

Termično dekapiranje v visokem vakumu

UDK: 669.14—153.45
ASM/SLA: 123a, 1-73

Vprašanje mehanizma in sodelujočih faktorjev v procesu

Miroslav Nikolić

Kritičen prikaz sporočil in objavljenih raziskovalnih del na tem področju. Osebna mišljenja in sugestije za nadaljnje raziskovalno delo.

UVOD

Ob priliki razvoja in preizkusov svojih globinskih peči za obojestranski vakuum po l. 1956 je dr. W. Herdieckerhoff slučajno odkril dotodaj neznan fenomen: termično razkrojno dekapiranje v visokem vakuumu brez dodatka kakršnihkoli reduktivov, ki ga je imenoval »Spaltbeize«.

Pojav je naslednji: če npr. vroče valjano žico z oksidno prevleko — škajo na površini žarimo v vakuumu ustrezne stopnje pri ustreznih temperaturi in v času, ki je odvisen od materiala, nastaja nekakšen razkroj oksidne prevleke; kisik na neki način uhaja iz nje, nastaja pretvorba trde kristalinične strukture oksidov v amorfno stanje reduciranih ostankov, ki kot metalna mikroporozna mehka plast ali kožica na površini žice predstavljajo odlično podlago za vlečno mazivo (»Schmiermittelträger«) pri poznejšem vlečenju.

V nekaterih primerih se ti ostanki deloma ohlapno držijo površine žice ter lahko odpadajo.

Tukaj torej ne dosežemo popolne odstranitve oksidne prevleke — škaje kot pri mehničnem ali kemijskem dekapiranju (luženju), temveč v glavnem redukcijo le-te.

Ostanki pri žici ne motijo, temveč — kot omejeno — celo koristijo. Pri vlečenju po nekaj vlekah zginejo s površine. Neprijetni so le pri hladnem valjanju tako dekapiranih trakov, ker se vtisnejo v površino in kvarijo njen videz. Če pa videz površine ni posebno važen (npr. Cr-Ni-trakovi za žarilne elemente), je termično dekapiranje tudi za trakove umestno.

Na osnovi raziskav in večletnih izkušenj je dr. W. Herdieckerhoff¹ s sodelavci prišel do naslednjih spoznanj in ugotovitev:

a) Efekt redukcije je tem težje doseči (daljši čas, višja stopnja vakuuma, višja temperatura, čim večja je afiniteta kovine, ki tvori oksid, do kisika.

Miroslav Nikolić je diplomirani inženir elektrostrojništva ter dolgoletni šef predelovalnih obratov Železarne Jesenice, sedaj v pokoju.

Pri polplemenitih kovinah, kot sta nikelj in baker, nastopa efekt redukcije zelo hitro in pri nizkih temperaturah.

Hidroksid železa (rja) se reducira na 650—700° C, oksidni film železa, nastal pri pomanjkljivem belem žarjenju, pa že na 600° C.

b) Vsebnost ogljika v osnovnem materialu — kovini (C %) pozitivno vpliva na efekt razkroja. Čim višja je vsebnost ogljika, tem nižja je temperatura reakcije ter znaša cca 700° C za jeklo s cca 0,90 % C in cca 1100° C za nizkoogljično jeklo s cca 0,05 % C.

c) Oksidna prevleka vroče valjane žice iz avstenitnih Cr-Ni-jekel in legur se popolnoma razkroja pri temperaturi 1050° C. Čas je 1 h do 3 h. Navadno je stopnja vakuuma 100 Mikronov, v nekaterih primerih jo je treba dvigniti na 10 Mikronov in le v posebnih primerih povišati celo na 1 Mikron (0,001 Torr), v odvisnosti od vpliva dodatnih elementov za C-stabilizacijo in dr.

Dekapiranje Cr-Ni vlečene žice in prešanih delov poteka po istem postopku.

d) Iz zgornjega je razvidno, da je stopnja vakuuma zelo važen dejavnik pri efektu termičnega dekapiranja — kot sicer tudi pri belem žarjenju v vakuumu. Čim težja je naloga in čim večje so zahteve glede videza površine, tem višja mora biti stopnja vakuuma.

e) Obvezne razlage za fenomen razkrojnega dekapiranja (Spaltbeize) za enkrat še ni mogoče dati. Kvečjemu lahko predpostavimo, da je fenomen, vsakokrat v odvisnosti od temperature in stopnje vakuuma, rezultat dejstva več komponent.

Dr. Herdieckerhoff je tako stališče zagovarjal do svoje smrti, t. j. konec l. 1967, kljub temu da so mu bili znani zaključki raziskovalnega dela, ki bo predmet obravnave.

Mehanizem razkrojnega dekapiranja v vakuumu še ni popolnoma zajet in razčiščen, vendar se postopek v praksi vedno bolj uveljavlja, posebno za obdelavo visokovredne Cr-Ni-žice, kjer so vsi dosedanji postopki luženja dragi in problematični, posebno sedaj iz ekoloških razlogov.

Pri termičnem dekapiranju pa je še ta ugodna okoliščina, da se temperature dekapiranja ujemajo s temperaturami »gašenja« oz. normaliziranja.

Z ozirom na produkcijske programe smatram, da je ta postopek zanimiv tudi za naše železarnice, posebno pa za njihove predelovalne obrate.

Ker pa aplikacija izkustev in empirijskih dosegov drugih na analogne lastne primere ne zavaruje vedno pred razočaranji in neuspehi, menim, da je vedno koristno čim bolj poznati bistvo in mehanizem apliciranega postopka ali naprave.

