

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA W KOSZALINIE

PRACE INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zeszyt Jubileuszowy z okazji X-lecia
Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie

[Nr 5]

KOSZALIN 1977

ZESZYTY
NAUKOWE



3/8/77
2/IM

WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERSKA
W KOSZALINIE

P R A C E

INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zeszyty naukowe : INSTYTUTU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zespół redakcyjny :

doc. dr Antoni Kwiatkowski

doc. dr hab. Witold Precht

doc. dr Józefa Karasińska - Kwiatkowska

dr Franciszek Sterma

dr Janusz Zmijan

mgr Jan Mazur

Wydano za zgodą Rektora WSInż. w Koszalinie

Wydawnictwo Uczelniane Wyższej Szkoły Inżynierskiej
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15 - 17

S P I S I R E S C I

1. Kwiatkowski A. - Instytut Inżynierii Materiałowej
Wyższej Szkoły Inżynierskiej
w Koszalinie w latach 1972-1978 str. 5

2. Harmacińska J., Kwiatkowski A., Samusz Z.,
Szwej W.
Wpływ długotrwałego ogrzewania polikrystalicznego
ferrytu $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2 O_4$ w temperaturze
 $1573^{\circ}K$ na rozrost i porowatość ziaren str. 11

The influence of the prolonged time heating
at $1573^{\circ} K$ on the $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2 O_4$ poly-
crystalline ferrite on the growth and porosity
ferrite grains p. 11

3. Żmijan J., Precht W., Mazur J. - Amplituda roz-
praszania magnonów jednorodnych na wybranej
grupie dyslokacji krawędziowych str. 24

The matrix element for uniform magnons, scatte-
red on selected group of edge dislocations p. 24

4. Precht W., Ignaciuk J., Kurlus T., Mazur J.,
Żmijan J. - Wpływ struktury i stopnia defor-
macji plastycznej na proces chemicznego trawienia
blachy stalowej niskowęglowej i blachy kowa-
rowej str. 31

The influence of structure and plastic deforma-
tion on chemical etching process of sheet

- low - carbon steel and sheet kovorp.31
5. Dubiella Z., Precht W., Wardecki M. - Współczynnik absorpcji linii widmowej w obecności pola magnetycznego..str.5
Linie absorption coefficient in non-homogeneous magnetic fieldp. 50
6. Szymański K., Konieczny H. - Zastosowanie mikroskopu sceningowego JSM - 51 do określenia składu jakościowego fazy stałej występującej w punkcie eutonicznym układu $C_6H_5OK-K_2SO_4-H_2O$ str.6
The application of the JSM-51 electron scanning microscope for the qualitative of solid fase at autonic point $C_6H_5OK - K_2SO_4-H_2O$ p.67
7. Żmijan J., Precht W., Mazur J., Staśkiewicz J. ,
Poszerzenie linii rezonansu ferromagnetycznego przez dyslokacjestr.75
Broadening of ferromagnetic resonance line by dislocationsp.75
8. Żmijan J., Precht W., Mazur J., Staśkiewicz J.
Przesunięcie linii rezonansu ferromagnetycznego przez dyslokacjestr.80
Ferromagnetic resonance line - shift by dislocations..p.80
9. Morawski J., - Niektóre zaganienia dotyczące homogenizacji mas ceramicznychstr.84
Some problems dealing with ceramic bodiesp.84
10. Poterewicz E., Malicki M., Poterewicz P. Ocena głębokości energetycznej pułapek powstających w warstwie tlenku niklu podczas przemiany magnetycznej niklu.....str.90
The estimate energetic depth of traps on the layer of oxide during magnetic phase transitions of nickel.....p.90

11. Precht W., Bieńkowski C., Dubiella, Ignaciuk J.
Badania struktury wirników pomp siarkocyanowych
w kąpielach i siarkoazotowanych gazowo w warunkach
przemysłowychstr.99
Investigation of structure of bath sulphurizing and
gas sulphurizing pump rotor surface.....p.99
12. Precht W., Ignaciuk J., Bieńkowski C., Kanigowski Z.,
Kwiatkowski J., Myśliński P. - Analiza wybranych metod
przemian fazowych w stalach narzędziowych.....str.122
Analysis of Selected Methods of Phase Transformation
Investigation in Tool Steels.....p.122
13. Ignaciuk J., Kurlus T., Maciejewski M., Mazur J.,
Precht W. - Wpływ ciśnienia roztworu trawiącego na
proces chemicznego trawienia blach metalowych.....153
The influence of etching reagent pressure in the
process of chemical etching of sheet metals.....p.153
14. Poterewicz P., Malicki M., Poterewicz E, Egzoemisja
elektronów podczas przemian fazowych metali i stopów..str.170
The electron emission during phase transitions of
metals and alloys.p.170
15. Precht W., Bieńkowski C., Ćwirko L, Kwiatkowski J.
Glik R., Ratajski J. - Wpływ deformacji plastycznej
przed azotowaniem na parametry warstwy azotowanej...str.187
Influence of plastic deformation before nitriding on
the properties of surface nitriding layer.....p.187

Antoni Kwiatkowski

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie
w latach 1972 - 1978.

W 1972 r. na Wydziale Mechanicznym Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie powołany został Zespół Technologii i Materiałów Elektronicznych, który podjął prace badawcze i kształcenie specjalistów dla potrzeb przemysłu elektromaszynowego i elektronicznego zgrupowanego na terenie miasta i województwa koszalińskiego. W powstaniu tego kierunku aktywnie uczestniczył Ośrodek Naukowo Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych w Warszawie dostarczając znaczną ilość sprzętu i materiałów niezbędnych dla prowadzenia zajęć ze studentami i prac badawczych.

Zespół nawiązał współpracę z zakładami przemysłowymi regionu a szczególnie z filią ONPMP w Koszalinie.

Dostosowano profil kształcenia i tematykę prac dyplomowych do problematyki współpracujących zakładów.

Podjęto prace badawcze mające na celu rozpoznanie możliwości kadrowych i aparaturowych dla spełnienia przez zespół roli terenowego zaplecza badawczego przemysłu.

W 1974 r. Zespół przekształcony został w Instytut Inżynierii Materiałowej. Kształcenie i prace badawcze prowadzono w Zakładach Instytutowych grupujących specjalistów z różnych dziedzin. Struktura organizacyjna obejmowała zakłady : Fizyki Ciała Stałego, Chemii Fizycznej,

Metali, Półprzewodników, Dielektryków i Tworzyw Sztucznych. Całość prac dydaktycznych i badawczych obsługiwał Zespół Laboratoriów. W 1975 roku Instytut otrzymał nowy budynek pozwalający na rozszerzenie laboratoriów oraz uruchomienie nowych stanowisk dydaktycznych i badawczych. Kadra pracowników rekrutująca się z różnych ośrodków akademickich, instytutów resortowych oraz z zakładów przemysłowych przechodziła w tym czasie procesy adaptacji w nowym środowisku, a także integrowania się wokół nowej problematyki jaką w skali kraju była inżynieria materiałowa. Zarówno wymienione procesy jak i zmiany w kierunkach rozwoju przemysłu koszalińskiego spowodowały reorganizację Instytutu w 1977 roku.

Dążąc do poprawy organizacji nauczania oraz lepszego przystosowania się do współpracy z przemysłem powołane zostały zakładowe zespoły badawcze skupiające się wokół wybranych problemów fizyki ciała stałego, chemii fizycznej, technologii tworzyw kompozytowych, technologii materiałów i elementów elektronicznych oraz technologii tworzyw sztucznych. Dokonano krytycznej oceny dotychczasowego dorobku Instytutu, posiadanego wyposażenia i stopnia jego wykorzystania. Opracowano program badań Instytutu do roku 1980 podporządkowany trzem głównym celom : podnoszeniu poziomu nauczania, realizacji prac kwalifikacyjnych kadry Instytutu, oraz rozpracowywaniu rozpoznawczemu problemów badawczych przed podjęciem ich realizacji na rzecz zleceniodawców i Instytutów Resortowych, zakładów przemysłowych itp.

Problematyka kierunków badań zespołów instytutowych obejmuje :

- wpływ struktury realnej na przemiany fazowe w wybranych stopach żelaza,
- badania nad trój i czteroskładnikowymi związkami metali przejściowych z pierwiastkami grupy siarkowców,
- badania nad wytwarzaniem oraz zastosowaniami tworzyw kompozytowych w układach : tworzywa tlenkowe - metale - tworzywa sztuczne.
- badania nad wytwarzaniem i zastosowaniami tworzyw półprzewodnikowych wykazujących dodatnie i ujemne efekty termoelektryczne,
- badania nad wytwarzaniem i ferrytów prostych i złożonych oraz procesami spiekania i monokryształizacji
- badania nad zastosowaniami tworzyw sztucznych
- badania nad zmianami wytrzymałości materiałów w niskich temperaturach - do helowych włącznie.

Wyniki badań publikowane były w wydawnictwie uczelnianym pt. " Prace Instytutu Inżynierii Materiałowej - Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie", w innych czasopiśmie naukowych krajowych oraz w czasopiśmie zagranicznych. Łącznie do końca 1977 roku opublikowano 24 prac w czasopiśmie krajowych i 8 prac w czasopiśmie zagranicznych. Zgłoszono 24 projektów patentowych i uzyskano 2 patentów.

Pracownicy Instytutu uczestniczyli w 5 konferencjach naukowych zagranicznych wygłaszając 3 referaty opublikowane w czasopiśmie lub materiałach pokonferencyjnych,

oraz w 3 konferencjach naukowych krajowych.

Zorganizowano na terenie Instytutu polsko - jugosłowiańskie sympozjum poświęcone problematyce spiekania tworzyw ceramicznych w oparciu o wyniki badań własnych oraz zagadnieniom ekonometrii w zastosowaniu do różnych technologii spiekania.

Studia inżynierskie w zakresie materiałów dla elektroniki ukończyło 68 studentów przy czym większość z nich została zatrudniona w zakładach przemysłowych miasta i województwa koszalińskiego. 3 prace uzyskały 1-sze lokaty na ogólnopolskich konkursach na najlepsze prace dyplomowe.

W 1978 r. opuszcza Instytut grupa 25 absolwentów ze stopniem zawodowym magistra inżyniera technologa materiałów. Wyniki wielu prac dyplomowych wdrażane są do zakładów przemysłowych pod nadzorem i z udziałem naszych absolwentów dla których oznacza to szybką adaptację w nowym środowisku pracy.

Realizując program popularyzacji idei inżynierii materiałowej zorganizowano w ramach Koszalińskich Dni Techniki wspólnie z zakładowymi organizacjami stowarzyszeń technicznych NOT /SIMP i SEP / 4 konferencje. Na konferencjach tych Instytut zaprezentował wyniki swoich prac badawczych oraz nakreślone zostały główne kierunki badań nad materiałami oraz problematyka kształcenia kadr dla przemysłu.

Na ogólnopolskiej wystawie " Inżynieria Materiałowa - Gospodarcze" zorganizowanej przez Ministerstwo Gospodarki Materiałowej w Szczecinie, Koszalinie, Opolu i innych ośrodkach przemysłowych przedstawione zostały osiągnięcia

Instytutu w referacie plenarnym oraz w postaci oryginalnych ogrzewaczy pomieszczeń wykorzystujących jako element grzejny cienką, przezroczystą warstwę typu "filmistor", elementy i podzespoły elektroniczne zalane w blok żywicą syntetyczną itd.

W latach 1972 - 1977 Instytut prowadził szereg prac badawczych na rzecz jednostek gospodarki narodowej.

Łączna wartość prac badawczych w tym okresie wyniosła 41 milionów złotych. Do końca 1977 r. wykonano i zakończono badania na łączną kwotę 12,8 miliona zł.

Prace pozostające w realizacji przebiegają zgodnie z harmonogramami co stanowi duże osiągnięcie zespołów badawczych zważywszy krótki okres rozwoju Instytutu oraz skalę trudności rozwiązywanych problemów.

Tematyka prac badawczych zrealizowanych i bieżących związana jest ważnymi dla gospodarki zadaniami ujętymi w problemach rządowych i węzłowych /około 80 % /.

Pozostałe prace to badania na rzecz zakładów przemysłowych, ekspertyzy itd. Wśród zrealizowanych prac na podkreślenie zasługują : badania nad doskonaleniem wybranych procesów technologicznych w produkcji tworzyw ceramicznych i sztucznych, opracowanie nowych materiałów elektronicznych, badania nad cienkimi, przezroczystymi warstwami grzejnymi typu "filmistor", badania nad precyzyjnym trawieniem azurów metalowych oraz zagospodarowanie odpadów przemysłowych z procesów chemigraficznych.

Wkraczając w nowe dziesięciolecie Uczelni Instytut Inżynierii Materiałowej dążyć będzie do zawężania specja-

lizacji zespołów i pełniejszej integracji kadry wokół problematyki szczególnie ważnej dla gospodarki materiałowej zwłaszcza zgrupowanej w Koszalińskim i w środkowopomorskim regionie przemysłowym.

Sprzyja temu precyzowany podział tematyki badań nad materiałami w ośrodkach Inżynierii Materiałowej w kraju.

537.662

Jadwiga Harmacińska, Antoni Kwiatkowski, Zbigniew Samusz,
Włodzimierz Szwej.

Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Instytut Inżynierii Materiałowej

Zakład Dielektryków

Wpływ długotrwałego ogrzewania polikrystalicznego
ferrytu $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ w temperaturze 1573 K
na rozrost i porowatość ziaren.

The influence of the prolonged time heating at
1573° K on the $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ polycrystalline
ferrite on the growth and porosity ferrite grains.

Влияние длительного нагрева поликристаллического
феррита $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ при темп. 1573 К
на величину и пористость зерен.

Streszczenie

Polikrystaliczny ferryt $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ wy-
grzewano w temperaturze 1573 K w czasie do 100 godzin.
Próbki pobrane z różnych czasów wygrzewania badano w mikro-
skopie scanningowym JSM-S1.

Ustalono etapy rozrostu ziaren aż do utworzenia dużych
obszarów monokrystalicznych.

Abstract

The polycrystalline $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ ferrite was

heated at 1573 K through 100 hours. The samples after the different time heating was examined in the JSM-S1 scanning microscope. The steps of the grain growth were established. At the last time of heating the big monocrystalline areas were created.

Содержание

Поликристаллический феррит $Zn_{0,64}Ni_{0,36}Fe_2O_4$ нагревался при темп. 1573 K до 100 часов. Образцы, полученные в определенное время, исследовались в растворовом микроскопе JSM-S1. Была определена стадия развития зерен до построения больших монокристаллических областей.

Surowcami do wytwarzania ferrytu były : $\alpha - Fe_2O_3$ wytworzony przez prażenie w temp. 973 K, $\gamma - Fe_2O_3$ UEH produkcji firmy

E. Henricote

gęstość d_{20}	=	5,18 g/cm ³
Fe_2O_3	=	99,96 %
CoO	=	0,02 %
NiO	=	0,015 %

ZnO - preparat produkcji Zakładów " Oława "

gęstość d_{20}	=	5,48 g/cm ³
ZnO	=	99,60 %
PbO	=	0,05 %
CoO	=	0,02 %

NiO - wytworzony przez termiczny rozkład połączony z prażeniem w 973 K NiCO₃ cz. prod. FOCH

gęstość d ₂₀	=	7,25 g/cm ³
NiO	=	99,85 %
CoO	=	0,04 %
Fe ₂ O ₃	=	0,01 %

Tlenki zmielono w postaci zawiesiny wodnej w szybko-obrotowym mieszalniku Attritor - 01 firmy Netzsch.

Do mielenia stosowano kule stalowe o \varnothing 0,003 m.

Analizę rozkładu wielkości ziaren uzyskanego materiału przeprowadzono wagą sedymentacyjną Sartorius.

Oznaczony skład przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Skład ziarnowy mieszaniny tlenków Fe₂O₃, ZnO i NiO.

The grain size distribution of the Fe₂O₃, ZnO and NiO mixture.

Zawartość frakcji ziaren / % wag./					
0,5 μ m	0,6+1,0 μ m	2+4 μ m	5+7 μ m	8+10 μ m	10 μ m
1,0	2,4	16,0	52,7	14,7	13,2

Zawiesinę tlenków zdekantowano i wysuszono w temp. 383 K, ochłodzono do temperatury otoczenia, roztarto w moździerzu agalitowym i wyprażono w piecu komorowym PEK-100 w temp. 773 K przez 5 godz. w atmosferze powietrza. Z uzyskanego proszku uformowano tabletki o wymiarach : średnica 0,038 m i wysokość 0,01 m bez dodatku substancji spoiwowych. Formowanie tabletek przeprowadzono na prasie 2,5 T MMW / VEB Werkzeugmaschinenfabrick/ stosując ciśnienie 300 kG/cm².

Spiekanie tabletek połączone z ferrytyzacją przeprowadzono przez 5 godz. w piecu komorowym PEK-100 w temp. 1573 K w atmosferze powietrza.

Rentgenograficzna analiza fazowa i analiza chemiczna wykazały, że uzyskany preparat posiada skład $Zn_{0,64} Ni_{0,36} Fe_2O_4$ o stałej sieciowej $a = 8,38 \text{ \AA}$. Stwierdzono ponadto w badanym materiale występowanie tlenku kobaltu w ilości około 0,1 % i wyraźne ślady tlenku ołowiu.

Do badań użyto 1 tabletkę wybraną losowo, z której pobrano próbkę do badań rentgenograficznych.

Tabletkę pocięto piłą diamentową na paski. Odrzucono obszary przypowierzchniowe. Uzyskano 12 próbek o wymiarach 0,01 x 0,005 x 0,001 m. Wypolerowano jedną powierzchnię każdej próbki do chropowatości odpowiadającej wartości $Ra = 0,04 + 0,02 \text{ \mu m}$ / odpowiednio $Rz = 0,2 + 0,1 \text{ \mu m}$ /. Badania przeprowadzono na profilografii Taylora - Hobsona.

Wszystkie próbki z wyjątkiem dwóch kontrolnych, umieszczono w komorze pieca KO 14 firmy VEM na podkładce z pociętego i niepolerowanego ferrytu pochodzącego

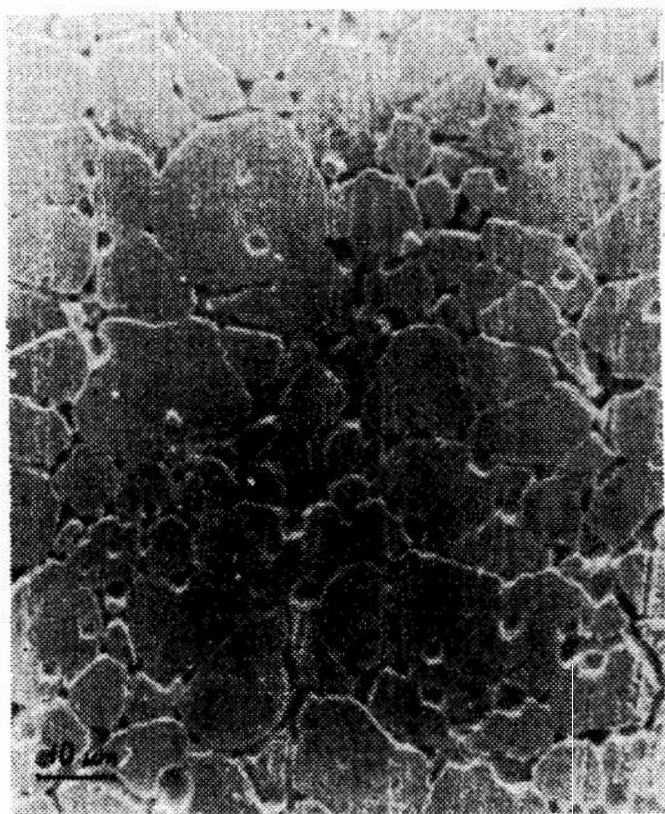
z innej tabletki o tym samym składzie chemicznym.

Próbki wygrzewano w temp. 1573 K. Temperaturę kontrolowano termoparą PtRhPt 14.

Kolejne próbki do badań wyjmowano po czasie 2,5 i co 5 godz. do 100 godz. Dla uchwycenia stanu struktury ziaren w ogrzewanych spieku po ściśle określonym czasie, próbki wyjmowano z pieca i studzono w temperaturze otoczenia. Próbki trawiono następnie we wrzącym 50 % kwasie solnym przez 15 min., płukano w wodzie destylowanej i suszono.

Zmiany morfologiczne na powierzchni zewnętrznej i przekroju badano mikroskopem scanningowym JSM-S1.

Na zdjęciu 1 pokazano powierzchnię próbki nie poddanej ogrzewaniu. Stanowiła ona model porównawczy zmian zachodzących podczas długotrwałego ogrzewania.



Zdj.1.

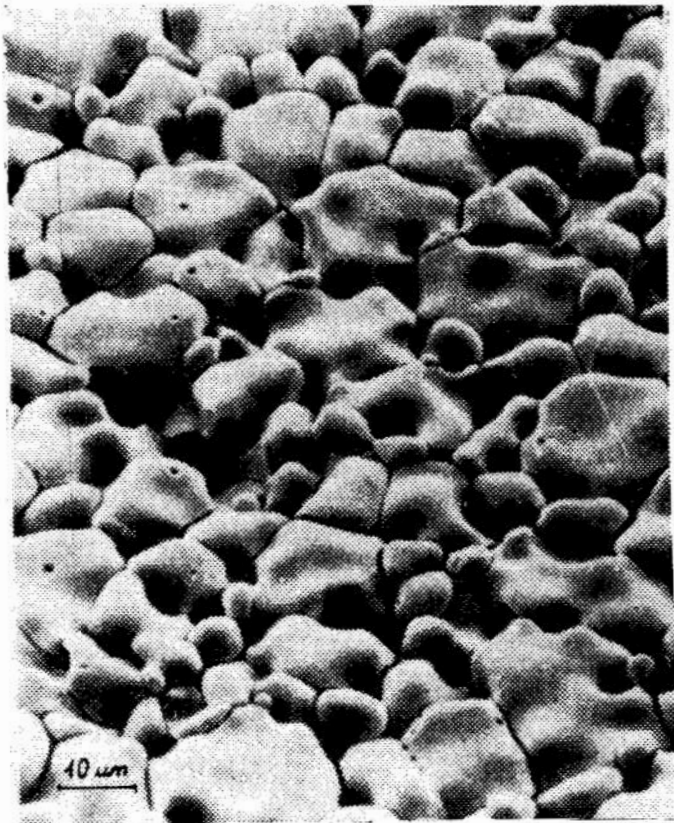
Próbka kontrolna. Powierzchnia ferrytu po wypolerowaniu i wytrawieniu w kwasie solnym pow. 1000 x

The standard sample. The surface of the ferrite which was polished and etched by hydrochloric acid.

Magn. 1000 fold.

W wyniku badań stwierdzono, że na powierzchni próbek w funkcji czasu ogrzewania dają się wyodrębnić następujące etapy :

1. Przy ogrzewaniu w czasie do 30 godz. włącznie w porównaniu do próbki kontrolnej powierzchnia ziaren wykazuje plastyczną deformację. Zmniejszyła się ilość otwartych pęcherzy. Nastąpiła sferoidyzacja ziaren szczególnie po 30 godz. wygrzewania, będąca wynikiem ich uplastycz-



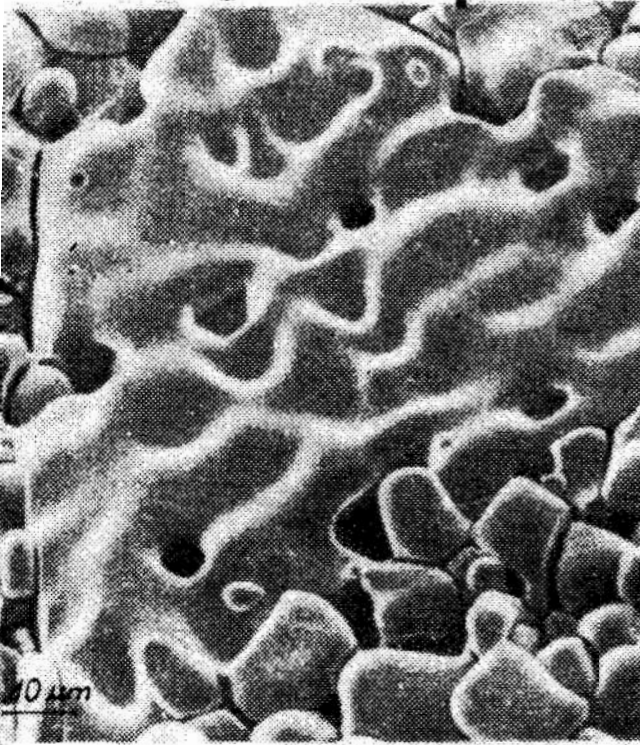
Zdj. 2.

Powierzchnia ferrytu po ogrzewaniu przez 30 godz. pow. 1000x

The ferrite surface after heating during 30 hours.

Magn. 1000 fold.

2. Rozrost ziaren ujawnia się szczególnie wyraźnie podczas wygrzewania od 40 do 65 godz. /zdj.3/. Ilość dużych ziaren wzrasta w miarę czasu wygrzewania obserwuje się występowanie ziaren średnich i drobnych.

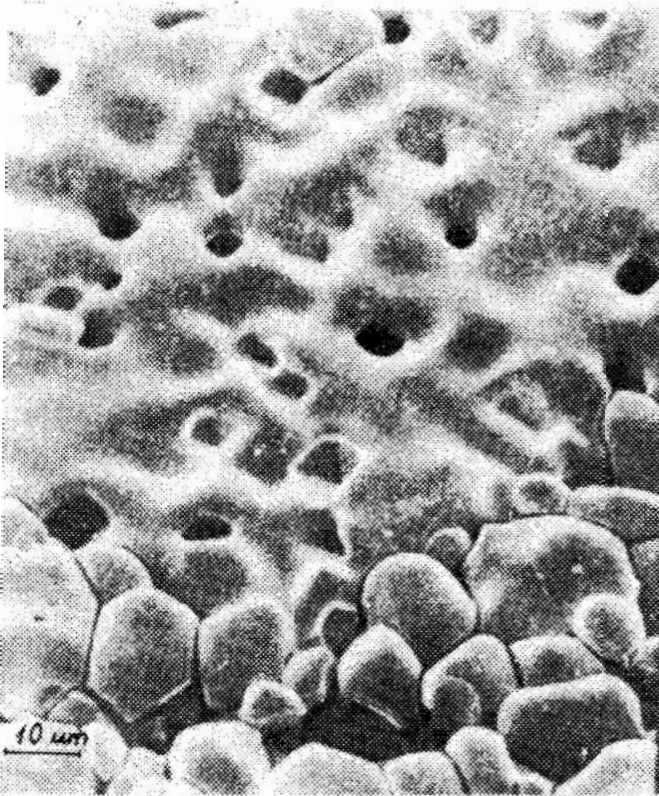


Zdj.3.

Powierzchnia ferrytu po 65 godz.
ogrzewania pow. 1000 x

The ferrite surface after heating during 65 hours.
Magn. 1000 fold.

3. Po czasie 65 godz. następuje dalszy rozrost ziaren przy czym w próbkach po ochłodzeniu widoczne są zmiany strukturalne masy ziaren demonstrujące się występowaniem charakterystycznych termicznych figur trawienia /1/ ościenionych pokrojem oktaedrycznym /zdj. 3 i 4 /.



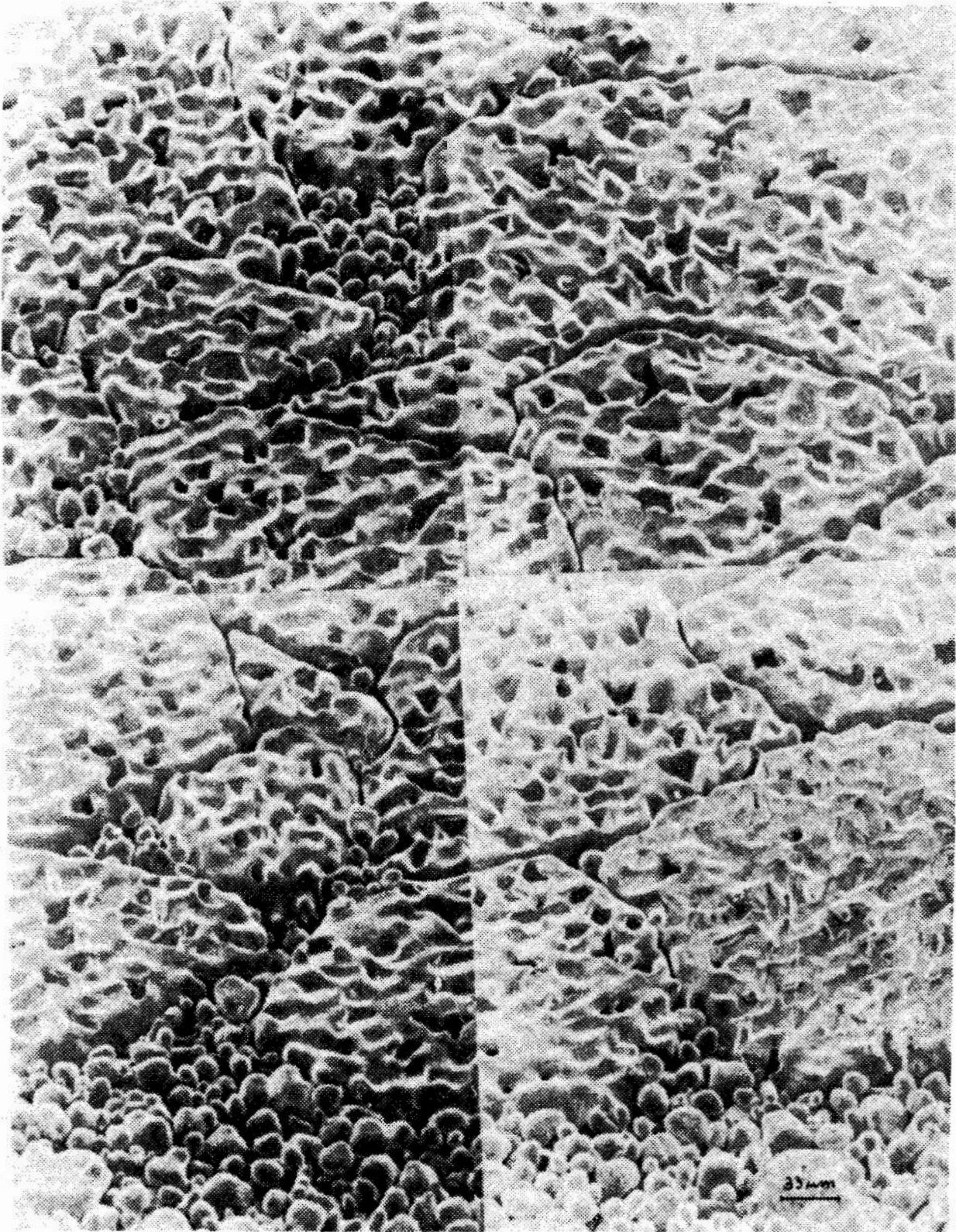
Zdj.4.

Powierzchnia ferrytu po 70
godz. ogrzewania. pow. 1000x

The ferrite surface after
70 hours heating.
Magn. 1000 fold.

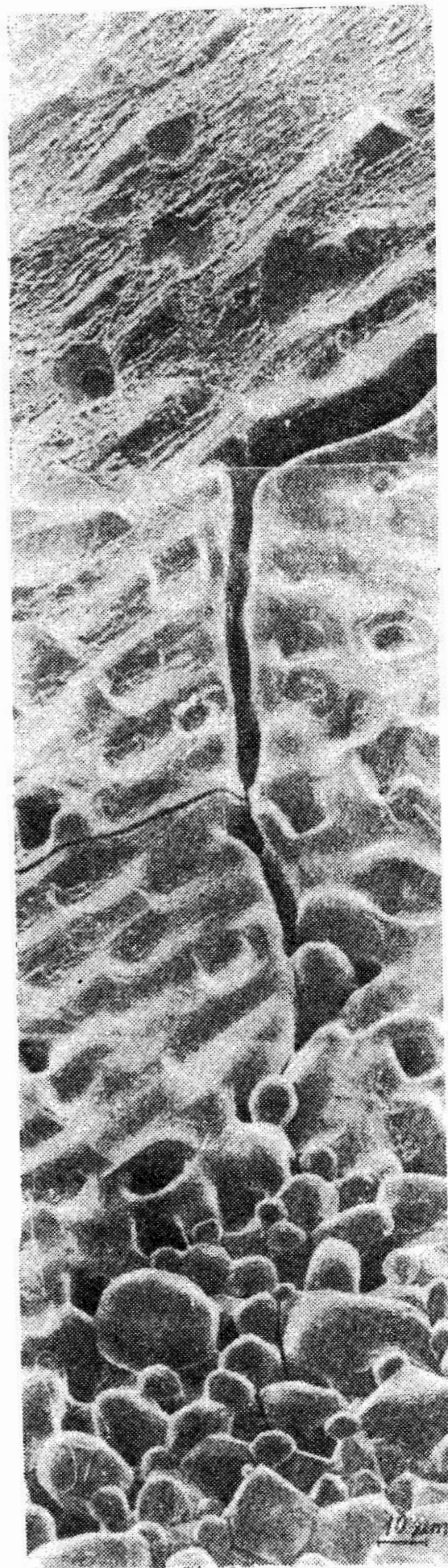
Na obserwowanym obszarze pojedynczego ziarna /zdj.4/ widoczna jest duża równoległość krawędzi i płaszczyzn figur położonych nawet w znacznej odległości od siebie. Świadczy to w dużym uporządkowaniu struktury wewnętrznej ziarna. Obok dużych rozrośniętych ziaren nadal występują ziarna średnie i drobne - nawet do 100 godz. ogrzewania /zdj. 5 i 6 /.

Jak wykazały badania przełomu próbek rozrost ziaren w masie próbki występuje analogicznie jak na powierzchni przy czym rozrastające się ziarno wewnątrz preparatu nie zawsze wchłania masę drobniejszych ziaren stykających się z jego powierzchnią /zdj.7/.



Zdj.5. Powierzchnia ferrytu po 80 godzinach ogrzewania.
pow. 300 x

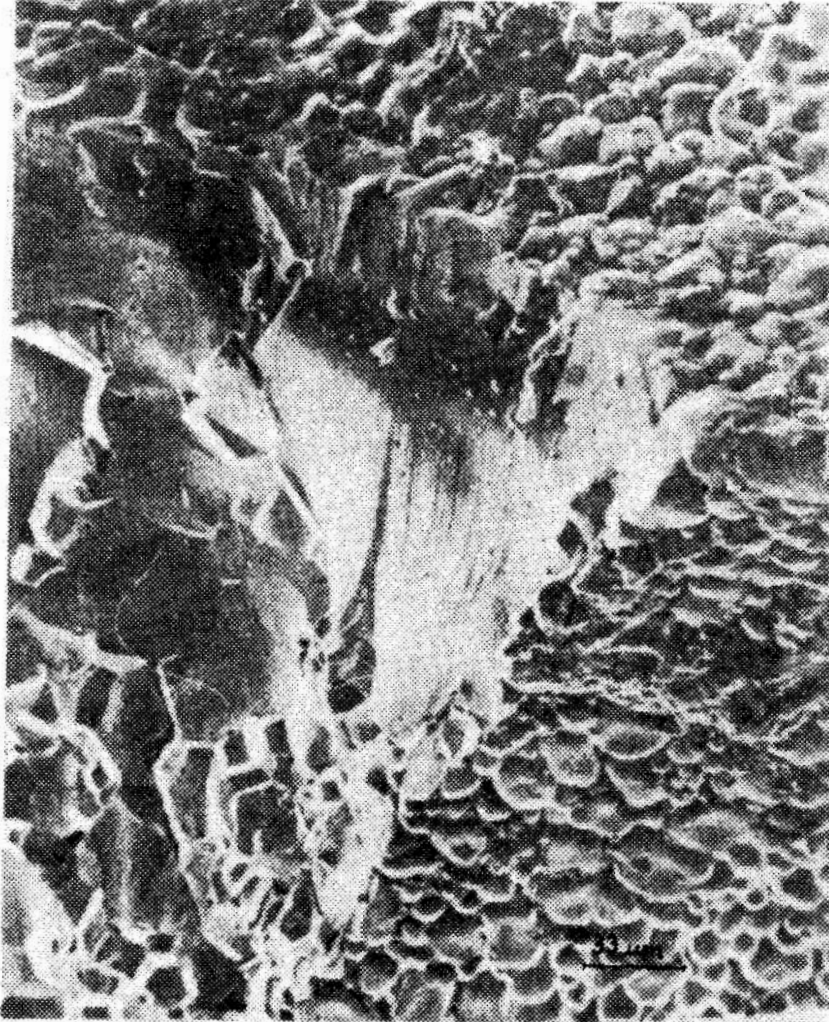
The ferrite surface after heating during 30 hours.
Magn. 300 fold.



Zdj. 6.

Powierzchnia ferrytu ogrzewana przez 100 godz.

The ferrite surface after heating during 100 godz.



Zdj.7. Przełom ferrytu ukazujący duże pojedyncze ziarno pod powierzchnią próbki. pow. 300x

The ferrite fracture showing a large single grain under the sample surface. Magn. 300 fold.

Wnioski.

Podczas ogrzewania polikrystalicznego ferrytu $Zn_{0,64}Ni_{0,36}Fe_2O_4$ w temp. 1573 K następuje mięknięcie i plastyczna deformacja ziaren powodująca ich sferoidyzację.

Intensywny rozrost ziaren obserwuje się po 40 godzinach ogrzewania i to zarówno na powierzchni próbek jak i w ich wnętrzu. Rozrost ten mimo prowadzenia ogrzewania do 100 godzin nie obejmuje wszystkich ziaren. Mimo znacznego oddziaływania mechanicznego pomiędzy poszczególnymi ziarnami uwidoczniającego się w postaci zgniotu na płaszczyznach τ a zwłaszcza na krawędziach styku /zdj.2,3,4/, duża ilość ziaren nie wykazuje tendencji do trwałego łączenia się ze sobą.

Uzyskane po ogrzaniu przez 75 - 100 godz. duże ziarna wykazują znaczny skurcz powodujący występowanie pomiędzy poszczególnymi ziarnami stosunkowo szerokich i głębokich szczelin. Większość dziur w powierzchni ziaren uległa zasklepieniu.

Literatura :

1. Takei T. Yoshida, Yodogawa T., Okamoto A, Hihya T. Komoshita M., Behavior of Pores in the Sintering of Ferrites, Proc. ICF 6.A.2.4. /1970/.

Wykaz tablic

1. Skład ziarnowy mieszaniny tlenków : Fe_2O_3 , ZnO i NiO.

Wykaz zdjęć

1. Próbka kontrolna. Powierzchnia ferrytu po wypolerowaniu i wytrawieniu w kwasie solnym. Pow. 1000x.
2. Powierzchnia ferrytu po ogrzaniu przez 30 godz.
Pow. 1000x
3. Powierzchnia ferrytu po 65 godz. ogrzewania. Pow. 1000x
4. Powierzchnia ferrytu po 70 godz. ogrzewania. Pow. 1000x
5. Powierzchnia ferrytu po 80 godz. ogrzewania. Pow. 300x
5. Powierzchnia ferrytu ogrzewana przez 100 godz.
7. Przełom ferrytu ukazujący duże pojedyncze ziarno pod powierzchnią próbki. Pow. 300x.

Janusz Żnijan, Witold Precht, Jan Mazur
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Fizyki Ciała Stałego

Amplituda rozpraszania magnonów jednorodnych
na wybranej grupie dyslokacji krawędziowych

The matrix element for uniform magnons scattered
on select group of edge dislocations

Амплитуда рассеяния однородных магновов на из-
бранной группе краевых дислокаций

STRESZCZENIE

W pracy rozważa się procesy rozpraszania magnonów jednorodnych na dyslokacjach. Stosuje się półfenomenologiczną teorię magnonów w przybliżeniu ferromagnetycznego ośrodka ciągłego. Przyjmuje się, że więź magnonów z dyslokacjami wynika z oddziaływania magnetosprężystego. Amplitudę rozpraszania na dyslokacjach wylicza się w przybliżeniu dwumagnonowych procesów.

ABSTRACT

The relaxation processes for uniform magnons scattered on dislocations are studied. In the semiphenomenological treatment of magnons the ferromagnetic crystal is consi-

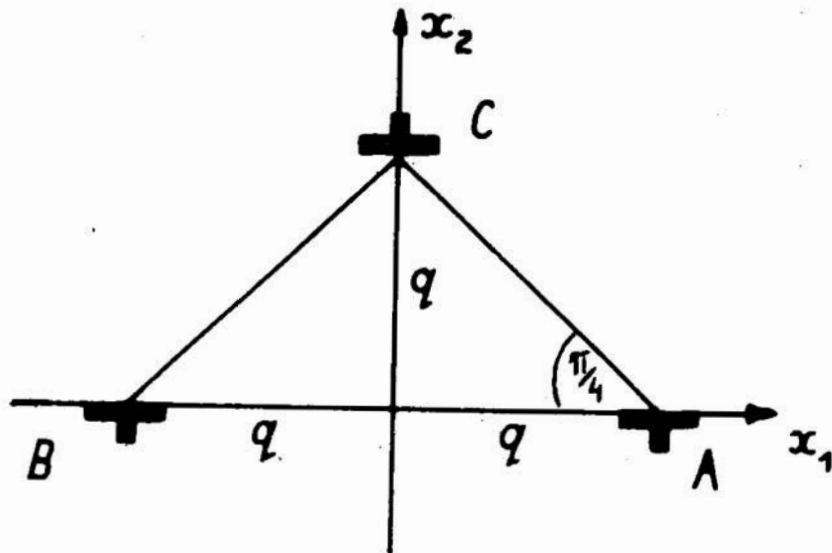
dered to be a continuous medium.

It is assumed that coupling of magnons with deformation field of dislocations arises from the magnetoelastic energy. The scattering matrix element for two - magnons processes is calculated.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе рассмотрено рассеяние однородных магнонов на дислокациях. Применена семифеноменологическая теория магнонов в приближении ферромагнитной сплошной среды. Принято взаимодействие магнонов с дислокациями за счет магнитоупругой энергии. Амплитуда рассеяния на дислокациях вычисляется в приближении двумагнонных процессов.

Odprężony monokryształ niklu poprzecinany jest siecią dyslokacji o gęstości rzędu $10^7 \div 10^8 \text{ cm}^{-2}$ /1/. Oprócz pojedynczych dyslokacji krawędziowych i dipoli dyslokacyjnych, występują też łatwo formujące się konfiguracje trzech dyslokacji krawędziowych o geometrii jak na rys.1. W pracach /2/ wyliczono amplitudę rozpraszania magnonów jednorodnych $/\vec{k}=0/$ na pojedynczych dyslokacjach śrubowych i krawędziowych. W pracy /3/ wyliczono tę amplitudę dla przypadku rozpraszania magnonów jednorodnych na dipolu dyslokacyjnym. Wydaje się interesującym wyliczyć tę amplitudę dla bardziej rozbudowanego układu trzech dyslokacji krawędziowych jak na rys. 1.



Rys. Nr 1. Rozważana geometria grupy dyslokacji.

Fig. Nr 1. The considered group of dislocations.

Składowe tensora deformacji dla pojedynczej dyslokacji krawędziowej wybrano zgodnie z /4/ :

$$e_{11} = -\frac{b}{2\pi} \frac{x_2}{r^2} \left\{ 1 + \frac{x_1^2 - x_2^2}{2(1-\nu)r^2} \right\} = -\frac{b}{2\pi} \frac{\sin\theta}{r} \left\{ 1 + \frac{\cos 2\theta}{2(1-\nu)} \right\}$$

$$/1/ \quad e_{22} = \frac{b}{2\pi} \frac{\nu}{1-\nu} \frac{x_2}{r^2} \left\{ 1 + \frac{1}{2\nu} \frac{x_1^2 - x_2^2}{r^2} \right\} = \frac{b}{2\pi} \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\sin\theta}{r} \left\{ 1 + \frac{\cos 2\theta}{2\nu} \right\}$$

$$e_{12} = \frac{b}{4\pi} \frac{1}{1-\nu} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{r^4} = \frac{b}{4\pi} \frac{1}{1-\nu} \frac{\cos\theta \cos 2\theta}{r}$$

gdzie : b - wektor Burgersa, ν - współczynnik Poissona,
 $r^2 = x_1^2 + x_2^2$;

Współrzędne kartezjańskie $/x_1, x_2, x_3/$ związane są ze
 współrzędnymi walcowymi zgodnie z : $x_1 = \rho \cos \theta$;
 $x_2 = \rho \sin \theta$; $x_3 = x_3$.

Składowe tensora deformacji rozważanego układu trzech
 dyslokacji wylicza się w przybliżeniu liniowej teorii
 sprężystości zgodnie z :

$$e'_{ii} = e_{ii}^A + e_{ii}^B + e_{ii}^C$$

2/

$$e'_{ij} = e_{ij}^A + e_{ij}^B + e_{ij}^C$$

W przybliżeniu $\rho \gg a$ otrzymuje się :

$$e'_{11} = -\frac{b}{4\pi(1-\nu)\rho^2} [2(1-\nu)\rho \sin \theta + 2(1-\nu)\rho(2-3\cos 2\theta) + \rho \sin \theta \cos 2\theta +$$

3/

$$+ \rho(2\cos 2\theta - 2\cos 4\theta - 1)]$$

$$e'_{12} = \frac{b}{4\pi(1-\nu)\rho^2} [\rho \cos \theta \cos 2\theta + \rho \sin 2\theta]$$

Dla dwumagnonowych procesów rozpraszania magnonów
 jednorodnych $/\vec{k}=0/$ w niejednokrotne $/\vec{k} \neq 0/$ amplituda
 rozpraszania jest postaci / 2,3/ :

$$4/ \quad W(0, \vec{k}) = \frac{2\mu_B B_1}{MV} \int d\vec{r} (e_{xx}' + e_{yy}' - 2e_{zz}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

gdzie: μ_B - magneton Bohra, B_1 - stała magnetosprężysta,
 M - namagnesowanie nasycenia w danej temperaturze,
 V - objętość próbki, e_{ii} - składowe tensora deformacji
 w układzie kartezjańskim związanym z zewnętrznym polem
 magnetycznym H w kierunku osi z .

Otrzymuje się :

$$5/ \quad e'_{xx} + e'_{yy} - 2e'_{zz} = \frac{(2\nu-1)b}{2\pi(1-\nu)\rho^2} [\rho \sin\theta + q(2-3\cos 2\theta)]$$

Całkowanie w /4/ wygodnie jest realizować we współrzędnych cylindrycznych ρ, θ, x_3 /. Korzysta się też ze wzorów rekurencyjnych dla funkcji Bessela I-go rodzaju i rzeczywistego argumentu $J_n/u/$.

Ostateczna formuła amplitudy rozpraszania magnonów jednorodnych na wybranej grupie trzech dyslokacji krawędziowych jest postaci :

$$6/ \quad W(0, \kappa) = \frac{(2\nu-1)(4\mu\beta_1 b)}{1-\nu} \left(\frac{\sin k_2 L}{k_2} \right) \left\{ i \frac{\sin \alpha}{\kappa} [1 - J_0(\kappa r_1)] + \right. \\ \left. + q \left(\frac{5}{2} - 3\cos^2 \alpha \right) [J_0(\kappa r_1) + J_2(\kappa r_1) - 1] \right\}$$

gdzie $\sqrt{-1} = i$; $\kappa = (k_1^2 + k_2^2)^{1/2}$; $\sin \alpha = k_2/\kappa$;

$\cos \alpha = k_1/\kappa$;

k_i - składowe wektora falowego magnonu;

L - długość grupy dyslokacyjnej;

r_1 - zewnętrzny promień pola naprężeń dyslokacji.

Aproksymacja $\lim_{q \rightarrow 0} W(0, \kappa)$ odpowiadająca anihilacji dwóch dyslokacji o przeciwnych wektorach Burgersa prowadzi do zgodności z pracami /2,3/. Z formuły /6/ widać, że rozważany układ trzech dyslokacji ma własności pojedynczej dyslokacji i dipola dyslokacyjnego odpowiednio z czynnikami wagowymi 1 i $\cong 4$ dla dwumagnonowych procesów rozpraszania. Na rozważanym układzie dyslokacji

zachodzi bowiem nieaddytywny, interferencyjny wzrost amplitudy rozpraszania magnonów.

LITERATURA

1. W. Anders, E. Biller, Phys. Stat. Sol. 3,K71/1970;
2. J. Morkowski, Physica Letters 26 A, 144/1968/;
Acta Phys. Polon. 35,565 /1969/;
3. J. Morkowski, W. Schmidt, Acta Phys. Polon. 36,503/1969/;
4. J. Friedl, Dislocations, Pergamon Press, Oxford 1964;

621.7.

W. Precht, J. Ignaciuk, T. Kurlus, J. Mazur, J. Żmijan

Wyższa Szkoła Inżynierska

Instytut Inżynierii Materiałowej

Zakład Fizyki Ciała Stałego

- " Wpływ struktury i stopnia deformacji plastycznej na proces chemicznego trawienia blachy stalowej niskowęglowej i blachy kowarowej".
- " The influence of structure and plastic deformation on chemical etching process sheet low-carbon steel and sheet kovar".
- " Влияние структуры и пластической деформации на процесс химического травления низкоуглеродистой листовой стали и листового ковара".

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ deformacji plastycznej wywołanej walcowaniem na zimno na szybkość trawienia blachy ze stali niskowęglowej i blachy kowarowej w roztworze wodnym $FeCl_3$. Zbadano szybkości trawienia blach zrekrytalizowanych. Stwierdzono, że deformacja plastyczna blachy ze stali niskowęglowej ma bardzo mały wpływ na szybkość trawienia, w przypadku blachy kowarowej wpływ ten jest znaczny. Dla blach zrekrytalizowanych stwierdzono liniową zależność szybkości trawienia od średniej gęstości granic i podgranic ziaren.

SUMMARY

The influence of plastic deformation evoked by cold rolling on the etching rate of the sheet low-carbon steel and the sheet kovar in etching reagent based on FeCl_3 and the etching rate of the recrystallizing sheets, as well, was investigated.

It was found that the etching rate of the sheet low-carbon steel did not depend on the plastic deformation, just the opposite as for the sheet kovar.

A linear dependence between the etching rate and the grain subboundaries and boundaries density was found.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе исследовано влияние пластической деформации, вызванной холодной прокаткой, на скорость травления низкоуглеродистой листовой стали и листового ковара. Исследована скорость рекристаллизованных металлических листов. Подтверждается, что пластическая деформация низкоуглеродистой листовой стали имеет очень малое влияние на скорость травления, для ковара это влияние является значительным. Для рекристаллизованных металлических листов подтверждена линейная зависимость скорости травления от средней плотности границ и подграниц зерен.

Materiał użyty do badań stanowiła blacha z niskowęglowej stali ferrytycznej produkcji USA o zawartości węgla 0,08 % wag., grubości 0,15 mm, oraz blacha kowarowa o grubości 0,25 mm firmy Vacuumschmelze GMBH /RFN/ o symbolu Vacon 10.

Z obu rodzajów blachy wycięto próbki o wymiarach 80 x 15 mm i odtłuszczono w czterochlorku węgla.

Próbki ze stali niskowęglowej odprężono w 550°C przez jedną godzinę w atmosferze ochronnej argonu.

Srednia wielkość ziarna odprężonych próbek, mierzona zgodnie z PN-67/H-04507, wynosiła $d_{gr} = 9 \mu m$, twardość mierzona metodą mikroskopową $Hv_{10} 145 \text{ kG/mm}^2$, koercja magnetyczna 3,8 Oe.

Na fot. 1 przedstawiono strukturę materiału w stanie wyjściowym, na fot. 2 strukturę po odprężeniu.

Próbki z blachy kowarowej poddano obróbce zmiękczającej polegającej na wygrzaniu przez 30 min. w temperaturze 1050°C w atmosferze ochronnej argonu i szybkim schłodzeniu w powietrzu w celu utrzymania węgla w roztworze stałym.

Po tej operacji twardość próbek wynosiła $Hv_{40} 184 \text{ kG/mm}^2$, koercja magnetyczna 2,25 Oe, średnia gęstość granic i podgranic ziaren liczona wg [1] wynosiła $\alpha_{gr} = 512 \text{ mm}^{-2}$.

Strukturę wyjściową przedstawia fot. 3, strukturę po obróbce zmiękczającej fot.4.

W celu zróżnicowania wielkości ziarna próbki poddano walcowaniu na zimno stosując różne stopnie zgniotu.

Zakres zgniotów dla stali niskowęglowej wynosił od 2 do 12,6 %, dla kowaru od 2 do 14,6 %.

Zdeformowane plastycznie próbki podzielono na dwie grupy.

Pierwsza posłużyła do zbadania wpływu stopnia zgniotu, a zatem i gęstość dyslokacji, na szybkość trawienia.

Drugą grupę próbek poddano rekrytalizacji i badano następnie wpływ wielkości ziarna na szybkość trawienia.

W przypadku stali niskowęglowej rekrytalizacja polegała

na odprężeniu przez 30 min. w temperaturze 850°C w atmosferze ochronnej argonu wg [2]. W wyniku uzyskano próbki o różnych wielkościach ziarna, struktury tych próbek przedstawiono na fot. 5 - 9.

Rekrytalizacja kowaru polegała na wygrzewaniu w atmosferze ochronnej argonu przez 1 godz. w temperaturze 1200°C, schłodzeniu do 1050°C i wygrzewaniu w tej temperaturze przez 30 min., po czym następowało przesycanie w powietrzu.

Zdjęcia uzyskanych struktur przedstawione zostały na fot. 10-12, dla struktur tych określono średnią gęstość granic i podgranic ziaren wg [1].

Przygotowanie próbek do trawienia polegało na przycięciu do wymiaru 40 x 9 mm, przeszlifowaniu papierem ściernym Nr 400 i przemyciu w alkoholu etylowym.

Następnie próbki oklejone taśmą kwasoodporną z wyciętymi otworami o łącznej powierzchni 2,35 cm².

Trawienie przeprowadzono metodą statyczną w objętości 1 dcm³ roztworu wodnego FeSl₃, o składzie wg [3] w temperaturze 40°C. Po zadany czasie trawienia próbki wyjmowano z roztworu trawiącego i po umyciu i wysuszeniu mierzono ubytek masy.

Przyjęte czasy trawienia wynosiły dla stali niskowęglowej 1,5 godz., dla kowaru 1 godz. Uzyskane wyniki przedstawione zostały na wykresach rys. 1 - 6.

DYSKUSJA WYNIKÓW

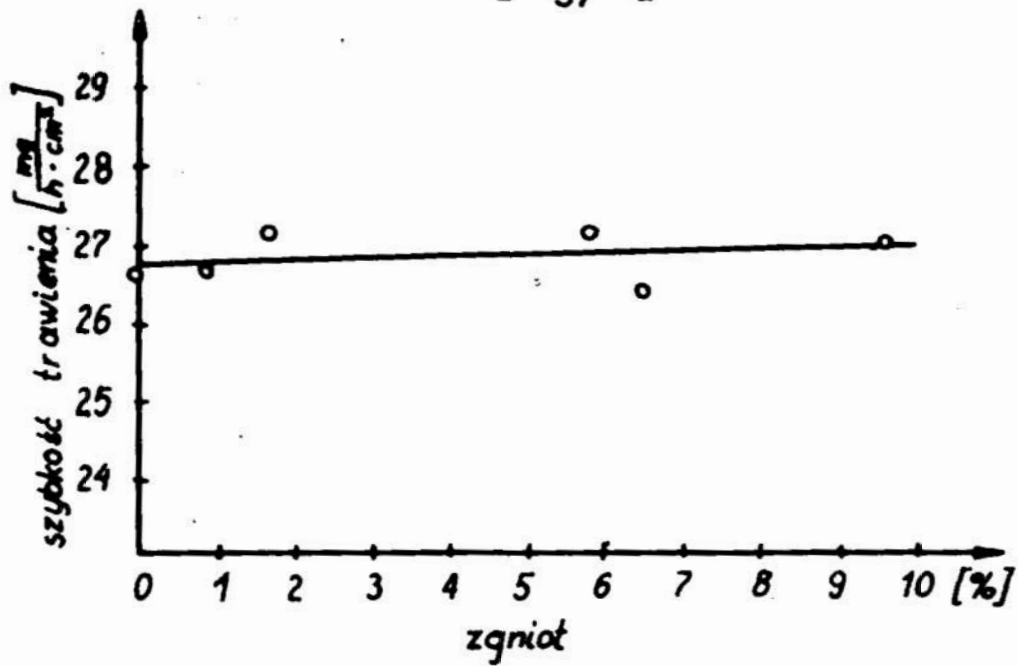
Naprężenia pierwszego rodzaju powstałe w wyniku deformacji plastycznej na zimno w zakresie zgniotów do 10 % nie wpłynęły na szybkość trawienia stali niskowęglowej /rys.1/. Można to tłumaczyć niewielkim przyrostem naprężeń wewnętrznych, a co za tym idzie, gęstości dyslokacji w tym zakresie deformacji plastycznej. Wpływ deformacji plastycznej wyraźnie uwidocznił się dla kowaru /rys.5/, dla którego zgniot ok. 15 % powodował zwiększenie szybkości trawienia prawie o 8,5 %. Różny wpływ deformacji plastycznej na szybkość trawienia stali niskowęglowej i kowaru można tłumaczyć odmiennym mechanizmem deformacji sieci bcc i fcc. W żelazie o sieci bcc mechanizm deformacji w zakresie małych zgniotów polega na uruchomieniu głównych systemów poślizgu i generowaniu dyslokacji. W kowarze o sieci fcc po kilkuprocentowym zgniocie włącza się mechanizm bliźniakowania i mikrobliźniakowania z uwagi na niską energię błędu ułożenia dla tego stopu.

Defekty powierzchniowe tego typu są obszarami o wyższej energii mającymi większą podatność na chemiczną reakcję rozpuszczania w roztworze trawiącym. Obecność mikrobliźniaków w kowarze wyjściowym potwierdziły obserwacje na mikroskopie elektronowym EM301 przy napięciu powiększającym 100 kV, fot. 13-16. Wykazują one prawie zupełną rekrytalizację /fot.13/, mikrobliźniaki o szerokości 1 /fot.14/, obszary wzajemnie przecinających się systemów dyslokacji o niskiej gęstości /fot. 15/ oraz

pasma błędów ułożenia /fot.16/. Badania szybkości trawienia próbek zrekrytalizowanych wykazały wyraźną zależność szybkości trawienia od struktury, zarówno dla stali niskowęglowej jak i dla kowaru - rys. 3,6,4. Dla stali niskowęglowej /rys.4/ stwierdza się nieliniową zależność szybkości trawienia od wielkości ziarna, przy wzroście wielkości ziarna szybkość trawienia wyraźnie spada, w przybliżeniu hiperbolicznie.

Wyraźnie liniowy przebieg, zarówno dla stali niskowęglowej jak i dla kowaru, uzyskuje się odnosząc szybkość trawienia do średniej gęstości granic i podgranic ziaren /rys.3,6/. Potwierdza to wyraźną rolę granic i podgranic ziaren w przyspieszeniu procesów zachodzących podczas chemicznego trawienia metali i stopów.

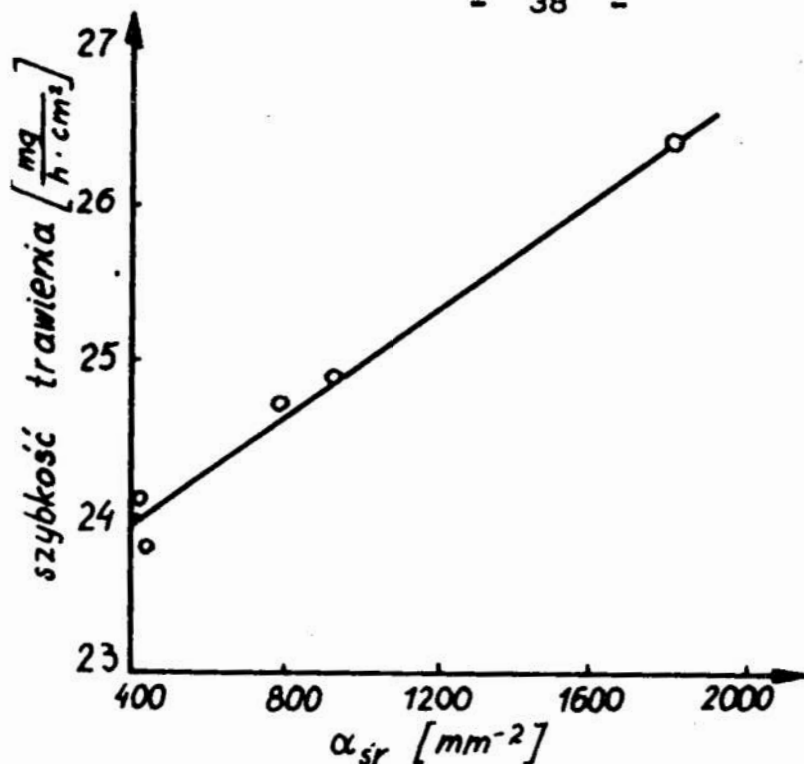
Wykorzystanie tego zjawiska w produkcji azurów metodą chemicznego trawienia kształtowego może przynieść znaczny efekt ekonomiczny.



