

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

BADANIE KINETYKI ODWĘGLANIA STOPU $\text{FeNi}_{29}\text{Co}_{17}$ (KOWAR) W ŚRODOWISKU GAZOWYM $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

CZĘŚĆ II:

BADANIA WPŁYWU RÓŻNYCH PUNKTÓW ROSY
ŚRODOWISKA GAZOWEGO $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ NA

PRZEBIEG PROCESU ODWĘGLANIA STOPU $\text{FeNi}_{29}\text{Co}_{17}$

1976

NR 4 (10)

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Jerzy MAŁECKI

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

CZĘŚĆ II

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

Wycawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

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. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA

1.1. Badania nad odwęglaniem stali niskowęglowych, węglowych i stopowych w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$

Procesy odwęglania wodorem mogą być sterowane reakcjami chemicznymi, zachodzącymi na powierzchni metalu, lub procesem dyfuzji węgla w materiale. Jeżeli reakcje wodoru z węglem przebiegają szybciej niż przemieszczanie węgla z głębi materiału do granicy faz metal - gaz, to proces odwęglania uzależniony jest od sieciowej dyfuzji węgla.

Zdania na temat wpływu czystego wodoru na przebieg procesu odwęglania są w literaturze podzielone. Niektórzy autorzy stwierdzają, że odwęglanie następuje, inni wyrażają poglądy wręcz przeciwne. Przy przeprowadzaniu tego rodzaju badań podstawową trudność stanowi uzyskanie wodoru całkowicie wolnego od takich zanieczyszczeń, jak para wodna i tlen. I to niewątpliwie jest powodem otrzymywania różnych, często przeciwnych, wyników doświadczeń.

Według powszechnie przyjętej opinii, zdolność atmosfer wodorowych do reagowania z węglem określona jest stopniem ich nawilżenia. Już mała ilość pary wodnej w tych atmosferach powoduje silne oddziaływanie odwęglające.

Lauprecht i Radeker [1] badali odwęglanie stali niskostopowej, o zawartości 0,8 procent węgla, za pomocą wodoru elektrolitycznego, starannie oczyszczonego oraz nawilżanego. Badania przeprowadzano w temperaturze od 900 do 1200°C, przy stosowaniu różnych prędkości przepływu gazu. Stwierdzili oni, że działalność odwęglająca wodoru oczyszczonego zależy zarówno od czasu wyżarzania, temperatury procesu, stopnia jego czystości, jak i od szybkości jego przepływu względem próbki.

Najsilniejsze odwęglanie uzyskano przy stosowaniu wodoru nawilżonego, przy czym ilość zgazowanego węgla nie zależała w tym przypadku od szybkości przepływu strumienia wodoru względem próbki, lecz wyłącznie od temperatury i czasu trwania procesu. Oznacza to, że czynnikiem decydującym o przebiegu odwęglania była szybkość dyfuzji węgla z wnętrza na powierzchnię materiału. Staranne oczyszczenie wodoru tak dalece osłabiło, w porównaniu z wodorem nawilżonym, zdolność reagowania z węglem że przebieg odwęglania stał się zależny od szybkości reakcji wodoru z węglem na granicy faz gaz - metal, a tym samym od szybkości przepływu strumienia gazowego obmywającego próbkę.

Lauprecht i Radeker nie badali wpływu różnych punktów rosy atmosfery $H_2 + H_2O$ na szybkość odwęglania, ograniczając badania do jednego punktu rosy, wynoszącego około +20°C.

Badania odwęglania stali nisko i wysokostopowych przeprowadzone przez Mersmanna [1] w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$ o punkcie rosy około +20°C wykazały, że także

w temperaturze 800°C czynnikiem decydującym o przebiegu odwęglania jest szybkość dyfuzji węgla, lecz dotyczy to stali o niskich zawartościach składników stopowych /głównie chromu/. W stali o dwuprocentowej zawartości chromu szybkość dyfuzji węgla była, zdaniem Mersmanna, decydująca o szybkości procesu odwęglania, natomiast już stal z 13 procentową domieszką chromu, wykazała wyraźniej wolniejszy przebieg procesu odwęglania. To zwolnienie procesu odwęglania tłumaczono z jednej strony zmniejszeniem szybkości dyfuzji w wyniku wysokiej zawartości chromu w materiale, z drugiej zaś - powstaniem na powierzchni stopu warstwy tlenków hamującej proces dyfuzji węgla. Mersmann wykazał więc, że większe ilości dodatków stopowych o dużym powinowactwie chemicznym do tlenu mogą zasadniczo wpłynąć na szybkość odwęglania stopu; nie określił jednak wpływu punktu rosy wodoru na szybkość odwęglania badanych stali.

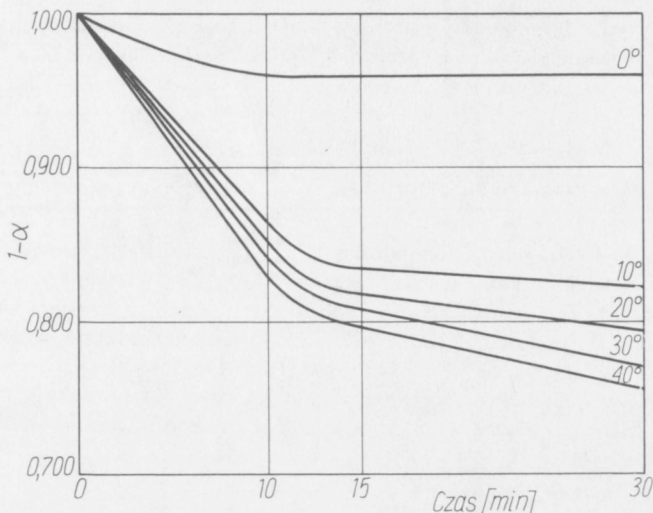
Oikawa [2] badał odwęglanie kilku gatunków stali o zawartościach 0,4 i 0,6 procent węgla oraz o zawartościach składników stopowych do 1 procenta kobaltu, niklu i molibdenu, wytrzymywanych w temperaturze 800°C i atmosferze $H_2 + H_2O$ o temperaturze punktu rosy około +20°C. Stwierdził on, że proces odwęglania stopów Fe-C w warunkach, w jakich przeprowadzano badania, sterowany jest poprzez dyfuzję węgla w fazach α i γ , a obecność 1 procentu kobaltu lub 0,4 procenta molibdenu ma niewielki wpływ na wielkość odwęglania. I w tym ostatnim przypadku proces odwęglania sterowany jest przez dyfuzję węgla. Dodanie jednak niklu wywołuje zmniejszenie efektywności odwęglania. Oikawa również nie badał wpływu punktu rosy wodoru na szybkość odwęglania stopów.

Stocca [3] przeprowadził badania nad odwęglaniem niskowęglowych taśm stalowych przeznaczonych do emaliowania. Badania przeprowadzano w temperaturach 650, 700 i 800°C, w mieszaninie gazowej 80% $N_2 + 20\% H_2$, oczyszczonej z tlenu i osuszonej, a następnie nawilżanej parą wodną do temperatury punktu rosy +30 oraz +40°C. Stocca stwierdził, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania procesu głębokość odwęglania wzrastała. Proces sterowany był przez dyfuzję węgla, ponieważ doświadczalnie uzyskane głębokości odwęglania zgodne były z głębokością dyfuzji obliczoną ze wzoru $x = \sqrt{2Dt}$. Stocca nie stwierdził istotnego wpływu punktu rosy zastosowanej atmosfery na szybkość odwęglania. Omawiane badania były jednak prowadzone z niezbyt dużą dokładnością, przykładem czego może być fakt, że oznaczania głębokości odwęglania dokonywano metodą metalograficzną.

Pyry i Kettunen [4] poddawali odwęglaniu kilka stali węglowych w atmosferze $H_2 + H_2O$ o punkcie rosy +33°C. Próbkę wyżarzano w temperaturze od 730 do 1015°C, mierząc ilość zgazowanego węgla z próbki oraz przesunięcie granic faz α/γ lub $\alpha/\alpha + \gamma$. Celem tych badań było wyprowadzenie równań opisujących proces odwęglania w mokrym wodorze. Pyry i Kettunen nie badali wpływu punktu rosy atmosfery na szybkość procesu odwęglania, zakładając, że proces ten w badanych materiałach sterowany jest poprzez dyfuzję węgla. Dlatego też w zaproponowanych równaniach wykorzystali współczynniki opracowane dla dyfuzji przez Darkena i Gurry'ego [5].

Yamazaki [6] badał wpływ różnych czynników na szybkość odwęglania stali krzemowych w temperaturze od 700 do 1000°C i w atmosferze $H_2 + H_2O$ o punktach rosy od 0 do 40°C. Stwierdził on, że szybkość odwęglania rośnie wraz ze wzrostem temperatury i ilości pary wodnej w odwęglającym środowisku gazowym.

Na rysunku 1 przedstawiono uzyskane przez Yamazaki wyniki badań stopnia odwęglania w funkcji czasu dla różnych punktów rosy atmosfery i temperatur wyżarzania 800 i 1000°C. Wyraźnie widoczny jest tu wzrost szybkości odwęglania przy wzroście zawar-



Rys. 1. Wykres zależności wartości $1-\alpha$ od czasu, obliczony dla temperatury 800°C oraz różnych punktów rosy atmosfery $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /wg Yamazaki [6] /

tości pary wodnej w atmosferze. Widać również, że szybkość odwęglania przy 1000°C i punkcie rosy 0 i 10°C była mniejsza niż przy 800°C . Natomiast przy punktach rosy 20 i 40°C , szybkości te były większe od szybkości przy 800°C . Widoczne jest również, że odwęglanie próbek wyżarzanych w środowisku gazowym $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ o punkcie rosy 40°C jest nieco mniejsze, niż przy punkcie rosy 30°C . Należy zatem sądzić, że gdy zawartość pary wodnej przy 1000°C przekracza pewną określoną wartość, szybkość odwęglania maleje. To ograniczenie szybkości odwęglania przypisuje Yamazaki utlenianiu się stali wraz z tworzeniem się krzemionki oraz fajalitu.

Z dostępnej literatury wynika, że badaniami nad odwęglaniem stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zajmował się dotychczas jedynie Shepherd [8].

Przeprowadził on badania w wąskim zakresie temperatur, od 1050 do 1150°C , odwęglając próbki w atmosferze o punkcie rosy $+20^{\circ}\text{C}$. Shepherd nie określił wpływu punktu rosy atmosfery na szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17 .

Z przeglądu literatury wynika zatem, że znajomość zjawisk zachodzących w procesie odwęglania w środowisku gazowym $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nie doczekała się jeszcze dotychczas pełnego opracowania. Można jedynie na jej podstawie uogólnić pewne informacje:

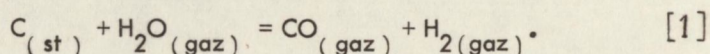
- 1/ szybkość odwęglania w środowisku gazowym $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ jest znacznie większa niż w atmosferze czystego wodoru,
- 2/ w większości prac nad odwęglaniem stali niskowęglowych i stopowych w środowisku gazowym $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ stwierdzono, że szybkość odwęglania kontrolowana jest wyjątkowo przez szybkość dyfuzji węgla z głębi materiału na powierzchnię próbki,
- 3/ w niektórych przypadkach odwęglania stali stopowych badania wykazały, że punkt rosy atmosfery $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ma poważny wpływ na przebieg procesu odwęglania, przy czym wpływ ten jest różny dla różnych temperatur wyżarzania, jak również zależy od składu badanego stopu.

W następnym rozdziale dokonano przeglądu analizy reakcji chemicznych zachodzących na granicy faz gaz - metal podczas odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$.

1.2. Przegląd i analiza reakcji chemicznych zachodzących na granicy faz gaz - metal podczas odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$

Ilość informacji na temat reakcji chemicznych pary wodnej z węglem na granicy rozdziału faz gaz - roztwór stały jest w dostępnej literaturze niewielka. Natomiast zgromadzono znaczną ilość doświadczeń o reakcji pary wodnej z czystym węglem.

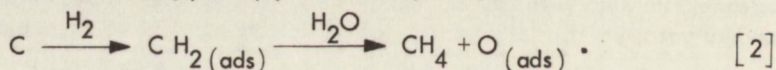
Jesin oraz Gield [7] podają, iż prace doświadczalne, prowadzone przez wielu badaczy w próżni, wykazały, że w wyniku reakcji pary wodnej z węglem tworzą się wyłącznie CO i H_2 w ilościach ekwimolarnych. W związku z tym reakcję między parą wodną a węglem można przedstawić za pomocą sumarycznego równania stechiometrycznego:



Stwierdzono ponadto, że proces zgazowania węgla parą wodną przebiega jako reakcja rzędu zerowego. Jak wynika z danych zamieszczonych przez Jesina, szybkość procesu rzeczywiście - praktycznie, nie zależy od ciśnienia cząstkowego pary wodnej. Wartość szybkości utleniania węgla rośnie z temperaturą, a energia aktywacji reakcji pary wodnej z węglem wynosi około 90 kilocalorii.

Wyniki licznych badań prowadzonych przy średnich i normalnych ciśnieniach nie są jednoznaczne. Zdaniem Jesina, różnice między danymi powstają w tym przypadku wskutek tego, że przy normalnych ciśnieniach reakcja pary wodnej jest nadzwyczaj czuła na indywidualne własności węgla.

