P.3361 69 MECHANIKA z. 37

ZBIGNIEW KRÓLIKOWSKI

MECHANIZM ODWĘGLANIA STALI NADEUTEKTOIDALNYCH Wygrzewanych w powietrzu w zakresie Austenitu



POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 255 – GLIWICE 1969

SPIS TREŚCI

		Str.
1.	WSTEP	3
2.	ZJAWISKA ZACHODZĄCE PRZY WYGRZEWANIU ŻELAZA I STALI W ATMOSFERZE UTLENIAJĄCEJ	6
	2. 1. Powstawanie zgorzeliny tlenkowej na żelazie.2. 2. Powstawanie zgorzeliny i odwęglanie stali.	6 9
3.	TEORETYCZNE ROZMIESZCZENIE WĘGLA W STREFIE DY- FUZYJNEJ PO OBRÓBCE CIEPLNO-CHEMICZNEJ	15
	3.1. Założenia wstępne — II prawo dyfuzji Ficka	15
	3.2. Rozmieszczenie węgla po nawęglaniu stali w temperatu- rze stałej	18
	3.3. Rozmieszczenie węgla po odwęgleniu stali w temperatu- rze stałej	24
	3.4. Rozmieszczenie węgla po odwęgleniu stali w temperatu- rach zmieniających się stopniowo	29
4.	DOŚWIADCZALNE OKREŚLENIE ROZMIESZCZENIA WĘ- GLA PO ODWĘGLENIU .	31
	4.1. Zakres badań i stosowane materiały	31
	4.2. Odwęglanie próbek	33
	4.3. Rozmieszczenie węgla w strefie odwęglonej	34
	4. 3. 1. Analiza chemiczna cienkich warstw	34 36
5.	ANALIZA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH	38
	5.1. Podział na składowe wykresów punktowych rozmiesz- czenia węgla po odwęgleniu w temperaturach stałych .	38
	5.2. Obliczenie współczynnika dyfuzji węgla w stali Ds — dla składowych odweglania	42
	5.3. Obliczenia sprawdzające rozmieszczenie węgla po od-	
	5.4. Obliczenia sprawdzające rozmieszczenie węgla po odwę-	45
	gleniu stali w temperaturach zmieniających się stopniowo	48
6.	DYSKUSJA WYNIKÓW	51
7.	WNIOSKI	62
LI	TERATURA	64
A	TLAS	77



ZESZYTY NAUKOWE

Nr 255

ZBIGNIEW KRÓLIKOWSKI

MECHANIZM ODWĘGLANIA STALI NADEUTEKTOIDALNYCH Wygrzewanych w powietrzu W zakresie Austenitu

PRACA HABILITACYJNA Nr 92

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 29. IV. 1969 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

19. 23/04 69

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Ryszard Gryboś

SEKRETARZ REDAKCJI

Witold Gużkowski

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. M. Strzody 18

22

 Nakł. 109+180
 Ark. wyd. 3,59
 Ark. druk. 5,44
 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 70 g

 Oddano do druku 14. 6. 1969
 Podpis. do druku 2. 9. 1969
 Druk ukoń. w grudniu 1969

 Zam. 941
 14. 6. 1969
 O-22
 Cena zł 4,50

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach Wygrzewanie stali przy wysokich temperaturach w atmosferach utleniających, a więc w mieszaninach gazowych, które zawierają tlen, dwutlenek węgla i parę wodną, powoduje zmniejszenie zawartości węgla w powierzchniowej warstwie materiału (odwęglenie) i wytworzenie na nim tlenków żelaza (utlenienie powierzchni, czyli spalenie żelaza, albo tzw. "zgorzelinowanie").

Utlenianie stali jest poważnym problemem w gospodarce światowej, ponieważ jego wynikiem są bardzo znaczne straty materiażowe. Jak wykazują bowiem statystyki dla ZSRR i Anglii, okożo 5% wyprodukowanej stali ulega zgorzelinowaniu przy nagrzewaniu do przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej [1]. Utlenianiem stali zajmoważo się wielu badaczy i w literaturze można znaleźć na ten temat liczne publikacje.

Zagadnienie odwęglania, zresztą zawsze towarzyszącego utlenianiu [2,3] - szczególnie ważne dla stali o większych zawartościach węgla (np. dla stali resorowych - na druty patentowane do wyrobu lin, - na łożyska toczne, czy wreszcie dla wszystkich stali narzędziowych), nie jest dotychczas całkowicie opracowane, a nieliczne publikacje na ten temat obejmują jedynie fragmenty zagadnienia. Problem ten nie jest jednak mało ważny, bo jak np. wykazały badania w Hucie Warszawa, w roku 1965 około 12% rocznej produkcji prętów szlifowanych ze stali ŁH15 musiało być zakwestionowane ze względu na odwęglenie [4]. Stąd też wyniknęło praktyczne zainteresowanie się odwęglaniem stali.

1. WSTEP

gdyż każde pogłębienie wiadomości w tej dziedzinie może mieć poważne znaczenie zarówno techniczne jak i ekonomiczne.

Celem pracy jest ustalenie mechanizmu odwęglania stali w oparciu o rozważania matematyczne, dotyczące rozmieszczenia węgla w strefie dyfuzyjnej próbek odwęglonych.

Wprawdzie w pracy doktorskiej [5, 6] autor zajmował się już zjawiskami zachodzącymi przy odwęglaniu stali nadeutektoidalnej, podejmując próbę opracowania szczególnego przypadku - odwęglenia stali chromowej na łożyska toczne ŁH15, co umożliwiło stwierdzenie, że rozmieszczenie węgla po odwęgleniu ma charakter zbliżony do dystrybuanty rozkładu normalnego. Praca niniejsza problem odwęglania uogólnia; starano się w niej przede wszystkim uzyskać większe przybliżenie krzywej rozmieszczenia węgla określonej teoretycznie, z rozmieszczeniem rzeczywistym; wyprowadzono więc ogólne równanie zmian stężeń węgla, wyróżniając pewne procesy składowe, jak również rozpatrzono wpływ na odwęglanie temperatur, zmieniających się stopniowo. Na temat problemu ostatniego nie spotkano w dostępnej literaturze żadnych wzmianek.

Dla sprawdzenia rozważań teoretycznych - przeprowadzono badania odwęglania, dla przyjętych przykładowo dwu gatunków stali nadeutektoidalnych: N11 i ŁH15.

Przeprowadzone rozważania i badania odnoszą się do odwęglania w atmosferze powietrza, w temperaturach w zakresie austenitu, gdyż wychodzono z założenia, że główne obróbki cieplne dla stali przeprowadza się powyżej A_{c1}.

W oparciu o przedstawiony w pracy mechanizm odwęglania, opracowano sposób obliczania rozmieszczenia węgla w strefie dyfuzyjnej stali, który może posłużyć do określenia - przy znanym czasie, temperaturze i ośrodku odwęglającym - głębokości szkodliwego odwęglenia, przy której stal nie uzyskuje wymaganej twardości, albo dla stali nadeutektoidalnej - dostatecznej odporności na ścieranie, czy zdolności skrawających (dla stali narzędziowych) co spowodowane jest zbyt małą zawartością węglików, albo ich brakiem. Dla badanych stali ŁH15 i N11 ustalono stałe, umożliwiające przeprowadzenie obliczeń inżynierskich.

2. ZJAWISKA ZACHODZĄCE PRZY WYGRZEWANIU ŻELAZA I STALI W ATMOSFERZE UTLENIAJĄCEJ

2.1. Powstawanie zgorzeliny tlenkowej na żelazie

Żelazo posiada największe powinowactwo do tlenu wśród metali jego triady (Fe, Ni, Co) [3, 7].

Żelazo z tlenem - poniżej temperatury 560°C - tworzy dwie fazy tlenkowe, mianowicie: hematyt (Fe₂O₃) i magnetyt (Fe₃O₄), a powyżej 560°C powstaje dodatkowo wustyt (FeO), który w niższych temperaturach jest termodynamicznie nietrwały [2, 3, 8, 9, 10]. W zależności od temperatury mogą więc istnieć w układzie żelazo-tlen dwa szeregi heterogeniczne:

a) ponižej 560°C - Fe - Fe₃0₄ - Fe₂0₃ - 0₂,

b) powyżej 560°C - Fe - Fe0 - Fe $_{3}0_{4}$ - Fe $_{2}0_{3}$ - 0_{2} .

Jak wykazuje praktyka [2, 3] do temperatury ok. 550°C utlenianie żelaza odbywa się powoli, dopiero wytworzenie wustytu przyspiesza proces korozji i wówczas szybko następuje zwiększenie grubości warstwy tlenków, tworzących zgorzelinę. Związane jest to przede wszystkim z prędkością dyfuzji jonów żelaza, które przemieszczają się w warstwie tlenkowej. Prędkość dyfuzji zaś zależy od budowy sieci krystalicznej poszczególnych faz tlenkowych.

Wustyt posiada sieć regularną typu NaCl - pustowęzłową, z nieobsadzonymi węzłami kationowymi. Stężenie defektów sieci jest tak wielkie, że rzeczywisty skład chemiczny odchyla się bardzo znacznie od składu stechiometrycznego i wahanie występuje od FeO (składu stechiometrycznego) do Fe_{0.88}0 [2, 3, 11]. Rozrost warstwy wustytycznej odbywa się na skutek odrdzeniowej dyfuzji dwuwartościowych Fe⁺⁺ jonów żelaza, zachodzącej tak szybko, że w warstwie zgorzeliny ok. 90% grubości zajmuje wustyt [2, 3].

Magnetyt wykazuje sieć regularną typu MgO.Al₂O₃, również z defektami kationowymi. Rozrost magnetytu odbywa się więc - podobnie jak i wustytu - na skutek odrdzeniowej dyfuzji jonów żelaza dwu-Fe⁺⁺ i trójwartościowego Fe⁺⁺⁺. Ponieważ defektów sieci jest znacznie mniej niż w wustycie, wzrost grubości warstwy magnetytu jest powolniejszy [2, 3].

Hematyt krystalizuje w sieci romboedrycznej typu korundu z defektami wyłącznie w węzłach anionowych. Zachodzi więc tutaj dordzeniowa dyfuzja jonów tlenu 0⁻[2, 3].

Według badań Hauffego [3, 12] rozrost fazy wustytycznej odbywa się na granicy Fe - FeO, w wyniku odrdzeniowej dyfuzji Fe⁺⁺ oraz na granicy FeO - Fe₃O₄ - jako efekt redukcji magnetytu (tlenku żelazowożelazawego - Fe₂O₃. FeO) do wustytu (tlenku żelazawego - FeO), jonami Fe⁺⁺. Magnetyt natomiast rozrasta się na granicy Fe₃O₄ - Fe₂O₃, na skutek reakcji z hematytem dwuwartościowych jonów żelaza Fe⁺⁺, wędrujących od rdzenia.

Poniewaź przez warstwę hematytu dyfundują jony tlenu, więc na tej samej granicy faz (Fe₃O₄ - Fe₂O₃) zachodzi także powstawanie hematytu, jako wynik łączenia się z tlenem trójwartościowych jonów żelaza Fe⁺⁺⁺, dyfundujących odrdzeniowo. Na omawianej granicy faz następuje więc powstawanie i rozkład hematytu. Z tego też powodu grubość warstwy tej fazy jest niewielka i pozostaje również małą częścią ogólnej grubości całej warstwy zgorzeliny [2, 3].

Opisany model mechanizmu utleniania ważny jest jedynie, w przypadku całkowitej szczelności warstwy zgorzeliny oraz ścisłego jej przylegania do podłoża, co jest możliwe ogólnie przy cienkiej warstwie tlenków. W wyniku intensywnej dyfuzji odrdzeniowej jonów żelaza, po dłuższym czasie działania ośrodka utleniającego następuje znaczne zwiększenie grubości warstwy zgorzeliny, która nie mogąc się już odkształcać plastycznie, odwarstwia się od podłoża metalowego. Powstanie szczeliny przerywa przepływ jonów żelaza, w wyniku czego w wytworzonej "pustej" przestrzeni zachodzą procesy wtórne, wywołujące powstawanie porowatej warstwy wustytu [3, 8].

Dalsze zwiększanie grubości zgorzeliny doprowadza do powstawania w niej por i pęknięć, przez które tlen atmosfery może przenikać bezpośrednio do porowatej warstwy wustytu i przez jej nieszczelności - kontaktuje się z metalicznym rdzeniem, wzmagając utlenianie. Pęknięcia w warstwie zgorzeliny mogą podlegać samorzutnemu "gojeniu", ale powstające nowe nieszczelności umożliwiają dalsze działanie tlenu atmosferycznego; stąd też wnioskuje się, że ilość nieszczelności w warstwie zgorzeliny jest stała i dlatego można uważać, że w ostatnim okresie omówionym zachodzi dordzeniowa dyfuzja tlenu atmosferycznego [3, 8].

Gdy w środowisku utleniającym występuje para wodna lub tlenki węgla, albo metal zawiera węgiel, wówczas tworzenie się wtórnej – porowatej warstwy wustytu – przyspieszają tzw. "reakcje transportowe":

$$c_0 = c_0 + 1/2 0_2$$
 (1)

$$H_2 0 = H_2 + 1/2 0_2$$
 (2)

gdzie – dwutlenek węgla i para wodna przenoszą związany tlen w sąsiedztwo rdzenia, tam następuje rozkład związków z wydzielaniem tlenu, który znów wiąże się z węglem i ewentualnie żelazem rdzenia. W ten sposób w szczelinie – między zgorzeliną a rdzeniem - występuje mieszanina $CO_2 + CO + H_2O + H_2O$ zmiennym stężeniu składników.

Istniejący gradient stężeń jest motorem dyfuzji tlenu do rdzenia. W pobliżu rdzenia występują bowiem większe stężenia CO i H_2 , natomiast bliżej powierzchni warstwy zgorzeliny więcej CO₂ i H_2 O. Reakcje transportowe zachodzą również w szczelinach zamkniętych [3, 8].

2.2. Powstawanie zgorzeliny i odwęglanie stali

Przy wygrzewaniu stopów Fe - C w ośrodkach utleniających obydwa składniki utleniają się, ale z różną prędkością. Powinowactwo węgla i tlenu jest większe aniżeli żelaza i tlenu, więc po dostatecznie długim czasie działania atmosfery na stop, zawsze powierzchniowa warstwa stali będzie wykazywała zmienne stężenie węgla, jako wynik selektywnego (wybiórczego) utleniania.

W zależności od ciśnienia cząstkowego składników utleniających, będzie można wyróżnić dwa przypadku utleniania selektywnego [13, 14]:

- a) dla bardzo małych ciśnień cząstkowych tlenu w atmosferze czynnej, zachodzić może wyłączne utlenianie węgla (wypalanie), bez wytwarzania warstwy stałych tlenków,
- b) dla dużych stężeń tlenu, np. w mieszaninie CO₂ + CO, czy w powietrzu, zachodzi zarówno wypalanie węgla jak i utlenianie żelaza.

Według Bohnenkampa i Engella [15], ciśnienie tlenków węgla, wytwarzających się w zgorzelinie wynosi - dla temperatury 850°C - p = 15 kG/cm² a dla temperatury 1000°C - p = 100 kg/cm² jeżeli aktywność stopu równa jest jedności; przy aktywnościach mniejszych - odpęwiednie ciśnienia także są mniejsze.

Przyczepność zgorzeliny do podłoża - wg Petersa i Engella [16], po utlenieniu w temperaturze 850°C przekracza 6 = 100 kG/cm², a dla stali o zawartości 0,6% C, 6 = 30 kG/cm². Z porównania wartości p i 6 wynika, że przyczepność zgorzeliny, nawet dla stopu o aktywności węgla równej 1, jest większa od ciśnienia powstałych tlenków węgla, które nie potrafią oderwać zgorzeliny od podłoża; stąd też wynika, że dla stali - wypalanie węgla, za wyjątkiem ewentualnie bardzo krótkiego okresu początkowego, nie może być wynikiem bezpośredniego oddziaływania tlenu na węgiel, ale wpływać na niego muszą czynniki pośredniczące.

Przy obserwacji utlenianej stali Stout i Aho [17] oraz Engell i Bohnenkamp [15] stwierdzili, że w okresie początkowym następuje przede wszystkim utlenianie żelaza, a węgiel dyfunduje w głąb stali i wzbogaca powierzchnię rdzenia. Uzasadnić można intensywniejsze utlenianie żelaza tym, że w stali występuje ponad 96% atomowo żelaza, a więc możliwość spotkania się atomu czy jonu tlenu z węglem jest przynajmniej 25 x mniejsza niż z atomem żelaza.