Rys. Nr 1. Wpływ zgniotu na szybkość trawienia stali niskowęglowej.
The influence of cold work on etching rate of sheet lowcarbon steel.

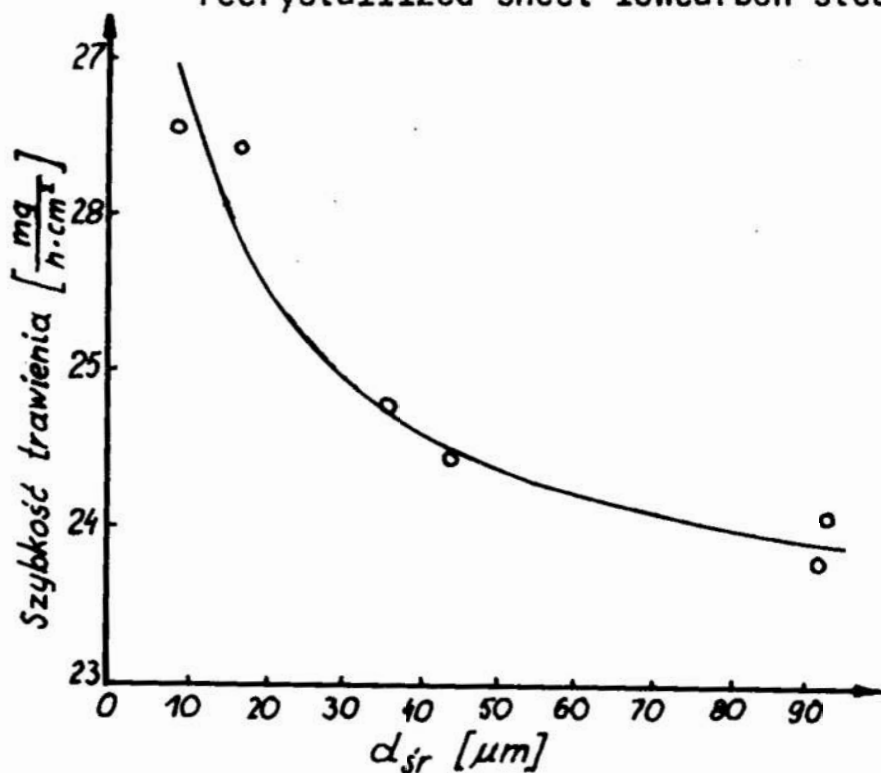


Rys.Nr.2. Wpływ zgniotu na średnią wielkość ziarna stali niskowęglowej /próbki zrekrytalizowane/.
The influence of cold work on the average grain size of sheet lowcarbon steel /recrystallized samples/.

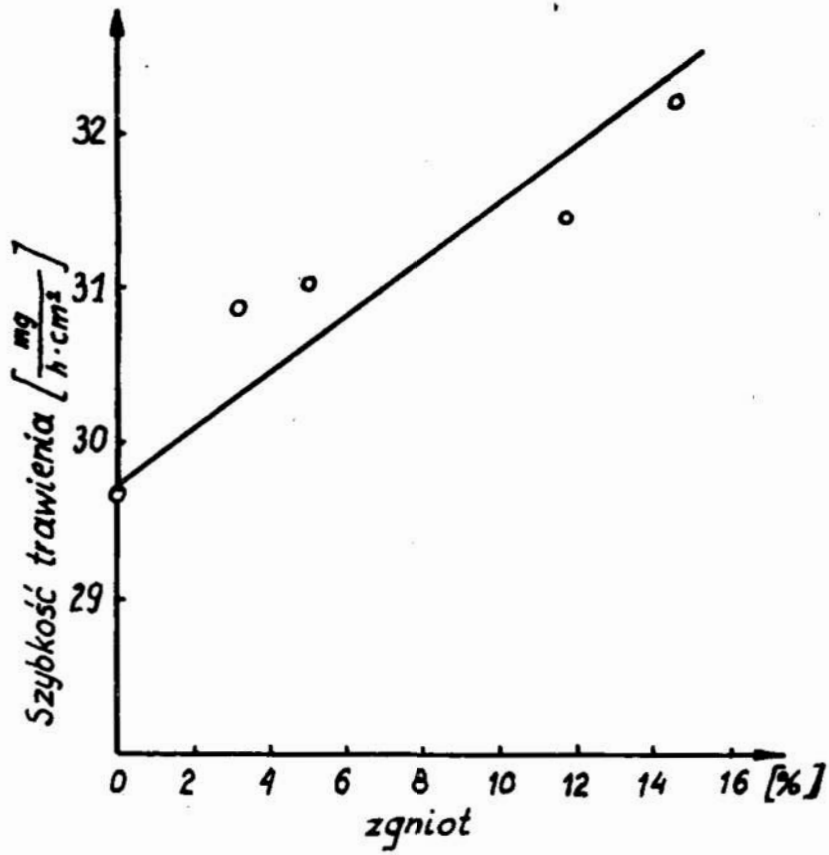


Rys.Nr.3. Wpływ średniej gęstości α_{sr} granic i podgranic ziaren stali niskowęglowej zrekrytalizowanej na szybkość trawienia.

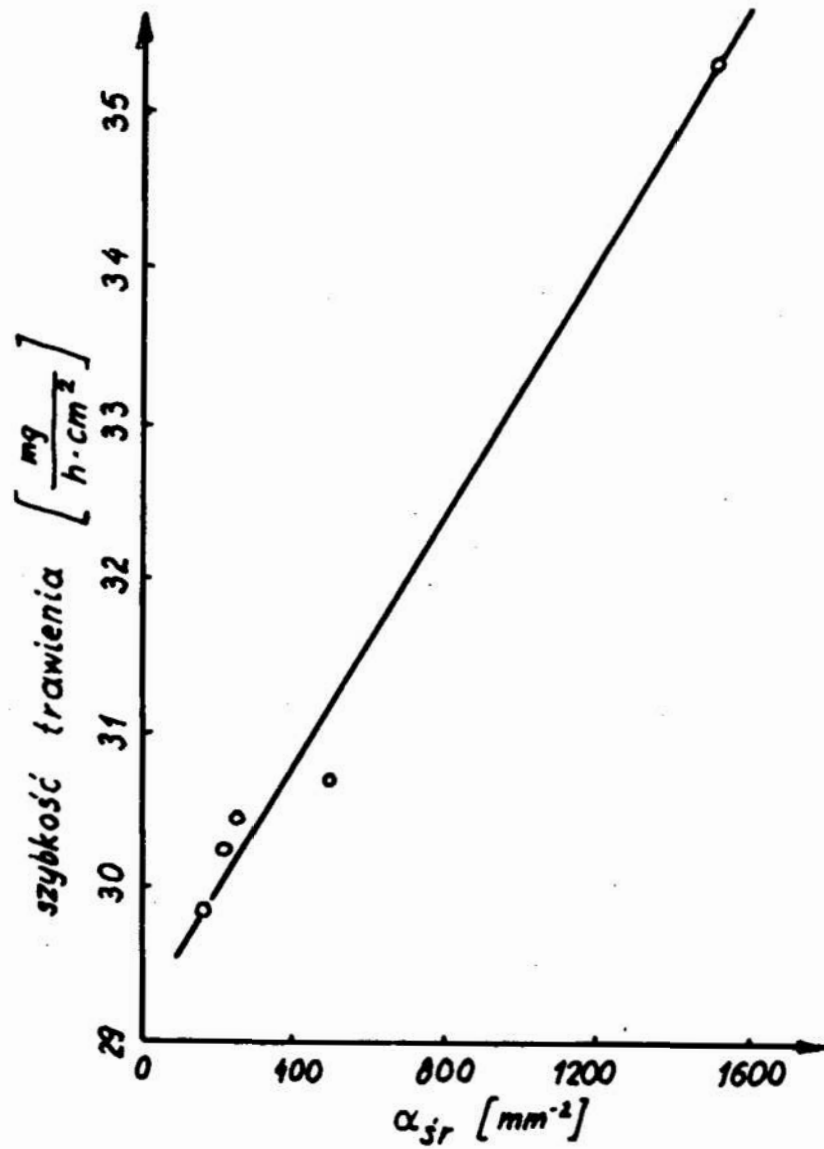
The influence of the average grain boundary and subboundary density α_{sr} on the etching rate of recrystallized sheet lowcarbon steel.



Rys.Nr 4. Wpływ średniej wielkości ziarna d_{sr} stali niskowęglowej zrekrytalizowanej na szybkość trawienia.
The influence of the average grain size d_{sr} of recrystallized sheet lowcarbon steel on the etching rate.

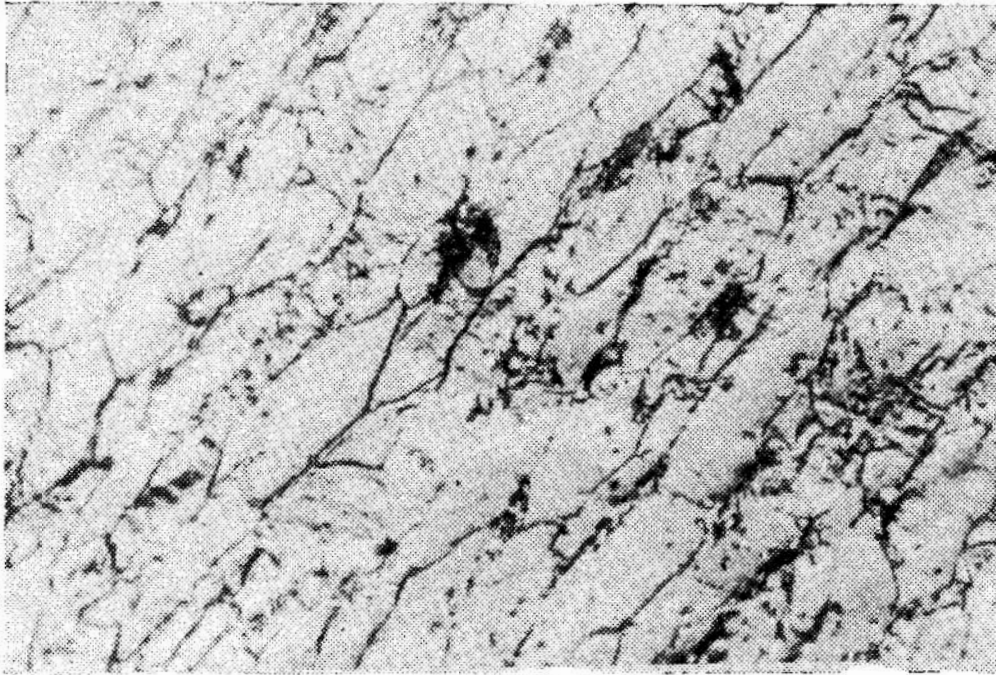


Rys. Nr 5 Wpływ zgniotu na szybkość trawienia kowaru.
The influence of cold work on the etching rate of sheet kovar.

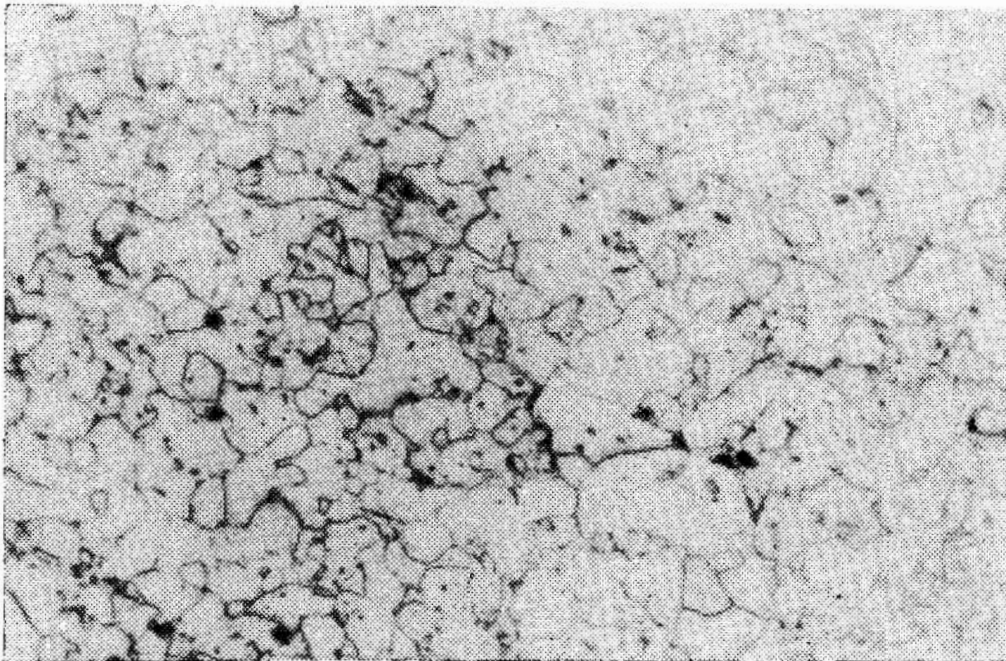


Rys. Nr 6. Wpływ średniej gęstości α_{sr} granic i podgranic ziaren zrekrystalizowanego kowaru na szybkość trawienia.

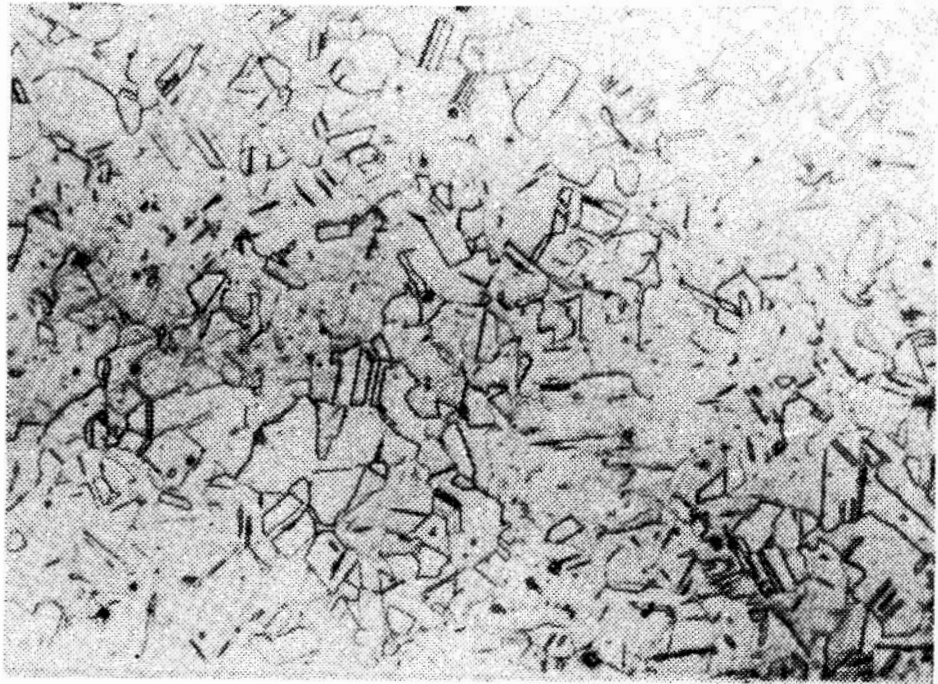
The influence of the average grain boundary and subboundary density α_{sr} on the etching rate of recrystallized sheet kovar.



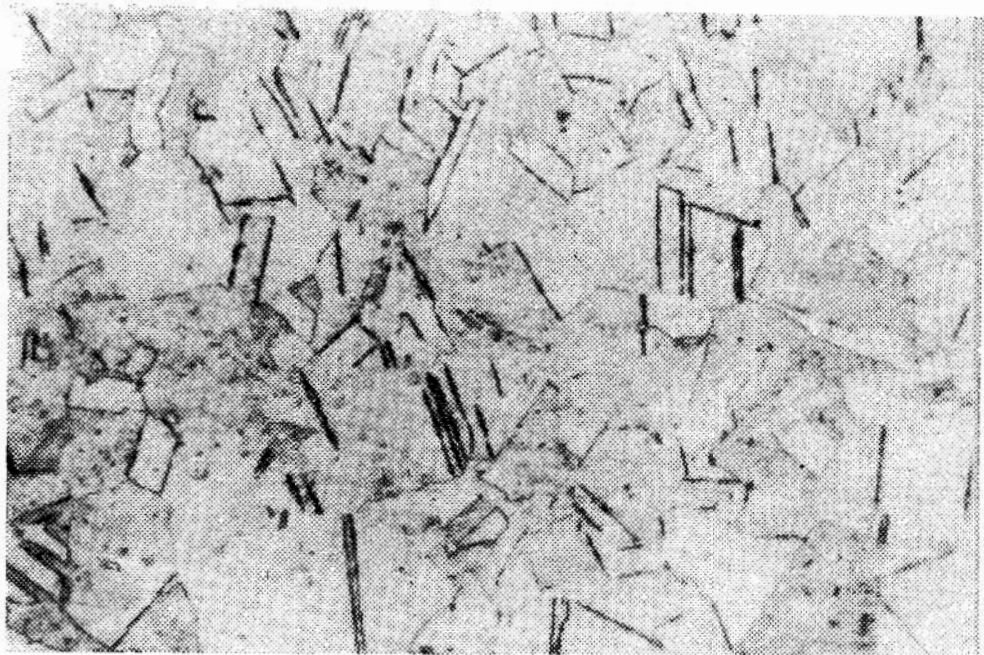
Fot. Nr 1. Struktura wyjściowa stali niskowęglowej. Pow. 750x.
The lowcarbon steel initial structure. Magn. 750..



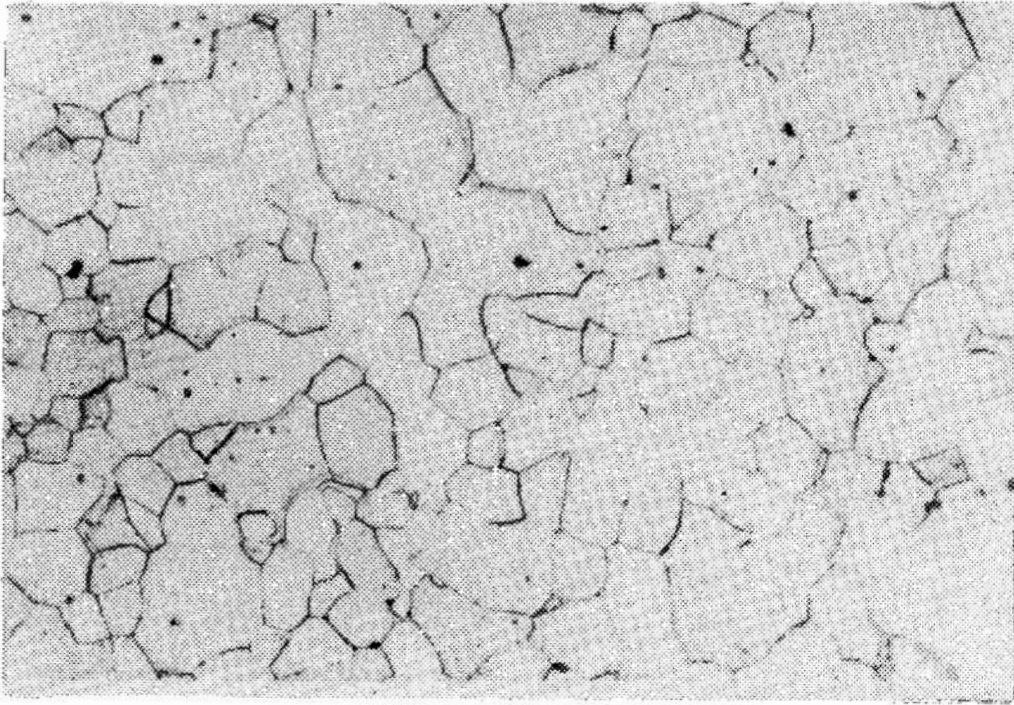
Fot. Nr 2. Struktura stali niskowęglowej po odprężeniu.
Pow. 375 x, $d_{\delta r} 9 \mu m$, $\alpha_{\delta r} 2980 mm^{-2}$.
The structure of lowcarbon steet after annealing.
Magn. 375, $d_{\delta r} 9 \mu m$, $\alpha_{\delta r} 2980 mm^{-2}$.



Fot. Nr 3. Struktura wyjściowa kowaru. Pow. 300 x, α_{sr} 1569mm⁻²
The kovar initial structure. Magn.300, α_{sr} 1569 mm⁻²

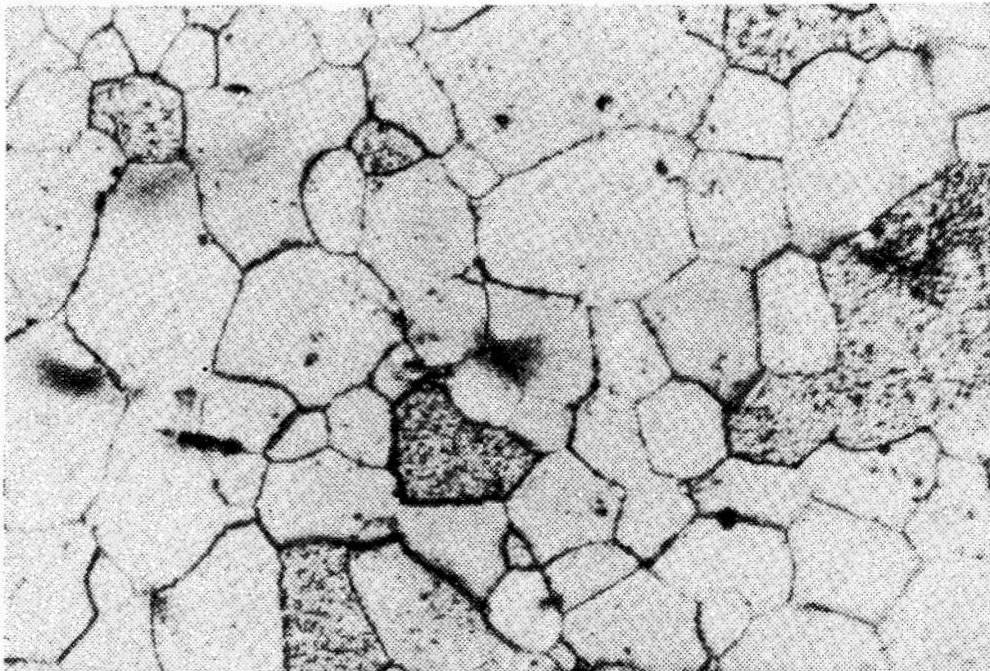


Fot.Nr 4. Struktura kowaru po obróbce zmiękczającej.
Pow. 300 x, α_{sr} 512 mm⁻².
The structure of kovar after soft annealing.
Magn. 300, α_{sr} 512 mm⁻².



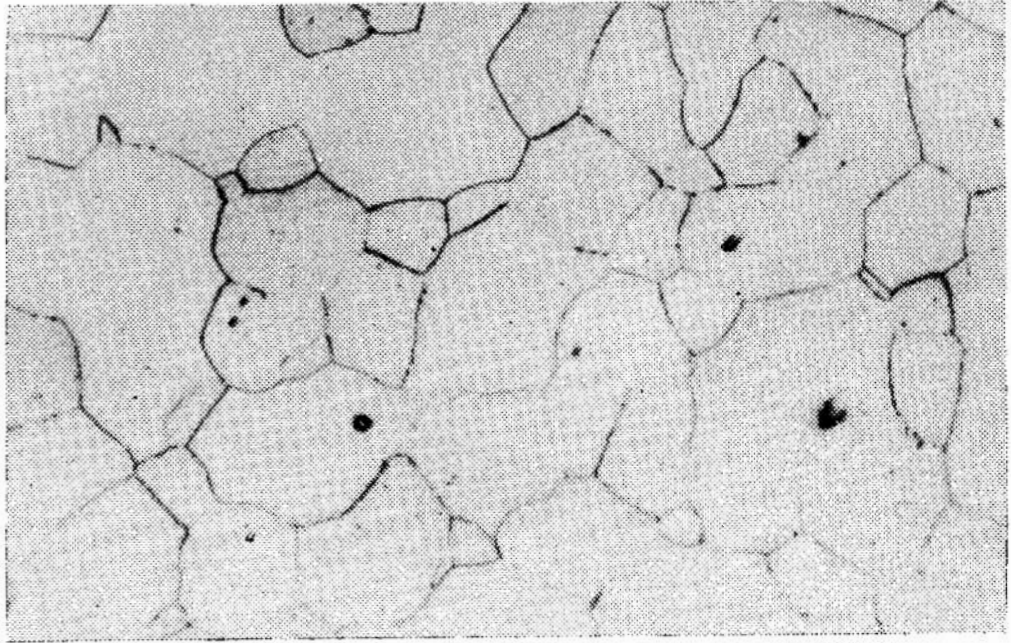
Fot. Nr 5. Struktura stali niskowęglowej po deformacji 9,7 % i rekrytalizacji. Pow. 375 x, $d_{\text{sr}} 17 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{sr}} 1804 \text{ mm}^{-2}$.

The structure of the 9,7 % deformed and recrystallized lowcarbon steel. Magn. 375, $d_{\text{sr}} 17 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{sr}} 1804 \text{ mm}^{-2}$.



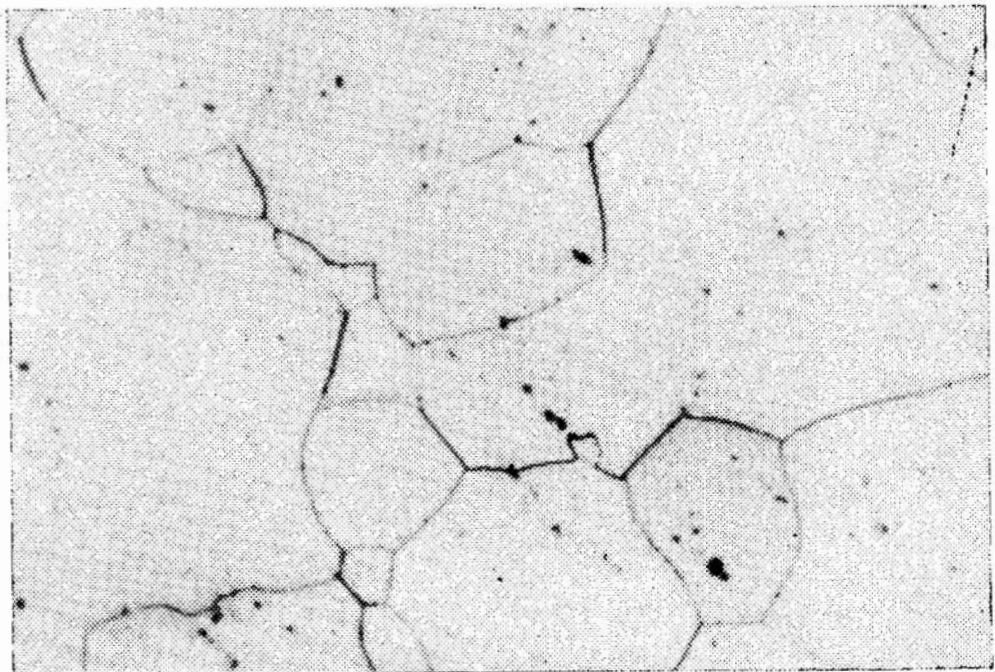
Fot.Nr 6. Struktura stali niskowęglowej po deformacji 12,6 % i rekrytalizacji. Pow. 375 x, $d_{\text{sr}} 36 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{sr}} 903 \text{ mm}^{-2}$

The structure of the 12,6 % deformed and recrystallized lowcarbon steel. Magn. 375, $d_{\text{sr}} 36 \mu\text{m}$, $\alpha_{\text{sr}} 903 \text{ mm}^{-2}$.



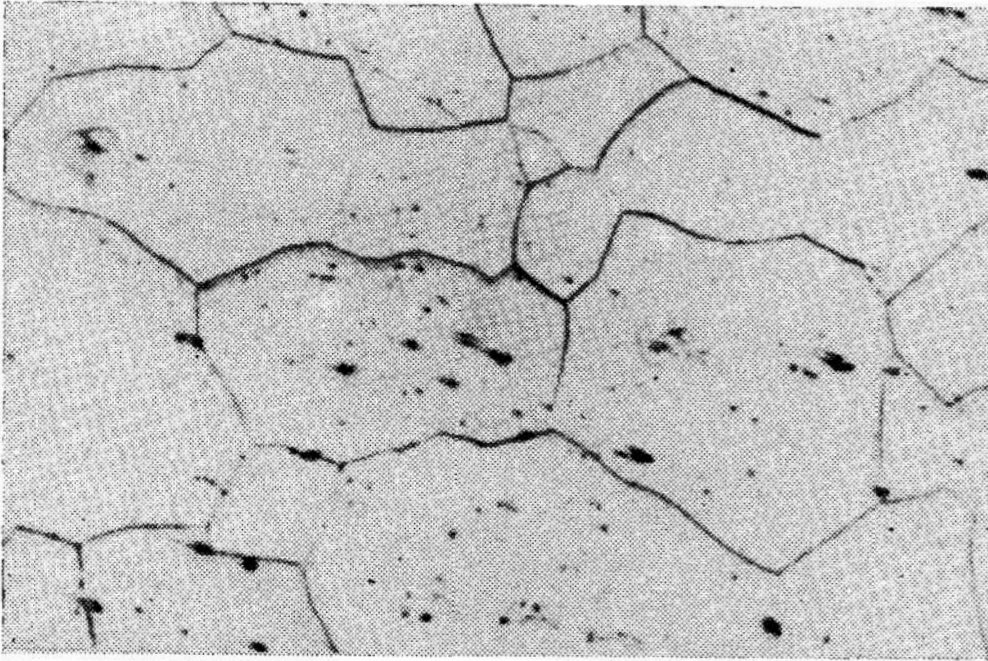
Fot. Nr 7. Struktura stali niskowęglowej po deformacji 7 % i rekrytalizacji. Pow. 375 x, d_{sr} 44 μ m, α_{sr} 792 mm⁻².

The structure of the 7 % deformed and recrystallized lowcarbon steel. Magn. 375, d_{sr} 44 μ m, α_{sr} 792 mm⁻²



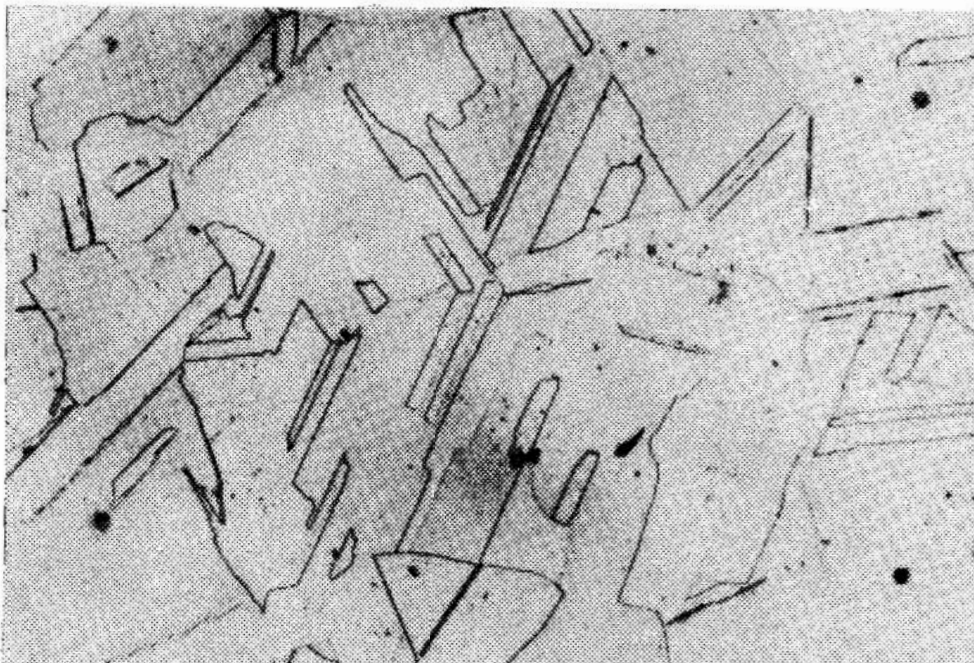
Fot. Nr 8. Struktura stali niskowęglowej po deformacji 3,6 % i rekrytalizacji. Pow. 375 x, d_{sr} 92 μ m, α_{sr} 417 mm⁻².

The structure of the 3,6 % deformed and recrystallized lowcarbon steel. Magn. 375, d_{sr} 92 μ m, α_{sr} 417 mm⁻².



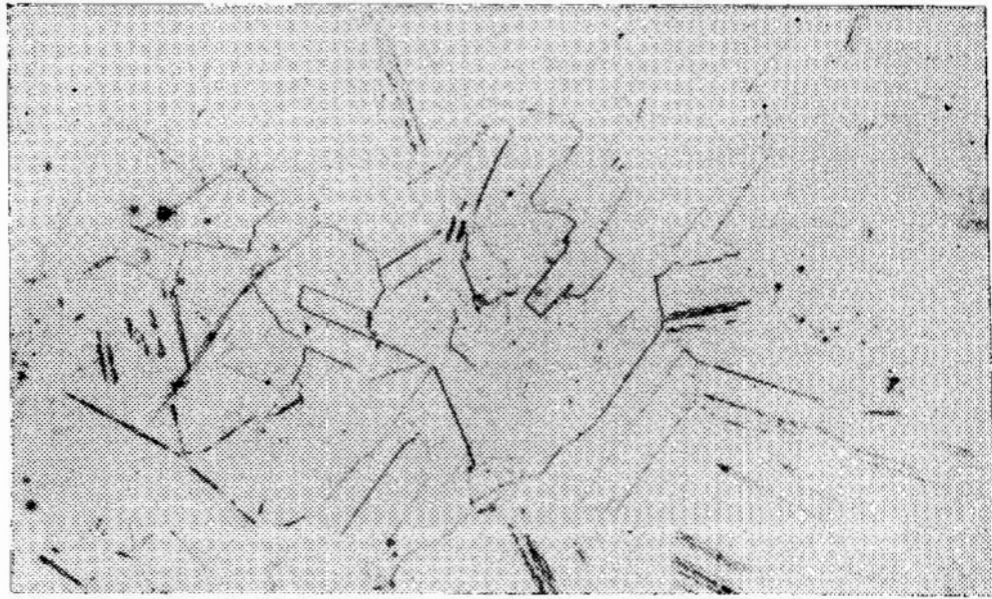
Fot. Nr 9. Struktura stali niskowęglowej po deformacji 3,9 % i rekrytalizacji. Pow. 375 x, d_{sr} 93 μ m, α_{sr} 403 mm⁻².

The structure of the 3,9 % deformed and recrystallized lowcarbon steel. Magn. 375, d_{sr} 93 μ m, α_{sr} 403 mm⁻².



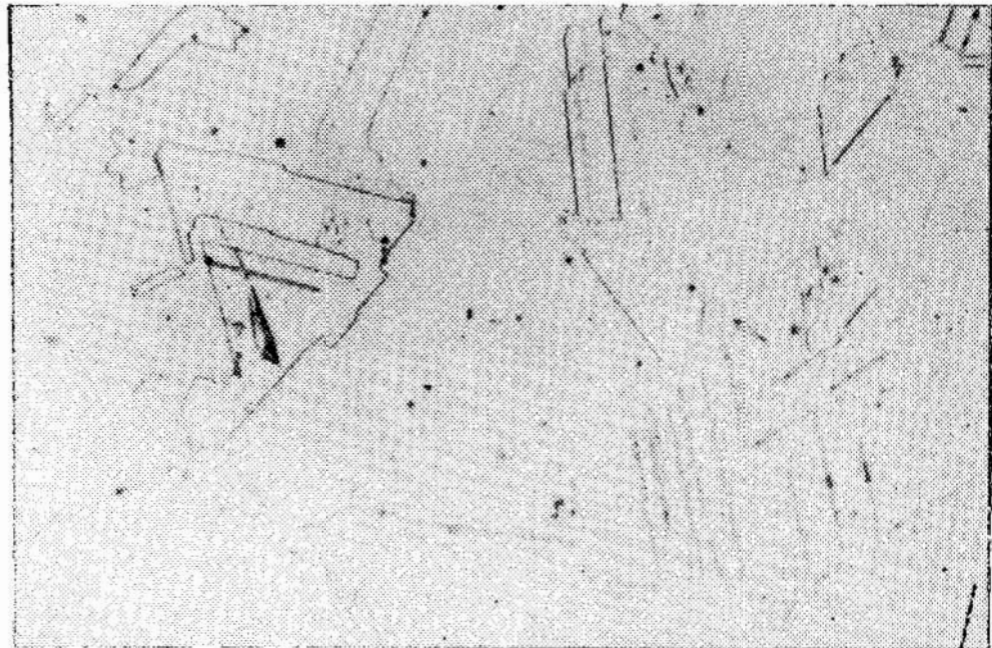
Fot.Nr 10. Struktura kowaru po deformacji 10,2 % i rekrytalizacji. Pow. 300 x, α_{sr} 251 mm⁻².

The structure of the 10,2 % deformed and recrystallized kowar. Magn. 300, α_{sr} 251 mm⁻².



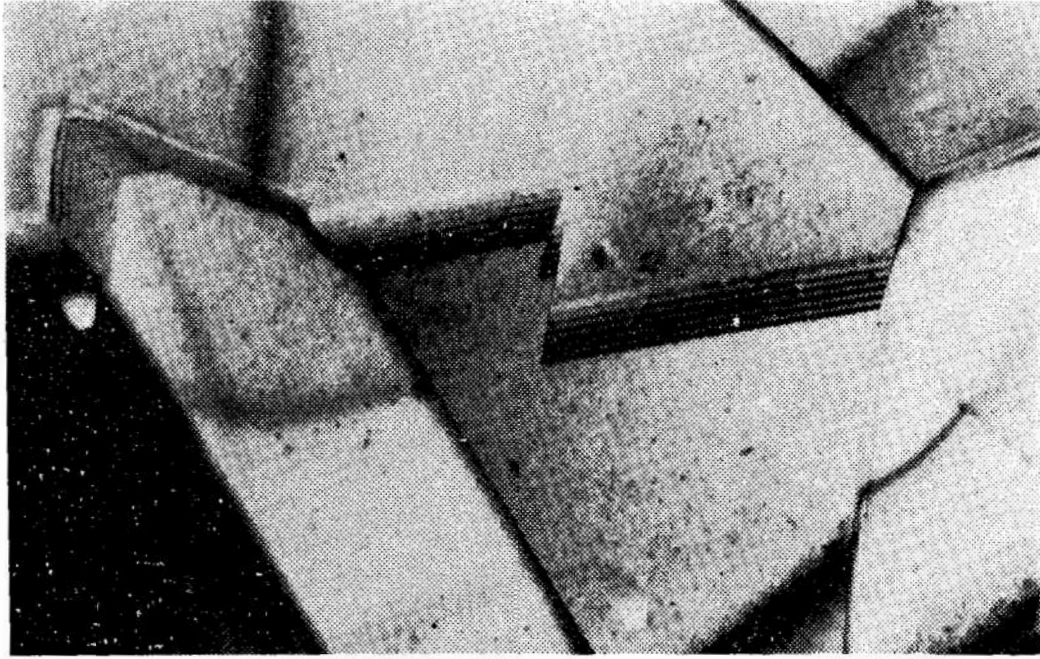
Fot. Nr 11. Struktura kowaru po deformacji 14,6 % i rekry-
stalizacji. Pow. 300 x, α_{sr} 215 mm⁻².

The structure of the 14,6 % deformed and
recrystallized kovar. Magn. 300, α_{sr} 215 mm⁻².

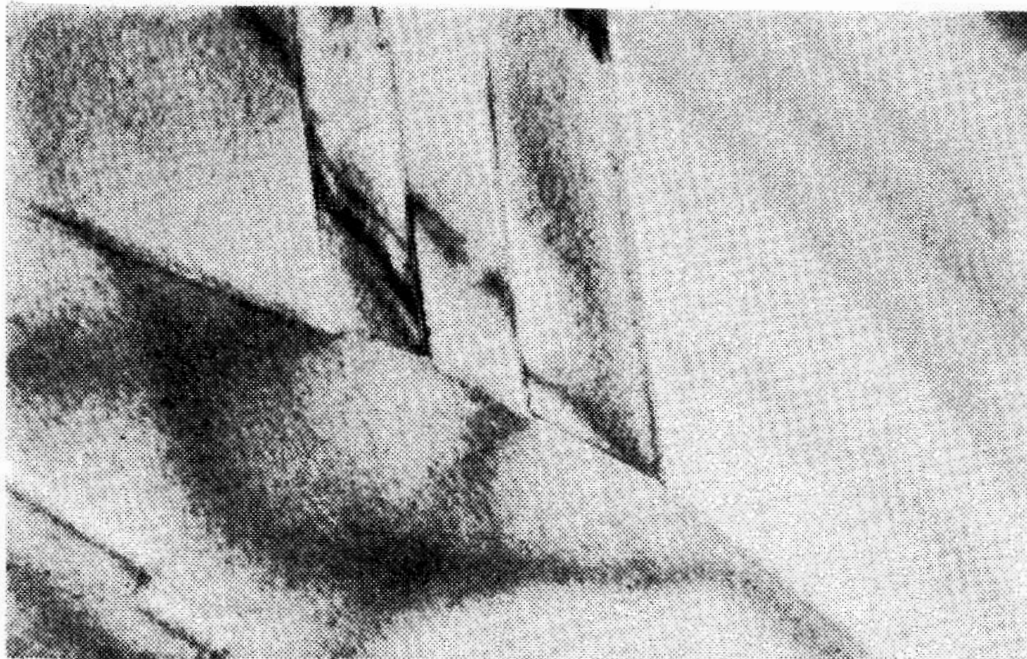


Fot.Nr.12. Struktura kowaru po deformacji 4,2 % i rekrysta-
lizacji. Pow. 300 x, α_{sr} 189 mm⁻².

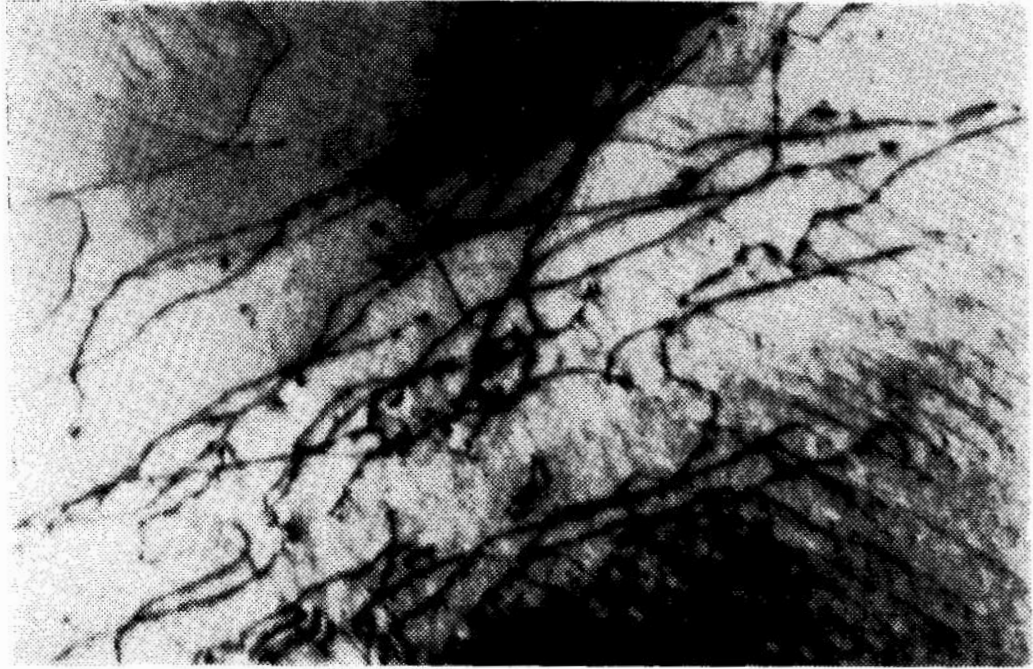
The structure of the 4,2 % deformed and recrystal-
lized kovar. Magn. 300, α_{sr} 189 mm⁻².



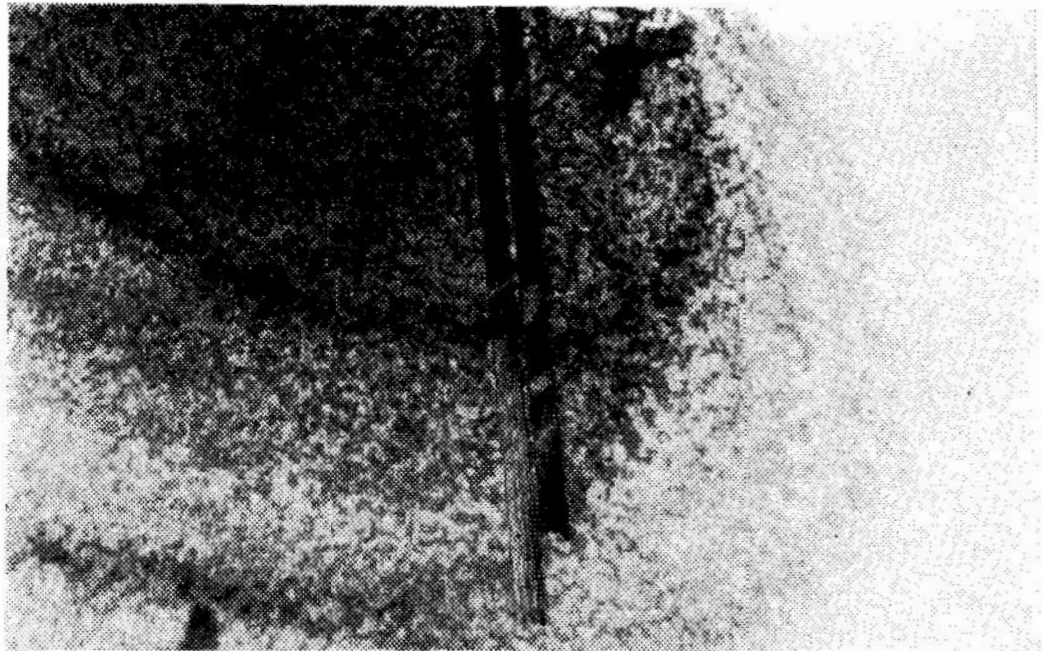
Fot.Nr.13. Fotografia elektronomikroskopowa transmisyjna struktury kowaru w stanie wyjściowym. Metoda cienkiej folii. Pow. całkowita 19500 x, napięcie przyspieszające 100 kV.
The transmission electron microscopy photograph of the kovar initial structure. Thin foil method. Magn. 19500, accelerating voltage 100 kV.



Fot.Nr 14. Fotografia elektronomikroskopowa transmisyjna struktury kowaru w stanie wyjściowym. Metoda cienkiej folii. Pow. całk. 27000 x, napięcie przyspieszające 100 kV.
The transmission electron microscopy photograph of the kovar initial structure. Thin foil method. Magn. 27000, accelerating voltage 100 kV.



Fot.Nr 15. Fotografia elektronomikroskopowa transmisyjna struktury kowaru w stanie wyjściowym. Metoda cienkiej foli. Pow. całk. 54000 x, napięcie przyspieszające 100 kV.
The transmission electron microscopy photograph of the kovar initial structure. Thin foil method. Magn. 54000, accelerating voltage 100 kV.



Fot.Nr 16. Fotografia elektronomikroskopowa transmisyjna struktury kowaru w stanie wyjściowym. Metoda cienkiej foli. Pow. całk. 54000 x, napięcie przyspieszające 100 kV.
The transmission electron microscopy photograph of the kovar initial structure. Thin foil method. Magn.54000, accelerating voltage 100 kV.

LITERATURA

1. Badanie wpływu struktury i naprężeń na proces chemicznego trawienia. II etap. WSInż. Koszalin, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Fizyki Ciała Stałego. Koszalin 1976.
2. E.S. Szpiniecki, Tablice rekrytalizacji metali. Moskwa 1950.
3. Technologia trawienia kształtowego. ZPE UNITRA KAZEL, Koszalin.

Z. Dubiella, W. Precht

Zakład Fizyki Ciała Stałego

M. Wardecki

Ośrodek Elektronicznej Techniki Obliczeniowej

Współczynnik absorpcji linii widmowej
w obecności pola magnetycznego

Line absorption coefficient in non - homogeneous magnetic
field.

Коэффициент абсорбции спектральной линии в неоднородном
магнитном поле.

W niniejszej pracy autorzy liczą współczynnik absorpcji dla linii FeI 4415 i FeI⁴⁴⁰⁴ przy dowolnej orientacji pola magnetycznego. Pole magnetyczne wywołuje wyraźny wzrost współczynnika absorpcji promieniowania w plazmie, co w efekcie prowadzi do wzrostu energii zaabsorbowanej w linii widmowej.

Summary

In this work absorption coefficients for FeI 4415 and FeI 4404 lines under physical conditions of anywise direction magnetic fields were considered and computed. Clear increasing of radiation absorption coefficient due to magnetic field in plasma was found, this effect increases absorptions energy levels in spectra lines.

Резюме

В работе авторы отмечают коэффициент для спектральных линий: FeI 4415 А и FeI 4404 А при произвольной ориентации магнитного поля. Магнитное поле отчетливо вызывает рост

коэффициента поглощения радиации в плазме, что в результате ведет к увеличению энергии, поглощенной в спектральной линии.

a/ współczynnik absorpcji bez uwzględnienia pola magnetycznego

Nie uwzględniając pola magnetycznego współczynnik absorpcji w linii zapisujemy w postaci :

$$K_L = \frac{\sqrt{\pi} e^2 \lambda_0^2}{m_e c^2 \Delta \lambda_D} N_a f \Phi, \quad (1a)$$

gdzie :

N_a - ilość absorbujących atomów

$\Delta \lambda_D$ - połowkowa szerokość dopplerowska

f - moc oscylatora

Φ - profil linii absorpcyjnej unormowany do jedności z pola $\int \Phi, d\nu = 1$

W niniejszej pracy przyjęto profil voigtowski, będący splotem profilu gaussowskiego i dyspersyjnego. Oznaczając wyrażenie zawierające stałe fizyczne przez k_0 i wprowadzając funkcję Voigta otrzymamy :

$$K_L = k_0 N_a \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{(\nu - y)^2 + a^2} dy \quad (2a)$$

znaczenie symboli :

$$a = \frac{\Gamma \lambda_0^2}{4\pi c \Delta \lambda_D} \quad ; \quad \nu = \frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda_D} \quad (3a)$$

ξ_t - prędkość mikroturbulencji

m - masa atomu Fe

v - parametr funkcji Voigta określający wkład do profilu gaussowskiego

a - parametr funkcji Voigta uwzględniający efekty ciśnieniowe

Γ - parametr tłumienia

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} + \xi_t^2} \quad ; \quad k_0 = \frac{\sqrt{\pi} e^2 f \lambda_0^2}{m_e c^2 \Delta\lambda_D}$$

Ponieważ temperatura analizowanego gazu była rzędu 10^4 °K, jako dominujące procesy tłumienia należało przyjmując zderzenia z atomami wodoru i z elektronami, czyli :

$$\Gamma = \gamma_H + \gamma_e \quad (4a)$$

W celu obliczenia parametru tłumienia skorzystano z pół-empirycznych zależności danych przez Holwegera /1966/ :

$$\log \gamma_H [10^8 \text{ s}^{-1}] = \frac{2}{5} \log C_6 + 8.6735 + \frac{7}{10} \log \Theta + \log p_H \quad (5a)$$

$$\log \gamma_e [10^8 \text{ s}^{-1}] = \frac{2}{3} \log C_4 + 7.7621 + \frac{5}{6} \log \Theta + \log p_e \quad (6a)$$

$$\text{gdzie : } C_6 = 1.01 \cdot 10^{-32} Z^2 \left[\left(\frac{13.595}{\chi - \chi_0} \right)^2 - \left(\frac{13.595}{\chi - \chi_b} \right)^2 \right] ; \quad \Theta = \frac{5040}{T} \quad (7a)$$

χ_0 - energia wzbudzenia górnego poziomu

χ_b - " " dolnego poziomu

p_H, p_e - odpowiednio ciśnienie gazu i elektronowe

Na C_4 przyjęto wartość proponowaną przez W. Lochte-Holtgrevena /1968/ równą 10^{-14} .

b/ współczynnik absorpcji przy dowolnym kącie między
kierunkiem pola magnetycznego a kierunkiem promie-
niowania

Oddziaływanie atomu z zewnętrznym polem magnetycznym opisywane jest tzw. efektem Zeemana. Jeśli oddziaływanie to traktujemy jako małe zaburzenie wówczas :

$$E_M = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1b)$$

gdzie : $\vec{\mu}$ - całkowity moment magnetyczny elektronów.

Przyjmując jako słuszne sprzężenie LS i $B_{zew} \ll 10^6 G_s$, na zmianę energii otrzymujemy wartość :

$$\Delta E = \mu_B B (M_{J'} g_{J'} - M_J g_J) \quad (2b)$$

otrzymany wzór opisuje zmianę energii w linii w tzw. anomalnym efekcie Zeemana.

μ_B - oznacza magneton Bohra, g_J - czynnik Landego, M_J - wartość dozwoloną rzutu wypadkowego momentu pędu na kierunku pola.

W efekcie, zewnętrzne pole magnetyczne usuwa zwyrodnienie poziomu ze względu na M_J . Dla każdego J mamy $2J + 1$ wartości M_J , każdy więc poziom J rozszczenia się na $2J + 1$ stanów.

Reguły wyboru na M_J dla elektrycznych przejść dipolowych są następujące :

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

ale $M_J = 0 \rightarrow M_{J'} = 0$ dla $\Delta J = 0$

Powyższe reguły wyboru określają równocześnie polaryzację wektora elektrycznego, przy czym $\Delta M_J = 0$ odpowiada elektrycznemu dipolowi drgającemu w kierunku zgodnym z polem /polaryzacja σ /, a $\Delta M_J = \pm 1$ odpowiada drganiom w płaszczyźnie prostopadłej do pola /polaryzacja π /.

Linia widmowa pod wpływem pola ulega więc rozszczepieniu na określoną liczbę składowych zeemanowskich przy czym wielkość przesunięcia każdej ze składowych obliczamy ze wzoru :

$$\Delta\lambda = 4.6685 \cdot 10^{-5} /M_J' g_J' - M_J g_J / \cdot B \lambda_0^2 \quad /3b/$$

Zamiast więc jednego współczynnika absorpcji określonego wzorem 2a, należy obliczyć tyle współczynników absorpcji ile zgodnie z regułami wyboru mamy dozwolonych składowych σ i π .

Uwzględniając powyższe oraz wprowadzając wagę określającą względne natężenie danej składowej /A. Sommerfeld, 1951/ otrzymamy :

$$K_{L\sigma_i, \sigma_i} = k_0 N a \frac{x_i}{\sum_i x_i} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{[(v \pm v_{\sigma_i}) - y]^2 + a^2} dy$$

$$K_{L\pi_i} = k_0 N a \frac{y_i}{\sum_i y_i} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{[(v \pm v_{\pi_i}) - y]^2 + a^2} \quad /4b/$$

Wzory 4b są słuszne dla tzw. podłużnego lub poprzecznego efektu Zeemana /pole równoległe lub prostopadłe do kierunku promieniowania/, oraz gdy nie występuje blendowanie składowych σ i π .

Znaczenie użytych symboli :

$$v_{\sigma_i} = \frac{\Delta\lambda_{\sigma_i}}{\Delta\lambda_D} \quad ; \quad v_{\pi_i} = \frac{\Delta\lambda_{\pi_i}}{\Delta\lambda_D}$$

a wartości X_1 i Y_1 proporcjonalne do względnych natężeń określonego typu przejścia są następujące :

1/ dla składowych Π_i przejście $M \rightarrow M$ /pole poprzeczne/

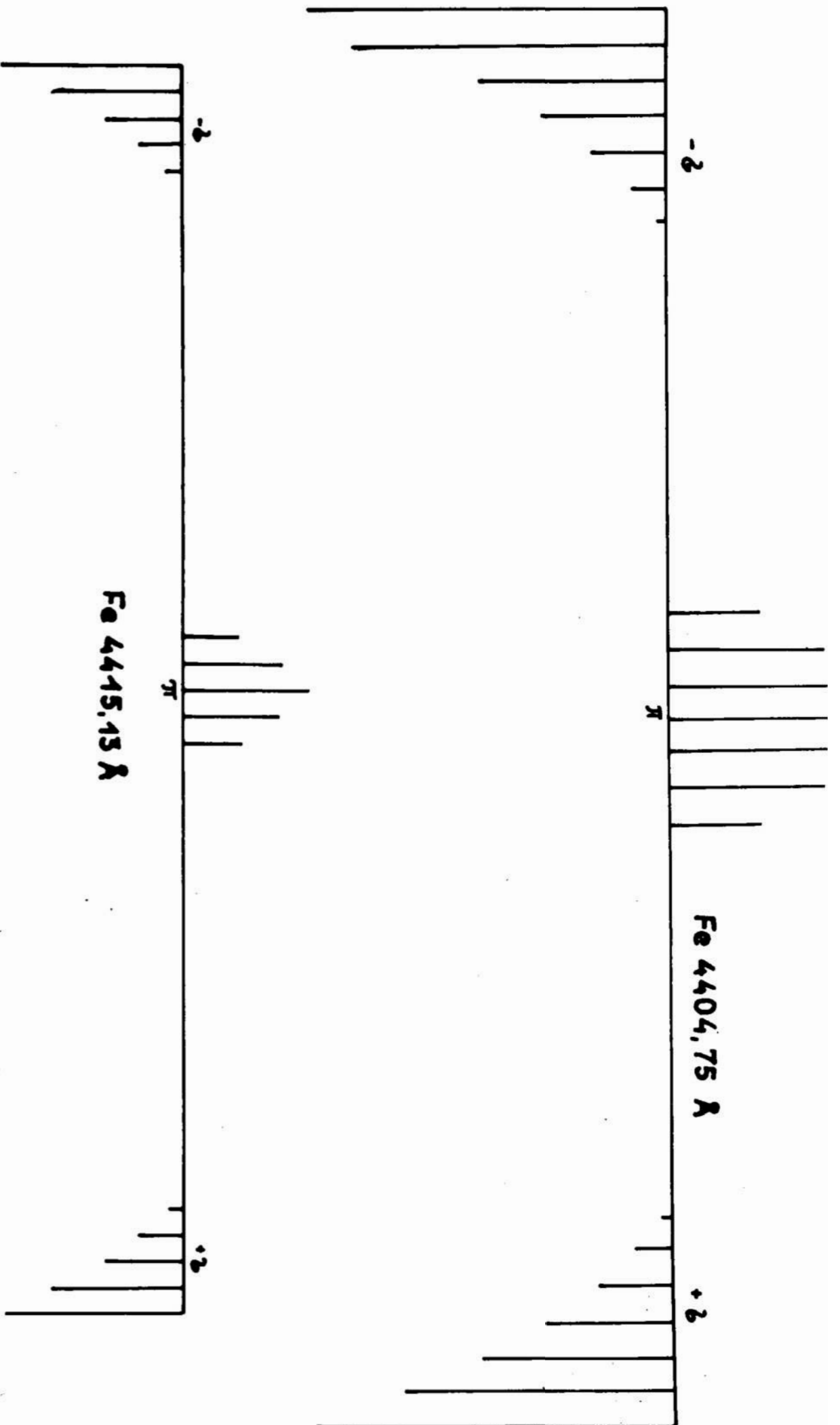
$$\begin{aligned} J \rightarrow J & \quad y_i = M_J^2 \\ J \rightarrow J+1 & \quad y_i = (J + M_J + 1)(J - M_J + 1) \\ J \rightarrow J-1 & \quad y_i = (J + M_J)(J - M_J) \end{aligned} \quad (5b)$$

2/ dla składowych σ_i przejście $M \rightarrow M \pm 1$ /pole podłużne/

$$\begin{aligned} J \rightarrow J & \quad x_i = \frac{1}{2}(J \pm M_J + 1)(J \mp M_J) \\ J \rightarrow J+1 & \quad x_i = \frac{1}{2}(J \pm M_J + 1)(J \pm M_J + 2) \\ J \rightarrow J-1 & \quad x_i = \frac{1}{2}(J \mp M_J - 1)(J \mp M_J) \end{aligned} \quad (6b)$$

Rysunek nr 1.b przedstawia strukturę zeemanowską

linii FeI 4404.750 i FeI 4415.130 analizowanych w niniejszej pracy. Zachowano na nim proporcje między wzajemnymi odległościami składowych i ich względnymi natężeniami.