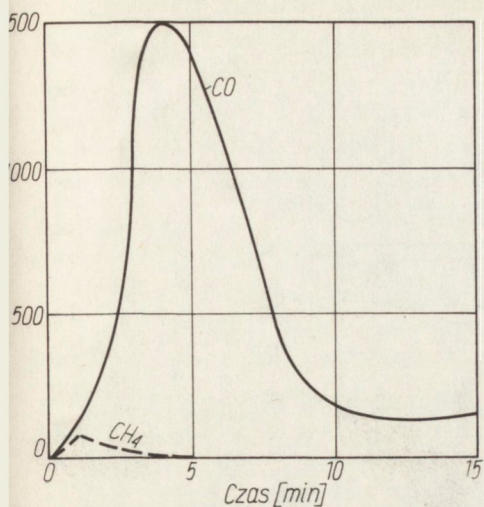
Przy odpowiednio wysokich ciśnieniach cząstkowych H_2 i H_2O i przy niskich temperaturach tworzy się łatwo metan. Zgodnie z przytoczonymi przez Jesina badaniami Blachwooda i Mc Grory'ego, wodór ulega najpierw absorpcji na węglu, a następnie powstały kompleks rozkłada się pod wpływem drobin wody:



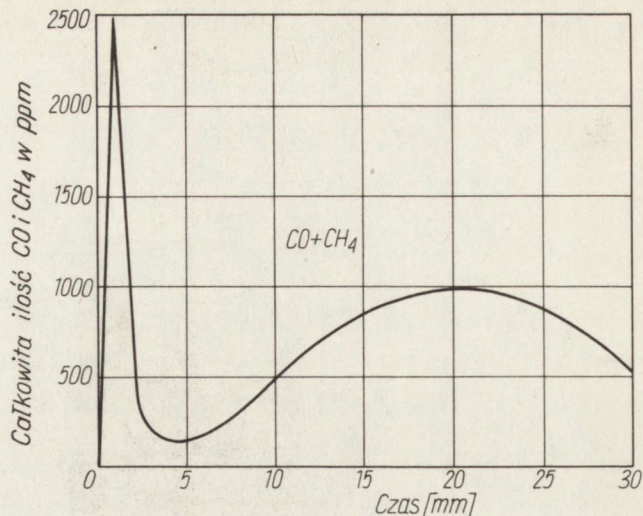
Można jednak uważać za ustalone, że prawdziwą jest reakcja [1], w wyniku której powstaje tlenek węgla i wodór.

Według Polackina i Masliczenki [9], którzy badali proces zgazowania grafitu parą wodną, w obszarze temperatur 750 - 1050°C i ciśnień od 1 do 21 at, rząd reakcji zbliżony jest do $n = 0,2 - 0,3$, a energia aktywacji wynosi około 36 kcal/mol. Wyznaczona przez różnych autorów [7] energia aktywacji waha się, zależnie od czystości węgla od 36 do 65 kcal/mol.

Yamazaki [6] badał gazy utworzone w trakcie odwęglania stali w atmosferze mokrego wodoru. Dla wykrywania CO, CO_2 , N_2 , O_2 i H_2 stosował on chromatograf gazowy z czujnikiem przewodności cieplnej, a dla CH_4 i innych gazów organicznych głowicę jonizacyjną. Wykrył on w gazach wypływających z pieca tylko CO i CH_4 . Zmiany w ilościach CO i CH_4 w zależności od czasu wyżarzania Yamazaki mierzył przy ustalonej zawartości pary wodnej w gazie, szybkości przepływu i temperatury wyżarzania.



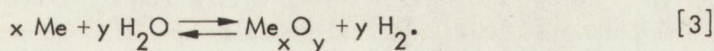
Rys. 2. Wykres ilości wydzielanego CO i CH₄ w funkcji czasu, dla temperatury 800°C (wg Yamazaki [6])



Rys. 3. Wykres całkowitej ilości wydzielanego CO i CH₄ w funkcji czasu, dla temperatury 1000°C /wg Yamazaki [6] /

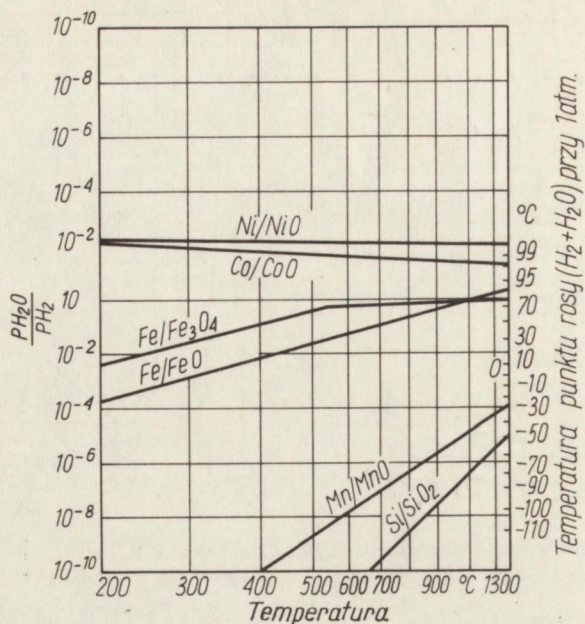
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono krzywe uzyskane przez Yamazaki przy temperaturze wyżarzania 800 i 1000°C. W wyniku reakcji pary wodnej z węglem, metan tworzy się w bardzo niewielkich ilościach. Głównym produktem reakcji zachodzących na granicy faz gaz-metal jest tlenek węgla.

Podczas odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym H₂ + H₂O w pewnych określonych warunkach wystąpić mogą także, reakcje pary wodnej z metalem, w wyniku których na powierzchni stopu powstać mogą warstewki tlenków. Atmosfera H₂ + H₂O, w zależności od stosunku ciśnień cząstkowych wodoru do pary wodnej, może utleniać metal lub redukować jego tlenki według ogólnej reakcji:



Stałą równowagi tej reakcji zapisać można następująco:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad [4]$$



Rys. 4. Wykres równowagi reakcji utleniania lub redukcji dla wybranych metali w atmosferze $H_2 + H_2O$ /wg Fairbanka [10] /

Rysunek 4 przedstawia wykres równowagi reakcji utleniania lub redukcji tlenków dla interesujących nas składników stopu FeNi29Co17 w funkcji temperatury w atmosferze $H_2 + H_2O$ (według Fairbanka [10]). Z wykresu wynika, że im większe jest ciśnienie cząstkowe pary wodnej w stosunku do wodoru, czyli im wyższy jest punkt rosy atmosfery, tym atmosfera ma większe własności utleniające. Położenie linii równowagi dla poszczególnych pierwiastków zależy od ich powinowactwa chemicznego do tlenu. Z wykresu wynika, że wśród podstawowych składników stopu FeNi29Co17, największe powinowactwo chemiczne do tlenu wykazuje żelazo.

Przyłęcki [11] określił zależność pomiędzy stałą równowagi reakcji [4] utleniania żelaza w stopie FeNi29Co17 a temperaturą:

$$\lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = - \frac{668,74}{T} + 0,6806. \quad [5]$$

Zależność ta jest słuszna dla temperatur wyższych od $572^\circ C$ i została wyznaczona przy założeniu, że kobalt i nikiel tworzą z żelazem roztwory doskonałe, oraz że powstające tlenki występują w postaci czystej.

Nawet dla najniższej temperatury, w której określano kinetykę odweglania, to znaczy dla $865^\circ C$, wartość stałej równowagi obliczona z zależności [5] jest większa od największej wartości ilorazu ciśnień cząstkowych $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ stosowanych mieszanin gazowych.

Wynika stąd, że w trakcie procesu odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$ w temperaturze wyżarzania od $865^{\circ}C$ oraz punktów rosy atmosfery od $+15$ do $+45^{\circ}C$, nie może nastąpić utlenienie powierzchni stopu poprzez reakcję pary wodnej z żelazem, a tym samym również z niklem i kobaltem.

Wykonane w ramach niniejszej pracy badania powierzchni odwęglanej próbki stopu FeNi29Co17 w temperaturze $865^{\circ}C$ oraz w atmosferze $H_2 + H_2O$ o punkcie rosy $+45^{\circ}C$, potwierdziły wyniki przeprowadzonej powyżej analizy oddziaływania środowiska gazowego na powierzchnię stopu.

Reasumując, w trakcie prowadzenia procesu odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$ na granicy faz gaz-metal przebiegać będą wyłącznie reakcje odwęglające, a głównie reakcja [1]. We wszystkich badanych temperaturach wyżarzania i temperaturach punktów rosy środowisko gazowe $H_2 + H_2O$ ma charakter redukujący, co powoduje, że na powierzchni stopu nie będą powstawały tlenki, mogące wpływać na wyniki pomiarów.

1.3. Metody badania procesu odwęglania

Stopień odwęglania metalu w wyniku jego wyżarzania w odwęglającym środowisku gazowym, może zostać określony bądź w sposób bezpośredni, przez określenie wielkości ubytku węgla z próbki, bądź też poprzez wyznaczenie rozkładu węgla w warstwie powierzchniowej stopu.

Bezpośrednie określenie ubytku węgla z próbki może zostać dokonane poprzez:

- 1/ odwęglanie próbek, a następnie określenie średniej zawartości węgla w próbce przy pomocy analizy chemicznej (metodą tą posługiwał się na przykład Shepherd [8]).
- 2/ chromatograficzny pomiar ilości CO i CH_4 , wydzielających się z próbki w trakcie procesu odwęglania (metodą tą posługiwał się Yamazaki [6]).
- 3/ termogravimetryczne określenie ubytku węgla w próbce, poprzez przeprowadzenie procesu odwęglania próbki umieszczonej na mikrowadze i rejestrację zmian jej masy w zależności od czasu trwania procesu /przy ustalonej temperaturze wyżarzania) (metoda ta, stosowana przeważnie do badań kinetyki utleniania metali, używana była przez Kaczałę i współpracowników [12] do badań procesów nawęglania stali stopowych).

Przy określaniu stopnia odwęglania metalu najczęściej stosuje się jednak metodę metalograficzną. Między innymi metoda ta została przyjęta do określania głębokości odwęglania hutniczych wyrobów stalowych, a sposób przeprowadzania badań określony został w normie PN-66/H-04506 [13]. Dokładność metody jest wystarczająca dla celów praktycznej kontroli wyrobów, natomiast niedostateczna dla celów badawczych.

Zdaniem Sachsa [14], metoda metalograficzna nadaje się wyłącznie do badania struktur perlityczno-ferytycznych. Badania mają charakter subiektywny, lecz przy pewnym doświadczeniu możliwe jest uzyskanie wyników powtarzalnych. Gdy występują odchylenia od konwencjonalnych struktur wyżarzania, wnioskowanie staje się trudne i niepewne.

W pewnych stalach stopowych strefa odwęglona posiada wyraźnie inną strukturę, niż materiał rodzimy. Zjawisko to wykorzystane zostało między innymi w badaniach przeprowadzonych przez Kanczora [15] czy też Naumanna [16].

Rojalew i Możarowa [17], przeprowadzając badania nad odwęglaniem stali wysokostopowych, zaproponowali inną metodę pomiarów stopnia odwęglania.

Polega ona na metalograficznym pomiarze wielkości ziarna po procesie odwęglania. Autorzy przedstawiają wykresy zależności wielkości ziarna od temperatury odwęglania i wykazują, że przy takiej samej temperaturze obróbki cieplnej, warstwa odwęglona posiada większe ziarno, niż rdzeń próbki.

Brandis [18] poddał analizie dokładność metalograficznych badań głębokości odwęglania materiałów. Stwierdził on, że metalograf może odróżnić strukturę materiału odwęglonego od struktury rdzenia jedynie wówczas, jeśli odwęglenie przekroczy określoną wartość. Brandis uważa, że przy dużym spadku zawartości węgla wzdłuż promienia próbki, metalograficznie rozpoznawalna różnica zawartości węgla, określona w procentach wagowych przeliczonych na milimetr odległości od powierzchni próbki, wynosi około 0,01%, natomiast przy niewielkich spadkach zawartości węgla, metalograficznie rozpoznawalna różnica wynosi około 0,07%.

Pełniejszej analizie procesu odwęglania dokonać można jednak wyłącznie wówczas, gdy dysponujemy krzywymi rozkładu stężenia węgla w funkcji odległości od powierzchni próbki. Metoda badań jest w tym przypadku taka sama, jak przy wyznaczaniu krzywych stężeniowych w badaniach dyfuzji. Wyniki oznaczeń węgla w kolejnych warstwach pozwalają na wyznaczenie wykresów stężeniowych oraz wykresów stopnia odwęglania w funkcji odległości od powierzchni próbki.

Metodę badań odwęglania, opartą na pomiarach rozkładu stężenia węgla w warstwie dyfuzyjnej, przyjęto również w niniejszej pracy. Zestawienie i porównanie krzywych stężeniowych pozwala bowiem na:

- 1/ dokonanie analizy wpływu różnych punktów rosy środowiska gazowego $H_2 + H_2O$ na szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17,
- 2/ dokonanie analizy wpływu temperatury i czasu wyżarzania na szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17.

Niżej przedstawiono sposoby analizy matematycznej wyników procesu odwęglania.

1.4. Metody analizy matematycznej procesu odwęglania

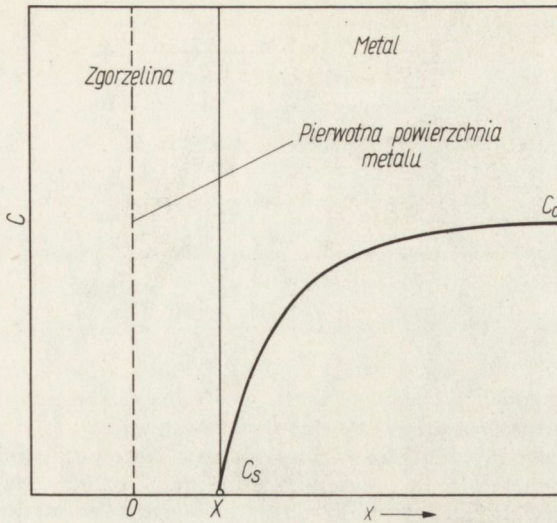
W rozdziale niniejszym przedstawiono sposób wyznaczania krzywej stężeniowej dla przypadku odwęglania, definicję pojęcia "stopień odwęglania" oraz zależności, określające stopień odwęglania materiału z uwzględnieniem kształtu odwęglanego elementu.

Na rysunku 5 przedstawiono model odwęglania podany przez Birksa [19]. Model ten zakłada obecność na powierzchni warstwy tlenków. Birks rozwiązał równanie [3], przedstawione w części I niniejszej pracy/zob. Zeszyt 9, str. 7 /dla następujących warunków brzegowych:

$$C = C_0 \quad \text{dla } x > 0; \quad t = 0, \quad [6]$$

$$C = C_s \quad \text{dla } x = X; \quad t > 0. \quad [7]$$

Warunek [6] wskazuje na to, że pierwotne stężenie węgla było jednakowe w całej badanej próbce; warunek [7], że stężenie węgla na powierzchni styku metalu ze zgorzeliwą jest stałe (w równowadze ze zgorzeliwą). Przy wyprowadzaniu równania zakładano równocześnie, że odwęglanie nie dociera do środka badanej próbki, oraz że współczynnik dyfuzji węgla jest w badanym zakresie stężeń stały. W tych warunkach, dla ustalonej temperatury wyżarzania, rozwiązanie omawianego równania można przedstawić w następującej postaci:



Rys. 5. Model odwęglania /wg Birksa [19] /

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_s} = \frac{\operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]}{\operatorname{erf} c \left[\frac{K_c}{2D} \right]^{1/2}}, \quad [8]$$

gdzie K_c jest stałą ujmującą wpływ korozji gazowej metalu, określoną zależnością:

$$K_c = \frac{x^2}{2t},$$

a $\operatorname{erf} c = 1 - \operatorname{erf} c$.

