0}$.

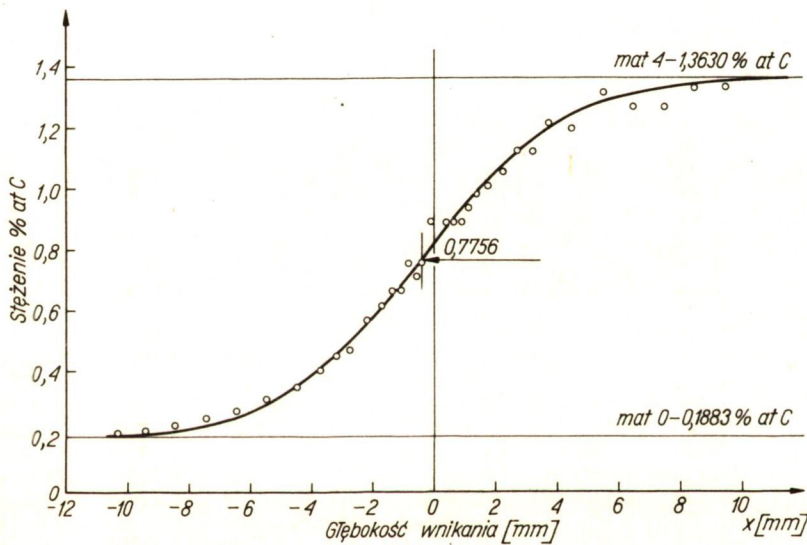
Naniesione na rys. 2 dane doświadczalne wskazują, że w badanym przypadku C_0 stężenie nie ma wpływu na współczynnik dyfuzji węgla.

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

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

$$C_s = C_{at./min/} + \left[\frac{C}{C_0} \right]_s \cdot C_0.$$

Obliczone wartości C_s dla odpowiednich wartości x /odległości od płaszczyzny zgrzeiny/, pozwalają na wykreślenie krzywych stężeniowych. Można w ten sposób wykluczyć przypadkowe błędy pomiarów oraz prawidłowo wykreślić krzywą stężeniową.



Rys.3. Krzywa stężeniowa dla próbki Nr 7 wyżarzanej w temperaturze 950°C

Wykres stężeniowy dla próby nr 7 przedstawiono na rys. 3.

Naniesione na nim rzeczywiste wartości stężeń, wynikające z analizy chemicznej, potwierdzają prawidłowość przeprowadzonej krzywej stężeniowej.

Współczynniki dyfuzji obliczono dla każdej próby z zależności [15] :

$$D = \frac{x^2}{4 \mu^2 t},$$

gdzie:

x - odczytana z wykresu stężeniowego odległość pomiędzy badanym stężeniem C_x ,

a płaszczyzną określoną punktem przecięcia odciętej $0,5\% C_{at./max/} + \% C_{at./min/}$

z krzywą stężeniową
 μ - wartość funkcji rozkładu Gaussa /całki prawdopodobieństwa/ dla

$$\mu = \frac{|\Delta C|}{\frac{C_0}{2}}$$

odczytana z tablic [42] ,

t - czas wyżarzania dyfuzyjnego.

Tablica 9

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 12

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wynik analizy -% wag. C -		Wartość średnia -% wag. C	% at. C	C % at.	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s % at.
1	2	3		4	5	6	7	8	9
D 12.5.1	10,500	0,040	0,036	0,0380	0,1805	0,0093	0,0078	-	-
D 12.5.2	9,500	0,036	-	0,0360	0,1710	0,0002	0,0001	-	-
D 12.5.3	8,500	0,042	0,038	0,0400	0,1900	0,0188	0,0157	-	-
D 12.5.4	7,500	0,036	0,039	0,0385	0,1829	0,0117	0,0098	0,0014	0,1728
D 12.5.5	6,500	0,038	0,042	0,0400	0,1900	0,0188	0,0157	0,0045	0,1765
D 12.5.6	5,500	0,038	0,048	0,0430	0,2043	0,0331	0,0277	0,0120	0,1855
D 12.5.7	4,500	0,043	0,047	0,0450	0,2138	0,0426	0,0357	0,0280	0,2045
D 12.5.8	3,750	0,051	0,048	0,0495	0,2352	0,0640	0,0537	0,0530	0,2343
D 12.5.9	3,250	0,058	0,055	0,0565	0,2684	0,0972	0,0815	0,0750	0,2605
D 12.5.10	2,750	0,064	0,062	0,0630	0,2993	0,1281	0,1074	0,1000	0,2903
D 12.5.11	2,250	0,073	0,074	0,0735	0,3492	0,1780	0,1493	0,1350	0,3320
D 12.5.12	1,750	0,078	0,080	0,0790	0,3753	0,2041	0,1712	0,1800	0,3857
D 12.5.13	1,375	0,093	-	0,0930	0,4419	0,2707	0,2271	0,2300	0,4453
D 12.5.14	1,125	0,096	-	0,0960	0,4561	0,2849	0,2390	0,2500	0,4691
D 12.5.15	0,875	0,100	-	0,1000	0,4751	0,3039	0,2540	0,2900	0,5158
D 12.5.16	0,625	0,110	-	0,1100	0,5226	0,3514	0,2948	0,3300	0,5644
D 12.5.17	0,375	0,110	-	0,1100	0,5226	0,3514	0,2948	0,370	0,6121
D 12.5.18	0,125	0,092	-	0,0920	0,4371	0,2659	0,2231	0,390	0,6360
D 12.4.19	-0,125	0,087	-	0,0870	0,4096	0,2384	0,2000	0,430	0,6836
D 12.4.20	-0,375	0,140	-	0,1400	0,6592	0,4880	0,4094	0,470	0,7313
D 12.4.21	-0,625	0,150	-	0,1500	0,7063	0,5351	0,4489	0,500	0,7671
D 12.4.22	-0,875	0,150	-	0,1500	0,7063	0,5351	0,4489	0,530	0,8028
D 12.4.23	-1,125	0,160	-	0,1600	0,7534	0,5822	0,4885	0,570	0,8505
D 12.4.24	-1,375	0,160	-	0,1600	0,7534	0,5822	0,4885	0,610	0,8981
D 12.4.25	-1,750	0,180	0,170	0,1750	0,8240	0,6528	0,5477	0,660	0,9577
D 12.4.26	-2,250	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6764	0,5675	0,730	1,0412
D 12.4.27	-2,750	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,780	1,1008
D 12.4.28	-3,250	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7234	0,6069	0,840	1,1728
D 12.4.29	-3,750	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,875	1,2140
D 12.5.30	-4,500	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,923	1,2712
D 12.5.31	-5,500	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,965	1,3212
D 12.4.32	-6,500	0,210	-	0,2100	0,9888	0,8176	0,6860	0,985	1,2466
D 12.4.33	-7,500	0,210	-	0,2100	0,9888	0,8176	0,6860	0,995	1,3570
D 12.4.34	-8,500	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7234	0,6069	-	-
D 12.4.35	-9,500	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	-	-
D 12.4.36	-10,500	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	-	-