Rys.1b. Struktura zeemanowska linii FeI 4404,75Å i FeI 4415, 13Å.
 Zeeman structure of FeI 4404,75Å and FeI 4415,13Å lines.

Współczynniki absorpcji określone równaniami 4b pisywały poprawnie problem absorpcji w polu magnetycznym przy założeniu, że pole było ściśle równoległe lub prostopadłe do kierunku promieniowania. Przy dowolnej orientacji wektora pola w stosunku do wychodzącego promieniowania, wystąpi jednocześnie poprzeczny i podłużny efekt Zeemana. Współczynnik absorpcji w tym przypadku będzie odpowiednią sumą współczynników danych równaniami 4b i pewną funkcją kąta między kierunkiem pola a wychodzącym promieniowaniem. Po wielokrotnych przekształceniach /szczegółowe rachunki w pracy W.E. Stiepanowa 1958r. / otrzymuje się następujące wyrażenie na dwa współczynniki absorpcji :

$$K_{L\pm} = \frac{1}{2}[(K_{L1} + K_{L2}) + \frac{1}{2}(2K_{L0} - K_{L1} - K_{L2})\sin^2\gamma \pm \sqrt{\frac{1}{4}(2K_{L0} - K_{L1} - K_{L2})^2\sin^4\gamma + (K_{L1} + K_{L2})^2\cos^2\gamma}]$$

(7b)

gdzie :

$$K_{L1} = \sum_{i=1}^m K_{L1i} ; K_{L2} = \sum_{i=1}^m K_{L2i} ; K_{L0} = \sum K_{L0i}$$

Aby podać interpretację fizyczną dwóch współczynników absorpcji należy dokonać analizy stanu polaryzacji promieniowania. Współczynniki K_{L+} i K_{L-} odpowiadają dwóm stanom polaryzacji światła. Np. jeżeli K_{L+} dla określonej częstotliwości wewnątrz linii odnosi się do absorbowanego światła o polaryzacji eliptycznej, to K_{L-} odnosi się do absorbowanego światła o takiej samej eliptycznej polaryzacji, z tym, że główne osie tej elipsy są przestawione, a kierunek obiegu przeciwny.

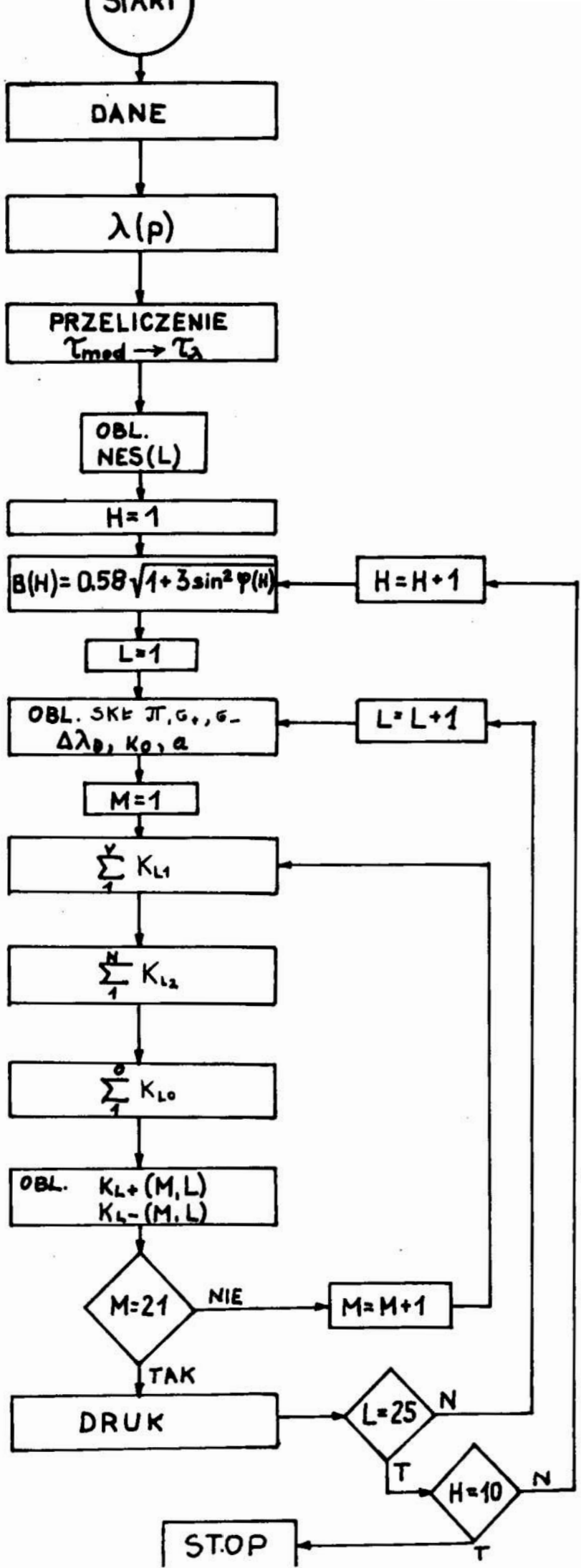
Rozpatrując realną atmosferę gazową możemy uważać, że składa się ona z dwóch pól promieniowania o natężeniach I_+ i I_- , oraz z dwóch rodzajów atomów o współczynnikach K_{L+} i K_{L-} fizycznie niezależnych od siebie.

Przy czym atmosfera absorbująca I_+ jest całkowicie przezroczysta dla I_- i vice versa.

c/ Wyniki obliczeń

Obliczenia zostały wykonane w Ośrodku Elektronicznej Techniki Obliczeniowej Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie przy użyciu maszyny cyfrowej Odra 1305. Na rysunku 1c przedstawiono blokowy opis algorytmu z realizowany w języku FORTRAN 1300. Podprogramy obliczające ilość składowych linii i ich natężenia względne oraz funkcje Voigta dla prostoty zaznaczono w postaci pojedynczych bloków. Zrealizowany program obliczeń podaje współczynniki absorpcji w funkcji długości fali dla dziesięciu kierunków między wektorem pola magnetycznego a wychodzącym promieniowaniem. Profil współczynnika absorpcji liczony jest w 21 punktach z krokiem 10 mÅ, tak więc dla jednej długości fali otrzymujemy 420 wartości współczynnika absorpcji.

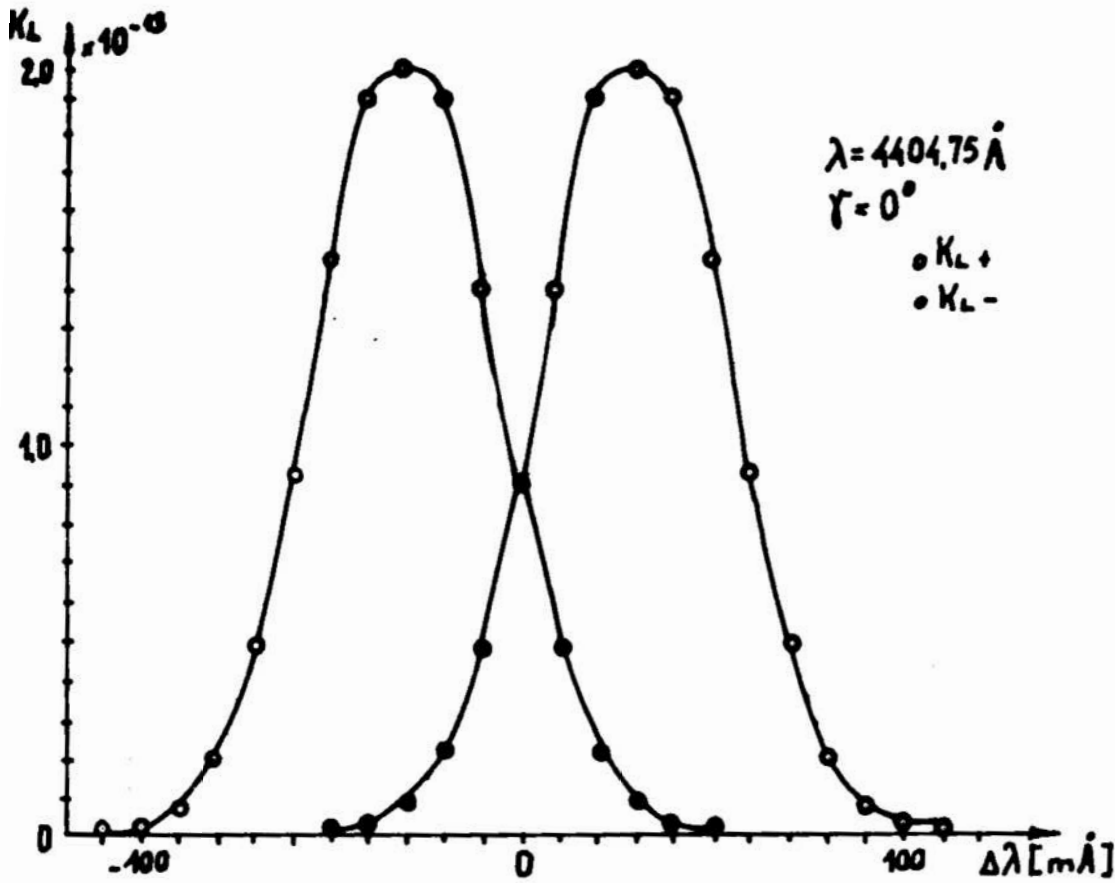
Rys.1c. Schemat blokowy programu do obliczeń współczynników absorpcji.
 Block diagram of the calculation of absorption coefficient.



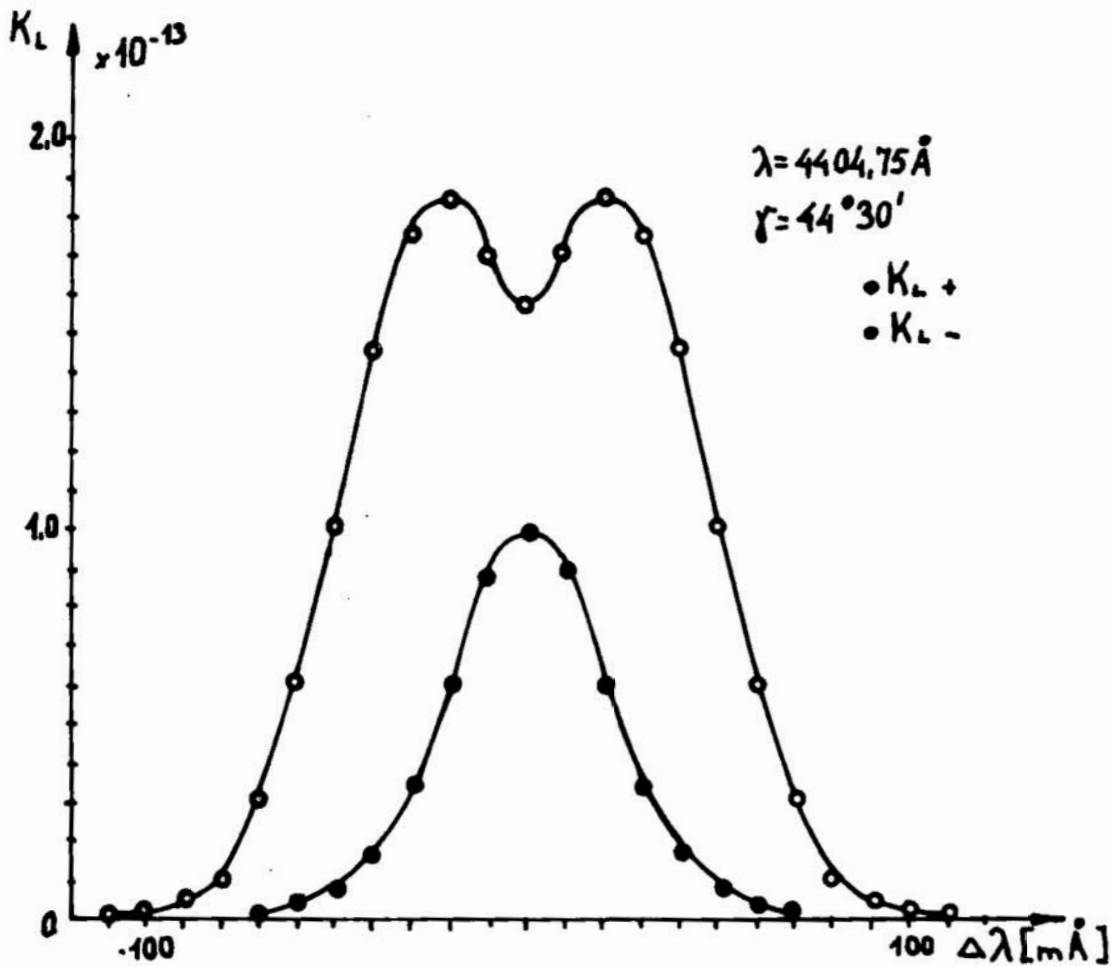
Z uwagi na dużą ilość wyników obliczeniowych, w pracy przedstawiono je w postaci wykresów dla wartości natężenia pola 4000 Gs i kątów : 0° , $44^{\circ}30'$, 69° , 89° i porównawczo dla zerowego pola magnetycznego.

d/ dyskusja wyników

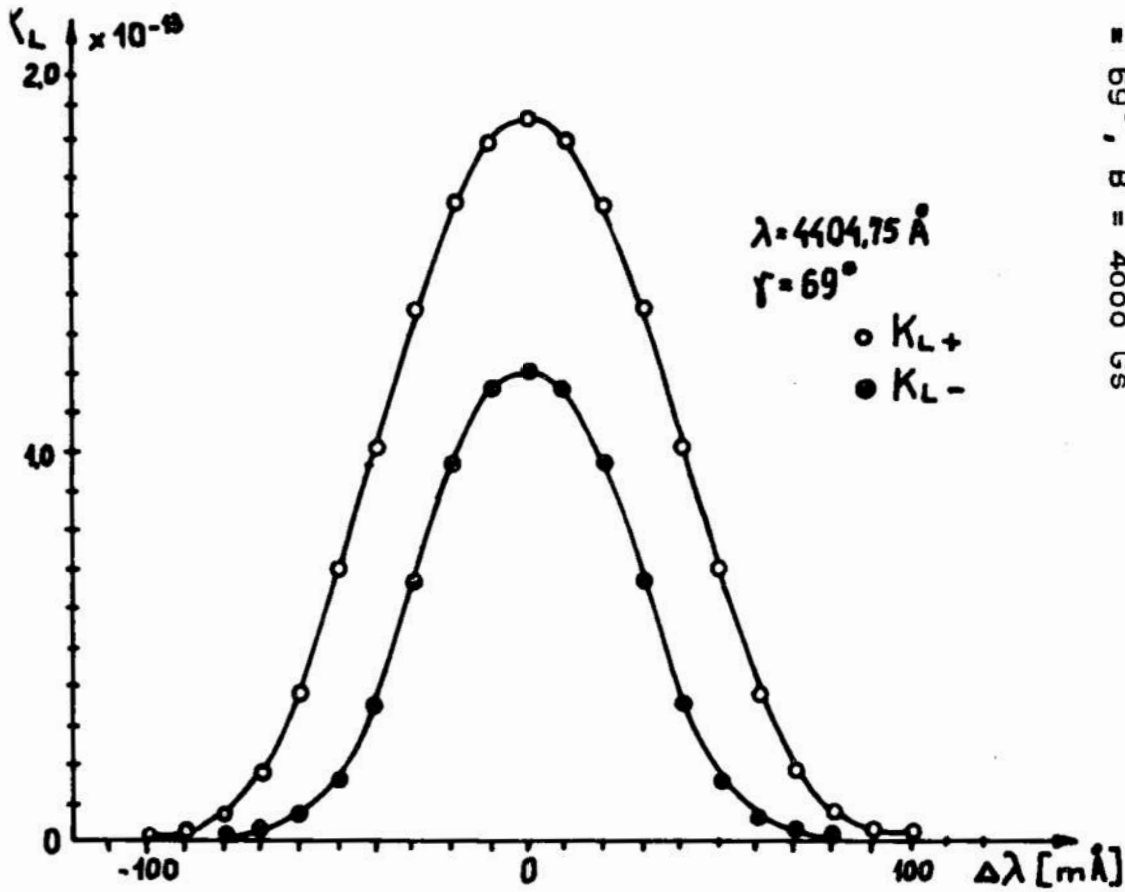
Przedstawienie współczynnika absorpcji w postaci danej przez wzór 7b znacznie upraszcza zagadnienie kształtowania się linii w polu magnetycznym. Zamiast rozwiązywać równanie przepływu promieniowania oddzielnie dla każdej składowej zeemanowskiej, wystarczy rozwiązać dwa niezależne równania przepływu dla promieniowania I_+ i I_- .



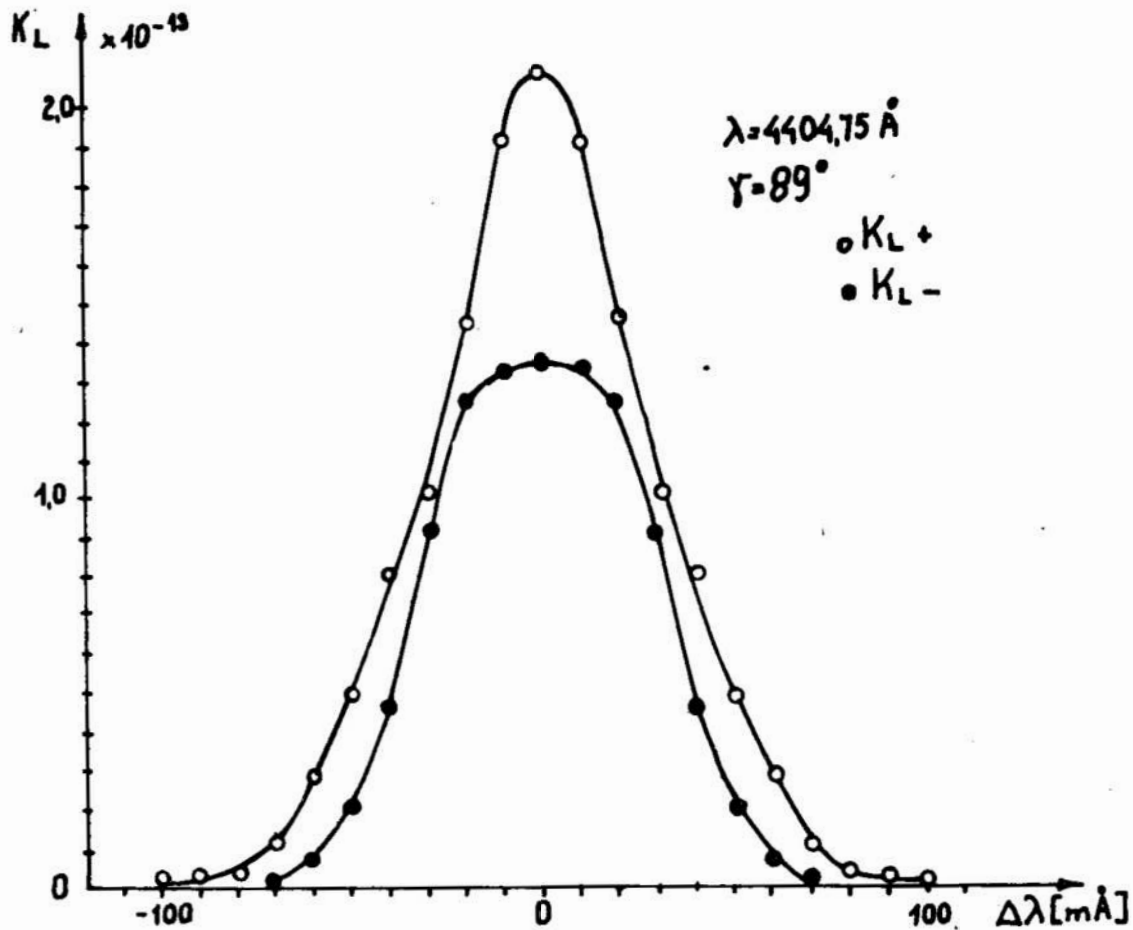
Rys. 1d. - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii $\lambda = 4404,750 \text{ \AA}$ $\gamma = 0^\circ$, $B = 4000 \text{ Gs}$. - Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for $\lambda = 4404,750 \text{ \AA}$, $\gamma = 0^\circ$, $B = 4000 \text{ Gs}$.



Rys. 2d. - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii $\lambda = 4404,750 \text{ \AA}$ $\gamma = 44^\circ 30'$; $B = 4000 \text{ Gs}$. - Variation of absorption coefficient K_{L+} for $\lambda = 4404,750 \text{ \AA}$, $\gamma = 44^\circ 30'$; $B = 4000 \text{ Gs}$.



Rys.3d. - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii = 4404,750 = 69°, B = 4000 Gs. Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for = 4404,750, = 69°, B = 4000 Gs

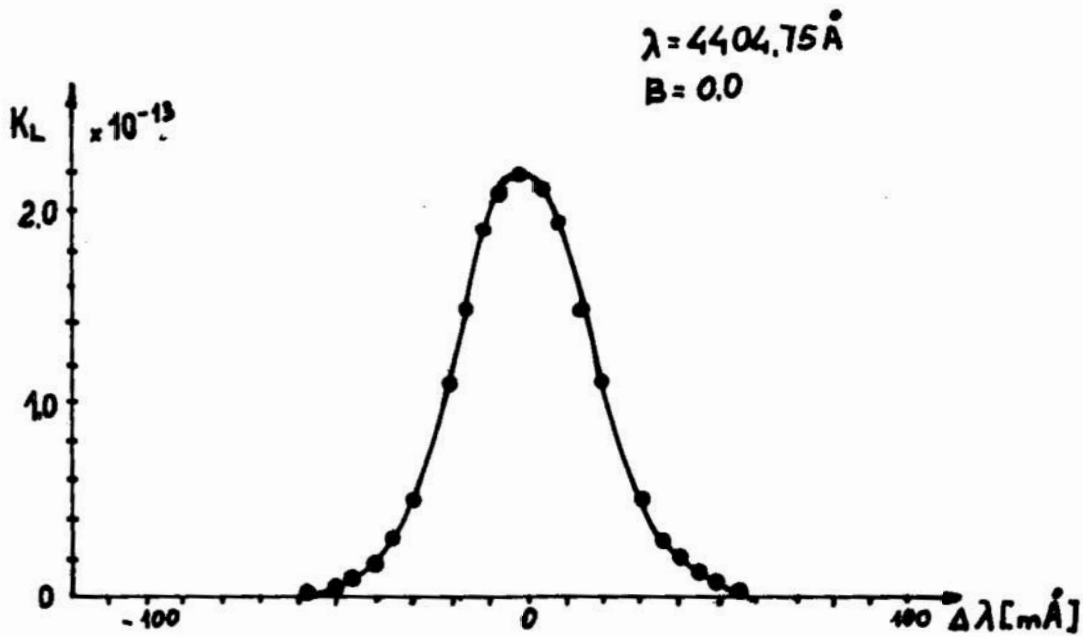


Rys.4d. - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii = 4404,750 = 89°, B = 4000 Gs. Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for = 4404,750 = 89°, B = 4000 Gs.

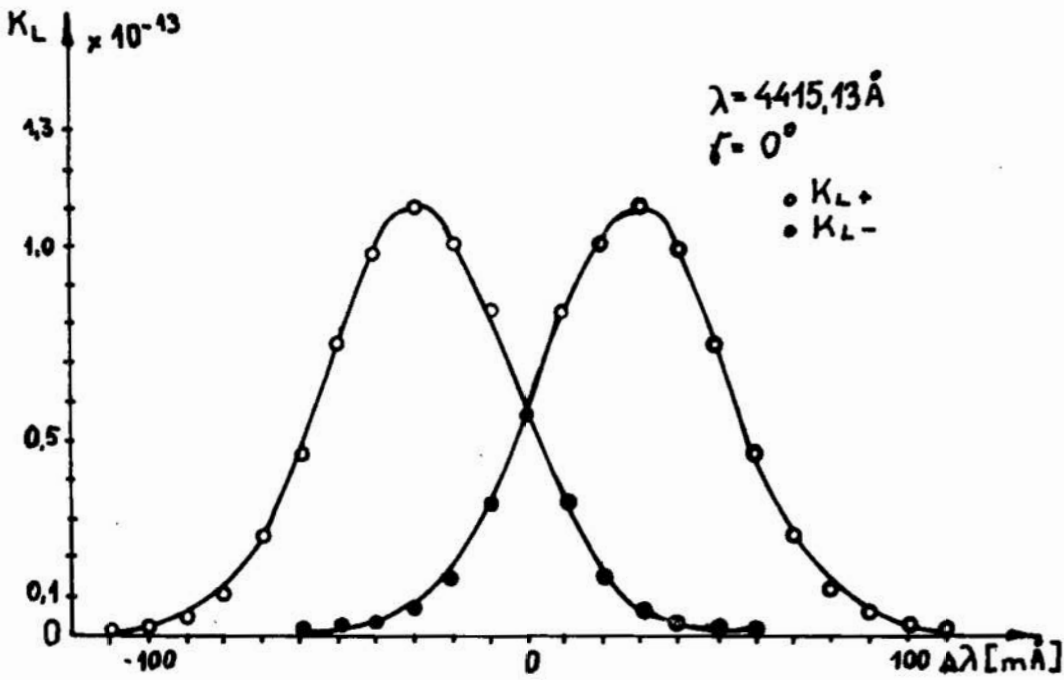
Rys.5d. - Przebieg zmienności współczynnika absorpcji

$K_L = K_{L+} = K_{L-}$ dla $\lambda = 4404,750$ i $B = 0$ Gs.

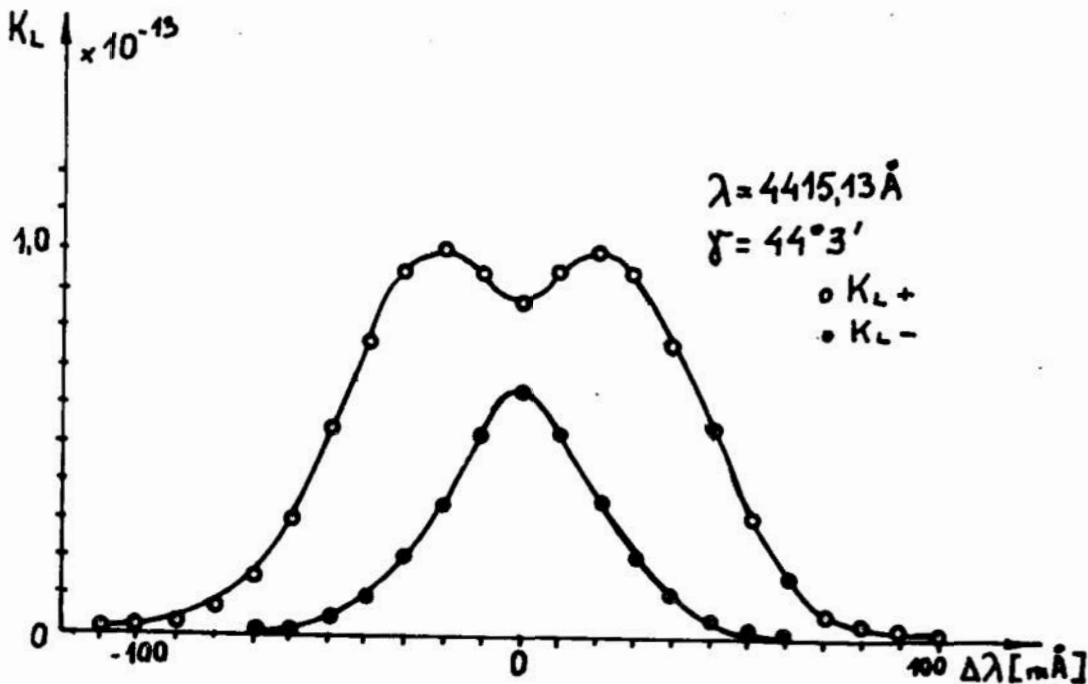
Variation of absorption coefficient $K_L = K_{L+}$ for
 $\lambda = 4404,750$ and $B = 0$ Gs.



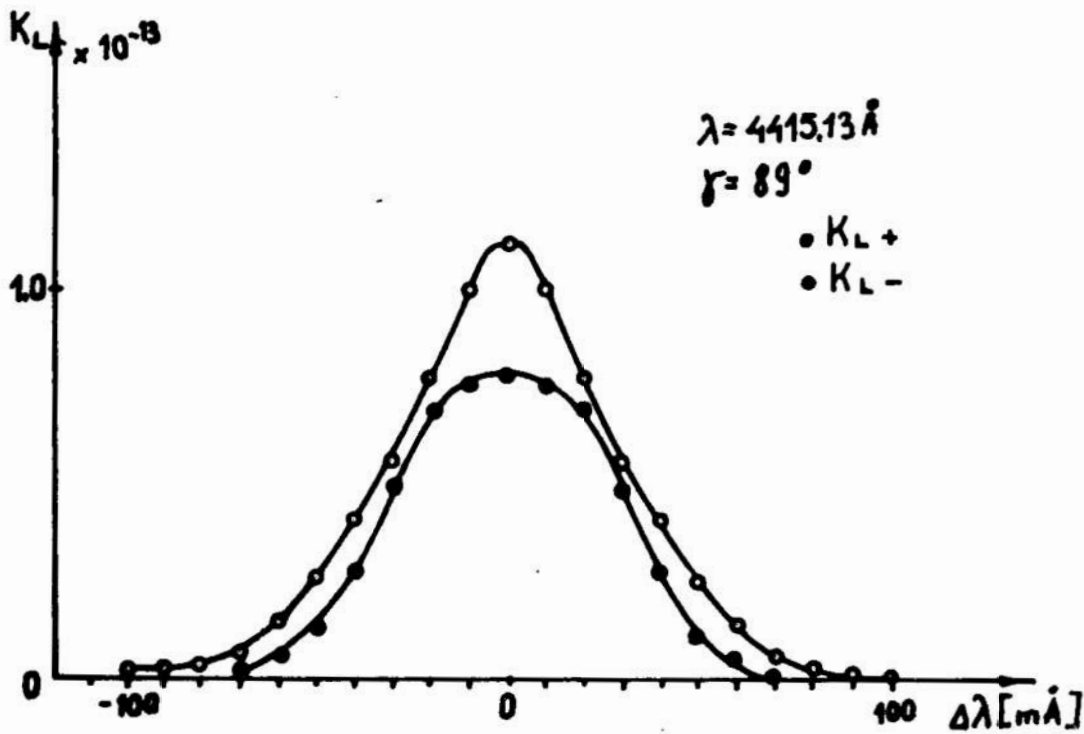
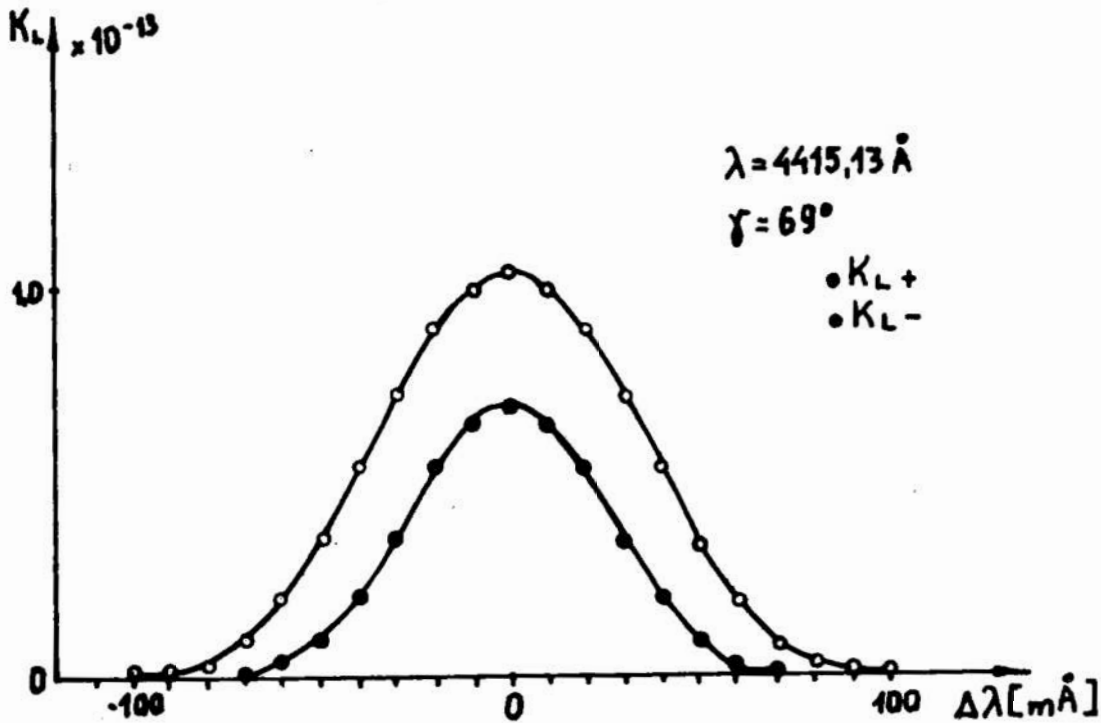
absorpcija K_L i K_{L-} dia linii $\lambda = 4415,130 \text{ \AA}$, $\gamma = 0^\circ$, $B = 4000 \text{ Gs}$.
 Variation of absorption coefficient K_L and K_{L-} for $\lambda = 4415,130 \text{ \AA}$, $\gamma = 0^\circ$, $B = 4000 \text{ Gs}$.



absorpcija K_{L+} i K_{L-} dia linii $\lambda = 4415,130 \text{ \AA}$, $\gamma = 44^\circ 30'$; $B = 4000 \text{ Gs}$.
 Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for $\lambda = 4415,130 \text{ \AA}$, $\gamma = 44^\circ 30'$; $B = 4000 \text{ Gs}$.



Rys.8d - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii $\lambda = 4415,130$, $\gamma = 69^\circ$, $B = 4000$ Gs.
Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for $\lambda = 4415,130$, $\gamma = 69^\circ$, $B = 4000$ Gs.



Rys.9d - Przebieg zmienności współczynników absorpcji K_{L+} i K_{L-} dla linii $\lambda = 4415,130$, $\gamma = 89^\circ$, $B = 4000$ Gs.
Variation of absorption coefficient K_{L+} and K_{L-} for $\lambda = 4415,130$, $\gamma = 89^\circ$, $B = 4000$ Gs.

Z analizy wykresów 1d, 2d, 3d, 4d z polem i porównawczego 5d bez pola magnetycznego widać w sposób oczywisty wpływ pola magnetycznego na współczynnik absorpcji. Wskutek poszerzenia linii widmowej w obecności pola magnetycznego wzrasta energia zaabsorbowana w danej linii przy założeniu, że proces absorpcji zachodzi w obszarze wspólnym dla pola i plazmy.

LITERATURA

Holweger H., Abhandlungen aus der Hamburger Sternwarte, VIII.1966.

Lochte -Holtgreven, W. Plazma diagnostics, Amsterdam 1968

Sommerfeld A., Atombau Und Spektrallinien, Braunschweig, 1951.

Stiepanow W., Izv. Krymsk. Astrofiz. Obser. 18, 1958.

543.541.1.

Kazimierz Szymański, Henryk Koneczny.
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie
Zakład Chemii Fizycznej

Uniwersytet im. M. Kopernika w Toruniu, Zakład Techno-
logii Ogólnej i Nieorganicznej.

Zastosowanie mikroskopu scanningowego JSM-S1 do
określania składu jakościowego fazy stałej
występującej w punkcie eutonicznym układu
 $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$.

The application of the JSM-S1 electron scanning microscope
for the qualitative of solid fase at autonic point

$C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$.

Применение электронного растворового микроскопа для анализа
твердых образующих фаз в системе $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$

Streszczenie

Zbadano możliwość zastosowania mikroskopu scanningowego
JSM-S1 do jakościowej analizy chemicznej stałej fazy
występującej w układzie $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$.

Abstract

The JSM-S1 scanning microscope was used to the qualitative
analysis of the solid fase solid fase which appearing in
the $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$ system. The metod of the $C_6H_5OK -$
 $K_2SO_4 - H_2O$ system examination was worked.

Резюме

В работе представлены результаты применения электронного растворового микроскопа для качественного анализа твердых образующих фаз в системе: $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$.

Występujące złoża polihalitu koło Pucka zawierają w swym składzie K_2SO_4 , $MgSO_4$ i $CaSO_4$. Wykorzystując wysalające działanie wielu związków organicznych jak i nieorganicznych opracowano już wiele metod pozwalających na rozdzielenie poszczególnych składników polihalitu. Na szczególną uwagę w tej dziedzinie zasługują prace J. Tomaszewskiego i współpracowników. 1 W dalszym etapie rozpoczęto badania nad możliwością wykorzystania K_2SO_4 oddzielonego od pozostałych składników polihalitu do otrzymania potażu $/K_2CO_3/$ metodą fenolanową.

Wymagało to przebadania układu fenolan potasowy siarczan potasowy - woda w różnych temperaturach. W obecnie stosowanych metodach określających rodzaj składnika fazy stałej w punkcie eutonicznym korzystano z elementarnej analizy chemicznej [2,3]. Fenol oznaczano jodometrycznie, potas wagowo, w postaci czterofenyloboranu potasowego, siarczany wagowo w postaci $BaSO_4$. Tradycyjna analiza chemiczna była bardzo pracochłonna co skłoniło autorów tej pracy do wykorzystania mikroskopu scanningowego i pozwoliło na szybkie określenie składu jakościowego fazy stałej. W literaturze nie znaleziono zdjęć mikroskopowych fenolanu potasowego, aczkolwiek o jego różnych postaciach krystalicznych pisze Meurs [4], który badał układ fenolan potasowy - woda w temperaturze $25^{\circ}C$.

Znane są natomiast zdjęcia mikroskopowe K_2SO_4 .

W niniejszej pracy postanowiono wykonać zdjęcia mikroskopowe fenolanu potasowego i siarczasu potasowego wykryształizowanych ze środowiska wodnego dla celów porównawczych oraz wykorzystać je jako substancje wzorcowe przy określaniu jakościowego składu fazy stałej układu $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$ w punktach eutonicznych w różnych temperaturach.

Materiały do badań.

Fenolan potasowy $/C_6H_5OK/$ otrzymano wg preparatyki opisanej w literaturze $/5,6/$.

Siarczan potasowy $/K_2SO_4/$ cz.d.a PPH Polskie Odczynniki Chemiczne - Gliwice.

Część doświadczalna.

Wykorzystując mikroskop scanningowy JSM-S1 o parametrach : Up-10 kV, zdolność rozdzielcza - 250 Å, próżnia - 2×10^{-5} Th, wykonania zdjęcia mikroskopowe fenolanu potasowego i siarczanu potasowego, które stanowiły materiał porównawczy. Przebadano układ $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$ w temp. : 20, 30, 40, 50 i 60°C stosując aparaturę do badań równowagowych produkowaną w Instytucie Chemii UMK w Toruniu, umożliwiającą ciągłość mieszania, termostatowania z dokładnością do 0,1°C oraz szybki pobór do analizy.

Wysalające właściwości fenolanu potasowego w badanym układzie zaobserwowano przy jego dużych stężeniach wynoszących 12.00 - 12.35 mol/kg H_2O . Przy stężeniach tych zaobserwowano, że w punkcie eutonicznym istniała faza stała składająca się z fenolanu potasowego i K_2SO_4 .

Badania prowadzono w szerokim zakresie stężeń fenolanu potasowego przy maksymalnym 12.35 mol/kg H_2O i nasyceniu

względem K_2SO_4 w różnych temperaturach.

Pobrano osad przemywano na lejku Buchnera acetonem w celu osuszenia a następnie wstawiano do mikroskopu scaningowego i prowadzono obserwację wykorzystując monitor mikroskopu. Całość operacji od momentu pobrania osadu, jego osuszenia i oględzin w monitorze do wykonania zdjęcia trwała około 5-7 minut.

Przykładowo obok zamieszczonych zdjęć przedstawiających oddzielnie fenolan potasowy /Fot.1,2,3/ i K_2SO_4 /fot.4./, które stanowiły materiał wzorcowy porównawczy, podano zdjęcie badanej fazy stałej w temp. $20^{\circ}C$ z K_2SO_4 i C_6H_5OK /Fot.5./ obok siebie co świadczy o istnieniu punktu eutonicznego.

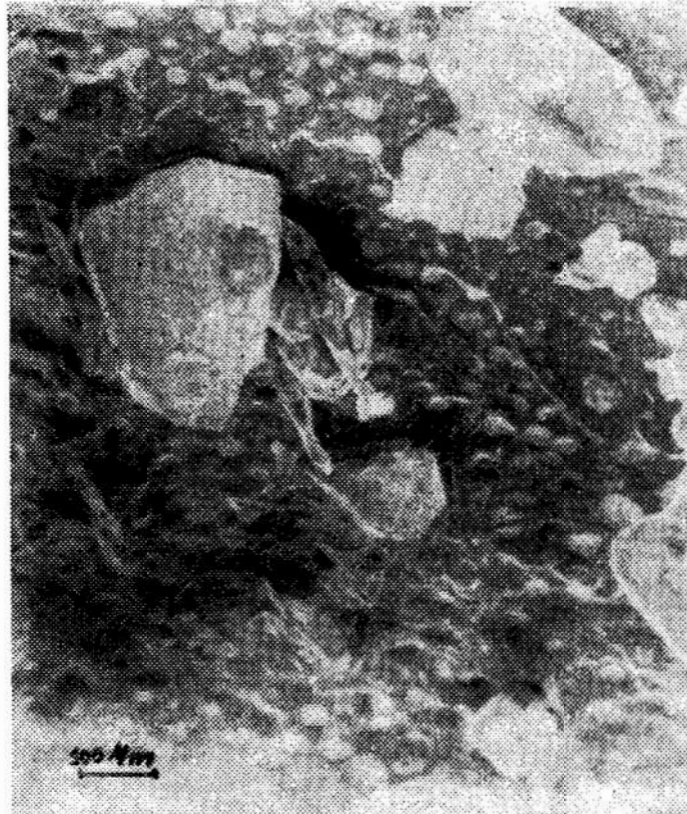
Wykres równowagowy układu $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$ oraz jego omówienie ukaza się w kolejnych publikacjach dotyczących tego problemu.

Omówienie wyników badań.

1. Mimo, że do oceny składu jakościowego fazy stałej badanego układu, jak i wielkości poszczególnych kryształów, można było użyć mikroskopu optycznego, to jednak przy użyciu mikroskopu scaningowego JSM-S1 uzyskuje się znacznie większą plastyczność obrazu, a więc / przy równocześnie dużo większych powiększeniach uzyskuje się fotografie dowolnie wybranych fragmentów kryształu /Fot.2.3./.

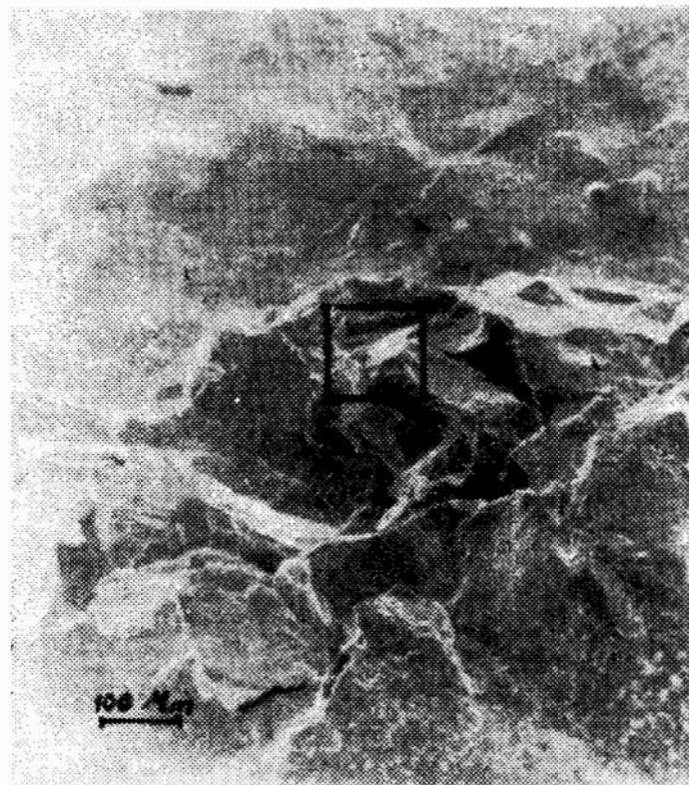
Efekty te nie są możliwe do uzyskania przy użyciu zwykłego mikroskopu optycznego, szczególnie gdy pod uwagę bierzemy pokrój kryształów i niektóre defekty np. dyslokacje.

2. Mikroskop scanningowy pozwala szczegółowo prześledzić powierzchnię dużego kryształu, na której mogą znajdować się zarodki lub małe kryształy innego lub częściej tego samego składnika fazy stałej.
3. Zastosowanie mikroskopu scanningowego JSM-S1 daje możliwości bardzo szczegółowej analizy jakościowej dowolnych fragmentów fazy stałej tych kryształów i ich obrostów, które nie są zauważalne w mikroskopie optycznym.
4. Prowadząc obserwacje kryształów fenolanu potasowego i K_2SO_4 można dostrzec ewentualne zmiany postaci krystalograficznych preparatów, a szczególnie fenolanu potasowego, który może występować pod postacią blaszek mikowych lub grubych igieł.
Siarczan potasowy występuje w środowisku wodnym pod postacią charakterystycznych kuleczek i nie wykazuje tendencji do zmiany struktury.
5. Dobra przewodność elektryczna obu preparatów nie wymagała ich napylenia, co znacznie przyspiesza czas analizy mikroskopowej.



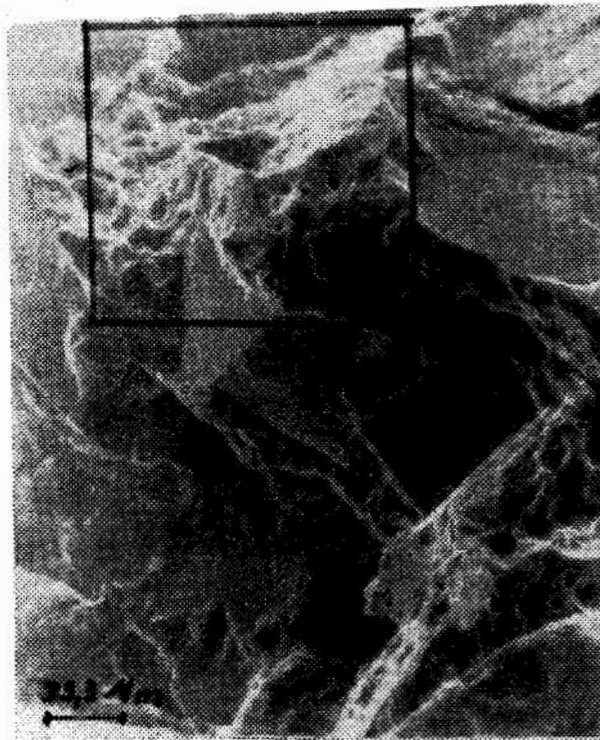
Fot.1. Drobne kryształki C_6H_5OK leżące na powierzchni tego samego materiału. Pow., 100 x.

Phot.1. Small crystals of C_6H_5OK Magnification 100 x.



Fot.2. Powierzchnia C_6H_5OK . Powiększenie 100 x.

Phot. The surface of C_6H_5OK . Magnification 100 x.



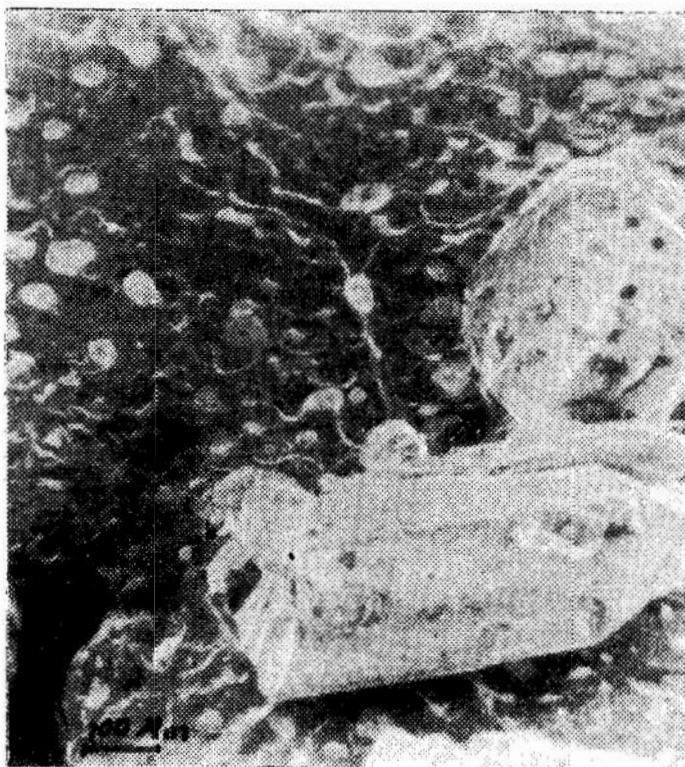
Fot.3. Powierzchnia C_6H_5OK przy powiększeniu 300 x z zakreślonym tym samym fragmentem co w fot.2.

Phot.3. The surface of C_6H_5OK . Magnification 300 x.



Fot.4. Kryształy K_2SO_4 występujące w postaci kuleczek
Pow. 300x.

Phot.4. K_2SO_4 crystals in spherical form. Magnification.
300 x.



Fot.5. Kryształ K_2SO_4 /kuleczka/ obok kryształu C_6H_5OK
ułożone na powierzchni dużego płatu C_6H_5OK .
Pow. 100 x.

Phot.5. K_2SO_4 spherical crystal and C_6H_5OK crystal.
Magnification 100 x.

LITERATURA :

1. J. Tomaszewski, K. Domańska, Chemia stosowania XIX, 307/1975/.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna PWN 471/1965/.
3. Encyklopedia of Chemical Technology 10, 279.
4. J. Meurs, Zeitschrift Physikalische Chemie 91,313/1916/
5. Zgłoszenie patentowe WSiInż. " Otrzymywanie czystego fenolanu potasowego".
6. H. Koneczny, K. Szymański " Otrzymywanie fenolanu potasowego i badanie jego rozpuszczalności w wodzie".
Chemia stosowana w druku.

537.635

Janusz Żmijan, Witold Precht, Jan Mazur, Jan Staśkiewicz
Zakład Fizyki Ciała Stałego - Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

POSZERZENIE LINII REZONANSU FERROMAGNETYCZNEGO
PRZEZ DYSLOKACJE

Broadening of ferromagnetic resonance line
by dislocations

Уширение линии ферромагнитного резонанса
дислокациями

STRESZCZENIE

W pracy rozważa się czas relaksacji magnonów jednorodnych rozpraszanych na dyslokacjach. Wyliczony czas relaksacji użyto do oszacowania wpływu dyslokacji na szerokość ferromagnetycznej linii rezonansowej. Stosuje się półfenomenologiczną teorię fal spoinowych. Rozważa się tylko procesy dwumagnonowe. Przyjmuje się, że więź magnonów z dyslokacjami wynika z oddziaływania magnetosprężystego.

ABSTRACT

The relaxation time for uniform magnons scattered on dislocations is studied. The calculated relaxation time is used to estimate the influence of dislocations on the ferromagnetic resonance line width. The semiphenomenological approach to the magnon theory is used. Only two-magnon processes are considered. It is assumed that magnons are coupled to the deformation field of dislocations by classical

magnetolastic affects.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе рассмотрено время релаксации однородных магновов, рассеянных на дислокациях. Это время использовано в количественной оценке уширения линии ферромагнитного резонанса. Применяется семифеноменологическая теория магновов и рассматриваются только двамагنونные процессы. Принято взаимодействие магновов с дислокациями за счет магнитоупругой энергии.

W pracy /1 / wyliczono poszerzenie linii RFM od procesów rozpraszania magnonów jednorodnych na dipolu dyslokacyjnym.

Stwierdzono, że ze wzrostem odległości między dyslokacjami tworzącymi dipol proces poszerzenia linii RFM przez poszczególne dyslokacje staje się niezależny, addytywny.

Natomiast zmniejszanie odległości między dyslokacjami prowadzi do nieaddytywnego, interferencyjnego poszerzenia linii RFM.

W obecnej pracy rozważa się grupę trzech dyslokacji krawędziowych, rozpraszającą nieaddytywnie jednorodne magnony w ferromagnetycznym niklu. Poszerzenie ΔH linii RFM wylicza się zgodnie z /2/ z formuły :

$$1/ \quad \Delta H = \frac{\hbar}{|\partial \epsilon_0 / \partial H_0|} \left(\frac{1}{\tau} \right)$$

H_0 jest zewnętrznym statycznym polem magnetycznym, ϵ_0, τ są odpowiednio energią magnonu jednorodnego i czasem relaksacji magnonu jednorodnego rozpraszanego na dyslokacjach. Zgodnie z /3/ :

$$2/ \quad \frac{1}{\tau} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{\vec{k}} |W(0, \vec{k})|^2 \delta(\epsilon_0 - \epsilon_{\vec{k}})$$

$$3/ \quad \epsilon_{\vec{k}} = 2\mu_B \left[(H + D\vec{k}^2)(H + D\vec{k}^2 + 4\pi M \sin^2 \theta_{\vec{k}}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$4/ \quad \epsilon_0 = 2\mu_B \left[(H + 4\pi N_x M)(H + 4\pi N_y M) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$5/ \quad H = H_0 - 4\pi N_z M$$

$\epsilon_{\vec{k}}$ jest energią magnonu rozproszonego, N_i oznacza czynniki rozmagnesowania dla kierunków x, y, z, D jest magnonowym współczynnikiem wymiany, $\theta_{\vec{k}}$ jest kątem między kierunkiem wektora falowego \vec{k} i kierunkiem pola magnetycznego.

M oznacza namagnesowanie nasycenia w danej temperaturze.

Amplitudę $W(0, \vec{k})$ rozpraszania magnonów jednorodnych w niejednorodnych na dyslokacjach wylicza się zgodnie z /4,5/.

Sumowanie po kwaziciągłym widmie wektorów falowych w /2/ zastępuje się całkowaniem zgodnie z :

$$6/ \quad \sum_{\vec{k}} (\dots) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} (\dots)$$

gdzie V jest objętością próbki.

W prawie zachowania energii magnonów korzysta się z własności funkcji δ Diraca :

$$7/ \quad \delta(\epsilon_0 - \epsilon_{\vec{k}}) = \left(\frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \kappa} \right)_{\kappa_0}^{-1} \delta(\kappa - \kappa_0)$$

Tutaj :

$$/8/ \quad \kappa = (k_1^2 + k_2^2)^{1/2}$$

$$/9/ \quad \kappa_0 = \left(\frac{2\pi M}{D}\right)^{1/2} \left\{ \left[\left(\frac{\epsilon_0}{4\pi\mu_B M}\right)^2 + (1 - \sin^2\vartheta \sin^2\varphi)^2 \right]^{1/2} + \right. \\ \left. -1 - \frac{H}{2\pi M} + \sin^2\vartheta \sin^2\varphi \right\}^{1/2}$$

z warunkiem rzeczywistości :

$$/10/ \quad \sin^2\vartheta \sin^2\varphi > N_z - 4\pi N_x N_y M/H$$

gdzie $\sin\varphi = \frac{k_1}{\kappa}$ a ϑ jest kątem między kierunkiem pola magnetycznego i kierunkiem linii dyslokacyjnych. Ostatecznie wyliczenia na ΔH dają dwa składniki :

$$/11/ \quad \Delta H = \Delta H_E + \Delta H_D$$

Pierwszy z nich ΔH_E jest w całkowitej zgodności z obliczeniami w pracy /5/ a drugi z dokładnością do czynnika wagowego ~ 17 jest zgodny z obliczeniami w pracy /1/. Zatem rozważany tripol dyslokacyjny ma własności pojedynczej dyslokacji i dipola dyslokacyjnego w procesach rozpraszania magnonów jednorodnych. Wskutek nieaddytywnego, interferencyjnego rozpraszania magnonów na rozważanym układzie dyslokacji szacowane poszerzenia

ΔH są o rząd większe niż w pracach /1,5/ i wynoszą -
 $\sim 10^{-7}$ /Oe/. Jest to zgodne z wynikami eksperymentów /6/.
Największe poszerzenia ΔH występują dla $\nu \simeq \frac{\pi}{2}$
i czynnika rozmagnesowania $N_z \simeq 0,2$.

LITERATURA :

1. J. Morkowski, W. Schmidt, Acta Phys. Polon 36, 503/1969/
2. M. Sparks, Ferromagnetic-Relaxation Theory, Mc Graw-Hill,
New York 1964,
3. F. Keffer, Spin Waves in Encyclop. of Phys., Ed. by
Fluge, Vol. 18/2/1966/,
4. E. Abrahams, C. Kittel, Phys. Rev. 88, 1200/1952/,
5. J. Morkowski, Phys. Letters 26 A, 144/1968/,
Acta Phys. Polon. 35, 565/1969/,
6. W. Anders, E. Biller, Phys. Stat. Sol. 3, K71/1970/.

Janusz Żmijan, Witold Precht, Jan Mazur, Jan Staśkiewicz
Zakład Fizyki Ciała Stałego, Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

PRZESUNIĘCIE LINII REZONANSU FERROMAGNETYCZNEGO PRZEZ
DYSLOKACJE

FERROMAGNETIC RESONANCE LINE-SHIFT BY DISLOCATIONS

СДВИГ ЛИНИИ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДИСЛОКАЦИЯМИ

STRESZCZENIE

W pracy rozważa się procesy rozpraszania jednorodnych magnonów na dyslokacjach. Przedstawia się wynikające z nich oszacowania przesunięcia linii rezonansu ferromagnetycznego. Stosuje się półfenomenologiczną teorię fal spinowych. Rozważa się tylko procesy dwumagnonowe. Przyjmuje się, że więź magnonów z polem naprężeń dyslokacji wynika z oddziaływania magnetosprężystego.

ABSTRACT

The relaxation processes for uniform magnons scattered on dislocations are studied. Results of estimations of the ferromagnetic resonance line - shift are presented. The semiphenomenological approach to the magnon theory is used. Only twomagnons processes are considered. It is assumed that magnons are coupled to the strain field of dislocations by magnetoelastic effects.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе рассмотрено рассеяние однородных магнонов на дислокациях. Представлены вычисления сдвига линии ферромагнитного резонанса. Применяется семифеноменологическая теория магнонов. Рассмотрены только двумагнонные процессы. Принято взаимодействие магнонов с дислокациями за счет магнитоупругой энергии.

W pracach /1,2/ zasugerowano możliwość procesu przesunięcia linii rezonansu ferromagnetycznego wskutek procesów rozpraszania magnonów na dyslokacjach w ferromagnetyku. W niniejszej pracy rozważa się, jako dominujący, wpływ procesów rozpraszania magnonów jednorodnych na grupie trzech dyslokacjach krawędziowych w ferromagnetycznym niklu. Tego typu procesy rozpraszania magnonów na konfiguracji blisko położonych dyslokacji / $\approx 100 \text{ \AA}$ / są interferencyjne, występuje bowiem nieaddytywny wzrost poszerzenia i przesunięcia linii RFM. Przesunięcie δH linii RFM wylicza się zgodnie z /1,2/ z formuły :

$$(1) \quad \delta H = -\Delta \xi_0 \left(\frac{\partial \xi_0}{\partial H_0} \right)^{-1}$$

$\Delta \xi_0$ opisuje przesunięcie częstości rezonansowej wywołane rozpraszaniem magnonów jednorodnych na dyslokacjach i równe jest :

$$(2) \quad \Delta \xi_0 \cong \sum_k \frac{|W(0, \vec{k})|^2}{\xi_0 - \xi_k}$$

H_0 jest zewnętrznym rezonansowym polem magnetycznym, ξ_0 jest energią magnonu jednorodnego a ξ_k jest energią

rozproszonego magnonu niejednorodnego o wektorze falowym

\vec{k} . Dla próbek o symetrii obrotowej $\partial \epsilon_0 / \partial H_0 = 2 \mu_B$.

Amplitudę $W(0, k)$ rozpraszania magnonów jednorodnych na dyslokacjach wylicza się zgodnie z [3]. Dla próbki Ni o kształcie elipsoidy obrotowej czynniki rozmagnesowania $N_x = N_y = N_{\perp}$, a mianownik w formule /2/ równy jest :

$$(3) \quad \epsilon_0 - \epsilon_k = 2 \mu_B \left\{ H + 4 \pi N_{\perp} M - \left[(H + Dk^2)(H + Dk^2 + 4 \pi M \sin^2 \theta_k) \right]^{1/2} \right\}$$

Tutaj $H = H_0 - 4 \pi N_z M$ oraz $2N_{\perp} + N_z = 1$. M jest namagnesowaniem nasycenia w danej temperaturze, D jest magnonowym współczynnikiem wymiany - proporcjonalnym do całki wymiany. a θ_k jest kątem jaki tworzy wektor falowy magnonu z kierunkiem pola magnetycznego. Sumowanie po kwaziciągłym widmie wektorów falowych \vec{k} w /2/ zastępuje się całkowaniem. Korzysta się też z aproksymacji :

$$(4) \quad \left(\frac{\sin k_3 L}{k_3} \right)^2 \approx \pi L \delta(k_3)$$

gdzie L jest długością grupy rozważanych dyslokacji.