Mrowec i Werber [3] przedstawiają najprawdopodobniejszy model mechanizmu utleniania żelaza i węgla w stali następująco:

W okresie pierwszym utleniania na powierzchni przedmiotu wytwarza się szczelna i ściśle przylegająca do powierzchni rdzenia warstwa tlenków żelaza, nie wykazująca żadnych "pustych miejsc", gdzie mogłoby zachodzić zarodkowanie i zbieranie się gazów-produktów korozji (tlenków węgla). Brak jest również dróg, którymi mogłyby gazy te zostać odprowadzone na zewnątrz, a więc węgiel dyfunduje do rdzenia - rys. 1 [18, 19]. Żelazo utlenia się szybko, więc węgiel nie zdąży tak szybko dyfundować, aby w rdzeniu występowało równomierne stężenie węgla, ale warstwa powierzchniowa stali wzbogaca się weń. W okresie drugim pojawiające się w wustycie pory i pęknięcia (ale nie sięgające jeszcze do powierzchni zewnętrznej zgorzeliny), łącznie ze zwiększonym stężeniem węgla na granicy faz: stal - wustyt, umożliwiają wytwarzanie się tlenków węgla i gromadzenie ich wewnątrz zgorzeliny [18]. Tlenki węgla, zawarte w szczelinach zamkniętych - rys. 1, znajdujące się nawet pod znacznym ciśnieniem, umożliwiają zachodzenie intensywnych reakcji transportowych, w wyniku których następuje utlenianie żelaza i wypalanie węgla, przy czym to ostatnie można przedstawić jako reakcję Boudouarda:

Od momentu, w którym szybkość utleniania węgla przekroczy szybkość utleniania żelaza, rozpoczyna się odwęglanie. Proces ten nie jest równomierny, zależy bowiem od kształtu przedmiotu, np. na narożach zachodzi prędzej, aniżeli na powierzchniach płaskich [15].

Liniowy przebieg odwęglania stali w zakresie ferrytu (poniżej A₁) wskazuje, że proces ten nie jest zależny od prędkości dyfuzji węgla. Czynnikiem wpływającym na prędkość korozji musi być zatem jeden z procesów cząstkowych, zachodzących na granicy stop - zgorzelina. Prawdopodobnie będzie to prędkość powstawania tlenków węgla, wytwarzających się w określonych miejscach, których jest stała ilość na powierzchni rdzenia [3].

W czasie odwęglania w zakresie austenitu - prędkość dyfuzji węgla jest znacznie mniejsza niż w ferrycie, ale szybkość reakcji na granicach faz - ze względu na wyższą temperaturę zwiększa się tak, że powyżej A₃ i po dostatecznie długim czasie odwęglania, proces ten zależy od dyfuzji węgla [3, 17].

W omawianym drugim okresie odwęglania - nie stwierdzono na powierzchni zewnętrznej zgorzeliny pęknięć, które mogłyby zostać uznane za bezpośredni dowód możliwości odprowadzania gazowych tlenków na zewnątrz i z tego powodu - jak to referuje Mrowec i Werber [3] powrócono do zarzuconej poprzednio koncepcji dyfuzji węgla przez zgorzelinę. Dowodem doświadczalnym na to ma być pewna rozpuszczalność węgla w zgorzelinie oraz zależność szybkości utleniania od ciśnienia cząstkowego tlenu i bezpośredni wpływ węgla rozpuszczonego na dyfuzję jonów Fe⁺⁺.

Przedłużenie czasu działania na stal atmosfery utleniającej wpływa na powstawanie na powierzchni zgorzeliny pęknięć [2, 3].

Wustyt pierwotny ulega przekrystalizowaniu, które przebiega najszybciej po granicach ziarn i powoduje powstawanie nieciagłości w zwartej warstwie zgorzeliny. Prawdopodobnie nie będzie można wykluczyć także wpływu wysokich ciśnień tlenków wegla. które pomagałyby w otwieraniu zamkniętych por. W ten sposób powstałe otwarte pory - rys. 1 - umożliwiają bezpośredni kontakt tlenu atmosferycznego z rdzeniem. Takie szczeliny i pęknięcia są trważe i nie ulegają zabliźnianiu, jak to dzieje się w zgorzelinie na żelazie, gdyż przepływają przez nie od rdze-CO i CO₂ [3]. Wynikiem powstających por i pęknięć w warnia stwie zgorzeliny może być przyspieszenie odwęglania i utleniania stali. Czyli - jeżeli porównać odporność na utlenienie żelaza i stali, to stal powinna prędzej korodować. Badania tego rodzaju wykonano dla stali stopowych żaroodpornych o różnej zawartości C, N i O [20], stwierdzając obniżenie żaroodporności przy większych stężeniach wegla.

Reasumując podane wywody - zjawiska zachodzące na powierzchni stali, poddanej działaniu atmosfery utleniającej, można przedstawić w skrócie w sposób następujący:

- a) powstawanie ścisłej warstwy zgorzeliny, ze wzbogacaniem
 rdzenia w węgiel rys. 1 okres I,
- b) wytworzenie w ścisłej warstwie zgorzeliny zamkniętych por umożliwia powstawanie mieszaniny CO₂ + CO, która transportuje tlen do powierzchni stali i odprowadza węgiel do zgorzeliny - rys. 1 - okres II,
- c) otwieranie por w zgorzelinie umożliwia odprowadzanie lotnych tlenków węgla do atmosfery i dyfuzję tlenu atmosferycznego w głąb zgorzeliny - rys. 1 - okres III.

Wydaje się, że przy odwęglaniu stali decydujące znaczenie będzie miał okres II, w czasie którego zachodzą reakcje transportowe między rdzeniem, tlenkami węgla i wustytem.

2.3. Dyfuzja węgla w stali w czasie odwęglania

Dyfuzja węgla przy odwęglaniu stali podlega ogólnym prawom dyfuzji. Kierunek dyfuzji - jak to wykazano w poprzednim rozdziale - jednak zmienia się, bo w okresie początkowym następuje dyfuzja węgla do rdzenia, a więc można tu nawet mówić o nawęglaniu stali. Czas tego nawęglania zależy od temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu. Np. wg Bohnenkampa i Engella [15]w temperaturze 920°C odwęglanie rozpoczyna się dopiero po upływie 20 do 40 min. od rozpoczęcia działania atmosfery czynnej, ale w 1050°C - odwęglanie zachodzi już praktycznie od samego początku.

Odwęglanie będzie powodowało obniżanie zawartości węgla w warstwie powierzchniowej stali poniżej stężenia wyjściowego c_i. Można więc stwierdzić ogólnie, że - po dostatecznie długim wygrzewaniu w atmosferze utleniającej - ogólny kierunek dyfuzji węgla będzie od rdzenia do powierzchni warstwy zgorzeliny. Mechanizm odwęglania zależał będzie także od struktury wyjściowej stali obrabianej, która w zależności od zawartości węgla i temperatury przedstawiać może następująco:

- a) jednorodny austenit,
- b) mieszanina austenitu z węglikami,
- c) mieszanina austenitu z ferrytem,
- d) mieszanina ferrytu z węglikami (perlitem),
- e) dla stali stopowych mieszanina ferrytu, austenitu i węglików, jeżeli proces odwęglania przeprowadzać w temperaturze ok. 750°C (por. układ Fe - C z dodatkiem 1% Cr [21]).

W przypadku odwęglania jednorodnego austenitu następuje stopniowe jego zubożenie w węgiel, a jeśli proces odbywa się powyżej 910°C, to nie zachodzą żadne przemiany alotropowe. Przy temperaturze niższej od 900°C, po przekroczeniu stężeń określonych linią GS układu Fe - Fe₃C - powstaje ferryt i to może przyspieszyć odwęglanie. Węgliki występujące w austenicie, czy w ferrycie, nie biorą same udziału w odwęglaniu, ale uzupełniają ubytki węgla tak długo, aż same ulegną całkowicie rozpuszczeniu. Tego rodzaju mechanizm odwęglania formułuje Radwan [22]. Strukturalne obserwowałoby się tutaj zmniejszenie ilości węglików, ale ogólna zmiana składu chemicznego jest ciągła [23]. Należy się spodziewać, że również zmiana stężeń wegla w odweglanej mieszaninie austenitu i ferrytu jest ciągła. W tym jednak przypadku prawdopodobnie główny udział w dyfuzji będzie miał ferryt. ponieważ wykazuje on znacznie większą wartość współczynnika dyfuzji węgla aniżeli austenit [23, 24]. Rola austenitu chyba ograniczy sie do uzupełnienia ferrytu, aż nastąpi tak znaczne zubożenie w węgiel, że staje się możliwa przemiana y - Fe -> o - Fe, dla całości materiału.

Dyfuzja węgla zachodząca w austenicie i w ferrycie, które są roztworami międzywęzłowymi węgla w żelazie, przebiega przede wszystkim przez przestrzenie miedzywezłowe z wykorzystaniem wakansów, dyslokacji oraz granic ziarn [6, 24, 25]. Jak wykazują to liczne badania, wielki wpływ na dyfuzję pierwiastków w metalach wykazują granice ziarn. Według Bugakowa [26] odcynkowanie mosiądzu (33% Zn) zachodzi znacznie predzej w stopie drobnoziarnistym niż w gruboziarnistym, a najwolniej dla monokryształu. Zależność ta obserwowana jest jednak dla temperatur poniżej 0.6-0.7 temperatury topnienia wyrażonej w skali absolutnej [27], dla temperatur wyższych zasadnicze znaczenie posiada dyfuzja objetościowa: czyli wielkość ziarna nie wykazuje wiekszego wpływu [8]. Austenit w stali występuje w wyższym zakresie temperatur (powyżej 0,6 T₊), a więc zachodzić tam będzie dyfuzja objętościowa. Przy odwęglaniu poniżej A, należy jednak zwrócić uwagę na granice ziarn, ponieważ dyfuzja wzdłuż nich zachodząca będzie miała tu duże znaczenie.

3. TEORETYCZNE ROZMIESZCZENIE WĘGLA W STREFIE DYFUZYJNEJ PO OBRÓBCE CIEPLNO-CHEMICZNEJ

3.1. Założenia wstępne - II prawo dyfuzji Ficka

Rozmieszczenie pierwiastka dyfundującego po obróbce cieplnochemicznej stopu podawane jest [21, 18, 29, 30] jako wynik rozwiązania II prawa Ficka - dla wąskich przedziałów stężeń pierwiastka dyfundującego, kiedy można przyjąć, że współczynnik dyfuzji D - pierwiastka dyfundującego w podłożu - jest niezależny od jego koncentracji. Dla takiego przypadku równanie Ficka przybierze postać:

Pr?

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

(4)

gdzie:

- c stężenie pierwiastka dyfundującego w rozpuszczalniku,
- t czas dyfuzji,
- x odległość rozważanego punktu od brzegu próbki,
- D współczynnik dyfuzji pierwiastka w rozpuszczalniku.

Przy rozwiązywaniu równania (4) wprowadzono pewne założenia upraszczające [28, 29, 30]:

- a) materiał rozpuszczalnika jest izotropowy,
- b) dyfuzja przebiega tylko w jednym kierunku, wzdłuż którego rozpatruje się gradient stężenia,
- c) dyfuzję traktuje się jako ciągłe przemieszczanie atomów,
- d) rozpatruje się dyfuzję atomową, a więc zmiana składu chemicznego jest ciągła, bez wytwarzania się nowych faz,
- e) obróbka dyfuzyjna przeprowadzana jest w stałej temperaturze.

Po rozwiązaniu równania różniczkowego (4) wyróżnia się dwa przypadki [5, 6, 31, 32], przedstawiające rozmieszczenie:

1) po nasyconiu podłoża pierwiastkiem - (wynik dyfuzji)

$$\mathbf{c}(\mathbf{x}) = \mathbf{c}_{\mathbf{i}} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\sqrt{2\mathrm{Dt}}} \exp(-y^{2}/2) \mathrm{d}y \right] = \mathbf{c}_{\mathbf{i}} \left[1 - 2\Phi(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2\mathrm{Dt}}}) \right]$$
(5)

sy sie de unabhdandiwsheddigstd

2) po usunięciu pierwiastka z podłoża - (wynik dedyfuzji)

$$c(x) = c_{i} \cdot \frac{2}{\sqrt{2\pi t}} \int_{0}^{\frac{x}{\sqrt{2Dt}}} exp(-y^{2}/2) dy = c_{i} 2\Phi(\frac{x}{\sqrt{2Dt}})$$
 (6)

gdzie:

- c przy dyfuzji największe stężenie pierwiastka dyfundującego, teoretycznie osiągalne na powierzchni próbki dla obróbki w danej temperaturze,
 - przy dedyfuzji stężenie przed obróbką,
- y zmienna, ujmująca łącznie odległość "x" i czas "t": podstawienie, prowadzące do funkcji Laplace'a (całki prawdopodobieństwa Gaussa).

Całka, która występuje w równaniach (5) i (6) nosi nazwę funkcji Laplace'a lub całki prawdopodobieństwa Gaussa, przy czym wyrażenie:

$$\frac{x}{\sqrt{2Dt}} = p \tag{7}$$

określać się będzie jako zmienny parametr tej całki. Po obustronnym podzieleniu równań (5) i (6) przez stężenie c_i - stałe dla każdego poszczególnego przypadku, otrzyma się tzw. "stężenie względne" lub "- właściwe", wielkość charakteryzującą zmiany koncentracji pierwiastka dyfundującego, znacznie wygodniejszą do rozważań.

$$B(x) = \frac{c(x)}{c_1} = 1 - 2\bar{\phi}(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}) = 1 - 2\phi(p)$$
 (5a)

$$C(\mathbf{x}) = \frac{c(\mathbf{x})}{c_1} = 2\overline{\phi}(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2Dt}}) = 2\phi(\mathbf{p})$$
(6a)

Dla rozróżnienia wyników dyfuzji i dedyfuzji wprowadzono zróżnicowanie oznaczeń, co będzie przydatne przy rozważaniach późniejszych.

3.2. <u>Rozmieszczenie węgla po nawęgleniu stali w temperaturach</u> stałych

Nawęglanie żelaza i stali w zakresie austenitu jest typową dyfuzją pierwiastka w roztworze stałym (dyfuzja atomowa). Rozmieszczenie węgla po nawęgleniu określa równanie (5) lub (5a), przedstawione wykreślnie - jako krzywa "a" na rys. 2. Zmiany stężeń węgla uzyskane doświadczalnie [28, 32] nie potwierdzają jednak w pełni równań teoretycznych; rzeczywiste rozmieszczenie węgla w próbce nawęglonej podaje bowiem krzywa łamana "b", wykazująca różnice w porównaniu z krzywą teoretyczną "a" na rys. 2. Nie osiągnięto tam również dla austenitu nawęglonego stężenia c_i, określonego punktem przecięcia izotermy nawęglania z linią SE układu Fe - Fe₃C. Przedstawiona niezgodność, między krzywą teoretycznego i rzeczywistego rozmieszczenia węgla, spowodowana jest zależnością współczynnika dyfuzji D od stężenia węgla w stali.