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY NR 13

Oznaczenie warstwy	Odległość od zgrzewu do środka warstwy - mm -	Wynik analizy -% wag. C -		Wartość średnia -% wag. C-	% at. C	C % at.	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_0} / s$	C_s % at.
1	2	3		4	5	6	7	8	9
D 13.4.1	10,500	0,250	0,250	0,2500	1,1742	1,0060	0,8441	-	-
D 13.4.2	9,500	0,250	0,260	0,2550	1,2007	1,0295	0,8638	-	-
D 13.4.3	8,500	0,250	0,260	0,2550	1,2007	1,0295	0,8638	-	-
D 13.4.4	7,500	0,260	0,240	0,2500	1,1772	1,0060	0,8441	0,962	1,3177
D 13.4.5	6,500	0,250	0,260	0,2550	1,2007	1,0295	0,8638	0,940	1,2915
D 13.4.6	5,500	0,250	0,240	0,2450	1,1536	0,9824	0,8242	0,910	1,2557
D 13.4.7	4,500	0,250	0,240	0,2450	1,1536	0,9824	0,8242	0,870	1,2080
D 13.4.8	3,750	0,240	0,240	0,2400	1,1301	0,9589	0,8045	0,835	1,1663
D 13.4.9	3,250	0,240	0,220	0,2300	1,0830	0,9118	0,7650	0,805	1,1306
D 13.4.10	2,750	0,230	0,230	0,2300	1,0830	0,9118	0,7650	0,775	1,0948
D 13.4.11	2,250	0,230	0,230	0,2300	1,0830	0,9118	0,7650	0,740	1,0531
D 13.4.12	1,750	0,210	0,210	0,2100	0,9888	0,8176	0,6860	0,705	1,0114
D 13.4.13	1,375	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,675	0,9756
D 13.4.14	1,125	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,655	0,9518
D 13.4.15	0,875	0,200	-	0,2000	0,9417	0,7705	0,6465	0,635	0,9280
D 13.4.16	0,625	0,190	-	0,1900	0,8946	0,7234	0,6069	0,615	0,9041
D 13.4.17	0,375	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6764	0,5675	0,600	0,8863
D 13.4.18	0,125	0,180	-	0,1800	0,8476	0,6764	0,5675	0,575	0,8565
D 13.5.19	-0,125	0,190	-	0,1900	0,9028	0,7316	0,6138	0,550	0,8267
D 13.5.20	-0,375	0,160	-	0,1600	0,7602	0,5890	0,4942	0,535	0,8088
D 13.5.21	-0,625	0,160	-	0,1600	0,7602	0,5890	0,4942	0,510	0,7790
D 13.5.22	-0,875	0,170	-	0,1700	0,8078	0,6366	0,5341	0,490	0,7552
D 13.5.23	-1,125	0,150	-	0,1500	0,7127	0,5415	0,4543	0,465	0,7254
D 13.5.24	-1,375	0,150	-	0,1500	0,7127	0,5415	0,4543	0,440	0,6956
D 13.5.25	-1,750	0,140	0,140	0,1400	0,6652	0,4940	0,4144	0,410	0,6598
D 13.5.26	-2,250	0,130	0,130	0,1300	0,6177	0,4465	0,3746	0,370	0,6121
D 13.5.27	-2,750	0,120	0,120	0,1200	0,5702	0,3990	0,3347	0,330	0,5645
D 13.5.28	-3,250	0,100	0,100	0,1000	0,4751	0,3039	0,2549	0,290	0,5168
D 13.5.29	-3,750	0,088	0,090	0,0890	0,4229	0,2517	0,2111	0,255	0,4751
D 13.5.30	-4,500	0,077	0,073	0,0750	0,3563	0,1851	0,1553	0,200	0,4096
D 13.5.31	-5,500	0,062	0,060	0,0610	0,2898	0,1186	0,0995	0,145	0,3440
D 13.5.32	-6,500	0,048	0,050	0,0490	0,2328	0,0616	0,0516	0,105	0,2963
D 13.5.33	-7,500	0,041	0,042	0,0415	0,1971	0,2590	0,0217	0,070	0,2546
D 13.5.34	-8,500	0,040	0,040	0,0400	0,1900	-	-	-	-
D 13.5.35	-9,500	0,035	0,035	0,0350	0,1663	-	-	-	-
D 13.5.36	-10,500	0,033	0,034	0,0335	0,1591	-	-	-	-