Rozwinięcie $\epsilon_0 - \epsilon_k$ w szereg względem \vec{k} daje w przybliżeniu magnonów długofalowych następujący warunek na rzeczywistość wektorów falowych :

$$(5) \quad \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \gg \left\{ - \frac{\pi M}{2H} (1 - N_z)^2 - \frac{1}{2} (1 - N_z) + 1 + \frac{H}{8 \pi M} - \frac{1}{4} \left[\frac{4 \pi^2 M^2}{H^2} (1 - N_z)^4 + \frac{8 \pi M}{H} (1 - N_z)^3 + 6 (1 - N_z)^2 + \frac{2H}{\pi M} (1 - N_z) + \frac{H^2}{4 \pi^2 M^2} \right]^{1/2} \right\}$$

gdzie $\sin \psi = k_1 / (k_1^2 + k_2^2)^{1/2}$ a ψ jest kątem między kierunkiem pola magnetycznego i kierunkiem linii dyslokacyjnych. Wyliczane przesunięcie δH linii RFM rozseparowuje się na dwa składniki :

$$(6) \quad \delta H = \delta H_E + \delta H_D$$

Związane jest to z tym, że rozważany tripol dyslokacyjny ma własności pojedynczej dyslokacji / składnik δH_E / i dipola dyslokacyjnego / składnik δH_D /, w procesach rozpraszania magnonów jednorodnych. Autorem nie są znane prace z wynikami eksperymentalnymi przesunięcia δH linii RFM zdeternowanego rozpraszaniem magnonów na dyslokacjach w ferromagnetykach.

Z oszacowań wynika, że przesunięcie δH linii RFM jest o rząd wielkości mniejsze niż odpowiadające jemu poszerzenie ΔH . Największe przesunięcia δH występują dla kąta $\psi = \pi/2$ i czynnika rozmagnesowania $N_z = 0.0$. Są one rzędu 10^{-8} /Oe/ dla tripola dyslokacyjnego i silnie zanikają ze wzrostem N_z .

LITERATURA

1. V.N. Bierżański, I.E. Dikstein, V.V. Tarasenko,
International Conference on Magnetism,
Moscow 1973;
2. W. Schmidt, Acta Phys. Polon A45, 582 /1974/;
3. J. Morkowski, Phys. Letters 26A, 144/1968/;
Acta Phys. Polon. 35, 565/1969/;

J. Morawski

KAZEL - KOSZALIN

NIEKTÓRE ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE HOMOGENIZACJI MAS
CERAMICZNYCH

SAME PROBLEMS DEALING WITH CERAMIC BODIES

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ГОМОГЕНИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

STRESZCZENIE

Przeprowadzono analizę wpływu wielkości ziarn modelowej mieszaniny dwuskładnikowej na proces jej homogenizacji. Wykazano, że wielkość ziarn składników mieszaniny uzależniona jest od rodzaju materiału składnika od ilościowej jego zawartości.

ABSTRACT

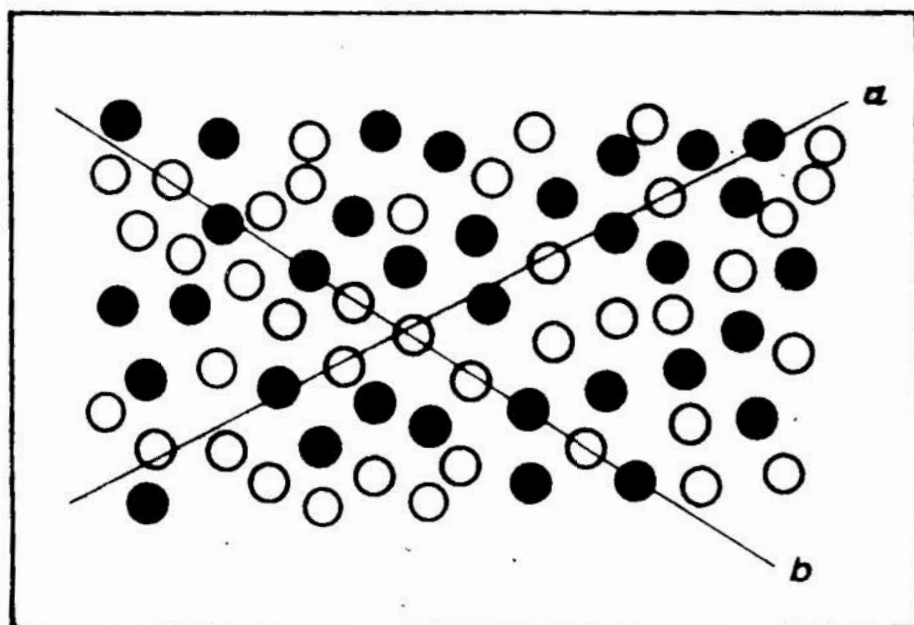
Analysis of the influence of grain size of model binary mixture on its homogenization process has been carried out. It has been shown that grain size of mixture constituents is dependent both on type of the constituents material and on the quantitative content of the constituent.

РЕЗЮМЕ

Был проведен анализ влияния величины зерен двухкомпонентной смеси на ее гомогенизацию. В работе доказано, что величина зерен компонентов смеси зависит от природы и количества компонента материала.

W większości przypadków cechą charakterystyczną tworzyw ceramicznych jest ich izotropia tzn. wykazywanie jednakowych właściwości fizycznych we wszystkich kierunkach. Właściwość ta dla zastosowań tworzyw ceramicznych jest korzystna. W celu zabezpieczenia tej cechy substancja wyjściowa jaką jest mieszanina składników mineralnych powinna być homogenna tzn. w określonych małych objętościach powinny znajdować się takie same składniki w podobny sposób ułożone.

Można w tym przypadku mówić o stałości składników w przestrzeni co oznacza, że w jakimkolwiek kierunku będziemy badać skład mieszaniny to wzdłuż dowolnych prostych prowadzonych z jej środka napotykamy na jednakowych odcinkach /jeżeli są one dostatecznie duże w stosunku do wielkości składników/ przeciętnie taką samą ilość podobnych składników mieszaniny /rys.1/.



● - składnik A ○ - składnik B

Rys. 1.

Rys.1. Określenie mieszaniny homogennej.

Małe ziarna mieszaniny oraz odpowiednie proporcje ich wielkości w znaczny sposób sprzyjają powstawaniu mieszaniny dobrze zhomogenizowanej.

Dobra homogenizacja nabiera dużego znaczenia przy rozpatrywaniu procesu spiekania w szczególności z udziałem fazy ciekłej wytwarzanej z wprowadzonych do mieszaniny topników. Rozkład topników wpływa na mechanizm i kinetykę procesu spiekania.

Poniżej przedstawiono sposób doboru uziarnienia dwuskładnikowej mieszaniny pod kątem stworzenia warunków dobrej homogenizacji.

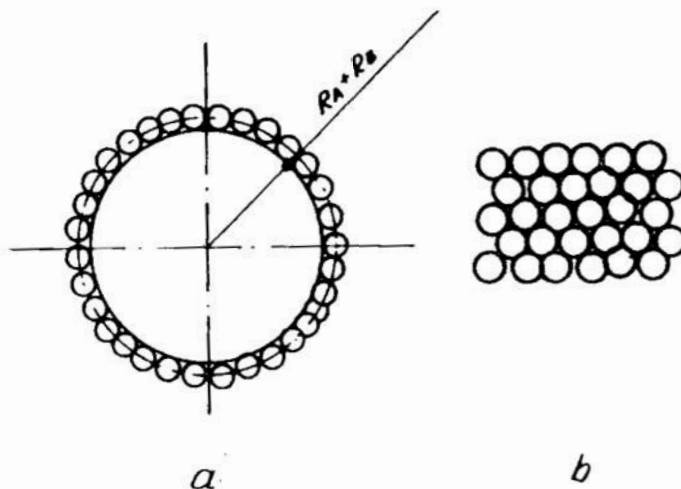
Założono mieszaninę o składzie :

Składnik A - a [% wag.] - ciężar właściwy γ_A

Składnik B - b [% wag.] - ciężar właściwy γ_B

Dla uproszczenia zagadnienia przyjmiemy, że ziarna poszczególnych składników są kulami o promieniach odpowiednio R_A i R_B / $R_A > R_B$ /.

Idealnym rozmieszczeniem ziarn byłby przypadek, w którym całe powierzchnie ziarn jednych upakowane została jedną warstwą heksagonalnie rozłożonych ziarn drugich /rys.2/.



Rys.2. Sposób ułożenia ziarn
a - w przekroju
b - na powierzchni

Stożek wypełnienia powierzchni kuli o promieniu $R_A + R_B$
/rys.2/ przez kule o promieniu R_B wyniesie :

$$\frac{\pi R_B^2}{2\sqrt{3} R_B^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \quad /1/$$

Ilość kul o promieniu R_B znajdujących się na powierzchni
kuli o promieniu R_A :

$$n = \frac{4\pi (R_A + R_B)^2 \frac{\pi}{2\sqrt{3}}}{\pi R_B^2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{R_A + R_B}{R_B} \right)^2 \quad /2/$$

uwzględniając ilość kul oraz ich stosunek wagowy otrzy-
mamy :

$$\frac{4\sqrt{3} \pi R_A^3 \gamma_A}{2\pi/\sqrt{3} \left(\frac{R_A + R_B}{R_B} \right)^2 4\sqrt{3} \pi R_B^3 \gamma_B} = \frac{a}{b} \quad /3/$$

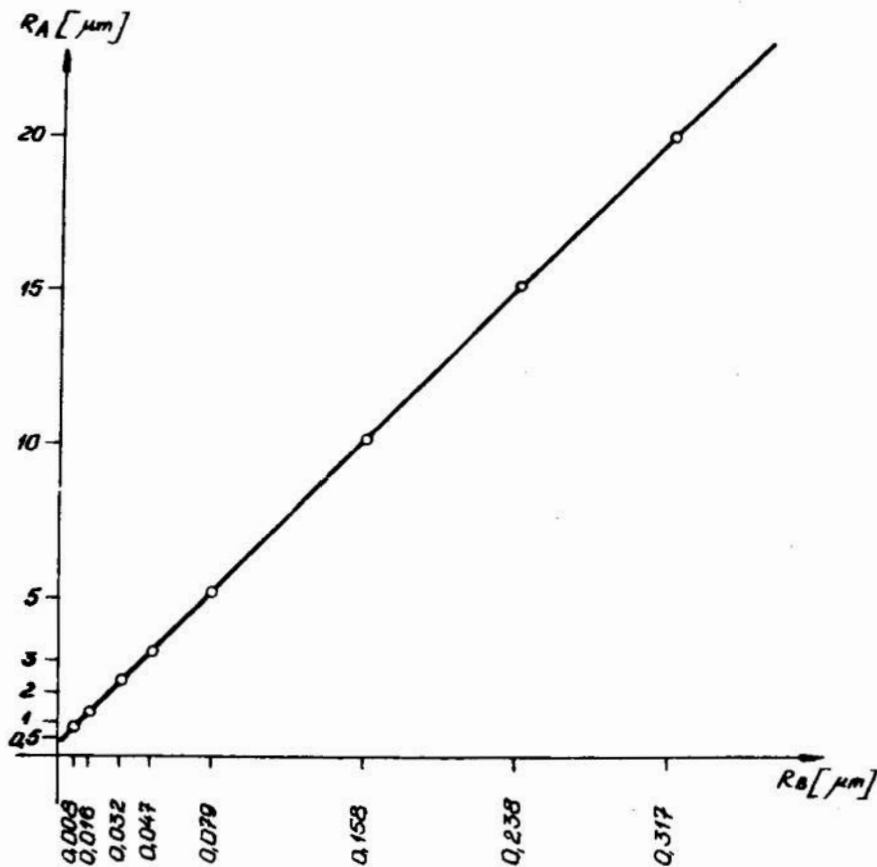
skąd :

$$\frac{R_A^3}{(R_A + R_B)^2 R_B} = 2\pi \frac{a}{b} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \quad /4/$$

Równanie /4/ jest rozwiązaniem postawionego zagadnienia.

Przykład : W mieszaninie dwuskładnikowej w której jednym
ze składników jest tlenek glinu w ilości 95 % o ciężarze
właściwym $3,9 \text{ G/cm}^3$ i wielkości średniego ziarna $1 \mu\text{m}$,
drugim natomiast jest topnik w ilości 5 % o ciężarze
właściwym $2,0 \text{ G/cm}^3$, wielkość ziarn topnika winna wynosić
 $0,016 \mu\text{m}$ / z równania 4/ bowiem takie jego uziarnienie
gwarantuje pokrycie całej powierzchni tlenku glinu ziarna-
mi topnika.

Na rys.3. przedstawiono graficzną ilustrację powyższego przykładu. W przybliżeniu można podać, że zależność wielkości ziarn składników jest funkcją liniową.



Rys.3. Zależność wielkości ziarn topnika / 4 % cięż. włas. $2,0 \text{ G/cm}^3$ / od wielkości ziaren tlenku glinu /95 % cięż. włas. $3,9 \text{ G/cm}^3$ /.

Podsumowanie

1. Istotnym w procesie homogenizacji mieszaniny masy ceramicznej jest wielkość ziaren poszczególnych jej składników.
2. Wielkość ziaren składników mieszaniny ceramicznej uzależniona jest od rodzaju składnika /ciężaru właściwego/ oraz od ich wagowego udziału w mieszaninie.

- . Dla modelowego przypadku mieszaniny dwuskładnikowej /A,B / zależność wielkości / R_A , R_B / od udziału wagowego /a,b/ i ciężaru właściwego, przedstawia równanie:

$$\frac{R_A^3}{(R_A + R_B)^2 R_B} = 2\pi \frac{a}{b} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

.ITERATURA :

1. Görlich E., Chemia krzemianów, PWN, Warszawa 1962
2. Leckrivain L., Influence de la granulometric des constituants sur la compacite de products.
L'industrie Ceramige. September 1972 nr 2.
3. Morawski J., Prace ONPMP. Sprawozdanie 112/80263/76
Niepublikowane.
4. Volk W., Statystyka stosowana dla inżynierów.
WNT, Warszawa 1973 r.

E. Poterewicz, M. Malicki, P. Poterewicz

Zakład Fizyki Ciała Stałego, Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

OCENA GŁĘBOKOŚCI ENERGETYCZNEJ PUŁAPEK POWSTAJĄCYCH
W WARSTWIE TLENKU NIKLU PODCZAS PRZEMIANY MAGNETYCZNEJ NIKLU

THE ESTIMATE ENERGETIC DEPTH OF TRAPS ON THE LAYER OF NICKEL
OXIDE DURING MAGNETIC PHASE TRANSITIONS OF NICKEL.

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГЛУБИНЫ ЛОВУШЕК, ВОЗНИКАЮЩИХ В СЛОЕ
ОКИСИ НИКЕЛЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ НИКЕЛЯ

STRESZCZENIE

Celem pracy jest ocena głębokości energetycznej pułapek powstających w warstwie tlenku niklu, podczas przemiany magnetycznej niklu, metodą termostymulowanej egzoemisji elektronów.

SUMMARY

The aim of the thesis was estimate energetic depth of traps, on the layer of nickel oxide during magnetic phase transitions of nickel by analysis of thermostimulated emission of exoelectrons.

СОДЕРЖАНИЕ

Целью данной работы является оценка энергетической глубины ловушек, возникающих в слое окиси никеля во время фазового превращения никеля методом термостимулированной эмиссии экзоелектронов.

Zgodnie z modelem egzoemisji dla przemian fazowych zaproponowanym przez Sujaka i współpracowników [1], a potwierdzonym przez Kahlerta i Kralika [2], elektrony są emitowane z wysokoenergetycznych pułapek w warstwie powierzchniowej emitera, powstających w wyniku dyfuzji wakansów z podłoża metalicznego w warstwę tlenków pokrywających metal.

Uwalnianie elektronów z pułapek i ich emisja na zewnątrz następuje w wyniku naprężeń powstających w podłożu metalicznym wskutek zmiany objętości właściwej podczas przemiany fazowej.

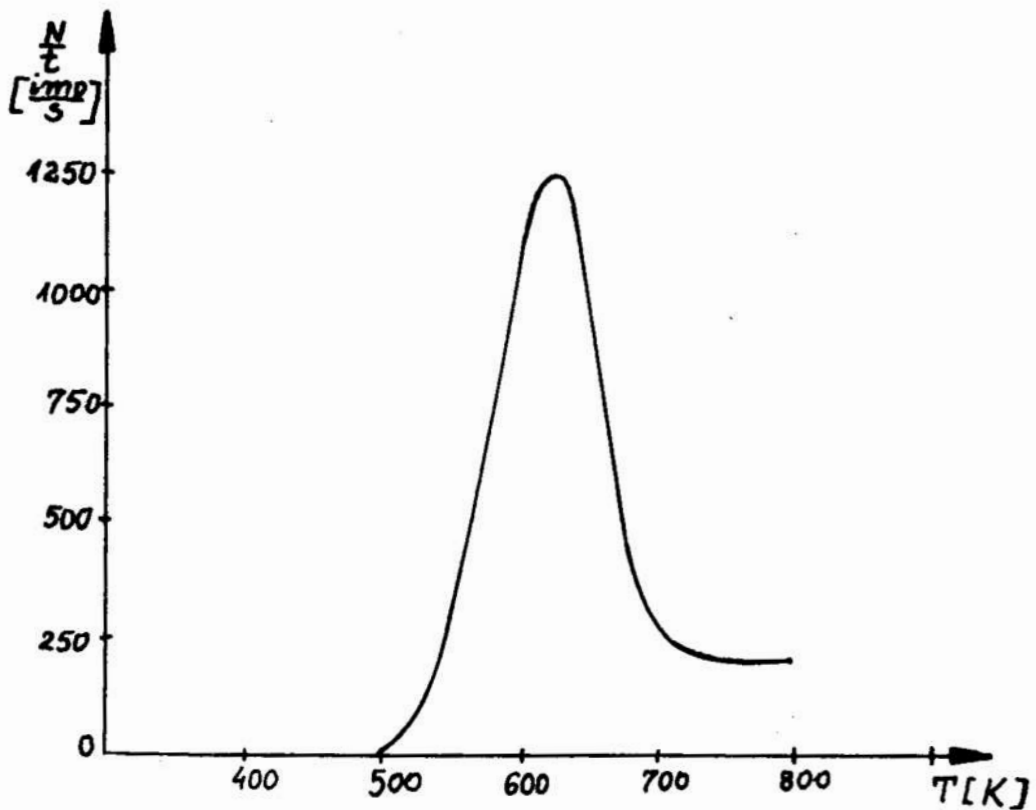
W pracy, głębokość pułapek generowanych w powierzchniowej warstwie emitera oszacowano z analizy krzywej natężenia egzoemisji podczas ogrzewania próbki, stosując szybkość zmiany temperatury rzędu 1°C s^{-1} .

Powtórzone więc pomiary termostymulowanej egzoemisji elektronów z niklu analogicznie jak w pracach [3,4,5].

Jako materiał do badań wybrano folię niklu o czystości nie mniejszej niż 99,9 % wagowych, z której wycięto próbki o wym. 1×1 cm. Grubość folii wynosiła 0,05 mm.

Jako detektor zastosowano otwarty licznik ostrzowy z nasyconą gaszącą parą etanolu [6]. Opis stosowanego układu pomiarowego znajdzie czytelnik w pracy [6]. Próbki grzano z prędkością 1°C s^{-1} .

Krzywe $N/t = f/T$ zdejmowano bez oświetlenia próbek promieniowaniem UV. Otrzymano maksimum na krzywej $N/t = f/T$ co odpowiada punktowi magnetycznej przemiany niklu /rys.1./.



Rys.1. Zależność temperaturowa natężenia egzoemisji elektronów z niklu

Fig.1. The temperature dependence of intensity EEE from nickel.

Do obliczenia głębokości energetycznej pułapek, wybrano następujące metody luminescencyjne przystosowane do analizy krzywych termostymulowanej emisji egzoelektronów [7].

1. Metoda Urbacha

$$E = \frac{T_m}{500}$$

gdzie :

E - głębokość energetyczna poziomu pułapkowego w [eV]

T_m - temperatura położenia maksimum w [K].

2. Metoda Seidla

$$E = c \cdot 25 k T_m$$

gdzie :

c - stała ≈ 1

k - stała Boltzmannna

3. Metoda Randalla - Wilkinsa

$$E = k T_m \ln s [1 + f/g, s/] \text{ przyjęto } f/g, s/ \ll 1.$$

gdzie :

s - stała, mówiąca o częstości własnej elektronu w pułapce wynosząca około 10^9 s^{-1} .

g - prędkość grzania, 1°C s^{-1}

Omówienie podanych metod i wyprowadzenie wzorów znajdzie czytelnik w pracach [7,8]. Dodatkowo obliczono głębokości pułapek także innymi metodami luminescencyjnymi :

4. Metoda G.D. Curie /numeryczna/

$$T_m = K E + T_1$$

gdzie :

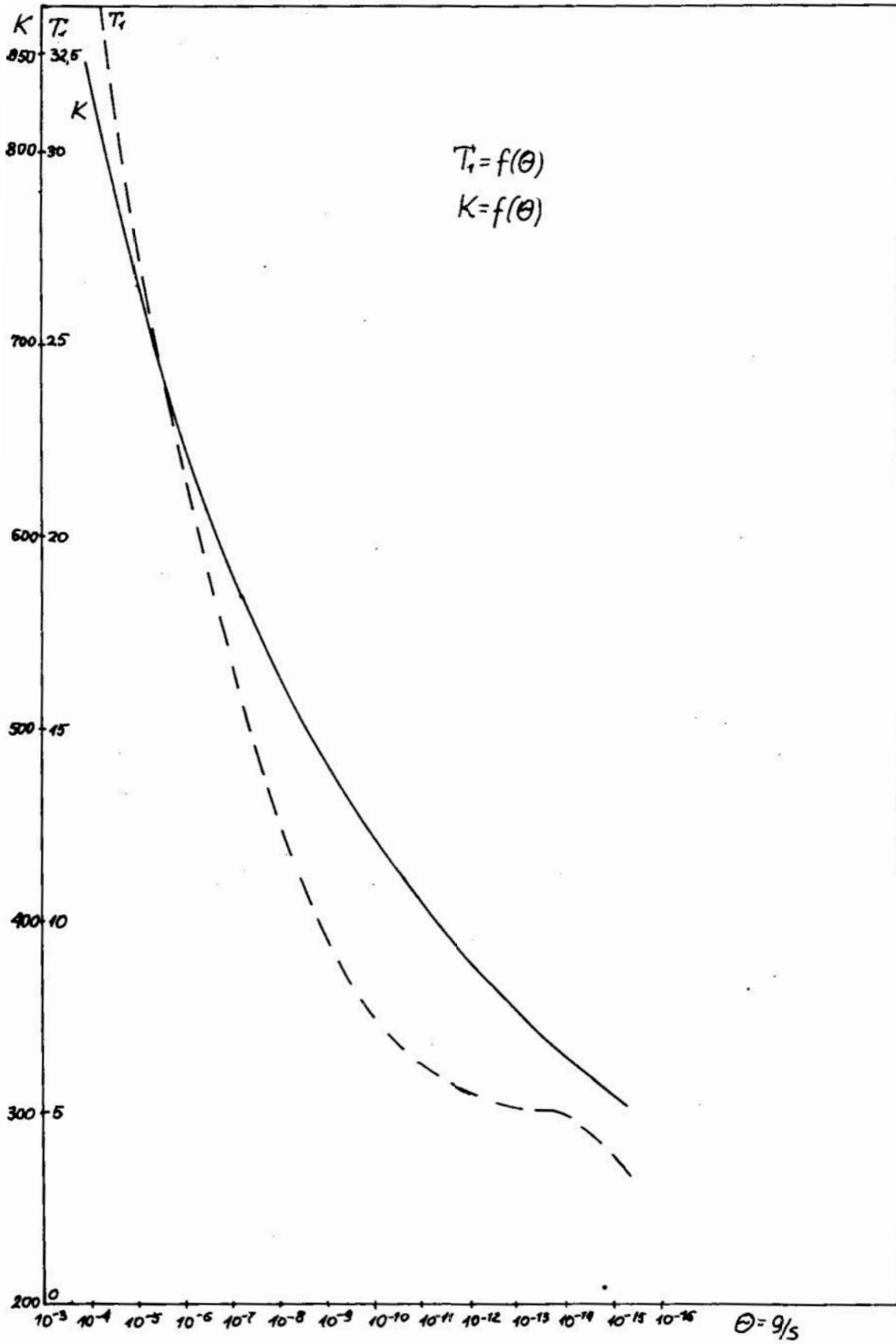
$$T_1, K = f/\theta/, \theta = \frac{g}{s}$$

Wartości T_1 i K podano w tabelicy I. Z wykresu T_1 i K od θ /rys.2/ można odczytać wartości pośrednie dla T_1 i K .

$\theta = \frac{g}{s} [K]$	$K \left[\frac{K}{eV} \right]$	$T_1 [K]$
10^{-4}	833	35
10^{-5}	725	28
10^{-6}	642	22
10^{-7}	577	17
10^{-8}	524	13
10^{-9}	480	10
10^{-10}	441	7
10^{-11}	408	6
10^{-12}	379	6
10^{-13}	353	5
10^{-14}	331	5
10^{-15}	312	4

Tabl. 1. Współczynniki do wzoru $T_m = K E + T_1$ znajdowania głębokości pułapek metodą G.D. Curie [9] .

The coefficients to formula $T_m = K E + T_1$ for G.D. Curie method to found depth of traps.



Rys.2. Zależność K i T_1 od θ [9]

Fig.2. The dependence K and T_1 from θ [9]

5. Metoda Wrzesińskiej /graficzna/

$$E = z k T_m$$

gdzie :

$$z = u e^{-z} \quad u = \frac{s T_m}{g}$$

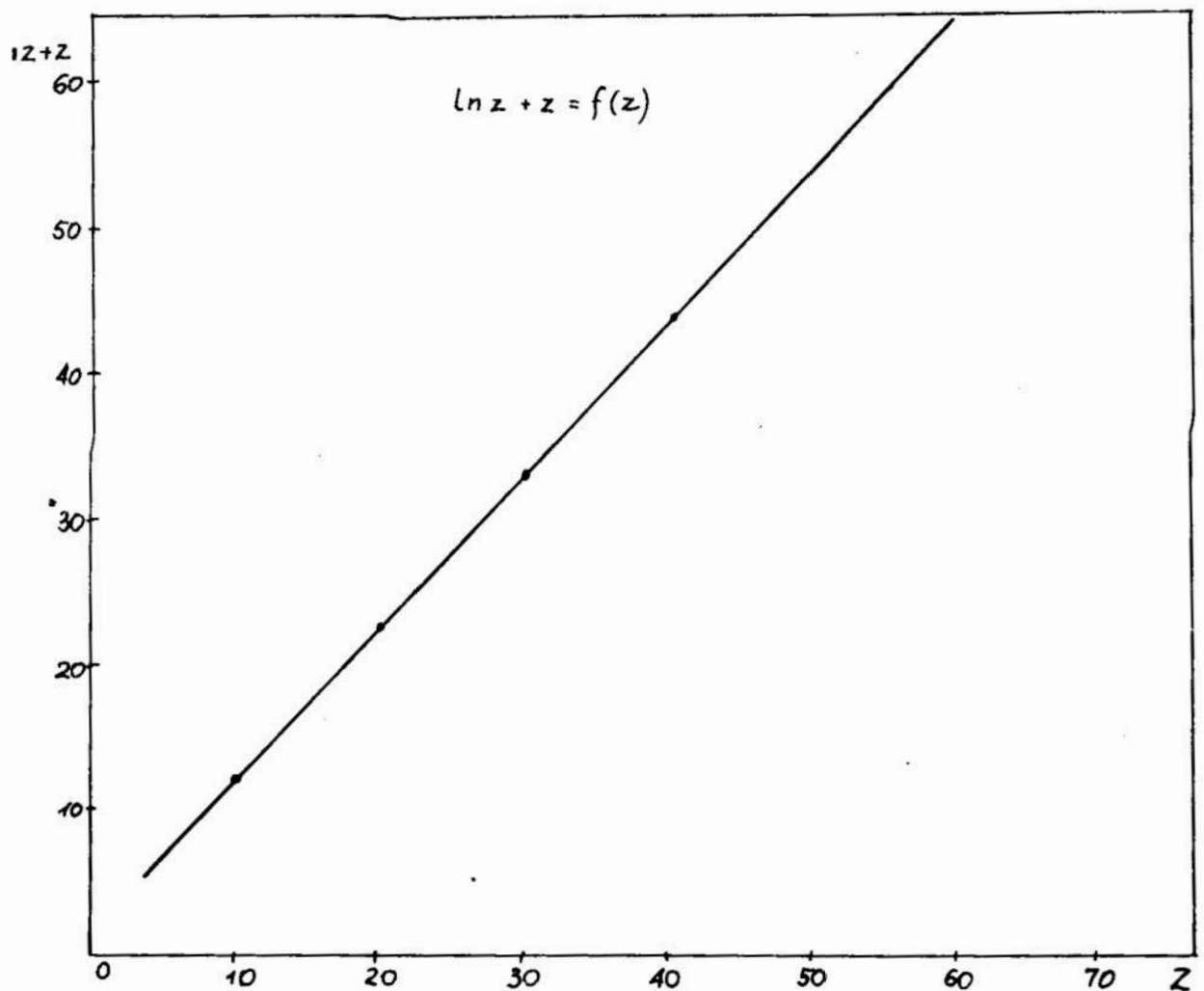
logarytmując $z = u e^{-z}$ otrzymamy

$$\ln z = \ln u - z$$

czyli

$$\ln z + z = \ln u$$

Wykreślając powyższą zależność /rys.3/ można odczytać dla doświadczonego u odpowiadające z .



Rys.3. Wykres zależności $\ln z + z = f(z)$
 Fig.3. Graph dependence $\ln z + z = f(z)$

Omówienie podanych metod i wyprowadzenia wzorów znajdują się w pracy [8].

Za pomocą powyższych metod obliczono głębokości energetyczne pułapek dla maksimum występującego na krzywej $N/t = f/T$.

Rodzaj metody	Energia aktywacji
nr.	E [eV]
1	1,26
2	1,36
3	1,12
4	1,29
5	1,34

Srednia energia aktywacji wyliczona z podanych metod wynosi $\bar{E} = 1,27$ eV.

Niniejsza praca stanowi wstęp do dalszych badań materiałów magnetycznych podczas przemian fazowych.

LITERATURA :

- [1]. B. Sujak, T. Górecki, M. Małkiewicz, I. Stępniewski, Acta Phys. Polon. 30,51 /1966/
- [2]. H. Kahlert, G. Kralik, Acta Phys. Austr. 23,303 /1966/
- [3]. B. Sujak, M. Duś-Sitek, Acta Phys. Polon. A42,483/1972/
- [4]. M. Duś-Sitek, Praca doktorska, Wydz. Mat. Fi.Chem. Uniwersytet Wrocławski 1973.
- [5]. B. Sujak, W.A. Sysło, W. Ryba, Acta Phys. Polon. A38.921 /1970/
- [6]. M. Bartnik, Praca Dyplomowa, Zakład Fizyki Ciała Stałego IIM WSINŻ. w Koszalinie 1976.

- [7]. B. Sujak, Acta Phys. Polon. 20.969 /1961/
- [8]. E. Poterewicz, Praca magisterska, Wydz. Mat. Fiz.Chem. Uniwersytetu Wrocławskiego 1975.
- [9]. G.D. Curie, J.Ph. Rad. 26.199 /1955/.

620.18

W. Precht, C. Bieńkowski, Z. Dubiella, J. Ignaciuk

Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Zakład Fizyki Ciała Stałego

BADANIA STRUKTURY WIRNIKÓW POMP SIARKOCYJANOWANYCH
W KĄPIELI I SIARKOAZOTOWANYCH GAZOWO W WARUNKACH
PRZEMYSŁOWYCH.

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF BATH SULPHINIZING AND GAS
SULPHINIZING PUMP ROTOR SURFACE.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РОТОРОВ РОТОРНЫХ ВАКУУМНЫХ НАСОСОВ
АЗОСУЛЬФИТИРОВАННЫХ В ВАННЕ И АЗОСУЛЬФИТИРОВАННЫХ
ГАЗОВО В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono porównawczą analizę kąpielowego i gazowego siarkoazotowania wirników rotacyjnych pomp próżniowych. Na podstawie badań twardości, struktury, topografii warstwy siarkoazotowanej oraz badań trwałości wykazano wyższość gazowego siarkoazotowania nad siarkoazotowaniem kąpielowym.

SUMMARY

In this paper comparative analysis on bath and gas nitrosulphuration of vacuum pump rotors are described. The better performance of gas nitrosulphuration rather than bath one was shown on the results of hardness measurements and investigations of structure, quality and life of nitrosulphuride films.

РЕЗЮМЕ

В работе представлен анализ ваннового и газового методов азотосульфитирования роторов роторных вакуумных насосов. На основании исследований твердости, структуры, топографии азотосульфитированного слоя и исследований устойчивости было показано, что газовое азотосульфитирование лучше ванного.

I. W s t ę p

Celem pracy była analiza technologii kąpielowego siarkoazotowania wirników do rotacyjnych pomp próżniowych. Okazało się bowiem, że wirniki poddawane tej obróbce w wielu przypadkach zacierały się już po niedługim czasie pracy. Równocześnie wykazywały one niedostateczną odporność na ścieranie.

Badania nasze wykazały, że metoda kąpielowego siarkoazotowania jest w konkretnym przypadku przez nas analizowanym praktycznie nieprzydatna zarówno ze względu na parametry otrzymanej po siarkoazotowaniu warstwy wierzchniej, jak również z uwagi na brak możliwości kontroli samego procesu.

W tej sytuacji postanowiono zaproponować producentowi pomp siarkoazotowanie gazowe według Hasia, wykazując w badaniach porównawczych jego zalety. Istniała realna możliwość uruchomienia tej obróbki na terenie zakładu w skali półtechnicznej, a po uzyskaniu pozytywnych rezultatów wdrożenie jej do produkcji.

II. Zakres badań

W celu przeanalizowania technologii kąpielowego i ga-

zowego siarkoazotowania oraz porównania pod względem przydatności obu tych technologii ustalono zakres prac, który obejmował :

- a/ badania metalograficzne, struktury oraz twardości warstwy wierzchniej i rdzenia wirnika,
- b/ badania topografii powierzchni siarkoazotowanej pod względem ciągłości warstwy, rozkładu powierzchniowego azotu i siarki,
- c/ badania stopnia równomierności wnikania tych pierwiastków w głąb materiału,
- d/ badanie trwałości elementów siarkoazotowanych.

III. Materiał użyty do badań

Materiałem stosowanym do produkcji wirników jest stal 25 HM wg PN-65/H-84030, o zawartości około 0,25 % wag.C. 1 % Cr, 0,20 % Mo do ulepszenia. Próbki do badań metalograficznych, topograficznych, twardości oraz do mikroanalizy rentgenowskiej wycinano z dostarczonych po siarkoazotowaniu wirników i następnie wykonywano zgiędy metalograficzne przekroi poprzecznych. Powierzchnię warstwy siarkoazotowanej badano w stanie surowym, tzn, bez obróbki mechanicznej i trawienia.

IV. Obróbka cieplno-chemiczna powierzchni drogę siarkoazotowania kąpielowego i gazowego

- a/ siarkoazotowanie kąpielowe - przeprowadzane jest ono w kąpeli utworzonej z mieszaniny cyjanków, cyjanianów i siarczków alkalicznych w dokładnie

określonych proporcjach.

Temperatura kąpieli wynosi 843,15 K, a czas procesu trwa od kilku minut do kilku godzin, na ogół wynosi trzy godziny.

Działanie kąpieli polega na tym, że w poddawany obróbce cieplnochemicznej element wnika siarka, azot a także węgiel na głębokość zależną od czasu trwania procesu.

- b/ siarkoazotowanie gazowe wg Hasia - proces polega na tym, że element poddawany obróbce po dokładnym myciu i odtłuszczeniu umieszcza się w retortce pieca w głębokiego. Do retorty doprowadza się mieszaninę amoniaku i par siarki w odpowiednim stosunku. W temperaturze 853,15 K, przy intensywnym mieszaniu, mechanicznym mieszadłem zachodzi dyfuzja molekuł siarki oraz atomowego azotu, jako produktu dysocjacji amoniaku. Proces ten, w zależności od wymaganej końcowej grubości warstwy przeprowadza się od kilku do kilkunastu godzin.

W naszym przypadku siarkoazotowanie wirnika prowadzone było w temperaturze 853,15 K, w czasie pięciu godzin. Po zakończeniu procesu siarkoazotowania wirnik chłodzono z piecem.

V. Badania twardości oraz struktury i topografii warstwy siarkoazotowanej.

a/ badania twardości

Badanie twardości powierzchni próbek przeprowadzono na aparacie kombinowanym wg Brinella i Rockwella

przy użyciu kulki o średnicy 1,55 mm i nacisku 980,67 N.

Wartości średnie z trzech pomiarów twardości zestawiono w tabeli.

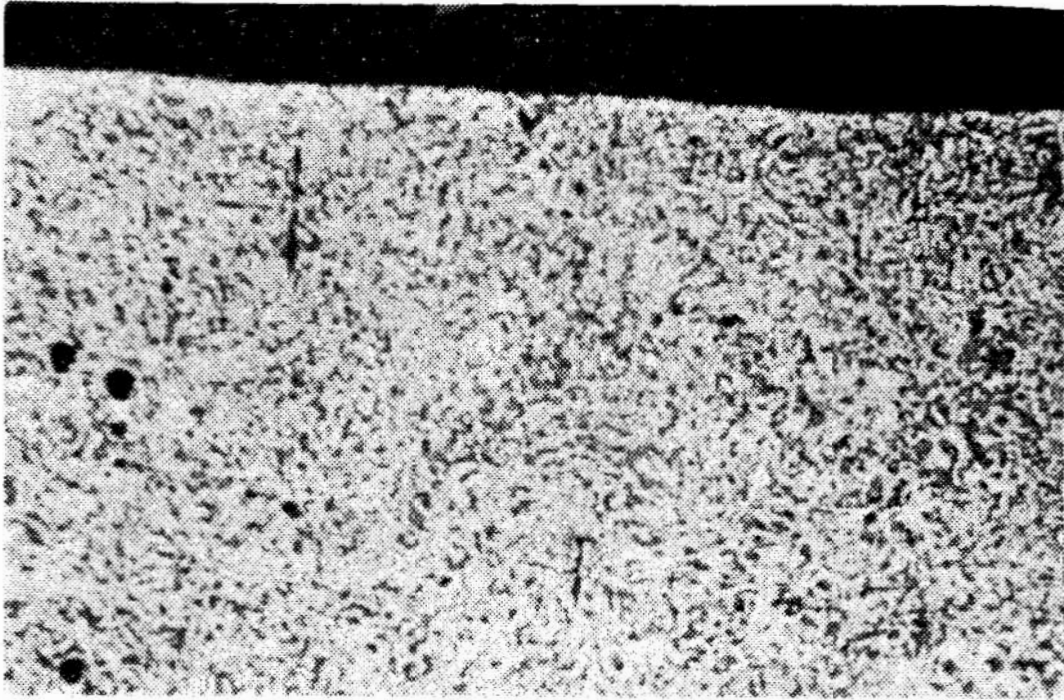
Tabela

Wartości średnie twardości

Rodzaj obróbki cieplno-chemicznej	twardość H_{RC} powierzchni próbki
siarkoazotowanie kąpielowe	54
siarkoazotowanie gazowe wg Hasia	56

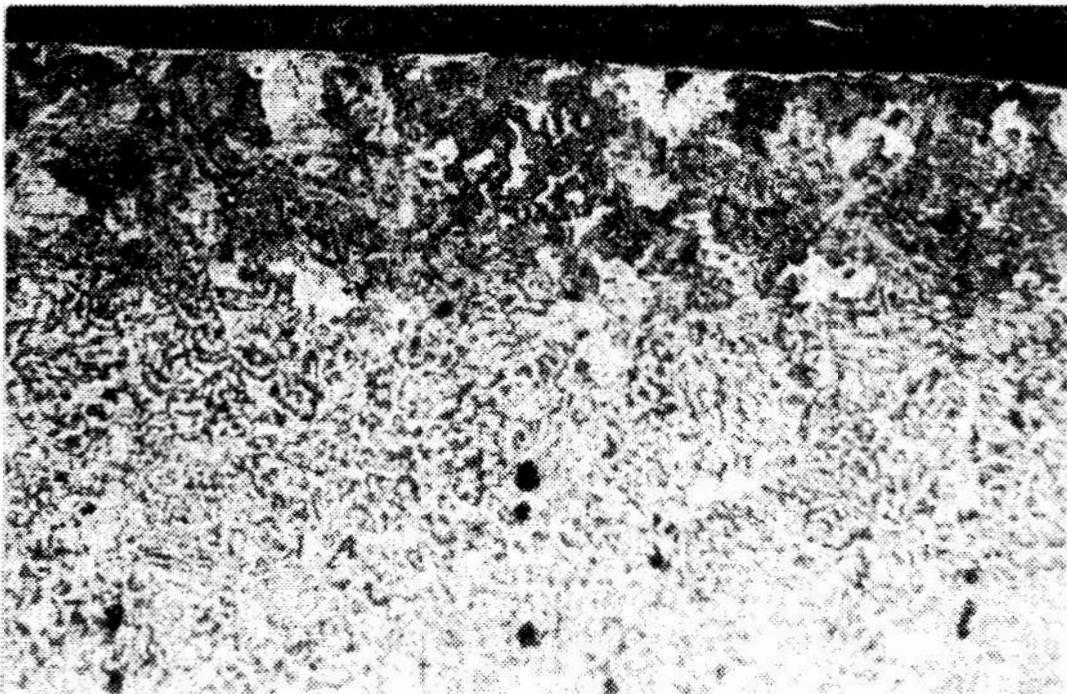
b/ badania metalograficzne warstwy wierzchniej i rdzenia elementów poddanych obróbce cieplnochemicznej. Badania przeprowadzone na mikroskopie metalograficznym MIM 6.

Zgłady metalograficzne wykonano w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni poddanej obróbce cieplnochemicznej siarkoazotowania kąpielowego /rys.1a/ oraz siarkoazotowania gazowego /rys.1 b/.



Rys.1a. Struktura próbki w przekroju prostopadłym do powierzchni-siarkoazotowanie kąpielowe. Powiększenie 150 x.

Fig.1a. Sample of cross section surface for bath sulphurizing. Magnification 150 x.



Rys.1b. Struktura próbki w przekroju prostopadłym do powierzchni - siarkoazotowanie gazowe. Powiększenie 150 x.

Fig.1b. Sample of cross section surface for gas sulphurizing. Magnification 150x.

Analizując wymienione rysunki można zauważyć, że w przypadku kąpielowej obróbki cieplnochemicznej nie widać żadnych zmian struktury ani wyraźnej warstwy wierzchniej.

Potwierdziło się to podczas obserwacji gdy zastosowano większe powiększenia /300x i 600x/.

Jeżeli chodzi o strukturę rdzenia próbki, to stwierdzono strukturę Widmann-Stättena, typową dla materiałów przegrzanych. Biorąc pod uwagę przeprowadzone pięciogodzinne wyżarzanie normalizacyjne w temperaturze 1123,15 K, które powinno usunąć tę strukturę, wydaje się, że przegrzanie materiału nastąpiło w czasie wyżarzania normalizującego.

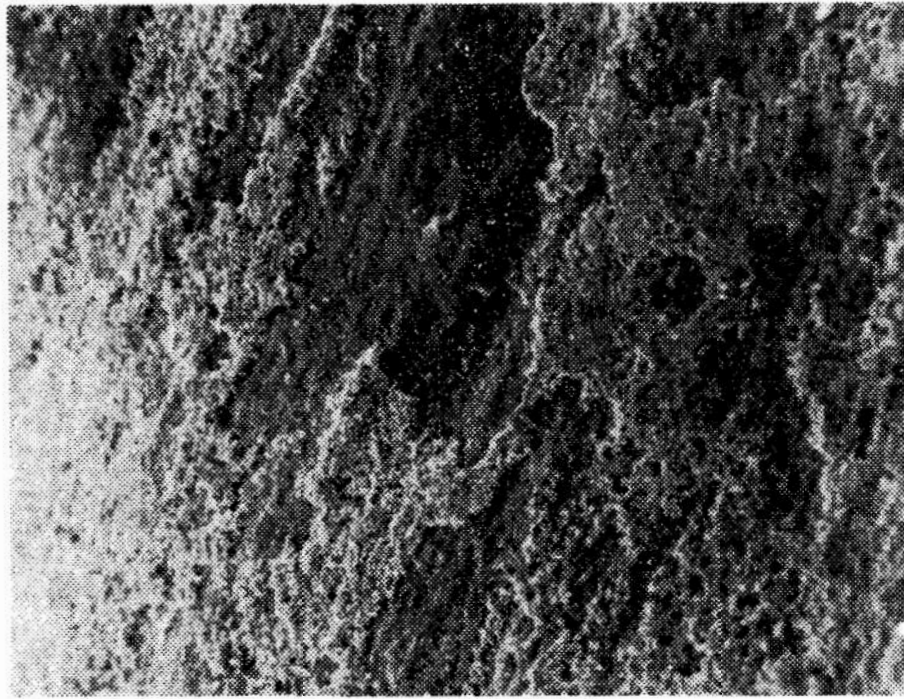
W przypadku siarkoazotowania gazowego /rys.1b/ obserwuje się wyraźną warstwę przypowierzchniowych zmian strukturalnych, związanych z obróbką cieplnochemiczną.

Grubość warstwy wynosi od 130 do 160 μm , a jasne są prawdopodobnie wydzieleniami związków siarki. Struktura rdzenia próbki jest ferrytyczno-perlityczna z wydłużonymi ziarnami ferrytu o wymiarze około 60 μm .

c/ badanie topografii powierzchni przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej.

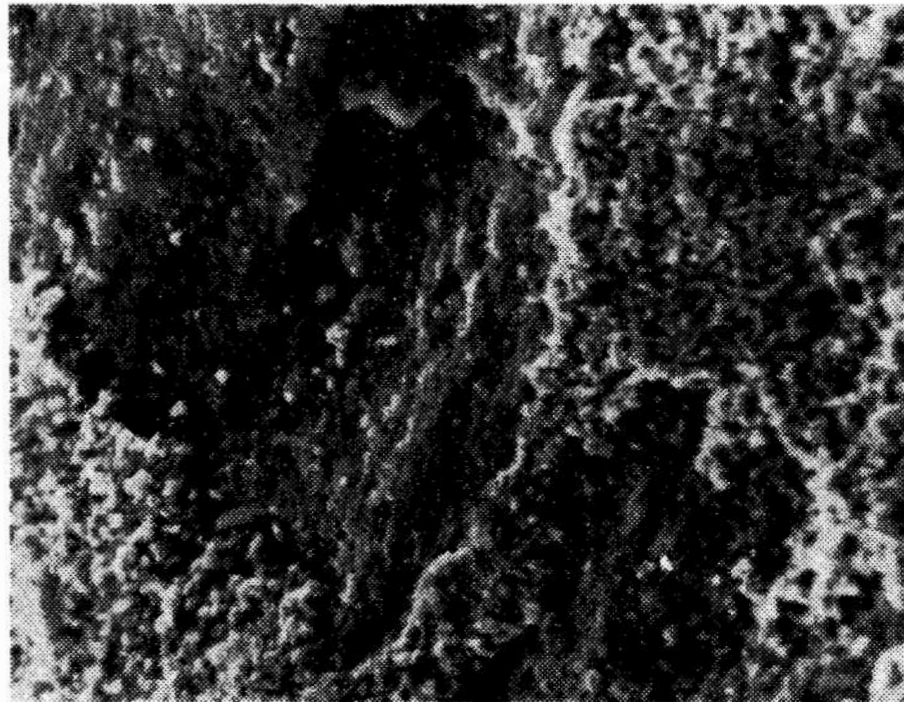
Do badań topografii powierzchni użyto skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-1 firmy JOEL przy napięciu przyspieszającym 10 kV.

Topografia powierzchni po kąpielowym siarkoazotowaniu /rys.2a i 2b/ wykazuje nieciągłości warstwy, natomiast powierzchnia po siarkoazotowaniu gazowym /rys.3a i 3b/ jedynie ślady po obróbce mechanicznej.



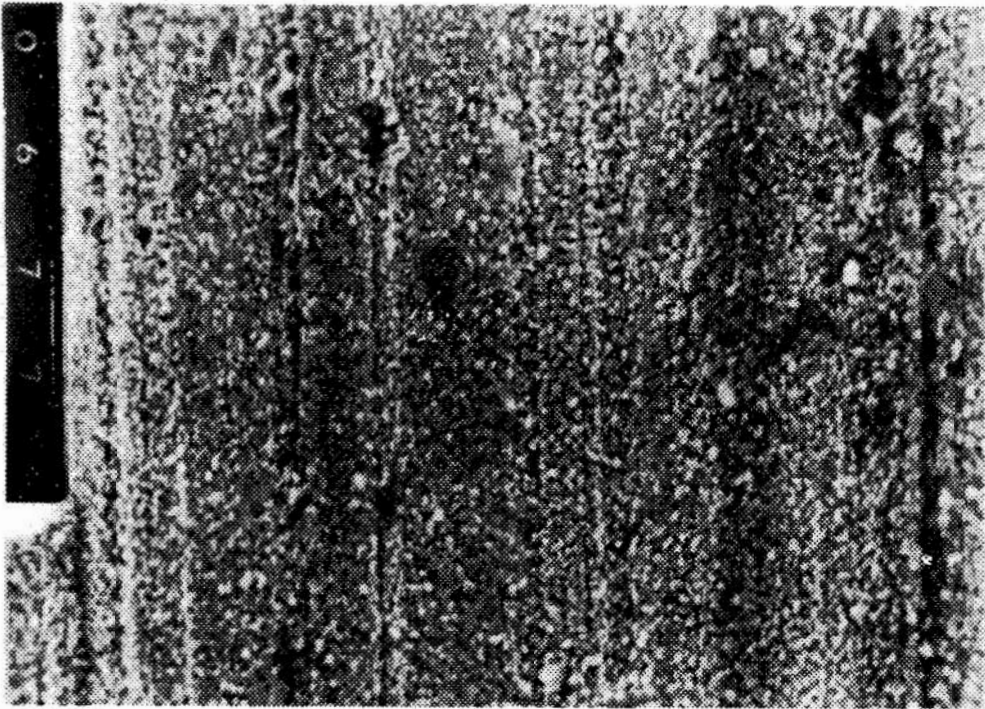
Rys.2a. Topografia powierzchni próbki - siarkoazotowanie kąpielowe. Powiększenie 1000x.

Fig.2a. Topography of sample surface - bath sulphurizing. Magnification 1000x.



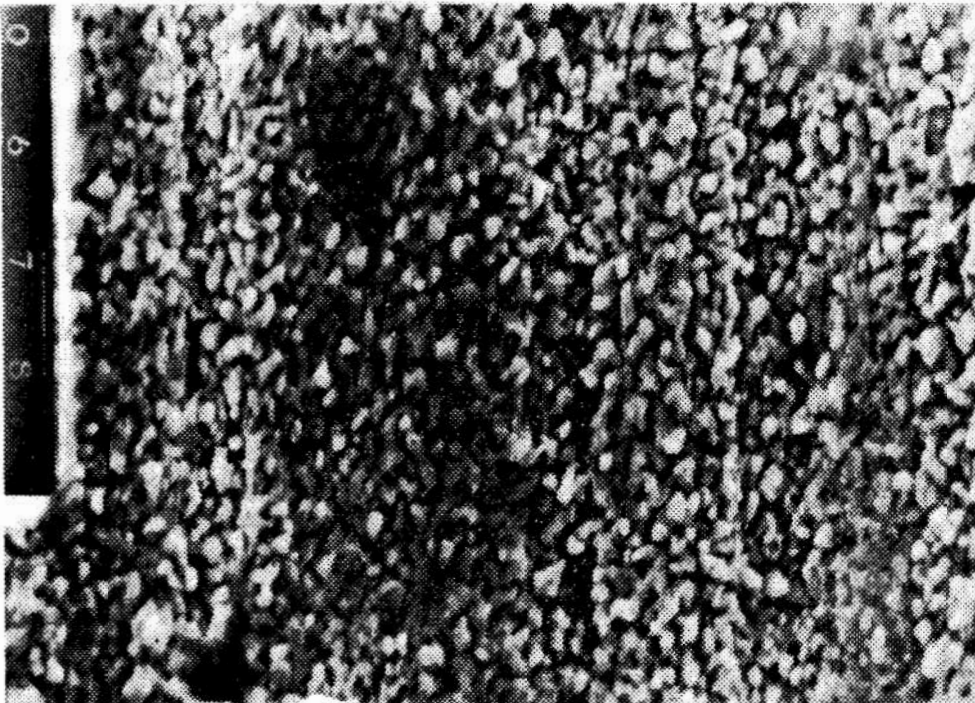
Rys.2b. Topografia powierzchni próbki - siarkoazotowanie kąpielowe. Powiększenie 3000x.

Fig.2b. Topography of sample surface - bath sulphurizing. Magnification 3000x.



Rys.3a. Topografia powierzchni próbki - siarkoazotowanie gazowe. Powiększenie 1000x.

Fig.3a. Sample surface topography - gas sulphurizing. Magnification 1000x.



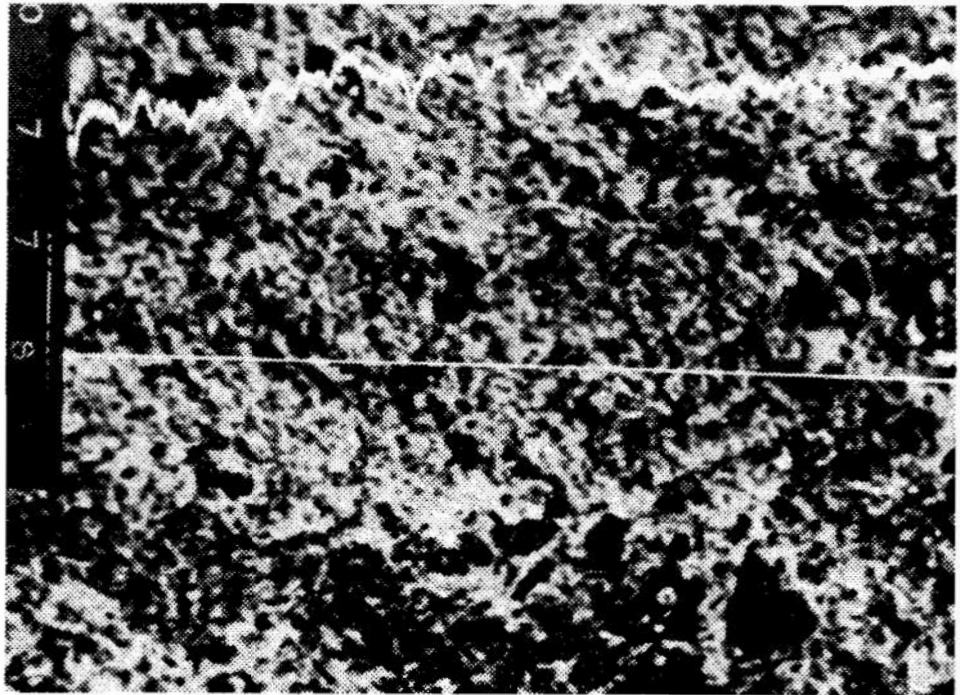
Rys.3b. Topografia powierzchni próbki - siarkoazotowanie gazowe. Powiększenie 3000x.

Fig.3b. Sample surface topography - gas sulphurizing. Magnification 3000x.

d/ badania struktury i rozkładu pierwiastków w warstwie wierzchniej przy użyciu mikrosondy elektronowej.

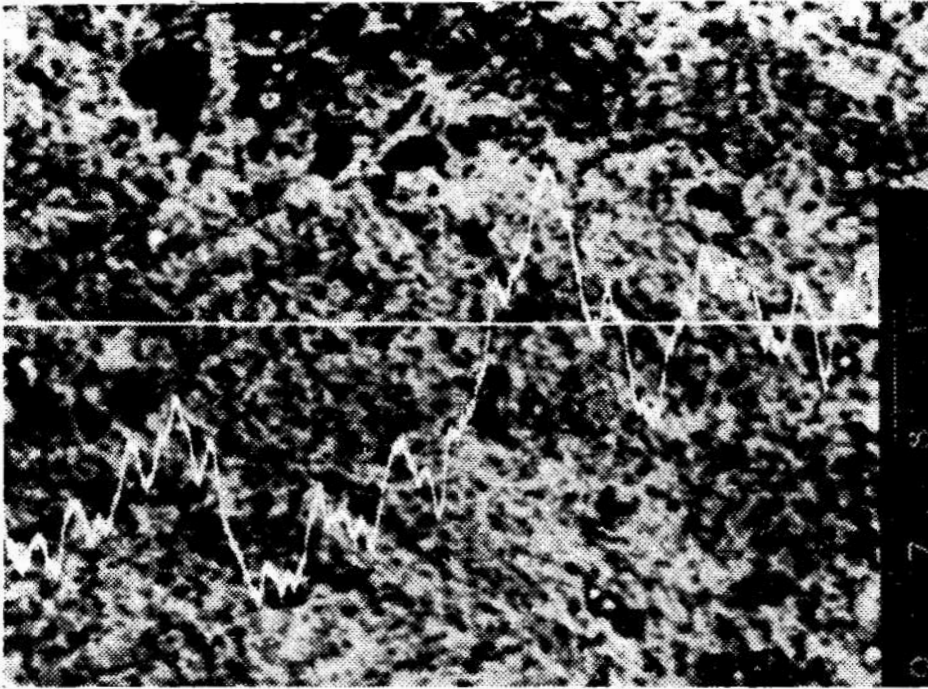
Do badań powierzchni próbek użyto mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-50A firmy JEOL przy napięciu przyspieszającym 10 kV.

Na rysunkach 4 i 5, na tle struktury powierzchni przedstawiony jest liniowy rozkład azotu i siarki po siarkoazotowaniu kąpielowym. Widoczna jest bardzo niska zawartość azotu i bardzo nierównomierny rozkład siarki. Wyniki te potwierdzają obrazy rentgenowskie rozkładu powierzchni azotu /rys.6/ oraz siarki /rys.7/.



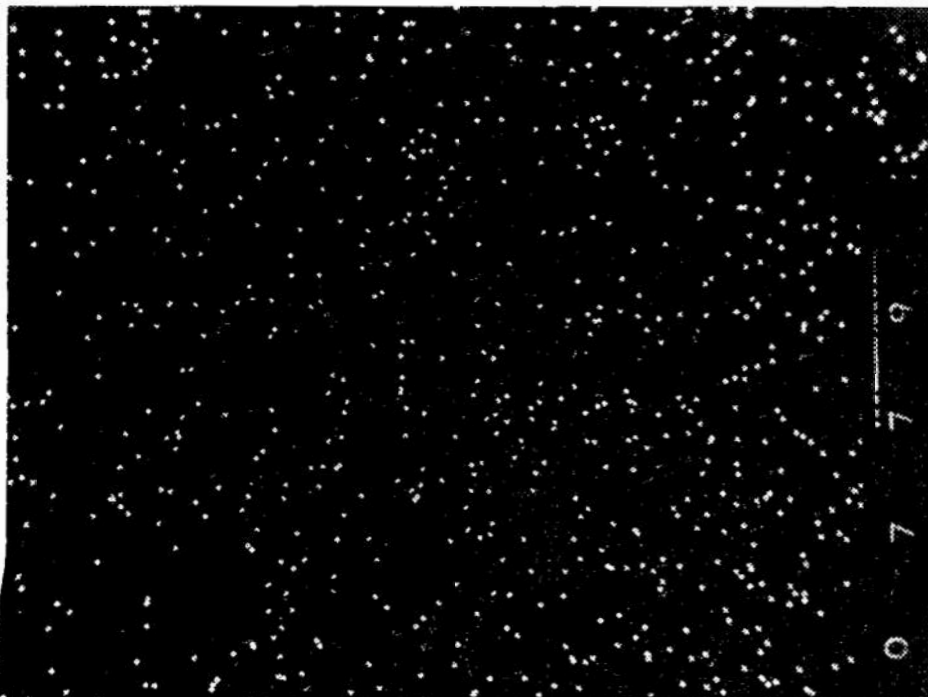
Rys.4. Liniowy rozkład azotu na tle struktury powierzchni /COMPO/ próbki siarkoazotowanej kąpielowo. Powiększenie 500x.