Chcąc możliwie dokładnie przedstawić krzywą rzeczywistego rozmieszczenia węgla, która wykazuje punkt przegięcia, Slattenschek [28, 33] podaje dla niej równanie:

$$c(\mathbf{x}) = \frac{c_o}{\psi(\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}_k)} \left[\psi(\frac{\mathbf{x}}{2\sqrt{D_s t}} + \mathbf{s}\mathbf{v}_k) - \psi(\frac{\mathbf{x}}{2\sqrt{D_s t}}) \right]$$
(8)

gdzie:

- c największe stężenie węgla na powierzchni próbki, rzeczywiście osiągnięte po nawęgleniu,
- S czynnik charakteryzujący materiał nawęglany,

V_v - czynnik charakteryzujący nawęglacz,

D - Współczynnik dyfuzji węgla w stali, niezależny od stężenia węgla,

$$\Psi(\frac{\mathbf{x}}{2\sqrt{D_{s}t}}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{\mathbf{x}}{2\sqrt{D_{s}t}}} \exp(-y^{2}) dy - calka blędu Gaussa (9)$$

Dla stali i żelaza czynnik S \approx 1, więc równanie (8) przybierze postać

$$c(x) = \frac{c_o}{\psi(v_k)} \left[\psi(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}} + v_k) - \psi(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}) \right]$$
(10)

Konstrukcja na rys. 3, podana za Slattenschekiem [28, 33], ilustruje równanie (18). Krzywa "a" przedstawia tu wyrażenie:

$$c_{1}(x) = c_{1}\left[1 - \psi(\frac{x}{2\sqrt{D_{s}t}})\right]$$
(11)

które określa rozmieszczenie węgla po nawęgleniu, jeżeli współczynnik dyfuzji węgla D_s nie jest zależny od % C. Krzywa "b" scharakteryzowana jest przez równanie:

$$c_{2}(x) = c_{i} \left[1 - \psi(\frac{x+2k}{2\sqrt{D_{g}t}}) \right]$$
(12)

przedstawiające wynik procesu hamującego odwęglanie, wywołane przez dyfuzję węgla w kierunku ośrodka nawęglającego, zubożonego w węgiel przez uprzednią absorpcję i dyfuzję w głąb elementu obrabianego [28, 33]. Logicznie rozważywszy - procesem hamującym nawęglanie jest zjawisko odwrotne, czyli odwęglanie. Wypadkowa, czyli krzywa "c" z rys. 3, jest różnicą składowych "a" oraz "b":

$$c(x) = c_{1}(x) - c_{2}(x) = c_{1}\left[\psi(\frac{x+2k}{2\sqrt{D_{s}t}}) - \psi(\frac{x}{2\sqrt{D_{s}t}})\right]$$
(13)

Ażeby umożliwić porównanie równań (10) i (13) należy przyjąć, że:

$$V_{k} = \frac{k}{\sqrt{D_{s}t}}$$
(14)

Największe, osiągnięte rzeczywiście na powierzchni stężenie węgla – c $_{0}$ – uzyska się po podstawieniu x = 0 oraz (14):

$$c_{o} = c_{i} \cdot \psi(v_{k}) = c_{i} \cdot \psi(\frac{k}{\sqrt{D_{s}t}})$$
(15)

Do rozważań dalszych wprowadzi się, w miejsce całki błędu Gaussa $-\psi(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}) = \psi(z) - całkę prawdopodobieństwa Gaussa <math>2\Phi(p)$, ze względu na łatwiej dostępne i dokładniej opracowane tablice [34, 35, 36]. Zamienianie wymienionych funkcji jest bardzo łatwe, ponieważ związane są one prostą zależnością:

 $\psi(z) = 2\bar{\phi}(p), gdy z = p\sqrt{2}$ (16)

Stad:

$$\psi\left(\frac{\mathbf{x}}{2\sqrt{D_{s}t}}\right) = 2\Phi\left(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 D_{s}t}}\right)$$
(19)

Po wprowadzeniu całki prawdopodobieństwa do równań (11), (12), (13) i (15 oraz po obustronnym podzieleniu przez c_i, otrzymuje się zależności, które będą stosowane w dalszych rozważaniach:

-varia as being and $E_1(x) = 1$ of $2\Phi(\frac{x}{\sqrt{2D} t})$ before warts as the last (11a) downstate of a last $2\Phi(\frac{x}{\sqrt{2D} t})$ of a last sector as $E_2(x) = 1 - 2\Phi(\frac{x+2k}{2})$ (12a) $E_2(x) = 1 - 2\Phi(\frac{x+2k}{2})$

(05)
$$E(x) = E_1(x) - E_2(x) = 2\Phi(\frac{x+2k}{\sqrt{2} D_s t}) - 2\Phi(\frac{x}{\sqrt{2} D_s t})$$
 (13a)

eložiwy Eos 20 (V V2) = 20 (X + 2k) = 20 (B) ist mele (15a) -sryw . rog - mineleywic og slav² D_ste correspondent eluxyre -lwsta eż .etuzskyw (21) mineżstyw w miejsce całki błędu Wprowadzenie całki prawdopodobieństwa w miejsce całki błędu nie zmienia przebiegu krzywych, przedstawionych na rys. 3.

Analiza kształtu krzywych ż rys. 3 pozwala na stwierdzenie, że znaczenie fizykalne składowej "a" jest jednoznaczne i odpowiada krzywej po idealnym nawęgleniu - por. równanie (11a) z (5a), będzie więc dalej nazywana "składową -" albo "krzywą idealnego nawęglania"; znaczenie natomiast "b" nie jest tak oczywiste. Aby je ustalić, zmieniono matematyczną postać równania (13a) i przedstawiono (nie jako różnicę, ale sumę składowych:

(81) e^{-x} to sign a regula of the set o

co graficznie podano" na rys. 4. Krzywa "a" przedstawia tam więc "składową idealnego nawęglania" i określona jest przez równanie (11a), zaś krzywa "b" - według wyrażenia:

$$-E_{2}(x) = 2\tilde{\phi}(\frac{x+2k}{\sqrt{2} D_{s}t}) - 1$$
(19)

przedstawiająca wartości ujemne, formalnie można uznać za krzywą rozmieszczenia węgla po odwęglaniu. Odwęglenie do "ujemnych stężeń" węgla jest jednak niemożliwe. Znaczenie fizyczne ma tu więc tylko odjemna wyrażenia (19):

$$C_2(x) = 2\bar{\Phi}(\frac{x+2k}{\sqrt{2}D_s t})$$
 (20)

przedstawiona jako krzywa "d" na rys. 4, która rzeczywiście charakteryzuje rozmieszczenie węgla po odwęgleniu - por. wyrażenie (6a); odjemnik "1" w wyrażeniu (19) wykazuje, że zjawiska dyfuzyjne zachodzą dla materiału, którego wyjściowe stężenie węgla wynosi c_i = 0%C, a więc dla czystego żelaza. Po tym wyjaśnieniu można dla wyrażenia (19) przyjąć jednak określenie "składowa odwęglania" przy procesach dyfuzyjnych zachodzących dla czystego żelaza.

Wypadkowa "c", określona - bądź jako różnica dwu krzywych, charakteryzujących rozmieszczenie po nawęgleniu lub jako suma składowej nawęglania idealnego i hamującego go odwęglania - wyrażona ostatecznie jednym wzorem (13a), podaje rozmieszczenie węgla po nawęgleniu.

Analizując dalej rys. 4 można stwierdzić, że w wyniku zwiększania wielkości przesunięcia początków krzywych składowych 2k, następuje coraz większe zbliżenie się wypadkowej E(x)(krzywa "c") do składowej idealnego nawęglania $E_1(x)$ (krzywa "a"). Opierając się na regule 36 można przyjąć, gdy:

$$2k = 3 x_p = 3\sqrt{2 D_s t}$$
 (21)

(gdzie: x_p - odpowiada - w jednostkach długości (stosowanych przy mierzeniu głębokości warstwy odwęglonej) parametrowi całki prawdopodobieństwa^{x)};)

wówczas wpływ procesu hamującego nawęglanie jest tak niewielki, że w ogóle składową odwęglania można pominąć.

W tym przypadku nastąpi także nawęglenie do stężenia zbliżonego, albo nawet osiągającego wartość c_i. Niekiedy obserwuje się to przy nawęglaniu w bardzo silnych nawęglaczach, np. w stopionych cyjankach [31].

Odwrotnie, gdy 2k->0, przeciwdziałanie procesowi nawęglania jest coraz większe, aż po osiągnięciu granicznej wartości 2k = 0 - ośrodek otaczający nie powoduje ani nawęglenia, ani odwęglenia. Dla 2k = 0, równanie rozmieszczenia węgla można więc przedstawić jako:

$$E(x) = 1 - 2\bar{\Phi}(\frac{x}{\sqrt{2 D_s t}}) + 2\phi(\frac{x}{\sqrt{2 D_s t}}) - 1 = 0$$
(22)

co na rys. 5 ilustrują krzywe "a", "b" oraz "c". Podobnie przedstawiać się będzie równowaga między nawęglaniem i odwęglaniem dla stali o stężeniu wyjściowym c_i (co odpowiada C = 1), jeżeli w równaniu (22) uwzględni się je, przez obustronne dodanie czynnika "1":

$$E(\mathbf{x}) = 1 - 2\bar{\Phi}(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2} D_{s} t}) + 2\phi(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2} D_{s} t}) = 1$$
(23)

co na rys. 5 podają krzywe "a", "d" oraz "f".

x) x obliczono z zależności (7), podstawiając p = 1:

$$p = 1 = \frac{x_p}{\sqrt{2 D_g t}}$$
(21A)

3.3. <u>Rozmieszczenie węgla po odwęgleniu stali w temperaturach</u> <u>stałych</u>

Dla wyznaczenia równania rozmieszczenia węgla w stali odwęglonej w stałej temperaturze – punktem wyjściowym będzie stan równowagi między stalą o stężeniu wyjściowym c_i (tj. C = 1), a ośrodkiem obojętnym, co wyraża równanie (23). Jeśli atmosfera zmieni charakter na odwęglający, to wówczas wielkość 2k staje się ujemna (2k < 0) i rozmieszczenie węgla w stali wyrazi równanie:

$$C(\mathbf{x}) = 1 - 2\bar{\varphi}(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2 \ D_{s}t}}) + 2\bar{\varphi}(\frac{\mathbf{x} - 2\mathbf{k}}{\sqrt{2 \ D_{s}t}}).$$
(24)

Ponieważ w omawianym przypadku zasadniczym zjawiskiem zachodzącym jest odwęglanie, więc początek krzywej składowej odwęglania powinien pokrywać się z początkiem układu; równanie (24) przyjmuje więc wtedy postać:

$$C(\mathbf{x}) = 2\Phi(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2} D_{s} t}) + 1 - 2\Phi(\frac{\mathbf{x} + 2\mathbf{k}}{\sqrt{2} D_{s} t}), \qquad (25)$$

co graficznie przedstawiono na rys. 6.

Przez analogię do omówionego poprzednio nawęglania, główną składową:

$$C_{2}(\mathbf{x}) = 2\Phi(\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2} D_{s} t})$$
(26)

będzie się określać nazwą: "składowa idealnego odwęglania", a krzywą charakteryzującą działanie procesu hamującego odwęglanie

$$E_1(x) = 1 - 2\tilde{\varphi}(\frac{x+2k}{\sqrt{2 D_t}})$$
 (27)

"składową nawęglania".

Stężenie węgla na powierzchni próbki odwęglonej w atmosferze, składającej się z CO_2 i CO, która działa odwęglająco (ale bez wytwarzania zgorzeliny tlenkowej), po pewnym czasie ustala się na koncentracji C_0 . Można ją wyznaczyć z równania (25), podstawiając wielkość x = 0

$$C_{o} = 1 - 2\bar{\Phi}(\frac{2k}{\sqrt{2 D_{s}t}}) = 1 - 2\bar{\Phi}(B)$$
 (28)

gdzie:

$$B = \frac{2k}{\sqrt{2 D_{g} t}}$$
(29)

jest wielkością charakteryzującą ośrodek odwęglający; analogicznie jak przy nawęglaniu B według równania (15a), albo V_k z (14) (za Slattenschekiem [28, 33]).

Ponieważ dla stałej temperatury odwęglania wielkość E_o jest stała, więc i B także jest stałe. Przesunięcie początków składowych "2k" - jak wynika z (29) - zależeć będzie od czasu odwęglania.

Składowe odwęglania: C(x) i $E_1(x)$, można wykreślić na podstawie wartości x_p , obliczonej z równania (21), cofając początek krzywej nawęglania o odcinek "2k", rys. 6.

Dla ułatwienia konstrukcji składowych można przedstawić je jako krzywe równoległe do siebie, przy czym składowa idealnego odwęglania określona jest równaniem (26), zaś druga - charakteryzująca proces hamujący odwęglanie -

$$C_1(x) = 1 - E_1(x) = 2\phi(p + B) = 2\phi(\frac{x + 2k}{\sqrt{2 D_g t}})$$
 (30)

Równanie (30) dopełnia do jedności wyrażenie (27) i w ten sposób należy wartości z niego obliczone nanieść na wykres; można także posłużyć się skalą E, przedstawioną na rys. 7. Dalsze uproszczenie w przedstawianiu składowych $C_1(x)$ i $C_2(x)$ uzyska się przez zastosowanie specjalnej siatki laplaso-regularnej [36], na której:

- A. na osi odciętych naniesiona jest równomierna skala x,
- B. na osi odciętych podane są skale -
- a. równomierna, przedstawiająca parametr p-(7),
- b. nierównomierna, gdzie dla poszczególnych wartości p podane są odpowiadające im - według zależności (31) wartości całki prawdopodobieństwa, czyli względne stężenia węgla -

$$y' = 2\Phi(p) = \frac{c}{c_1} = C$$
 (31)

c. ewentualnie można też nanieść skalę E, dopełniającą skalę C do jedności.

Tego rodzaju siatka laplaso-regularna, specjalnie dostosowana do przedstawiania krzywych rozmieszczenia pierwiastka dyfundującego po obróbce cieplno-chemicznej, przedstawiona jest na rys. 8 i następnych. Na tej siatce, dystrybuanty rozkładu normalnego $C_1(x)$ i $C_2(x)$ przedstawiają się jako proste równoległe określone:

a) dla dystrybuanty $C_2(x)$ - wyrażeniem $p'' = A'' \cdot x$ (32) b) dla dystrybuanty $C_1(x)$ - wyrażeniem $p' = A' \cdot x + B$ (33)

Z porównania wyrażeń (32) i (7) wynika, że

$$A'' = \frac{1}{\sqrt{2 D_s t}}$$

Ponieważ dla obydwu składowych czas dyfuzji jest taki sam (t'' = t' = t), podobnie jak i współczynniki dyfuzji ($D''_{s} = D'_{s} = D_{s}$), więc wartości współczynników proporcjonalności są też takie same, czyli

$$A'' = A = A \tag{35}$$

Stąd wynika, że

$$p'' = Ax$$
(32a)

oraz

$$p' = Ax + B$$
(33a)

Do wyznaczenia rozmieszczenia węgla C(x) w warstwie odwęglonej, na podstawie składowej $C_2(x)$ - określonej równaniem (32a) oraz składowej $C_1(x)$ (33a), należy posłużyć się zależnością, która wynika z (25), (26), (27) i (30

$$C(x) = C_2(x) + 1 - C_1(x) = C_2(x) + E_1(x)$$
 (36)

Rozmieszczenie węgla w strefie odwęglonej, określono wypadkową $C(x)^{x}$ (rys. 8)-krzywą, której asymptotę stanowi prosta (32a).

(34)

x) Dla wykreślenia na siatce laplaso-regularnej składowych odwęglania, wyrażonych równaniami (32a) i (33a), należy posługiwać się skalą równomierną na osi rzędnych (y = p), przy wyznaczaniu natomiast wypadkowej C(x) trzeba już zastosować skalę nierównomierną C ewentualnie w połączeniu z E. Sumować należy wartości odczytane na skali nierównomiernej.

Krzywa C_ przecina oś rzędnych w punkcie

 $y' = C_0$ (na skali nierównomiernej) (37a)

lub

$$y = B$$
 (na skali równomiernej) (37b)

Wielkość C_o odpowiada względnemu stężeniu węgla na powierzchni próbki, gdy atmosfera działająca na stal powoduje tylko odwęglanie, jako wynik działania mieszaniny CO₂ + CO, bez bezpośredniego wpływu tlenu z atmosfery. Stężenie właściwe węgla na powierzchni próbki określa wzór

$$C_{o} = 1 - 2\phi(B) = 1 - 2\phi(\frac{2k}{\sqrt{2 D_{s}t}})$$
 (38)

Wyznaczenie krzywej rozmieszczenia węgla C(x) na podstawie znanych składowych (idealnego odwęglania $C_2(x)$ i nawęglania $C_1(x)$) nie przedstawia już żadnej trudności i konstrukcję tę przedstawiono na rys. 8.

Jeśli możliwe jest wykreślenie wypadkowej na podstawie znanych składowych, powinno być także możliwe rozwiązanie zagadnienia odwrotnego - rozłożenie doświadczalnej krzywej C(x) na składowe - $C_1(x)$ i $C_2(x)$. Wyzyskuje się przy tym następujące właściwości składowych odwęglania:

- a) składowe $C_2(x)$ i $C_1(x)$ naniesione na siatkę laplasoregularną są prostymi,
- b) składowa C₂(x) stanowi asymptotę do krzywej rozmieszczenia węgla - C(x),
- c) obydwie składowe są do siebie równoległe a więc posiadają taki sam tangens kierunkowy, czyli spełniają warunek (35),

 d) składowe C₂(x) i C₁(x) są względem siebie przesunięte o odcinek 2k - na osi odciętych, albo o odcinek B (na skali równomiernej) na osi rzędnych.

Obliczone, A, spełniające warunek (35) pozwala na wyznaczenie B, jeśli znane jest - z doświadczenia - rozmieszczenie węgla.

Na podstawie znanych już z zależności (34) wielkości A, oblicza się wartość D_g - współczynnika dyfuzji węgla w stali dla składowych odwęglania; wyznaczone B zaś umożliwia, z równania (38), określenie stężenia właściwego C_o, które występowałoby na powierzchni próbki, gdyby stosowana atmosfera wywoływała tylko odwęglanie, bez jego przyspieszenia, w wyniku bezpośredniego wpływu tlenu z atmosfery.