Dla przypadku odwęglania bez tworzenia się zgorzeliny $K_c = 0$, a równanie [8]

przyjmuje postać:

$$\frac{C_o - C}{C_o - C_s} = \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad [9]$$

Przyjmując, że szybkość zgazowania węgla parą wodną na powierzchni metalu, przy wyżarzaniu w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$, jest nieskończenie duża, oraz że wyniki procesu odwęglania określone są szybkością dyfuzji, mamy:

$$\text{dla } t > 0 \quad C_s = 0,$$

stąd równanie [9] przyjmuje postać:

$$\frac{C_o - C}{C_o} = \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right] \quad [10]$$

lub

$$1 - \alpha = \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right], \quad [11]$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{C}{C_o} = f / T, D, t, x /$$

Tak zdefiniowaną wartość α nazywamy stopniem odwęglania.

Równanie [11] pozwala na obliczenie i wykreślenie teoretycznych krzywych rozkładu węgla w badanym materiale dla przyjętych temperatur i czasów odwęglania.

Autorzy prac, którzy posługiwali się metodami grawimetrycznymi dla śledzenia procesów odwęglania, wykorzystywali do opracowania wyników badań zależności podane przez Darkena i Gurry'ego [5]. Ponieważ w tych przypadkach grubość warstwy odwęglonej jest porównywalna z grubością lub z średnicą odwęglanej próbki, przeto pojawia się konieczność uwzględnienia również wpływu ich kształtów geometrycznych.

Darken i Gurry [5] podają następującą zależność, która wynika z rozwiązania drugiego równania Ficka, przy założeniu, że współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia:

$$\frac{C_m - C_o}{C_s - C_o} = Z \frac{\sqrt{Dt}}{L}, \quad [12]$$

gdzie Z - stała zależna od kształtu geometrycznego próbki.

Stała ta wynosi:

$$\text{dla płytek} - Z = 1,128$$

$$\text{dla walca} - Z = 2,256$$

Natomiast L - oznacza połowę grubości płytki lub połowę średnicy walca.

W Tabelicy 1 podano zależność pomiędzy ilorazem $\frac{Dt}{L^2}$ a wartością $\frac{C_m - C_o}{C_s - C_o}$ dla

różnych kształtów próbek.

Powyższe zależności jak i równanie [11] zostaną wykorzystane w dalszej części niniejszej pracy.

WSPÓŁCZYNNIK NASYCENIA PODCZAS DYFUZJI DLA PŁYTKI, CYLINDRA I KULI /41/

$$\text{Współczynnik nasycenia } f = \frac{c_m - c_o}{c_s - c_o}$$

gdzie: c_m = średnie stężenie węgla

c_o = początkowe stężenie węgla

c_s = stężenie węgla na powierzchni

L jest promieniem cylindra lub kuli, albo połową grubości płytki.

Tablica ważna jest tylko dla stałej wartości D.

| Dt/L^2 | $(c_m - c_o)$ | $(c_s - c_o)$ | |
|----------|---------------|---------------|--------|
| | Płytki | Cylinder | Kula |
| 0,005 | 0,078 | 0,157 | 0,226 |
| 0,01 | 0,110 | 0,216 | 0,310 |
| 0,02 | 0,161 | 0,302 | 0,421 |
| 0,03 | 0,195 | 0,360 | 0,500 |
| 0,04 | 0,227 | 0,412 | 0,560 |
| 0,05 | 0,251 | 0,452 | 0,604 |
| 0,06 | 0,275 | 0,488 | 0,648 |
| 0,08 | 0,320 | 0,550 | 0,720 |
| 0,10 | 0,357 | 0,606 | 0,774 |
| 0,15 | 0,438 | 0,708 | 0,861 |
| 0,20 | 0,503 | 0,781 | 0,916 |
| 0,25 | 0,560 | 0,832 | 0,948 |
| 0,30 | 0,612 | 0,878 | 0,969 |
| 0,40 | 0,702 | 0,9316 | 0,988 |
| 0,50 | 0,764 | 0,9616 | 0,9957 |
| 0,60 | 0,816 | 0,9785 | 0,9984 |
| 0,70 | 0,856 | 0,9879 | 0,9994 |
| 0,80 | 0,887 | 0,9932 | 0,9998 |
| 0,90 | 0,912 | 0,9960 | 0,9999 |
| 1,00 | 0,931 | 0,9979 | |
| 1,50 | 0,980 | 0,9999 | |
| 2,00 | 0,9942 | | |
| 3,00 | 0,9995 | | |

Dla krótkich czasów:

dla płytki $f = 1,128 \cdot Dt/L$

dla cylindra $f = 2,256 \cdot Dt/L$

dla kuli $f = 3,385 \cdot Dt/L$

Dla długich czasów:

dla płytki $Dt/L^2 = -0,0851 - 0,933 \log /1-f/$

dla cylindra $Dt/L^2 = -0,06375 - 0,3988 \log /1-f/$

dla kuli $Dt/L^2 = -0,05043 - 0,2333 \log /1-f/$

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały stosowane do badań

Do badań użyto materiału, który posiadał zawartość węgla równą 0,290 /zob. cz. I niniejszej pracy, Zeszyt 8/. Dzięki temu zmniejszony został błąd, występujący podczas analizy chemicznej węgla w zdejmowanych warstwach.

2.2. Badania powierzchni stopu FeNi₂₉Co₁₇ metodą mikroanalizy rentgenowskiej

Próbki stopu FeNi₂₉Co₁₇, z powierzchnią uprzednio odwęgloną w temperaturze 865°C, atmosferze H₂+H₂O o punkcie rosy +45°C i czasie jednej godziny, poddano badaniu na mikroanalizatorze rentgenowskim typu JxA-3A firmy JEOL /Japonia/.

Badania zmierzały do ujawnienia na odwęglanych powierzchniach obecności warstwy tlenków.

Mikroanalizator pracował w następujących warunkach:

| | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| napięcie przyspieszające | U = 10 kV |
| prąd absorbcji | i _a = 40 nA |
| średnica wiązki | Ø = 1 µm |
| kryształy analizujące | Pb-sterate |
| wzorec tlenu | spektralnie czysty SiO ₂ . |

Tym warunkom pracy mikroanalizatora odpowiadają rozmiary analizowanej mikroobjętości rzędu kilku µm³ i głębokość wnikania wiązki 2-5 µm.

Czułość mikroanalizatora rentgenowskiego, w przypadku analizowanego na powierzchni stopu tlenu, wynosi około $\xi = 0,5\%$.

Czułość ta nie pozwala na całkowite wykluczenie obecności tlenu na powierzchni stopu, gdy nalotowa warstwa tlenkowa jest znikomo mała. Powinna ona jednak być wystarczająca wówczas, gdyby w temperaturach odwęglania atmosfera posiadała oddziaływanie utleniające.

2.3. Przygotowanie próbek

Odwęglaniu poddawano próbki o wymiarach $\varnothing 16_{-0,05} \times 60_{-0,5}$ milimetrów.

Po szlifowaniu, bezpośrednio przed odwęglaniem, poddawano je następującej obróbce chemicznej:

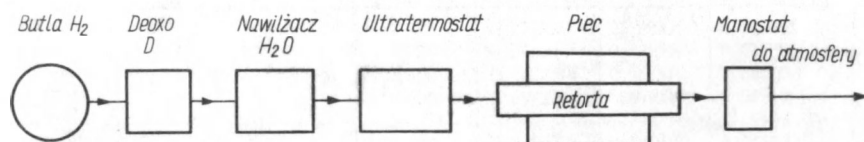
- 1/ odtłuszczenie wstępne w trójchloroetylenie,
- 2/ odtłuszczenie ultradźwiękowe w acetonie,
- 3/ trawienie w stężonym kwasie solnym w temperaturze 50-60°C, w czasie 2-3 minut,
- 4/ płukanie w wodzie dejonizowanej,
- 5/ płukanie w alkoholu etylowym,
- 6/ suszenie.

W ten sam sposób przygotowywany był również pojemnik, wykonany ze stalowej siatki żaroodpornej, w którym umieszczano oczyszczoną próbkę.

Ten sposób przygotowania pozwalał na wykluczenie ewentualności zanieczyszczenia powierzchni próbek.

2.4. Wyżarzanie odwęglające oraz wyznaczenie rozkładu węgla w warstwie przy powierzchniowej

Schemat aparatury zestawionej do wyżarzania próbek stopu FeNi29Co17 w atmosferze $H_2 + H_2O$, przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Schemat zestawienia aparatury do badania odwęglania stopu FeNi29Co17 w atmosferze $H_2 + H_2O$

Do badań używano wodoru technicznego, który zgodnie z PN-61/C-84908, odpowiada gatunkowi I, tzn. zawierał minimum 99,5 % H_2 i maksimum 0,5 % O_2 . Wodór ten oczyszczano z tlenu, przepuszczając go przez oczyszczalnik Deoxo-D firmy Engelhard. Zabieg ten pozwolił na uzyskanie wodoru o maksymalnej zawartości tlenu równej 1 ppm.

Po oczyszczeniu z tlenu wodór przepływał przez szklany nawilżacz umieszczony w ultratermostacie. Szybkość przepływu gazu w rurze reakcyjnej pieca była ustalona i wynosiła 770 litrów na godzinę. W rurze reakcyjnej utrzymywano przy pomocy manostatu stałe nadciśnienie, równe 100 milimetrom słupa wody.

Temperaturę wyżarzania kontrolowano termosondą Pt-PtRh. Odchylenia temperatury od wartości nominalnej nie przekraczały $\pm 5^\circ C$.

Szybkości grzania oraz chłodzenia wyżarzanych próbek wynosiły odpowiednio: v_g - około $300^\circ C/min$, v_{ch} - około $56^\circ C/min$. Próbkę chłodzono do temperatury około $100^\circ C$ w tej samej atmosferze, w jakiej była wyżarzana. Po wyżarzaniu powierzchnia próbek była jasna, pozbawiona jakichkolwiek widocznych nalotów tlenkowych.

Przeznaczone do analizy chemicznej kolejne warstwy zdejmowano metodą staczenia. Z każdej próbki pobrano 20 warstw, przy czym grubość zdejmowanej warstwy wzrastała wraz z oddalaniem się od powierzchni próbki. Dla każdej próbki pobrano 5 warstw o grubości 0,05 mm, 5 warstw o grubości 0,10 mm, 5 warstw o grubości 0,20 mm oraz 5 warstw o grubości 0,30 mm.

Analiza warstw pobranych na głębokość 3,25 mm od powierzchni próbki pozwoliła na wyznaczenie pełnej krzywej stężeniowej dla wszystkich badanych próbek.

Błąd lokalizacji zdejmowanych warstw nie przekraczał 0,01 mm.

Zawartość węgla w warstwach określano przy użyciu tej samej metody, jak w przypadku analizy warstw w badaniach nad dyfuzją węgla w stopie FeNi29Co17 /zob. Zeszyt 9 str.19/.

Stosowane parametry wyżarzania oraz oznaczenia próbek, przedstawiono w Tabl.2.

ZESTAWIENIE PRÓBEK PODDANYCH WYŻARZANIU ODWĘGLAJĄCEMU

| Numer próby | Oznaczenie próbki | Temperatura wyżarzania °C / K / | | Czas wyżarzania min | Punkt rosy atmosfery H ₂ + H ₂ O °C / K / | |
|-------------|-------------------|------------------------------------|--------|------------------------|---|--------|
| 1 | 4A11 | 865 | (1138) | 300 | +15 | (+288) |
| 2 | 4A12 | 960 | (1233) | 60 | +15 | (+288) |
| 3 | 4B11 | 865 | (1138) | 300 | +25 | (+298) |
| 4 | 4B12 | 960 | (1233) | 60 | +25 | (+298) |
| 5 | 4C11 | 865 | (1138) | 300 | +35 | (+308) |
| 6 | 4C12 | 960 | (1233) | 60 | +35 | (+308) |
| 7 | 4D11 | 865 | (1138) | 300 | +45 | (+318) |
| 8 | 4D12 | 960 | (1233) | 60 | +45 | (+318) |
| 9 | 4A21 | 1030 | (1303) | 60 | +15 | (+288) |
| 10 | 4A22 | 985 | (1258) | 300 | +15 | (+288) |
| 11 | 4B21 | 1030 | (1303) | 60 | +25 | (+298) |
| 12 | 4B22 | 985 | (1258) | 300 | +25 | (+298) |
| 13 | 4C21 | 1030 | (1303) | 60 | +35 | (+308) |
| 14 | 4C22 | 985 | (1258) | 300 | +35 | (+308) |
| 15 | 4D21 | 1030 | (1303) | 60 | +45 | (+318) |
| 16 | 4D22 | 985 | (1258) | 300 | +45 | (+318) |
| 17 | 4A31 | 1140 | (1413) | 60 | +15 | (+288) |
| 18 | 4B31 | 1140 | (1413) | 60 | +25 | (+298) |
| 19 | 4C31 | 1140 | (1413) | 60 | +35 | (+308) |
| 20 | 4D31 | 1140 | (1413) | 60 | +45 | (+318) |
| 21 | 4A41 | 1250 | (1523) | 60 | +15 | (+288) |
| 22 | 4B41 | 1250 | (1523) | 60 | +25 | (+298) |
| 23 | 4C41 | 1250 | (1523) | 60 | +35 | (+308) |
| 24 | 4D41 | 1250 | (1523) | 60 | +45 | (+318) |

3. WYNIKI BADAŃ

Mikroanaliza rentgenowska nie ujawniła na odwęglanych próbkach śladów tlenków. Jak już uprzednio wspomniano, czułość mikroanalizatora nie pozwala na całkowite wykluczenie obecności bardzo cienkiej warstwy tlenkowej, jednak wyklucza całkowicie istnienie warstw tlenkowych, które mogłyby powstać w temperaturze odwęglania.

Badania powyższe potwierdzają wyniki obliczeń, z których wynika że nawet przy największej zawartości pury wodnej w środowisku gazowym H₂ + H₂O posiada ono oddziaływanie redukcyjne.