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI DLA PRÓBY NR 7

Lp.	x - cm -	C = C _x - C _{min} - % at. -	/C/ = C - $\frac{C_0}{2}$ - % at. -	/C/ $\frac{1}{x}$ - % at. -	u = $\frac{C/}{\frac{C_0}{2}}$	u	u ²	t - s -	D = $\frac{x^2}{4tu^2}$ / cm ² s ⁻¹
1	0,1	0,7117	0,12435	0,125	0,2128202	0,1009	0,0364428	34,56 10 ⁴	1,9848 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 10 ⁴	2,0080 10 ⁻⁷
4	-0,2	0,3467	0,24065						

$$\text{gdzie } C_0 = C_{\text{at./mat}} - C_{\text{at./mat } 0} = 1,3630 - 0,1883 = 1,1747$$

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

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

Na przykładzie próby nr 7, w Tabl. 11 pokazano sposób obliczenia współczynnika dyfuzji.

Dla sprawdzenia uzyskanych tą drogą współczynników dyfuzji dokonano dla kilku prób obliczeń stosując opisaną uprzednio graficzną metodę Matano. Współczynniki dyfuzji obliczono z zależności [24] :

$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c [x_M - x] dc,$$

gdzie wartości $\frac{dx}{dc}$ oraz $\int_0^c [x_M - x] dc$ otrzymano poprzez graficzne różniczkowanie oraz całkowanie krzywych stężeniowych.

Dla zwiększenia dokładności oznaczeń krzywe stężeniowe wykreslano w dużym powiększeniu na papierze milimetrowym.

Wartość różniczki $\frac{dx}{dc}$ obliczano poprzez bezpośredni odczyt z wykresu odpowiednich wartości współrzędnych dx i dc. Dla wyznaczenia całki $\int_0^c xdc$ określano wartość pola zawartego pod krzywą stężeniową od C = 0 do C = C_x oraz x = -∞ do x = x_M

/rys. 1/. Pole to określano metodą ważenia wyznaczając przy tym współczynniki skali dla współrzędnych x i C.

OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI DLA PRÓBY NR 8 GRAFICZNĄ METODĄ MATANO

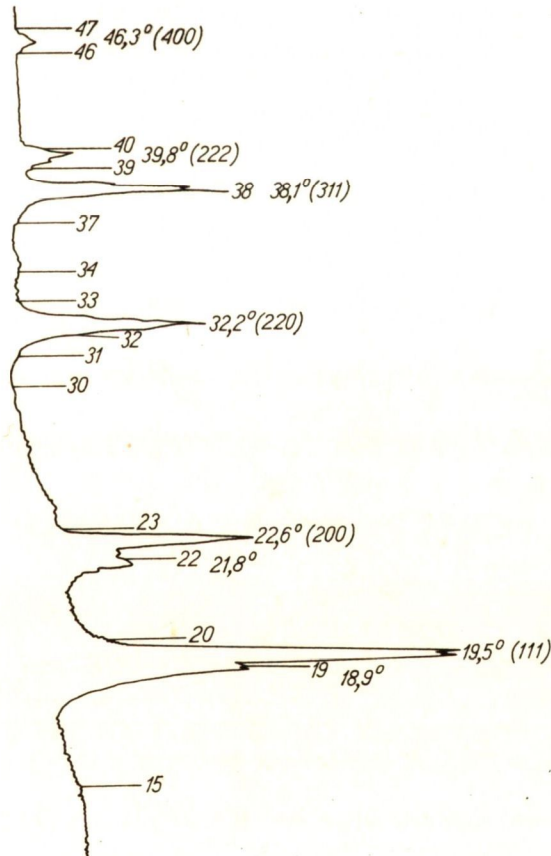
C_s	C	$\frac{dx}{dc}$	Waga 1 cm ² papieru [mg]	Waga wycinka [mg]	Powierzchnia wycinka F_2 [cm ²]	Skala stężeń M_c [%at./cm]	Skala odległości M_x [cm/cm]	$\int_0^c xdc = F \frac{M_c}{M_x}$	t 10 ⁴ s	$\frac{1}{2t}$ 10 ⁻⁷ s ⁻¹	Współczynnik dyfuzji D 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
0,775	0,1647	0,625	9,28	507,19	54,6546	0,05	0,05	0,136636	7,2	69,444	5,93

$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc = 69,444 \cdot 0,625 \cdot 0,136636 \cdot 10^{-7} = 5,9303439 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Na przykładzie próby nr 8 w Tabl. 12 pokazano sposób obliczenia współczynnika dyfuzji graficzną metodą Matano.

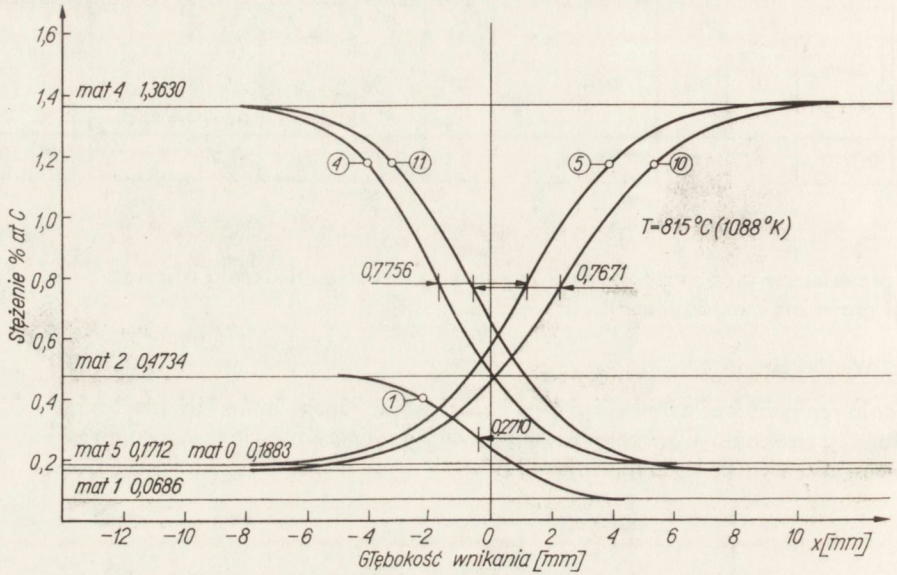
3.3. Wyniki badań

Badania rentgenograficzne wykazały, że wszystkie badane materiały posiadają jednofazową strukturę γ , przedstawioną na rys. 4 na przykładzie rentgenogramu otrzymanego w wyniku badania materiału 0.

