

Roman PRZELIORZ

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
DO OCENY PRZEBIEGU UTLENIANIA ŻAROODPORNYCH POWŁOK AL
NA WYSOKOWĘGLOWYCH STOPACH Fe-C

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad przebiegiem utleniania wysokowęglowych stopów Fe-C z zanurzeniową powłoką Al.

W badaniach zastosowano oryginalną metodykę badawczą, polegającą na jednoczesnej rejestracji stałych i lotnych produktów reakcji utleniania. Stwierdzono, że połączenie termogravimetrii z chromatografią gazową pozwala na pełną ocenę kinetyki utleniania badanych stopów oraz może również służyć do szybkiej oceny poprawności doboru parametrów procesu metalizacji, biorąc pod uwagę żaroodporność powłoki.

Wykazano również, że zmiana masy stałych i gazowych produktów utleniania stopów Fe-C z powłoką Al, zależy przede wszystkim od parametrów procesu metalizacji oraz zawartości węgla w podłożu.

1. Wprowadzenie

Dyfuzyjne powłoki aluminiowe formowane metodą zanurzeniową stanowią jedną z form podwyższenia żaroodporności stopów Fe-C. Problem wykorzystania tych powłok, szczególnie w odniesieniu do wysokowęglowych stopów Fe-C, nie jest jednak w pełni rozwiązany. Warstwy tego typu tracą swe własności ochronne z jednej strony na skutek wzajemnej przeciwnej dyfuzji atomów Al i Fe, co powoduje spadek stężenia aluminium w powłoce przy równoczesnym wzroście zawartości żelaza, a z drugiej w wyniku przyspieszonej degradacji powłoki wywołanej wydzielającymi się gazowymi produktami reakcji utleniania.

Śród licznych hipotez na temat mechanizmu tworzenia się powłok zanurzeniowych przedstawionych m.in. w pracach [1, 2, 3] za najpełniejszy można uznać model zaproponowany przez autorów w publikacjach [4, 5]. Model ten oparty jest na jednoczesnym przebiegu zjawisk rozpuszczania podłoża w ciekłym Al oraz tworzenia się na granicy fazy ciekłej i stałej kryształitów związku $FeAl_3$.

Powstałe kryształity słupkowe stanowią szkielet w przyszłej warstwie zewnętrznej, uzyskanej poprzez wyciągnięcie pomiędzy nimi ciekłego roztworu Fe w Al, który następnie krystalizuje jako eutektyka Al + $FeAl_3$.

Warstwa przejściowa przesuująca się w głąb rozpuszczanego podłoża stanowi strefę stopniowego spadku stężenia Al przy wzroście zawartości Fe. Wynikiem tego jest utworzenie fazy Fe_2Al_5 .

Morfologia warstwy dyfuzyjnej jest różnorodna i zależy od:

- składu kąpielii,
- temperatury zanurzenia kąpielii,
- czas zanurzenia,
- zawartości węgla i innych dodatków w stopie.

Wpływem ww. parametrów na budowę warstwy dyfuzyjnej zajmowali się m.in. Rohring, Gebhart, Waszczenko i inni [8].

Z dużym uproszczeniem można jednak przyjąć, że powłoki te składają się z:

- zewnętrznej warstwy dyfuzyjnej,
- przejściowej warstwy dyfuzyjnej.

Dwuwarstwowość budowy omawianych powłok jest niezależna od struktury i składu chemicznego podłoża oraz od parametrów procesu, zmienia się natomiast grubość poszczególnych warstw oraz objętościowy udział i morfologia faz składowych [5, 6]. W obszarze dyfuzyjnej powłoki Al mogą znajdować się wszystkie występujące w stanie stałym składniki fazowe układu Fe-Al.

Oprócz budowy ważnym czynnikiem decydującym o żaroodporności zanurzeniowych powłok Al jest skład chemiczny pokrywanego podłoża, a przede wszystkim zawartość węgla [8].

Podczas wyżarzania powłok Al na stopach niskowęglowych o strukturze ferrytycznej zanik własności ochronnych powłoki następuje na skutek ciągłego spadku stężenia Al w warstwie wierzchniej. Jest to wynikiem z jednej strony utleniania się powłoki (przechodzenie Al do warstewki Al_2O_3), a z drugiej ciągle dyfuzję Al w podłoże.