3.4. <u>Rozmieszczenie węgla po odwęgleniu stali w temperaturach</u> zmieniających się stopniowo

Rozważania dotychczasowe zajmowały się odwęglaniem w temperaturach stałych. W przypadku tym rozmieszczenie węgla charakteryzuje równanie (25), które w formie najbardziej uproszczonej przedstawia się

$$C(x) = C_2(x) + E_1(x)$$
 (25a)

Rozkład stężeń rzeczywistych węgla (zamiast stosowanego dotychczas rozmieszczenia stężeń właściwych), podaje równanie

$$c(x) = c_1 C(x) = c_1 [C_2(x) + E_1(x)]$$
 (39)

Rozmieszczenie zawartości rzeczywistych węgla jest więc iloczynem stężenia początkowego (nominalnego) c_i i sumy składowych idealnego odwęglania i nawęglania. Jeżeli odwęglanie zostaje przeprowadzone w tym samym ośrodku, lecz stopniowo, tzn. próbkę wytrzymywano w kilku różnych, ale stałych temperaturach, to dla stopnia pierwszego - stężeniem wyjściowym jest koncentracja nominalna c_i, a dla stopnia drugiego wynik końcowy stopnia I

$$c^{I}(x) = c_{1} \{ C_{2}^{I}(x) + E_{1}^{I}(x) \}$$
 (40)

W takim razie, aby otrzymać rozmieszczenie rzeczywistych stężeń węgla po drugim stopniu należy do równania (39) wprowadzić dodatkowo wyrażenie (40)

$$c_{(x)}^{I,II} = c_{i} \left\{ C_{2}^{I}(x) + E_{1}^{I}(x) \right\} \left\{ C_{2}^{II}(x) + E_{1}^{II}(x) \right\}$$
 (41)

Po obustronnym podzieleniu (41) przez c_i i wstawieniu całek prawdopodobieństwa

$$C_{(\mathbf{x})}^{\mathbf{I},\mathbf{II}} = \left[2\phi(\mathbf{p}^{\mathbf{I}}) + \left\{ 1 - 2\phi(\mathbf{p}^{\mathbf{I}} + \mathbf{B}^{\mathbf{I}}) \right\} \right] \cdot \left[2\phi(\mathbf{p}) + \left\{ 1 - 2\phi(\mathbf{p}^{\mathbf{II}} + \mathbf{B}^{\mathbf{II}}) \right\} \right]$$
(42)

gdzie:

$$P^{I} = \frac{x}{\sqrt{2D_{I}t_{I}}}$$
parametry całki prawdopodobień- (43a)
stwa po stopniu I i II,

$$P^{II} = \frac{x}{\sqrt{2D_{II}t_{II}}}$$
tj. T_I, t_I oraz T_{II} i t_{II} (43b)

$$B^{I} = \frac{2k_{I}}{\sqrt{2D_{I}t_{I}}}$$
stałe intensywności oddziaływa- (44a)
nia odwęglającego ośrodka dla
temperatur odwęglania T_I i T_{II} (44b)

Każdy nowy stopień odwęglania uzupełnia iloczyn (42) nowym czynnikiem

$$C_{(x)}^{N} = C_{2}^{N}(x) + E_{1}^{N}(x)$$
 (45)

w wyniku czego równanie ogólne przybierze postać:

$$C_{(\mathbf{x})}^{\mathrm{I-N}} = \left[C_{2}^{\mathrm{I}}(\mathbf{x}) + E_{1}^{\mathrm{I}}(\mathbf{x}) \right] \cdot \left[C_{2}^{\mathrm{II}}(\mathbf{x}) + E_{1}^{\mathrm{II}}(\mathbf{x}) \right] \cdots$$

$$\cdots \left[C_{2}^{\mathrm{N}}(\mathbf{x}) + E_{1}^{\mathrm{N}}(\mathbf{x}) \right] \qquad (46)$$

4. DOŚWIADCZALNE OKREŚLENIE ROZMIESZCZENIA WĘGLA PO ODWEGLENIU

4.1. Zakres badań i stosowane materiały

Dla sprawdzenia rozważań z poprzednich rozdziałów przeprowadzono badania odwęglania stali w temperaturach stałych i zmieniających się stopniowo. Jako ośrodek utleniający przyjęto powietrze atmosferyczne. Odnośnie temperatur - ograniczono się do zakresu austenitu, ewentualnie mieszaniny austenitu z węglikami oraz austenitu z ferrytem, przy czym ostatnie struktury uzyskiwano już w czasie odwęglania.

Jako przykładowe materiały poddane odwęglaniu przyjęto stale nadeutektoidalne: chromową - na łożyska toczne ŁH15 oraz narzędziową węglową N11. Analizy chemiczne kontrolne, przeprowadzone przed obróbką cieplno-dyfuzyjną dla badanych próbek, odpowiadają składom chemicznym, poddawanym przez odpowiednie normy i przedstawione są w tablicy 1.

Tablica 1

Skład chemiczny stali ŁH15 i N11 według odpowiednich norm

Gatu-	2.23	Zawartości pierwiastków w %							
nek stali	Norma	с	Mn	Si	Cr	Ni max	Cu max	P max	S max
LH15	<u>PN-53</u> H-84041	0,95 1,10	0,20 0,40	0,15 0,35	1,30 1,65	0,30	0,25	0,035	0,030
N1 1	<u>PN-57</u> H-85020	1,05 1,14	0,15 0,35	0,15 0,35	max 0,20	0,25	0,25	0,027	0,020

Przy dobieraniu podanych gatunków stali kierowano się przede wszystkim znaczną zawartością węgla, umożliwiającą uzyskanie po odwęgleniu dużych spadków jego koncentracji. Drugim niemniej ważnym momentem było konkretne zapotrzebowanie ze strony praktyki przemysłowej na przebadanie odwęglania stali ŁH15; zaś stal N11 została pomyślana jako materiał porównawczy.

Próbki poddawane obróbce dyfuzyjnej miały kształt walców, o średnicach D = 65 do 40 mm i długościach L = 0k. 200 mm.

4.2. Odwęglanie próbek

Próbki stalowe odwęglono w elektrycznych piecach laboratoryjnych komorowych i sylitowych - bez uszczelniania komór i stosowania jakichkolwiek środków ochronnych. Jako temperatury przyjęto: 1100, 1020, 1000, 920, 900, 850, 800 i 780°C, stosując zasadniczo czasy wygrzewania według postępu geometrycznego: 3, 6, 12 i 24 h dla jednej grupy próbek, a dla drugiej - czasy nieco różniące się od podanych. Próbki odwęglane w stałych temperaturach oznaczono z uwzględnieniem warunków obróbki, wg następującego schematu:

- a) znak literowy określający gatunek stali Ł stal ŁH15, N - stal N11,
- b) znaki cyfrowe, podające na pierwszym miejscu temperaturę, na drugim - czas odwęglania określony w godzinach oraz na trzecim - kolejny numer próbki.

Przykład: Ł-1100/12-2, próbka stali ŁH15, odwęglona w temperaturze 1110[°]C przez 12 h, lp. 2. W temperaturach stałych odwęglono ogółem 40 próbek ze stali ŁH15 i 11 ze stali N11.

Odwęglanie próbek przy temperaturach zmieniających się, przeprowadzono dwustopniowo i trzystopniowo. Znak próbki składa się ze skróconego symbolu stali (Ł i N) oraz kolejnego numeru, według następującego zestawienia:

Ł-1	odwęglana	1100°C/3h +	900°C/6h	
Ł-3	es Thanse	1100°C/6h +	900°c/9h	
Ł-5	Ins allers a	1100°c/12h +	900°c/12h	
Ł-7	. mow Bowalaa	1100°c/12h +	1000°c/12h +	900°c/12h
Ł-8	ofer Tistes	900°C/12h +	1000°C/12h +	1100°C/12h
N-1	005 560	1100°C/12h +	900°C/6h	
N-11		1100°C/20h +	1000°C/12h +	900°C/12h

W temperaturach zmieniających się odwęglono ogółem 15 próbek, z czego analizy chemiczne cienkich warstw przeprowadzono dla 7 próbek, według podanych powyżej oznaczeń.

4.3. <u>Rozmieszczenie węgla w strefie odwęglonej (analizy che-</u> miczne cienkich warstw)

Wszystkie próbki po wygrzewaniu były pokryte warstwą zgorzeliny o grubości zależnej od czasu i temperatury obróbki. Zgorzelinę usunięto przez piaskowanie i powierzchnie próbek oczyszczono do połysku metalicznego. Dla niektórych próbek określono ubytek materiału na średnicy, który oznaczono jako 2 Z (mm).

Próbki pozbawione tlenków nie zawsze wykazywały przekrój dokładnie kołowy, co powodowało pewne trudności przy toczeniu wiór, do analizy chemicznej cienkich warstw, pobieranych współśrodkowo.

Z każdej próbki toczono wióry o grubościach 0,05 do 0,3 mm, przy czym im toczono głębiej (dalej od brzegu odwęglonego) tym warstwa zbierana była grubsza.

Analizie chemicznej na zawartość węgla poddawano 7 do 17 warstw, zależnie od głębokości odwęglenia dla badanej próbki.
Z uzyskanych wyników analiz chemicznych na zawartość węgla c_n dla poszczególnych warstw (n) wyznaczono stężenia względne (właściwe), dzieląc przez nominalne zawartości węgla c_i dla każdej próbki:

$$C_{n} = \frac{c_{n}}{c_{i}}$$
(47)

Stężenia względne naniesione na konwencjonalny układ współrzędnych x - C, albo na siatkę laplaso-regularną, dają "wykresy punktowe" stężeń względnych węgla w zależności od odległości od brzegu dla poszczególnych próbek. Po połączeniu uzyskanych punktów otrzymuje się krzywe łamane, które dokładniej charakteryzują rozmieszczenie węgla w stali, aniżeli wykresy punktowe.

Na rys. 9 przedstawiono jako przykład - rozmieszczenie węgla w warstwie odwęglonej próbki Ł-1100/12-2, podane w układzie konwencjonalnym, a na rys. 10 - na siatce laplaso-regularnej.

Krzywe żamane z obydwu rysunków mają charakter zbliżony do krzywych rozkładu normalnego (por. rys. 9 i 10), ale w pobliżu brzegów próbek obydwu przypadkach obserwuje się załamanie krzywych rozmieszczenia węgla. Na rys. 9 i 10 załamanie to zaczyna się na głębokości ok. $x_z = 1,7$ mm.Równocześnie dla tej próbki ubytek materiału na jedną stronę próbki wynosi Z = = 1,75 mm. Z porównania tych wielkości wynika, że

$$x_z \approx Z$$
 (48)

Przy analizie kształtów pozostałych krzywych łamanych na siatkach laplaso-regularnych stwierdzono aktualność zależności (48) dla całego szeregu próbek; przyjęto więc, że deformacja kształtu krzywej rozmieszczenia węgla (oznaczająca przyspieszenie odwęglania) ogranicza się na ogół do głębokości odpowiadającej w przybliżeniu ubytkowi stali na utlenienie na jedną stronę próbki.

4.3.2. Badanie metalograficzne mikroskopowe

Badania metalograficzne mikroskopowe przeprowadzono dla próbek przed odwęglaniem - aby określić strukturę wyjściową oraz po obróbce dyfuzyjnej - dla stwierdzenia zmian zachodzących w czasie wygrzewania w atmosferze powietrza.

Przed odwęgleniem - próbki obydwu stali wykazały strukturę zmiękczoną, przy czym dla stali ŁH15 stwierdzono całkowitą sferoidyzację węglików - rys. 27, a dla stali N11 - niezupełną, ponieważ widoczne są poperlityczne płytki cementytu oraz niecałkowicie rozbita siatka węglików wtórnych - rys. 32.

Po odwęgleniu - struktura w warstwach dyfuzyjnych próbek zmieniała się w zależności od stężenia węgla, które znów zależało od odległości od brzegu oraz temperatury i czasu wygrzewania w powietrzu.

Wysokie temperatury odwęglania spowodowały wytworzenie się na powierzchni próbek i w pobliżu ich brzegów - struktur z przewagą ferrytu - rys. 28a, 29a i 33, które w kierunku rdzenia próbek przechodzą w mieszaninę ferrytu i perlitu - rys. 28b, 29b i 33, następnie w warstwę perlityczną - rys. 28c i 29c oraz w nieodwęgloną strukturę rdzenia - perlityczną z siatką węglików - rys. 28d, 29d i 34.

Dla stali 1415 stwierdzono mniejszy rozrost ziarn perlitu aniżeli dla stali N11 i mniejszą skłonność do wytwarzania się struktury iglastej - w układzie widmannstettenowskim - rys. 28a, 29a i 33. Jak widać z ostatniej wymienionej fotografii, dla stali N11, wykształciła się bardzo typowa struktura widmannstettenowska. W niższych temperaturach odwęglania, tj. 850 do 780°C, a dla stali chromowej przy krótkich czasach odwęglania także 920 do 900°C, odwęglenie jest mniej intensywne i wytwarza się co najwyżej siatka lub pojedyncze ziarna ferrytu w osnowie perlitycznej, a często obserwuje się nawet tylko perlit. Dla niektórych próbek stwierdzono jednak na samej powierzchni zgrupowania ferrytu, nie tworzące warstwy ciągłej, a przechodzące ostro w głębszą strefę perlityczną - rys. 30 i 31a.

Rdzeń nieodwęglony - po obróbce dyfuzyjnej stali w niższych temperaturach - wykazuje strukturę perlityczną z drobnymi sferoidami węglików, które niekiedy układają się w łańcuszki rys. 31b.

Zmiany struktur w zakresie stężeń nadeutektoidalnych, niezależnie od temperatury wygrzewania próbki, były trudne do uchwycenia i z tego też powodu nie można na podstawie badania metalograficznego określić granicy między rdzeniem nieodwęglonym, a warstwą dyfuzyjną. Względnie łatwe jest natomiast ustalenie pasa perlitycznego i jego odległości od brzegu próbki, jakkolwiek i tutaj możliwe są pewne niedokładności i pomyłki; np. przy małym powiększeniu typowa struktura perlityczna, po zastosowaniu wielkiego, (500x i więcej) może wykazać obecność sferoidów węglików - rys. 28c i 29c - co wpływa na zmienienie kwalifikacji struktury i wynikającej z niej zawartości węgla.

Badania metalograficzne w pracy były przeprowadzone dla próbek chłodzonych od temperatury odwęglania z piecem, co zbliżyło uzyskane struktury do stanu równowagi. Chłodzenie z prędkościami większymi (dla stali stopowej wystarczy nawet studzenie na powietrzu) powoduje powstanie perlitu o zawartości węgla różnej od eutektoidalnej i może to doprowadzić do błędnych wniosków o rozmieszczeniu węgla, jeżeli opierać się tylko na badaniu metalograficznym.

5.1. Podział na składowe wykresów punktowych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu w temperaturach stałych

W rozdziale 3.3 stwierdzono, że podział krzywej rozmieszczenia węgla C(x) na składowe jest możliwy do wykonania, a w rozdziale 4.3 że do głębokości $\mathbf{x} \approx Z$ występuje przyspieszenie odwęglania. W takim przypadku dla $\mathbf{x} > Z$ - rozmieszczenie węgla, określone przy pomocy wykresu punktowego, przedstawione jako funkcja $f(\mathbf{x}) = [C(\mathbf{x})]_{\mathbf{x} > Z}$, powinna być zgodna z krzywą C_(x) określoną równaniem (25)

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \mathbf{C}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \mathbf{x} > \mathbf{Z} = 2\bar{\varphi}(\mathbf{p}) + \begin{bmatrix} 1 - 2\bar{\varphi}(\mathbf{p} + \mathbf{B}) \end{bmatrix}$$
(49)

Funkcja [C(x)] = Z powinna być określona możliwie największą ilością analiz chemicznych cienkich warstw i przyjęto, że nie może ich być mniej aniżeli n = 5, nie wliczając w to punktów dla których C = 1 (ponieważ jest to już nieodwęglony rdzeń).

Przy rozdzielaniu funkcji $[C(x)]_{x>Z} = f(x)$, określonych przynajmniej pięcioma punktami, posłużono się przedstawieniem tej zależności na siatce laplaso-regularnej, co umożliwia przyjęcie przez składowe $C_2(x)$ i $C_1(x)$ postaci liniowej. Posłużono się także równaniami (32), (33) i (36), a zamiast warunku równości wielkości A (równanie 35) przyjęto, że wartość bezwzględna różnicy:

$$|\mathbf{A}'' - \mathbf{A}'| \leqslant 0,004 \tag{50}$$

Obliczenia przeprowadzono metodą prób, przy zastosowaniu cyfrowej maszyny obliczeniowej ODRA 1013, dobierając wartości A" w ten sposób, aby po wyliczeniu A' został spełniony warunek (50). Wartości A dla poszczególnych próbek zostały obliczone jako średnie arytmetyczne A" i A', spełniających (50); zestawiono je w tablicy 2.