Wyniki analiz chemicznych warstw oraz obliczeń przedstawiono przykładowo w Tabl. 3 do 6.

W kolumnie 3 tych tablic podano dla poszczególnych warstw wyniki analiz chemicznych węgla w procentach wagowych.

W kolumnach 4, 5 i 6 podano odpowiednio: różnicę pomiędzy stężeniem początkowym a stężeniem uzyskanym w wyniku analizy, stopień odwęglania, stanowiący iloraz różnicy stężeń do stężenia początkowego, oraz stosunek stężenia uzyskanego w wyniku analizy do stężenia początkowego.

| Materiał | | Oznaczenie | 4 | | | |
|----------------------|--|---|-------------------------|--|--------------------------------|--|
| | | Zawartość węgla C_o (% wag) | 0,310 | | | |
| Atmosfera | | Typ | $H_2 + H_2O$ | | | |
| | | Wydatek Q (L/h) | 770 | | | |
| | | Temperatura punktu rosy ($^{\circ}C$) | + 15 | | | |
| Parametry wyżarzania | | Temperatura ($^{\circ}C$) | 865 | | | |
| | | Czas (h) | 5,0 | | | |
| Oznaczenie warstwy | Odległość od powierzchni próbki do środka warstwy - mm - | Wynik analizy C_s - % wag C - | $C_o - C_s$ - % wag C - | Stopień odwęglania $\alpha = \frac{C_o - C_s}{C_o}$ | $1 - \alpha = \frac{C_s}{C_o}$ | |
| 1-05 | 0,025 | 0,018 | 0,2820 | 0,9400 | 0,0600 | |
| 2-05 | 0,075 | 0,038 | 0,2620 | 0,9733 | 0,1267 | |
| 3-05 | 0,125 | 0,062 | 0,2380 | 0,7933 | 0,2067 | |
| 4-05 | 0,175 | 0,093 | 0,2070 | 0,6900 | 0,3100 | |
| 5-05 | 0,225 | 0,110 | 0,1900 | 0,6333 | 0,3667 | |
| 6-10 | 0,300 | 0,160 | 0,1400 | 0,4666 | 0,5334 | |
| 7-10 | 0,400 | 0,200 | 0,1000 | 0,3333 | 0,6667 | |
| 8-10 | 0,500 | 0,230 | 0,0700 | 0,2333 | 0,7667 | |
| 9-10 | 0,600 | 0,270 | 0,0300 | 0,1000 | 0,9000 | |
| 10-10 | 0,700 | 0,260 | 0,0400 | 0,1333 | 0,8667 | |
| 11-20 | 0,850 | 0,260 | 0,0400 | 0,1333 | 0,8667 | |
| 12-20 | 1,050 | 0,280 | 0,0200 | 0,0666 | 0,9334 | |
| 13-20 | 1,250 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 | |
| 14-20 | 1,450 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 | |
| 15-20 | 1,650 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 | |
| 16-30 | 1,900 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 | |
| 17-30 | 2,200 | 0,310 | -0,0100 | -0,0333 | 1,0333 | |
| 18-30 | 2,500 | 0,310 | -0,0100 | -0,0333 | 1,0333 | |
| 19-30 | 2,800 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 | |
| 20-30 | 3,100 | 0,310 | -0,0100 | -0,0333 | 1,0333 | |

WYNIKI ANALIZ OBLICZENIA DLA PRÓBY Nr 4A12

| Materiał | | Oznaczenie | 4 | | |
|----------------------|--|---|-------------------------|---|--------------------------------|
| | | Zawartość węgla C_o (% wag) | 0,310 | | |
| Atmosfera | | Typ | $H_2 + H_2O$ | | |
| | | Wydatek Q (l/h) | 770 | | |
| | | Temperatura punktu rosy ($^{\circ}C$) | + 15 | | |
| Parametry wyżarzania | | Temperatura ($^{\circ}C$) | 960 | | |
| | | Czas (h) | 1,0 | | |
| Oznaczenie warstwy | Odległość od powierzchni próbki do środka warstwy - mm - | Wynik analizy C_s - % wag C - | $C_o - C_s$ - % wag C - | Stopień odwęglania $\alpha = \frac{C_o - C_s}{C_o}$ | $1 - \alpha = \frac{C_s}{C_o}$ |
| 1-05 | 0,025 | 0,029 | 0,2710 | 0,9033 | 0,0967 |
| 2-05 | 0,075 | 0,061 | 0,2390 | 0,7966 | 0,2034 |
| 3-05 | 0,125 | 0,110 | 0,1900 | 0,6333 | 0,3667 |
| 4-05 | 0,175 | 0,150 | 0,1500 | 0,5000 | 0,5000 |
| 5-05 | 0,225 | 0,180 | 0,1200 | 0,4000 | 0,6000 |
| 6-10 | 0,300 | 0,200 | 0,1000 | 0,3333 | 0,6667 |
| 7-10 | 0,400 | 0,200 | 0,1000 | 0,3333 | 0,6667 |
| 8-10 | 0,500 | 0,230 | 0,0700 | 0,2333 | 0,7667 |
| 9-10 | 0,600 | 0,250 | 0,0500 | 0,1666 | 0,8334 |
| 10-10 | 0,700 | 0,250 | 0,0500 | 0,1666 | 0,8334 |
| 11-20 | 0,850 | 0,280 | 0,0200 | 0,0666 | 0,9334 |
| 12-20 | 1,050 | 0,280 | 0,0200 | 0,0666 | 0,9334 |
| 13-20 | 1,250 | 0,270 | 0,0300 | 0,1000 | 0,9000 |
| 14-20 | 1,450 | 0,300 | - | - | 1,0000 |
| 15-20 | 1,650 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 |
| 16-30 | 1,900 | 0,300 | - | - | 1,0000 |
| 17-30 | 2,200 | 0,300 | - | - | 1,0000 |
| 18-30 | 2,500 | 0,290 | 0,0100 | 0,0333 | 0,9667 |
| 19-30 | 2,800 | 0,310 | -0,0100 | -0,0333 | 1,0333 |
| 20-30 | 3,100 | 0,280 | 0,0200 | 0,0666 | 0,9334 |

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY Nr 4B11

| Materiał | | Oznaczenie | | 4 | |
|----------------------|---|---|-------------------------|--|--------------------------------|
| | | Zawartość węgla C_o (% wag) | | 0,310 | |
| Atmosfera | | Typ | | $H_2 + H_2O$ | |
| | | Wydatek Q (l/h) | | 770 | |
| | | Temperatura punktu rosy ($^{\circ}C$) | | +25 | |
| Parametry wyżarzania | | Temperatura ($^{\circ}C$) | | 865 | |
| | | Czas (h) | | 5,0 | |
| Oznaczenie warstwy | Odstęłość od powierzchni do środka warstwy - mm - | Wynik analizy C_s % wag C - | $C_o - C_s$ - % wag C - | Stożek odweglania $\alpha = \frac{C_o - C_s}{C_o}$ | $1 - \alpha = \frac{C_s}{C_o}$ |
| 1-05 | 0,025 | 0,019 | 0,3010 | 0,9406 | 0,0594 |
| 2-05 | 0,075 | 0,056 | 0,2640 | 0,8250 | 0,1750 |
| 3-05 | 0,125 | 0,069 | 0,2510 | 0,7843 | 0,2157 |
| 4-05 | 0,175 | 0,093 | 0,2270 | 0,7093 | 0,2907 |
| 5-05 | 0,225 | 0,120 | 0,2000 | 0,6250 | 0,3750 |
| 6-10 | 0,300 | 0,160 | 0,1600 | 0,5000 | 0,5000 |
| 7-10 | 0,400 | 0,210 | 0,1100 | 0,3437 | 0,6563 |
| 8-10 | 0,500 | 0,240 | 0,0800 | 0,2500 | 0,7500 |
| 9-10 | 0,600 | 0,250 | 0,0700 | 0,2187 | 0,7813 |
| 10-10 | 0,700 | 0,260 | 0,0600 | 0,1875 | 0,8125 |
| 11-20 | 0,850 | 0,270 | 0,0500 | 0,1562 | 0,8438 |
| 12-20 | 1,050 | 0,300 | 0,0200 | 0,0625 | 0,9375 |
| 13-20 | 1,250 | 0,290 | 0,0300 | 0,0937 | 0,9063 |
| 14-20 | 1,450 | 0,300 | 0,0200 | 0,0625 | 0,9375 |
| 15-20 | 1,650 | 0,320 | - | - | 1,0000 |
| 16-30 | 1,900 | 0,310 | 0,0100 | 0,0312 | 0,9688 |
| 17-30 | 2,200 | 0,320 | - | - | 1,0000 |
| 18-30 | 2,500 | 0,320 | - | - | 1,0000 |
| 19-30 | 2,800 | 0,320 | - | - | 1,0000 |
| 20-30 | 3,100 | 0,330 | -0,0100 | -0,0312 | 1,0312 |

WYNIKI ANALIZ I OBLICZENIA DLA PRÓBY Nr 4C11

| Materiał | | Oznaczenie | 4 | | |
|----------------------|--|---|------------------------|---|--------------------------------|
| | | Zawartość węgla C_o (% wag) | 0,310 | | |
| Atmosfera | | Typ | $H_2 + H_2O$ | | |
| | | Wydatek Q (l/h) | 770 | | |
| | | Temperatura punktu rosy ($^{\circ}C$) | +35 | | |
| Parametry wyżarzania | | Temperatura ($^{\circ}C$) | 865 | | |
| | | Czas (h) | 5,0 | | |
| Oznaczenie warstwy | Odległość od powierzchni próbki do środka warstwy - mm - | Wynik analizy C_s -% wag C - | $C_o - C_s$ -% wag C - | Stopień odwęglania $\alpha = \frac{C_o - C_s}{C_o}$ | $1 - \alpha = \frac{C_s}{C_o}$ |
| 1-05 | 0,025 | 0,010 | 0,3100 | 0,9687 | 0,0313 |
| 2-05 | 0,075 | 0,025 | 0,2950 | 0,9218 | 0,0782 |
| 3-05 | 0,125 | 0,046 | 0,2740 | 0,8562 | 0,1438 |
| 4-05 | 0,175 | 0,072 | 0,2480 | 0,7750 | 0,2250 |
| 5-05 | 0,225 | 0,086 | 0,2340 | 0,7312 | 0,2688 |
| 6-10 | 0,300 | 0,140 | 0,1800 | 0,5625 | 0,4375 |
| 7-10 | 0,400 | 0,180 | 0,1400 | 0,4375 | 0,5625 |
| 8-10 | 0,500 | 0,220 | 0,1000 | 0,3125 | 0,6875 |
| 9-10 | 0,600 | 0,270 | 0,0500 | 0,1562 | 0,8438 |
| 10-10 | 0,700 | 0,280 | 0,0400 | 0,1250 | 0,8750 |
| 11-20 | 0,850 | 0,300 | 0,0200 | 0,0625 | 0,9375 |
| 12-20 | 1,050 | 0,300 | 0,0200 | 0,0625 | 0,9375 |
| 13-20 | 1,250 | 0,300 | 0,0200 | 0,0625 | 0,9375 |
| 14-20 | 1,450 | 0,310 | 0,0100 | 0,0312 | 0,9688 |
| 15-20 | 1,650 | 0,310 | 0,0100 | 0,0312 | 0,9688 |
| 16-30 | 1,900 | 0,310 | 0,0100 | 0,0312 | 0,9688 |
| 17-30 | 2,200 | 0,320 | - | - | 1,0000 |
| 18-30 | 2,500 | 0,340 | -0,0200 | -0,0625 | 1,0625 |
| 19-30 | 2,800 | 0,340 | -0,0200 | -0,0625 | 1,0625 |
| 20-30 | 3,100 | 0,320 | - | - | 1,0000 |

3.1. Omówienie i analiza wyników badań

3.1.1. Dokładność oznaczeń

Na dokładność wyznaczenia przebiegu krzywych stężeniowych, a co się z tym wiąże obliczenia wielkości stopnia odwęglania próbek, szczególnie silny wpływ wywiera dokładność pomiaru temperatury. Przeprowadzone w tej pracy obliczenia wskazują, że odchylenie temperatury rzędu $\pm 5^{\circ}\text{C}$ od wartości mierzonej, towarzyszy błąd w okre-

śleniu wartości $1 - \alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$ rzędu $\pm 3,6$ procent /dla temperatury wyżarzania

865°C /. Jest to o tyle zrozumiałe, że niewielka zmiana temperatury wiąże się ze znaczną zmianą wartości współczynnika dyfuzji węgla w stopie /zob. Zeszyt 8, str. /.

Jak już uprzednio wspomniano, do badań użyto materiału o największej ze stosowanych zawartościach węgla. W ten sposób zmniejszono wpływ błędów popełnionych przy wyznaczaniu stężenia węgla w próbce. Największym błędem obarczone są pomiary stężeń w powierzchniowych warstwach odwęglanych próbek. Wynika to z bardzo małej koncentracji węgla w tym obszarze, którego wartość zbliża się do granicy wykrywalności tego składnika. Dalsze źródła błędów tkwią w małej grubości zdejmowanych warstw, których błędy lokalizacji są największe. Wraz ze wzrostem grubości zdejmowanych warstw, wpływ błędów lokalizacji maleje i może zostać w dalszych rozważaniach pominięty.

Błędy pomiaru czasu były tak małe, że nie mają żadnego wpływu na wyniki pomiarów.

Temperaturę punktu rosy atmosfery $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, oznaczano i regulowano z błędem około $\pm 1,5$ procent.

Natężenie przepływu atmosfery $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ przez rurę reakcyjną, utrzymywano dla wszystkich próbek na stałym poziomie, z błędem około $\pm 2\%$. Z badań Lauprechta i Radekera [1] wynika, że szybkość przepływu gazu nie wpływa na wyniki procesu odwęglania.