W praktyce panuje opinia, że wzrost żaroodporności powłok Al uzyskuje się poprzez zwiększenie grubości poszczególnych warstw składowych, co - jak wykazały badania - jest założeniem błędnym. Warunkiem wystarczającym dla zabezpieczenia podłoża Fe przed działaniem wysokotemperaturowego środowiska utleniającego jest strefa roztworu wtórnego Al w Fe.

W przypadku podłoża wysokowęglowego, po odrzuceniu warstwy zewnętrznej przez barierę wydzielającego się węgla, rolę żaroodpornego zabezpieczenia przejmuje pierwotna warstwa przejściowa Fe_2Al_5 . W wyniku długotrwałej pracy w podwyższonych temperaturach ulega ona degradacji, a w obszarze powstałej fazy $FeAl$ i $FeAl_2$ zaczynają się pojawiać nieciągłości będące prawdopodobnie efektem wydzielania się CO_2 na skutek utleniania się węgla.

Ciągły wzrost obszarów nieciągłości powłoki prowadzi do bezpośredniego kontaktu atmosfery utleniającej z pokrywanym podłożem.

2. Metodyka badań

2.1. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na syntetycznych wysokowęglowych stopach Fe-C o zróżnicowanej zawartości węgla.

Stopy otrzymano w próżniowym piecu indukcyjnym firmy "Balcers", w postaci wlewków o ciężarze 1200 G, odlewanych do form grafitowych. Wsad z żelaza "Armco" gatunku E05A i węgla w postaci antracytu przetopiono w tygłach alundowych. Proces topienia i odlewania prowadzono w próżni 10^{-3} Tr.

Z otrzymanych wlewków przygotowano próbki w kształcie walca wydrążonego o wym. $D = 8$, $d = 5$, $H = 17$, na których uformowano powłokę aluminiową otrzymaną w kąpeli 99,9% Al (tabl. 1). Stosowanie próbek o możliwie dużym stosunku powierzchni do masy pozwala dokładnie określić przebieg procesu utleniania oraz zapewnia uzyskanie powtarzalnej wartości stałych szybkości korozji. Mierzony przyrost masy próbki, wynikający z ilości wiążanego przez jej powierzchnię tlenu jest do tej powierzchni proporcjonalny [11].

Tablica 1

Skład chemiczny i parametry procesu metalizacji stopów Fe-C

Nr próbki	Materiał	Skład kąpeli	Parametry procesu	
			temp. (K)	czas (s)
1	Fe+0,76%C	99,9% Al	1053	60
2	Fe+0,76%C		963	180
3	Fe+0,82%C		1053	300
4	Fe+1,4%C		963	180

2.2. Badania termograwimetryczne

Utlenianie stopów Fe-C, szczególnie przy dużych zawartościach węgla (np. żeliwo), związany jest z jednej strony z przyrostem masy wskutek utleniania się osnowy metalicznej, z drugiej zaś z ubytkiem wynikającym z wypalania się węgla z podłoża, w wyniku czego powstaje tlenek lub dwutlenek węgla. Rzeczywista zmiana masy próbki jest więc sumarycznym efektem reakcji tworzenia się stałych i lotnych produktów utleniania:

$$\Delta m = \Delta m_s + \Delta m_g$$

gdzie:

- Δm - całkowita zmiana masy próbki,
- Δm_g - przyrost stałych produktów reakcji utleniania,
- Δm_g - ubytek gazowych produktów utleniania.

Prawidłowa ocena przebiegu utleniania wymaga zatem rejestracji nie tylko przyrostu masy, ale również ubytku będącego efektem reakcji utleniającej z węglem podłoża, w wyniku czego powstają produkty gazowe [10].

Szybkość procesu narastania zgorzeli wyznaczono ciągle metodą termogravimetryczną, mierząc przyrosty masy utlenianej próbki w funkcji czasu reakcji.

Badania przeprowadzono na termowadze francuskiej firmy "Setaram".