Tablica 2

Lp.	Oznaczenie próbki	A	Lp.	Oznac zenie próbki	A
1	Ł-1100/12-1	0,269	25	Ł-900/30-30	0,703
2	Ł-1100/12-2	0,263	26	Ł-900/30-27	0,795
3	Ł-1100/6-3	0,368	27	Ł-900/30-28	0,873
4	Ł-1100/3-4	0,527	28	Ł-900/24-29	0,853
5	Ł-1100/2-6	0,629	29	Ł-900/20-31	0,937
6	Ł-1020/24-8	0,455	30	L-900/16-32	1,045
7	Ł-1020/12-9	0,719	31	Ł-900/3-33	2,246
8	Ł-1020/12-10	0,734	32	Ł-800/24-34	2,462
9	Ł-1020/6-11	1,005	33	Ł-800/12-35	3,751
10	Ł-1020/6-12	0,939	34	Ł-800/6-36	4,410
11	Ł-1020/3-13	1,294	35	£-780/24-37	2,858
12	Ł-1000/16-14	0,570	36	Ł-780/12-38	4,231
13	Ł-1000/15-15	0,584	37	Ł-780/6-39	4,765
14	Ł-1000/16-16	0,602	38	N-1100/10-41	0,292
15	Ł-1000/6-17	1,020	39	N-1100/6-42	0,351
16	Ł-1000/6-18	1,011	40	N-1100/4-43	0,409
17	L-1000/5-19	1,103	41	N-1000/12-44	0,582
18	Ł-920/24-20	0,865	42	N-1000/12-45	0,637
19	Ł-920/12-21	1,257	43	N-1000/6-46	0,812
20	Ł-920/12-22	1,190	44	N-900/5-47	0,541
21	Ł-920/6-23	1,578	45	N-900/3-48	0,612
22	Ł-920/7-24	1,578	46	N-900/3-49	0,666
23	Ł-920/4-25	2,018	47	N-850/12-50	1,685
24	Ł-920/3-26	2,239	48	N-850/6-51	2,631

Średnie wartości A dla odwęglonych próbek stali ŁH15 i N11

Wymiarem tak obliczonego A jest

$$\left[A\right] = \frac{1}{mm} \tag{51}$$

Na podstawie obliczonych wielkości A, która spełnia warunek (50), wyznaczono wartości B' - do piątego miejsca dziesiętnego. Po ustaleniu A, przyjęto, że wartość B po skreśleniu dwu ostatnich miejsc będzie odpowiadać w przybliżeniu wielkości B. Opierając się na tak określonym B, dla poszczególnych temperatur odwęglania obliczono wartości średnie $B_{śr}^{T}$ i podano je w tablicy 3.

Tablica 3

Temperatura	Stal	ŁH15	Stal N11		
odwęglania ^O C	n*)	B ^T śr	n*)	B ^T śr	
1100	(4)	0,964	(3)	0,990	
1020	(6)	0,701	11-15-166	0201-2 1 71	
1000	(6)	0,868	(3)	0,427	
920	(7)	0,524	1 31-24	13 2-1,000	
900	(7)	0,533	(3)	0,588	
850	Hanger Bar	122 -1950,1	(2)	0,183	
800	(3)	0,348	- BI-à	(291-4 J. a)	
780	(3)	0,376	- et-ë	17 =-1000	

Średnie wartości B dla odwęglonych próbek stali ŁH15 i N11

*)n - ilość wyników, z których obliczono średnią wartość B^T śr Wartości B^T z tablicy 3 naniesiono na układy współrzędnych: temperatura odwęglania' T - wielkość B i po połączeniu otrzymanych punktów otrzymano "krzywe łamane".

Ponieważ dla bardzo bliskich temperatur odwęglania, wartości B_{śr} różnią się dosyć znacznie (por. tabl. 3), krzywą funkcji B = f(T) poprowadzono między wyznaczonymi punktami.

Dla uzyskanych krzywych założono jednak liniowość funkcji B = f(T) i przeprowadzono dla danych z tabl. 3 estymację parametrów regresji liniowej wartości B "metodą punktową" podaną przez Hellwiga [37]. Uzyskane linie regresji liniowej naniesiono na wykres stwierdzając znaczną zgodność prostych z wykreślonymi poprzednio krzywymi funkcji B = f(T). Dla stali LH15 stwierdza się znaczniejsze odstępstwa od przebiegu prostej regresji w zakresie temperatur od ok. 900 do 780°C) tj. w zakresie mieszaniny ferrytu i austenitu); dla stali N11 natomiast, nie przebadano tych temperatur. Można więc przyjąć, że od 900 do 1100°C dla obydwu badanych stali funkcja B = f(T)jest liniowa - rys. 11.

Opierając się na tych danych po zastosowaniu równania (35), można obliczyć dla temperatur w zakresie 780 do 1100⁰C właściwe stężenie węgla, które występowałoby na powierzchni próbki odwęglonej (C₀), jeśli nie zachodziłoby przyspieszenie odwęglania stali. Wartości te można odczytać z prawej skali wykresu na rys. 11 przedstawionego na skali laplaso-regularnej.

Na rys. 12 do 14 przedstawiono składowe idealnego odwęglania i nawęglania oraz pokazano konstrukcję wypadkowych C(x), podających rozmieszczenia węgla odwęglonej stali, jeśli nie zachodziłoby przyspieszenie odwęglania, naniesione na rysunkach punkty analiz chemicznych cienkich warstw były podstawą obliczeń składowych $C_1(x)$ i $C_2(x)$. Porównując krzywe C(x)z wykresami punktowymi analiz chemicznych cienkich warstw, stwierdza się zgodność wyników; różnice występują przede wszystkim w pobliżu brzegu próbek. Po naniesieniu doświadczalnie uzyskanych stężeń właściwych na powierzchni C_p na wykres i po porównaniu ich z obliczonymi C_o - stwierdzono, że dla stali ŁH15 różnica między nimi jest w przybliżeniu stała i wynosi

$$C_{o} - C_{p} \approx 0,2$$
 (52)

Dla stali N11, ze względu na zbyt małą ilość uzyskanych danych zależności takiej nie ustalano.

5.2. <u>Obliczenie współczynnika dyfuzji węgla w stali D</u>dla składowych odwęglania

Współczynnik proporcjonalności między odległością od brzegu x a wielkością parametru całki prawdopodobieństwa p (por. równanie (32a) i (33a) określony zależnością wynikającą z (34) i (35)

$$\overline{A} = \frac{1}{\sqrt{2 D_g t}}$$
(34a)

posiada wymiar

$$\left[\frac{1}{A}\right] = \frac{1}{cm}$$
(34b)

natomiast wielkość A z tablicy 2, jak podaje (51)

$$\left[A\right] = \frac{1}{mm} \tag{51}$$

Chcąc więc dane z tablicy wykorzystać do równania (14a), należy uwzględnić różnicę wymiarów, czyli

$$\overline{A} = 10 \ A = \frac{1}{\sqrt{2 \ D_s t}} \left[\frac{1}{cm}\right]$$
(34c)

skąd

$$D_{s} = \frac{1}{200 \text{ A}^{2} \text{t}} \left[\frac{\text{cm}^{2}}{\text{s}} \right]$$
(53)

Do obliczenia współczynnika dyfuzji D_s konieczna jest jeszcze znajomość czasu t, w jakim następowało odwęglanie próbek. Oznaczenia próbek (tabl. 2 i 3) podają czasy wygrzewania t_w , ale do obliczeń współczynnika D_s wartości te nie wystarczają, gdyż próbki po wygrzaniu były studzone z piecem do ok. 700°C, w czasie czego odbywało się dalsze odwęglanie. Wobec tego obliczono poprawki czasu t_r na chłodzenie metodą podaną przez Shewmona [38] i otrzymano, że dla stosowanego typu pieców (elektryczne - sylitowe) można przyjąć poprawkę jako wielkość niezależną od czasu i temperatury wygrzewania, wynoszącą

$$t_r = 22 \, [min] \approx 1300 \, [s]$$
 (54)

Stąd całkowity czas odwęglania

$$t = t_w + t_r = t_w + 1300 [s]$$
 (55)

Wartości współczynników dyfuzji D_s obliczono z równania (53), wykorzystując dane z tablicy 1 i obliczony czas t z równania (55) podano w tablicy 3.

Wyznaczone średnie wartości D_S dla poszczególnych temperatur, podane w tabl. 4 naniesiono na wykresy w układzie współ-

Tablica 4

Obliczone wartości współczynników dyfuzji D_s węgla oraz ich wielkości średnie dla różnych temperatur, określone dla składowych odwęglenia stali ŁH15 i N11

Lp.	Oznaczenie próbki	$D_s[cm^2/s] D_s \text{ sr}$		Oznaczenie $D_{s}[cm^{2}/s] D_{s} \text{ śr}$ próbki r 10 ⁷		Lp.	Oznaczenie próbki	D _s [cm ² /	s] D _s śr 107
1			10						
1	L-1100/12-1	15,5		25	Ł-900/30-30	0,925			
2	±-1100/12-2	16,3		26	Ł-900/30-27	0,720			
3	Ł-1100/6-3	16,1	15,54	27	Ł-900/30-28	0,755			
4	L-1100/3-4	14,9		28	Ł-900/24-29	0,782	0,783		
5	Ł-1100/2-6	steps!	a diasi	29	Ł-900/20-31	0,777			
6	Ł-1020/24-8	2,75		30	Ł-900/16-32	0,804			
7	Ł-1020/12-9	2,18		31	Ł-900/3-33	0,819	an conno		
8	L-1020/12-10	2,09	2,32	32	Ł-800/24-34	0,0946	00 0Es		
9	Ł-1020/6-11	1,98		33	Ł-800/12-35	0,0800	0,0955		
10	Ł-1020/6-12	2,48		34	Ł-800/6-36	0,1120			
11	Ł-1020/3-13	2,46	SEPPERS 3	35	Ł-780/24-37	0,0700	(34)		
12	Ł-1000/16-14	2,70		36	Ł-780/12-38	0,0627	0,0762		
13	Ł-1000/16-15	2,58		37	1-780/6-39	0,0960	Ronaegr		
14	Ł-1000/16-16	2,43	2,34	38	N-1100/10-41	15,7	375 676		
15	±-1000/6-17	2,10		39	N-1100/6-42	17,8	17,5		
16	Ł-1000/6-18	2,12		40	N-1100/4-43	19,0	14. A. L. 17		
17	3-1000/5-19	3,13	ET 39 1	41	N-1000/12-44	3,31	- And Tool of		
18	Ł-920/24-20	0,763	Sec. 1	42	N-1000/10-45	3,30	3,31		
19	Ł-920/12-21	0,710		43	N-1000/6-46	3,31	an hot		
20	Ł-920/12-22	0,793		44	N-900/5-47	0,882			
21	Ł-920/6-23	0,877	0,810	45	N-900/3-48	1,110	0,973		
22	1-920/6-24	0,880		46	N-900/3-49	0,923			
23	1-920/4-25	0,813		47	N-850/12-50	0,393	and the second		
24	1-920/3-26	0,826		48	N-850/6-51	0,315	0,354		

44

rzędnych: $x = \frac{1}{T} [1/{^{0}K}]$; $y = \log D_{s}$, określając metodą najmniejszych kwadratów funkcyjną zależność współczynnika dyfuzji D_{s} od temperatury (rys. 15 i 16). Jak wynika z tych rysunków, zależność $D_{s} = F(T)$ przedstawiona na podanych układach współrzędnych, wykazuje dla stali ŁH15 załamanie przy temperaturze ok. 1000[°]C, natomiast dla stali N11 ma charakter prostoliniowy.

5.3. <u>Obliczenia sprawdzające rozmieszczenie węgla po odwęgle-</u> niu w temperaturach stałych

Celem sprawdzenia podanej metody rozkładania krzywej zmian stężeń węgla i obliczonych wartości współczynników dyfuzji D_s węgla w stali, wyznaczono przebiegi krzywych C(x) w odwęglonych próbkach stali ŁH15 oznaczonych Ł-1100/4-5 i Ł-1020/ 24-7 i Ł-920/24-40. Dla wymienionych próbek wykonano wprawdzie analizy chemiczne cienkich warstw, ale nie wykorzystano ich przy obliczeniach wielkości parametrów A i B składowych, ponieważ dla dwu pierwszych - nie osiągnęło się przy obliczeniach na maszynie matematycznej, warunku równości wielkości A, a dla próbki ostatniej do analizy pobrano za małą ilość warstw. Dodatkowo wyznaczono przebieg krzywej C(x) dla próbki Ł-1050/9-53 odwęglonej specjalnie dla sprawdzenia obliczeń.

Tok czynności przy konstruowaniu krzywych C(x) przedstawia się następująco:

 Dla temperatur odwęglania - podanych w oznaczeniach próbek wyznaczono wartość współczynnika dyfuzji węgla w stali
 D_s (na podstawie wykresu na rys. 15) oraz wielkość B(rys.
 11), a także całkowity czas odwęglania t, wyrażony w sekundach. Dane te zestawiono w tablicy 5.

45

Tablica 5

Oznaczenie próbki	Całkowity czas odwęglania t[s]	D _s . 10 ⁷ [cm ² /s]	В	
Ł-1100/4-5	15 700	15,00	0,960	
Ł-1020/24-7	87 700	2,95	0,815	
Ł-920/24-40	87 700	0,725	0,560	
Ł-1050/9-53	33 700	5,00	0,850	

Dane obliczeń krzywych zmian stężeń węgla

Na podstawie danych powyższych obliczono wartości A i
 stosując równania wynikające z (34c) i (29):

$$A = \frac{1}{\sqrt{200 t D_s}}$$
(56)

$$2k = B \sqrt{200 t D_s}$$
 (57)

Obliczona wielkość A posłuży do wykreślenia – na siatce całki prawdopodobieństwa (laplaso-regularnej) – składowej $C_2(x)$ jako prostej przechodzącej przez początek układu i punkt o współrzędnych: x_1 i p = 1 (czyli C = 0,683). Współrzędną x_1 określa odwrotność wartości A

$$x_1 = \frac{1}{A} = \sqrt{200 \ t \ D_g}$$
 (58)

W tablicy 6 podano wyniki obliczeń dla omawianych próbek, uzupełnione wartościami 2Z - na podstawie danych doświadczalnych, celem bezpośredniego porównania z obliczonymi wielkościami 2k. Wartości 2k i 2Z dla podanych próbek są do siebie zbliżone.

Tablica 6

Oznaczenie próbki	$x_1 = \frac{1}{A}$ [mm]	A [1/mm]	2k [mm]	2Z [mm]
Ł-1100/4-5	2,170	0,4610	2,36	1,9
Ł-1020/24-7	2,275	0,4396	2,00	1,7
Ł-920/24-4	1,128	0,8865	0,644	0,6
L-1050/9-53	1,836	0,5446	1,561	1,3

Dane do konstrukcji krzywych rozkładu węgla w warstwach odwęglonych próbek stali ŁH15

3. Na podstawie obliczonej wartości x₁ i wyznaczonych (pkt 1) B, wykreślono krzywe rozmieszczenia węgla w warstwach odwęglonych (rys. 17 do 20).

4. Na wykresach rozkładu węgla naniesiono wyniki analiz chemicznych omawianych próbek, jako wykresy punktowe.

Jak wynika z tych wykresów, dla omawianych próbek występuje bardzo wielka zgodność między obliczoną i skonstruowaną krzywą C(x), a wynikami analiz chemicznych cienkich warstw. Oczywiście dla każdej próbki na początku wykresu istnieją rozbieżności, które obserwowano dla wszystkich próbek przebadanych, a spowodowane bezpośrednim wpływem tlenu z atmosfery.

Przeanalizowanie wykresów dla próbek Ł-1100/4-5 i Ł-1020/ 24-7 pozwoliło na stwierdzenie przyczyny nieudania się przeliczeń dla nich na maszynie matematycznej.

Dla próbki \pm -1100/4-5 punkt o współrzędnych: x = 2,4 mm i C(x) = 0,7368, leży prawie na składowej idealnego odwęglania i ogranicza tak bardzo wielkość tangensa kąta nachylenia, że punkt ostatni x = 4,0 mm, C(x) = 0,9474, jest znacznie odsunięty od składowej C₂(x). Przesunięcie tych punktów o odległości niewielkie: 0,1 i 0,2 mm w kierunku krzywej C(x) daje całkowitą ich zgodność z krzywą obliczoną. Wynika z tego, że najprawdopodobniej popełniono błąd przy określeniu odległości warstw stali, poddanych analizie chemicznej. Podobnie przedstawia się to i w próbce Ł-1020/24-7, jakkolwiek możliwy tam błąd (o ok. 0,1% C) przy określaniu zawartości węgla.

5.4. <u>Obliczenia sprawdzające rozmieszczenie węgla po odwęgle-</u> niu w temperaturach zmieniających się stopniowo

Dla uzyskania krzywych rozmieszczenia węgla w próbkach odwęglonych w temperaturach zmieniających się stopniowo, przeprowadzono wygrzewanie próbek ze stali chromowej na łożyska toczne łH15 w piecu sylitowym w atmosferze powietrza przy następujących temperaturach i czasach:

- a) próbka ±5, odwęglona dwustopniowo 1100°C/12h + + 900°C/12h,
- b) próbka E7, odwęglona trójstopniowo $1100^{\circ}C/12h + 1000^{\circ}C/12h$, + $900^{\circ}C/12h$.

Próbki, podobnie jak przy odwęglaniu w stałej temperaturze były ładowane do pieca nagrzanego, ale chłodzone z nim do temperatur niższych - dla stopnia następnego. Poprawka czasu na chłodzenie t_r - obliczona dla próbek poprzednich, wynosiła: $t_r \approx 22 [min]$.