3.1.2. Wpływy temperatury punktu rosy środowiska gazowego $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ na przebieg procesu odwęglania stopu FeNi29Co17

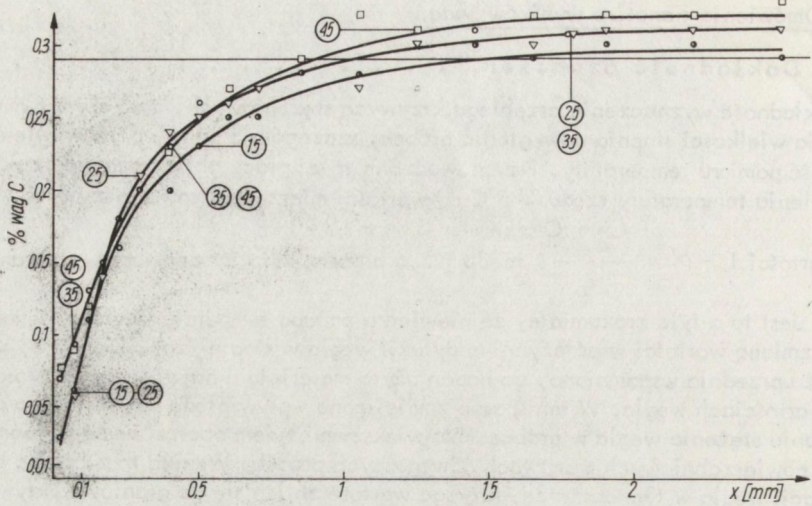
W Tablicach 3 do 6 oraz na rys. 7 i 8 przedstawiono przykładowo wyniki omawianych badań.

Na rysunku 7 ukazana została przykładowa zależność między zawartością węgla, a odległością od powierzchni próbki w zdejmowanej warstwie.

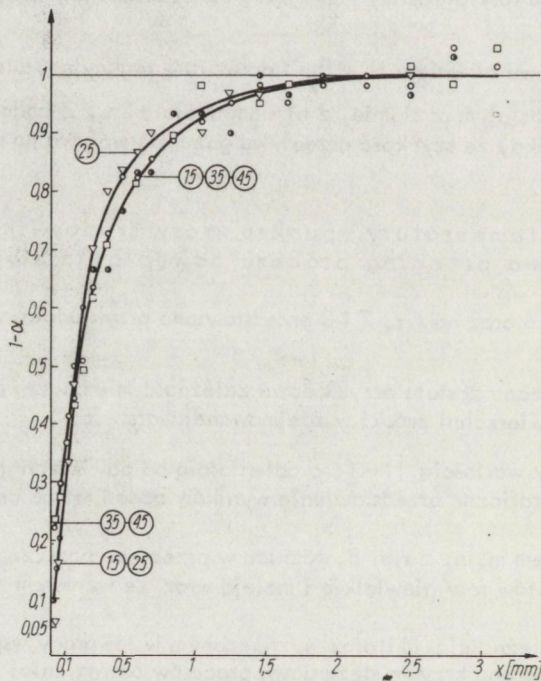
Zależność między wartością $[1 - \alpha]$, a odległością od powierzchni próbki, przedstawiono na rys. 8. Graficzne przedstawienie wyników badań ma na celu ułatwienie wnioskowania.

Jak wynika bowiem m.in. z rys. 8, różnice w przebiegu poszczególnych krzywych są dla różnych punktów rosy niewielkie i maleją wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania.

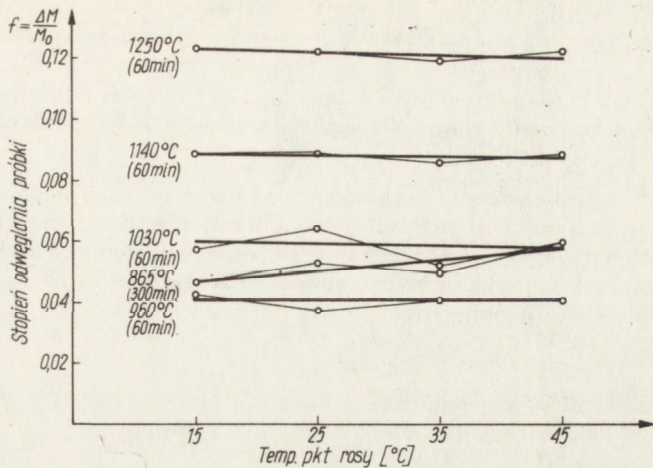
Postępując się zależnością [1] oraz wyznaczonym w tej pracy współczynnikiem dyfuzji węgla, obliczono krzywe stężeniowe procesów odwęglania, które przebiegały w temperaturach 1140 i 1250°C w czasie jednej godziny. Krzywe, wyznaczone w sposób eksperymentalny, wykazują doskonałą zgodność z krzywymi, otrzymanymi na podstawie obliczeń.



Rys. 7. Krzywe stężeniowe dla próbek odwęglanych w temperaturze 960°C , w czasie 60 min i atmosferze $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w punktach rosy $+15$, $+25$, $+35$ i $+45^{\circ}\text{C}$



Rys. 8. Wykres wartości $1 - \alpha$ w funkcji odległości od powierzchni, dla próbek odwęglanych w temperaturze 960°C , w czasie 60 min i atmosferze $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ o punktach rosy $+15$, $+25$, $+35$ i $+45^{\circ}\text{C}$



Rys. 9. Wykres stopnia odwęglania próbek w atmosferze $H_2 + H_2O$ o punktach rosy +15, +25, +35 i +45°C

Tablica 7

STOPIEŃ ODWĘGLANIA PRÓBEK STOPU $FeNi_{29}Co_{17}$ WYŻARZANYCH W ATMOSFERZE $H_2 + H_2O$

| Lp. | Oznaczenie próbki | Temperatura wyżarzania °C (K) | Czas wyżarzania min | Punkt rosy atmosfery $H_2 + H_2O$ °C (K) | Stopień odwęglania całej próbki $f = \Delta M/M_0$ |
|-----|-------------------|-------------------------------|---------------------|--|--|
| 1 | 4A11 | 865 (1138) | 300 | +15 (+288) | 0,045889 |
| 2 | 4B11 | 865 (1138) | 300 | +25 (+298) | 0,053066 |
| 3 | 4C11 | 865 (1138) | 300 | +35 (+308) | 0,049877 |
| 4 | 4D11 | 865 (1138) | 300 | +45 (+318) | 0,059962 |
| 5 | 4A12 | 960 (1233) | 60 | +15 (+288) | 0,042842 |
| 6 | 4B12 | 960 (1233) | 60 | +25 (+298) | 0,037936 |
| 7 | 4C12 | 960 (1233) | 60 | +35 (+308) | 0,041271 |
| 8 | 4D12 | 960 (1233) | 60 | +45 (+318) | 0,041271 |
| 9 | 4A21 | 1030 (1303) | 60 | +15 (+288) | 0,057961 |
| 10 | 4B21 | 1030 (1303) | 60 | +25 (+298) | 0,064019 |
| 11 | 4C21 | 1030 (1303) | 60 | +35 (+308) | 0,052776 |
| 12 | 4D21 | 1030 (1303) | 60 | +45 (+318) | 0,060684 |
| 13 | 4A31 | 1140 (1413) | 60 | +15 (+288) | 0,088966 |
| 14 | 4B31 | 1140 (1413) | 60 | +25 (+298) | 0,088966 |
| 15 | 4C31 | 1140 (1413) | 60 | +35 (+308) | 0,086295 |
| 16 | 4D31 | 1140 (1413) | 60 | +45 (+318) | 0,088766 |
| 17 | 4A41 | 1250 (1523) | 60 | +15 (+288) | 0,123114 |
| 18 | 4B41 | 1250 (1523) | 60 | +25 (+298) | 0,123114 |
| 19 | 4C41 | 1250 (1523) | 60 | +35 (+308) | 0,119483 |
| 20 | 4D41 | 1250 (1523) | 60 | +45 (+318) | 0,123114 |

Obliczono metodą graficznego całkowania stopnie odwęglania całej próbki $f = \frac{\Delta M}{M_0}$

w funkcji temperatury punktu rosy atmosfery, gdzie ΔM - ubytek węgla w próbce, a M_0 - początkowa całkowita zawartość węgla w próbce. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabl. 7 oraz na rys. 9.

Jak wynika z rys. 9, dla różnych temperatur odwęglania wartości stopnia odwęglania f przedstawiają, w zależności od temperatury punktu rosy atmosfery, linię prostą. Położenie prostych na wykresie wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. Współczynniki korelacji dla tych prostych, obliczone z zależności [28], /zob. Zeszyt 9 str. 35/, przedstawiają się następująco:

| | | |
|-----------------|--------|----------------|
| dla temperatury | 865°C | $r = 0,996081$ |
| | 960°C | $r = 0,994397$ |
| | 1030°C | $r = 0,981329$ |
| | 1140°C | $r = 0,998597$ |
| | 1250°C | $r = 0,996689$ |

Porównując obliczone wartości współczynników korelacji z danymi zawartymi w tabelicy 7.2. /zob. Zeszyt 9, str. 22/ przy $N-2 = 2$ stopniach swobody stwierdzamy, że: 1/ dla temperatury 1030°C przekracza ona podaną w tabelicy na poziomie prawdopodobieństwa 0,02 wartość 0,980, ale jest mniejsza niż wartość 0,990 na poziomie 0,01; możemy powiedzieć więc z pewnością 98 procent, /ale nie 99 procent/, że w tej temperaturze korelacja liniowa istnieje;

2/ dla temperatur 865, 960, 1140 i 1250°C, wartości współczynnika korelacji przekraczają wartość 0,990 na poziomie 0,01, ale są mniejsze niż wartość 1,0 na poziomie 0,001. Dla tych temperatur prawdopodobieństwo istnienia korelacji liniowej wynosi co najmniej 99 procent, lecz jest mniejsze od 99,9 procent.

Dane zamieszczone na rys. 9 wskazywać mogą, że w zakresie stosowanych punktów rosy atmosfery wodorowej proces odwęglania kontrolowany jest poprzez dyfuzję. Fakt istnienia zgodności krzywych stężeniowych wyznaczonych doświadczalnie, z obliczonymi potwierdza dodatkowo ten punkt widzenia. Można go również udokumentować posługując się testem - t - dla sprawdzenia, czy współczynniki nachylenia wyznaczonych prostych istotnie są różne od zera.

Postępujemy się zatem następującą zależnością:

$$t = \frac{b - 0}{s |b|}, \quad [13]$$

gdzie:

$$b = \frac{\sum' xy}{\sum' x^2}, \quad [14]$$

$$s |b| = \frac{s |\hat{y}|}{\sqrt{\sum' x^2}}, \quad [15]$$

$$s |\hat{y}| = \sqrt{\frac{|1-r^2| \sum' y^2}{N-2}}. \quad [16]$$

| | | |
|---|--------|--------------|
| Obliczone z zależności [13] wartości testu - t - zestawione są poniżej: | | |
| dla temperatury | 865°C | t = 0,689769 |
| | 960°C | t = 0,078292 |
| | 1030°C | t = 0,269190 |
| | 1140°C | t = 0,406528 |
| | 1250°C | t = 0,606160 |

Porównując obliczone wartości z danymi zawartymi w tabelicy 6.1. /zob. Zeszyt 8/ przy $N-2 = 2$ stopniach swobody, stwierdzamy, że:

- 1/ dla temperatury 960°C obliczona wartość jest mniejsza od wartości 0,142, jaką podano w tabelicy na poziomie prawdopodobieństwa 0,9; możemy zatem, z pewnością minimum 90 procent, stwierdzić, że współczynnik nachylenia prostej nie różni się od zera;
- 2/ dla temperatury 1030°C obliczona wartość przekracza wartość 0,142, jaką podano w tabelicy na poziomie prawdopodobieństwa 0,9, lecz jest mniejsza od wartości 0,289, jaką podano na poziomie prawdopodobieństwa 0,8; a zatem prawdopodobieństwo, że współczynnik nachylenia prostej dla tej temperatury nie różni się od zera wynosi minimum 80 procent, ale nie przekracza 90 procent;
- 3/ dla temperatury 1140°C obliczona wartość przekracza wartość 0,289, lecz jest mniejsza od wartości równej 0,445, jaką podano na poziomie prawdopodobieństwa 0,7, a dla temperatury 1250°C obliczona wartość przekracza wartość 0,445, lecz jest mniejsza od wartości 0,617, jaką podano na poziomie prawdopodobieństwa 0,6. Prawdopodobieństwo, iż współczynnik nachylenia prostych wyznaczonych dla tych temperatur nie jest różny od zera wynosi odpowiednio minimum 70 /lecz nie 80/ procent i minimum 60 /lecz nie 70/ procent;
- 4/ dla temperatury 865°C obliczona wartość przekracza wartość 0,617, lecz jest mniejsza od wartości 0,816, jaką podano na poziomie prawdopodobieństwa 0,5. Prawdopodobieństwo, że współczynnik nachylenia prostej nie jest różny od zera wynosi zatem minimum 50, lecz nie 60 procent.

Powyższa analiza potwierdza wniosek, że w zakresie stosowanych temperatur odwęglania, zawartość pary wodnej w wodorze odpowiadająca temperaturom punktów rosy od +15 do +45°C, nie wpływa na przebieg procesu odwęglania interesującego nas stopu.

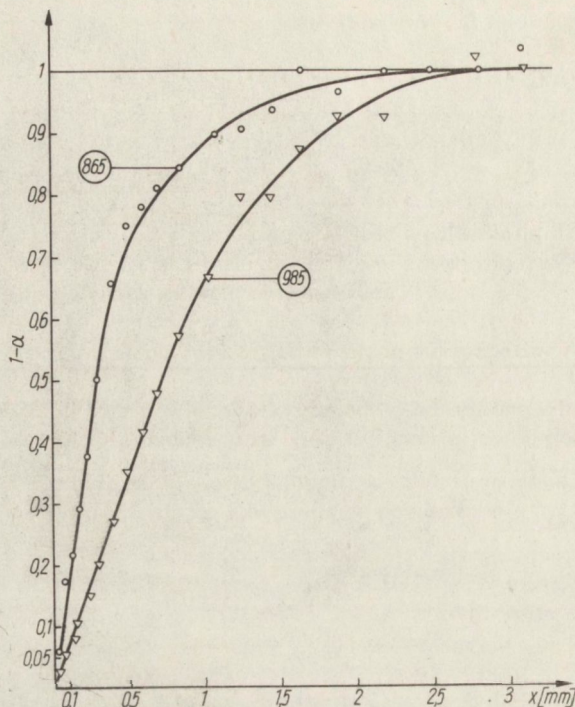
Szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17 w badanym zakresie temperatur odwęglania, oraz temperatur punktów rosy środowiska gazowego $H_2 + H_2O$, kontrolowana jest zatem wyłącznie przez szybkość dyfuzji węgla z głębi materiału na powierzchnię stopu.

Oznacza to jednocześnie, że szybkość reakcji chemicznej [1], przebiegającej na granicy faz gaz - metal, jest bardzo duża, przeto nie kontroluje procesu odwęglania jeśli chodzi o stosowane w niniejszej pracy parametry.