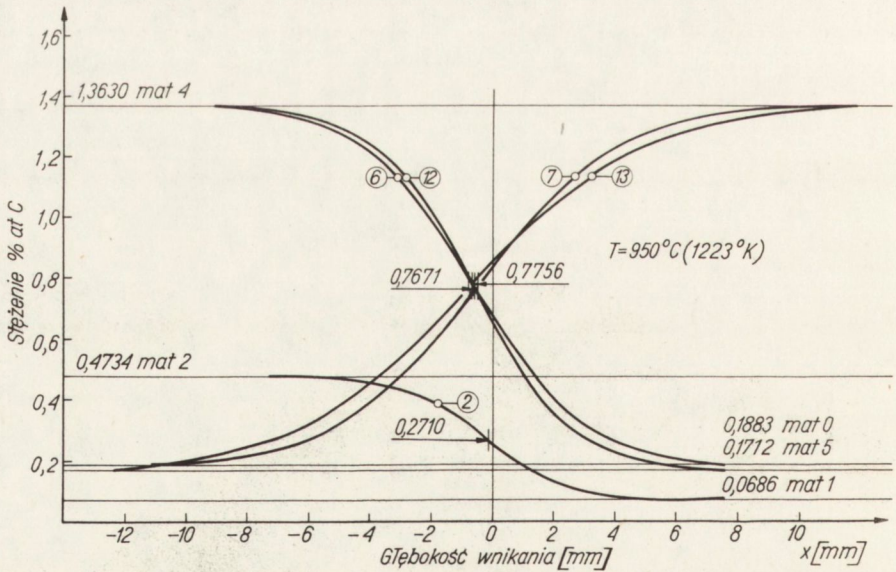


Rys. 4. Rentgenogram dla stopu FeNi₂₉Co₁₇ /materiał 0/

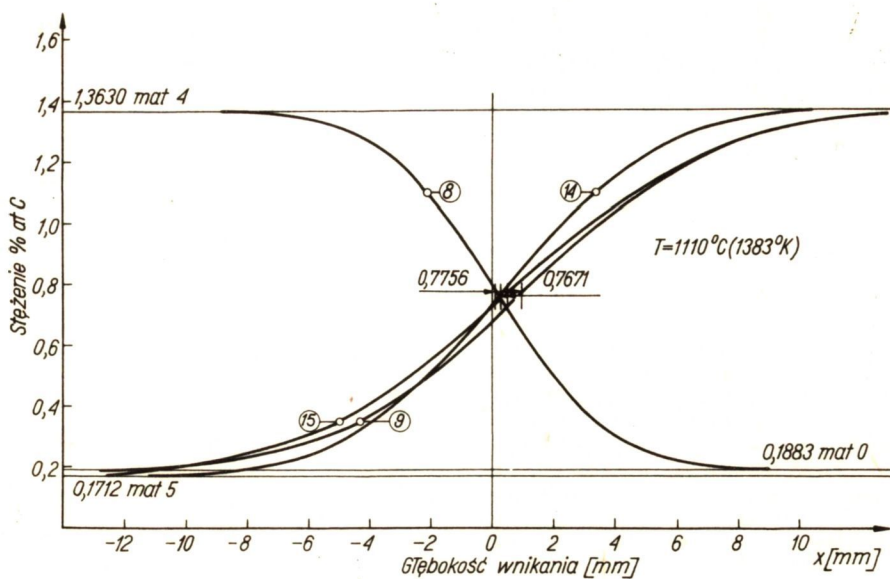
Wyznaczona wartość parametru sieci dla stopu $\text{FeNi}_{29}\text{Co}_{17}$, niezależnie od zawartości węgla w badanych stopach, wynosiła $a = 3,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$, co wskazuje bardzo dużą zgodność z wartością podaną przez Briuchanowa i współpracowników [46], którzy znaleźli, że $a = 3,58 \text{ \AA}$.



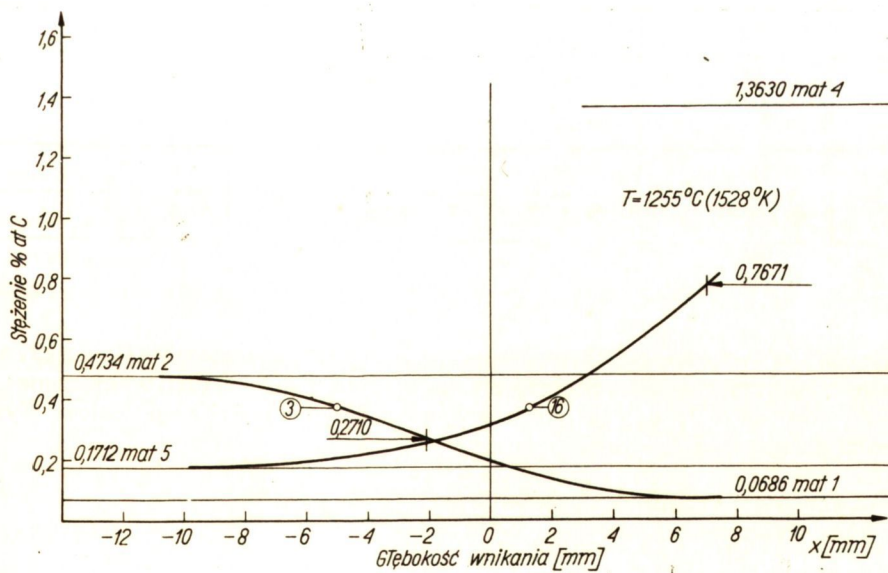
Rys.5. Krzywe stężeniowe dla próbek nr 1,4,5,10 i 11 wyżarzanych w temperaturze 815°C