Przy chłodzeniu o 100 lub 200[°] będzie jeszcze mniejsza, a w porównaniu z czasem wygrzewania $t_w = 12[h]$, jest w ogóle mało znaczna. Z tego też powodu przy obliczeniach dla próbek odwęglonych w temperaturach zmieniających się stopniowo, pominięto poprawkę na chłodzenie, przyjmując, że czas dyfuzji dla każdego stopnia

 $t = t_w = 12 [h] = 43 200 [s]$ (59)

W tablicy 7 podano wartości D_s i B konieczne do obliczenia i skonstruowania krzywych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu przy poszczególnych stopniach. Wielkości D_s i B wyznaczono z wykresów na rys. 15 i rys. 11 dla odpowiednich temperatur odwęglania.

Tablica 7

Temperatura odwęglania T[^o C]	Współczynnik dyfuzji ^D s [cm ² /s]	Stała oddziaływania ośrodka odwęglającego B		
1100	4,6 . 10 ⁻⁷	0,980		
1000	1,82 . 10 ⁻⁷	0,766		
900	0,59 . 10 ⁻⁷	0,534		

Stałe do obliczeń odwęglania stopniowego

Na podstawie danych z tablicy 7 obliczono przebieg składowych: $C_2^{I}(x)$ i $C_1^{I}(x)$ oraz $C_2^{II}(x)$ i $C_1^{II}(x)$ i skonstruowano krzywe rozmieszczenia węgla dla poszczególnych stopni: $C_{(x)}^{I}$ i $C_{(x)}^{II}$, co przedstawiono na rys. 21. Dla obliczenia krzywej rozmieszczenia węgla po odwęgleniu stopniowym, w oparciu o równanie (46), wyznaczono z wykresu wartości $C_{(x)}^{I}$ i $C_{(x)}^{II}$ dla poszczególnych punktów x, dla każdej krzywej jednakowo oddalonych od brzegu, co podano w tablicy 7, na której przedstawiono także iloczyny $C_{(x)}^{I,II} = C_{(x)}^{I} \cdot C_{(x)}^{II}$, podające stężenie węgla po odwęgleniu stopniowym.

Wartości iloczynu z tablicy 8 naniesiono na siatkę laplasoregularną na rys. 21 oraz w układzie konwencjonalnym (x, C), rys. 22. Ponadto na rysunkach tych przedstawiono wykresy punktowe analiz chemicznych cienkich warstw, które wykonano z próbki 45.

Tablica 8

Stężenie względne dla poszczególnych stopni C_x^I i C_x^{II} oraz iloczyn wypadkowy C^I,II dla odwęglania dwustopniowego: 1100°C/12h i 900°C/12h

Lp.	Odległość od brzegu x mm	C ^I (x) 1100 [°] C/12h	c ^{II} (x) 900 [°] c/12h	$C_{(x)}^{I} \cdot C_{(x)}^{II}$
1	0,0	0,33	0,60	0,198
2	0,2	0,35	0,63	0,221
3	0,4	0,37	0,68	0,251
4	0,6	0,39	0,75	0,293
5	0,8	0,42	0,82	0,344
6	1,0	0,44	0,87	0,383
7	1,2	0,46	0,91	0,419
8	1,4	0,48	0,945	0,454
9	1,6	0,505	0,965	0,487
10	1,8	0,53	0,98	0,519
11	2,0	0,55	0,987	0,543
12	2,5	0,61	ok. 1	0,61
13	3,0	0,67	1,00	0,67
14	3,5	0,73		0,73
15	4,0	0,77	-	0,77
16	4,5	0,82	-	0,82
17	5,0	0,86	-	0,86
18	5,5	0,886	1- 11.I.	0,886
19	6,0	0,92	(a.(a)) <u>(a</u> (a))	0,92
20	7,0	0,957		0,957
21	8,0	0,98	-	0,98
22 2	9,0	0,991		0,991

50

Na rys. 23 porównano teoretyczną krzywą rozmieszczenia węgla - obliczoną dla stali N11 odwęglonej dwustopniowo: 1100[°]C/5h + 900[°]C/6h, z wynikiem analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki N-1. Porównując przebieg obliczonej krzywej C^I,II z wykresem punktowym analiz chemicznych cienkich warstw, można stwierdzić wielką ich zgodność tak dla próbki Ł-5 - rys. 21 i 22 jak i N-1 - rys. 23.

Podobne obliczenia przeprowadzono dla próbki ±7 - ze stali chromowej, odwęglonej trójstopniowo: $1100^{\circ}C/12h + 1100^{\circ}C/12h +$ + 900[°]C/12h oraz dla próbki N7 - ze stali węglowej również odwęglonej trójstopniowo: $1100^{\circ}C/20h + 1000^{\circ}C/12h$ i 900[°]C/12h. Na rys. 24 i 25 przedstawiono przebiegi wypadkowych C^I,II,III oraz wykresy punktowe, analiz chemicznych cienkich warstw dla próbek ±7 i N7.

Z rysunków 21 do 25 wynika wielka zgodność między obliczonymi krzywymi rozmieszczenia węgla a analizami chemicznymi cienkich warstw, dla brzegów próbek stwierdza się jednak regularne odstępstwa, ponieważ stężenie obliczone jest zawsze większe od wyznaczonego doświadczalnie; spowodowane to zostało dodatkowym bezpośrednim oddziaływaniem odwęglającym tlenu z atmosfery, które zostało przy obliczeniach pominięte.

6. DYSKUSJA WYNIKÓW

Przeprowadzone badania na próbkach stali N11 i H15 odwęglonych w zakresie austenitu w powietrzu - wykazały, że krzywą rozmieszczenia węgla w strefie dyfuzyjnej można rozłożyć na składowe, będące wynikiem procesów elementarnych:

- a) idealnego odwęglania,
- b) nawęglania, przeciwdziałającego odwęglaniu,
- c) odwęglenia przyspieszonego.

Dwa pierwsze procesy (a, b) zostały uwzględnione w wyprowadzonym równaniu (25) - na określenie rozmieszczenia węgla w strefie dyfuzyjnej (odwęglonej), zaś istnienie trzeciego procesu składowego (c) stwierdzono dopiero na podstawie danych doświadczalnych. Równanie (25) lub w innym zapisie (25a) powinno być więc uzupełnione trzecią składową - wynikiem procesu c i posiadać postać:

 $[C(x)] rzecz = E_1(x) + C_2(x) + G_3(x)$ (60)

Równanie to przedstawiono schematycznie na rys. 26.

Dla ustalenia charakteru krzywej składowej $G_3(x)$ i wyznaczenia stałych, umożliwiających jej skonstruowanie, należy przeprowadzić analizę matematyczną (podobną, jaką zastosowano do określenia składowych $E_1(x)$ i $C_2(x)$) - dla tych części krzywych doświadczalnych w pobliżu brzegów próbek, gdzie występuje wyraźne oddziaływanie przyspieszonego odwęglania. Nie przeprowadzono tego, ponieważ nie znano czasu t_3 - w przeciągu którego zachodził proces c, zadowalając się stwierdzeniem możliwości istnienia składowej $G_3(x)$ i określeniem przybliżonej głębokości x_z , jej oddziaływania na rozmieszczenie węgla. Głębokość ta odpowiada ubytkowi Z na promieniu próbki na utlenienie stali, czyli

$$x_{r} \approx Z$$
 (48)

Przez analogię do rozpatrywanych składowych $E_1(x)$ i $C_2(x)$, krzywa $G_3(x)$ może mieć także charakter dystrybuanty rozkładu normalnego i być może – jest wypadkową składowych elementarnych. W pracy niniejszej nie rozwiązywano zagadnienia składowej $G_3(x)$ traktując je jako uboczne, a skoncentrowano się na opracowaniu składowych $E_1(x)$ i $C_2(x)$.

Rozważania i obliczenia odnoszące się do składowych $E_1(x)$ i $C_2(x)$ opierają się na formalnym rozłożeniu doświadczalnych krzywych rozmieszczenia węgla odwęglonych próbek stali N11 i ŁH15 – na składowe, które przedstawiają wyniki poszczególnych procesów elementarnych, podanych na początku rozdziału jako punkty a, b oraz c. Ten "formalny" schemat procesów odwęglania należy powiązać ze zjawiskami utleniania stali, przedstawionymi przez Mroweca i Werbera [3, 8] w trzech punktach, omówionych w rozdziałe 2.2.

Stwierdzono tam, że w I okresie utleniania następuje wytwarzanie szczelnej warstwy tlenków żelaza, w wyniku czego zachodzi dordzeniowa dyfuzja węgla, co można nazwać "nawęglaniem wstępnym". Nawęglanie to nie ma odpowiednika w "formalnym" schemacie. Chcąc je uwzględnić, należy przedstawić jako składową nawęglania E.

W okresie II, w wyniku wytworzenia się w zamkniętych porach i pęknięciach zgorzeliny mikroatmosfery - określonej w pracy jako "atmosfera wewnętrzna", która składa się z mieszaniny tlenków węgla - zjawisko odwęglania jest wynikiem "działania transportowego" reakcji Boudouarda (3):

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$
 (3)

Opierając się na rozważaniach Slattenscheka dla nawęglania stali, streszczonych przez Seitha [28, 33], a przystosowanych do odwęglania w mieszaninie CO₂ + CO, procesy zachodzące w atmosferze wewnętrznej przedstawiają się jak następuje: odwęglenie powierzchni, tj. wypalanie węgla, jest skutkiem działania na stal dwutlenku i przebiegania reakcji (3) od strony lewej do prawej:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$
 (3a)

Wynikiem jest wzbogacanie w tlenek węgla warstwy atmosfery, przylegającej bezpośrednio do powierzchni metalu; toteż umożliwia przebieganie równania (3) od strony prawej do lewej, a więc zachodzenie nawęglania;

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$
 (3b)

Warstwy atmosfery wewnętrznej, bardziej odległe od powierzchni metalu (na której zachodzą reakcje), są bogatsze w dwutlenek węgla i ten - na drodze dyfuzji (w stanie gazowym) - uzupełnia skład mieszaniny w pobliżu powierzchni stali. Zapewnia to więc intensywniejszy przebieg reakcji odwęglania (3a) niż nawęglania (3b), co decyduje o ogólnym kierunku zachodzącego zjawiska. Tlenek węgla, dyfundujący do powierzchni zgorzeliny, odbiera od niej tlen, przechodzi w dwutlenek węgla i uzupełnia w ten sposób jego zawartość w mieszaninie gazów. Wynikiem równowagi między reakcją (3a) i (3b) jest stężenie C_o na powierzchni odwęglanego metalu, określone przez wyrażenie (28). Efekt zachodzącego równocześnie w okresie II odwęglania i nawęglania należy więc przedstawić jako składowe C^{II}_(x) i E^{II}_(x).

Po samorzutnym otwarciu w zgorzelinie por i pęknięć, dotychczas zamkniętych, rozpoczyna się okres III utleniania, w którym tlen atmosfery ma już swobodny dostęp do powierzchni stali. Poprzednie stężenie równowagi C_o - na skutek zmiany składu chemicznego atmosfery działającej, w wyniku wejścia do niej tlenu – ulega zaburzeniu i ustali się nowe stężenie równowagi $C_p^{(X)}$, przy czym

$$c_p < c_o$$
 (62)

Powoduje to przyspieszenie odwęglenia w warstwie powierzchniowej rdzenia, na skutek czego krzywa rozmieszczenia węgla ulegnie załamaniu. Składową charakteryzującą wynik przyspieszenia odwęglania w okresie III jest $G_{(x)}^{III}$, odpowiadającą $G_3(x)$:

$$G_{(\mathbf{x})}^{\text{III}} = G_3(\mathbf{x}) \tag{63}$$

Opierając się na podanym rozważaniu i analizie reakcji węgla z atmosferami czynnymi, w połączeniu ze schematem utleniania, przedstawionym przez Mroweca i Werbera, krzywą rozmieszczenia węgla po odwęgleniu można przedstawić jako sumę:

$$[C(x)] \operatorname{rzecz} = E_{(x)}^{I} + C_{(x)}^{II} + E_{(x)}^{II} + G_{(x)}^{III}$$
(64)

Krzywa, określona równaniem (64) powinna być więc taka sama, jak według (60); czyli można je porównać:

$$E_{(x)}^{I} + C_{(x)}^{II} + E_{(x)}^{II} + G_{(x)}^{III} = E_{1}(x) + C_{2}(x) + G_{3}(x)$$
(65)

^x/Za potwierdzenie skokowej - z C₀ na C_p - zmiany stężenia równowagi w III okresie utleniania można uważać charakterystyczne skupienie ferrytu na powierzchni próbki Ł-800/6-36, rys. 34 i 35a, powstałe najprawdopodobniej w wyniku intensywnego, ale miejscowego odwęglenia w pobliżu pory lub pęknięcia w zgorzelinie, przez które do rdzenia metalicznego przedostaje się tlen z atmosfery.

Wykorzystując stwierdzoną identyczność (63), otrzyma się wyrażenie:

$$\begin{bmatrix} E_{(x)}^{I} + E_{(x)}^{II} \end{bmatrix} + C_{(x)}^{II} = E_{1}(x) + C_{2}(x)$$
 (66)

Z ostatniego równania wynika, że składowa idealnego odwęglania C₂(x) odpowiada składowej odwęglania powstałej w okresie II

$$C_2(x) = C_{(x)}^{II}$$
(67)

zaś składowa nawęglania, która hamuje odwęglanie - sumie:

$$E_{1}(x) = E_{(x)}^{I} + E_{(x)}^{II}$$
 (68)

Według danych Bohnenkampa i Engella [15], czas t_I - nawęglania wstępnego - wynosi kilka do kilkudziesięciu minut, zależnie od temperatury wygrzewania (dla temperatur wysokich, czas t_I bardzo krótki). Przy dostatecznie długim czasie całego procesu obróbki dyfuzyjnej t, a więc gdy:

$$t \gg t_{I}$$
 (69)

składową E^I(x) można pominąć i wówczas:

$$E_1(x) = E_x^{II}$$

Należy przeanalizować jeszcze czas zachodzenia poszczególnych procesów składowych i czas przyjęty do obliczeń. Nawęglanie wstępne zachodzi w krótkim czasie t_I i, jeśli spełniona jest nierówność (69), może być pominięte. Odwęglanie idealne i nawęglanie - przeciwdziałające odwęglaniu, są zjawiskami okresu II. Jednak powstała w okresie II krzywa rozmieszczenia węgla C_x , pod wpływem przedłużenia wygrzewania na okres III – w wyniku dyfuzji węgla od rdzenia – będzie się stawać coraz mniej stroma, ponieważ zwiększa się wielkość x_p , która odpowiada parametrowi p (por. równanie (21A)), na skutek czego rośnie głębokość odwęglenia. Do obliczenia wartości x_p należy więc przyjmować czas okresu II i III, czyli $t_{II} + t_{III}$. Czas t_I (nawęglania wstępnego), po rozpoczęciu odwęglania przyspieszonego (okresu III), jest niewielki, a więc:

$$t_{II} + t_{III} \approx t \tag{71}$$

i przyjęcie do obliczeń całkowitego czasu obróbki dyfuzyjnej "t" jest właściwe.

Przeanalizowane w ten sposób równanie (60), opierające się na (25) – wyprowadzonym na podstawie rozważań za Slattenschekiem – wykazało zgodność z (63) – z interpretacji mechanizmu utleniania stali. W ten sposób równanie (25) uzyskuje oparcie na mechanizmie utleniania stali, podawanym w literaturze.

Mechanizm odwęglania, przedstawiony na początku rozdziaku wymaga jednak pewnej korekcji; na początku - należy wprowadzić nawęglenie wstępne, zachodzące w okresie I.

Na tablicy 9 zestawiono zjawiska zachodzące przy utlenianiu stali z poszczególnymi okresami utleniania – wg Mroweca i Werbera.

Do wyznaczenia teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla, a więc C(x) według równania (25) - po odwęgleniu w stałej temperaturze - konieczna jest znajomość "stałej ośrodka czynnego odwęglającego", czyli wielkości B oraz "stałej materiałowej", czyli wielkości D.

W dostępnej literaturze nie znaleziono odpowiedniego C_o czy B, gdyż wykresy - przedstawiające osiągnięte zmiany stężeń węgla po nawęglaniu, podawane przez Houdremonta [21] oraz

Tablica 9

Związek procesów przy odwęglaniu stali z okresami utleniania

Okresy utleniania stali	Procesy dyfuzyjne węgla
Okres I (szczelna warstwa zgorzeliny)	Nawęglanie wstępne
Okres II (zamknięte pory i pęknięcia w warstwie zgorzeliny)	Odwęglanie idealne ^{x)} . Nawę- glanie (przeciwdziałające odwęglaniu)
Okres III (otwarte pory i pęknięcia w warstwie zgorzeliny)	Odwęglanie przyspieszone ^{xx)}

x) Obydwa procesy zachodzą równolegle - ale z przewagą odwęglania.

xx) Krzywą przyspieszonego odwęglania można prawdopodobnie rozłożyć na składowe.

podręczniki [39, 40, 41], nie mogą być wykorzystane. Z tego też powodu było konieczne wyznaczenie eksperymentalne B.