Fig.4. Linear distribution of nitrogen on the surface structure /COMPO/. Bath sulphurizing. Magnification 500x.



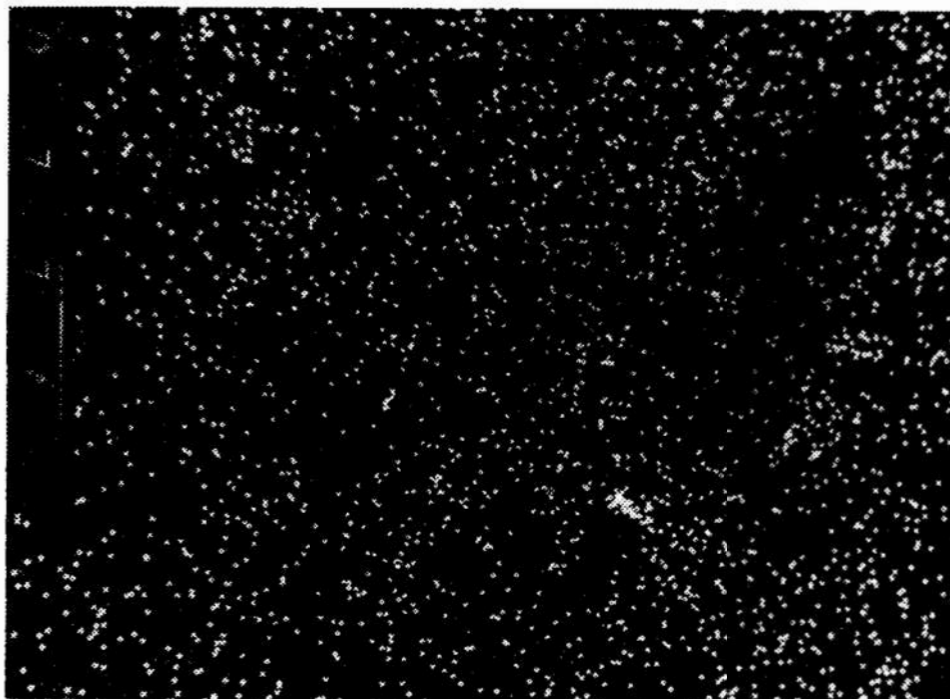
Rys.5. Liniowy rozkład siarki na tle struktury powierzchni /COMPO/ próbki siarkoazotowanej kąpielowo. Powiększenie 500 x.

Fig.5. Linear distribution of sulphur on the surface structure /COMPO/. Bath sulphinizing. Magnification 500 x.



Rys.6. Rentgenowski obraz rozkładu azotu na powierzchni próbki siarkoazotowanej kąpielowo. Powiększenie 500 x.

Fig.6. X-ray pattern of nitrogen distribution on the surface - bath sulphinizing. Magnification 500 x.

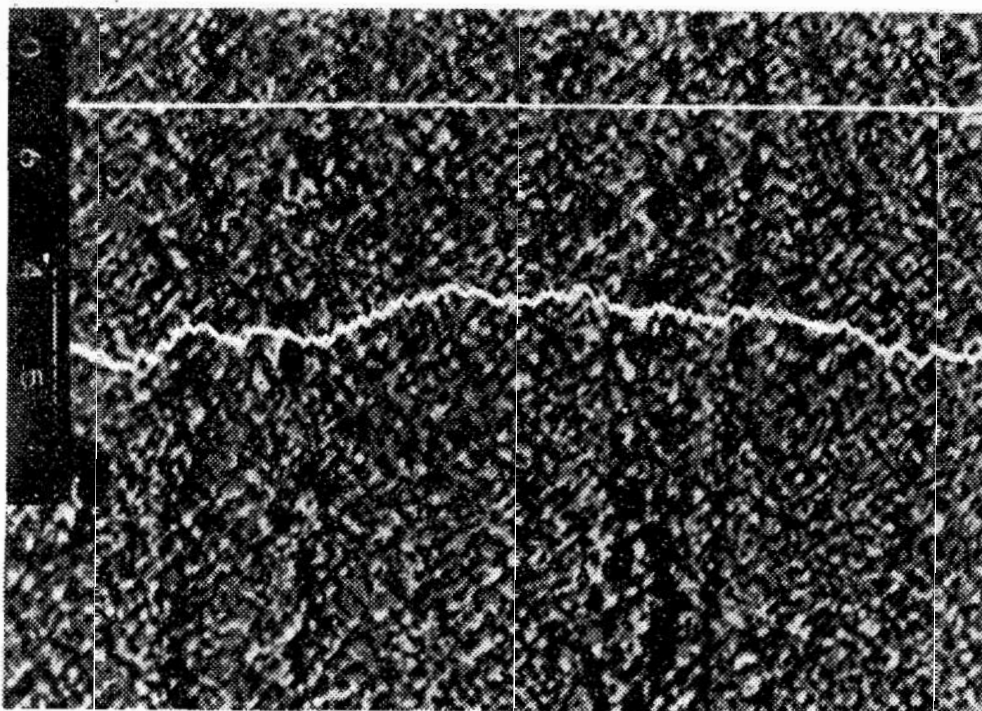


Rys.7. Rentgenowski obraz rozkładu siarki na powierzchni próbki siarkoazotowanej kąpielowo. Powiększenie 500x.

Fig.7. X-ray pattern of sulphur distribution on the surface - bath sulphurizing. Magnification 500 x.

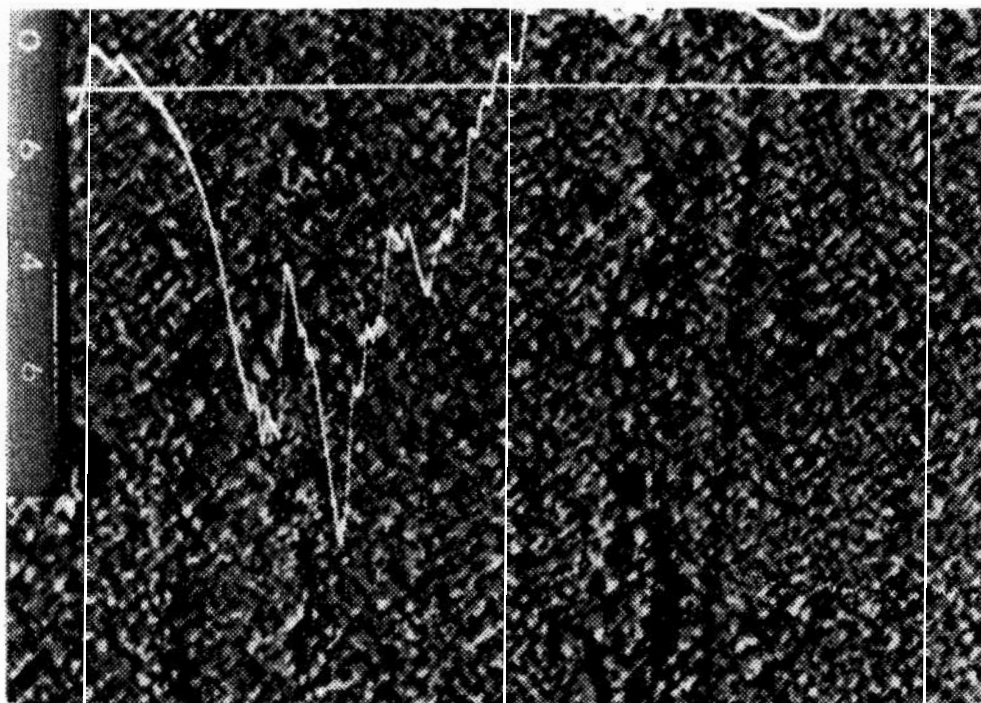
Liniowy rozkład azotu i siarki na tle struktury powierzchni, a także obrazy rentgenowskie powierzchniowego rozkładu azotu i siarki w przypadku gazowego siarkoazotowania przedstawiają odpowiednio rysunki 8, 9, 10 i 11.

Zawartość azotu jest znacznie wyższa niż w przypadku siarkoazotowania kąpielowego, natomiast rozkład siarki jest i w tym przypadku nierównomierny.



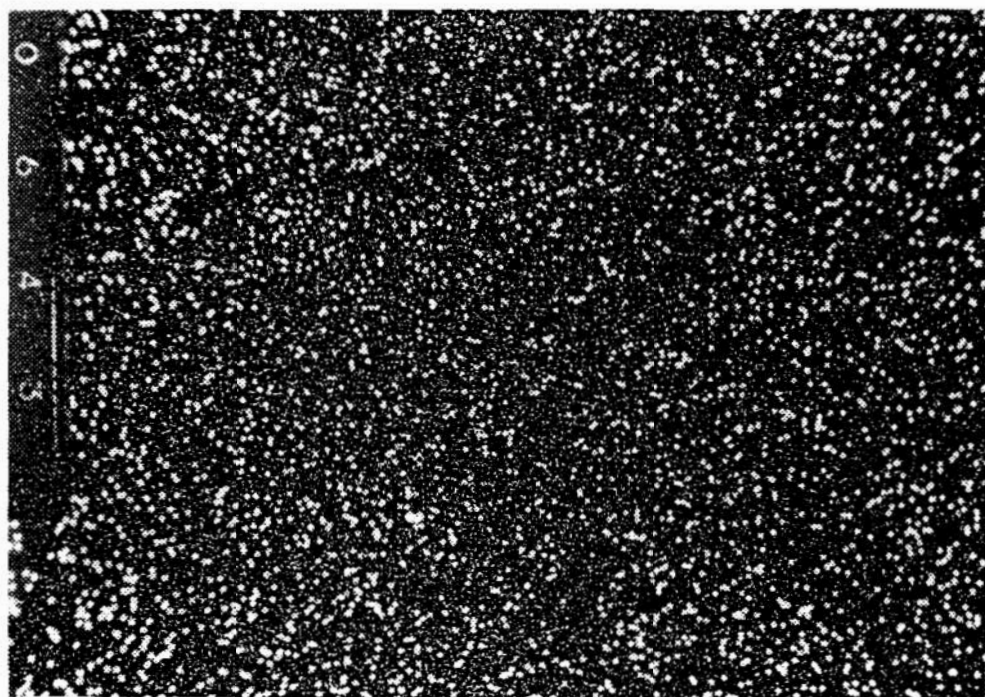
rys.8. Liniowy rozkład azotu na tle struktury powierzchni /COMPO/ próbki siarkoazotowanej gazowo. Powiększenie 500 x.

Fig.8. Linear distribution of nitrogen on the surface structure /COMPO/. Gas sulphurizing. Magnification 500 x.



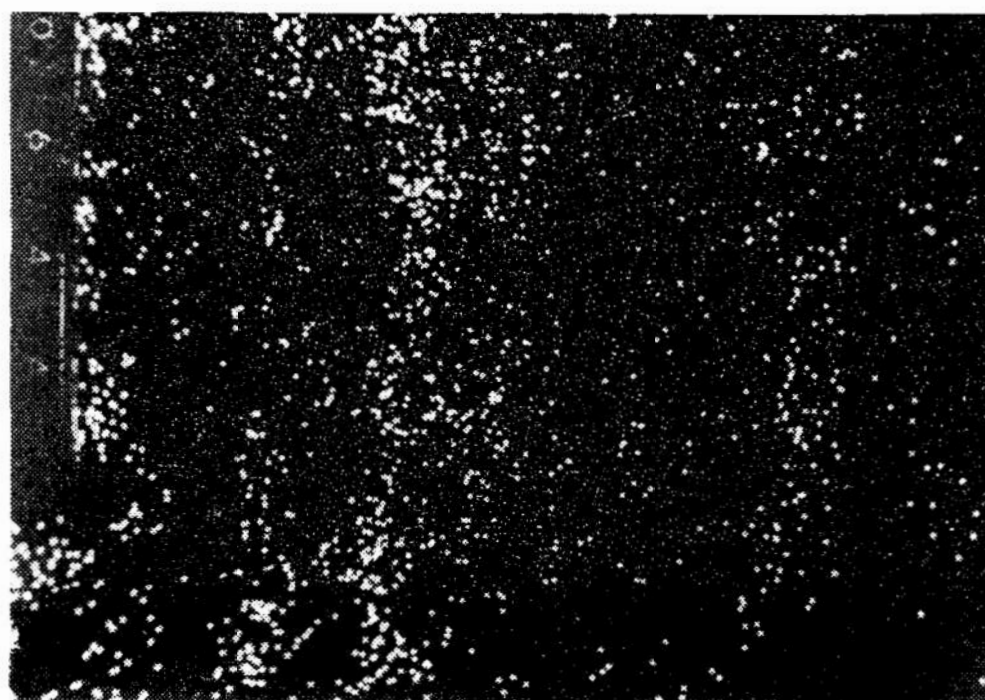
Rys.9. Liniowy rozkład siarki na tle struktury powierzchni /COMPO/ próbki siarkoazotowanej gazowo. Powiększenie 500 x.

Fig.9. Linear distribution of sulphur on the surface structure /COMPO/. Gas sulphurizing. Magnification 500 x.



Rys.10. Rentgenowski obraz rozkładu azotu na powierzchni próbki siarkoazotowanej gazowo. Powiększenie 500x.

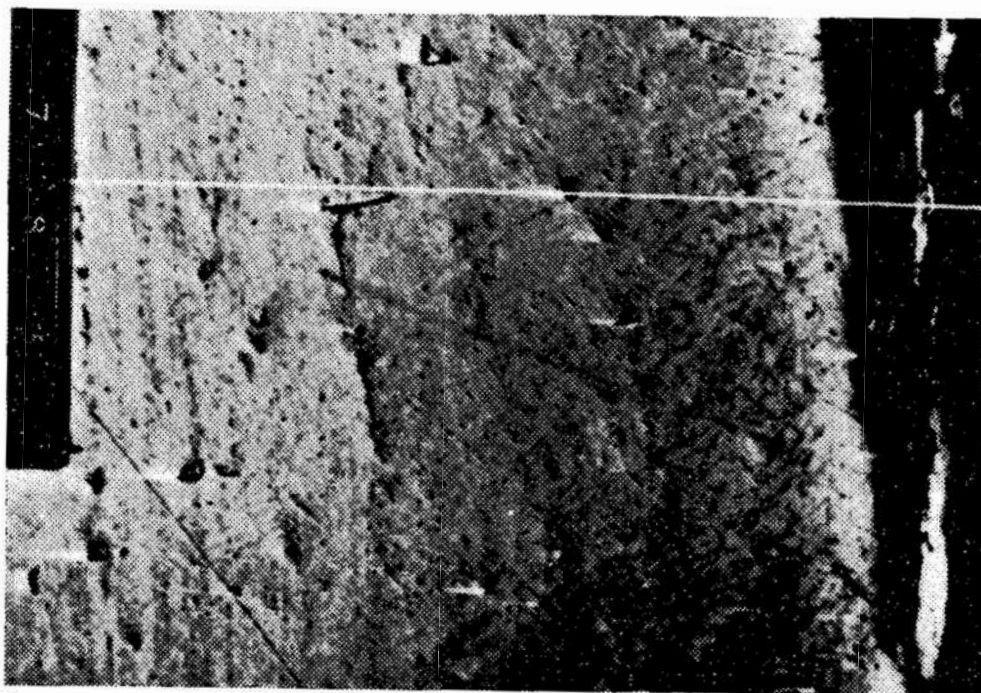
Fig.10. X-ray pattern of nitrogen distribution on the surface structure. Gas sulphurizing. Magnification 500 x.



Rys.11. Rentgenowski obraz rozkładu siarki na powierzchni próbki siarkoazotowanej gazowo. Powiększenie 500 x.

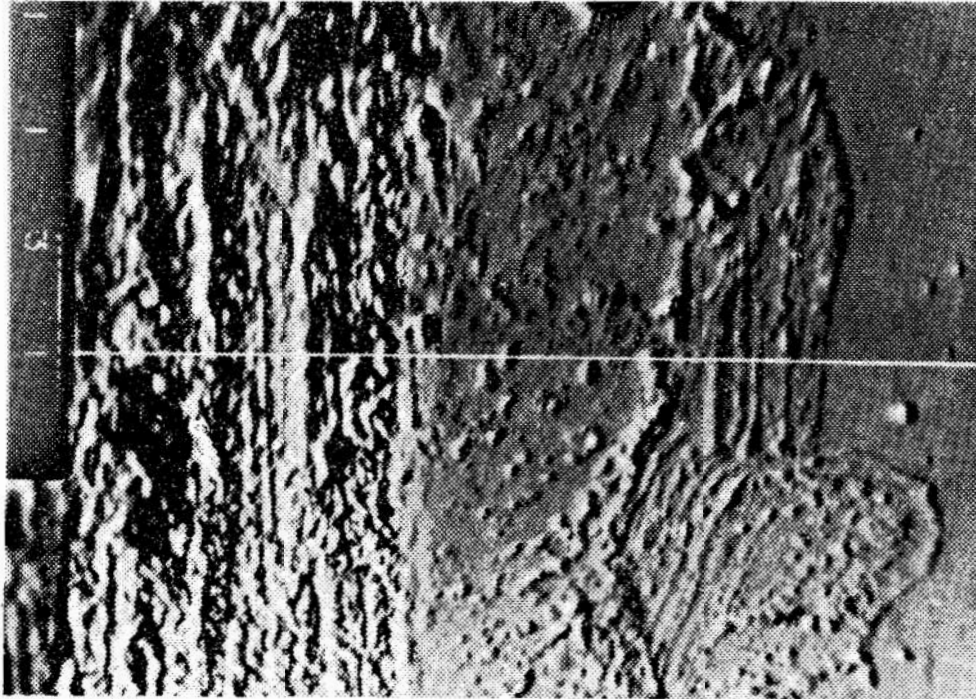
Fig.11. X-ray pattern of sulphur distribution on the surface structure - gas sulphurizing. Magnification 500 x.

W celu zidentyfikowania głębokości zalegania warstwy siarkoazotowanej wykonano rentgenowski liniowy rozkład azotu i siarki w przekroju prostopadłym do powierzchni próbki. W przypadku obróbki kąpielowej obraz rozkładu potwierdził poprzednie wyniki, że zawartość azotu w warstwie nie różni się od jego zawartości wewnątrz próbki, zaś siarka znajduje się w bardzo cienkiej warstwie około $10\ \mu\text{m}$ - patrz rysunek 12 i 18. Siarkoazotowanie gazowe natomiast powoduje powstanie warstwy przypowierzchniowej o grubości około $130\ \mu\text{m}$ i przejściowej /między przypowierzchnią a rdzeniem próbki/ o grubości tego samego rzędu /rys.13/.



Rys.12. Obraz /COMPO/ powierzchni przekroju prostopadłego do powierzchni siarkoazotowanej z linią analizy składu chemicznego. Kąpielowe siarkoazotowanie. Powiększenie 200x.

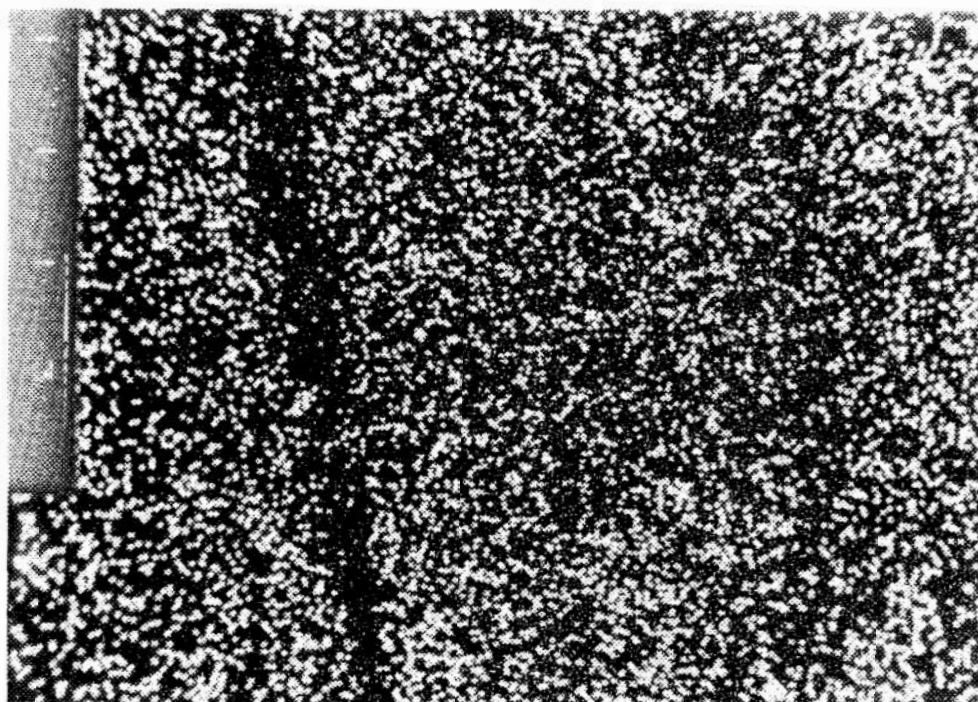
Fig.12. View /COMPO/ of cross section surface with composition line - bath sulphurizing. Magnification 200 x.



Rys.13. Obraz /COMPO/ przekroju prostopadłego do powierzchni siarkoazotowanej z linią analizy składu chemicznego. Gazowe siarkoazotowanie. Powiększenie 400 x.

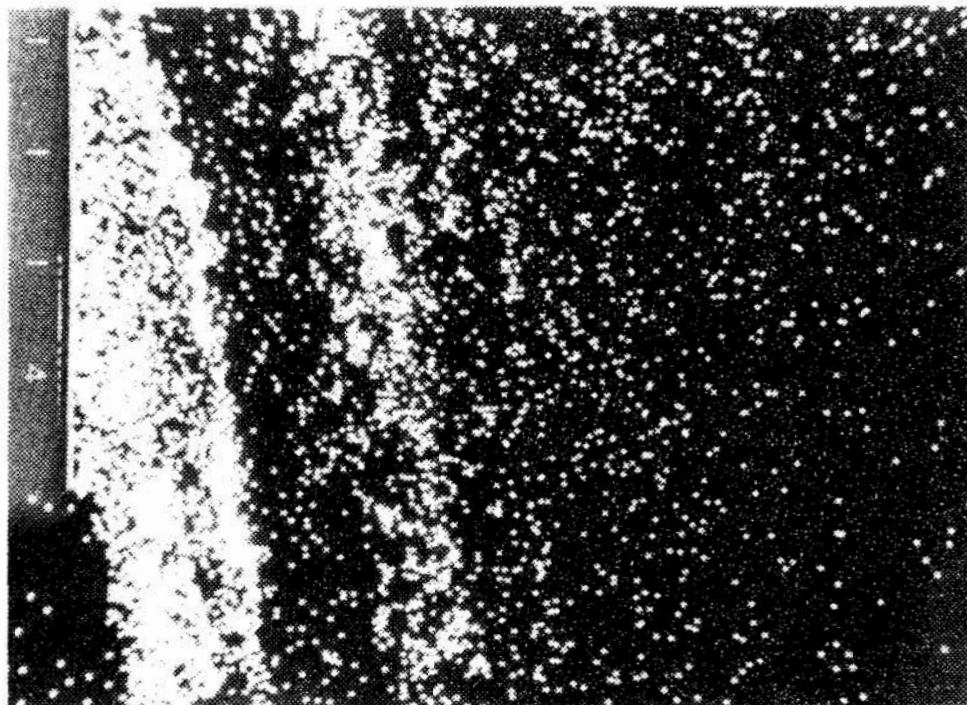
Fig. 13. View /COMPO/ of cross section surface with composition line - gas sulphurizing. Magnification 400 x.

Rozkład liniowy azotu i siarki dla wymienionej obróbki /rys.19/ wykazuje wyraźny wzrost koncentracji azotu w warstwie przejściowej i przypowierzchniowej w stosunku do rdzenia. Głębokość na jaką wnika siarka wynosi około 80 μm i jest znacznie większa niż w przypadku obróbki kąpielowej. Rentgenowskie obrazy rozkładu azotu i siarki przedstawione są na rysunkach 14 i 15.



Rys.14. Rentgenowski obraz rozkładu azotu w przekroju prostopadłym do powierzchni siarkoazotowanej. Siarkoazotowanie gazowe. Powiększenie 2000 x.

Fig.14. X-ray pattern of nitrogen distribution in the cross section - gas sulphurizing. Magnification 2000 x.



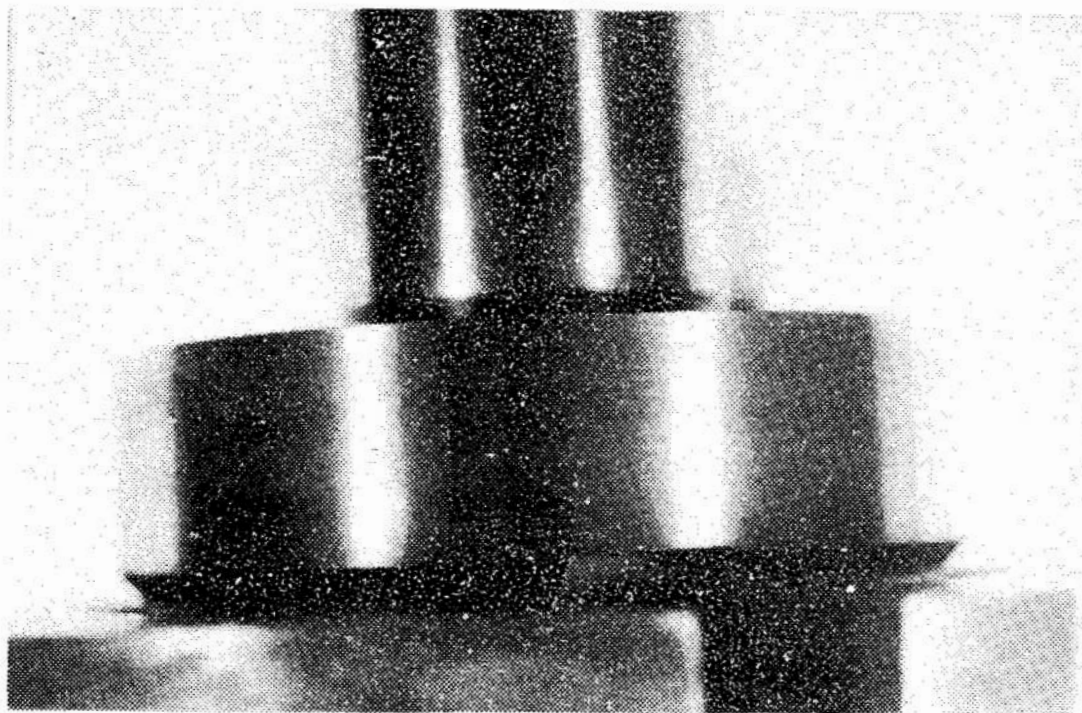
Rys.15. Rentgenowski obraz rozkładu siarki w przekroju prostopadłym do powierzchni siarkoazotowanej. Gazowe siarkoazotowanie. Powiększenie 2000 x.

Fig.15. X-ray pattern of sulphur distribution in the cross section - gas sulphurizing. Magnification 2000 x.

e/ badanie trwałości elementów siarkoazotowanych.

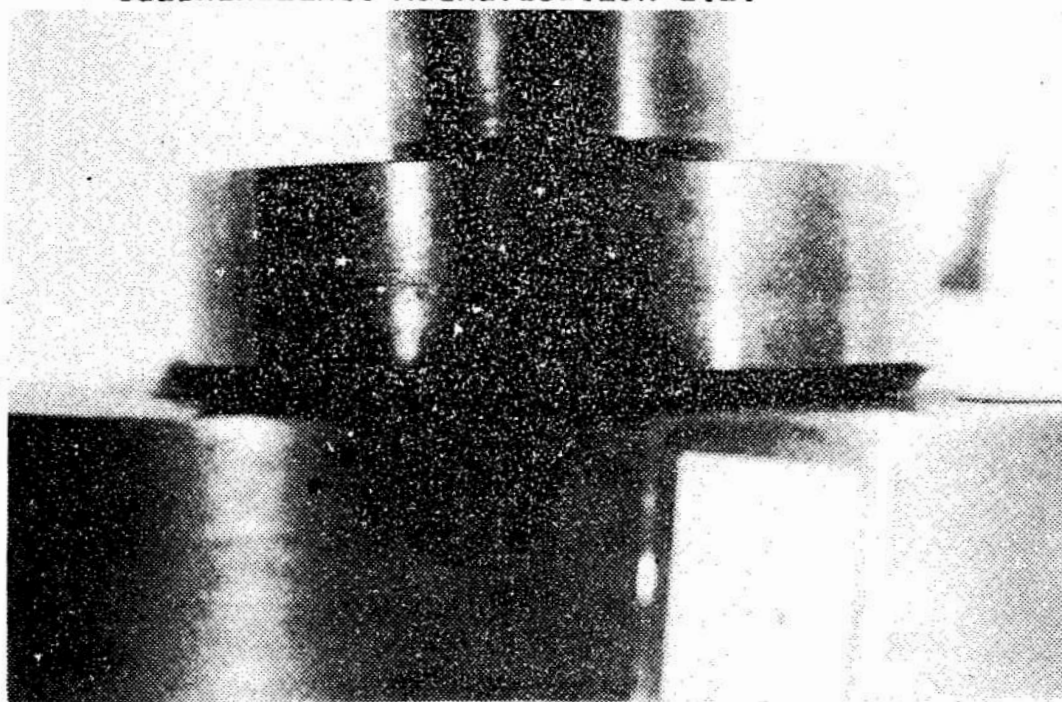
Do badań wykorzystano wirniki I-go stopnia pomp rotacyjnych siarkoazotowanych gazowo wg Hasie oraz wirniki II-go stopnia poddane obróbce powierzchniowej kąpielowo. Wirniki zostały zamontowane w dwóch pompach w ten sposób, że w każdej znajdowało się po jednym wirniku siarkoazotowanym gazowo i po jednym siarkoazotowanym w kąpielu. Pompy pracowały w sposób ciągły przez 750 godzin na siebie z pełnym przedmuchem / a więc w warunkach wyjątkowo ciężkich/. Podczas pracy pomp okresowo sprawdzano : temperaturę pomp oraz prężność par oleju. Temperatura wynosiła około 348,75 K i 354,65 K, a prężność par oleju odpowiednio 6,67 Pa i 2,67 Pa.

Pompy pracowały przy użyciu oleju WM-4 zalecanym przez producenta pomp. Po przeprowadzeniu 750 godzin pompy zostały zdemontowane w celu stwierdzenia stanu powierzchni poszczególnych wirników. Okazało się, że jakość powierzchni wirników siarkoazotowanych gazowo jest lepsza /rys.16/, bardziej równomierne o jednakowej barwie bez wżerów w porównaniu z wirnikami poddanymi obróbce cieplno-chemicznej /kąpielowej/ - rysunek 17. Warto zwrócić uwagę na fakt, że wirniki siarkoazotowane gazowo pracowały w cięższych warunkach eksploatacyjnych w pierwszym stopniu pompy.



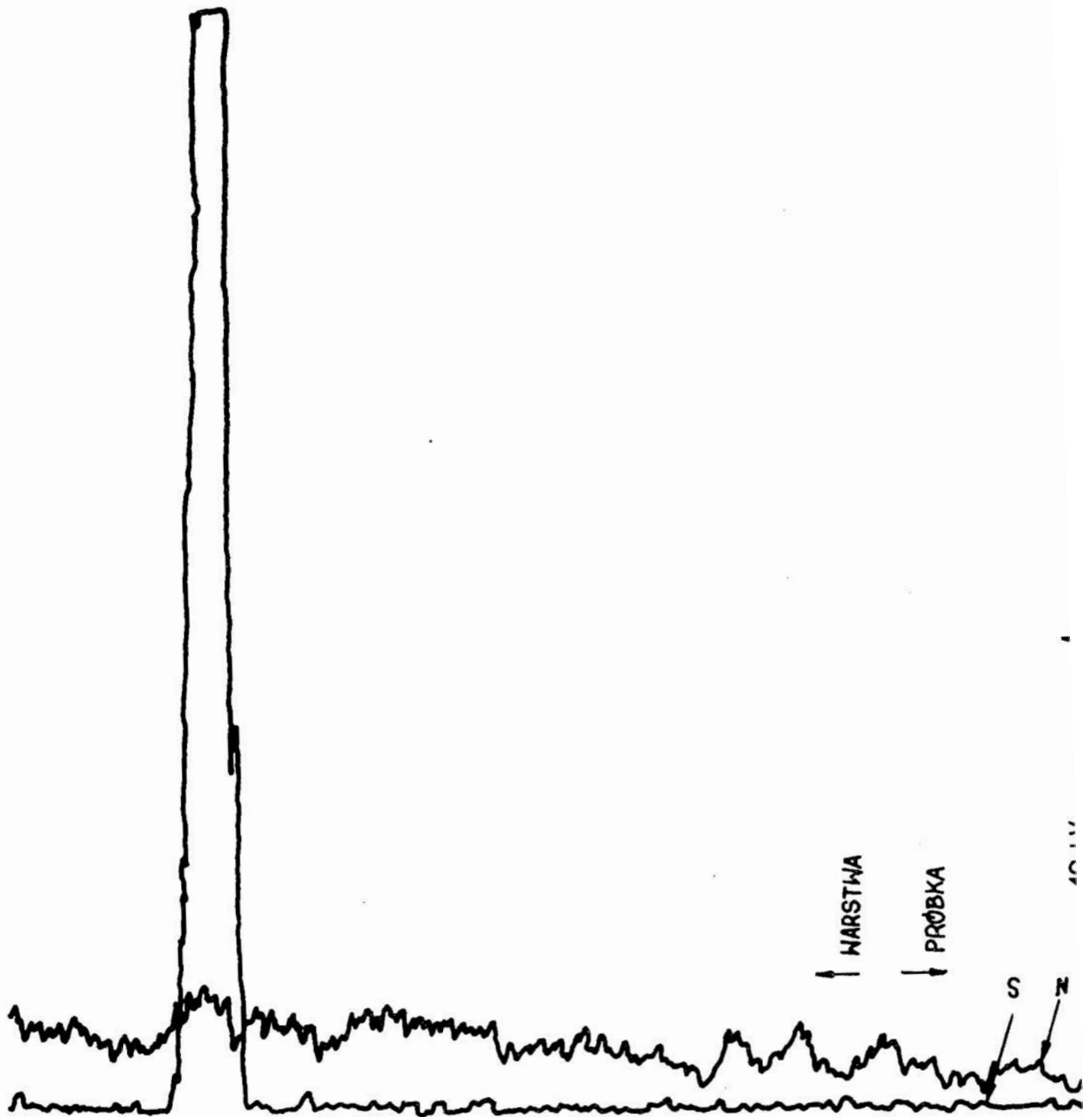
Rys.16. Stan powierzchni wirnika po przepracowaniu 750 godzin. Powierzchnia wirnika siarkoazotowana gazowo. Powiększenie 1:1.

Fig.16. Rotor surface appearance after 750 hours - gas sulphurizing. Magnification 1:1.



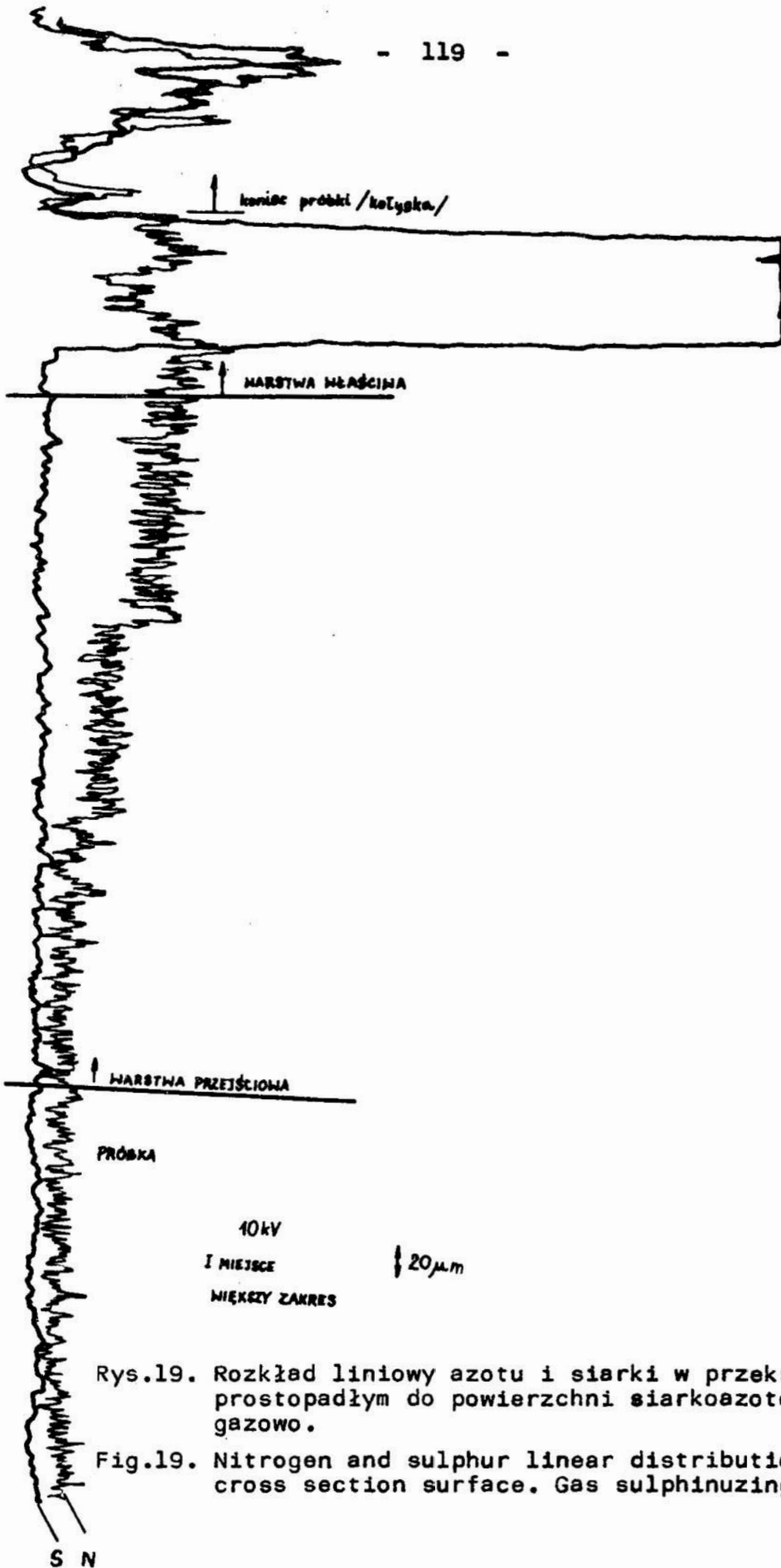
Rys.17. Stan powierzchni wirnika po przepracowaniu 750 godzin. Powierzchnia wirnika siarkoazotowana kąpielowo. Powiększenie 1:1.

Fig.17. Rotor surface appearance after 750 hours - bath sulphurizing. Magnification 1:1.



Rys.18. Rozkład liniowy azotu i siarki w przekroju prostopadłym do powierzchni siarkoazotowanej kąpielowo.

Fig.18. Nitrogen and sulphur linear distribution in cross section surface. Bath sulphunizing.



Rys.19. Rozkład liniowy azotu i siarki w przekroju prostopadłym do powierzchni siarkoazotowanej gazowo.

Fig.19. Nitrogen and sulphur linear distribution in cross section surface. Gas sulphurizing.

f/ omówienie wyników badań i wnioski.

Przytoczone w niniejszym opracowaniu wyniki badań warstwy siarkoazotowanej kąpielowo wskazują jednocześnie, że parametry warstwy poddanej obróbce są niezadowalające, prawdopodobnie na skutek niedotrzymania parametrów obróbki przewidzianych technologią siarkoazotowania kąpielowego. Na powierzchni wirnika istnieje cienka nieciągła warstewka siarki w postaci prawdopodobnie siarczków żelaza, natomiast rozkład azotu w warstwie i rdzeniu nie różni się.

W tym przypadku obróbka powierzchniowa nie wnosi istotnej poprawy własności mechanicznych powierzchni w sensie odporności na zużycie i zacieranie się wirników.

Badanie warstwy siarkoazotowanej gazowo wg Hasia wykazały, że :

1. grubość warstwy o zmienionej w porównaniu do rdzenia próbki strukturze i różnym składzie chemicznym wynosi 320 μm .
2. topografia powierzchni wykazuje prawie ciągłą warstwę i niewielkie różnice w grubości, wynikłe prawdopodobnie z uprzedniej obróbki mechanicznej /bruzdy po toczeniu/.

Z porównania wyników badań twardości, struktury oraz trwałości wirników pomp wynika, że technologia gazowego siarkoazotowania / w konkretnym analizowanym przez nas przypadku/ zapewnia lepsze parametry warstwy wierzchniej w porównaniu z obróbką kąpielową.

LITERATURA :

1. E. Hodremont, Handbuch der Sonderstahlkunde, Band II
Springer Verlag, Berlin 1956.
2. H. Schumann, Metallographie, Fachbuch Verlag, Leipzig
1958.
3. Z. Bojarski, Mikroanalizator rentgenowski, Śląsk,
Katowice 1971,
4. K.H. Jack, The Nitriding of Iron and Alloy Steels,
J. of Metallurg. Soc. AIME, 1972, s. 1-48.
5. W. Precht, Magnetische Messungen zur eid-und zweiphasi-
gen Entischung von Strickstoff im-Eisen, Freiburger
Forschungshefte, B63, 1962, s.1-86.
6. J. Ciberowski, Podstawy inżynierii chemicznej WNT 1965.
7. E.C. Danilin, B.E. Minajczew, Osnovy Konstruirowanija
vakumnych sistemów, Energija, Moskwa 1971.
8. J. Groszkowski, Technika wysokiej próżni, NT 1972.
9. Z. Hań, prywatna informacja.

Witold Precht, Jerzy Ignaciuk, Cezary Bieńkowski,
Zygmunt Kanigowski, Jan Kwiatkowski, Piotr Myśliński.

ANALIZA WYBRANYCH METOD BADAN PRZEMIAN FAZOWYCH W STALACH
NARZĘDZIOWYCH.

ANALYSIS OF SELECTED METHODS OF PHASE TRANSFORMATION INVE-
STIGATION IN TOOL STEELS.

АНАЛИЗ ИЗБРАННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЯХ.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono kompleksowe badania zmian własności wytrzymałościowych /wydłużenie, twardość/ i magnetycznych /siła koercji magnetycznej/, przy równoległej obserwacji zmian struktury przy pomocy mikroanalizy i dyfrakcji rentgenowskiej, jakie towarzyszą przemianom fazowym, zachodzącym w trakcie odpuszczania zahartowanych stali narzędziowych: węglowej N11E i niskostopowej NC 6.

Wyznaczono temperatury początku i końca przemian martenzytu tetragonalnego w martenzyt regularny, perlitu w austenit a dla stali N11E oznaczono również temperatury początku i końca przemian austenitu w perlit przy chłodzeniu stali.

Wykonano również analizę jakościową dla martenzytu, austenitu i ferrytu, oznaczając przy jakich temperaturach odpuszczania wyżej wymienione fazy występują.

SUMMARY

The complementary investigation methods of phase

transformations on carbon - and chromium steel was considered.

Articularly the changes of mechanical and magnetical properties after different heat treatments was investigated. Also the X-ray microanalysis and diffraction of low carbon steel /N11E/ and Cr-steel /NC6/ was carried out.

The X-ray qualitative analysis of martensite, austenite and ferrite have been done too.

РЕЗЮМЕ

В работе представлены комплексные исследования изменений прочностных свойств /твердость, удлинение/ и магнитных свойств /коэрцитивная сила/ при параллельном исследовании изменении структуры /методом микроанализа и рентгеновской дифракции/, сопровождающих фазовые переходы во время отпуска закаленной инструментальной стали: углеродистой **N11E** и малолегированной **NC6**.

Были определены температуры начала и конца превращения тетрагонального мартенсита в кубический мартенсит, перлита в аустенит. Для стали **N11E** определена также температура начала и конца превращения аустенита в перлит при охлаждении стали.

Выполнен качественный анализ для мартенсита, аустенита и феррита. Отмечено, при каких температурах отпуска выступают вышеупомянутые фазы.

W S T E P

W dobie projektowania nowych tworzyw o z góry zadanych własnościach końcowych, znajomość elementarnych procesów zachodzących w sieci krystalicznej tworzywa, prowadzących do powstania żądanej struktury, jest niezbędnym warunkiem świadomego sterowania procesem technologicznym.

Znajomość mechanizmu atomistycznego badanych procesów i związanej z nim struktury elektronowej, pozwala na ustalenie korelacji między strukturą, a zmianami własności fizycznych i chemicznych oraz wytłumaczenie różnorodnych efektów, obserwowanych w kinetyce przemian fazowych.

Przemiany fazowe w stopach metali można podzielić na dwie zasadnicze grupy /1/ :

A - przemiany związane z procesami zarodkowania i wzrostu faz,

B - przemiany typu martenzytycznego

W przypadku przemian fazowych grupy A możemy mówić o przemianach izotermicznych zachodzących w ^{nie}zmieniającej się temperaturze. Są to przemiany termiczne aktywowane, gdzie zasadniczą rolę odgrywa dyfuzja.

W przeciwieństwie do tych przemian, przemiana martenzytyczna zachodzi wskutek raptownej zmiany temperatury i polega na tak nagłej zmianie typu sieci krystalicznej, że proces jakiegokolwiek dyfuzji nie zdąży zajść. Przemianę tę możemy nazwać przemianą termiczną /1/.

Faza jako jednorodna część struktury o ściśle określonej strukturze krystalograficznej i określonym składzie

chemicznym istnieje w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Przy zmianie tych warunków faza staje się niestabilna i dąży do przemiany w nową fazę o niższej wartości energii swobodnej.

W opisie termodynamicznym przemian fazowych najczęściej stosuje się funkcję potencjału termodynamicznego Gibbsa /2/.

$$F = U - TS + pV$$

gdzie : F - energia swobodna, U - energia wewnętrzna układu

T - temperatura bezwzględna

S - entropia, p - ciśnienie

V - objętość

Zmiana energii swobodnej, wyrażona funkcją Gibbsa, stanowi siłę napędową przemiany.

Przemianę perlityczną w stalach węglowych zaliczamy do przemian dyfuzyjnych. Zmiany struktury podczas tych przemian są wynikiem dyfuzyjnego przemieszczania się atomów.

W procesach odpuszczania martenzytu, prowadzących do powstania struktur przejściowych /bainitycznych, troostyticznych czy sorbitycznych/ mamy do czynienia z wydzielaniem się węglików żelaza, rozpadem austenitu szczątkowego i tworzeniem się drobnoziarnistego perlitu o różnym stopniu dyspersji i kształcie cementytu [3].

Celem niniejszej pracy było kompleksowe przebadanie zmian własności wytrzymałościowych /twardość, wydłużenie/ i magnetycznych /siła koercji magnetycznej/ przy równoległej obserwacji zmian struktury przy pomocy mikroanalizy i dyfrakcji rentgenowskiej, towarzyszących przemianom fazowym, zachodzącym w trakcie odpuszczania zahartowanych

stali narzędziowych : węglowej N11E i niskostopowej NC6, oraz ocena przydatności wyżej wymienionych metod do badań przemian fazowych w tych stalach. Wybór stali podyktowany został ich uniwersalnością w zastosowaniu na narzędzia.

2. Metodyka pracy i materiały użyte do badań.

W pracy przedstawiono badania dylatometryczne, dyfraktometryczne, badania własności magnetycznych, badania twardości mechanicznej oraz mikroanalizę rentgenowską.

Do badań użyte stali narzędziowych : N11E i NC6.

Skład chemiczny tych stali podano w tablicy nr 1.

Tablica nr 1. Skład chemiczny stali użytych do badań.

Znak stali	Skład chemiczny w %							
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cu	Cr
N11E	1,06	0,30	0,20	0,030	0,030	0,1	0,1	0,10
NC 6	1,40	0,60	0,25	0,030	0,030	-	-	1,42

Kształt próbek przystosowano do wymogów konstrukcyjnych urządzeń pomiarowych. W wyniku obróbki cieplnej otrzymano trzy serie próbek przeznaczonych do poszczególnych badań : 1 - normalizowane, 2 - zahartowane, 3 - odpuszczone w temperaturach - 150°C, 250°C, 350°C, 450°C, 600°C.

Do badań dylatometrycznych użyto próbek : 1 - normalizowanych, 2 - zahartowanych.

Badania dylatometryczne przeprowadzono na aparacie

"Dylmag HV 63" i urządzeniu "Rigak", produkcji japońskiej.

Pomiary korekcy magnetycznej przeprowadzono na koercyjomierzu Foerstera typu 1.093.

Badania dyfraktometryczne przeprowadzono na aparacie produkcji ZSRR typu Dron 1,5 przy użyciu lampy molibdenowej. Napięcie lampy w czasie pracy wynosiło 37 kV, a natężenie prądu 20 mA.

Badania twardości mechanicznej przeprowadzono na twardościomierzu f-my Schoper.

Badania rozkładu liniowego i powierzchniowego Ci Si przeprowadzono na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A firmy JEOL, Japonia, zawierającym również mikroskop skaningowy /SEI/.

3. Wyniki badań

3.1. Badania dylatometryczne /Stal NC6 i N11E/.

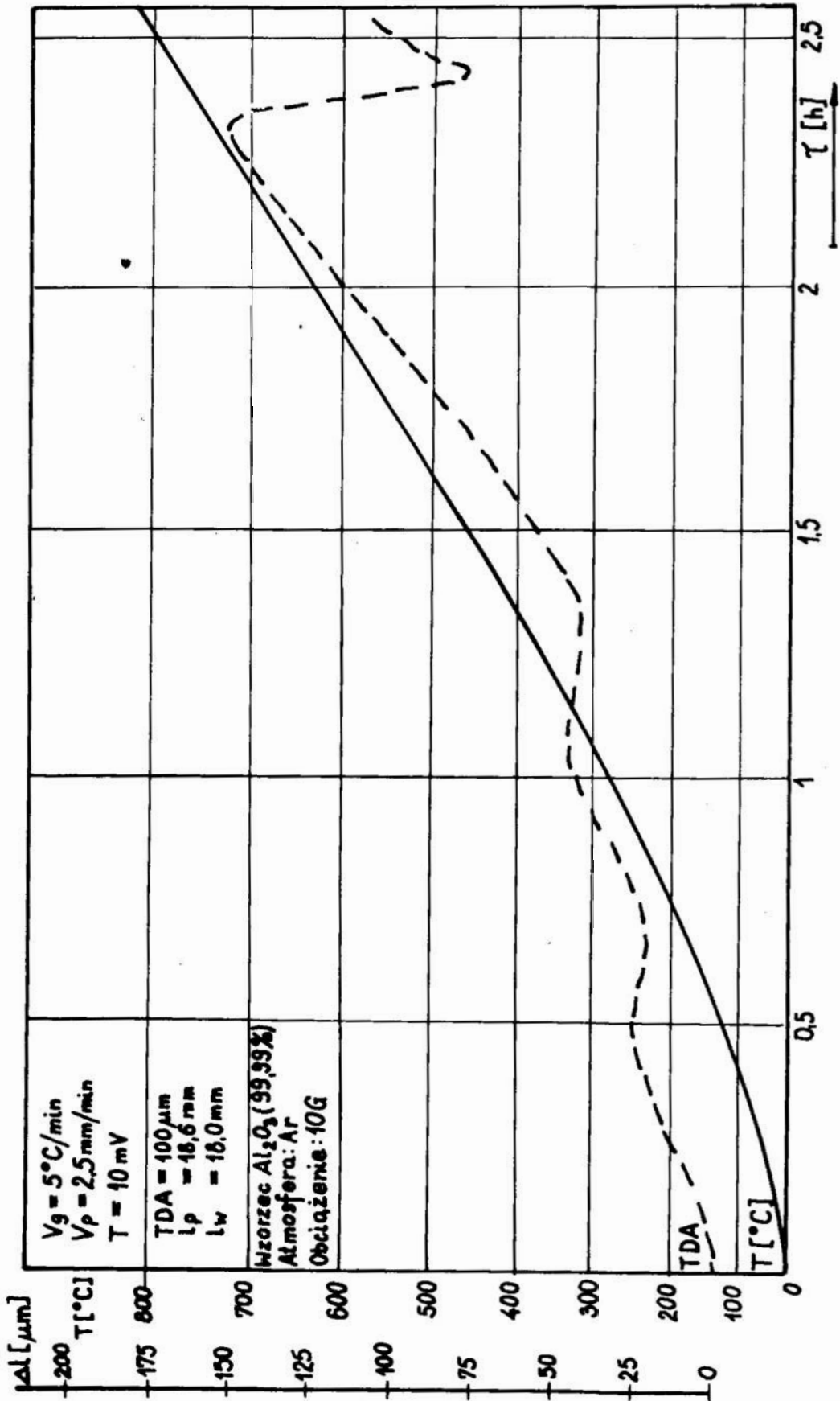
Badania stali NC6 przeprowadzono na aparacie "Rigak" w atmosferze argonu. Prędkość grzania wynosiła $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. dla próbek zahartowanych i $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. dla próbek po normalizowaniu.

Zmiany dylatometryczne dla tej stali rejestrowano przy ogrzewaniu od temp. otoczenia do temp. austenitizacji.

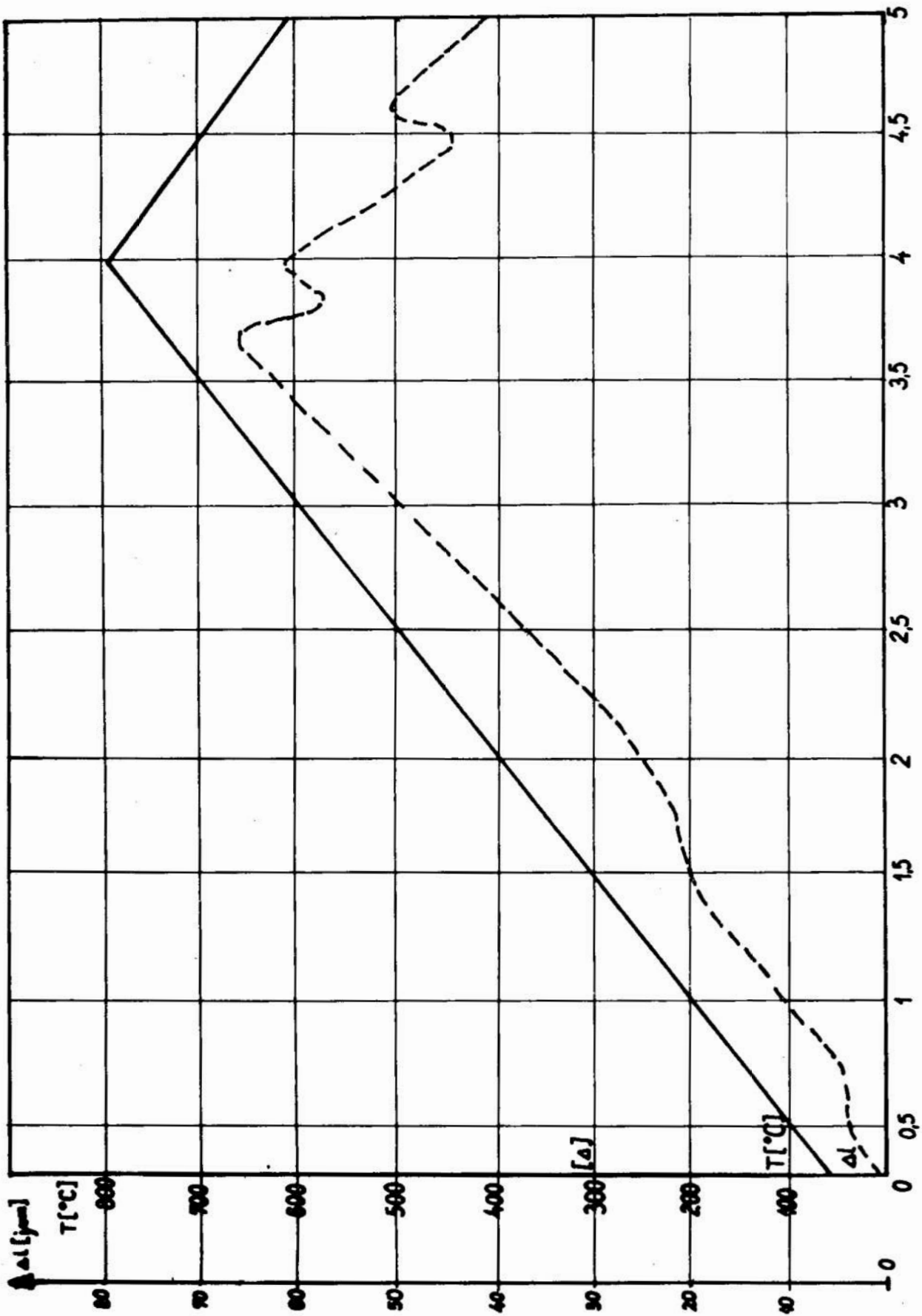
Dla stali N11E badania przeprowadzono na aparacie "Dylmag HM 63" w atmosferze powietrza. Prędkość grzania wynosiła około $3,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Dla stali N11E oznaczono również temperatury początku i końca przemiany austenitu w perlit, przy chłodzeniu stali. W obu przypadkach wzrost temperatury przebiegał liniowo w czasie oraz badania powtarzano 5-krotnie dla każdej próbki.

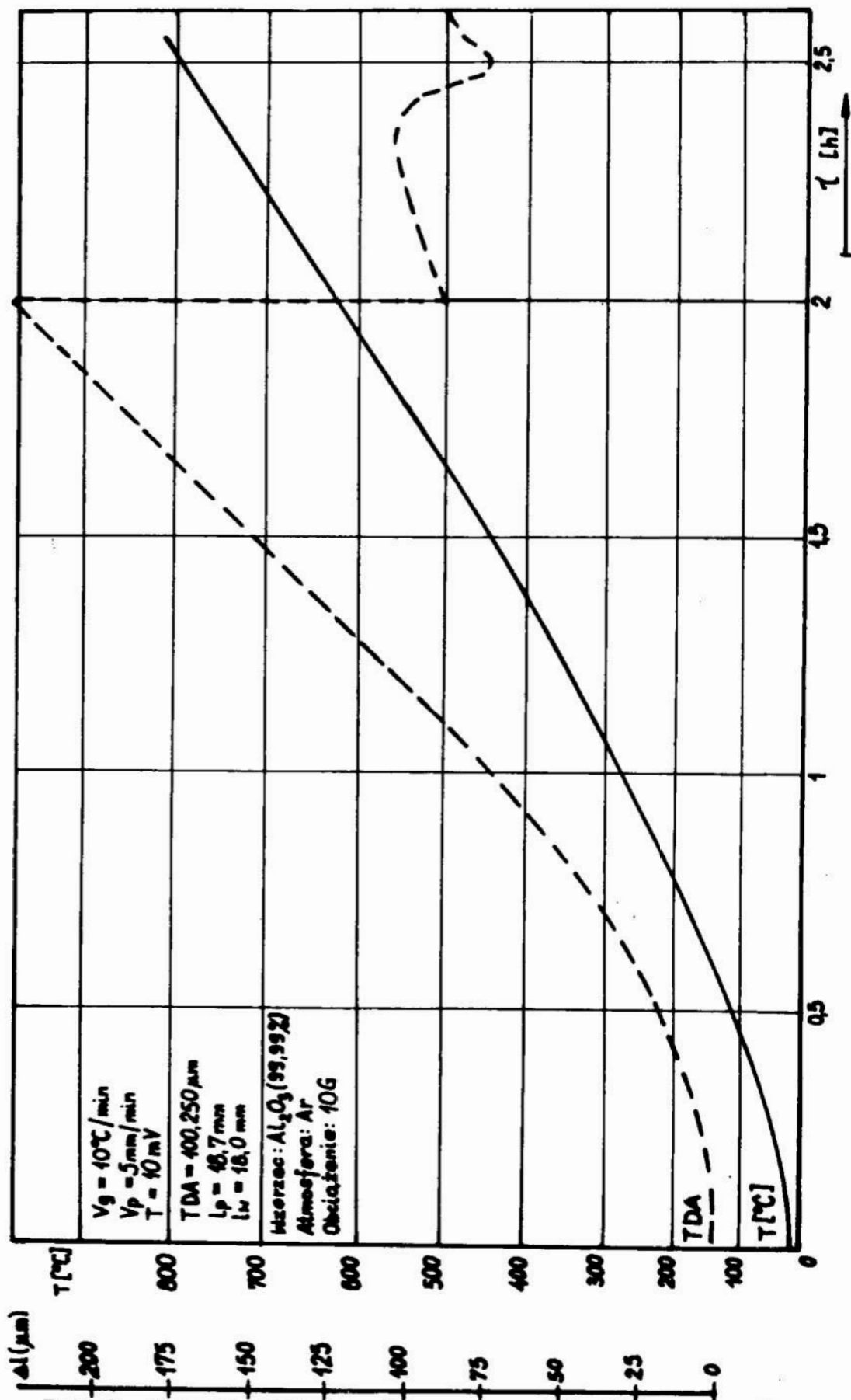
Wyniki badań dylatometrycznych przedstawiono na rys.1,2,3.