Rys.6. Krzywe stężeniowe dla próbek nr 2,6,7,12 i 13 wyżarzanych w temperaturze 950°C



Rys.7. Krzywe stężeniowe dla próbek nr 8, 9, 14 i 15 wyżarzanych w temperaturze 1110°C



Rys.8. Krzywe stężeniowe dla próbek nr 3 i 16 wyżarzanych w temperaturze 1255°C

Krzywe stężeniowe dla temperatury 815°C pokazano na rys. 5, dla temperatury 950°C na rys. 6, dla temperatury 1110°C na rys. 7, a dla temperatury 1255°C na rys. 8.

Tablica 13

DANE DOTYCZĄCE DYFUZJI WĘGLA W STOPIE FeNi29Co17

Próba nr	Temperatura dyfuzji -°C - / K/ -	Stężenie C - %wag. -	Współczynnik D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹] /z zależności [15]/	Współczynnik D [10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹] / według Matano/
1	815 /1088/	0,0570	0,28	0,27
2	950 /1223/	0,0570	1,32	
3	1255 /1528/	0,0570	39,35	
4	815 /1088/	0,1647	0,27	
5	815 /1088/	0,1647	0,38	0,41
6	950 /1223/	0,1647	2,77	
7	950 /1223/	0,1647	2,00	
8	1110 /1383/	0,1647	5,95	5,93
9	1110 /1383/	0,1647	6,66	6,94
10	815 /1088/	0,1629	0,45	
11	815 /1088/	0,1629	0,34	0,36
12	950 /1223/	0,1629	2,33	
13	950 /1233/	0,1629	3,07	
14	1110 /1383/	0,1629	11,20	11,05
15	1110 /1383/	0,1629	7,99	8,18
16	1255 /1528/	0,1629	20,46	

Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji D zestawione zostały w Tabl. 13. W tabelicy tej zamieszczono również wartości współczynników dyfuzji wyznaczone graficzną metodą Matano. Pozostają one w doskonałej zgodności z wartościami wyznaczonymi z zależności [15].

3.4. Omówienie i analiza wyników badań

3.4.1. Dokładność oznaczeń

Wyznaczone w niniejszych badaniach wartości współczynników dyfuzji są wiarygodne z dokładnością $\pm 14\%$. Na błąd wyznaczonej wielkości szczególnie silnie od-

działał 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°C /. Wraz ze wzrostem temperatury błąd ten maleje i tak np. dla temperatury 1255°C wynosi on $\pm 7\%$.

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

Wpływ błędu popełnianego przy wyznaczaniu stężenia węgla w próbce jest trudniejszy do oszacowania, jest on bowiem zależny od początkowej różnicy stężeń w parze dyfuzyjnej, koncentracji, przy których obliczane były wartości D oraz od występującego 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 którym obliczano współczynnik dyfuzji. W związku z przyjętą metodą wyznaczania krzywych stężeniowych na podstawie danych otrzymanych 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 na wyniki badań i dlatego też można nie brać ich pod uwagę.

3.4.2. Wyznaczenie energii aktywacji E_D

Wpływ temperatury na szybkość dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 może być przedstawiony za pomocą podanego wcześniej równania Arrheniusa [7]:

$$D = D_0 \exp \left[- \frac{E_D}{RT} \right]$$

lub:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}, \quad [26]$$

gdzie:

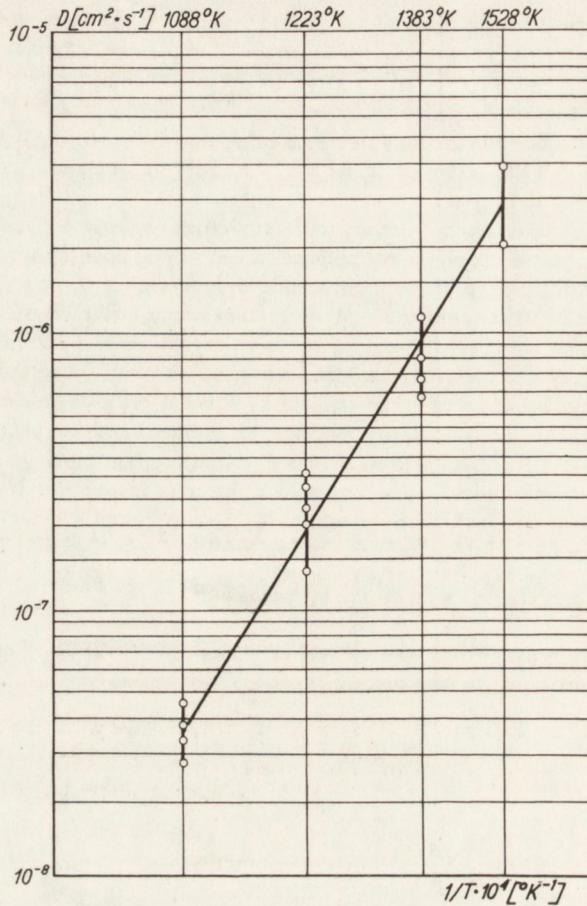
D_0 - współczynnik częstości /stała dyfuzji/,

E_D - energia aktywacji procesu dyfuzji,

R - stała gazowa,

T - temperatura dyfuzji.