Dane techniczne urządzenia:

- temp. pracy: 1600°C (temp. może być sterowana ręcznie lub programowana, w przestrzeni reakcyjnej o dł. 20 mm wahania temp. wynoszą $\pm 3^{\circ}\text{C}$),
- ciężar próbki: max. 100 G,
- dokład. pomiaru masy: $\pm 1,1 \cdot 10^{-5}$ g.

2.3. Chromatograficzna analiza gazów

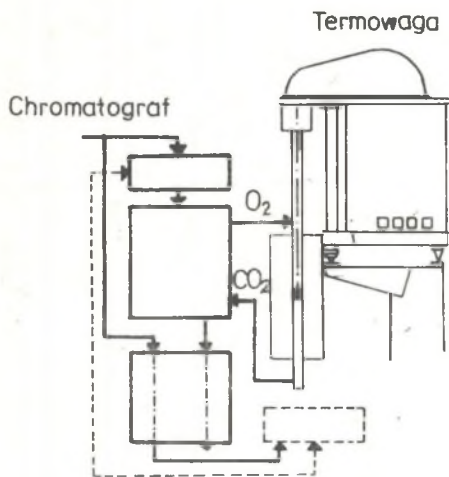
Do analizy lotnych produktów utleniania wykorzystano technikę chromatografii gazowej. Istota pomiaru jest następująca: próbki analizowanego gazu powstałego w przestrzeni reakcyjnej wprowadza się w strumień gazu nośnego na początek kolumny. Na wyjściu z kolumny umieszczone są niezbędne do analizy przyrządy pomiarowe - detektor, przepływomierz oraz rejestrator zapisujący bezpośrednio krzywą elucji - chromatogram [11].

Schemat blokowy urządzenia przedstawiono na rys. 1.

Przepływ gazu na poziomie próbki odbywa się w sposób ciągły, zaś sama metoda analizy jest zasadniczo nieciągła, tj. w całym okresie przebiegu reakcji małej objętości gazu są pobierane i badane w pewnych odstępach czasu.

Pomiar prowadzono w następujących warunkach:

- detektor: przewodnościowo-ciepły,
- rodzaj kolumny: Porapak Q (l = 2 m, o = 4 mm),



Rys. 1. Schemat aparatury pomiarowej do kompleksowych badań kinetyki utleniania metali i stopów

- prąd grzania włókna: 192 mA,
- czułość rejestratora: 25 mV,
- natężenie przepływu gazu nośnego: 2,7 l/h,
- wielkość próbki: 2 ml.

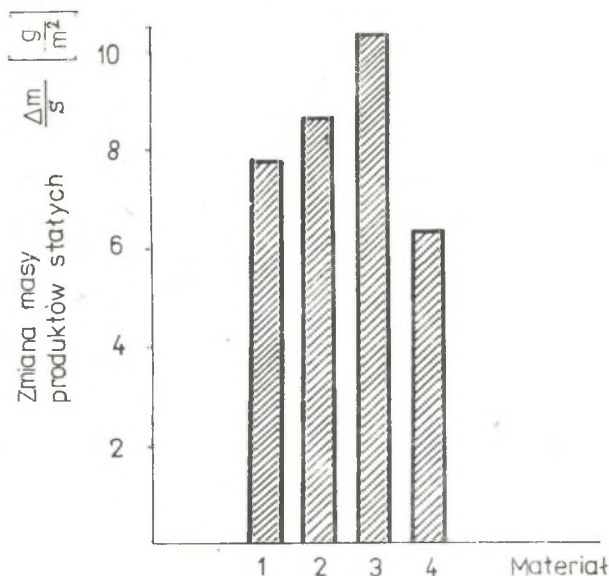
3. Wyniki badań

Z danych liczbowych zestawionych w tabelicy 2 oraz rys. 2 i 3 wynika, że zmiana masy zarówno stałych, jak i gazowych produktów utleniania wysokowęglowych stopów Fe-C pokrytych zanurzeniową powłoką Al jest zróżnicowa-