Rys.1. Krzywa dylatometryczna, stal NC6 hartowana.
Fig.1. Dilatometric curve for NC6 steel after quenching.



Rys.2. Krzywa dylatometryczna, stal N11E, hartowana.
Fig.2. Dilatometric curve for N11E steel after quenching.



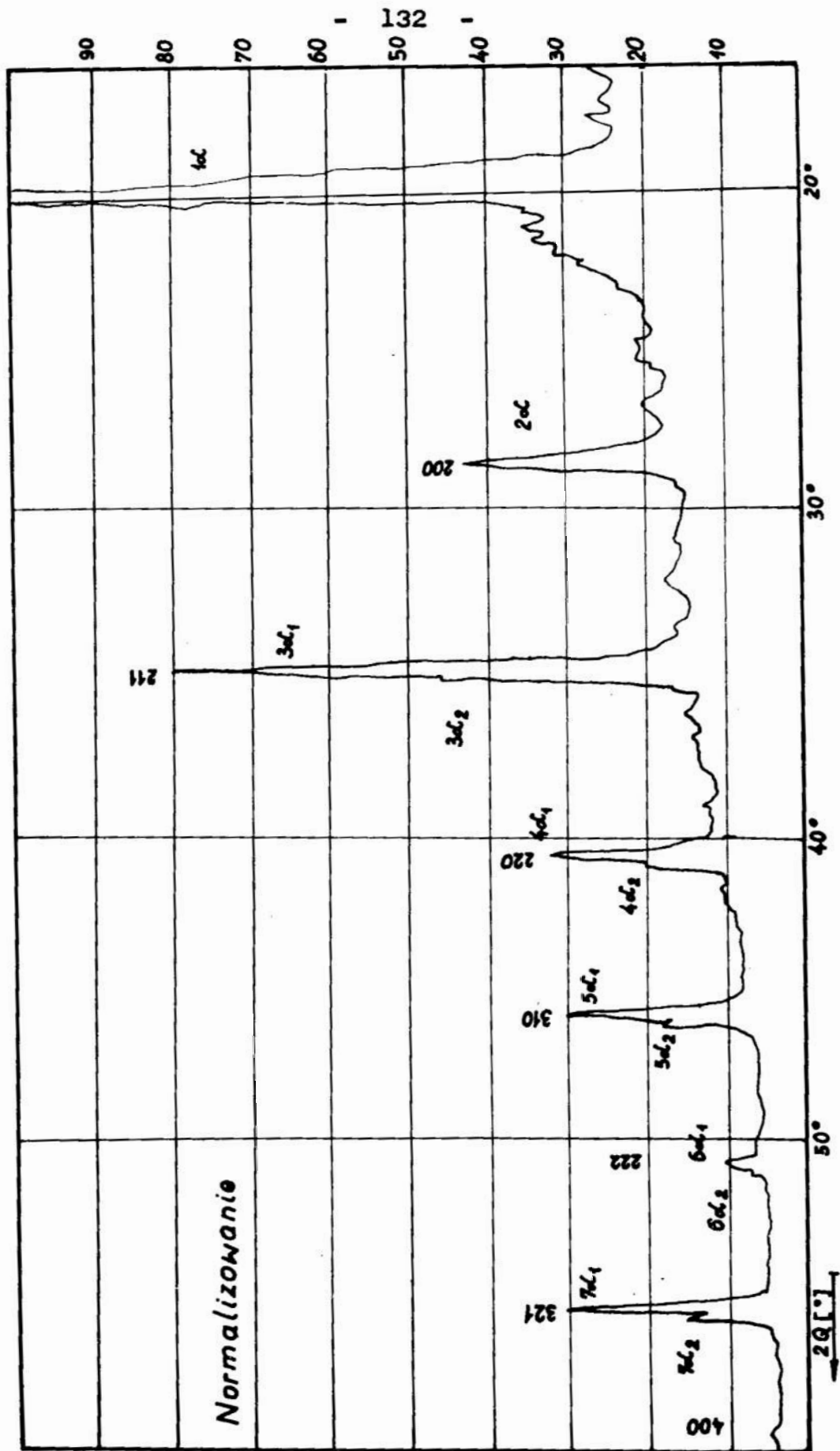
Rys.3. Krzywa dylatometryczna, stal NC6, normalizowana.
 Fig.3. Dilatometric curve for NC6 steel after normalization.

3.2. Badania dyfraktometryczne /Stal NC6/.

Zastosowano lampę molibdenową, dającą promieniowanie o następujących długościach fal $Mo K\alpha_1 - 0,70926 \text{ \AA}$, $Mo K\alpha_2 - 0,71354 \text{ \AA}$, $Mo K\beta - 0,61977 \text{ \AA}$. Oznaczając stałą sieci Fe użyto również do obliczeń długości fal $K\alpha - 0,71069 \text{ \AA}$ będącą średnią promieniowania $Mo K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Celem wyeliminowania promieniowania $Mo K\beta$ zastosowano filtr cyrkowy. Do badań użyto próbek w postaci krążków o średnicy $\varnothing = 25 \text{ mm}$ i grubości $d = 5 \text{ mm}$.

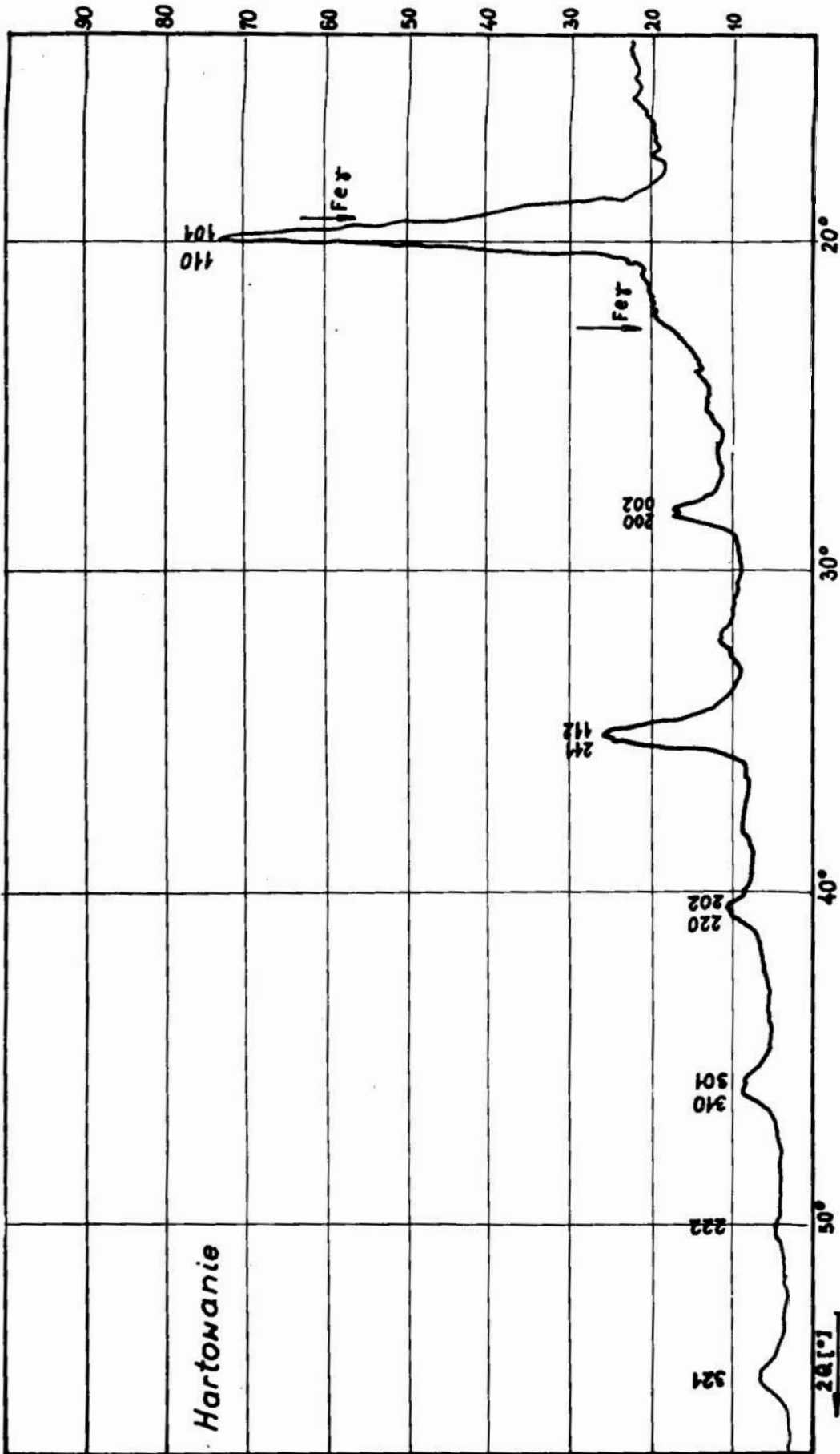
Próbki wypolerowano co pozwoliło na znaczne zmniejszenie liniowego współczynnika absorpcji. Analizę dyfraktometryczną przeprowadzono w zakresie kątów $2\theta / 2\theta$ - kąt braggowski odbicia / od 18 do 65° .

W pracy niniejszej umieszczono natomiast zapis dyfraktometryczny dla kąta 2θ do 58° . Dyfraktogramy próbek ze stali NC6 przedstawiono na rys. 4, 5, 6, 7, 8, 9.



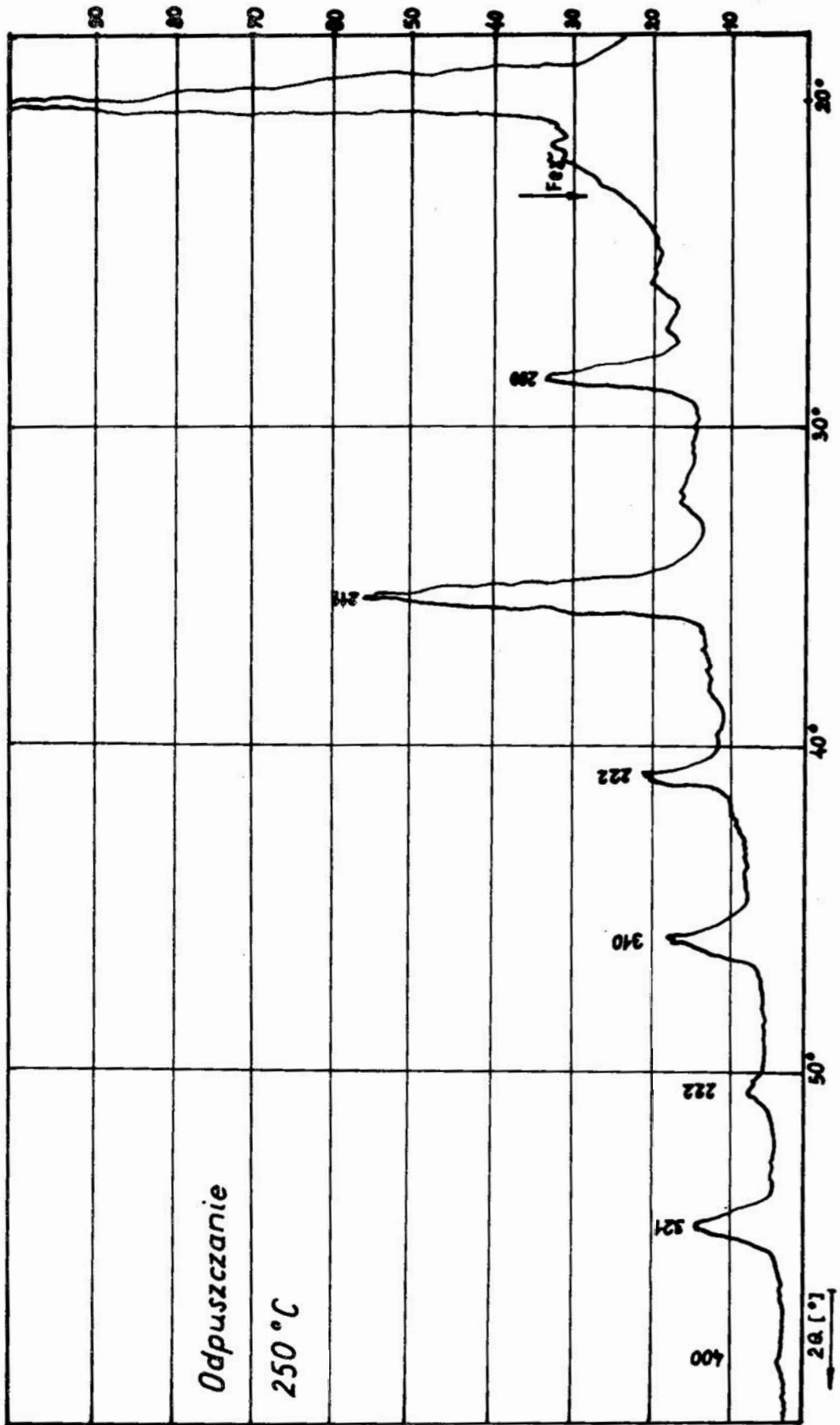
Rys.4. Dyfraktogram nr 1, stal NC6, normalizowana.

Fig.4. X-ray diagram for NC6 steel after normalization.



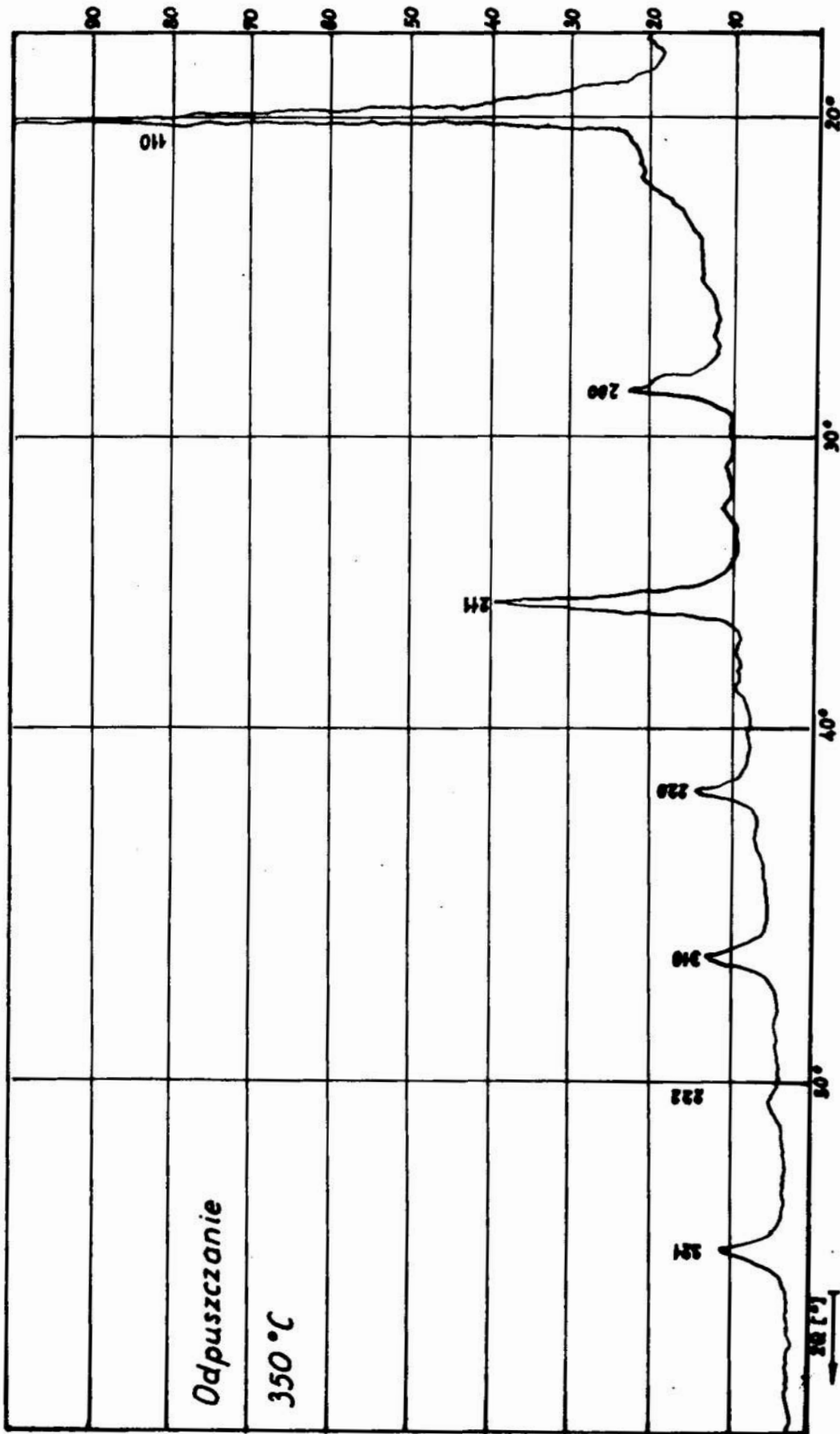
Rys.5. Dyfraktogram nr 2, stal NC6, hartowane.

Fig.5. X-ray diagram for NC6 steel after quenching.



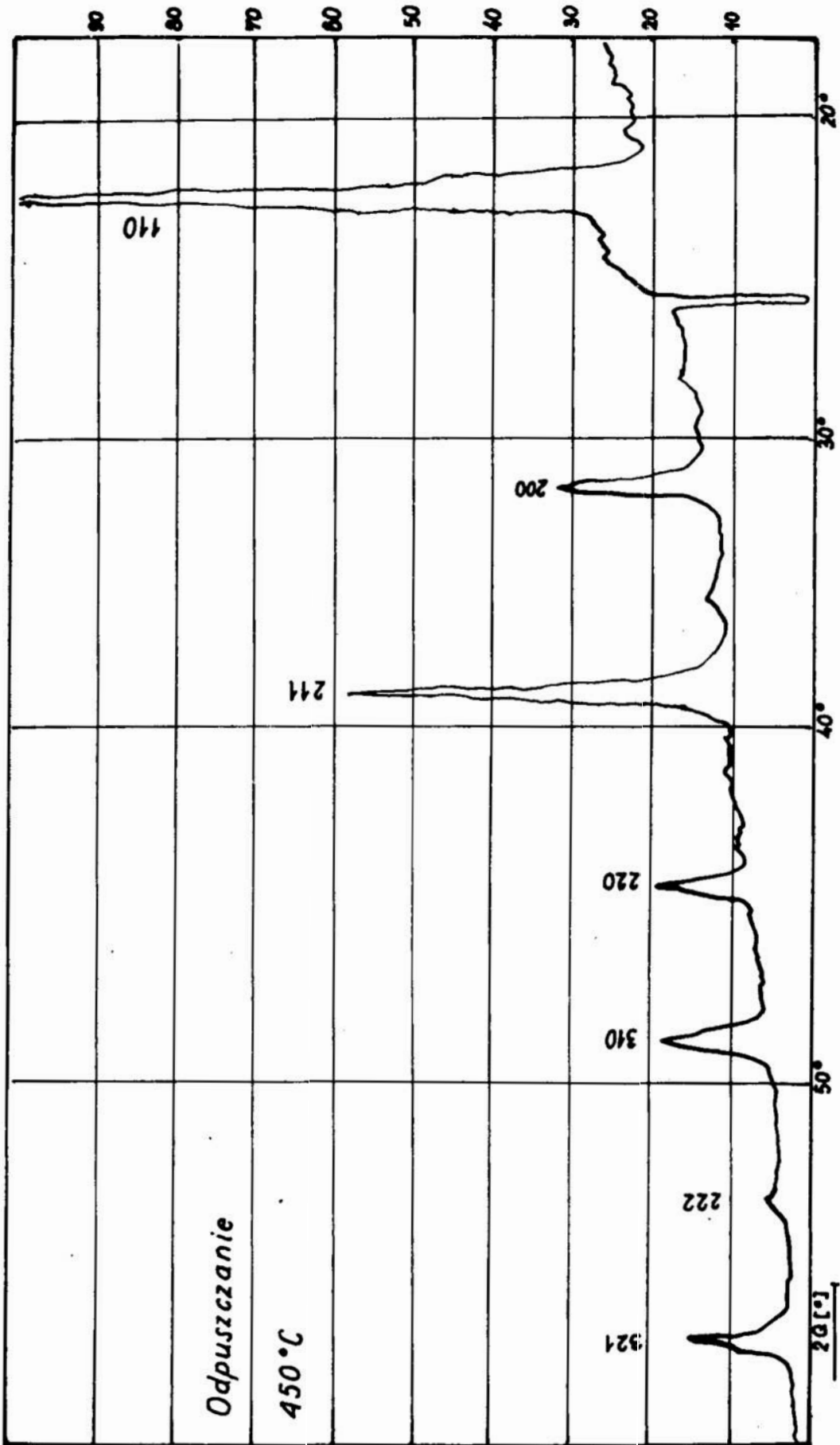
Rys.6. Dyfraktogram nr 3, stal NC6, odpuszczana w 250°C.

Fig.6. X-ray diagram for NC6 steel after tempering in 250°C.



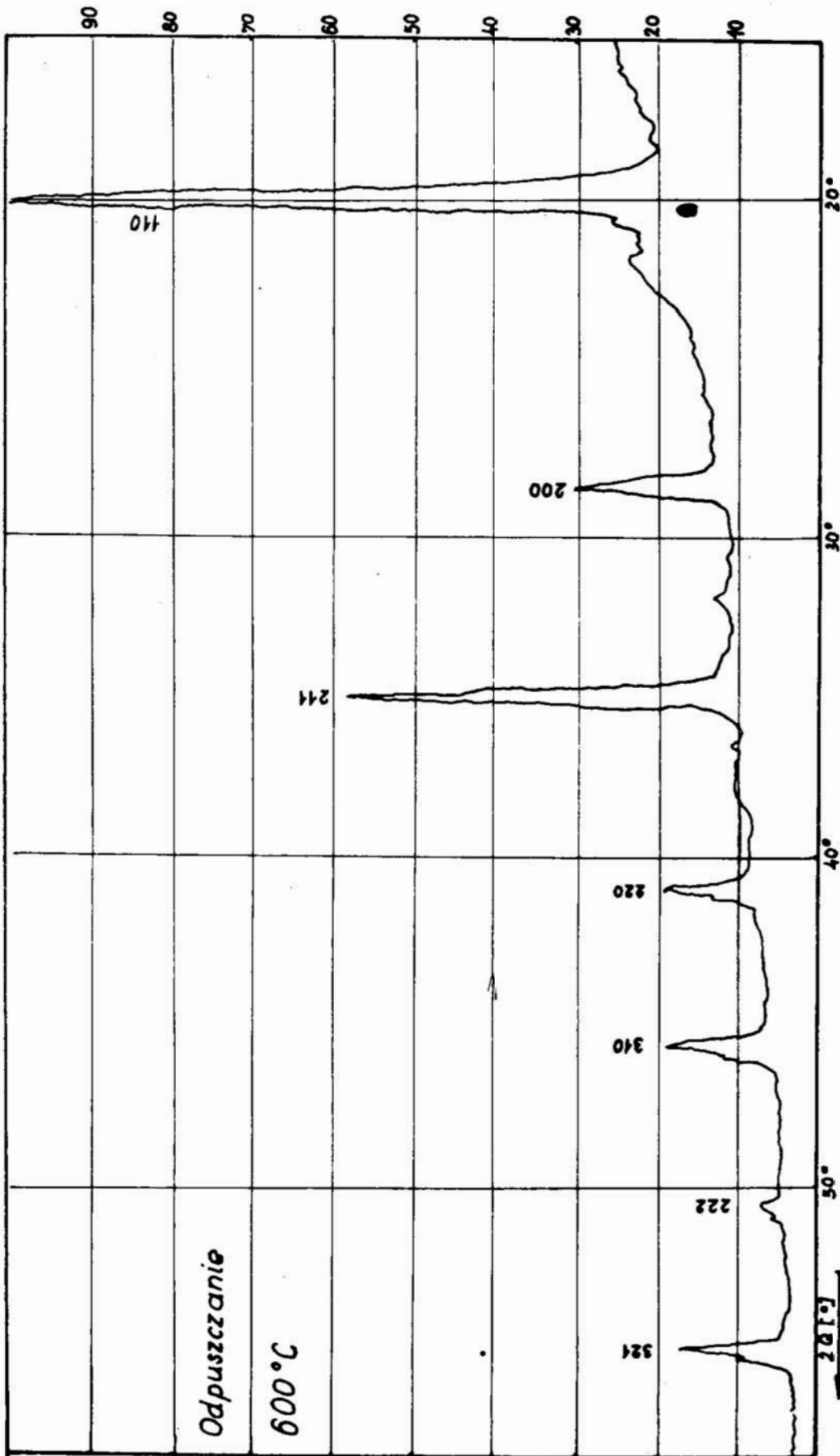
Rys.7. Dyfraktogram nr 4, stal NC6, odpuszczana w 350°C.

Fig.7. X-ray diagram for NC6 steel after tempering in 350°.



Rys.8. Dyfraktogram nr 5, stal NC6, odpuszczana w 450°C.

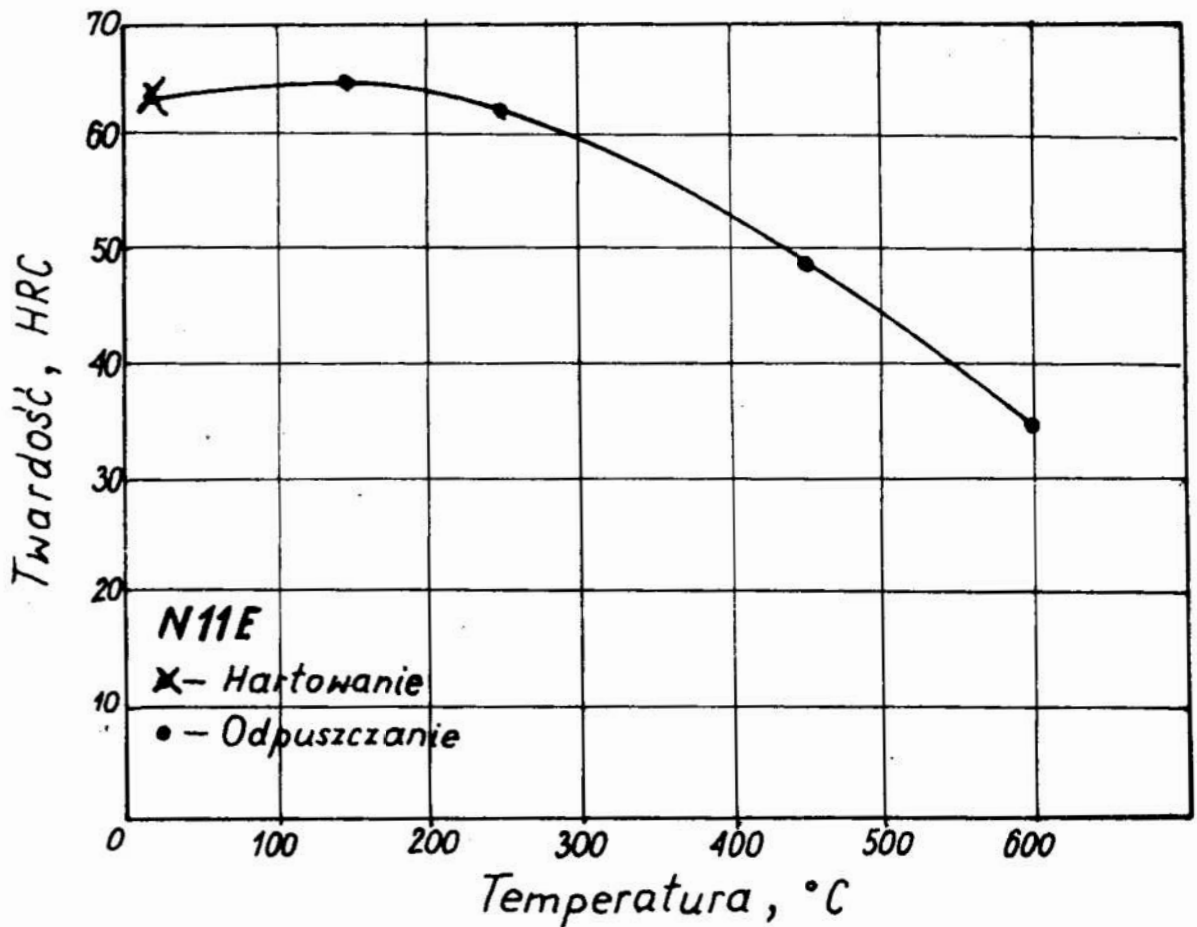
Fig.8. X-ray diagram for NC6 steel after tempering in 450°C.



Rys.9. Dyfraktogram nr 6, stal NC6, odpuszczana w 600°C.
Fig.9. X-ray diagram for NC6 steel after tempering in 600°C.

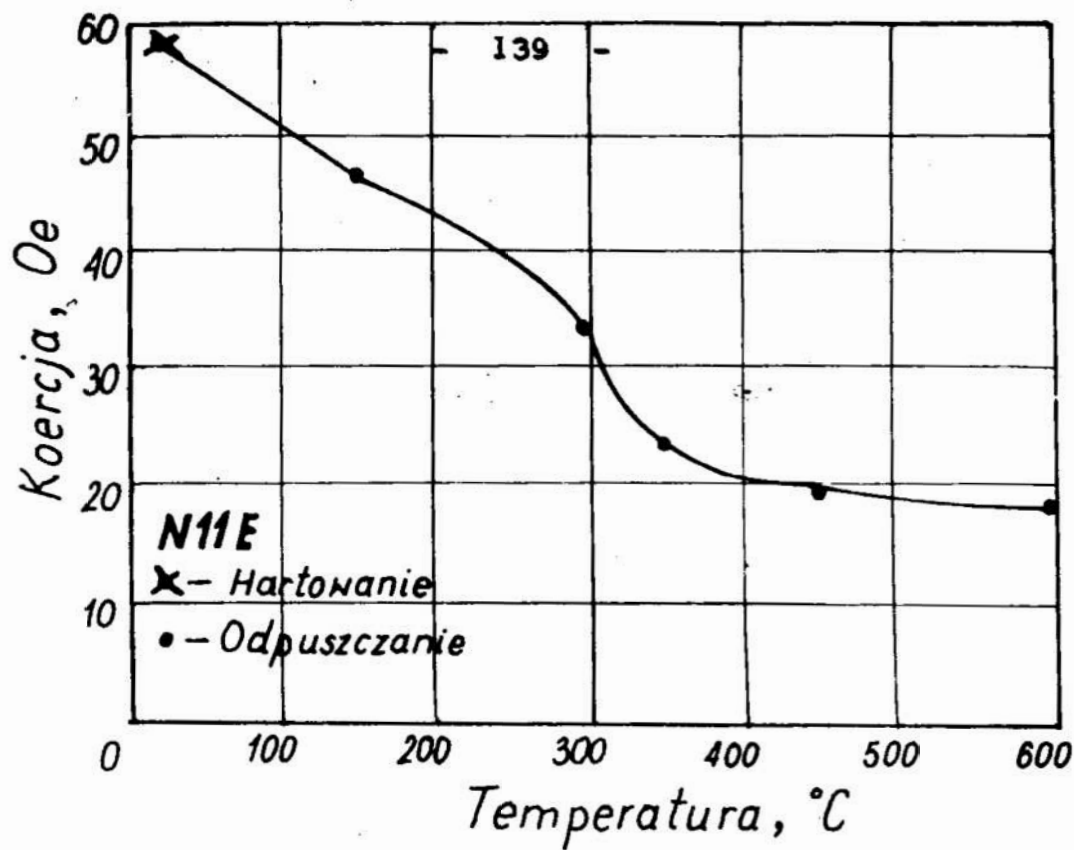
3.3. Badania magnetyczne /Stal NC6 i N11E/

Z wielkości magnetycznych badano siłę koercji, która to wielkość jest czuła na wszelkiego rodzaju zmiany strukturalne. Zależność koercji dla stali N11E od temperatury odpuszczania przedstawiono na rys. 11, a dla stali NC6 na rys. 13.



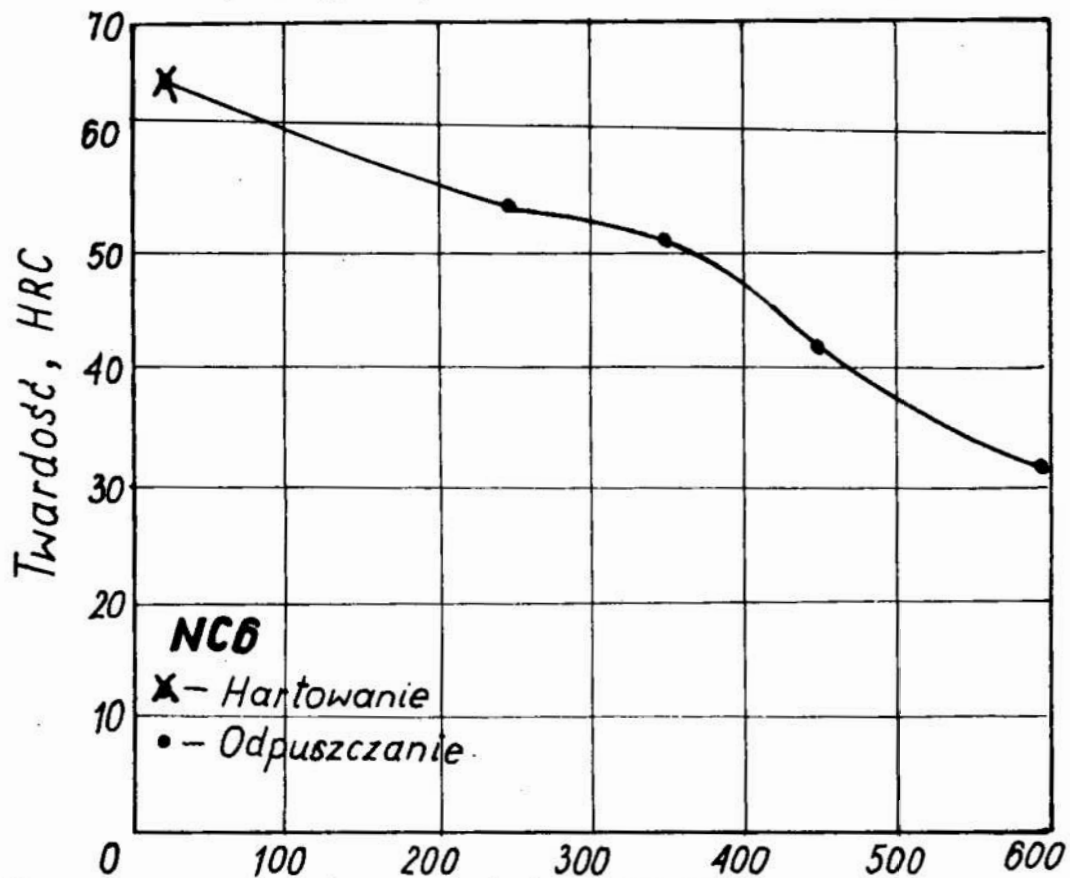
Rys.10. Zależność twardości stali N11E od temperatury odpuszczania.

Fig.10. Relationship between hardness and tempering temperature for N11E steel.



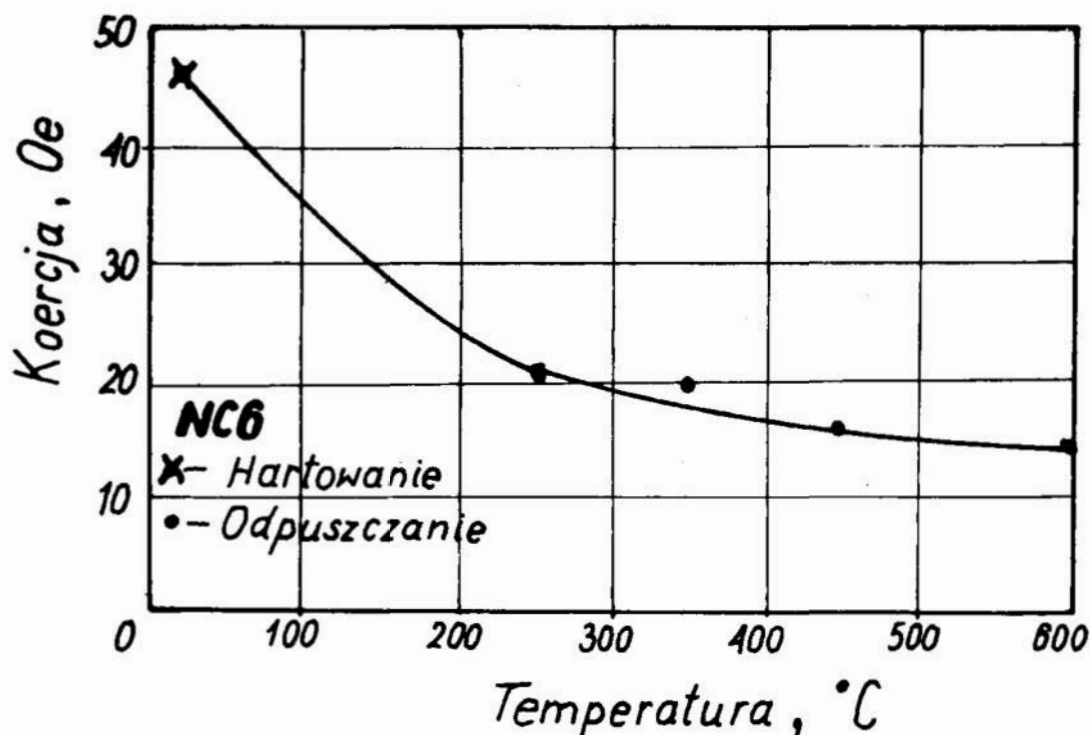
Rys.11. Zależność siły koercji magnetycznej stali N11E od temperatury odpuszczania.

Fig.11. Relationship between coercive force and tempering temperature for N11E steel.



Rys.12. Zależność twardości stali NC6 od temperatury odpuszczania.

Fig.12. Relationship between hardness and tempering temperature for NC6 steel.



Rys.13. Zależność siły koercji magnetycznej stali NC6 od temperatury odpuszczania.

Fig.13. Relationship between coercive force and tempering temperature for NC6 steel.

3.4. Badania twardości mechanicznej /stal NC6 i N11E/.

Podobnie jak koercja magnetyczna w stalach ferromagnetycznych zmienia się także twardość. Twardość stali zależy z jednej strony od rodzaju, ilości, wielkości i kształtu danej fazy w stali, a z drugiej strony od gęstości i struktury dyslokacyjnej.

Ograniczenie ruchu w stalach / co prowadzi w procesie umocnienia do wzrostu twardości/ może zachodzić przez

/4/ :

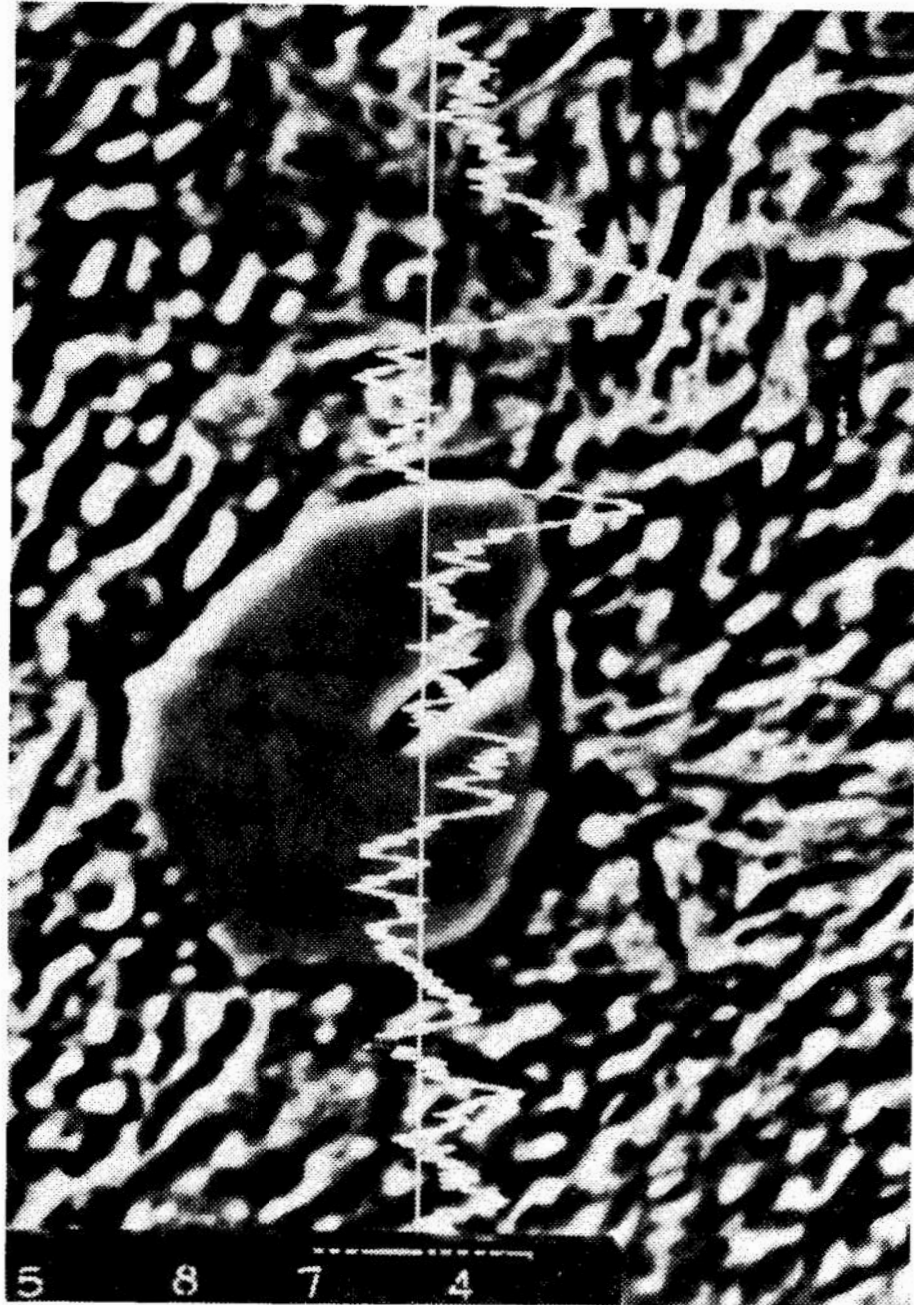
- a/ zablokowanie ruchu dyslokacji przez defekty,
- b/ zakotwiczenie dyslokacji na obcych atomach rozpuszczonych w matrycy,

- c/ uporządkowanie bliskiego zasięgu,
- d/ zwiększenie gęstości dyslokacji prowadzące do powstania grup spiętrzonych lub pogmatwanych dyslokacji.

Zależność twardości stali od temperatury odpuszczania przedstawiono na rysunkach 10 i 12.

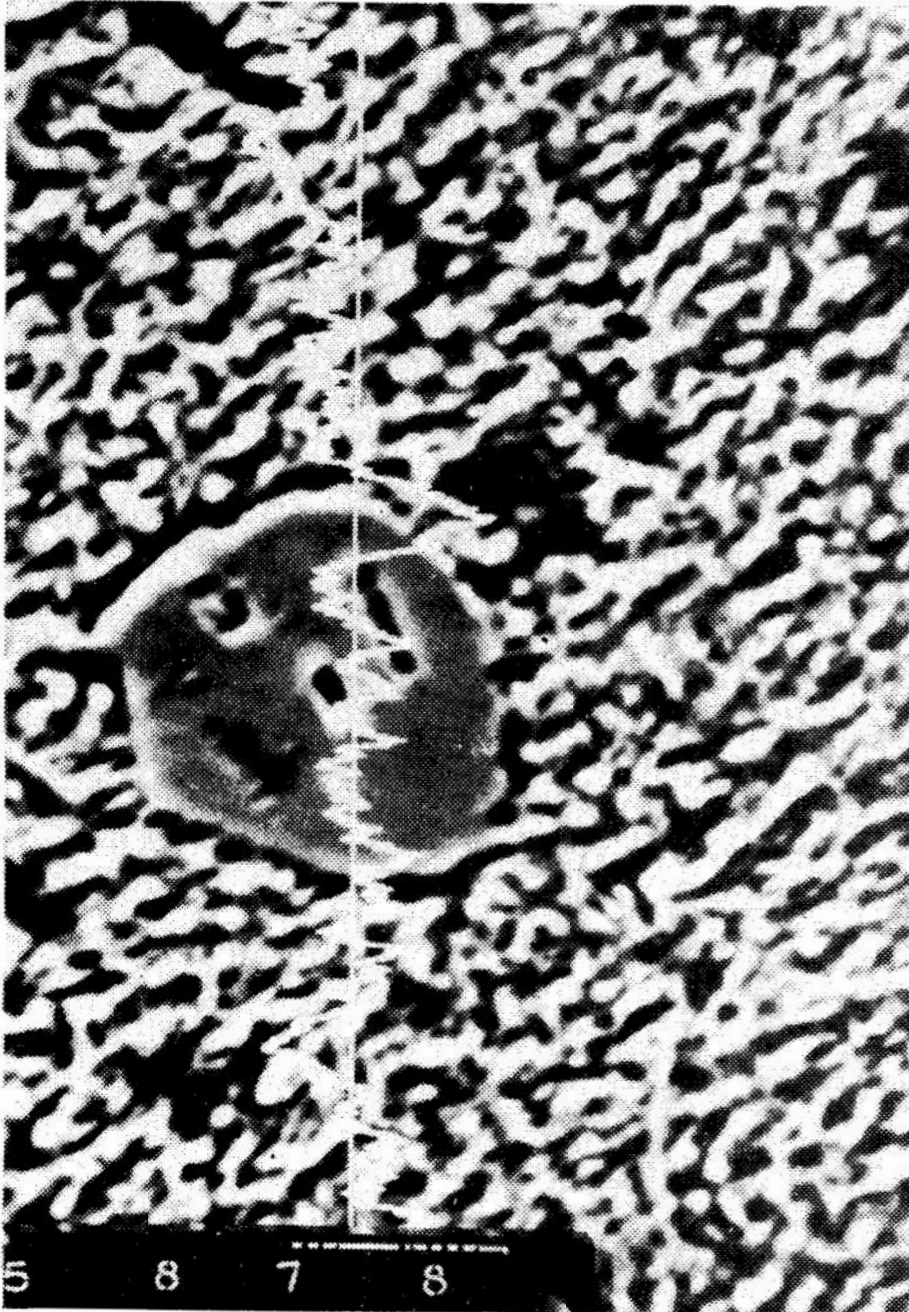
3.5. Badania liniowego rozkładu C i Si przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej /stal N11E/

Na rys. 14 do 20 pokazano liniowy rozkład C i Si na tle widocznej struktury rozkładu powierzchniowego tych pierwiastków. W zależności od temperatury odpuszczania zahartowanych próbek obserwujemy różne rozkłady węgla i krzemu w osnowie.



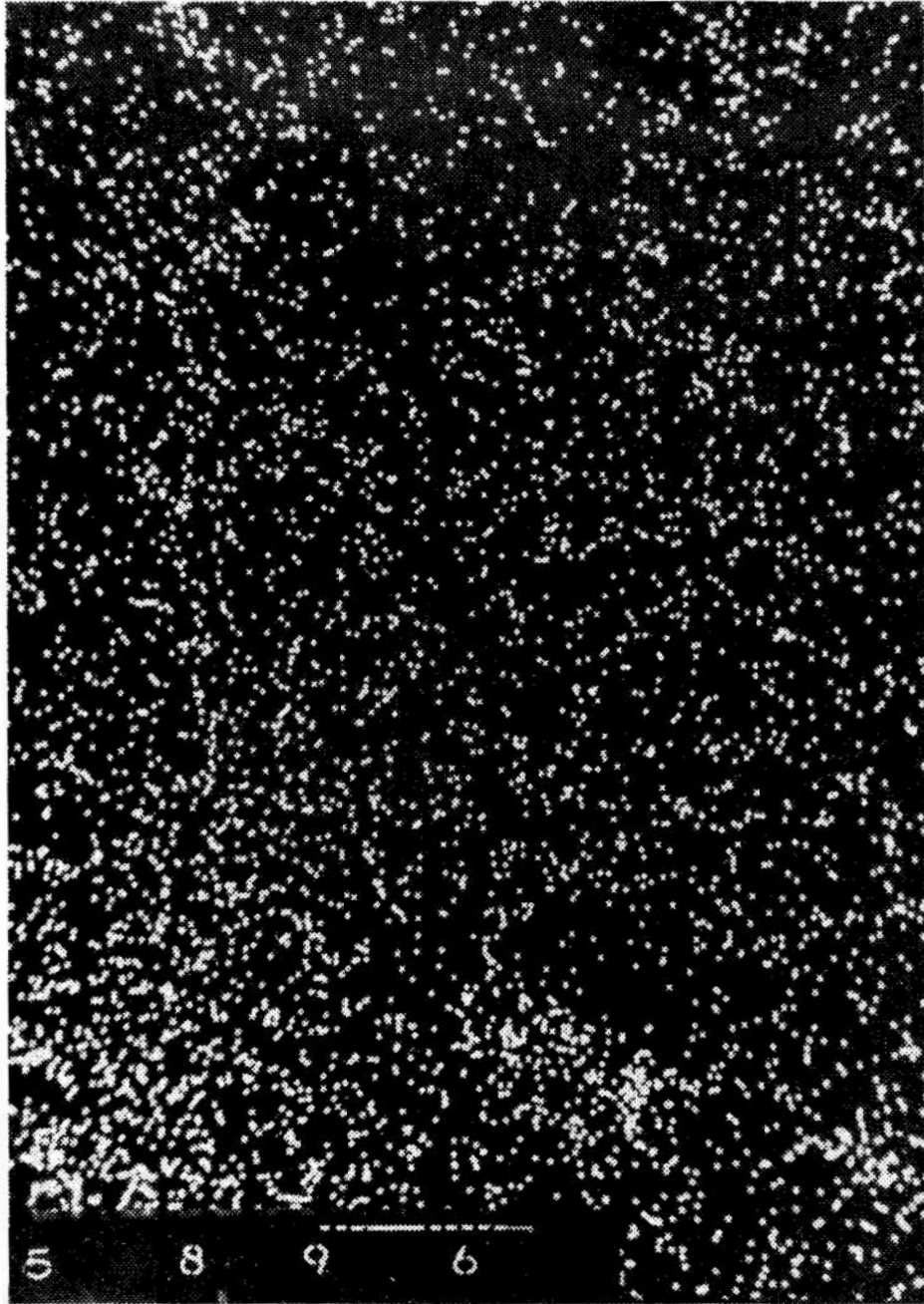
Rys.14. Rozkład liniowy węgla /compo/, stal N11E, odpuszczana w 150°C. Pow. 3000x.

Fig.14. Linear distribution of carbon for N11E steel after tempering in 150°C /compo/. Magnification 3000 x.



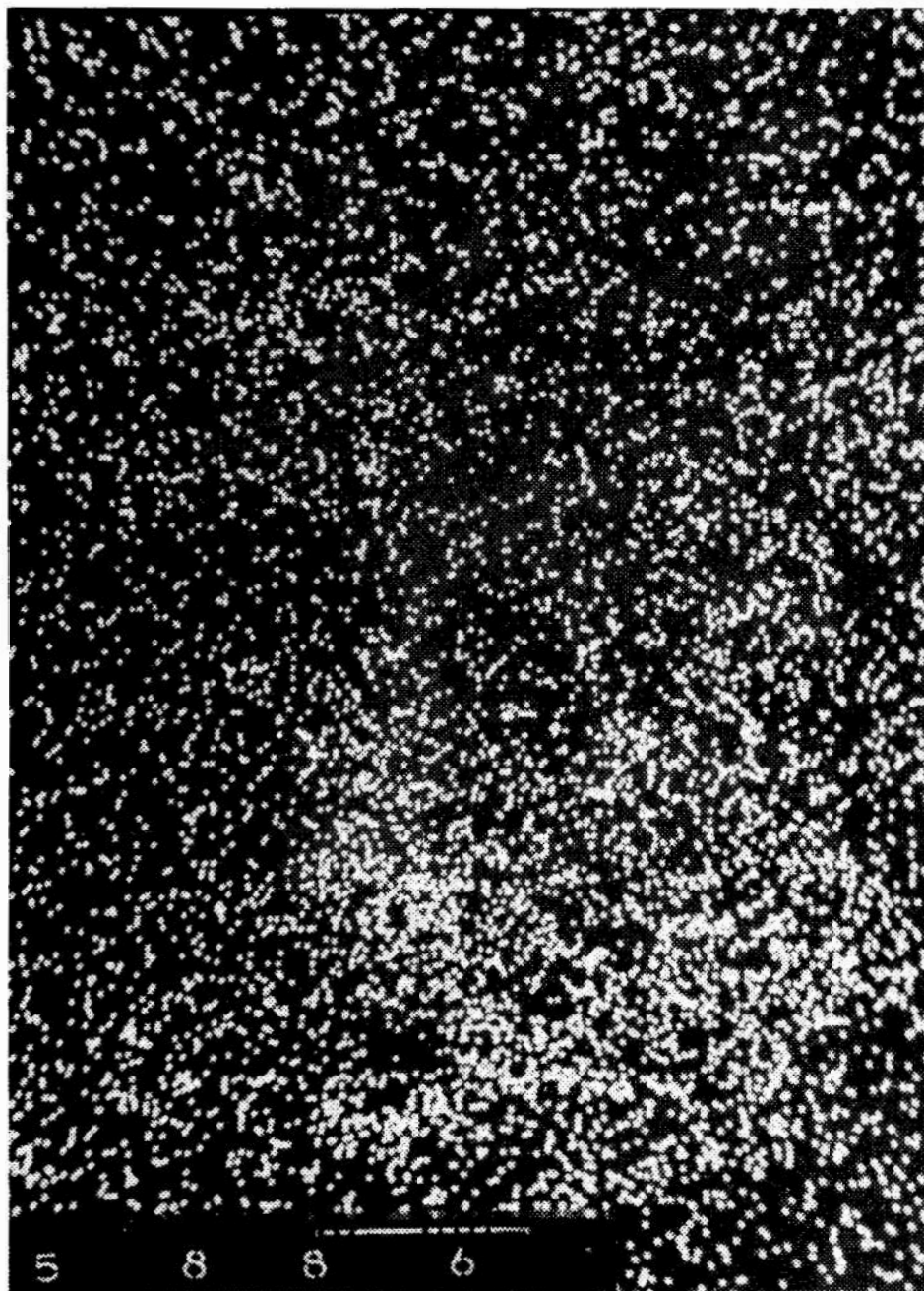
Rys.15. Rozkład liniowy węgla /compo/, stal N11E, odpuszczana w 250°C. Pow. 3000 x.

Fig.15. Linear distribution of carbon for N11E steel after tempering in 250°C /compo/. Magnification 3000 x.



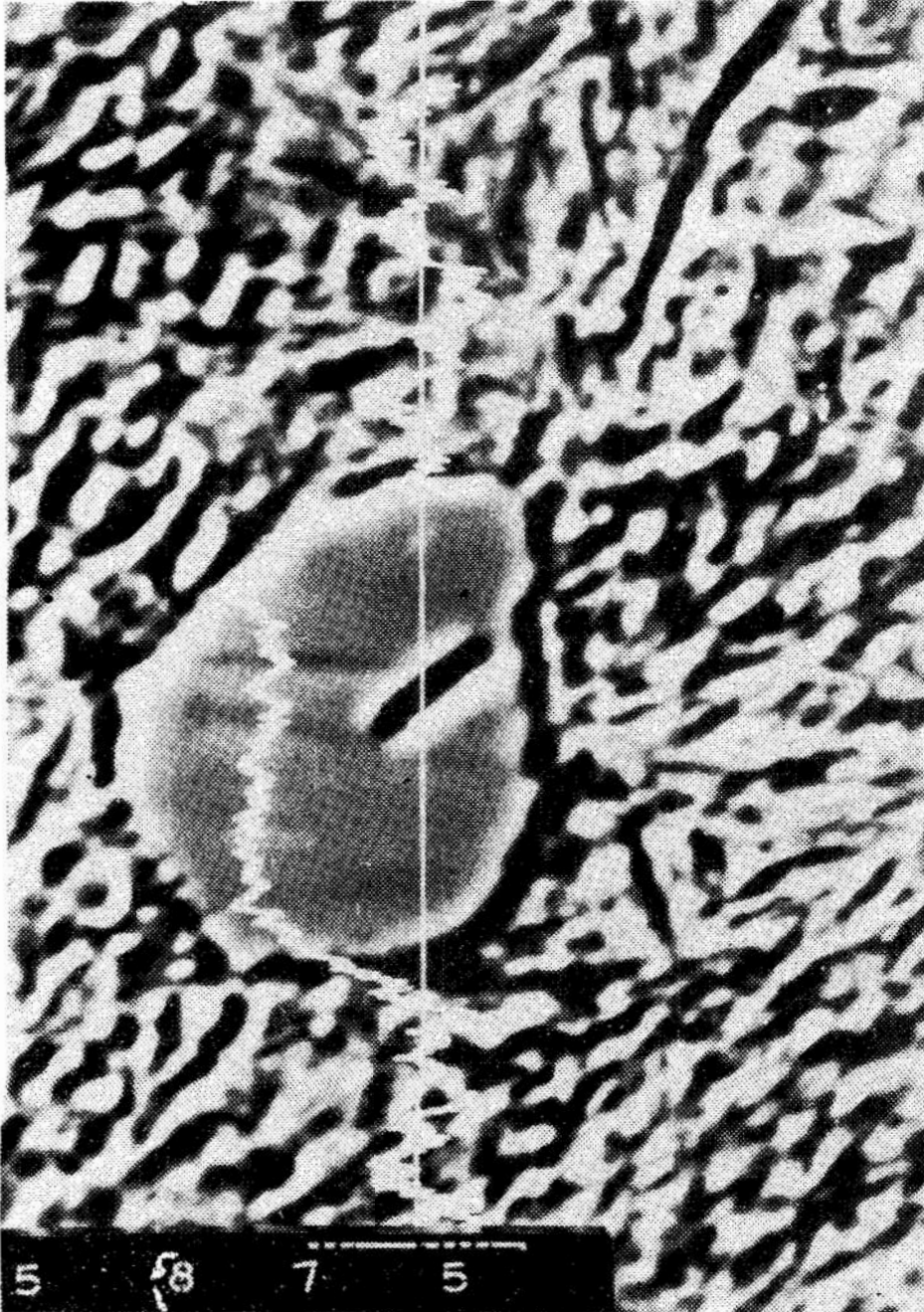
Rys.16. Rentgenowski obraz rozkładu węgla, stal N11E, odpuszczana w 450°C. Pow. 1000 x.

Fig.16. X-ray pattern of carbon distribution for N11E steel after tempering in 450°C. Magnification 1000 x.