Równanie [26] przedstawione w układzie $\ln D - T^{-1}$ wyznacza prostą, dla której ilorz $\frac{E_D}{RT}$ stanowi współczynnik kierunkowy, a wartość D_0 wyznaczona jest punktem przecięcia prostej z osią rzędnych.



Rys.9. Współczynnik dyfuzji węgla w stopie FeNi₂₉Co₁₇

Na rysunku 9 naniesiono otrzymane wartości współczynników dyfuzji D w układzie $\log D - T^{-1}$. Prostą wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów, otrzymując równanie:

$$y = 7,0656 - 0,7082 x, \quad [27]$$

gdzie:

$$y = \log [D \cdot 10^{-8}] \quad \text{w cm}^2 \text{ s}^{-1},$$

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

Wartość 0,7082 w równaniu [27] określa nachylenie prostej, stąd energia aktywacji procesu dyfuzji wynosi:

$$E_D = 32\,388 \text{ cal mol}^{-1} \quad [135\,625 \text{ J mol}^{-1}].$$

Współczynnik korelacji dla wyznaczonej prostej obliczony został z zależności:

$$r = \frac{\sum' xy}{\sqrt{\sum x'^2 \sum y'^2}}, \quad [28]$$

gdzie:

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

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

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

N - liczność analizowanych pomiarów.

Wartość współczynnika korelacji r wynosi:

$$r = 0,9832$$

Porównując obliczony współczynnik korelacji z danymi [47] 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 procent stwierdzić istnienie liniowej korelacji pomiędzy analizowanymi danymi.

Z niżej podanych zależności określono również dla wyników badań przedział ufności korelacji:

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

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

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

$$s |b| = 0,035129$$

$$s^2 |y| = \frac{s^2 |\hat{y}|}{N} = 0,0010646$$

$$s |y| = 0,032628$$

$$t_{0,05 N-2} = 2,145 \text{ /z Tabl. 6.1 [47] /,}$$

mamy więc dla 95 procentowego przedziału ufności:

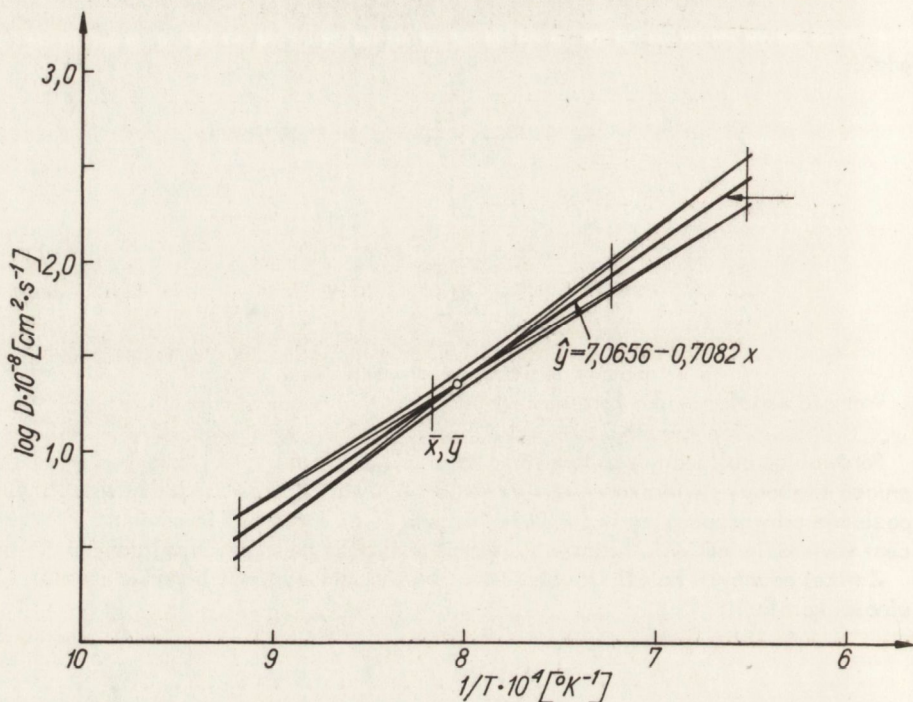
$$y = \bar{y} \pm 2,145 s |\bar{y}|$$

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

$$b = b \pm 2,145 s |b|$$

$$b = 0,63286 \text{ do } 0,78356.$$

Graficzny obraz przedziału ufności korelacji przedstawiono na rys. 10.



Rys.10. Wykres przedziału ufności korelacji dla wyników współczynnika dyfuzji D

Na podstawie powyższych obliczeń oraz rys. 10, oszacować można, dla założonego 95 procentowego przedziału ufności, wartości energii aktywacji procesu dyfuzji:

$$T_{E_D} = {}^{\pm}2,30259 R s b \quad 2,145 \cdot 10^4 = {}^{\pm}3\,445 \text{ cal mol}^{-1},$$

a więc:

$$E_D = 32\,388 {}^{\pm}3\,445 \text{ cal mol}^{-1}$$

lub

$$E_D = 135\,625 {}^{\pm}14\,426 \text{ J mol}^{-1}.$$

Określone na podstawie rys. 10 wartości współczynników dyfuzji wynoszą dla interesujących nas temperatur:

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

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

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

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

3.4.3. Wyznaczenie współczynnika częstości D_0

Współczynnik częstości wyznaczony został z równania [7] :

$$D_0 = D \exp \left[- \frac{E_D}{RT} \right].$$

Po podstawieniu odpowiednich wartości, np. dla temperatury $950^{\circ}\text{C} / T=1223^{\circ}\text{K}$, $E_D=32\ 388 \text{ cal mol}^{-1}$, $D=1,885 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ / otrzymujemy:

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

Współczynnik częstości wyznaczyć można także z podanych wcześniej równań Zenera [8] oraz Dushmanna-Langmuira [10] , z których po podstawieniu odpowiednich wartości stałych współczynników oraz obliczonego w niniejszych badaniach parametru sieci, otrzymujemy odpowiednio:

$$D_0 = 0,112 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{i} \quad D_0 = 0,110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Obliczone wartości D_0 pozostają w doskonałej zgodności z eksperymentalnie wyznaczoną wartością współczynnika częstości.