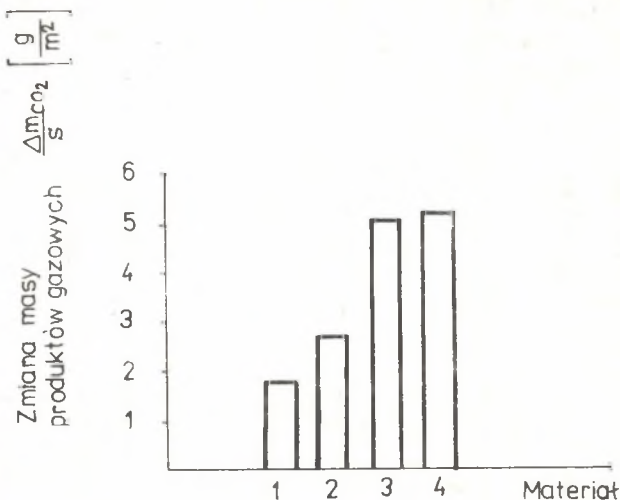
Tabela 2

Zmiana masy stałych i lotnych produktów utleniania stopów Fe-C z zanurzeniową powłoką Al po 6 godz. wyżarzania w temp. 1123 K

Nr próbki	Przyrost masy	Ubytek masy
	$\frac{\Delta m}{S} \left(\frac{g}{m^2} \right)$	$\frac{\Delta m_{CO_2}}{S} \left(\frac{g}{m^2} \right)$
1	7,8	1,78
2	8,7	2,69
3	10,4	5,04
4	6,26	5,1



Rys. 2. Przyrost masy stałych produktów reakcji utleniania stopów Fe-C z zanurzeniową powłoką Al, po 6 godz. wyżarzania w temp. 1123 K



Rys. 3. Ilość wydzielonego CO₂ po 6 godz. utleniania w temp. 1123 K

wana. Można przypuszczać, że związane to jest ze strukturą otrzymanych warstw, która zależy przede wszystkim od parametrów procesu takich jak temperatura i czas zanurzenia oraz składu chemicznego pokrywanego podłoża [6].

Z analizy mechanizmu powstawania oraz budowy dyfuzyjnych powłok zanurzeniowych przedstawionych w pracach [1, 2, 4] wynika, że wraz ze wzrostem temperatury kąpeli i czasu zanurzenia następuje z jednej strony szybki przyrost grubości powłoki, a z drugiej wzrost stężenia składników podłoża w tworzącej się warstwie. Skład chemiczny oraz budowa będą zatem determinowały przyszłe własności użytkowe powłoki.

W przypadku badanych stopów Fe-C należy więc przypuszczać, że zmiana masy poszczególnych próbek ściśle związana jest ze stężeniem Fe i C w powłoce. Wzrost ilości tych pierwiastków jest prawdopodobnie przyczyną zmniejszonej odporności warstw na działanie wysokotemperaturowego środowiska utleniającego.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono zmianę masy stałych i gazowych produktów utleniania po 6 godz. wyżarzania w temp. 1053 K. Z wykresów wynika, że najwyższy przyrost wykazuje stop Fe+0,82% C z powłoką Al uformowaną w kąpeli o temp. 1053 K i czasie zanurzenia 300 s. Jednocześnie ilość powstałego CO₂ w wyniku reakcji utleniacza z węglem jest w przypadku próbek 3 i 4 (Fe+1,4% C) w przybliżeniu jednakowa, pomimo że pierwotna różnica stężenia węgla (przed metalizacją) wynosiła około 0,6%. Trzeba również podkreślić, że masa wydzielonego CO₂ w badanym zakresie temperatury i czasie wyżarzania może osiągać około 50% masy powstałej zgorzeliny.

Zastosowanie chromatografii gazowej do badania zjawisk utleniania wysokowęglowych stopów Fe-C pozwala nie tylko na prawidłowe opisanie tego procesu, ale może również służyć w przybliżeniu do oceny poprawności doboru parametrów procesu metalizacji, biorąc pod uwagę ilość wydzielonego CO₂ w początkowym etapie utleniania.

Należy jednak podkreślić, że ze względu na przyjętą metodykę interpretacji ilościowej chromatogramów (metoda graficzna) pomiar masy CO₂ ma charakter półilościowy.