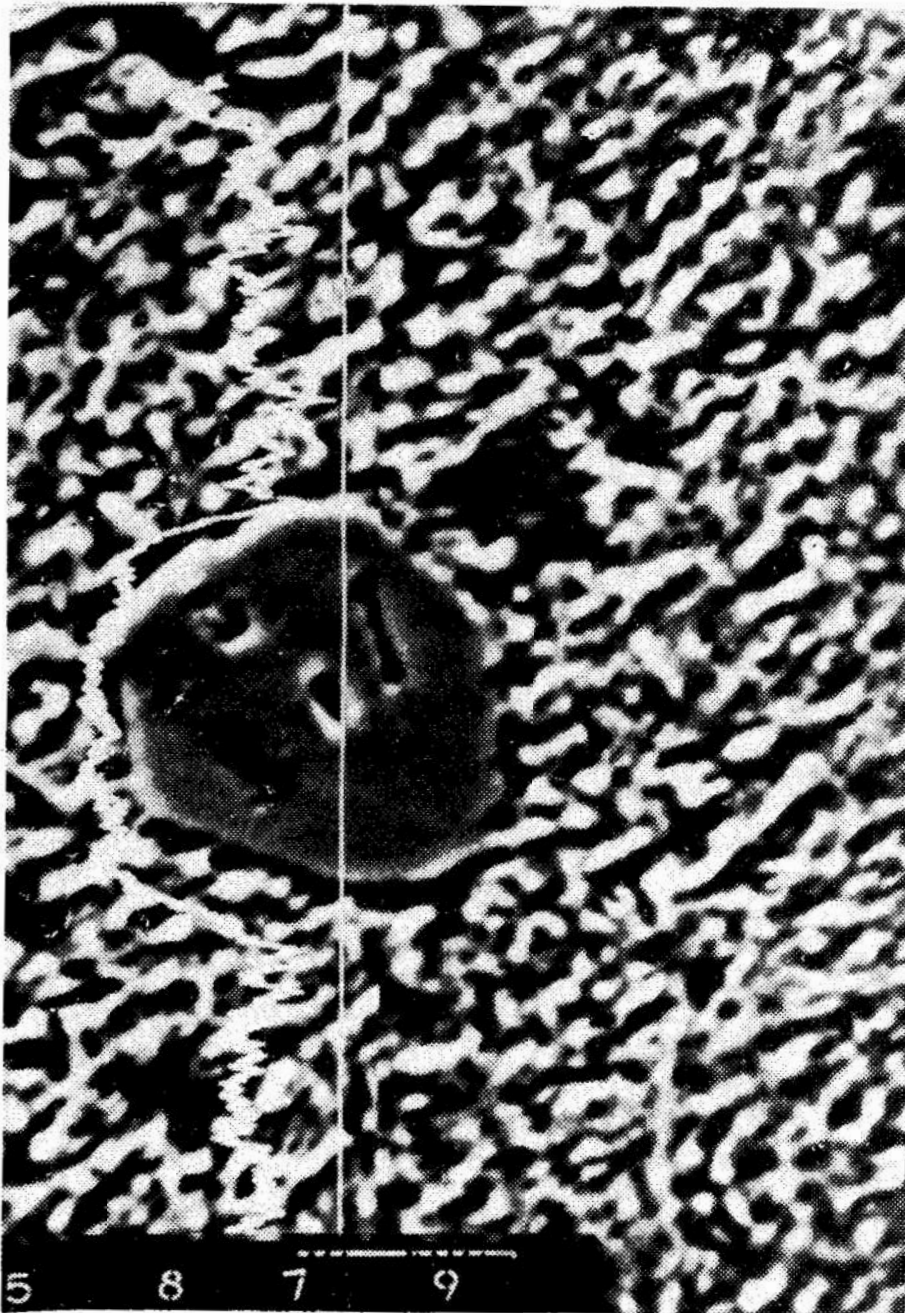
Rys.17. Rentgenowski obraz rozkładu węgla, stal N11E, odpuszczana w 600°C. Pow. 1000 x.

Fig.17. X-ray pattern of carbon distribution for N11E steel after tempering in 600°C. Magnification 1000 x.



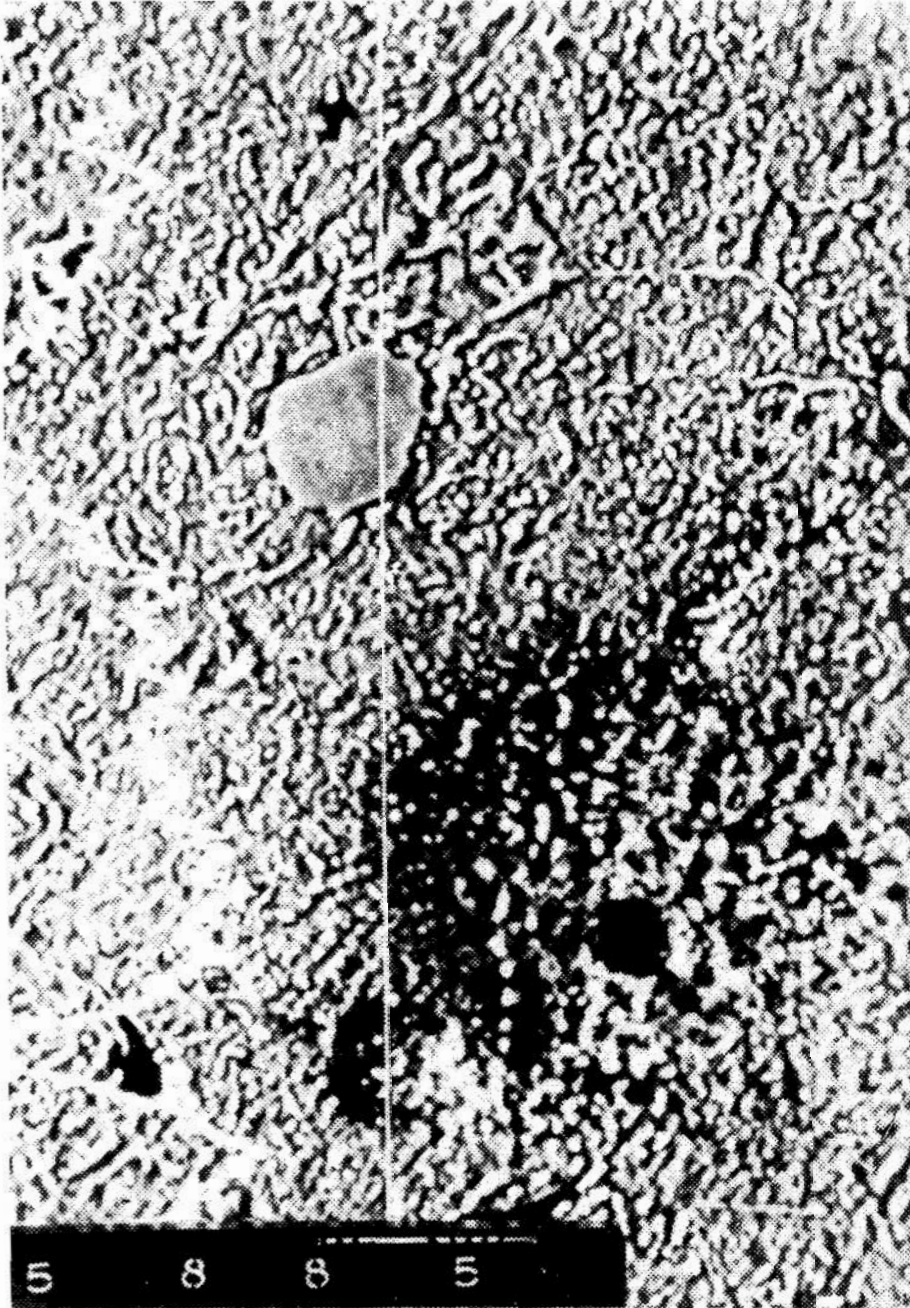
Rys.18. Rozkład liniowy krzemu /compo/, stali N11E, odpuszczana w 150° C. Pow. 3000 x.

Fig.18. Linear distribution of silicon for N11E steel after tempering in 150°C /compo/. Magnification 3000x.



Rys.19. Rozkład liniowy krzemu /compo/, stal N11E, odpuszczana w 250°C. Pow. 3000 x.

Fig.19. Linear distribution of silicon for N11E steel after tempering in 250°C /compo/. Magnification 3000 x.



Rys.20. Rozkład liniowy krzemu /compo/, stal N11E, odpuszczana w 600°C. Pow. 1000 x.

Fig.20. Linear distribution of silicon for N11E steel after tempering in 600° /compo/. Magnification 1000 x.

4. Dyskusja wyników.

W czasie badań dylatometrycznych odpuszczanie zachodziło w dylatometrze, a stosunkowo wolny przyrost temperatury podczas grzania zapewniał warunki przemian zbliżone do stanu równowagi fazowej.

Pierwsze zmiany współczynnika kierunkowego krzywej dylatometrycznej występują dla stali NC6 w temperaturze 105°C /rys.1/ oraz w temperaturze 95°C dla stali N11E /rys.2/. Temperatury te wskazują na początek odpuszczania martenzytu tetragonalnego w martenzyt regularny. Minimum na krzywej dylatometrycznej odpowiadające temperaturze około 175°C /rys.1/ wskazuje, że martenzyt w tej temperaturze jest już w znacznym stopniu odpuszczony.

Wydzielanie się cementytu w stali N11E kończy się w temperaturze o 40° niższej niż w stali NC6, czyli w temperaturze 360°C. Przesunięcie drugiego stadium odpuszczania w stronę wyższych temperatur dla stali NC6 spowodowane jest większą szybkością grzania tej stali w porównaniu do stali N11E. Przemiana perlitu w austenit : $Fe_3C + Fe$

FeC powoduje skurcz stali. Przemiana ta, zwana austenityczną, zachodzi w stali N11E przy szybkości grzania 3,5°C/min. w zakresie temperatur 732 do 765°C /rys.2/, a dla stali NC6 w zakresie 740 do 775°C /rys.1/ przy szybkości grzania 5°C/min. i w zakresie 749 do 790°C /rys.3/ stosując szybkość grzania 10°C/min.

Na podstawie powyższych wyników obliczono czas trwania przemiany austenitycznej. I tak dla stali N11E zachodziła ona w ciągu 9 min., a dla stali NC6 w ciągu 7 min.

/ przy szybkości grzania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. i 4 min/przy szybkości grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Dla stali N11E oznaczono również temperaturę początku i końca przemiany austenitu w perlit przy chłodzeniu stali. Przemianie tej towarzyszy wzrost objętości i zachodzi ona w zakresie temperatur 705 do 680°C /rys.2./.

Różnica temperatur początku wydzielenia się węgla dla obu stali nie wynika bezpośrednio z różnicy składu chemicznego.

Pierwiastki stopowe /stal NC6 zawiera około 1,4 % chromu/ nie wpływają bowiem na przebieg wydzielenia. W pierwszym stadium odpuszczania martenzytu. Kinetyka tego procesu zależy głównie od przesylenia stali węglem /6/.

Rozpatrując przesylenie obu stali, na podstawie układu żelazo-węgiel można stwierdzić, że stal N11 austenitzowana w temperaturze 890°C może zawierać całą ilość węgla w austenicie. Przesylenie stali NC6 węglem o zawartości 1,4 % C austenitzowanej w temperaturze 840°C , może wynosić maksymalnie 1,2 %. W związku z powyższym decydujący wpływ na temperaturę początku odpuszczania martenzytu w obu stalach miała szybkość grzania.

Badania dyfraktometryczne przeprowadzono dla stali NC6. Wyznaczono stałą sieci $\text{Fe}\alpha$, posługując się dyfraktogramem nr 1 /rys.4/ oraz wykonano analizę jakościową pozostałych dyfraktogramów /rys.5 do 9/.

Dolny zakres kątów 2θ ograniczony był silnym tłem.

Niecelowe było również prowadzenie badań przy kątach większych od $2\theta = 65^{\circ}$ z uwagi na małe natężenie refleksów przy zastosowanej lampie molibdenowej.

Aby obliczyć parametr sieci "a" Fe₃C na podstawie dyfraktogramu nr 1 z najmniejszym błędem, należy go obliczyć dla największych wartości kąta 2Q.

Na podstawie obliczeń podanych w tabeli nr 2 określono parametr sieci Fe₃C - a = 2,867 Å.

Tablica nr 1. Wyniki obliczeń parametru sieci Fe₃C na podstawie dyfraktogramu nr 1.

Refleks	2Q	sin ² Q	S	hkl	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{a}{\text{Å}}$
1	20,15	0,308	2	110	0,0154	2,863
2	28,60	0,0610	4	200	0,0152	2,883
3 d ₁	35,15	0,914	6	211	0,0152	2,876
4 d ₁	40,65	0,1206	8	220	0,0151	2,884
5 d ₁	45,90	0,1520	10	310	0,0152	2,876
6 d ₁	50,60	0,1826	12	222	0,0151	2,884
7 d ₁	55,00	0,2132	14	321	0,0152	2,876
8 d ₁	59,20	0,2440	16	400	0,0152	2,876
9 d ₁	63,25	0,2751	18	330	0,0153	2,867

Dyfraktometryczną analizę jakościową wykonano dla próbek ze stali NC6 :

- zahartowanej /dyfraktogram nr 2/
- odpuszczonej 250°C /dyfraktogram nr 3/
- odpuszczonej 350°C /dyfraktogram nr 4/

- odpuszczonej 450°C /dyfraktogram nr 5 /
- odpuszczonej 600°C /dyfraktogram nr 6 /

Do analizy użyto promieniowania o długości fali λ Mo

K_{α_1} - 0,71069 Å.

Krawędź absorpcji dla żelaza wynosi natomiast K_{α_1} - 1,74334 Å.

Promieniowanie charakterystyczne miało w tym przypadku mniejszą długość fali, niż wynosi krawędź absorpcji K_{α_1} preparatu. Spowodowało to powstanie promieniowania fluorescencyjnego, dającego silne tło na zapisie dyfraktometrycznym. Przyczyny poszerzenia linii leżą prawdopodobnie w niejednorodności naprężeń własnych, występujących na granicach faz badanej stali, i w rozmiarach ziaren, mniejszym od 10^{-4} mm.

Z powodu występowania wyżej wymienionych zjawisk, nie udało się ustalić przy pomocy dyfraktogramów faz węglkowych. Analizę jakościową przeprowadzono dla martenzytu, austenitu i ferrytu, oznaczając przy jakich temperaturach rozpuszczania fazy te występują.

Dyfraktogram nr 2 wykonano dla stali zahartowanej. Wiadomym jest, że gdy stal hartować z obszaru austenitu, występuje w niej faza martenzytu /sieć tetragonalna, przestrzennie centrowana/ i austenit szczątkowy /sieć fc.c/.

Jak wiadomo każde odkształcenie komórki elementarnej, które zmniejsza jej symetrię, będzie powodowało zwiększenie liczby linii dyfrakcyjnych. Stała "a" martenzytu i ferrytu praktycznie się nie różnią, natomiast parametry "a" i "c" martenzytu różnią się około 5 %.

W wyniku tego na zapisie dyfraktometrycznym hartowanej stali występują pary linii martenzytu mniej więcej przy tych samych kątach 2θ , co pojedyncza linia ferrytu.

Jednak ze względu na znacznie poszerzenie linii na dyfraktogramie nr 2 nie uwidocznił się rozdział linii martenzytu. Martenzyt mający sieć o mniejszej symetrii, niż sieć ferrytu daje więcej linii dyfrakcyjnych. Wzrost ten powodowany jest głównie wprowadzeniem odległości międzypłaszczyznowej, wynikłej z różnicy parametrów "a" i "c" dla sieci martenzytu. Efektem tego jest występowanie dla martenzytu refleksów od płaszczyzn sieciowych takich jak dla ferrytu oraz refleksów od płaszczyzn $/101/$, $/002/$, $/112/$, $/202/$.

Parametr "a" jest mniejszy od parametru "c" martenzytu.

Z tego powodu odległości międzypłaszczyznowe ferrytu :

d_{110} , d_{200} , d_{211} , d_{220} będą mniejsze od odpowiednich odległości międzypłaszczyznowych martenzytu d_{101} , d_{002} , d_{112} i d_{202} . Wynikiem tego jest występowanie dla w/w

płaszczyzn martenzytu linii dyfrakcyjnych przy mniejszych kątach 2θ w porównaniu do linii dyfrakcyjnych ferrytu.

Prawidłowość ta występuje również na dyfraktogramie nr 2.

Maksima leżą tu przy nieco mniejszych kątach 2θ w porównaniu do refleksów występujących dla ferrytu.

Oznaczenia płaszczyzn dla martenzytu dokonano w oparciu o wskaźnikowanie na dyfraktogramie nr 1. Refleksy na dyfraktogramie nr 1, w oparciu o dane literaturowe $/5/$, przyporządkowane dwóm rodzinom płaszczyzn.

Na występowanie martenzytu wskazują również wyraźnie mniejsze natężenia refleksów pochodzących od sieci ferrytu.

Brak wyraźnych refleksów pochodzących od austenitu świadczy, że fazy tej w stali hartowanej jest mniej niż 10 %. Czułość metod rentgenowskich w oznaczaniu małych ilości austenitu szczątkowego ograniczona jest głównie przez natężenie tła.

Przy normalnym, filtrowanym promieniowaniu minimalna ilość austenitu, którą można wykryć wynosi właśnie 5 do 10 %. Uskok na zapisie dyfrakcyjnym nr 2 przy kącie 2θ wynoszącym $19,80^\circ$ i rozmycie maksimum przy kącie $2\theta = 22,80^\circ$ na dyfraktogramie nr 2 i nr 3 wskazują na występowanie austenitu szczątkowego. Refleksy przyporządkowane austenitowi oznaczono strzałkami.

Na dyfraktogramie nr 4 wykonanym dla stali odpuszczonej w temperaturze 350°C występowania austenitu szczątkowego nie stwierdzono. Wyostrzenie się linii dyfrakcyjnych dyfraktogramu nr 5 jak i rozdział dubletu linii widma K świadczy o znacznym zaniku naprężeń własnych w stali odpuszczonej w temperaturze 450°C . Efekty te są jeszcze w większym stopniu zauważalne na dyfraktogramie nr 6 wykonanym ze stali odpuszczonej w temp. 600°C .

W wyniku badań koercji magnetycznej próbek obu stali /rys.11,13/ stwierdzić można większy ilościowo stopień przemiany dla stali N11E niż dla stali NC6.

Wskazują na to większe wartości koercji dla stali N11E. Wyraźny spadek koercji w zakresie temperatur od 250 do 350°C związany jest prawdopodobnie z procesem przemiany węgla w cementyt, któremu towarzyszy raptowny spadek naprężeń własnych. Badania twardości mechanicznej potwierdzają wyniki badań dylatometrycznych i dyfraktometrycznych.

Wzrost twardości stali N11E /rys.10/ w temperaturze odpuszczania 150°C spowodowany jest wydzieleniem się węglika ξ . Wydzielenie się węglika w przesyconej węglem sieci ferrytu zachodzi podczas przemiany martenzytu tetragonalnego w martenzyt regularny ze skurczem stali w zakresie temperatur 95 do 170°C /rys.2/, co widoczne jest na krzywej dylatometrycznej dla stali N11E. W temperaturze odpuszczania 250°C twardość stali N11E jest nadal wysoka /62 HRC/. W tej temperaturze odpuszczania stwierdzono w oparciu o badania dylatometryczne zanik austenitu szczątkowego. Zanik austenitu oraz związany ze wzrostem temperatury odpuszczania mniejszy stopień dyspersji węglika ξ powodują tylko nieznaczne zmniejszenie się twardości stali N11E przy wzroście temperatury odpuszczania o 100°C. Stal hartowana NC6 posiada twardość równą stali hartowanej N11E. Fakt ten wyjaśnić można tym, że mimo większego przesylenia martenzytu węglem w stali N11E występuje w niej jednocześnie większa ilość austenitu szczątkowego.

Spadek twardości dla obu stali w zakresie temperatur 300 - 600°C spowodowany jest wzrostem wielkości ziarna perlitu, a zatem spadkiem naprężeń własnych.

Badania rozkładu liniowego i powierzchniowego C i Si w stali N11E za pomocą analizy rentgenowskiej wykazały :

- rozkład węgla jest nierównomierny, nie wykazujący zasadniczej różnicy jego zawartości w drobnodispersyjnym bainicie czy perlicie osnowy i w dużych wydzieleniach cementytu /rys.14,15/,
- jednak w miarę wzrostu temperatury odpuszczania jego średni rozkład powierzchniowy wskazuje na segregację

w pewnych obszarach /rys. 16, 17 /.

- rozkład krzemu wykazuje dużą jednorodność poza obszarami dużych węglików, gdzie jego zawartość spada /rys. 18, 19, 20 /,

Potwierdza to pogląd o hamowaniu dyfuzji węgla przez krzem i odwrotnie - tworzeniu się wydzieleni cementytu w obszarach ubogich w krzem.

W N I O S K I

1. Równoczesne zastosowanie metod badawczych : dylatometrii i śledzenie zmian siły koersji magnetycznej pozwala na określenie temperatur przemian fazowych w stalach. Badania rentgenograficzne umożliwiają śledzenie rozpadu austenitu szczątkowego, aż do jego zaniku końcowego, procesu wydzielenia cementytu oraz przemian alotropowych.
2. Uzupełnieniem metod pomiarów zmian wielkości fizycznych jest mikroanaliza rentgenowska, która ukazuje nam sposób rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w osnowie i wydzielonych fazach.
3. Analiza metod badawczych, zawarta w niniejszej pracy wykazała, że optymalnym zestawem metod badania przemian fazowych w stalach wydają się być : badania dylatometryczne, zmian własności magnetycznych, rentgenowska analiza fazowa i mikroanaliza rentgenowska, oraz jego uzupełnienie transmisyjną mikroskopią i selektywna dyfrakcja elektronowa, umożliwia-

jąca identyfikację struktury wydzieleni i ich orientację krystalograficzną w stosunku do matrycy.

L I T E R A T U R A :

1. Ch. S. Barret and all, Structure of Metals, Mc. Graw-Hill Book Company, N. York 1966.
2. J. Kaczyński, S. Prowans, Podstawy teoretyczne metaloznawstwa, Wydawnictwo " Śląsk " Katowice, 1972,
3. E. Żmichorowski, Stale narzędziowe i obróbka cieplna narzędzi, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa 1976.
4. C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974,
5. B.D. Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1964,
6. F. Staub, Atlas mikrostruktur stali, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1970.

J. Ignaciuk, T. Kurlus, M. Maciejewski, J. Mazur, W. Precht
Zakład Fizyki Ciała Stałego Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

WPŁYW CIŚNIENIA ROZTWORU TRAWIĄCEGO NA PROCES CHEMICZNEGO
TRAWIENIA BLACH METALOWYCH

THE INFLUENCE OF ETCHING REAGENT PRESSURE ON THE PROCESS
OF CHEMICAL ETCHING OF SHEET METALS.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ТРАВЯЩЕГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС
ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ЛИСТОВОЙ СТАЛИ.

STRESZCZENIE

W I części pracy zbadano wpływ ciśnienia roztworu trawiącego na czas trawienia i współczynnik podtrawienia dla blach ze stali nierdzewnej OH 18N9, nowego srebra i kowaru. Stwierdzono, że zwiększenie ciśnienia roztworu trawiącego zwiększa szybkość trawienia i zmniejsza współczynnik podtrawienia. W II części pracy badano tzw. kąty profilu trawiarki przemysłowej przy trawieniu statycznym, trawieniu z przesuwem taśmy i przy trawieniu z przesuwem taśmy z jednoczesnym ruchem wahadłowym dysz. Określono rozrzut wymiarów w zależności od grubości trawionej blachy kowarowej.

SUMMARY

The influence of the etching reagent pressure on the etching time and the etching factor of a sheet stainless steel OH18N9, a sheet argentan and a sheet kovar was investigated in the first part of this work.

It was found that the etching rate increases and the etching factor decreases if the etching reagent pressure increases. The etching profile angles of an industry etcher under static etching, travel etching and travel etching with oscillation nozzles was investigated in the second part of this work. The scatter of dimensions as a function of the sheet thickness for kovar was found.

СОДЕРЖАНИЕ

В первой части работы исследовано влияние давления травящего раствора на время травления и коэффициент подтравления нержавеющей листовой стали, листового нового серебра и листового ковара. Подтверждено, что рост давления увеличивает скорость травления и уменьшает коэффициент подтравления. Во второй части работы исследованы углы профиля травления промышленной травилки при статическом травлении, при травлении с перемещением ленты конвейера и при травлении с перемещением ленты конвейера с одновременным качательным движением соплов. Был установлен разброс размеров в зависимости от толщины листового ковара.

Pełne wykorzystanie technicznych możliwości jakie stwarza technologia chemicznego trawienia kształtowego, zwłaszcza przy produkcji precyzyjnych detali dla przemysłu elektronicznego, np. azurów, przy których zawodzą konwencjonalne technologie, wymaga zbadania wpływu wszystkich czynników technologicznych na końcowy wyrób.

W niniejszej pracy zbadano wpływ ciśnienia roztworu trawiącego na czas trawienia i na wielkość tzw. współczynnika podtrawienia /etch factor/.

Jako próbek użyto blachy stalowej nierdzewnej OH18N9 grubości 0,13 mm, blachy z nowego srebra grubości 0,27 mm i kowarowej grubości 0,25 mm.

Próbki przygotowywano do trawienia według linencyjnej technologii trawienia kształtowego stosowanej w ZPE KAZEL [1], głównym składnikiem roztworu trawiącego był FeCl_3 . Temperatura roztworu trawiącego wynosiła $37,8^\circ\text{C}$.

Prędkość transportera trawiarki dobrano tak, by czas jednego przejścia próbek przez trawiarkę wynosił jedną minutę. Po każdym przejściu przez trawiarkę próbki były płukane w wodzie i odwracane. Łączny czas trawienia stanowił sumę czasów kolejnych przejść próbek przez trawiarkę.

Dla wytrawionych próbek określano współczynnik podtrawienia EF /etch factor/ definiowany jako stosunek głębokości trawienia do podtrawienia bocznego /rys.1/.

Pomiary głębokości trawienia i podtrawienia bocznego przeprowadzono na mikroskopie warsztatowym MVD. Uzyskane zależności między ciśnieniem roztworu trawiącego a czasem trawienia i współczynnikiem podtrawienia przedstawione zostały na rys. 2 i 3.

Przeprowadzone badania wykazały, że wzrost ciśnienia roztworu trawiącego powoduje zwiększenie szybkości trawienia i spadek współczynnika podtrawienia. Wzrost podtrawienia bocznego pociąga za sobą konieczność uwzględnienia w procesie projektowania fotomasek odpowiedniego naddatku na podtrawienie. Wymaga to dalszych badań związków istniejących między wymiarami wzoru maskującego i wymiarami wytrawionych elementów. Czynnikiem ograniczającym wielkości stosowanych ciśnień jest ograniczona przyczepność emulsji do

blachy i wytrzymałość mechaniczna emulsji.

Bardzo istotną wielkością mającą zdecydowany wpływ na dokładności wymiarowe wyrobów są kąty profilu trawienia. Badania wielkości tych kątów w zależności od kąta padania strumienia roztworu trawiącego przeprowadzono na trawiarce firmy Dainippon Screen. Konstrukcja dysz trawiarki umożliwia natrysk roztworu trawiącego o kształcie pierścieniowym. Celem ustalenia zależności między kątem natrysku a kształtem profilu trawionych blach przeprowadzono następujące próby :

- trawienie statyczne,
- trawienie z przesuwem taśmy,
- trawienie z przesuwem taśmy i wahadłowym ruchem dysz.

We wszystkich wypadkach stosowano parametry trawienia zgodne z /1/ przy natrysku górnym jednostronnym. Czas trawienia wynosił 19 minut. Geometrię natrysku przedstawia rys. 4, oznaczania badanych kątów wg rys.5.

W wyniku przeprowadzenia szeregu prób uzyskano następujące zależności :

- zależność kąta zewnętrznego profilu α_z i kąta wewnętrznego profilu α_w od kąta natrysku φ dla trawienia stacjonarnego /rys.6/.
- zależność kąta zewnętrznego profilu α_z i kąta wewnętrznego profilu α_w od kąta natrysku φ dla trawienia z przesuwem taśmy przy stałym położeniu dysz /rys.7/.

Celem zapewnienia równomiernego trawienia zastosowano oscylacyjny /wahadłowy/ ruch dysz wg rys. 8.

Na trawionej próbce z kowaru o grubości 0,25 mm uzyskano rozrzut kątów α_w i α_z w zakresie od $13^{\circ}25'$ do $18^{\circ}16'$

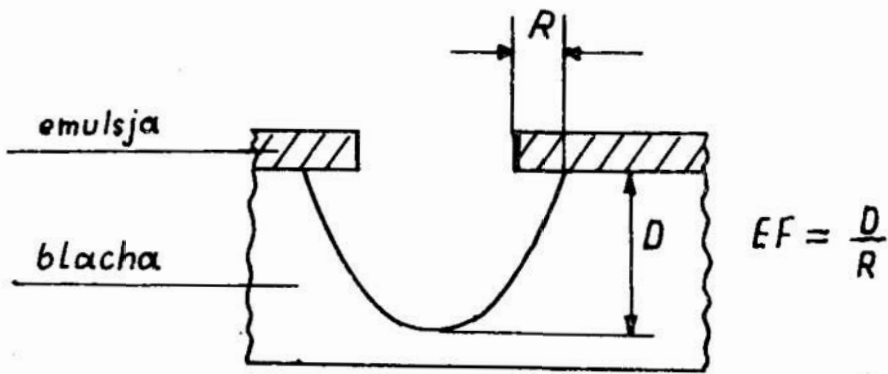
w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przesuwu blachy i od $11^{\circ}50'$ do $16^{\circ}08'$ w płaszczyźnie równoległej.

W praktyce projektowania procesów technologicznych trawienia kształtowego należy uwzględnić fakt, że oprócz stabilności parametrów technologicznych, na dokładność trawienia istotny wpływ ma grubość trawionych materiałów. Przy stałych parametrach trawienia zależność rozrzutu wymiarów od grubości trawionych blach w przypadku kowaru przedstawia rys.9. Przy trawieniu dwustronnym rozrzuty wymiarów są o połowę mniejsze.

Powyższe wyniki wskazują na fakt, że rozwiązania konstrukcyjne trawiarki, takie jak rozmieszczenie dysz, odległość dysz od trawionego materiału, kształt strumienia roztworu trawiącego, ruch dysz natryskowych mają istotny wpływ na uzyskiwane w procesie trawienia kształtowego dokładności.

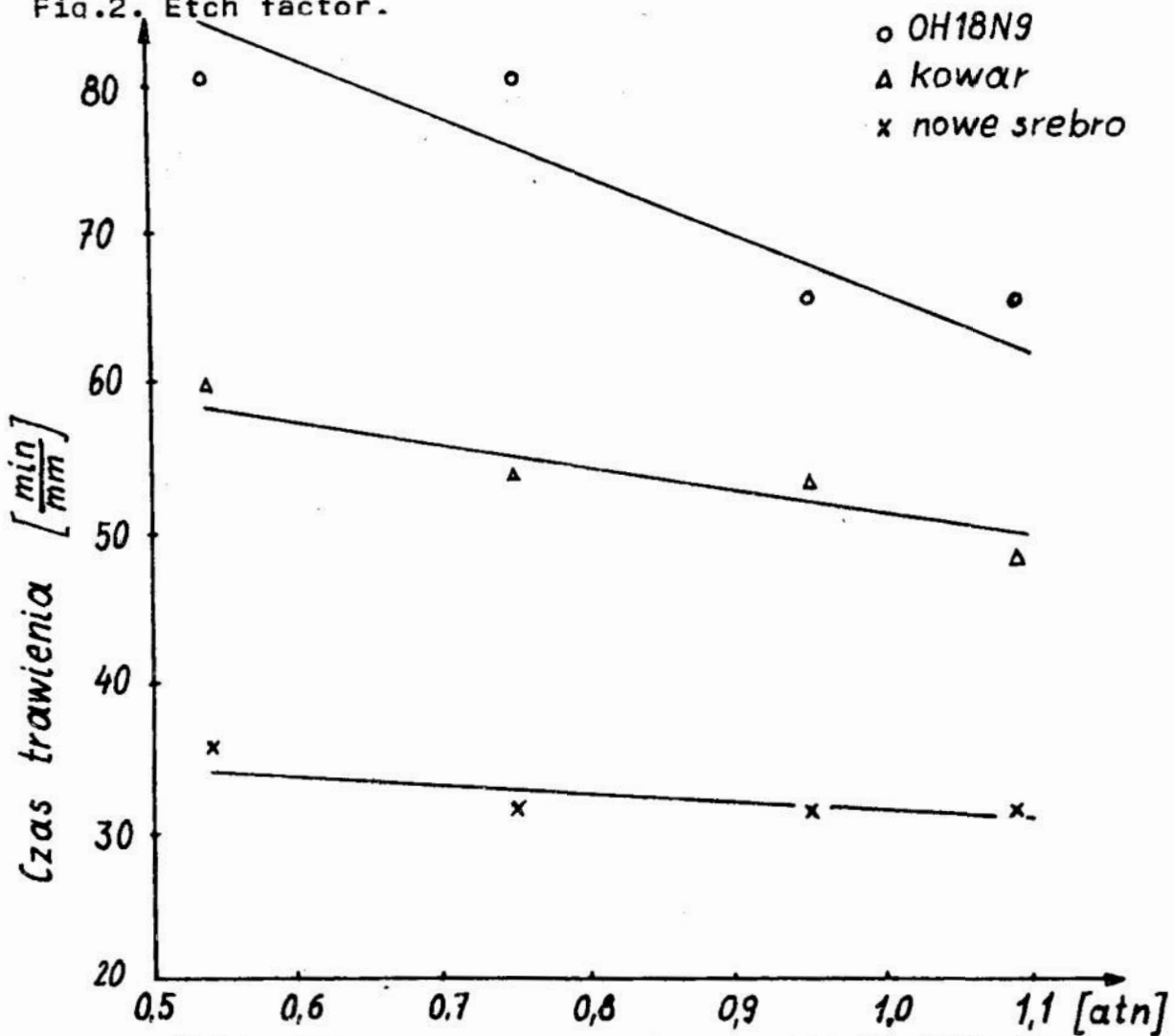
LITERATURA

/1/ Technologia trawienia kształtowego. ZPE KAZEL Koszalin.



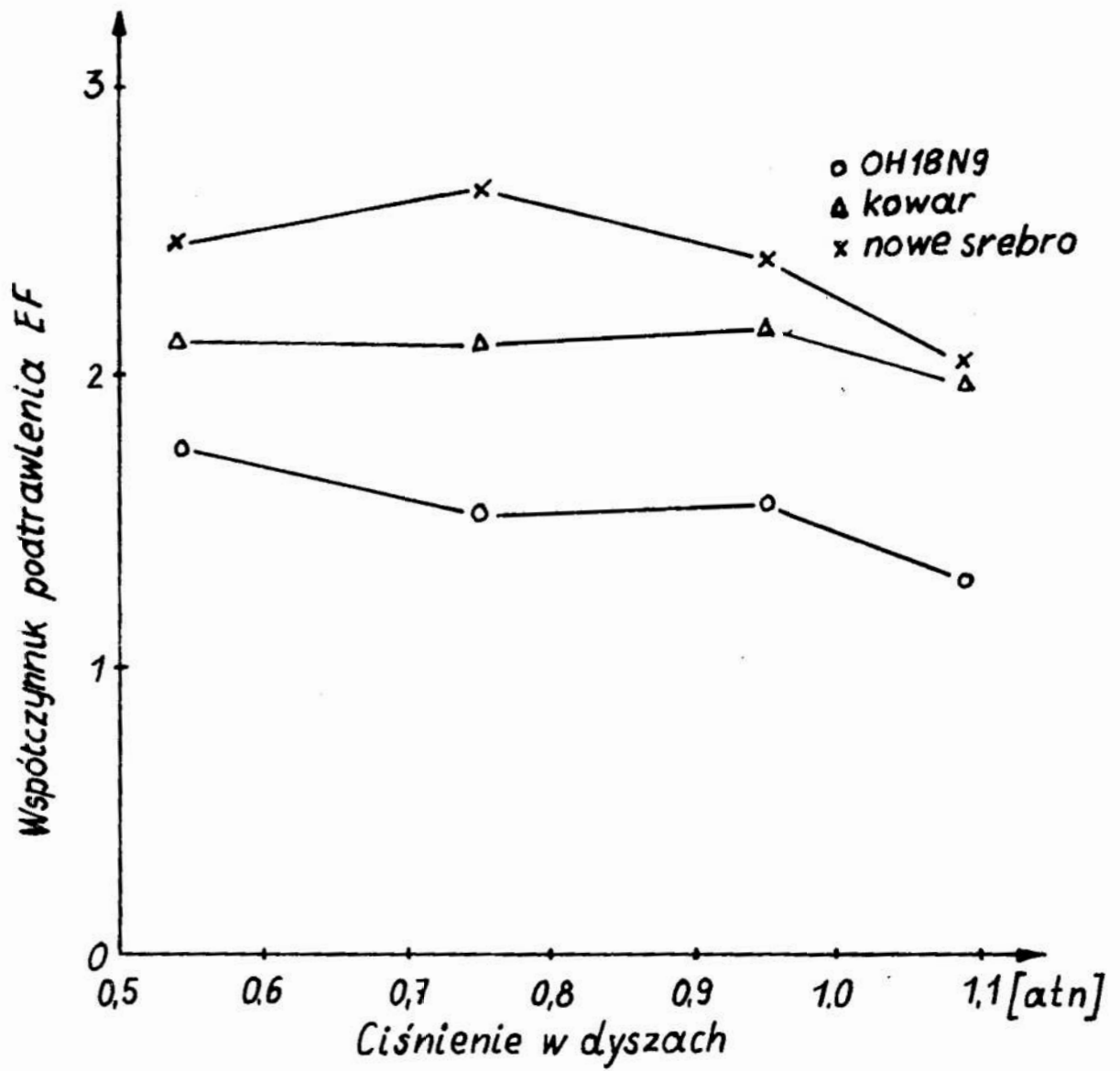
Rys.1. Współczynnik podtrawienia /etch factor /

Fig.2. Etch factor.



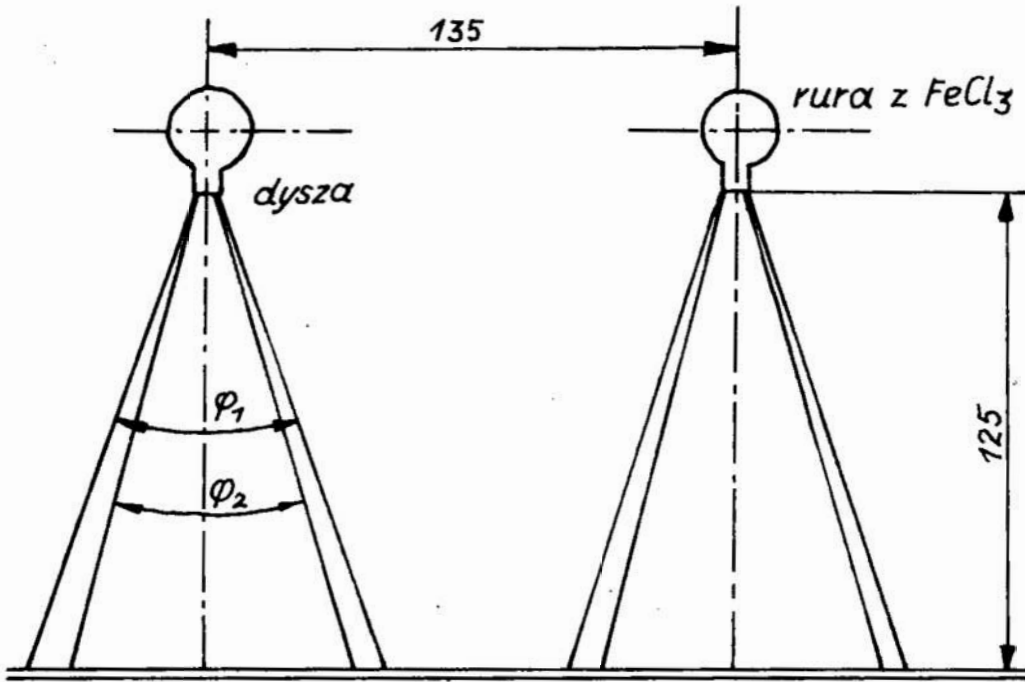
Rys.2. Wpływ ciśnienia roztworu trawiącego na czas trawienia /z uwagi na różną grubość trawionych blach czas trawienia odniesiono do jednakowej grubości/.

Fig.2. The dependence of etching reagent pressure on etching time /etching time is related to a standart sheet thickness/.

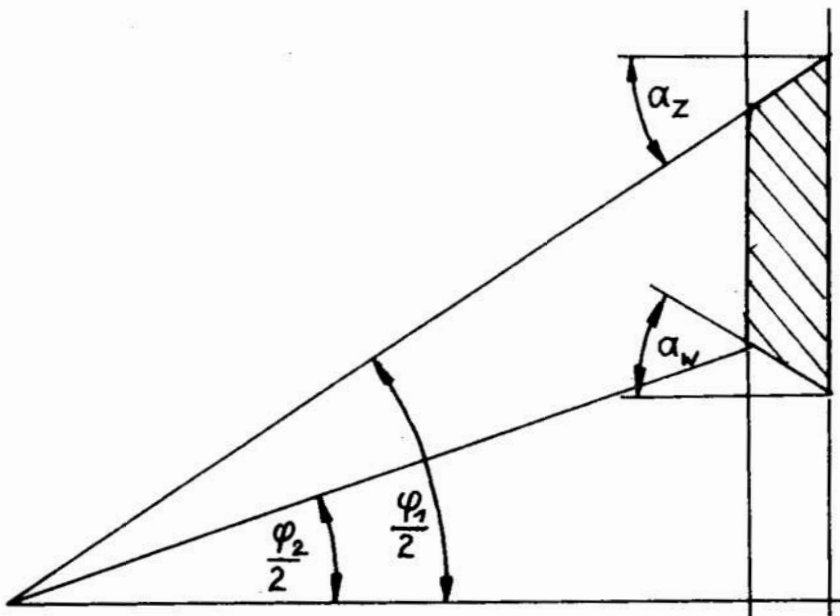


Rys.3. Wpływ ciśnienia czynnika trawiącego na współczynnik podtrawienia.

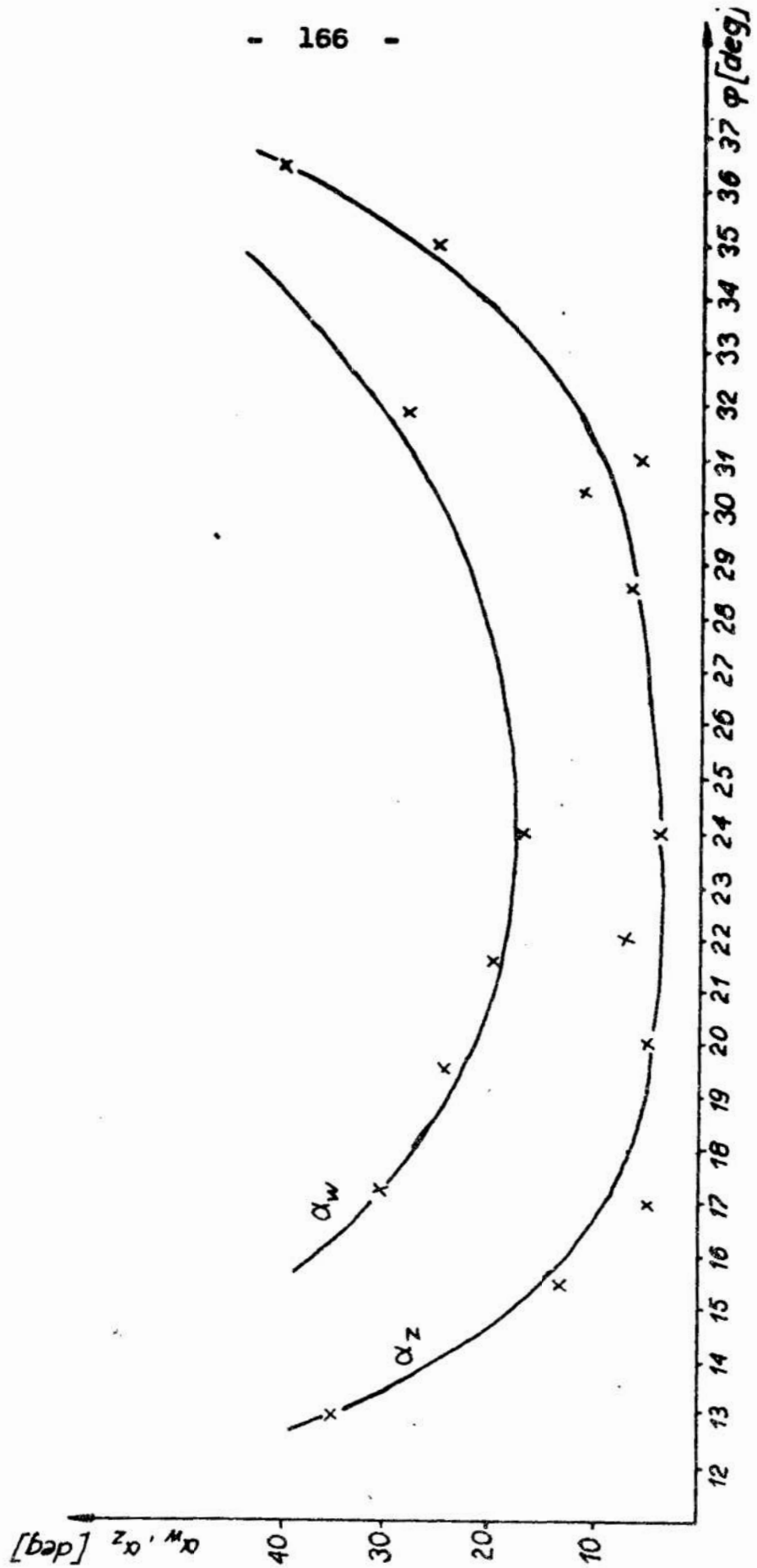
Fig.3. The influence of etching reagent pressure on etch factor.



Rys.4. Geometria natrysku czynnika trawiącego.
Fig.4. The etching reagent spray geometry.

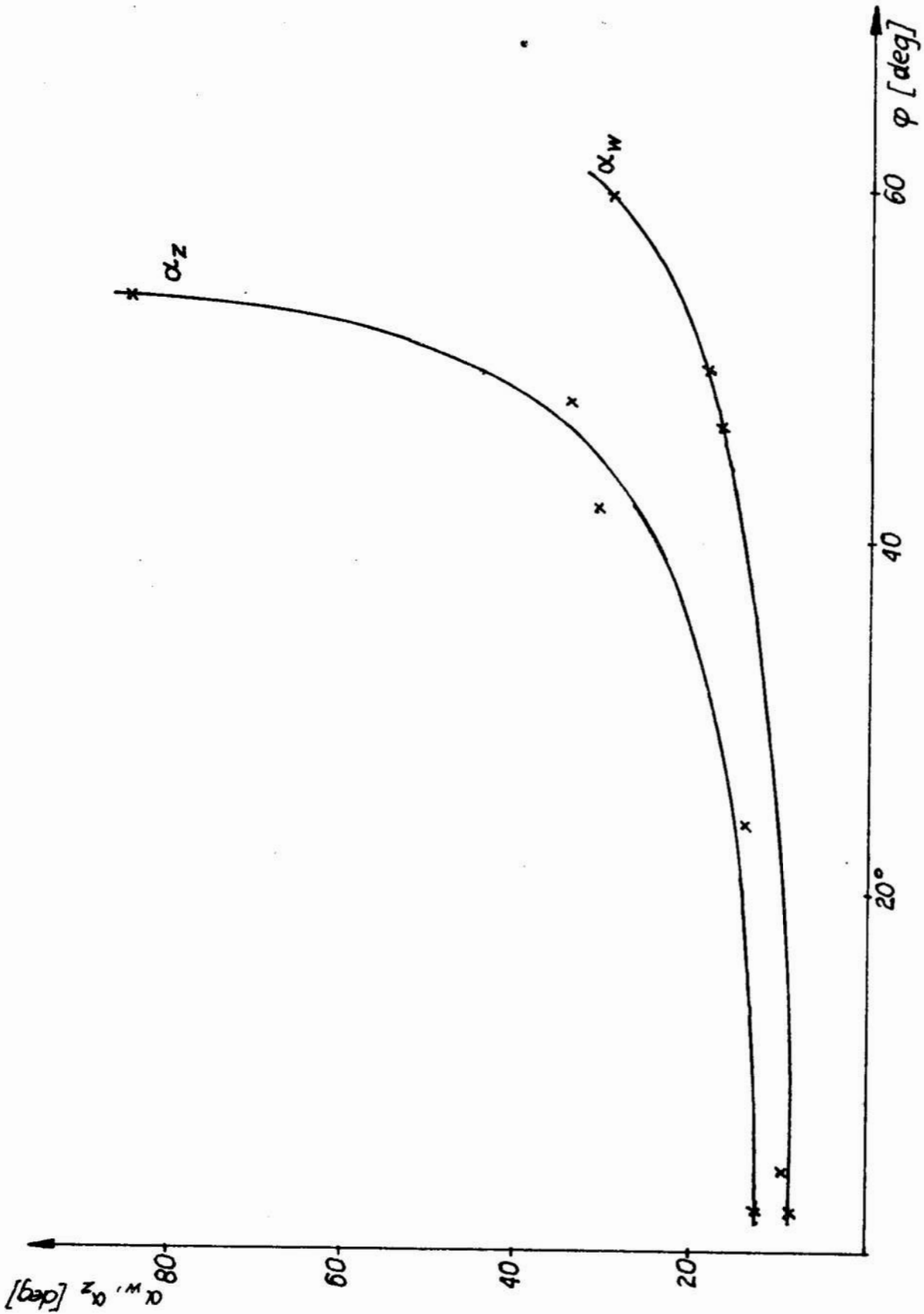


Rys.5. Geometria profilu trawienia.
Fig.5. The etching profile geometry.



Rys.6. Zależność kątów profilu trawienia od kąta natrysku czynnika trawiącego /trawienie stacjonarne/.

Fig.6. The dependence of the etching profile angles on the etching reagent spray angles /static etching/.



Rys.7. Zależność kątów profilu trawienia od kąta natrysku czynnika trawiącego /trawienie z przesuwem taśmy przy stałym położeniu dysz/.

Fig.7. The dependence of the etching profile angles on the etching reagent spray angles /travel etching/.

P. Poterewicz, M. Malicki, E. Poterewicz
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie
Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Fizyki
Ciała Stałego

EGZOEKLEKTRONNA EMISJA PODCZAS PRZEMIAN FAZOWYCH
METALI I STOPÓW

THE EXOELECTRON EMISSION DURING PHASE TRANSITIONS
OF METALS AND ALLOYS

ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki dotychczasowych badań zjawiska egzoeemisji elektronów towarzyszącej przemianom fazowym metali i stopów. Przedyskutowano dotychczasowe poglądy na mechanizm tego zjawiska oraz omówiono możliwości jego praktycznego stosowania.

SUMMARY

A comprehensive review of the experimental investigations of the exoelectron emission during phase transitions of metals and alloys is given. Some possibilities of interpretation and applications of this phenomenon are also discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

В работе представлены результаты выполненных до сих пор исследований, явления экзoeлектронной эмиссии, которая сопровождает фазовые превращения металлов и сплавов.

Продискутированы существующие взгляды на механизм этого явления и описаны возможности его практического применения.

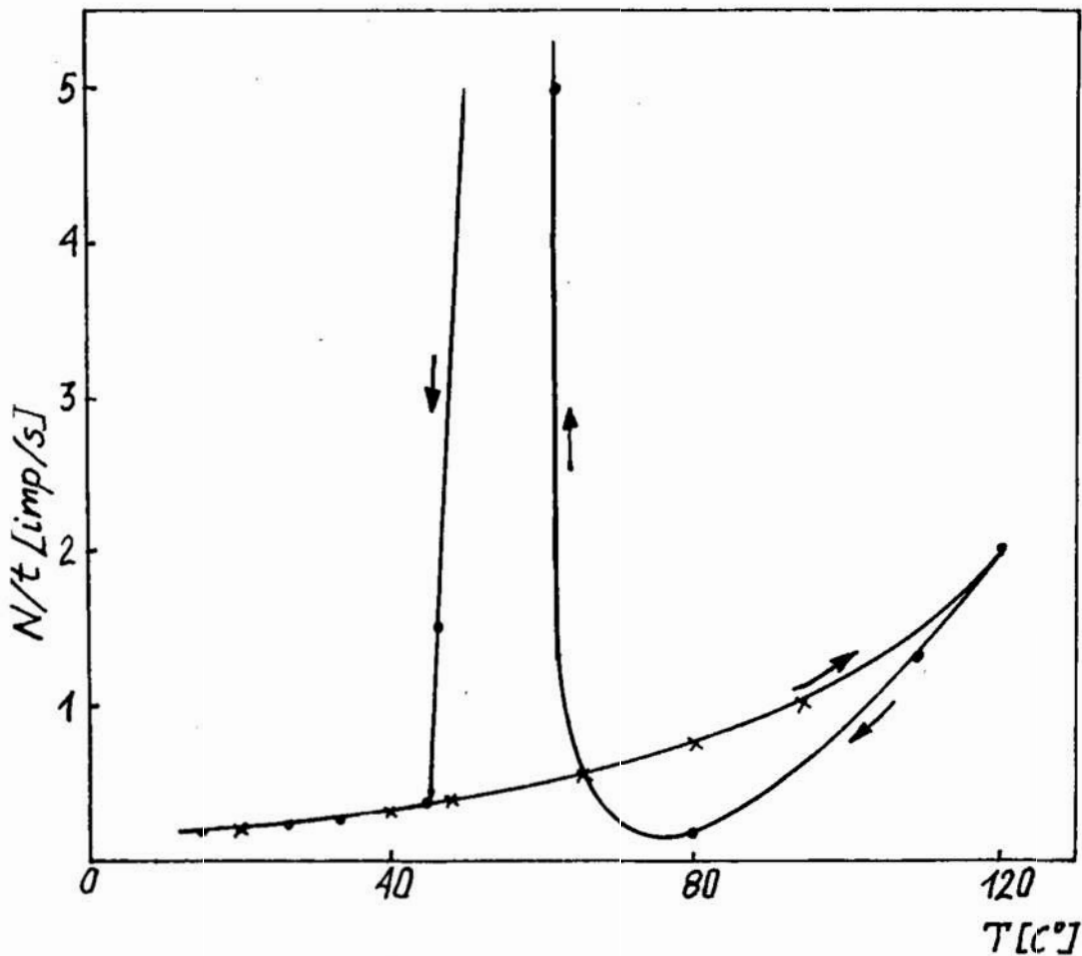
Do zjawisk egzoemisji elektronów /EEE/, zaliczamy te zjawiska elektronoemisyjne, dla wywołania których należy zrealizować co najmniej dwa procesy. Pierwszy proces, wzbudzenie, polega na generowaniu takich defektów struktury w powierzchniowej warstwie emitera, które mogą czasowo wiązać elektrony oraz na zapełnianiu tych pułapek elektronami. Drugi proces, stymulowanie, można określić jego bezpośrednie przyczyny energetyczne, uwalniające elektrony z pułapek i prowadzące do ich emisji z ciała stałego [1]. Pod pojęciem egzoemisji elektronów rozumiemy więc stymulowaną, niestacjonarną emisję nośników ujemnego ładunku elektrycznego z uprzednio wzbudzonej, powierzchniowej warstwy niemetalu, o strukturze krystalicznej lub zbliżonej do takiej struktury lub z uprzednio wzbudzonej warstwy powierzchniowej na metalu [2].

Do detekcji tej niestacjonarnej emisji ze względu na małe gęstości prądu rzędu $10^{-19} \text{A cm}^{-2}$, co w przeliczeniu stanowi emisję kilku elektronów z 1 cm^2 powierzchni w ciągu 1 minuty stosuje się metody detekcji pojedynczych elektronów w której liczniki ostrzowe, liczniki G-M lub powielacze elektronowe są podstawowymi narzędziami detekcji.

Do rejestracji impulsów z detektorów stosuje się typowe elektronowe układy rejestrujące fizyki jądrowej.

1. Egzoemisja elektronów podczas topnienia i krzepnięcia

Pierwsze doniesienia o wysyłaniu przez obrabione mechanicznie powierzchnie metalu promieniowania, można spotkać w pracy Russella z 1897 roku [3], który powtarzając pomiary Becquerela, badał wpływ substancji radioaktywnych na zaczernienie klisz fotograficznych. Zauważył on przy tym, że niektóre metale, pozbawione domieszek radioaktywnych zaczerniają klisze, jeżeli tuż przed zetknięciem z jej powierzchnią zostały podrapane papierem ściernym lub szczotką metalową. Po wielu latach, efekt związany z obróbką powierzchniową metali wypłynął ponownie w pracach Kramera [4,5], który obserwował zależność egzoemisji elektronów do temperatury. Intensywność emisji rejestrowana dla stopu Wooda wzrastała monotonicznie wraz z ogrzewaniem próbki, natomiast podczas chłodzenia na krzywej temperaturowej zależności natężenia emisji $N/t = f/T$ wystąpiło maksimum odpowiadające punktowi krzepnięcia stopu /rys.1/.



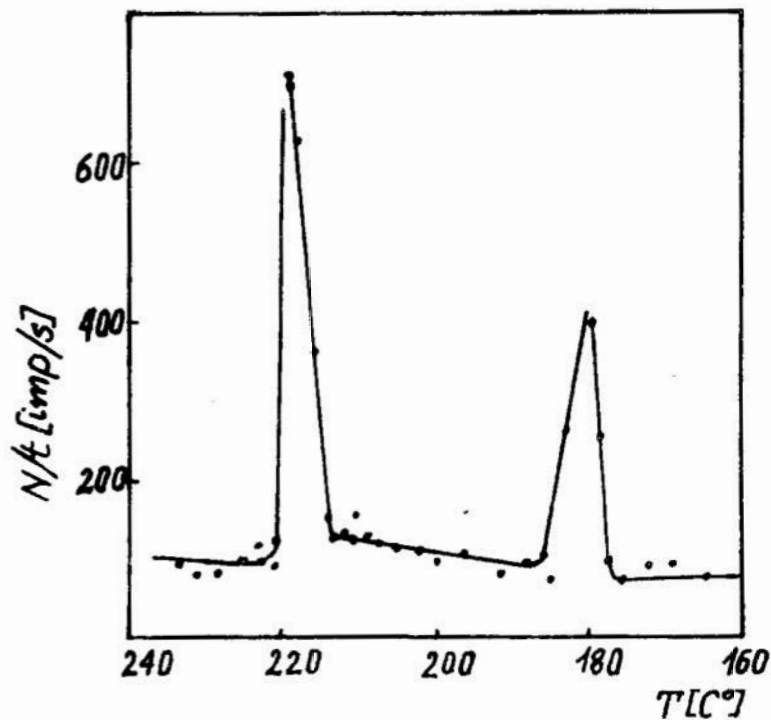
Rys.1. Zależność egzoemisji elektronów ze stopu Wooda od temp.[4,5]

Fig.1. The temperature dependence of EEE from Wood alloy [4,5]

Według Kramera efekty obserwowanej emisji były powodowane przez egzotermiczne przemiany fazowe zachodzące na powierzchni próbki. Jakkolwiek w późniejszych pracach Kramera i innych autorów [6,12] również stwierdzono, że przemianom fazowym towarzyszy egzoemisja, to jednak wykazano, że efekty cieplne przemian fazowych są zbyt małe by mogły spowodować emisję.

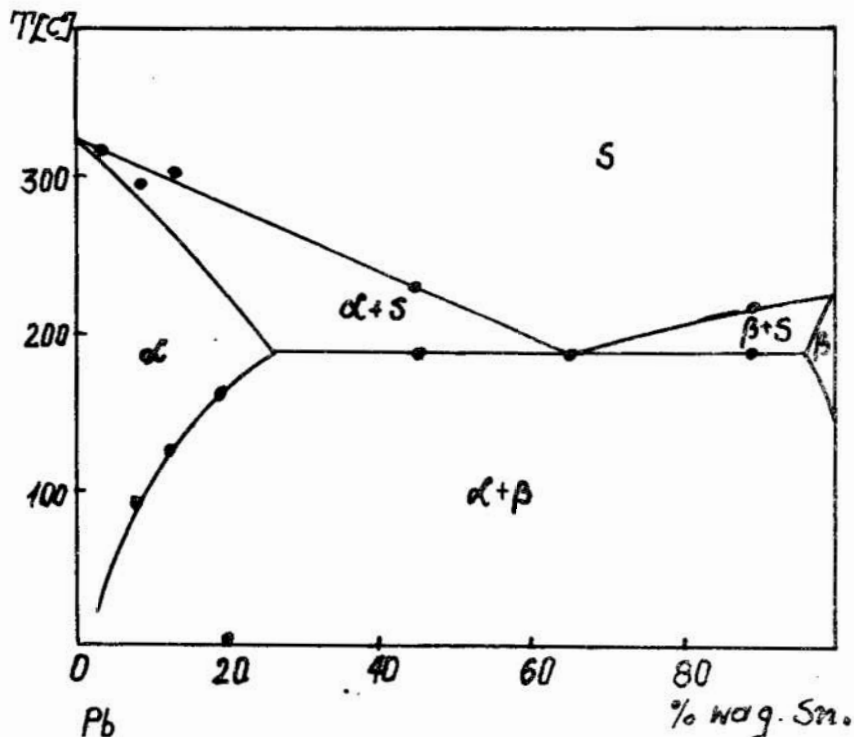
Futschik, Lintner i Schmid [13,14] badali egzoemisję podczas przemian fazowych ołowiu, cyny i stopów Pb-Sn.