3.1.3. Wpływ temperatury i czasu na przebieg procesu odwęglania stopu FeNi29Co17

Na rysunku 10 przedstawiono wyniki badań w układzie $1 - \alpha = \frac{C - C_0}{C_0}$ dla różnych

temperatur odwęglania, w zależności od odległości od powierzchni próbki. Wynika z niego, że wartość $1 - \alpha$ maleje wraz ze wzrostem temperatury. Spadek ten trzeba przypisać wzrostowi współczynnika dyfuzji, towarzyszącemu stale podwyższaniu się temperatury odwęglania.



Rys. 10. Wykres wartości $1 - \alpha$ w funkcji odległości od powierzchni dla próbek odwęglanych w czasie 300 min i atmosferze $H_2 + H_2O$ o punkcie rosy $+25^\circ C$

W Tabelicy 8 porównano obliczone z zależności [11] wartości $[1 - \alpha]$ z wartościami uzyskanymi w czasie badań.

W kolumnie 7 tej Tabelicy przedstawiono eksperymentalnie uzyskaną wartość $[1 - \alpha]$, stanowiącą średnią z czterech pomiarów dla warstw jednakowo odległych od powierzchni.

W kolumnie 8 podano oszacowany błąd standardowy dla każdej populacji analizowanych warstw.

Z obliczeń wynika, że najmniejszy błąd standardowy występuje dla wysokich temperatur wyżarzania. Jest to związane z mniejszym wpływem temperatury na szybkość dyfuzji węgla w stopie.

Przy pomocy hipotezy zerowej /test - t -/ można sprawdzić, czy obliczona z zależności [11] wartość $[1 - \alpha]$ może stanowić średnią dla uzyskanych w trakcie badań wartości.

W kolumnie 9 Tab. 8 podano wartości testu - t -, obliczone z zależności:

$$t = \frac{x - m}{s \sqrt{\bar{x}}} \quad [17]$$

gdzie:

- x - średnia wartości eksperymentalnych,
- m - obliczona wartość $[1 - \alpha]$,
- s $\sqrt{\bar{x}}$ - błąd standardowy.

PORÓWNANIE OBLICZONYCH TEORETYCZNIE ORAZ UZYSKANYCH EKSPERYMENTALNIE STOPNI
ODWĘGLENIA WARSTW

| Lp. | Temperatura odwęglania °C | Czas odwęglania min | Współczynnik dyfuzji D (10^{-7} cm ² /s) | Odległość od powierzchni do środka warstwy mm | Wartość (1 - α) | | Błąd standardowy S(\bar{x}) | Wartość testu - t |
|-----|------------------------------|------------------------|---|--|-------------------------|-----------------|------------------------------------|-------------------|
| | | | | | teoretyczna | eksperymentalna | | |
| 1 | 865 | 300 | 0,69 | 0,125 | 0,19798 | 0,18842 | 0,01599 | 0,598 |
| | | | | 0,225 | 0,34831 | 0,32295 | 0,02782 | 0,911 |
| | | | | 0,300 | 0,45275 | 0,46147 | 0,03500 | 0,249 |
| | | | | 0,500 | 0,68425 | 0,69950 | 0,03913 | 0,390 |
| 2 | 960 | 60 | 2,09 | 0,125 | 0,25277 | 0,37052 | 0,01625 | 7,254 |
| | | | | 0,225 | 0,43796 | 0,55010 | 0,02898 | 3,869 |
| | | | | 0,300 | 0,56065 | 0,65427 | 0,01844 | 5,077 |
| | | | | 0,500 | 0,80257 | 0,79870 | 0,01758 | 0,220 |
| 3 | 985 | 300 | 2,72 | 0,125 | 0,10049 | 0,11387 | 0,01145 | 1,169 |
| | | | | 0,500 | 0,38635 | 0,40960 | 0,02524 | 0,921 |
| | | | | 1,050 | 0,71115 | 0,72862 | 0,03233 | 0,540 |
| | | | | 1,450 | 0,85711 | 0,84280 | 0,02366 | 0,605 |
| 4 | 1030 | 60 | 4,25 | 0,125 | 0,17879 | 0,21097 | 0,02966 | 1,085 |
| | | | | 0,225 | 0,31579 | 0,36910 | 0,03535 | 1,508 |
| | | | | 0,400 | 0,53037 | 0,57347 | 0,03410 | 1,264 |
| | | | | 0,600 | 0,72194 | 0,76352 | 0,00872 | 4,768 |
| 5 | 1140 | 60 | 11,27 | 0,125 | 0,11022 | 0,12522 | 0,00843 | 1,779 |
| | | | | 0,500 | 0,42115 | 0,44195 | 0,01015 | 2,049 |
| | | | | 1,050 | 0,75622 | 0,77095 | 0,00860 | 1,713 |
| | | | | 1,450 | 0,89246 | 0,87555 | 0,00721 | 2,345 |
| 6 | 1250 | 60 | 25,95 | 0,500 | 0,28542 | 0,27527 | 0,00447 | 2,271 |
| | | | | 1,050 | 0,55760 | 0,54170 | 0,00574 | 2,770 |
| | | | | 1,450 | 0,71115 | 0,70475 | 0,01037 | 0,617 |
| | | | | 1,900 | 0,83548 | 0,83412 | 0,00480 | 0,283 |

Przy założeniu poziomu istotności 0,05, ponad 83 procent obliczonych wartości testu - t - nie przekracza wartości 3,182 podanej w tablicy 6.1. /zob. Zeszyt 9, str. 21/ na założonym poziomie, co pozwala stwierdzić z prawdopodobieństwem po spełnienia błędu 0,05 lub mniejszym, że teoretycznie obliczone dla poszczególnych warstw wartości [1 - α] mogą stanowić średnią dla wyników uzyskanych w niniejszych badaniach.

Obliczenia przeprowadzono dla wszystkich temperatur i czasów wyżarzania. Potwierdzają one, że szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17 kontrolowana jest wyjątkowo przez szybkość dyfuzji węgla.

Z rozważań przedstawionych w niniejszej pracy wynika zatem, że:
1/ proces odwęglania przebiega w warunkach bezpośredniego kontaktu atmosfery odwę-

glącej z powierzchnią stopu, gdyż atmosfera w warunkach badania posiadała zawsze charakter redukujący;

- 2/ szybkość odwęglania nie zależy od zawartości pary wodnej w atmosferze wodorowej w zakresie objętych warunkami badań;
- 3/ proces odwęglania jest kontrolowany wyłącznie przez dyfuzję węgla w stopie;
- 4/ przy założeniu, że $C_s = 0$ dla $x = 0$, oraz że współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia, wpływ temperatury i czasu na przebieg procesu odwęglania można opisać równaniem:

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$$

Wyjaśnienie mechanizmów rządzących procesem odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$ pozwala na opracowanie metodyki programowania procesów odwęglania dla potrzeb techniki wytwarzania złącz szkło - metal.

4. METODYKA PROGRAMOWANIA ODWĘGLANIA ELEMENTÓW WYKONANYCH ZE STOPU FeNi29Co17 DLA POTRZEB PROCESU WYTWARZANIA ZŁĄCZ SZKŁO - METAL

Korzystając z pierwszego równania Ficka:

$$i = - D \left[\frac{dc}{dx} \right]$$

można określić wpływ czasu na strumień traconego węgla dla różnych temperatur i $x = 0$.

Wyniki obliczeń, dokonanych dla stopu FeNi29Co17 o zawartości węgla równej 0,02 procent /zgodnie z PN-69/H-87045/, zestawiono w Tabl. 9 oraz przedstawiono na rys. 11.

Z rysunku tego wynika, że w początkowym okresie odwęglania strumień dyfuzji jest bardzo duży i maleje wraz ze wzrostem czasu wyżarzania odwęglającego. Bardzo wyraźnie zaznacza się wpływ temperatury na wielkość strumienia.

Powyższy wykres sporządzono z założeniem, że w rdzeniu odwęglanego materiału zawartość węgla odpowiada wartości początkowej.

Element wykonany ze stopu FeNi29Co17, po wstępnym odwęgleniu, w trakcie wykonywania złącza, podlega dodatkowym zabiegom cieplnym, a mianowicie: kontrolowanemu utlenianiu powierzchni stopu, przeważnie w temperaturze 700°C, a także zatapianiu złącza ze szkłem w temperaturze około 1000°C. Jeśli do produkcji złącz zastosowano elementy metalowe odwęglone nie skrośnie, a jedynie powierzchniowo, dodatkowa obróbka cieplna powoduje dalszą dyfuzję węgla ku powierzchni stopu.

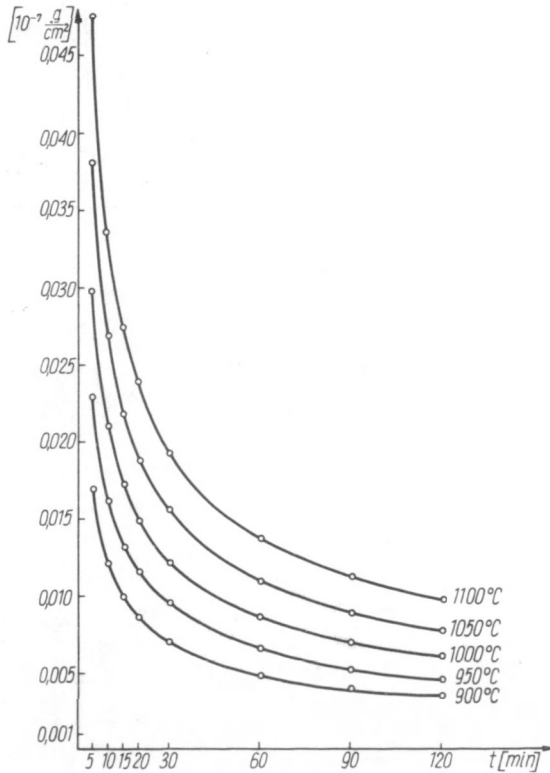
Jak wynika z rys. 11, w wysokich temperaturach łączenia stopu FeNi29Co17 ze szkłem, nawet po długich czasach wstępnego odwęglania, strumień dyfuzji jest jeszcze bardzo duży.

Ilość reagującego na powierzchni węgla w tych temperaturach może być w czasie stapienia na tyle duża, by uniemożliwić wytworzenie prawidłowego złącza szkło - metal.

Błasa [20], utleniając w temperaturze 700°C nie odwęglony wstępnie stop FeNi29Co17 o zawartości węgla $C_0 = 0,03$ procent, stwierdził, że odwarstwianie się warstwy tlenkowej na powierzchni badanych elementów następuje z chwilą, gdy czas utleniania przekroczy 5 minut.

WYNIKI OBLICZEŃ STRUMIENIA DYFUZJI WĘGLA

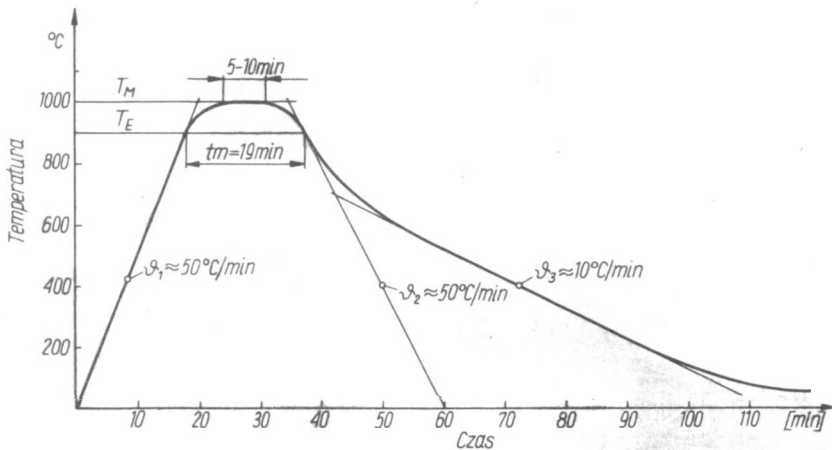
| Lp. | Temperatura odweglania °C (K) | Czas odweglania t (min) | $\frac{dc}{dx}$ ($\frac{g}{cm^4}$) | Strumień dyfuzji węglu ($10^{-7} \frac{g}{cm^2 \cdot s}$) |
|-----|----------------------------------|------------------------------|---|---|
| 1 | 900 (1173) | 5 | 0,0160 | 0,01696 |
| 2 | | 10 | 0,0114 | 0,0121 |
| 3 | | 15 | 0,0093 | 0,0099 |
| 4 | | 20 | 0,0082 | 0,0086 |
| 5 | | 30 | 0,0067 | 0,0071 |
| 6 | | 60 | 0,0048 | 0,0051 |
| 7 | | 90 | 0,0038 | 0,0040 |
| 8 | | 120 | 0,0033 | 0,0035 |
| 9 | 950 (1223) | 5 | 0,0122 | 0,0230 |
| 10 | | 10 | 0,0086 | 0,0163 |
| 11 | | 15 | 0,0071 | 0,0133 |
| 12 | | 20 | 0,0061 | 0,0115 |
| 13 | | 30 | 0,0050 | 0,0094 |
| 14 | | 60 | 0,0035 | 0,0066 |
| 15 | | 90 | 0,0029 | 0,0054 |
| 16 | | 120 | 0,0025 | 0,0047 |
| 17 | 1000 (1273) | 5 | 0,0094 | 0,0299 |
| 18 | | 10 | 0,0066 | 0,0211 |
| 19 | | 15 | 0,0054 | 0,0173 |
| 20 | | 20 | 0,0047 | 0,0149 |
| 21 | | 30 | 0,0038 | 0,0122 |
| 22 | | 60 | 0,0027 | 0,0086 |
| 23 | | 90 | 0,0022 | 0,0071 |
| 24 | | 120 | 0,0014 | 0,0061 |
| 25 | 1050 (1323) | 5 | 0,074 | 0,381 |
| 26 | | 10 | 0,052 | 0,270 |
| 27 | | 15 | 0,043 | 0,219 |
| 28 | | 20 | 0,037 | 0,190 |
| 29 | | 30 | 0,030 | 0,155 |
| 30 | | 60 | 0,021 | 0,110 |
| 31 | | 90 | 0,017 | 0,090 |
| 32 | | 120 | 0,015 | 0,078 |
| 33 | 1100 (1373) | 5 | 0,059 | 0,477 |
| 34 | | 10 | 0,042 | 0,337 |
| 35 | | 15 | 0,034 | 0,276 |
| 36 | | 20 | 0,030 | 0,239 |
| 37 | | 30 | 0,024 | 0,194 |
| 38 | | 60 | 0,017 | 0,138 |
| 39 | | 90 | 0,014 | 0,113 |
| 40 | | 120 | 0,012 | 0,098 |



Rys. 11. Wykres wartości strumienia dyfuzji węgla w funkcji czasu odwęglania dla temperatur od 900 do 1100°C, obliczony dla stopu FeNi29Co17 o zawartości $C_0 = 0,02\%$

Na podstawie wyników badań przedstawionych w poprzednich rozdziałach można obliczyć ilość węgla, która dotrze do powierzchni, przy parametrach utleniania stosowanych przez Blasę. Można wykazać, że ilość ta wynosi $\Delta Q = 0,38 \text{ mg/cm}^2$. Przyjęto, że jest to graniczna ilość wydzielonego węgla, począwszy od której nie można już uzyskać wysokiej jakości złącza szkło-metal. Przy obecnym stanie wiedzy jedynie takie kryterium wydaje się być obiektywne.