4. Wnioski

1. Zmiana masy stałych i lotnych produktów reakcji utleniania stopów Fe-C z powłoką Al zależy głównie od parametrów procesu metalizacji oraz zawartości węgla w pokrywającym podłożu.
2. Badania termogravimetryczne z równoczesną analizą produktów gazowych pozwalają na pełną interpretację kinetyki utleniania wysokowęglowych stopów Fe-C z zarodoporną powłoką Al.
3. Zastosowanie chromatografii gazowej do badania przebiegu utleniania stopów Fe-C z zanurzeniową powłoką Al może również służyć do szybkiej oceny poprawności doboru parametrów procesu metalizacji.

LITERATURA

- [1] Waszczenko K.I.: Bimetalliczeskije otlivki żelazo-aluminiuj. Izd. Mašzinostrojenije, Moskwa 1966.
- [2] Rjabow W.R.: Altirowanije stali. Izd. Metalłurgija, Moskwa 1973.
- [3] Szulienok P.F.: Usowierszanstwowanije sposoba powierchnostnogo legirowanija tugopławkich metalłów w rozplawach aluminiuja. Zaszczitnyje pokrytija na metalłach. Wypusk 2. Kijew 1968, s. 118-123.
- [4] Gierek A., Bajka L.: Kształtowanie struktury dyfuzyjnych powłok aluminiowych na stopach Fe-C na przykładzie żelazo Armco i białego żeliwa podeutektycznego. Postępy technologii Maszyn i Urządzeń. PWN, Warszawa 1977. Zeszyt 1, s. 7-20.
- [5] Gierek A., Bajka L.: Aluminiowanie zanurzeniowe - własności i zastosowanie. Problemy Projektowe, 1976, Nr 12, s. 3-12.
- [6] Gutler G.: Aluminium. Nr 30/10 1969, s. 369-373.
- [7] Gębalski St., Kwiecień J.: Aluminiowanie zanurzeniowe stali i żeliwa. Biuletyn IMP, Nr 5/36, 1963, s. 21-39.
- [8] Krukowski M., Zięba G.: Praca dyplomowa prowadzona w IIM Pol. Śląskiej, Katowice 1981.
- [9] Przeliorz R., Stryczek A.: Badania nad określeniem budowy oraz zarodporności powłok ze stopów Al-Cr formowanych metodą zanurzeniową na stopach Fe-C. Ochrona przed korozją 1983 - art. w druku.

- [10] Allan Berthillier: Chromatografia i jej zastosowanie. PWN, Warszawa 1975.
- [11] Mrowec S.: Zarys teorii utleniania metali. Wyd. "Śląsk", Katowice 1971.

Recenzent: Prof. Zdzisław Haś

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКИХ
ОБЛОЧЕК Al НА ВЫСОКОУГЛЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ Fe-C

Резюме

В работе представлены результаты исследований процесса окисления высокоуглеродистых сплавов Fe-C с алюминиевой оболочкой. В исследованиях применена оригинальная методика, состоящая в одновременной регистрации постоянных и летучих продуктов реакции окисления. Показано, что совмещение термогравиметрии с газовой хроматографией позволяет на полную оценку кинетики окисления исследуемых сплавов а также может применяться в быстром оценивании правильности выбора параметров процесса металлизации, учитывая жаростойкость оболочки. Показано также, что изменения массы постоянных и летучих продуктов окисления сплавов Fe-C с алюминиевой оболочкой зависит прежде всего от параметров процесса металлизации а также количества угля в основе.

APPLICATION OF GAS CHROMATOGRAPHY TO AN ESTIMATION
OF OXIDATION COURSE OF HEAT RESISTING COATINGS Al
ON HIGH-CARBON ALLOYS Fe-C

Summary

Results of tests of oxidation of high carbon alloys Fe-C with dip Al coating are presented. An original method has been proposed with simultaneous recording of solid and volatile products of oxidation reactions. It has been found that junction of thermogravimetry and gas chromatography allows the full estimation of oxidation kinetics and is useful in the quick estimation of correctness of choice of metallization parameters. It has been proved that a change of a mass of solid and volatile products of oxidation of alloys Fe-C with Al coating depends mainly on parameters of metallizations and carbon contents in the base.