Po rozłożeniu na składowe 50 krzywych doświadczalnych rozmieszczenia węgla w stalach - N11 i ŁH15, które wybrano przykładowo - odwęglonych w atmosferze powietrza w stałych temperaturach, określono wartości B, przy różnych temperaturach odwęglania. Analiza statystyczna uzyskanych B - dla stali ŁH15 - wykazała, że w zakresie od 1100°C do 850°C, można przyjąć liniową zależność B od temperatury. Zmiana zależności liniowej na nieliniową w przebadanym zakresie 850°C do 780°C jest spowodowana zachodzeniem przemiany alotropowej austenitu w ferryt. W takim przypadku należy zakwestionować liniowość zależności B = f(T) poniżej A, a więc od ok. 900°C do 850°C, gdyż przy bardzo silnym odwęgleniu powstaje i tam również ferryt. Ostatecznie można przyjąć następujący charakter funkcji B = f(T):

a) od 1100°C do 900°C - zależność liniowa,

b) od 900°C do 850°C - zależność zbliżona do liniowej.

c) od 850°C do 780°C - zależność nieliniowa,

co dla obydwu przyjętych stali przedstawiono na rys. 12 1 13, z tym, że dla stali N11 nie przebadano zakresu c.

Wielkość D_s - współczynnika dyfuzji dla składowych - została założona jako niezależna od stężenia węgla i to w zasadniczy sposób ułatwiło przeprowadzenie obliczeń rozmieszczenia węgla, na podstawie równań wyprowadzonych z II prawa Ficka. Przy stosowaniu bowiem dla D wartości konwencjonalnych tj. zależnych od koncentracji węgla, możliwe jest wykreślanie krzywych zmian stężeń węgla tylko dla ściśle określonych różnic procentowych węgla, dla których to jest podane D.

Wykresy, podające zależność wyznaczonych D_s od temperatury na siatce logarytmicznej, wykazują dla stali N11 zależność liniową - rys. 16, a dla stali 1H15 - charakterystyczne załamanie przy temperaturze ok. 1000[°]C - rys. 15.

Po porównaniu wyznaczonych D_s z wartościami konwencjonalnymi D, podawanymi przez literaturę [5, 6, 22, 24, 28, 29] tabl. 10 - można stwierdzić wielką zbieżność między nimi. Świadczy to więc o poprawności wyznaczonych wartości D_s.

W oparciu o przeprowadzoną – w rozdziale 3.3 – analizę kształtu krzywych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu, przedstawionych na siatce laplaso-regularnej – specjalnie skonstruowanej do rozważania krzywych dyfuzyjnych, opracowano metodę wyznaczania teoretycznych krzywych C(x) rozmięszczenia węgla, sprowadzającą się do wykreślenia dwu prostych równoleg-

59

Tablica 10

Porównanie obliczonych wartości D dla temperatury 1000 i 1020⁰C w stalach ŁH15 i N11 z odpowiednimi wielkościami D podawanymi przez literaturę

Materiał pod łoż a	Stężenie węgla	Współczynnik D 1000 ⁰ C	przy temperaturze 1020 [°] C	- Źródło	Uwagi
Stal węg low a	0,2 % C 0,4 % C 0,7 % C	2,45 3,36 4,11	t eno (one (on	[24,25]	terres benefic beters beters
Stal N11	a all all all all all all all all all a	$D_{s} = 3,21 \cdot 10^{-7}$	Kotta 17 o k 17 o k 17 o k 17 o k 17 o k	ano te	wynik badań włas- nych
Żeliwo białe	Almania Almani	2,75 do 3,25 . 10 ⁻⁷	rupeopera parate parate parate parate	[12]	badania odwęgla- nia żeliwa białe- go w zakresie au- stenitu
Stal chromowa o zawartości 1% Cr	0,2 % C 0,4 % C 0,7 % C	1,30 1,90 2,26	JT D	[24]	
Stal LH15	od 0,0 do 0,68% C		$D 0,0 = 2,10.10^{-7}$	[5,6]	fores fores
	od 0,68 do 0,95% C		$D 0,68 = 3,09.10^{-7}$	[5,6]	al a
			$D_{s} = 2,32 \ 10^{-7}$	Aquar Aquar	wynik badań włas- nych
Stal węglowa	81823		3,20 10 ⁻⁷	[28]	8 8 4 3 3

łych, które przedstawiają składowe $C_2(x)$ i $C_1(x)$. Tangens kierunkowy A składowych wyznacza się z równania (34) zaś wielkość stałej B z wykresu - wyznaczonego doświadczalnie. Dla sprawdzenia podanej metody, obliczono teoretyczne krzywe rozmieszczenia węgla C(x) i porównano z krzywymi doświadczylnymi, określonymi na podstawie analiz chemicznych cienkich warstw. Uzyskano zgodność wyników, z wyjątkiem warstw przy brzegach próbek, ponieważ nie uwzględniano tam składowej odwęglania przyspieszonego $G_2(x)$.

Przeprowadzono również sprawdzenie doświadczalne obliczonych z równania (46) krzywych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu w temperaturach zmieniających się stopniowo, uzyskując zgodność ogólną, a pewne różnice w pobliżu brzegu. Świadczy to o poprawności wyprowadzonego wzoru; dokładniejsze zbliżenie krzywych teoretycznych i eksperymentalnych można osiągnąć po uwzględnieniu składowych $G_2(x)$.

Równania - (25) i (46) mogą znaleźć praktyczne zastosowanie do obliczenia rozmieszczenia węgla po wyżarzaniu ujednoradniającym,- normalizującym i po wygrzewaniu do przeróbki plastycznej. Wyznaczone wielkości D_s i B - dla stali N11 i ŁH15 umożliwiają przeprowadzanie dla tych gatunków stali obliczeń inżynierskich. Wykonywanie takich obliczeń dla innych stali wymaga wyznaczenia D_s i E, chociaż można by też stosować wartości D z literatury.

W niektórych przypadkach nie jest konieczne tak dokładne wyznaczanie krzywych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu np. dla określenia "szkodliwej głębokości odwęglania". Dla obliczenia tej głębokości można posłużyć się obliczeniem składowej idealnego odwęglania, według równania (26); a więc dla temperatur stałych zastosuje się równanie:

$$C_{(x)} = C_2(x) = 2\Phi(\frac{x}{\sqrt{2 D_s t}})$$
 (72)

61

a dla temperatur zmieniających się stopniowo:

$$C_{(\mathbf{x})}^{\mathbf{I}-\mathbf{N}} \quad C_{2}^{\mathbf{I}}(\mathbf{x}) \quad C_{2}^{\mathbf{II}}(\mathbf{x}) \quad \dots \quad C_{2}^{\mathbf{N}}(\mathbf{x})$$
(73)

W równaniach tych nie jest potrzebna znajomość wielkości B. W praktyce przemysłowej bardzo często do grzania stali stosuje się piece gazowe. Ciekawe byłoby więc przebadanie mechanizmu odwęglania w atmosferze spalin o różnym składzie i ustalenie zależności wartości B od składu chemicznego atmosfery pieca. Z uwagi na brak bezpośredniego kontaktu powierzchni stali z atmosferą pieca - w okresie II, kiedy zachodzi odwęglanie stali - być może B nie zależy od składu tej atmosfery.

Siatka laplaso-regularna, zastosowana przy przedstawianiu krzywych rozmieszczenia węgla w próbkach odwęglonych, bardzo ułatwiła pracę.

7. WNIOSKI

Rozważania teoretyczne oraz badania sprawdzające, przeprowadzone w pracy niniejszej, pozwalają na wysnucie następujących wniosków:

1. Krzywa rozmieszczenia węgla w strefie dyfuzyjnej stali, odwęglonej na powietrzu, może być uważana za wypadkową trzech składowych: idealnego odwęglania, nawęglania (hamującego proces poprzedni) oraz odwęglania przyspieszonego. Dwie pierwsze z wymienionych składowych są dystrybuantami rozkładu normalnego. 2. Analiza krzywych rozmieszczenia węgla w próbkach odwęglonych oraz schemat utleniania, przedstawiony w literaturze, pozwalają na ustalenie następującego schematu mechanizmu odwęglania:

- a) nawęglanie wstępne zachodzące w I okresie utleniania,
- b) odwęglanie idealne oraz równoczesne

zachodzące w II okresie utleniania.

- c) <u>nawęglanie</u>
- d) <u>odwęglanie przy-</u> <u>spieszone</u> - zachodzące w III okresie utleniania.

3. Zjawiska przebiegające w okresie II, zachodzą w mieszaninie dwutlenku i tlenku węgla - mikroatmosferze wytworzonej wewnątrz zgorzeliny.

4. Krzywą rozmieszczenia węgla po odwęgleniu w temperaturach zmieniających się stopniowo można przedstawić jako iloczyn składowych krzywych dla poszczególnych stopni.

5. Zaproponowany mechanizm odwęglania oraz właściwości krzywych składowych, pozwalają na obliczenie i wyznaczenie krzywej wypadkowej, charakteryzującej rozmieszczenie węgla po odwęgleniu.

Obliczenia te mogą posłużyć w praktyce przemysłowej do wyznaczania głębokości szkodliwego odwęglania stali wygrzewanych do przeróbki plastycznej oraz wyżarzanych - ujednoradniająco i normalizowanych. Dla stali N11 i ŁH15 zostały wyznaczone stałe D_s i B, pozwalające na dokonywanie obliczeń inżynierskich.

6. Współczynnik dyfuzji węgla D_s - założony jako niezależny od stężenia węgla w stali i wyznaczony dla stali N11 i ŁH15, w sposób zasadniczy uprościł obliczenia oparte na II prawie Ficka. Oprócz wniosków podanych w punktach poprzednich, można także przedstawić pewne spostrzeżenia, oparte na przeprowadzonych badaniach:

1. Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji D_s - niezależnych od stężenia węgla - są zbliżone do konwencjonalnych wielkości D - podawanych w literaturze, a zależnych od koncentracji węgla.

2. Określona doświadczalnie wartość B może być uważana w zakresie austenitu jako liniowa funkcja temperatury odweglania.

3. Wpływ składowej przyspieszonego odwęglania $G_3(x)$, powstałej w III okresie utleniania, ogranicza się do głębokości nie przekraczającej na ogół grubości ubytku stali, - spalonej:

x ~ Z

4. Zastosowanie siatki laplaso-regularnej bardzo uprościło konstrukcję składowych odwęglania i krzywej wypadkowej, przedstawiającej rozmieszczenie węgla w strefie odweglonej.

LITERATURA

[1] Kopytow W.F.: Nagriew stali w pieczach. Moskwa 1963.

- [2] Drążkiewicz T.; Gębalski S.: Żaroodporne powłoki aluminiowe na stali i żeliwie. PWT, Warszawa 1957.
- [3] Mrowec S., Werber T.: Nowoczesne tworzywa żaroodporne. Wyd. Nauk. Techn., Warszawa 1968.
- [4] Praca zbiorowa: Analiza jakości stali łożyskowej w gatunku ŁH15 w postaci prętów szlifowanych, produkowanych przez Hutę Warszawa. ZOWH, Katowice 1965.

- [5] Królikowski Z.: Dyfuzja składników przy odwęglaniu stali chromowej ŁH15 (praca doktorska - publikowane fragmenty). Biblioteka Katedry Metaloznawstwa Pol. Śl., Gliwice 1965.
- [6] Staub F., Królikowski Z.: Dyfuzja składników przy odwęglaniu stali chromowej ŁH15. Zesz. Nauk. Pol. Śl. - Mechanika z. 29 (1967).
- [7] Richardson F., Jeffers J.: Iron Steel Inst. 160, 261 (1948) (podano wg [3]).
- [8] Mrowec S., Werber T.: Korozja gazowa. Wyd. "Sląsk", Katowice 1965.
- 9 Engell H.: Arch. Eisenhüttenw. 28, 109 (1956).
- [10] Marion F.: Document. metalurg. 24, 87 (1954).
- [11] Engell H.: Acta Met. 6, 439 (1958).
- 12 Hauffe K.: Metalloberflache. 8, 97 (1954). (podano wg [3]).
- 13 Mayer A.: Stahl u. Eisen. 83, 1169 (1963).
- 14 Lucke K.: Arch. Eisenhüttenw. 25, 181 (1954).
- [15] Bohnenkamp K., Engell H.: Arch. Eisenhüttenw. 33, 359 (1962).
- 16 Peters F., Engell H.: Arch. Eisenhüttenw. 30, 275 (1962).
- [17] Stout R., Aho T.: Symp. of Controled Atmospheres Am. Soc. Metals - Cleveland - 1942, s. 159 (podano wg [3]).
- 18 Sachs K., Brown J.: Iron Steel Inst. 190, 168 (1958).
- 19 Kofstad P.: Inst. Metals. 90, 253 (1962).
- [20] Colombier L., Hochman J.: Stale odporne na korozję i stale żaroodporne (tłum. z jęz. franc.). Wyd. "Śląsk", Katowice 1964.
- 21 Houdremont E .: Handbuch der Sonderstahlkunde. Berlin 1956.
- [22] Godlewski Z., Radwan M.: Nukleonika, tom XII, nr 1-2 s.9, (1967).
- [23] Surmiak S.: Odwęglanie stali węglowej nadeutektoidalnej N11 w zakresie fazya(praca dypl. magisterska - niepublikowana). Biblioteka Kat. Metaloznawstwa Pol. Śl. Gliwice 1967.
- [24] Kriształ M.A.: Diffuzijonnyje processy w żelaznych spławach. Moskwa 1963.

[25]	Królikowski Z.: Współczynnik dyfuzji węgla w austenicie stopowym o zawartości 1,5% Cr. Zesz. Nauk. Pol. Śl Mechanika z. 29 Gliwice (1967).
[26]	Bugakow W.Z.: Diffuzija w mietałłach i spławach. Lenin- grad - Moskwa 1949.
[27]	Gercriken S.: Fiz. Miet. Mietałłowied. 2, 378 (1956).
[28]	Seith W.: Diffusion in. Metallen. Berlin 1955.
[29]	Gercriken S.D., Dechtiar I.Ja.: Diffuzija w mietałłach w twierdoj fazie. Moskwa 1960.
[30]	Ledwoń-Cieślak Ł.: Biuletyn SKN. Gliwice 1956.
[31]	Królikowski Z.: Obróbka powierzchniowa metali. Gliwice 1965.
[32]	Haczewski W., Lubuśka A.: Ocena stopnia powierzchniowego odwęglenia stali łożyskowej na podstawie badań metalogra- ficznych. Zesz. Nauk. Pol. Częstochowskiej - Metalurgia z. 7.
[33]	Slattenschek A.: Hartereitechnische Mitteilungen. 1, 85 (1941); 2, 110 (1943); 3, 99 (1944); 5, 174 (1949) (poda- no wg [28]).
[34]	Bronsztejn I.N., Siemiendniajew K.A.: Matematyka - porad- nik encyklopedyczny. PWN, Warszawa 1968.
[35]	Praca zbiorowa: Problemy rachunku prawdopodobieństwa. PWN, Warszawa 1966.
[36]	Kotlarski I.: Rachunek prawdopodobieństwa dla inżynierów. Wyd. Nauk. Techn., Warszawa 1966.
[37]	Hellwig Z.: Elementy rachunku prawdopodobieństwa i staty- styki matematycznej. PWN, Warszawa 1967.
[38]	Shewmon P.G.: Diffuzija w twiordych tiełach (Difusion in solid - tłum. z jęz. ang.). Moskwa 1966.
[39]	Kosieradzki P.: Obróbka cieplna metali. PWT, Warszawa 1954.
[40]	Kowal S., Witek W.: Nawęglanie stali. PWT, Warszawa 1957.
[41]	Wesołowski K.: Metaloznawstwo t. II. PWT, Warszawa 1957.
1001	kowana). Hiblioteka Kut. Metaloznawatha Pol. ol. 412w

MECHANIZM ODWĘGLANIA STALI NADEUTEKTOIDALNYCH WYGRZEWANYCH W POWIETRZU W ZAKRESIE AUSTENITU

Streszczenie

W czasie wygrzewania stali w powietrzu powstaje warstwa zgorzeliny tlenkowej oraz następuje odwęglanie stali. Zjawiska te nie zachodzą jednak całkowicie równocześnie, gdyż w okresie początkowym spala się żelazo a węgiel przechodzi do rdzenia metalicznego, dopiero później utleniają się obydwa składniki.

W celu ustalenia mechanizmu utleniania węgla w stali posłużono się analizą krzywych rozmieszczenia węgla po odwęgleniu.

Przede wszystkim wyprowadzono teoretyczne równanie rozmieszczenia węgla stali po odwęgleniu w temperaturach stałych oraz zmieniających się stopniowo, a następnie przeprowadzono badania odwęglania w powietrzu dla dwu przykładowo wybranych gatunków stali - ŁH15 i N11, określając doświadczalnie rozmieszczenie węgla.

Część krzywych eksperymentalnych wykorzystano do wyznaczenia stałych: B - charakteryzującej intensywność działania atmosfery utleniającej oraz D_s - współczynnika dyfuzji węgla w stali, niezależnego od zawartości procentowej C. Reszta krzywych posłużyła do sprawdzenia wyprowadzonych równań, przy czym uzyskano dobrą zgodność.