Jak już uprzednio wspomniano, po procesie odwęglania stop FeNi29Co17 poddawany jest kolejno utlenianiu i łączeniu ze szkłem. W czasie tego procesu ilość węgla docierającego do powierzchni musi być mniejsza od przyjętej wartości krytycznej. Koniecznym jest zatem znalezienie zastępczej temperatury i czasu dla tych dwóch końcowych zabiegów cieplnych.



Rys. 12. Wykres temperatury w funkcji czasu dla łączenia stopu FeNi29Co17 ze szkłem

Na rysunku 12 przedstawiono wykres temperatury w funkcji czasu dla procesu łączenia stopu FeNi29Co17 ze szkłem.

W temperaturach powyżej 700°C obróbka cieplna ma charakter cyklu trapezoidalnego, ponieważ szybkości grzania i chłodzenia złącza są stałe. Dla takiego cyklu, z opracowanej przez Mayniera [21] zależności:

$$T_M - T_E = \frac{R T_M^2}{E_D} \quad [18]$$

gdzie:

- T_M - maksymalna temperatura procesu,
- T_E - temperatura zastępcza,
- E_D - energia aktywacji procesu dyfuzji,
- R - stała gazowa

znaleźć można temperaturę zastępczą T_E . Z obliczeń wynika, że temperatura T_E wynosi 1173 K co odpowiada 900°C.

Zastępczy czas można znaleźć z wykresu temperatury, który przedstawiono na rys. 12; wynosi on $t = 19$ minut /1140 s/.

Utlenianie powierzchni stopu przeprowadzane jest z kolei w temperaturze 700°C i czasie 10 minut /600 s/. Powołując się ponownie na wyżej wspomnianą pracę i wykorzystując zależność:

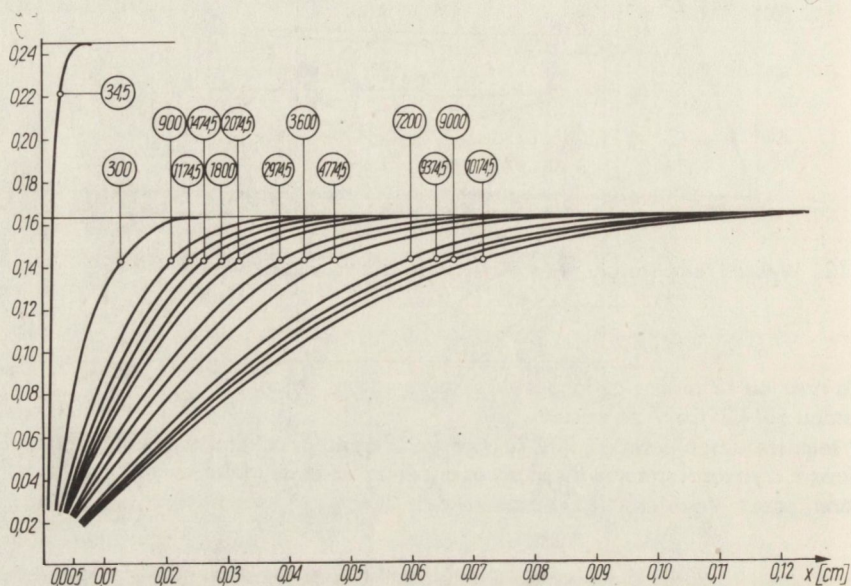
$$D_1 t_1 = D_2 t_2 = \text{const}, \quad [19]$$

gdzie:

- D_1, D_2 współczynniki dyfuzji węgla odpowiednio w temperaturze T_1, T_2
- t_1, t_2 czasy wyżarzania w temperaturach T_1, T_2 ,

stwierdzić można, że efekty dyfuzyjne procesu utleniania odpowiadają w temperaturze 900°C czasowi $t_2 = 34,5$ sekund.

Łączny czas dodatkowej obróbki cieplnej wynosi zatem dla temperatury 900°C $t_z = 1174,5$ sekund.



Rys. 13. Krzywe stężeniowe dla próbek poddanych odwęglaniu wstępnemu oraz odwęglaniu w czasie wykonywania złącz ze szkłem, obliczone dla temperatury 900°C i stopu FeNi29Co17 o zawartości $C_0 = 0,02\%$

Poniżej przedstawiono graficzną metodę określenia czasu odwęglania wstępnego w temperaturze 900°C ; jest to czas niezbędny, aby zapobiec dotarciu do powierzchni ilości węgla większej od krytycznej.

Wyniki obliczeń krzywych stężeniowych procesu odwęglania stopu FeNi29Co17 o zawartości $C_0 = 0,02$ procent węgla, dla różnych czasów i ustalonej temperatury odwęglania równej 900°C , przedstawiono w Tabl. 10 i na rys. 13.

WYNIKI OBLICZEŃ KRZYWYCH STEŻENIOWYCH DLA PRÓBEK PODDANYCH ODWĘGLANIU WSTĘPNEMU ORAZ ODWĘGLANIU W CZASIE WYKONYWANIA ZŁĄCZ ZE SZKŁEM /materiał o zawartości 0,02% wag. węgla c₀ = 0,1632 g/cm³ /.

Temperatura odweglania 900°C /1173 K/

| Odległość od powierzchni próbki x (cm) | Czas odweglania (s) | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|----------------------|---|----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|--|
| | t _z = 1174,5 | t ₁ = 300 | t ₁ +t _z = 1474,5 | t ₂ = 900 | t ₂ +t _z = 2074,5 | t ₃ = 1800 | t ₃ +t _z = 2974,5 | t ₄ = 3600 | t ₄ +t _z = 4774,5 | t ₅ = 7200 | t ₅ +t _z = 8374,5 | t ₆ = 9000 | t ₀ +t _z = 10174,5 |
| 0,005 | 0,04057 | 0,07654 | 0,03654 | 0,04613 | 0,03076 | 0,03295 | 0,02576 | 0,02337 | 0,02037 | 0,01653 | 0,01541 | 0,01456 | 0,01399 |
| 0,010 | 0,07729 | 0,12889 | 0,06991 | 0,08664 | 0,05978 | 0,06384 | 0,05052 | 0,04613 | 0,04025 | 0,03295 | 0,03051 | 0,02954 | 0,02781 |
| 0,020 | 0,12973 | 0,16121 | 0,12109 | 0,13911 | 0,10763 | 0,11328 | 0,09372 | 0,08664 | 0,07676 | 0,06385 | 0,05955 | 0,05759 | 0,05439 |
| 0,030 | 0,15384 | 0,15853 | 0,14856 | 0,15833 | 0,13853 | 0,14287 | 0,12530 | 0,11790 | 0,10677 | 0,09096 | 0,08543 | 0,08286 | 0,07860 |
| 0,040 | 0,15136 | 0,15934 | 0,15934 | 0,16258 | 0,15399 | 0,15658 | 0,14488 | 0,13911 | 0,12914 | 0,11327 | 0,10447 | 0,10447 | 0,09970 |
| 0,050 | | | 0,16243 | | 0,16040 | 0,16148 | 0,15562 | 0,15166 | 0,14424 | 0,13045 | 0,12478 | 0,12202 | 0,11722 |
| 0,060 | | | | | 0,16250 | | 0,16044 | 0,15833 | 0,15350 | 0,14287 | 0,13799 | 0,13553 | 0,13115 |
| 0,070 | | | | | | | 0,16233 | 0,16136 | 0,15865 | 0,15126 | 0,14744 | 0,14539 | 0,14111 |
| 0,080 | | | | | | | | 0,16258 | 0,16125 | 0,15657 | 0,15378 | 0,15226 | 0,14933 |
| 0,090 | | | | | | | | | 0,16244 | 0,15973 | 0,15786 | 0,15678 | 0,15460 |
| 0,100 | | | | | | | | | | 0,16201 | 0,16032 | 0,15960 | 0,15808 |
| 0,110 | | | | | | | | | | | 0,16172 | 0,16128 | 0,16029 |
| 0,120 | | | | | | | | | | | 0,16247 | 0,16222 | 0,16160 |

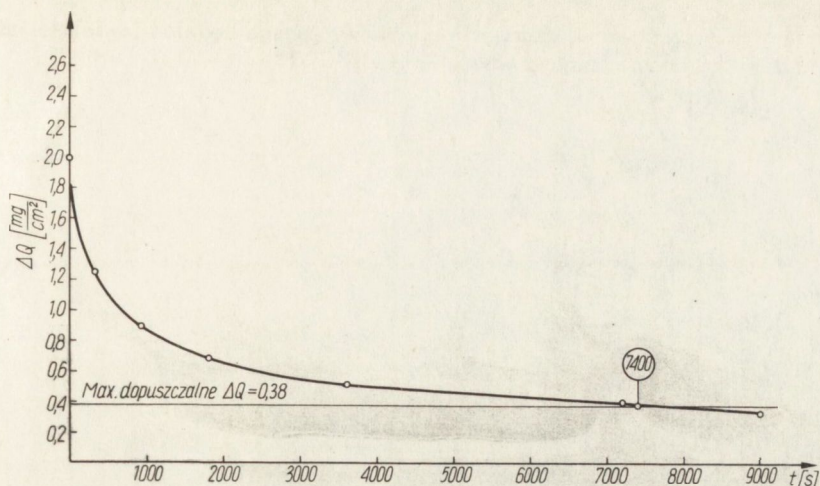
Stężenie o (g/cm³)

WYNIKI OBLICZEŃ ILOŚCI WĘGLA WYDZIELONEGO ZE STOPU FeNi29Co17 W TRAKCIE ODWĘGLANIA WSTĘPNEGO ORAZ WYKONYWANIA ZŁĄCZA ZE SZKŁEM

| Lp. | Temperatura odwęglania °C (K) | Czas odwęglania w trakcie wykonywania złącza t_z (s) | Czas odwęglania wstępnego t_w (s) | Ilość węgla wydzielonego w czasie t_w ; Q_w (mg/cm ²) | Ilość węgla wydzielonego w czasie $t_c = t_w + t_z$; Q_c (mg/cm ²) | Przyrost ilości węgla $\Delta Q = Q_c - Q_w$ (mg/cm ²) |
|-----|------------------------------------|---|--|--|--|--|
| 1 | 900 (1173) | - | 300 | 1,077 | 1,077 | - |
| 2 | 900 (1173) | - | 900 | 1,815 | 1,815 | - |
| 3 | 900 (1173) | 1174,5 | - | - | 2,072 | 2,072 |
| 4 | 900 (1173) | 1174,5 | 300 | 1,077 | 2,320 | 1,243 |
| 5 | 900 (1173) | - | 1800 | 2,557 | 2,557 | - |
| 6 | 900 (1173) | 1174,5 | 900 | 1,815 | 2,723 | 0,908 |
| 7 | 900 (1173) | 1174,5 | 1800 | 2,557 | 3,248 | 0,691 |
| 8 | 900 (1173) | - | 3600 | 3,583 | 3,583 | - |
| 9 | 900 (1173) | 1174,5 | 3600 | 3,583 | 4,093 | 0,510 |
| 10 | 900 (1173) | - | 7200 | 5,078 | 5,078 | - |
| 11 | 900 (1173) | 1174,5 | 7200 | 5,078 | 5,476 | 0,398 |
| 12 | 900 (1173) | - | 9000 | 5,533 | 5,533 | - |
| 13 | 900 (1173) | 1174,5 | 9000 | 5,533 | 5,856 | 0,322 |

Przyjęto różne czasy odwęglania wstępnego i stały czas odwęglania dodatkowego, odpowiadający uprzednio obliczonej wartości, równej $t_z = 1174,5$ s.

Ilość węgla, która dotrze do powierzchni stopu po odwęglaniu dodatkowym, określano metodą graficznego całkowania. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabl. 11 oraz na rys. 14.



Rys. 14. Wykres przyrostu ilości węgla ΔQ w funkcji czasu odwęglania wstępnego dla temperatury 900°C i stopu FeNi29Co17 o zawartości $C_0 = 0,02\%$

Na rysunku 14 przedstawiono ilość węgla, która dociera do powierzchni przy dodatkowym odwęglaniu, w zależności od czasu odwęglania wstępnego.

Z rysunku wynika, że krytyczną wartość węgla docierającego do powierzchni, równą $\Delta Q = 0,38 \text{ mg/cm}^2$, otrzymuje się po 7400 sekundach odwęglania wstępnego w temperaturze 900°C .

Wykorzystując zależność [19] obliczono dla różnych temperatur czasu odwęglania wstępnego, po których ilość wydzielonego węgla w czasie dodatkowych zabiegów cieplnych osiąga wartość krytyczną. Obliczenia przedstawiono na rys. 15.