3.4.4. Wyznaczanie równania dyfuzji

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

$$D_C^{\text{FeNi}_{29}\text{Co}_{17}} = 0,116 \exp \left[- \frac{32\ 388}{RT} \right], \quad [29]$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \text{wartość } D_0 &= 0,116 \text{ podana jest w } \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}, \\ \text{wartość } E_D &= 32\ 388 \text{ podana jest w } \text{cal mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

ZESTAWIENIE PARAMETRÓW DYFUZJI WĘGLA ORAZ PARAMETRÓW SIECI STOPOW Fe - C, WYZNACZONYCH PRZEZ RÓŻNYCH AUTORÓW A TAKŻE STOPU FeNi29Co17, WYZNACZONYCH W NINIEJSZEJ PRACY

Lp.	Stop	Parametr sieci [\AA]	Zakres temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Współczynnik częstości D_0 [cm^2s^{-1}]	Energia aktywacji E_D [cal mol^{-1}]	Autor i źródło
1	Fe - C /0,1%C/	3,652	800 - 1048	0,076	32 000	Wells C. [21]
2	Fe - C /0,7%C/	3,674	800 - 1048	0,112	32 000	Wells C. [21]
3	Fe - C /1,0%C/	3,684	800 - 1048	0,130	32 000	Wells C. [21]
4	Fe - C	-	900 - 1050	0,1	32 400	Gruzin P. [37]
5	Fe - C 99,34	-	800 - 1400	0,15	34 000	Kowiński [44]
6	Fe - C /0,01%C/	3,56	-	-	-	[45]
7	FeNi29Co17	3,58	-	-	-	Briuchanow [46]
8	FeNi29Co17	3,60	-	-	-	badania własne
9	FeNi29Co17	-	815 - 1255	0,116	32 388	badania własne

W Tablicy 14 zestawiono parametry sieci oraz parametry dyfuzji dla stopów Fe δ -C wyznaczone przez różnych autorów i dla stopu FeNi29Co17 wyznaczone w niniejszej pracy.

Z tablicy tej wynika, że:

- 1/ parametr sieci FeNi29Co17 jest bardzo zbliżony do parametru sieci stopu Fe δ -C,
- 2/ współczynnik częstości D_0 obliczony dla stopu FeNi29Co17 jest doskonale zgodny ze współczynnikiem częstości obliczonym dla stopu Fe δ -C o zawartości 0,7 procent wagowych węgla. Natomiast współczynnik częstości obliczony z podanej przez Wellsa i Mehla [21] zależności:

$$D_0 = 0,07 + 0,06 \% \text{ wag C}$$

dla stopu Fe δ -C o takiej samej zawartości węgla jak w stopie FeNi29Co17, jest nieco mniejszy i wynosi $D_0 = 0,088 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$,

- 3/ energia aktywacji procesu dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 jest doskonale zgodna, w zakresie koncentracji węgla od 0,01 do 0,29 procent, z energią aktywacji procesu dyfuzji węgla w żelazie czystego stopu Fe-C.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy ich wyników można sformułować następujące wnioski:

1/ dla stopu FeNi29Co17, o zawartościach węgla od 0,01 do 0,29% C w stopie, współczynnik dyfuzji węgla opisać można równaniem:

$$D_C^{\text{FeNi29Co17}} = 0,116 \exp \left[- \frac{32\,388}{RT} \right],$$

przy czym w stopie zawierającym do 0,29% węgla współczynnik dyfuzji węgla nie zależy od koncentracji tego składnika;

2/ energia aktywacji procesu dyfuzji węgla w stopie FeNi29Co17 wynosi:

$$E_D = 32\,388 \text{ cal mol}^{-1} / 135\,625 \text{ J mol}^{-1} /$$

z tolerancją

$$\pm 3\,445 \text{ cal mol}^{-1} / 14\,426 \text{ J mol}^{-1} /$$

dla założonego 95 procentowego przedziału ufności.

Wyznaczony w tej pracy współczynnik częstości $D_0 = 0,116 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wykazuje

bardzo dużą zgodność z wartościami obliczonymi z równania Dushmana - Langmuira, a także z wartością uzyskaną z równania Zenera;

3/ wartość parametru sieci krystalicznej dla stopu FeNi29Co17 okazała się niezależna od zawartości węgla w badanym stopie i wynosi $a_0 = 3,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