Na krzywych $N/t = f/T$ / dla Pb, Sn i stopu eutektycznego /62 % wag. Pb / stwierdzono występowanie jednego maksimum w punkcie odpowiadającym temperaturze krzepnięcia danego materiału. Na krzywych $N/t = f/T$ / z pozostałych stopów stwierdzono występowanie dwóch maksimów, które odpowiadały przecięciu linii solidus i poziomu eutektycznego bądź przecięciu linii solidus i granicy rozpuszczalności cyny w ołowiu /rys.2/. Diagram fazowy układu Pb-Sn, wyznaczony na podstawie tych pomiarów wykazuje zgodność z diagramem fazowym podanym przez Hansena i Anderko /rys.3/.



Rys.2. Egzoemisja elektronów podczas krzepnięcia Pb-Sn / 10 % wag. Sn /. [14]

Fig.2. The EEE during Pb-Sn / 10 % Sn / solidification [14].



Rys.3. Diagram fazowy układu Pb-Sn. Linie ciągłe według Hansena i Anderko. Punkty oznaczają położenie maksimum na krzywych $N/t = f/T$, zdjętych podczas chłodzenia poszczególnych stopów [14].

Fig.3. Phase diagram Pb-Sn. Line continued after Hansen and Anderko. The points marked max. in curves $N/t = f/T$ measured during cooled of individual alloys [14].

W omawianych dotychczas pracach, badane próbki znajdowały się w atmosferze powietrza lub gazu licznikowego. Analogiczne badania w próżni podjęli Bathow i Gobrecht [6,7]

Mimo wysokiej czułości układu pomiarowego nie stwierdzono występowania emisji podczas przemian fazowych /topnienie i krzepnięcie /próbek Pb, Sn, Ga i stopu Wooda.

Również Lohff [15] przeprowadzając identyczne pomiary dla Pb, Sn, Bi i stopu Wooda maksimum natężenia podczas prze-

mian fazowych nie zaobserwował.

Sujak i współpracownicy [16] badali egzoemisję podczas topnienia i krzepnięcia stopów Cd - Bi oraz czystego bizmutu i kadmu w atmosferze powietrza, oświetlając powierzchnię próbek podczas pomiarów promieniowaniem UV.

Stwierdzono występowanie maksimum natężenia egzoemisji, zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia próbek, a także poza punktami przemian fazowych podczas skokowych zmian temperatury próbki.

Wykazano, że warunkiem koniecznym do obserwowania emisji podczas przemian fazowych jest oświetlenie powierzchni próbek promieniowaniem UV. Obserwowane efekty emisyjne interpretowano jako emisję z warstwy tlenków pokrywających metal, deformowanych wskutek zmian współczynnika rozszerzalności termicznej materiału podłoża w punkcie przemiany fazowej, analogicznie jak w przypadku emisji egzoelektronów z deformowanego glinu pokrytego warstwą tlenku [17].

Do podobnych wniosków doszli Kahlert i Kralik [18].

Wykazali oni ponadto, że istnieje pewna optymalna grubość warstwy tlenku na próbce, przy której natężenie emisji w punkcie przemiany osiąga największą wartość.

Zależność egzoemisji towarzyszącej przemianom fazowym od obecności tlenków na powierzchni próbki lub też od samego procesu utleniania, została sprawdzona doświadczalnie przez Sujaka i współpracowników [19].

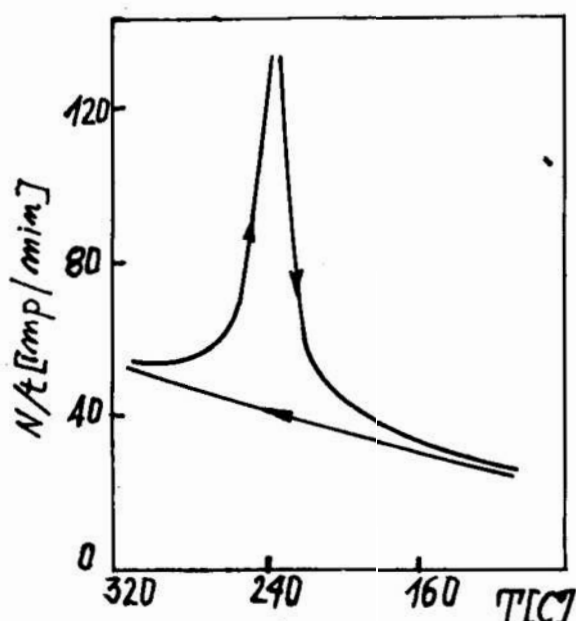
Przeprowadzając pomiary egzoemisji podczas topnienia galu /temp. topnienia 302 K /, który zaczyna się utleniać dopiero w temp. 470 K, nie otrzymano zgodnie z przewidywaniami emisji w punkcie topnienia czy krzepnięcia.

2. Egzoemisja elektronów podczas przemian polimorficznych

Houdermont i Rüdiger [20] jako pierwsi zapoczątkowali badania egzoemisji elektronów podczas przemian polimorficznych.

Zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia próbek z żelaza na krzywych $N/t = f/T$ stwierdzono występowanie maksimum w okolicy punktu przemiany $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Metodą egzoemisji wykrywano również histerzę punktu przemiany i określono jej zależność od grubości próbki.

Steiner [21] badając temperaturową zależność natężenia egzoemisji w talu doniósł o występowaniu maksimum na krzywej $N/t = f/T$ / podczas chłodzenia próbki, które wystąpiło w okolicy punktu przemiany talu β /struktura A_1 / w tal α /struktura A_3 /. Podczas ogrzewania maksimum nie wystąpiło, co autor wiązał z hipotezą Kramera zgodnie z którą emisja miała towarzyszyć tylko przemianom egzotermicznym /rys.4/.



Rys.4. Zależność natężenia egzoemisji elektronów w talu od temperatury [21].

Fig.4. The dependence of intensity EEE at the temperature from thallium [21].

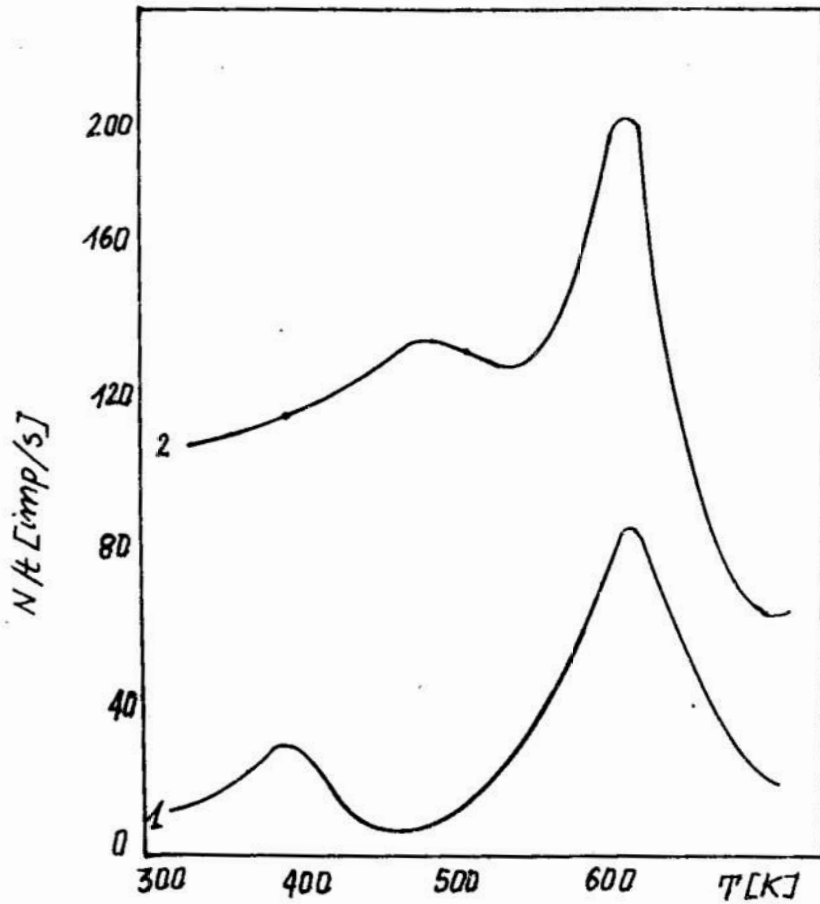
Biernacki, Górecki i Sujak [22] stwierdzili występowanie maksimum na krzywej $N/t = f/T$ w punkcie przemiany $\alpha \rightleftharpoons \beta$ kobaltu zarówno podczas ogrzewania jak i chłodzenia próbki, co z kolei przeczyło hipotezie wiążącej egzoemisję z przemianami egzotermicznymi. Ci sami autorzy [23] obserwowali na krzywej temperaturowej zależności natężenia fotostymulowanej egzoemisji elektronów podczas przemian $\alpha \rightleftharpoons \beta$ i $\beta \rightleftharpoons \gamma$ pirotynu $Fe_{1-x}S$. Położenie punktu przemiany $\alpha \rightleftharpoons \beta$ i związanego z nim maksimum zależy od koncentracji siarki w próbce. Pozwoliło to wykryć niejednorodności składu badanego minerału na podstawie krzywych $N/t = f/T$.

Bogaczew i inni [24] donieśli o występowaniu maksimum natężenia egzoemisji podczas przemian $\alpha \rightleftharpoons \beta$ austenitycznych stopów Fe-Mn. Wykazano możliwość zastosowania obserwowanego zjawiska, w badaniach wpływu obróbki cieplnej na kinetykę przemian austenitycznych.

3. Egzoemisja elektronów podczas przemian fazowych II rodzaju

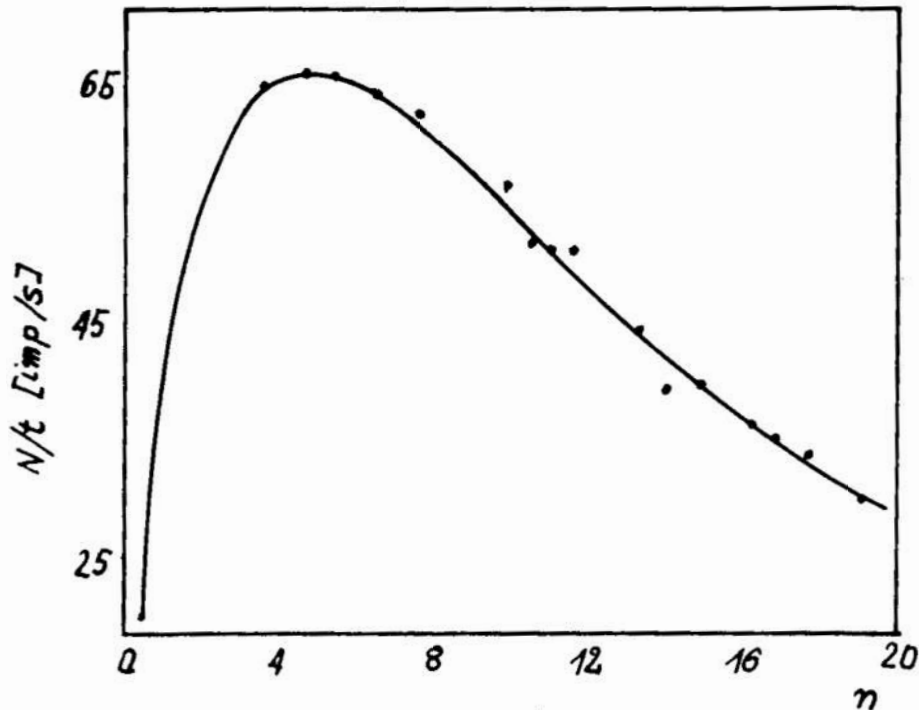
Próbie pomiaru egzoemisji podczas przemian fazowych II rodzaju podjęli Houdermont i Rüdiger [20]. Badali oni temperaturową zależność natężenia egzoemisji podczas przemiany magnetycznej stopów Fe-Ni, nie stwierdzając jednak występowania żadnej wzmożonej emisji w okolicy punktu Curie. Również niepowodzeniem zakończyła się próba obserwacji egzoemisji podczas przemiany niklu w magnetycznym punkcie przemiany [25].

Dopiero w roku 1967 Sujak, Biernacki i Górecki [26] donieśli o występowaniu egzoemisji elektronów podczas przemian fazowych niklu i pokrywającego go tlenku niklawego NiO /rys.5/.



Rys.5. Zależność temperaturowa natężenia fotostymulowanej egzoemisji elektronów z niklu [26]
1 - próbka pierwotna, 2 - próbka badana po raz drugi. Maksimum niskotemperaturowe odp. przemianie fazowej w NiO, wysokotemperaturowe zaś w Ni.

Fig.5. The temperature dependence of photostimulated EE from nickel [26].
1 - primary sample, 2 - sample repeatedly investigated. Low - temperature max. corresponding with phase transitions on NiO, high - temperature on Ni.



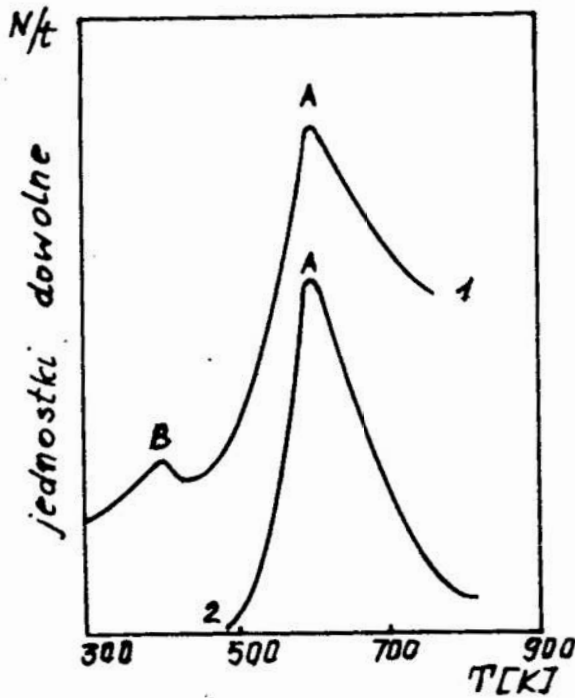
Rys.6. Zależność wysokości maksimum EEE odp. pkt. Néela warstwy NiO od liczby cykli obróbki termicznej [26].

Fig.6. The dependence of hight max. EEE corresponding to Néel point of NiO layer from heat treatment number cycle [26].

Wykazano, że warunkiem koniecznym do wystąpienia maksimum w punktach przemian fazowych, jest oświetlenie próbek promieniowaniem UV. Stwierdzono, że wysokość maksimum zależy od grubości warstwy tlenku pokrywającego metal.

Również od grubości tlenku zależy położenie maksimum odpowiadające przemianie NiO w punkcie Néela /rys.6/.

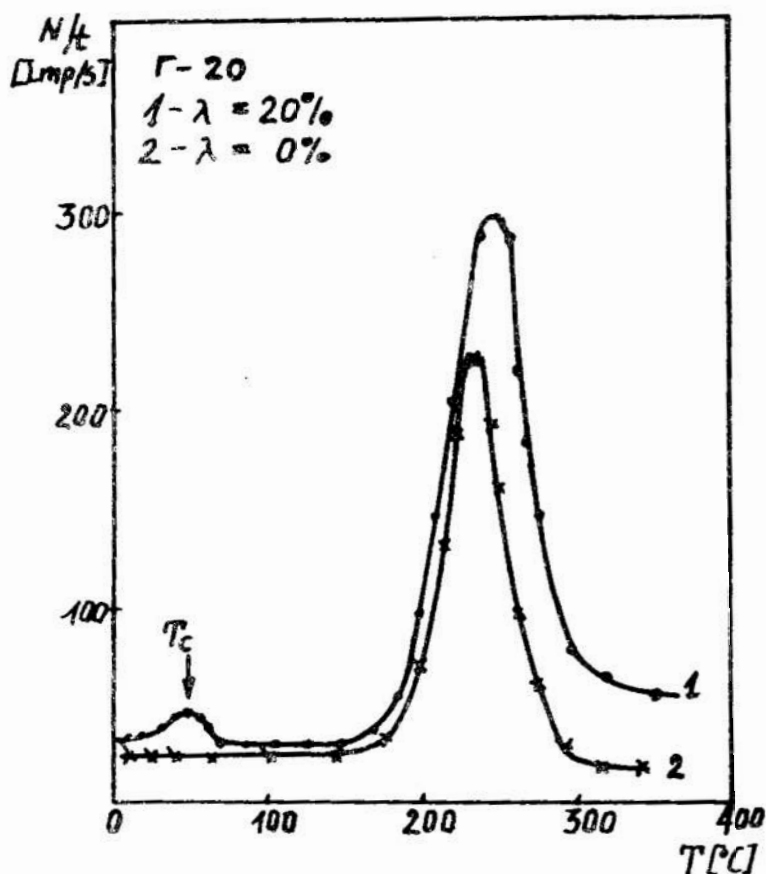
Występowanie maksimum podczas magnetycznej przemiany fazowej niklu zostało potwierdzone w pracach [27, 28]. Zaobserwowano, że występowanie maksimum na krzywej $N/t=f(T)$ dla niklu zachodzi także bez oświetlenia próbki promieniowaniem UV /rys.7/, co znalazło potwierdzenie w pracy [29].



Rys. 7. Zależność temperaturowa natężenia egzoemisji elektronów z niklu. 1 - fotostymulowana, 2 - mierzona w ciemności; A - maksimum odp. pkt Curie niklu, B - maksimum odp. pkt. Néela NiO [27].

Fig. 7. The temperature dependence of EEE from nickel. 1 - photostimulated, 2 - investigate in dark; A - max. corresponding with Curie point of nickel; B - max. corresponding with Néel point of NiO [27].

Występowanie maksimum natężenia egzoemisji elektronów podczas magnetycznych przemian fazowych, badali również Gaprindaszwili i Jogołajew [30]. Otrzymali oni **maksima** na krzywej $N/t = f/T$ w punkcie Curie deformowanych stali austenitycznych. W przypadku niedeformowanego austenitu nie występuje maksimum, ponieważ w badanym przedziale temperatur nie jest on ferromagnetyczny i nie przechodzi odpowiedniej przemiany /rys. 8/.



Rys.8. Porównanie temperaturowych zależności natężenia EEE z deformowanej i недеформованей stali austenitycznej. T_c - punkt Curie zdeformowanego austenitu [30].

Fig.8. The comparison of temperature dependence intensity of EEE from deform and undeform austenit steel. T_c - Curie point of deformed austenit [30].

4. Próby interpretacji zjawiska egzoemisji elektronów

Pierwszą próbą wyjaśnienia egzoemisji obserwowanej podczas przemian fazowych, była teoria Kramera [4,5] zgodnie z którą egzoemisja miała zachodzić kosztem energii wydzielanej w próbce podczas egzotermicznych przemian fazowych.

Późniejsze prace [6,12] wykazały, że efekty cieplne są zbyt małe by mogły wywołać egzoemisję.

Kortow i Minc [31] przyjmują, że centrami emisji są punkty wyjścia defektów na powierzchnię metalu.

Wiadomo, że pojawienie się defektów powoduje lokalne obniżenie pracy wyjścia elektronu a więc może wystąpić czynnik ułatwiający emisję.

Sujak i współpracownicy [16] oraz Kahlert i Kralik [18] sugerują, że emisja towarzysząca przemianom fazowym jest spowodowana deformacją i pękaniem tlenków pokrywających metal na skutek zmian współczynnika rozszerzalności termicznej podłoża metalicznego. Kahlert i Kralik [18] przyjmują, że centrami emisji są pułapki elektronowe powstające w wyniku dyfuzji wakansów z podłoża metalicznego przez warstwę tlenków pokrywających próbkę. Uwalnianie elektronów z pułapek i ich emisja na zewnątrz następuje w wyniku naprężeń powstających w podłożu metalicznym wskutek zmiany objętości właściwej podczas przemiany fazowej.

Możliwości praktycznego zastosowania egzoemisji elektronów.

Jak wynika z powyższego przeglądu, wszystkim przemianom fazowym w metalach i stopach towarzyszy egzoemisja elektronów.

Cozwała to na zastosowanie tego zjawiska do zdejmowania kompletnych diagramów fazowych układów wieloskładnikowych. Zaletą metody jest duża czułość, szybkość oraz łatwość przeprowadzania pomiarów. Biorąc pod uwagę, że egzoemisja jest zjawiskiem powierzchniowym / bierze w niej udział jedynie powierzchniowa warstwa próbki o grubości rzędu 10 nm/ a powierzchnia próbki może być rzędu 1 cm², można badać próbki o znikomo małych nasadach rzędu 10⁻⁶g.

Wadą tej metody jest natomiast nierozróżnialność efektów emisyjnych towarzyszących różnym przemianom fazowym.

Z innych zastosowań zjawiska egzoemisji elektronów można wymienić jej przydatność do badania wpływu obróbki termicznej na kinetykę przemian austenitycznych [24], do badań kinetyki rozpadu przesyconych roztworów stałych, procesów starzenia [32, 33], do wyznaczenia przebiegu granicy rozpuszczalności metalu w metalu [34], do wyznaczania składu niejednorodności badanego materiału [23] identyfikacji składu fazowego wtrąceń niemetalicznych w metalach [28], badania procesu tarcia [35] a także składu fazowego zgorzeli tlenkowej w stali niskowęglowej [36].

Wydaje się, że metoda egzoemisji elektronów znajdzie praktyczne zastosowanie w wielu dziedzinach technologicznych.

L I T E R A T U R A

- [1] B. Sujak, T. Górecki, Wiad.Chem. 27, 312 /1973/
- [2] B. Sujak, Acta Univ. Wratisl. XX 11/1974/
- [3] W.J.Russel, Proc.Roy.Soc. /London/, 61,424 /1897/
- [4] J.Kramer, Z.Phys. 125, 733 /1949/
- [5] J.Kramer, Der metallische Zustand, Vandenhoeck-Ruprecht. Göttingen, 1950
- [6] G. Bathow, H.Gobrecht, Z. Phys. 146,1 /1956/
- [7] G. Bathow, Acta Phys. Austr. 10, 399 /1957/
- [8] K. Lintner, Acta Phys. Austr. 10, Nr 4 /1957/
- [9] B. Sujak, L. Biernacki, T. Górecki, Acta Phys, Polon 35 475, /1969/
- [10] B. Sujak, W.A.Sysło, W. Ryba. Acta Phys. Polon. 38, 921/1970
- [11] P.R.Sahm, J. Appl, Phys. 36 2596 /1965/
- [12] O. Haxel F. Houtermans, K. Seeger, Z. Phys. 130,109/1951/
- [13] Lintner, F. Schmid, Anz osterr. A. W., 164,207 /1954/
- [14] F. Futschik, K. Lintner, E. Schmid, Z.Phys.145 48/1955/
- [15] J. Lohff, Z. Metallkunde, 47 644/1956/
- [16] B. Sujak, T. Górecki, M. Małkiewicz, I. Stępniewski Acta Phys. Polon. 30, 51 /1966/.
- [17] B. Sujak, A. Gieroszyński, E. Pega, Acta Phys. Polon 28,61 /1965/
- [18] H. Mahlert, K. Kralik, Acta Phys. Austr. 23, 303 /1966/
- [19] B. Sujak, T. Górecki, L. Biernacki, Acta Phys. Polon. A44 143/1973/
- [20] E. Houdermont, O. Rudinger, Naturwiss. 39, 399 /1952/
- [21] H. Steiner, Acta Phys. Austr. 10. 401 /1957/
- [22] L. Biernacki, T. Górecki, B.Sujak, Acta Phys. Polon A41, 497 /1972/

- [23]. B. Sujak, L. Biernacki, T. Górecki, Acta Phys. Polon. 35, 475 /1969/.
- [24]. I.N. Bogaczew, W.F. Jegołajew, V.S. Kortow, R.I. Minc, FMM, 23, 674 /1967/.
- [25]. F. Fraunberger, A. Kellerer, Z. Phys. 154, 419/1959/
- [26]. L. Biernacki, T. Górecki, B. Sujak, Acta Phys. Polon. 32, 193 /1967/.
- [27]. B. Sujak, M. Duś - Sitek, Acta Phys. Polon. A42 483/1972/
- [28]. M. Duś - Sitek, Praca doktorska, Wydz. Mat.Fiz.-Chem. Uniwersytet Wrocławski 1973.
- [29]. B. Sujak, W.A. Sysło, W. Ryba, Acta Phys. Polon. A38, 921 /1970/.
- [30]. A.I. Gaprindaszwili, W.F. Jegołajew, Trudy Ural'skogo Politechn. Inst. 177, 33 /1969/.
- [31]. V.S. Kortow, R.I. Minc, Metallovedienije, Nauka, Moskwa 1971, s.505.
- [32]. B. Sujak, L. Biernacki, M. Tokarski, T. Górecki, Acta Phys. Polon. 36, 129 /1969/.
- [34]. G.N. Rostowcew, Trudy UPI, 177, 42 /1969/
- [35]. M. Malicki, B. Sujak, Acta Univ. Wratisl. XX, 147/1976/.
- [36]. Z. Ujma, Acta Univ. Wratisl. XX, 109 /1976/.

539.4.016

Witold Precht, Cezary Bieńkowski, Lech Cwirko,
Jan Kwiatkowski, Roman Olik, Jerzy Ratajski

Zakład Fizyki Ciała Stałego, Wyższa Szkoła Inżynierska
w Koszalinie

WPŁYW DEFORMACJI PLASTYCZNEJ PRZED AZOTOWANIEM NA PARAMETRY
WARSTWY AZOTOWANEJ.

Influence of plastic deformation before nitriding on the
properties of surface nitriding layer.

Влияние пластической деформации перед азотированием
на параметры азотированного слоя.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ stopnia i rodzaju deformacji
plastycznej przed azotowaniem na parametry warstwy azoto-
wanej.

Pokazano to na podstawie badań metalograficznych, pomiarów
grubości warstwy azotowanej oraz pomiarów mikrotwardości
w warstwie i rdzeniu. Stwierdzono, że grubość warstwy
nieznacznie zależy od deformacji przed azotowaniem, dając
efekt "pamięci deformacyjnej".

SUMMARY

The influence of plastic deformation on the properties
of surface layer of α -iron before nitriding investigated
by metallography, thickness and hardness measurements
are presented.

The relation between nitriding time, NH_3 - concentration nitrided layer thickness was found. A negligible influence of plastic deformation on layer parameters was observed.

СОДЕРЖАНИЕ

В статье представлено влияние пластической деформации перед азотированием на параметры азотированного слоя. Это указано путем: 1/ металлографических исследований; 2/ измерений толщины азотированного слоя и 3/ измерений микротвердости. Обнаружилось влияние времени азотирования и концентрации NH_3 на мощность азотированного слоя и слабое влияние пластической деформации.

W P R O W A D Z E N I E

Azotowanie jest jedną z metod obróbki cieplno - chemicznej prowadzącą do podwyższenia własności trybologicznych materiału.

Metodę tę stosuje się głównie dla stali węglowych lub stopowych, jednakże azotowanie żelaza alfa omówione w tym artykule, ma podstawowe znaczenie poznawcze.

Azotowanie polega na wprowadzeniu w sieć żelaza alfa azotu.

Ze względu na to, że cząsteczkowy azot praktycznie nie wnika w żelazo, proces ten przeprowadza się w atmosferze zdysocjowanego amoniaku w zakresie temperatur 500 - 650°C.

Rozróżnia się dwa rodzaje tego procesu : azotowanie objętościowe i powierzchniowe.

Azotowanie objętościowe przeprowadza się w mieszaninie NH_3 i H_2 , w której wodór służy do rozcieńczania amoniaku. Żądaną zawartość azotu w żelazie uzyskuje się przez odpowiedni skład chemiczny mieszaniny i czas azotowania.

W rezultacie otrzymuje się jednorodny rozkład azotu w żelazie. Po gwałtownym oziębieniu z temperatury azotowania do temperatury 10°C , otrzymuje się przesycony roztwór Fe-N, w którym w czasie wygrzewania w temperaturach wyższych od pokojowej nadmiarowy azot wydzielają się w postaci azotków żelaza.

Badaniem kinetyki wydzielania azotu zajmowali się m.in. K.H. Jack, W. Precht, J. Drabecki. W swych pracach K.H. Jack [1,2,3] zbadał podstawowe procesy zachodzące w czasie wydzielania azotu z roztworu stałego Fe-N. Zajmował się również wpływem substytucyjnie wbudowanych atomów /MO Mn, Si/ na proces wydzielania azotu. W pracy J. Drabeckiego [4] przeprowadzono m.in. badania nad przejściem koherentnych z osnową azotków α' - Fe_8N w niekoherentne azotki γ' - Fe_4N . Wpływ deformacji plastycznej na kinetykę wydzielania zajmował się W. Precht [5], śledząc ją poprzez zmiany siły koercji magnetycznej.

Stwierdził różny wpływ stopnia deformacji plastycznej na szybkość wydzielania w zależności od zawartości azotu w próbce. Anomalnie silny wpływ dwuprocentowej deformacji plastycznej na kinetykę wydzielania pokazano w pracy [6].

Azotowanie powierzchniowe przeprowadza się w atmosferze amoniaku, a więc przy dużej ilości atomowego azotu.

Tworzy się wówczas na powierzchni azotowanego materiału warstwa azotków o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, utrudniająca dyfuzję azotu w głąb żelaza.

Warstwa ta składa się z trzech oddzielnych stref :

1 - powierzchniowa /szara/ - Fe_2N , 2 - przejściowa /biała/

- $\xi + \gamma' / \text{Fe}_2\text{N} + \text{Fe}_4\text{N} / 1\ 3$ - granicząca z roztworem stałym o budowie słupkowej. Strefa pierwsza jest obszarem o niskiej twardości i o dużej porowatości i kruchości, wzrastającej wraz ze stężeniem azotu [7].

Strefy druga i trzecia - mieszanina faz $\xi + \gamma'$ wpływają na wysoką twardość i odporność na ścieranie materiału poddanego azotowaniu. Na wysoką twardość obszaru dwufazowego $\xi + \gamma'$ wpływają głównie dyspersyjne wydzielenia azotu hamujące ruch dyslokacji [7]. W pracy tej J. Zyśk podał również warunki technologiczne, w których otrzymuje się optymalne parametry warstwy azotowanej. Warto dodać, że w strefie $\xi + \gamma'$ faza ξ powstaje w czasie powolnego chłodzenia natomiast trzecia faza γ' powstaje w czasie azotowania. W innej pracy J. Zyśk zajmował się wpływem węgla na strukturę warstw węgloazotowych [8].

Dotąd nie zajmowano się wpływem deformacji plastycznej przed azotowaniem na parametry warstwy azotowanej.

CEL I METODYKA PRACY

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu stopnia i rodzaju deformacji plastycznej na parametry powstałych stref w warstwie azotowanej. Zrealizowano to przez badanie równomierności wydzieleni metodą metalograficzną w strefie azotowania wewnętrznego, pomiarami grubości warstwy azotowanej oraz pomiarem mikrotwardości w warstwie i rdzeniu.

Wszystkie badania przeprowadzono na próbkach żelaza Armco.

Analiza spektrograficzna tego materiału wykazała zawartość Mn poniżej 0,1 %, Al, Cr, Ni, Co w granicach 0,01 % oraz

śladowe ilości Si, Mo, Ag i Ti.

W celu odwęglenia i odprężenia, próbki żelaza Armco wyżarzano w temperaturze 1200°C w atmosferze wodoru przez okres 30 godz. Po tym procesie posiadały ziarno o średniej powierzchni $0,108 \text{ mm}^2$.

Proces azotowania powierzchniowego przeprowadzono w atmosferze amoniaku w temperaturze $585 \pm 5^{\circ}\text{C}$ w różnych czasach azotowania i dla różnego natężenia przepływu amoniaku.

Próbki chłodzono z piecem w atmosferze argonu do temperatury 100°C .

Obserwacje metalograficzne prowadzono na mikroskopie optycznym Neophot 2 firmy Zeiss. Próbki do tych obserwacji polewano mechanicznie i trawiono w roztworze 4% kwasu azotowego w alkoholu etylowym w czasie 5 s.

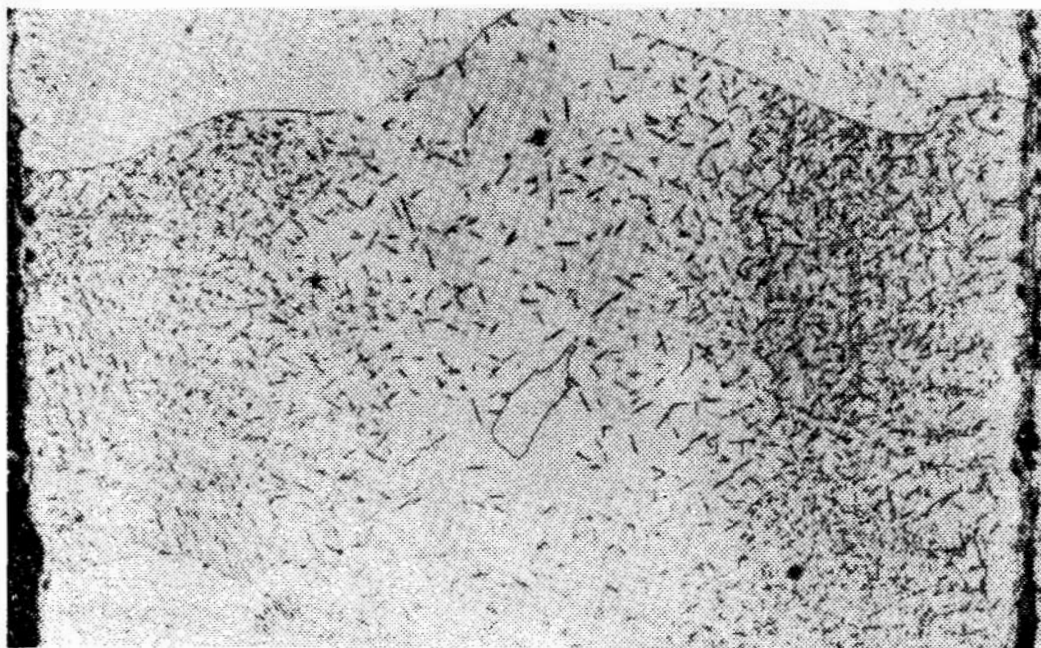
Pomiarów mikrotwardości dokonano również na mikroskopie optycznym Neophot 2 metodą Hanemanna.

BADANIA METALOGRAFICZNE

Azotowanie przeprowadzono w dwóch seriach :

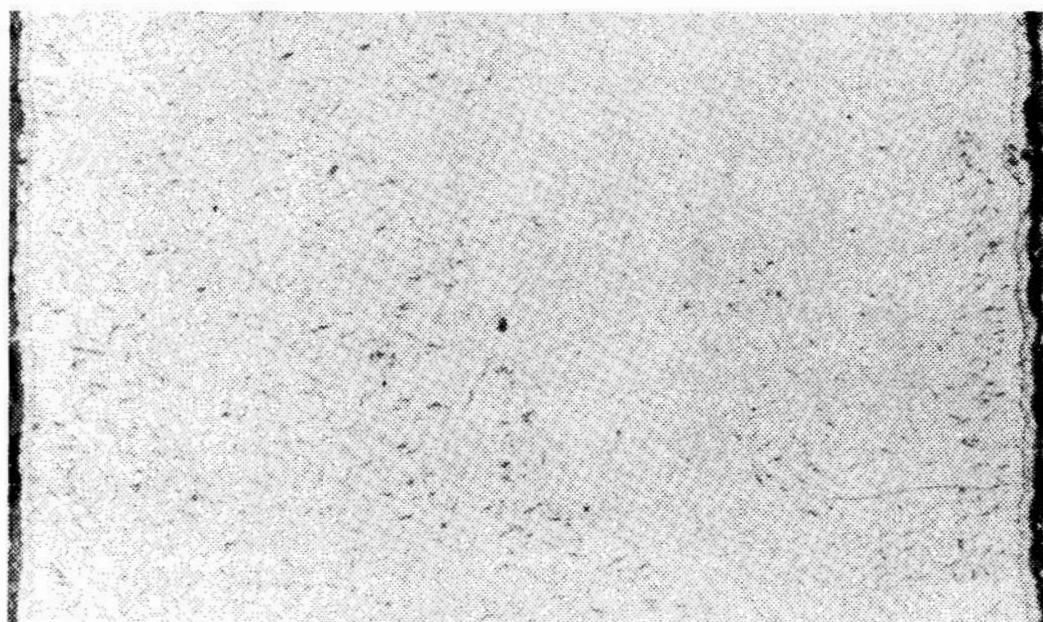
- a/ czas azotowania 30 min, natężenie przepływu NH_3 64 l/godz.
 - b/ czas azotowania 3 godz., natężenie przepływu NH_3 250 l/godz.
- Dla serii "a" deformacja realizowana była przez rozciąganie, a dla serii "b" przez walcowanie.

Zgłady metalograficzne wykonane zostały z przekrojów poprzecznych próbek.



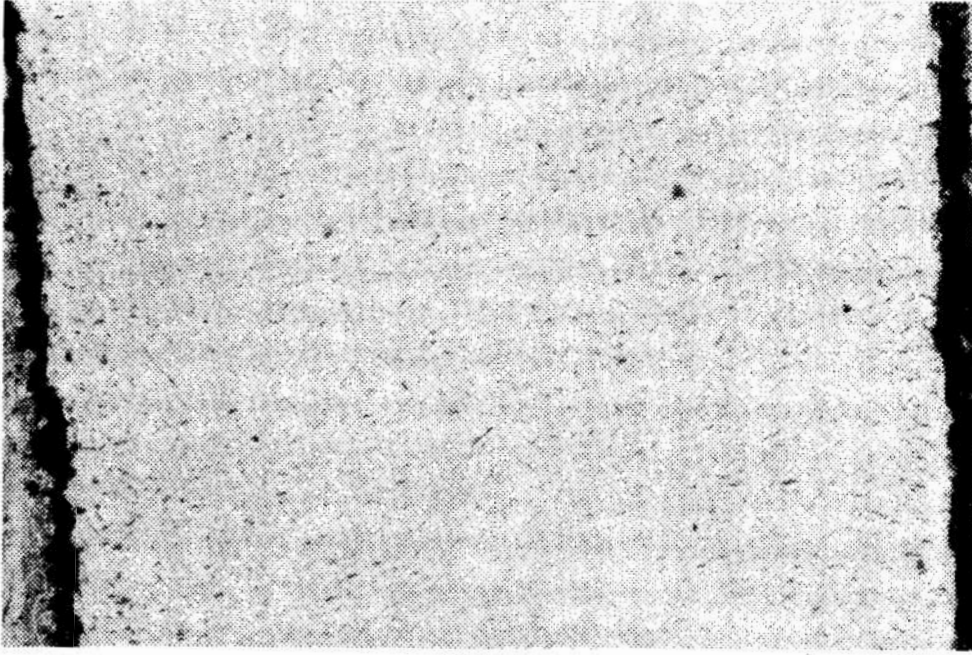
Rys.1. Wydzielenie w rdzeniu próbki żelaza alfa azotowanego w 585°C/30 min. Deformacja $z = 0$, powiększenie 200 x.

Fig.1. Precipitate in core of α -iron sample nitrided in 585°C/0,5 h and undeformed. Magnification of 200 x.



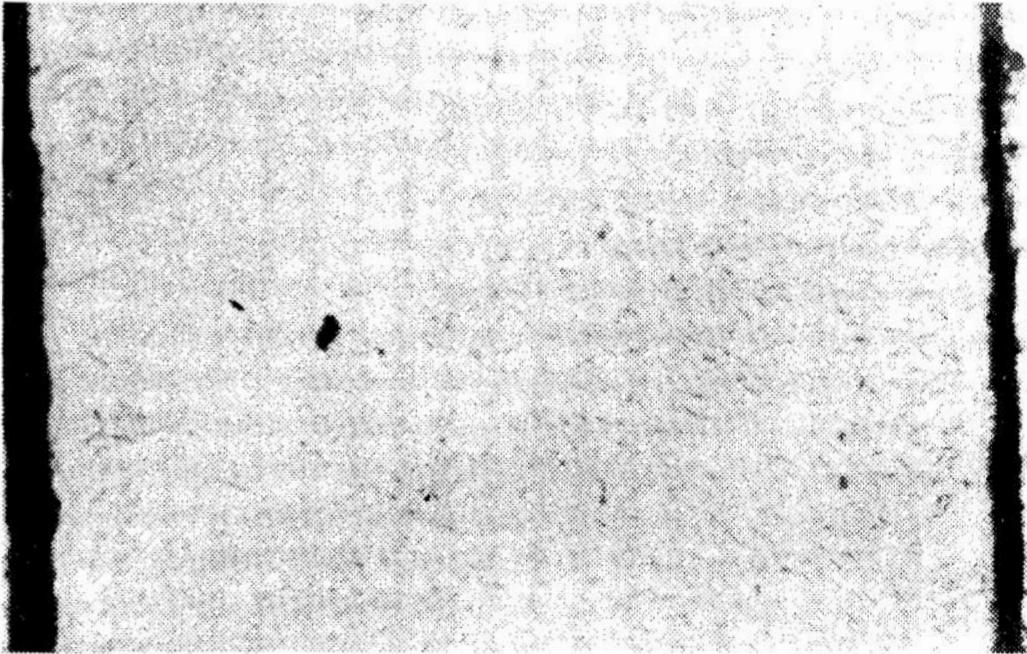
Rys.2. Wydzielenia w rdzeniu próbki żelaza alfa azotowanego w 585°C/30 min. Deformacja $z = 4,3\%$ przez rozciąganie pow. 200 x.

Fig.2. Precipitate in core of α -iron sample nitrided in 585°C/0,5 h and deformed by elongation $z = 4,3\%$. Magnification of 200 x.



Rys.3. Wydzielenia w rdzeniu próbki żelaza alfa azotowanego w 585°C/30 min. Deformacja $z = 9\%$ przez rozciąganie, pow. 200 x.

Fig.3. Precipitate in core of α -iron sample nitrided in 585°C/0,5 h and deformed by elongation $/z=9\%/$. Magnification of 200 x.



Rys.4. Wydzielenia w rdzeniu próbki żelaza alfa azotowanego w 585°C/30 min. Deformacja $z = 13\%$ przez rozciąganie, pow. 200 x.

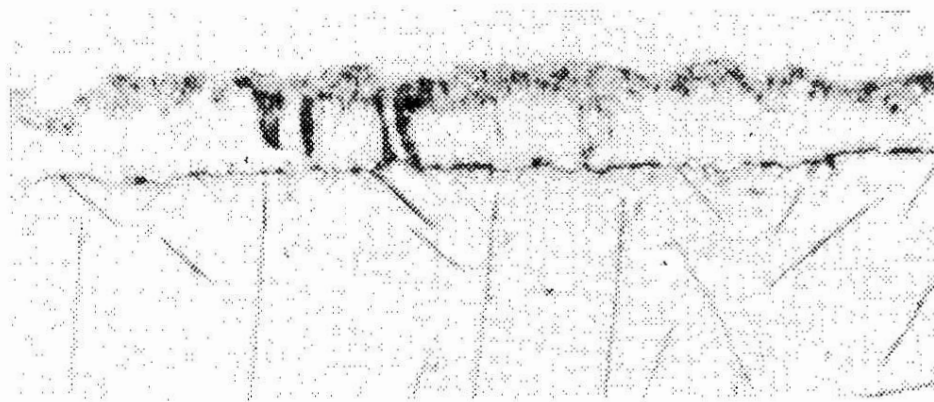
Fig.4. Precipitate in core of α -iron sample nitrided in 585°C/0,5 h and deformed $/z = 13\%/$ by elongation. Magnification of 200 x.

sków $/Fe_4N/$ w rdzeniu próbki. Można stwierdzić, że
ład tych azotków jest uzależniony od rodzaju i stopnia
deformacji przy krótkim czasie azotowania.

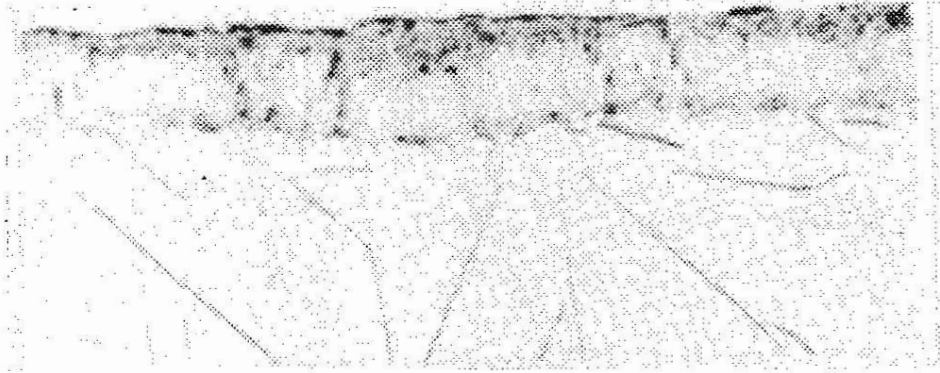
rys.1 przedstawiającym próbkę niezdeformowaną; zauważa
gradient koncentracji azotków wzdłuż przekroju poprzecz-
nego. Dla wzrastającej deformacji plastycznej efekt ten
staje się mniej widoczny i dla deformacji $\epsilon = 13\%$ /rys.4/
ład azotków jest już prawie równomierny.

POMIAR GRUBOSCI WARSTW AZOTOWANYCH

Na podstawie danych zamieszczonych w tab. 1 nie
zauważono wpływu stopnia deformacji na grubość warstwy
jednakowym czasie azotowania.

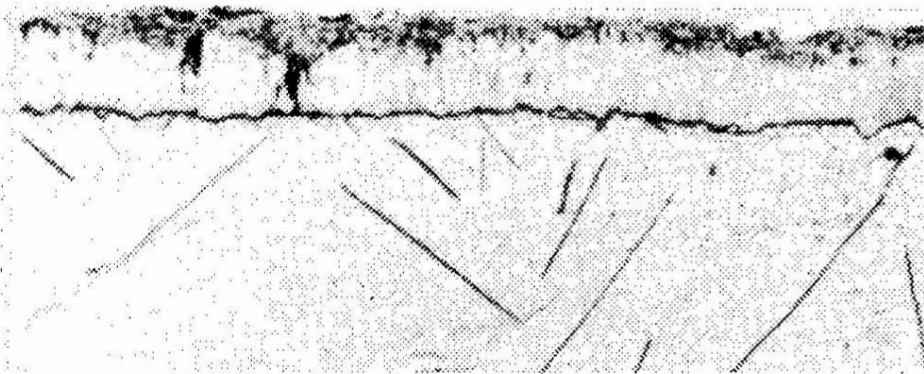


5. Warstwa azotowana żelaza alfa azotowanego w $585^{\circ}C/$
3 godz. Deformacja $\epsilon = 0$. Pow. 500 x.
5. Nitrided case of α - iron after nitriding in
 $585^{\circ}C/3$ h and undeformed. Magnification of 500 x.



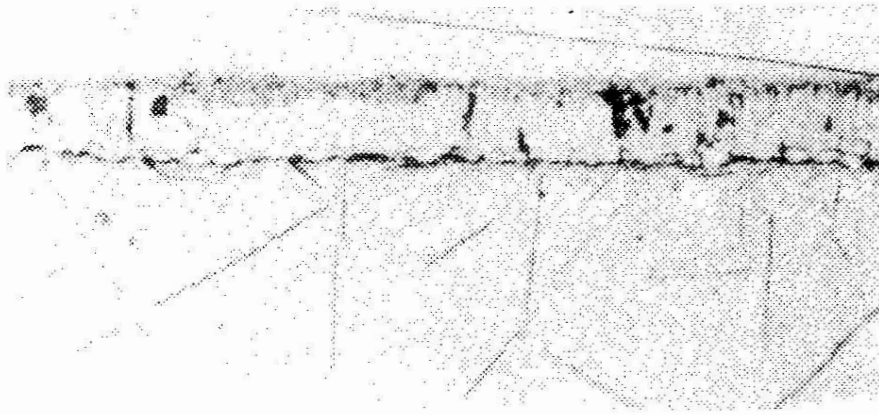
Rys.6. Warstwa azotowana żelaza alfa azotowanego w 585°C 3 godz. Deformacja $\epsilon = 3\%$ przez walcowanie. Pow. 500

Fig.6. Nitrided case of α - iron sample after nitriding in 585°C/3 h and deformed by rolling $\epsilon = 3\%$. Magnification of 500 x.



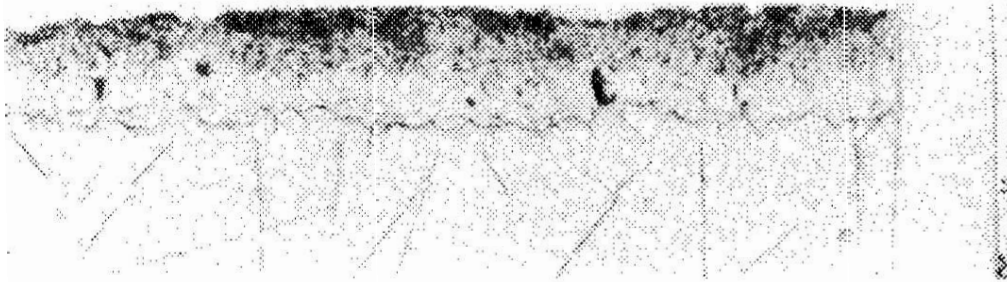
Rys.7. Warstwa azotowana żelaza alfa azotowanego w 585°C 3 godz. Deformacja $\epsilon = 6,5\%$ przez walcowanie. Pow. 500 x.

Fig.7. Nitrided case of α - iron sample after nitriding in 585°C/3 h and deformed by rolling $\epsilon = 6.5\%$



Warstwa żelaza alfa azotowanego w 585°C/ 3 godz.
Deformacja $z = 9\%$ przez walcowanie. Pow. 500 x.

Nitrided case of α - iron sample after nitriding in
585°C/3 h and deformed by rolling / $z = 9\%$ /
Magnification of 500 x.



Warstwa azotowana żelaza alfa azotowanego w 585°C/
3 godz. Deformacja $z = 15\%$ przez walcowanie.
Pow. 500 x.

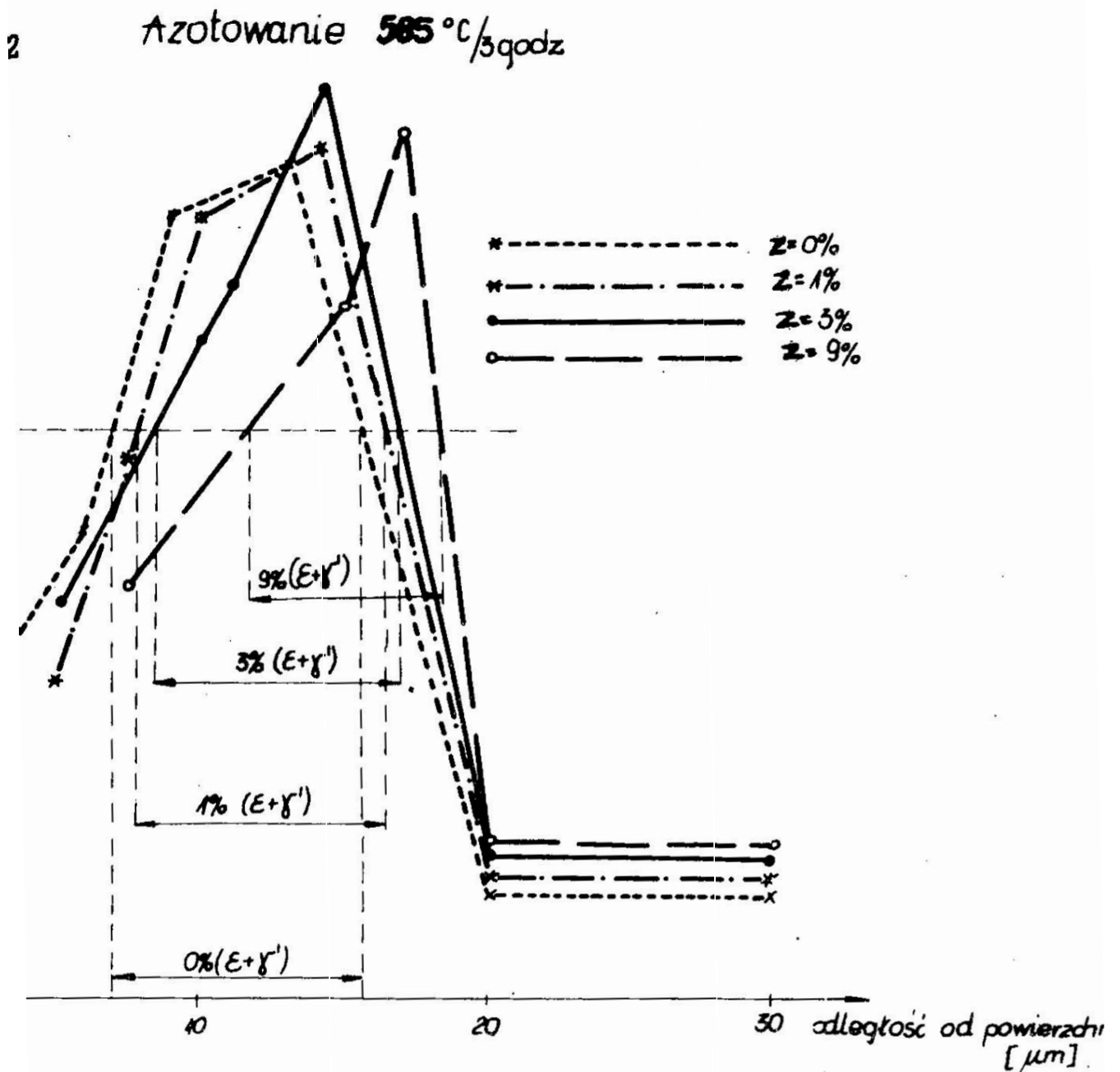
Nitrideu case of α - iron sample after nitriding in
585°C/ 3 h and deformed by rolling / $z = 15\%$ /
Magnification of 500 x.

Tabela nr 1. Grubość warstwy azotowanej w zależności od rodzaju i stopnia deformacji oraz czasu azotowania.

Rodzaj deformacji	Stopień deformacji / % /	Czas azotowania /min /	Grubość warstwy / μm /
	0	30	7
rozciąganie	4,3	30	6
"	9,0	30	7
"	13,0	30	5
"	3,5	180	17
"	6,5	180	13
"	11,0	180	20
"	3,0	60	14
	0	60	18
rozciąganie	6,5	60	15
"	11,0	60	15
walcowanie	1,0	180	20
"	3,0	180	20
"	6,0	180	20
"	9,0	180	17
	0	180	20
walcowanie	15,0	240	25

Zmiany w grubości warstwy występują jedynie w zależności od czasu i natężenia przepływu amoniaku. Przy 30 min. azotowaniu i natężeniu przepływu 64 l/godz. uzyskujemy warstwę w granicach 7 μm . Przyrost poszczególnych stref w warstwie, obserwujemy przy zwiększeniu czasu azotowania do 3 godz. przy przepływie amoniaku 250 l/godz. /rys.5,6, 7,8,9/. W warstwie tej od powierzchni w głąb można zaobserwować bardzo słabo rozbudowaną strefę szarą fazy ξ , białą dwufazową $\xi + \gamma'$ o grubości około 4 μm oraz strefę fazy γ' o grubości 1 μm .

Z wyników zamieszczonych w tab. 2 i 3 i przedstawionych na rys. 10 wynika, że proces deformacji plastycznej przyczynia się do wzrostu maksymalnej twardości warstwy dyfuzyjnej, przesuwa się natomiast dwufazowa struktura w głąb próbki.



0. Rozkład twardości na przekrojach warstw azotowanych w zależności od stopnia deformacji.
0. Relationship between hardness distribution along cross - section of nitrided case and degree of deformation.

Tabela 2. Twardość w warstwie i na powierzchni próbek walcowanych i azotowanych w czasie 3 godz. Natężenie przepływu amoniaku 250 l/godz.

Stopień deformacji	Twardość HV 0,02	Odległość od powierzchni / um/	Grubość warstwy w p. pom. / um/	Twardość HV 0,02 na pow.	Twardość HV 0,02 w rdzeniu
0 %	468	3	20	280	160
	659	6	20,0		
	1102	9	20,0		
	1183	13	20,0		
1 %	448	5	20,0	301	167
	757	7,5	21,0		
	1102	10	20,0		
	1200	14	20,0		
3 %	579	5	20,0	320	173
	642	7,5	20,0		
	934	10	20,0		
	997	14	20,0		
6 %	1272	14	20,0	340	178
	579	7,5	20,0		
	997	15	20,0		
9 %	1202	17	20,0	370	189
	715	5	17,5		
	997	12,5	17,5		

rozciąganych i azotowanych w czasie 3 godz.

Natężenie przepływu amoniaku 250 l/godz.

Stopień deforma-	Twardość HV 0,02	Odległość od powie- rzchni / um/	Grubość warstwy w p.pom. /um/	Twardość HV 0,02 na pow.	Twardość HV 0,02 w rdzeniu
	468	3	20		
	659	6	20		
0 %	1102	9	20	280	160
	1183	13	20		
	501	6	17		
3,5 %	1183	13	17	300	196
	513	5	13		
6,5 %	905	8	13	320	206
	1102	10	13		
	490	6	21		
11 %	934	13	21	330	229
	1272	14	19		

Tablica 4. Maksymalna twardość w warstwie próbek rozciąganych i azotowanych w czasie 30 min.
Natężenie przepływu amoniaku 64 l/godz.

Stopień deformacji	Twardość HV 0,02
0 %	982
4,3 %	1183
9,0 %	1102
13,0 %	934

Tabela nr 5. Maksymalna twardość próbek rozciąganych i azotowanych w czasie 60 min.
Natężenie przepływu amoniaku 64 l/godz.

Stopień deformacji	Twardość HV 0,02
0 %	1202
3,0 %	1102
6,5 %	991
11,0 %	1183

Analizując maksymalne twardości w warstwie azotowanej przy różnych czasach azotowania /tab. 4,5/ widzimy, że wysoka twardość strefy azotków nie jest zależna od czasu azotowania.

Z pomiarów twardości na powierzchni wnioskujemy, że strefa fazy ϵ w stosunku do dwufazowej strefy $\epsilon + \gamma'$ wykazuje mniejszą twardość /tab. 2,3 /.

Dominującym czynnikiem wysokiej twardości strefy są wydzielania γ' hamujące ruch dyslokacji.

DYSKUSJA WNIOSKÓW I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że deformacja plastyczna powoduje wzrost szybkości dyfuzji azotu w rdzeniu próbki przy krótkich czasach azotowania. Zmian takich nie obserwujemy przy czasach dłuższych od 1 godz. Efekt ten możemy wytłumaczyć tym, że deformacja plastyczna realizowana była przed azotowaniem.

tyczna w tym procesie nie wpływa na szybkość dyfuzji. Widać z tab. 1 nie stwierdzono wpływu stopnia deformacji na grubość warstwy przy tych samych czasach azotowania. Grubość warstwy można rozpatrywać tylko w zależności czasu azotowania i natężenia przepływu amoniaku.

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące
skoki :

deformacja plastyczna przed procesem azotowania powierzchniowego żelaza alfa prawie nie wpływa na twardość maksymalną warstwy, aczkolwiek dla deformacji 3 % jest ona najwyższa.

Grubość warstwy azotowanej zależy tylko od czasu azotowania i od natężenia przepływającego amoniaku.

Ze wzrastającą deformacją przed azotowaniem, której efekty oczywiście zanikają w temperaturze 585°C, strefa maksymalnej twardości przesuwa się w głąb materiału dając efekt "pamięci deformacyjnej".

LITERATURA

1. Jack K.H., Binary and Ternary Interstitial Alloys. Proc Roy. Soc., A 195 /1948/.
2. Jack, K.H. et.al., Effect of substitutional alloying elements on the activity coefficients and behaviour of interstitial solutes in iron, J. Iron and Steel Inst. /1971/, s. 371 - 373.
3. Jack K.H. et.al., Mixed interstitial and substitutional atom clustering in metals, J. Iron and Steel Inst./197 s. 351 - 352.
4. Drabecki J., Wpływ azotków $Fe_{16}N_2$ na mikrostrukturę i własności magnetyczne żelaza alfa, Praca doktorska PAN, /1973/
5. Precht W., Magnetische Messungen zur ein - und zweiphasigen Entmischung von Stickstoff in Alphaeisen bei Alterungsvorgängen, Freiburger Forschungshefte, B 63, /1962/, s. 1 - 81.
6. Precht W., Ignaciuk J, Kwiatkowski J., Olik R. i Rataj Badania wpływu deformacji plastycznej na kinetykę wydzielania azotu z roztworu stałego Fe-N, Metalozn. i Obr. Ciepł., /1977/, w druku
7. Zyśk J., Morfologia i właściwości warstw azotowanych typu na stalach Metalozn. i Obr. Ciepł. 4 /1973/ s. 2 - 15.
8. Zyśk J., Wpływ zawartości węgla na strukturę warstw węgloazotowych typu na stalach niestopowych, Metalozn. Obr. Ciepł., 6 /1973/, s. 13 - 25.