Wykres ten otrzymano po przyjęciu następujących założeń:

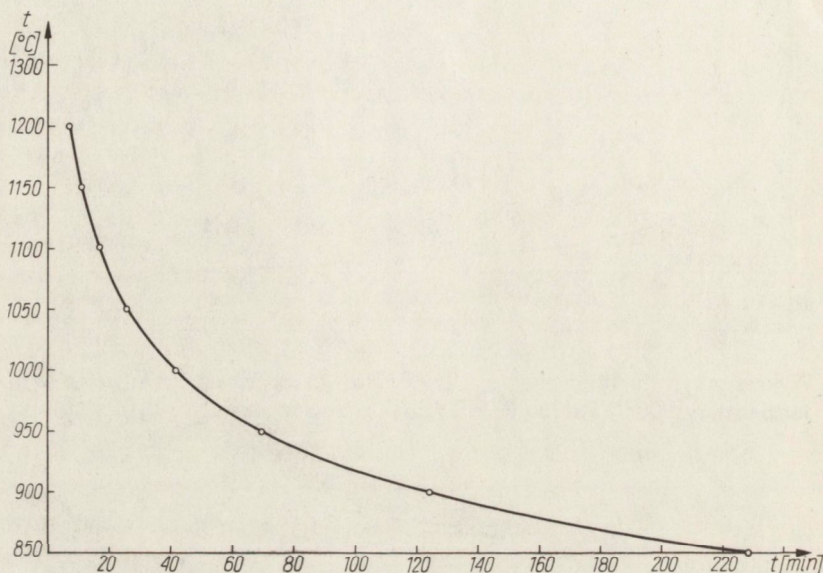
- 1/ kryterium maksymalnej dopuszczalnej ilości traconego węgla w dodatkowych zabiegach cieplnych jest słuszne;
- 2/ stężenie w rdzeniu odwęglanego elementu nie ulega zmianie podczas odwęglania i odpowiada stężeniu początkowemu /brak odwęglania skrośnego/;
- 3/ istniejąca na powierzchni warstwa tlenków nie wpływa na ilość traconego węgla podczas dwóch ostatnich zabiegów cieplnych.

Wyznaczone z powyższego wykresu czasy odwęglania wstępnego mogą jednak okazać się zbyt długie dla przedmiotów o małych grubościach, w których stężenie węgla w rdzeniu spadło poniżej wartości początkowej.

Przyjmując, że odwęglanie o charakterze powierzchniowym ma miejsce wówczas, gdy zawartość węgla w rdzeniu nie spada poniżej 90 procent zawartości początkowej, można znaleźć krytyczną grubość płytki dla określonej temperatury i czasu odwęglania wstępnego. Z zależności [10] obliczyć można, że wartość ta dla czasu 7400 sekund oraz temperatury 900°C wynosi 1,10 milimetra.

Dla elementów o wymiarach mniejszych od tej grubości, koniecznym byłoby wykorzystanie teorii odwęglania procesów dyfuzyjnych, uwzględniających zależność zawartości węgla w rdzeniu od czasu. Jednak przy przedmiotach o małych wymiarach

błąd popełniany przy szacowaniu czasu odwęglania wstępnego będzie niewielki, jeśli nawet przyjmie się kryterium pełnego odwęglania.



Rys. 15. Wykres zależności czasu odwęglania od temperatury dla elementów o wymiarach większych od krytycznych

Można przyjąć, że dostatecznie pełne odwęglanie nastąpi, gdy wartość $\frac{Dt}{L^2}$ /zob.

Tabl. 1/ będzie dla płytki równa 0,26, co odpowiada stosunkowi $\frac{C_m - C_o}{C_s - C_o}$ równemu

0,57. Dla tego samego stopnia odwęglania próbki wartość $\frac{Dt}{L^2}$ dla walca wynosi 0,088.

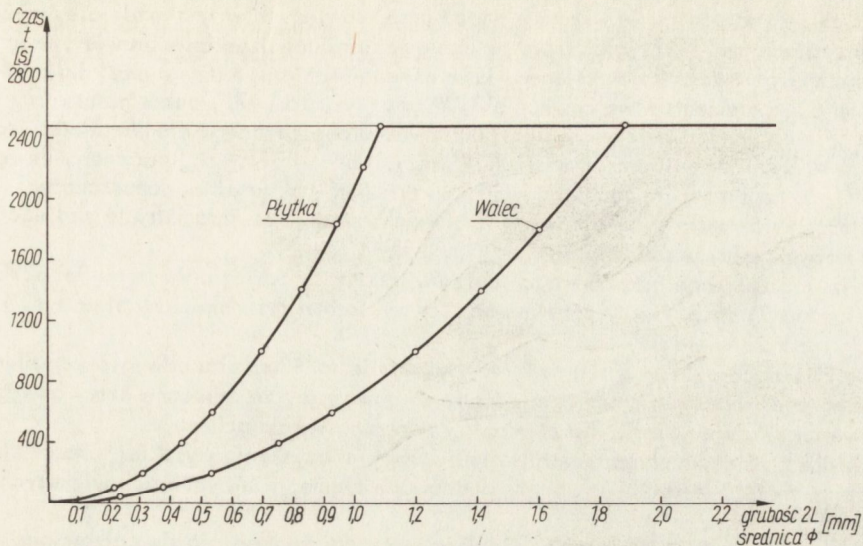
Z zależności tych obliczyć można czas wstępnego odwęglania dla każdej temperatury i każdej grubości mniejszej od krytycznej.

Na rysunkach 16 i 17 przedstawiono czasy odwęglania płytek i elementów walcowych w zależności od ich wymiarów dla temperatur 900 i 1000°C.

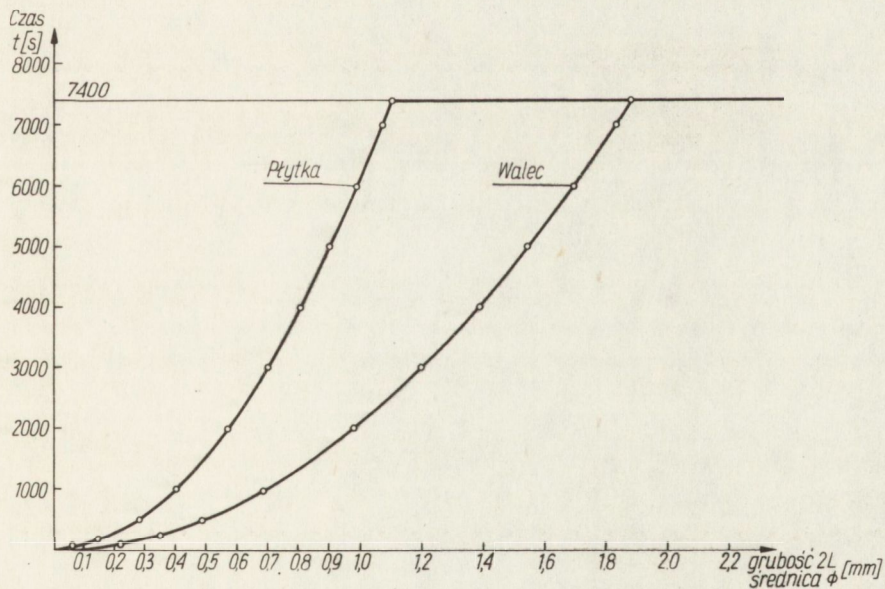
Złącze szkło - metal do mikroukładu hybrydowego składa się z dwóch rodzajów elementów metalowych, a mianowicie płytki o grubości 1,52 mm oraz elektrod o średnicy 0,43 mm. Wykorzystując wykresy przedstawione na rys. 16 i 17 znajdujemy czasy odwęglania wstępnego dla tych elementów.

Wynoszą one:

| | | | |
|-----------|-------------------|--------|---|
| podstawka | - dla temperatury | 900°C | $t = 7400 \text{ s} / 2 \text{ h } 3 \text{ min } 20 \text{ s} /$ |
| | | 1000°C | $t = 2475 \text{ s} / 41 \text{ min } 15 \text{ s} /$ |
| elektrody | - dla temperatury | 900°C | $t = 380 \text{ s} / 6 \text{ min } 20 \text{ s} /$ |
| | | 1000°C | $t = 130 \text{ s} / 2 \text{ min } 10 \text{ s} /$ |



Rys. 16. Wykres zależności czasu odwęglania w temperaturze 1000°C od wymiarów i kształtu odwęglanych elementów



Rys. 17. Wykres zależności czasu odwęglania w temperaturze 900°C od wymiarów i kształtu odwęglanych elementów

Reasumując: na podstawie wyników badań przedstawionych w tym rozdziale, można wyznaczyć parametry odwęglenia wstępnego gwarantujące uzyskanie prawidłowego złącza szkło - metal. Do określonego krytycznego wymiaru, który wynosi dla płytki 1,10 mm a dla elementów walcowych ϕ 1,89 mm /rys. 16 i 17/, dobór parametrów odwęglenia wstępnego zależy od kształtu przekroju poprzecznego elementu oraz jego wymiarów. Dla elementów o wymiarach większych od krytycznych, parametry odwęglenia ustalono na podstawie zaproponowanego kryterium maksymalnej dopuszczalnej ilości traconego węgla w dodatkowych zabiegach cieplnych. Parametry te znaleźć można na wykresie, przedstawionym na rys. 15.

Analizując zalecane przez różnych autorów parametry odwęglenia stopu FeNi29Co17 /zob. Zeszyt 9, str.38/ oraz porównując je z wykresami przedstawionymi na rys. 15, 16 i 17, można stwierdzić, że:

- 1/ autorzy zaleceń nie uwzględniają wpływu wymiarów i kształtu odwęglnych elementów na czas wyżarzania odwęglającego, co powoduje, że zalecane czasy odwęglenia są wielokrotnie za długie dla elementów o małych wymiarach;
- 2/ niektóre z zalecanych parametrów nie gwarantują uzyskania wysokiej jakości złącza szkło - metal, jeśli odwęgleniu są poddawane elementy o wymiarach większych, niż krytyczne;
- 3/ zalecenia firmy BTU Engineering Corporation /USA/ pokrywają się całkowicie z parametrami, które wyznaczyć można z rys. 15; są więc prawidłowe, jeśli przyjmie się założenie nieuwzględniania wpływu kształtów i wymiarów odwęglnych elementów na czas trwania procesu.

5. WNIOSKI

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

- 1/ proces odwęglania przebiega w warunkach bezpośredniego kontaktu środowiska gazowego $H_2 + H_2O$ z powierzchnią stopu FeNi29Co17, gdyż atmosfera w warunkach badania posiadała zawsze charakter redukujący;
- 2/ szybkość odwęglania stopu FeNi29Co17 w środowisku gazowym $H_2 + H_2O$ w obszarze punktów rosy od $+15$ do $+45^\circ C$ nie zależy od zawartości pary wodnej w atmosferze wodorowej. Proces odwęglania stopu FeNi29Co17 w tym środowisku kontrolowany jest wyłącznie przez dyfuzję węgla w stopie;
- 3/ przy założeniu, że $C_s = 0$ dla $x = 0$, oraz że współczynnik dyfuzji węgla nie zależy od stężenia, wpływ temperatury i czasu na przebieg procesu odwęglania stopu FeNi29Co17, można opisać równaniem:

$$\frac{C - C_o}{C_o} = \text{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right];$$

- 4/ kształt i wymiary odwęglanych elementów mają istotny wpływ na programowanie procesu odwęglania zabezpieczającego uzyskanie właściwej jakości złącza ze szkłem.

LITERATURA

1. Lauprecht W., Redeker W.: Die Auf- und Entkohlung der Randzone unlegierter und legierter Stähle in der Gasphase zwischen 900 und 1200°C. Arch. Eisenhüttenwesen 33, 6, 1962.
2. Oikawa H., Remy J.F., Guy A.G.: Decarburization of alloy steels. Trans Am.Soc.Metals 61, 1968, s. 110-114.
3. Stocca B.: Razoglicenje hladno valjanik trakov. Želez.Zb. 5,3,1971, s. 139-150.
4. Pyyry I., Kettunen P.: Decarburization in plain carbon steels. Scandinavian Journal of Metallurgy 2, 1973, s. 265-268.
5. Darken L.S., Gurry R. W: Physical Chemistry of Metals. Mc Graw-Hill 1973, s. 457.
6. Yamazaki T.: On the decarburization of silicon steel sheet. Trans. Iron Steel Inst. of Japan 9, No. 1, 1969, s. 66-75.
7. Jesin O.A., Gield P.W.: Chemia fizyczna procesów pirometalurgicznych, cz.1 - Reakcje między fazami gazowymi a stałymi. Katowice, Wyd. Śląsk 1966, s. 178-181.
8. Shephard W.: The decarburization of Nickel, Nickel-Iron and Nickel-Cobalt alloys. Technical Report TR 515. Henry Wiggin and Co. Ltd. 1969.
9. Polackin N.A., Masiliczenko P.A.: Sb. Tretie Wsies. Sowiezcz. po teorii gorienija. Izd. AN SSSR 2, 1960, s. 201.
10. Moszczyński A., Sobusiak T.: Atmosfery ochronne do obróbki cieplnej. WNT 1971.
11. Przyłęcki Z.: Warunki równowagi między atmosferami typu $H_2 + H_2O$ oraz $H_2 - N_2 - H_2O$ a metalami i ich tlenkami. Materiały z narady technicznej "Zastosowanie przemysłowe atmosfer regulowanych do obróbki cieplnej i ciepłno-chemicznej" 1972.
12. Kaczała P., Peugeot P.Y., Meynet G.: Etude thermogravimétrique du comportement à l'air de la cementation d'aciers CD4, NC6, et MC5. Revue de Metallurgie 67, No. 11. 1970, s. 931-943
13. Pomiar głębokości odweglania hutniczych wyrobów stalowych. PN-66/H-04506.
14. Sachs K.: Decarburization - definition and measurement. Decarburization sygn. 28990, 1970, s. 13-33.
15. Kanczor E.: Metallographische Untersuchung der Kohlenstoffdiffusion zwischen niedriglegierten Stählen und austenitischen Schweißgut. Praktische Metallographie für Schweißfachleute 4, 1972, s. 75-77.
16. Neumann F.K.: Surface decarburization poorly drawable steel wire for ball bearings. Prakt. Metallographie 9, 1, 1972.
17. Rogalew A.M., Możarowa I.A.: Opredielenije wielicziny obiezuglierożiennogo słoja w szlampowych stalach dla gorjacziego dieformirowanija. Zawodskaja Laboratorija 2, 212, 1972.
18. Brandts H.: Bestimmung der Abkühlung beim Schnellarbeitstahl. Dew. Techn. Ber. 11, 3, 1971, s. 190-194.
19. Birks N.: Mechanism of decarburization. Decarburization sygn. 28990, 1972, s. 1-12.
20. Blasa J.: Investigation of oxidation characteristics of Nilo alloy K. Technical Report TR 77. Henry Wiggin and Co. Ltd. 1964.
21. Maynier Ph., Toitot M., Dollet J., Bestien P.: Application des lois de la diffusion aux traitements thermique de l'acier. Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. LXIX, No. 7-8, 1972, s. 501-511.