LITERATURA

1. Stop żelaza z niklem i kobaltem. Fernico. Taśmy dla elektroniki. PN-69/H-87045.
2. Specifications Techniques. DILVER P on Provenance de la S^{te} Le Creusot, Loire 1970
3. Einschmelzlegierungen, Halbzeug aus FeNi-, FeNiCo-, FeNiCr- und FeCr. TGL 24 329. Legierungen 1969.
4. Firmenschrift, Einschmelzlegierungen Vacon^R, Vacovit^R, Vacuum-schmelze GMBH Hanau 1974.
5. Lenta iz precizionnych splawov s zadannym koefficientom tepłowego rasszirenija. GOST 14080-68.
6. The Nilo Series of controlled expansion alloys. Publication 3232, 1965.
7. Einschmelz und Ausdehnungslegierungen. Informationschrift, VEB Vereinigte Ne-Metall-Halbzeugwerke Hettstadt, Halbzeugwerk Auerhammer- AUE, DDR. 1967.
8. Glass Sealing Alloys, Telcon Metals Limited. Publication TP 24/366, 1968.
9. Małecki J., Barczyk J., Próchnicki J., Janicka M.: Badania nad procesami odgazowania i utleniania detali metalowych do złącz szkło - metal. Sprawozdanie ONPMP, 1973.
10. Małecki J., Barczyk J., Kotlarek I.: Prace konstrukcyjno-technologiczne nad ulepszeniem technologii wykonywania złącz szkło - metal. Cz. II: Badania nad procesami utleniania detali metalowych do złącz szkło - metal. Sprawozdanie ONPMP. 1974.
11. Blasa J.: Investigation of oxidation characteristics of Nilo alloy K. Technical Report TR 77, Henry Wiggin and Company Ltd., 1964.
12. Kovar^R expansion alloy. Technical Data 52-460. Westinghouse, USA 1965.
13. Preparation of Metals for Glass Sealing Iron, Nickel-Cobalt Kovar^R Type. Technical Data E-14. Kimble glass, USA, 1970.

14. Partridge I.H.: Glass to metal seals. The Society of Glass Technology, 1949.
15. Rulon R.M.: Glass to metal seals. Introduction to Glass Science. Plenum Press, New York 1972.
16. Ljubimow M.L.: Spai mietalła so stiektóm. Energija. Moskwa 1968.
17. Abendroth R.P.: Oxide formation and adherence on an iron-cobalt-nickel glass sealing alloy. Materials Research and Standards 5, No 9, 1965, s.459-466.
18. Korespondencja z firmą Telcon Metals Limited, Anglia.
19. Precyzyonnyje spławy. Sprawocznik. Metałurgija. 1974.
20. Korespondencja z firmą BTU Engineering Corporation, USA.
21. Wells C., Nehl F.R.: Rate of diffusion of carbon in austenite in plain carbon in nickel and manganese steels. Metals Technology. TP 1180, 1940.
22. Gurow K.P., Borowskij I.B., Marczukowa I.D., Ugaste I.E.: Processy wzaimnoj diffuzi w spławach. Izdatielstwo "Nauka" 1973.
23. Mirskij Ł.M.: Processy diffuzi w spławach. Pborongiz 1959.
24. Kriształ M.A.: Mechanizm diffuzi w żelaznych spławach. Metałurgija, 1973.
25. Mrowec St.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych, PWN 1974.
26. Szatajew A.M.: Radiacionno-stimulirowannaja diffuzia w mietalłach, Atomizdat 1972.
27. Kriształ M.A.: Metałłowwiedienije i obrabotka mietalłow. 5, 17, 1956.
28. Shepherd W.: The decarburisation of Nickel, Nickel-Iron and Nickel-Iron-Cobalt alloys. Technical Report. TR 515, 1969.
29. Shewmon P.: Diffusion in Solids, New York, Mc Graw-Hill 1963.
30. Zener C.: Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New York Wiley 1952.
31. Wert C.A., Zener C.: J.Appl.Phys. 21, 1196, 1950.
32. Kisiliszin W.A.: O diffuzi elementow wniedrienia w mietalłach. Izwestia Akademii Nauk SSSR. Mietalły 3, UDK 669, 532, 72, 1973.
33. Runge J.: Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Eisen. Ztsch.Anorg. Chem. 115, 293, 1921.
34. Tammann G., Schönert K.: Über die Diffusion des Kohlenstoffs in Metalle und die Mischkristalle des Eisens. Stahl und Eisen 42, 654, 1922.
35. Bramley A., Haywood F.W., Cooper A.T., Watts I.T.: Diffusion of Non-Metallic Elements in Iron and Steel. Trans. Faraday Soc. 31, 168, 1935.
36. Paschke M., Hauttmann A.: Versuche über die Diffusion von Kohlenstoff, Silizium und Mangan in festem und flüssigem Eisen. Archiv. Eisenhüttenwesen 9, 305, 1935-36.
37. Gruzin P.L., Polikarpow J.U., Fedorow G.B., Shumilow M.A.: Metallurgy and metallography. NP-Tr-448, 119, 1960.
38. Lundy T.S.: Volume diffusion in solids. Physicochemical Measurements in Metals Research. R.Rapp. Interscience, New York 1970.
39. Borisow W.T., Golikow W.M., Szczerbedinskij G.W.: Opređenje koefficientow diffuzi ugljeroda w żelezie s ucziotom kinetiki reakcji na granice metalł-gaz. Diffuzionnyje processy w mietalłach. Iz. Naukowa Dumka 1966, s.35.
40. Muster W., Fichter R.: Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoffgehalten mit Mikrosonde. Schweizer Archiv. 38, 10, s.323-329, 1972.
41. Darken L.S., Gurry R.W.: Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hill 1953, s.457.
42. Lowan A.N.: Tables of Probability Functions, vol.1, 1941.
43. Gruzin P.L., Mural W.W., Fokin A.P.: Wlijanie wielicziny austenitnogo zierna na diffuziu ugljeroda i siety w stali. Fizika mietalłow i mietalłowwiedienije, 35, w2, 1973, s.433-435.
44. Kowienski J.J.: Fizika mietalłow i mietalłowwiedienije, 16, 613, 1963.
45. Arch. Eisenhütten No.4, 1933-1934.
46. Briuchanow A.A., Baranowskaja Z.A., Briuchanow A.W.: Tekstura prokatki i uprugaja anizotropia spława kowar. Metałłowwiedienije i tiermiczeskaja obrabotka mietalłow, 6, 39, 1966.
47. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT 1973.

WEMA - 250+25 - 1281/76
Druk: WEMA - 361/76

<http://rcin.org.pl>