Analiza wyprowadzcnych równań, skonfrontowana z wynikami doświadczalnymi, w oparciu o mechanizm utleniania podawany przez literaturę, pozwala na przedstawienie następującego schematu odwęglania stali:

I	okres	utleniania	-	nawęglanie wstępne
II	okres	utleniania	-	odwęglenie idealne oraz
				naweglenie hamujące, które
				zachodzą równocześnie
III	okres	utleniania	-	odwęglenie przyspieszone

Wyprowadzone równania można wykorzystać w praktyce do obliczania rozmieszczenia węgla w stali wygrzewanej w powietrzu do przeróbki plastycznej oraz do wyżarzania ujednoradniającego oraz normalizującego.

teris compressions a schere service of light allow site

ABBILSA wyprowadzonych równań, skoutrontowana z wynikami

:lists sinslaawbo uten

МЕХАНИЗМ ОБЕЗУГЛЕРОМ. ЗАНЬЯ ЗАЭВТЕКТОИДНЫХ СТЕЛЕИ ВЫДЕРМИВАЕМЫХ В ВОЗДУХЕ В ПРЕДЕЛАХ АУСТЕНИТА

Резюме

Во время выдержки стали в воздухе возникает слой окалины и выступает обезуглероживание стали. Однако эти явления не происходят вполне одновременно, так как в начальный период сгорает железо, а углерод проникает в металлический сердечник, а позднее окисляются обе составляющие. Для определения механизма окисления углерода в стали был использован метод анализа кривых распределения углерода после обезуглероживания. В первую очередь было выведено теоретическое уравнение распределения углерода в стали после обезуглероживания при постоянных и постепенно меняющихся температурах, а затем велись исследования по обезуглероживанию двух примерно избранных стелей 2H15 иN 11 с экспериментальным определением распределения углерода.

часть экспериментальных кривых была использования дла определения постоянных: В - характеризующей интенсивность воздействия окисляющей среды, а также D_S - коэффициента дифузии углерода в стали, не зависящего от процентного содержания С. Остальные кривые были использованы для проверки выведенных уравнений причем было получено хорошее соответствие результатов.

Анализ выведенных уравнений сопосравленный с результатами опытов при учёте механизма окисления приводимого в литератире позволяет предложить следующую схему сбезуглероживания стали:

1	период	окисления	-	предварительное науглероживани	Ne
II	период	окисления	-	обезуглероживание идеальное и	наугле-
				роживание тормозящее, которые	проте-
				кают одновременно	
111	период	окисления	-	обезуглероживание ускоренное	

Выведенные уравнения могут быть использованы на практике дла расчёта распределения углерода в стали выдерживаемой при определенной температуре воздуха предназначенной для пластической обработки как и для диффузионного отжига и нормализации.

69

MECHANISM OF DECARBURISATION OF THE HYPEREUTECTOID STEELS HEATED IN AIR WITHIN AUSTENITIC RANGE

Summary

Heating of steel in air leads to oxidation and decarburisation of steel. These phenomena do not occur simultaneoulsy. In the initial stage iron is oxidised whereas carbon atoms tend to the metallic core and thereafter both the elements are oxidized.

In order to establish the mechanism of carbon oxidation in steel the curves of carbon distribution in steel after decarburisation were analysed. First, it has been derived the equations describing theoretical carbon distribuation in steel after decarburisation in the constant as well as gradually altered temperatures. Next, the decarburisation in air of the two kinds of steel, namely ±H15 and N11 was carried out with subsequent determination of the carbon distribution.

Some of the experimental curves were utilised to determine the following constants: B - dependent of the intersity of oxidizing atmosphere and D_s - coefficient of carbon diffusion in steel, independent of carbon concentration. The rest of obtained curves was used for verification of derived equations, which gave a good accordance.

Analysis of derived equations confronted to experimental results makes possible to present on basis of generally recognized mechanism of oxidation the following scheme of decarburisation of steel:
1-st	stage	of	oxidation	-	an initial carburisation;			
2-nd	stage	of	oxidation	-	an ideal decarburisation and			
					repressing carburisation which			
					proceed simultaneoulsy;			
3-rd	stage	of	oxidation	-	an accelerad decarburisation.			

There is a possibility to utilise the derived equations for practical purposes, namely for calculation of carbon distribution in steel heated in air before plastic working or during homogenizing, annealing, normalizing etc.





Rys. 2. Porównanie teoretycznego rozmieszczenia węgla po nawęgleniu żelaza - krzywa a, z rzeczywistym - krzywa b, określonym analizami chemiczuymi cienkich warstw [28] Rys. 1. Model mechanizmu utleniania stali w powietrzu:

okres I - wytwarzanie szczelnej powłoki zgorzeliny tlenkowej, hamującej wypalanie węgla;

okres II - utlenianie składników przy współudziale reakcji transportowych w mieszaninie CO₂ + CO, tworzącej mikroatmosferę w zamkniętych porach i pęknięciach zgorzeliny:

okres III - przyspieszenie reakcji utleniania w wyniku działania tlenu z atmosfery, wnikającego do otwartych por i pęknięć zgorzeliny



Rys. 3. Rozmieszczenie węgla po nawęglaniu żelaza w mieszaninie CO + CO₂ określa krzywa c. która jest różnicą krzywych składowych a i b (konstrukcja wg Stattenscheka [28])



Rys. 4. Rozmieszczenie węgla po nawęgleniu żelaza w mieszaninie CO + CO₂ - określa krzywa c, która jest sumą krzywych składowych a i b



Rys. 6. Konstrukcja krzywej rozmieszczenia węgla – $C_{(x)}$ – w stali odwęglonej w mieszaninie CO_2 + CO; krzywa $C_{(x)}$ jest sumą składowych: $C_{2(x)}$ – idealnego odwęglania oraz $E_1(x)$ – nawęglania; nakreślonych według skali $C_{(x)} = 2\phi(p)$

74



Rys. 5. Rozmieszczenie węgla po wygrzaniu w obojętnej mieszaninie CO + CO₂

A - $\dot{z}elaza - C_{(x)} = 0$, (przy stężeniu wyjściowym C = 0%C, prosta c jest sumą krzywych a i b(; B - stali - $C_{(x)} = 1$, (przy stężeniu wyjściowym c = = c_i , prosta f jest sumą krzywych a i d



Rys. 7. Konstrukcja krzywej rozmieszczenia węgla - $C_{(x)}$ - w stali odwęglonej w mieszaninie $CO_2 + CO_3$ krzywa $C_{(x)}$ jest sumą składowych: $C_{2(x)}$ - idealnego odwęglania, nakreślonej według skali $C_{(x)} = 2\phi(p)$ oraz $E_1(x)$ nawęglania, według skali dodatkowej $E_{(x)} = 1 - 2\phi(p)$



Rys. 8. Składowo: $C_{2(x)}$ - idealnego odwęglania i $C_{1(x)}$ - nawęglania, przedstawione na siatce laplaso-regularnej jako proste; krzywa teoretycznego rozmieszczenia węgla po odwęglaniu skonstruowana na podstawie składowych według zależności:

$$c_{x} = c_{2(x)} + 1 = c_{1(x)}$$



Rys. 9. "Krzywa łamana" - określająca rozmieszczenie węgla na podstawie analiz chemicznych cienkich warstw, dla odwęglonej próbki stali ŁH15, oznaczonej Ł-1100/12-2, wygrzewanej w powietrzu w temperaturze 1100⁰C przez czes 12 h, przedstawiona w konwencjonalnym układzie współrzędnych prostokątnych



Rys. 10. "Krzywa łamana" rozmieszczenia węgla dla próbki Ł-1100/ 12-2, jak na rys. 9, przedstawiona na siatce laplasoyregularnej



Rys. 11. Wielkości stałej B - (skala równomierna z lewej strony wykresu), albo teoretyczne stężenie węgla na powierzchni C_o po odwęgleniu - (skala nierównomierna z prawej strony), w zależności od temperatury odwęglania



Rys. 12. "Punktowy wykres": rozmieszczenia węgla w stali ŁH15, na próbce oznaczonej Ł-1100/12-2, odwęglonej w powietrzu - temperaturze 1100°C i czasie 12 h, rozłożony na składowe: idealnego odwęglania i nawęglania, na podstawie których wykreślono teoretyczną krzywą wypadkową - rozmieszczenie węgla po odwęgleniu



Rys. 13. "Punktowy wykres" rozmieszczenia węgla w stali ŁH15, na próbce oznaczonej Ł-920/12-22, odwęglonej w powietrzu, w tempereturze 920°C i czasie 12 h, rozłożony na składowe: idealnego odwęglania i nawęglania, na podstawie których wykreślono teoretyczna krzywą wypadkową - rozmieszczenie węgla po odwęgleniu



Rys. 14. "Punktowy wykres" rozmieszczenia węgla w stali N11, na próbce oznaczonej N-850/24-50, odwęglonej w powietrzu, w temperaturze 850°C i czasie 24 h, rozłożony na składowe: idealnego odwęglania i nawęglania, na podstawie których wykreślono teoretyczną krzywą wypadkową - rozmieszczenie wegla po odwegleniu



Rys. 15. Współczynnik dyfuzji węgla D_S (niezależny od stężenia węgla) dla stali ŁH15, jako funkcja temperatury odwęglania



Rys. 16. Współczynnik dyfuzji węgla D (niezależny od stężenia węgla) dla stali N11, jako funkcja temperatury odwęglania



Rys. 17. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15, odwęglanej w temperaturze 1100°C i czasie 4 h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw, dla próbki Ł-1100/4-5, odwęglonej w powietrzu



Rys. 18. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15, odwęglanej w temperaturze 1020°C i czasie 24 h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw, dla próbki Ł-1020/24-7, odwęglonej w powietrzu



Rys. 19. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15, odwęglanej w temperaturze 920°C i czasie 24 h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw, dla próbki Ł-920/24-40, odwęglonej w powietrzu



Rys. 20. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15, odwęglanej w temperaturze 1050°C i czasie 9 h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw, dla próbki Ł-1050/9-53, odwęglonej w powietrzu



Rys. 21. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15, odwęglanej dwustopniowo: 1100°C/12h + 900°C/12h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki Ł-5, odwęglonej w powietrzu w warunkach podanych powyżej. Na wykresie przedstawiono ponadto składowe - idealnego odwęglania i nawęglania oraz teoretyczne krzywe rozmieszczenia węgla dla poszczególnych stopni temperatur



Rys. 22. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczowie węgla dla stali ŁH15, po odwęgleniu - jak ne rys. 25 - z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki Ł-5, przedstawionych w układzie konwencjonalnym



Rys. 23. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali N11, odwęglonej dwustopniowo: 1100°C/5h + 900°C/6h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki N-1, odwęglonej w powietrzu w warunkach podanych powyżej. Na wykresie przedstawiono ponadto teoretyczne krzywe rozmieszczenia węgla dla poszczególnych stopni



Rys. 24. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali ŁH15 odwęglanej trzystopniowo: 1100°C/12h + 1000°C/12h + + 900°C/12h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki Ł-7, odwęglonej w powietrzu w warunkach podanych powyżej



Rys. 25. Porównanie teoretycznej krzywej rozmieszczenia węgla dla stali N11 odwęglonej trzystopniowo: 1100°C/20h + 1000°C/12h + + 900°C/12h, z wynikami analiz chemicznych cienkich warstw dla próbki N-7, odwęglonej w powietrzu w warunkach podanych powyżej. Na wykresie przedstawiono ponadto teoretyczne krzywe rozmieszczenia węgla dla poszczególnych stopni



Rys. 26. Schemat krzywoj rozmieszczenia węgla w warstwie dyfuzyjnej stali odwęglonej w powietrzu, a określonej równaniem:

 $\begin{bmatrix} C_{(x)} \end{bmatrix}$ rzecz = $E_{1(x)} + C_{2(x)} + G_{3(x)}$

Odcinek AB przedstawia część krzywej rozmieszczenia węgla na której występuje oddziaływanie składowej G_{3(x)}

Nr rys.	Stal	Warunki odwęgl. temp. czas o _C h		Oznaczenie próbki	Struktura [*])	Po- większe- nie	
27	≟H15	bez odwęg:	L.	Ł-0	Struktura stali zmiękczo- nej: w osnowie ferrytycz- nej węgliki sferoidalne	500 x	
28	£H15	1100		≟ -1100/6-3	 Struktury stali odwęglo- nej: a) brzeg próbki - ferryt iglasty z niewielką ilością perlitu; b) ok. 1 mm od brzegu - mieszanina perlitu i ferrytu; c) ok. 2 mm od brzegu - perlit płytkowy z po- jedynczymi ziarnami ferrytu; d) ok. 6 mm od brzegu - struktura zbliżona do charakterystycznej dla nieodwęglonego rdzenia: perlit z przerywaną siatką wę- glików 	100 x	
29	₩15	1100	6	≟-1100/6-3	<pre>Szczegóły struktur z rys. 32: a) igły ferrytu; b) ziarna ferrytu w osno- wie perlitycznej; c) perlit płytkowy; d) perlit z przerywaną siatką węglików</pre>	500 x	

and the second second





Rys. 29

a

Nr rys.	Stal	Warunki temp. °C	odwęgl. czas h	Oznaczenie próbki	Struktura	Po- większe- nie
30	¥H15	800	6	≟–800/6–36	Struktura stali odwęglo- nej: zgrupowanie ferrytu bez- pośrednio na powierzch- ni próbki, ostro odgra- niczone od warstwy per- litycznej, która dalej przechodzi w mieszaninę perlitu z węglikami	100 x
31	1H15	800	6	L-800/6-36	 Szczegóły struktur z rys. 34: a) brzeg próbki - ostre przejście ferrytu w perlit; b) rdzeń nieodwęglony perlit ze sferoi- dami węglików 	500 x
32	N1 1	bez odwęg	1.	N-O	Struktura stali zmięk- czonej: w osnowie ferrytycznej cementyt sferoidalna oraz płytkowy	500 x
33	N11	1000	12	N-1000/12- -44	Struktura stali odwę- glonej, w odległości od ok. 0,2 mm od brzegu, w głąb próbki: miesza- nina ferrytu i perlitu w układzie widmanstet- tenowskim - przechodzi w strukturę ferrytu siat- kowego oraz częściowo iglastego na tle perlitu	150 x
34	N1 1	1000	12	N-1000/12- -44	Struktura nieodwęglonego rdzenia: perlit płytkowy z siatką cementytu	750 x





Rys. 31

b

a



Rys. 32



Rys. 33

Rys. 34



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- Α. ΑυτοΜΑΤΥΚΑ
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
 - M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii M:

Mechanika z. 1, 1954 r., s. 90, zł 8,45 Mechanika z. 2, 1955 r., s. 92, zł 13,50 Mechanika z. 3, 1956 r., s. 88, zł 13,-Mechanika z. 4, 1957 r., s. 122, zł 27,-Mechanika z. 5, 1958 r., s. 169, zł 33,-Mechanika z. 6, 1960 r., s. 167, zł 43,35 Mechanika z. 7, 1960 r., s. 48, zł 14.-Mechanika z. 8, 1961 r., s. 77, zł 15,30 Mechanika z. 9, 1961 r., s. 86, zł 20,60 Mechanika z. 10, 1962 r., s. 100, zł 7,45 Mechanika z. 11, 1962 r., s. 152, zł 11.75 Mechanika z. 12, 1962 r., s. 39, zł 2,90 Mechanika z. 13, 1962 r., s. 83, zł 6,25 Mechanika z. 14, 1962 r., s. 50, zł 3,75 Mechanika z. 15, 1962 r., s. 83, zł 7,65 Mechanika z. 16, 1962 r., s. 129, zł 10,95 Mechanika z. 17, 1963 r., s. 116, zł 6,90 Mechanika z. 18, 1963 r., s. 72, zł 5,50 Mechanika z. 19, 1963 r., s. 79, zł 4.50 Mechanika z. 20, 1963 r., s. 78, zł 4,50 Mechanika z. 21, 1964 r., s. 64, zł 5,25 Mechanika z. 22, 1965 r., s. 104, zł 7.20 Mechanika z. 23, 1965 r., s. 98, zł 5.70 Mechanika z. 24, 1965 r., s. 125, zł 9,--Mechanika z. 25, 1966 r., s. 111, zł 6,-Mechanika z. 26, 1966 r., s. 119, zł 10,-Mechanika z. 27, 1967 r., s. 108, zł 6,-Mechanika z. 28, 1967 r., s. 75. zł 6,-Mechanika z. 29, 1967 r., s. 112, zł 7.-Mechanika z. 30, 1968 r., s. 93, zł 6,-Mechanika z. 31, 1968 r., s. 80, zł 5,-Mechanika z. 32, 1968 r., s. 73, zł 5,-Mechanika z. 33. 1968 r., s. 117, zł 8,-Mechanika z. 34. 1968 r., s. 79. zł 6,-Mechanika z. 35. 1968 r., s. 92, zł 8,-Mechanika z. 36. 1968 r., s. 125. zł 7,-