Na osnovi materiala, sprejetega l. 1970 od tvrdke Dr. W. Herdieckerhoff, ter okoliščine, da potlej vse do l. 1974 v dosegljivi strokovni literaturi (Stahl u. Eisen, Blech, Draht, Draht-Welt) ni bilo mogoče nič novega s tega področja izslediti, je v tem sestavku podan kritičen prikaz članka Dr. R. Ergang-a in Dr. ing. P. H. Huppertz-a: »Entzundern von Drähten aus Cr-Ni-Stählen und — Legierungen im Vakuum« (Dekapiranje žice iz Cr-Ni-jekel in legur v vakuumu)². Članek je bil najprej objavljen v časopisu »Draht-Welt«, No. 9/1965 in prikazuje raziskovalno delo avtorjev glede osnovnih dejavnikov fenomena.

V seznamu literature avtorja navajata svoje in tuje publikacije, ki so jima služile pri zamisli in izvedbi predmetnih raziskav.

PREGLED VSEBINE ČLANKA

UVOD: Pod pritiskom zakonskih predpisov o vzdrževanju čistote tekočih in podzemnih voda se je v zadnjih letih za brez kislinno dekapiranje, predvsem žice iz Cr, Ni-jekel in legur, uveljavil postopek Dr. W. Herdieckerhoffa na principu žarjenja v vakuumu, t. i. termično dekapiranje.

Na podlagi tujih publikacij kot tudi lastnih prejšnjih raziskav sta avtorja prišla do zaključka, da pri ustreznih delovnih pogojih: temperatura 1000—1100°C, vakuum v kotlu 0,01 do 0,10 Torr (10—100 Mikronov), vzrok fenomena »termičnega dekapiranja« ne more biti niti disociacija niti sublimacija (izhlapevanje) oksidov.

Kot zelo možna razlaga se je vsiljevala predpostavka, da ima bistveno vlogo pri tem redukcija škaje s pomočjo ogljika, vsebovanega v osnovnem materialu. Vendar je očitno njegova količina bila nezadostna za popolno redukcijo škaje.

Ker si še ni bilo mogoče ustvariti jasne predstave o samem mehanizmu tega termičnega dekapiranja v vakuumu in zajeti vseh vplivnih dejavnikov, sta avtorja želela z novimi raziskavami, prikazanimi v tem članku, dognati zakonitosti tega fenomena, osvetliti predvsem vlogo ogljika, vsebovanega v osnovnem materialu, in ugotoviti, če količinsko zadošča za redukcijo oksidne prevleke.

Pregled poskusov

Vsi poskusi so bili izvršeni v napravi, ki je bila narejena in uporabljena že za prejšnje poskuse.

Kot vakuumski prostor je služila kremenova cev, kjer je bil dosežen in vzdrževan vakuum ustre-

zen tlaku od 0,01 do 0,10 Torr (10—100 Mikronov), dokler je bila temperatura lahko uravnavana na željeno višino v območju 900°C do 1150°C.

Za poskusne vzorce je bil uporabljen naslednji material:

a) visokolegirana valjana Cr-Ni-žica 6 mm Ø, kvalitet in analiz po priloženi tabeli 1;

b) kovini Cr in Fe ter oksidi Fe₂O₃, Cr₂O₃ in NiO, kemijsko čisti v obliki prahu;

c) valjana žica 6,5 mm Ø, kvalitete 105 Cr4 za kroglične ležaje, močno oksidirana (škajasta).

Tabela 1 — Kem. sestava vzorcev valjane žice 6 mm Ø

Material	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Fe %
X15CrNi18/8	0,05	0,84	0,96	19,40	9,45	ostanek
NiCr3020	0,06	2,34	1,45	21,20	34,80	≈
NiCr6015	0,05	1,20	1,20	16,45	62,75	≈
NiCr8020	0,03	1,57	0,09	19,00	79,15	0,23

1. serija poskusov

Vzorci valjane žice, kvalitet po tabeli 1, premera 6 mm Ø, katerih absolutne teže so deloma razvidne iz tabele 3., so najprej tehtali in potem žarili v vakuumu, vedno v enakih pogojih: čas 3 h; temperatura 1050°C; vakuum, oz. ustrezní tlak — 0,01 do 0,1 Torr (10—100 Mikron).

Žarjenju v vakuumu je sledilo ponovno tehtanje, da bi določili izgube teže, prikazane v drugi koloni tabele 2.

Z namenom, da bi dobili potrdilo za predpostavko, da je najpomembnejši pri redukciji oksidne prevleke ogljik, vsebovan v osnovnem materialu, ki ga — vsaj iz površinskega področja preza — izčrpamo že pri prvem redukcijskem žarjenju v vakuumu, so iste vzorce zaporedoma oksidacijsko žarili 10 h in 20 h pri temperaturah 950°C, 1050°C in 1150°C ter končno še 50 h pri temperaturah 1050°C in 1150°C.

Vsakemu oksidacijskemu žarjenju je sledilo redukcijsko žarjenje v vakuumu pri prej navedenih pogojih ter potem ugotavljanje absolutne teže vzorca. Ker teže vzorcev po oksidacijskih žarjenjih niso ugotavljali, se sprememba teže po vsakokratnem redukcijskem žarjenju v vakuumu nanaša na prvotno težo ustreznih vzorcev.

Rezultati te serije poskusov so razvidni iz tabele 2. Izrazite izgube, oziroma spremembe prvotne teže vzorcev nastopajo res samo po prvem žarjenju v vakuumu. Poznejše spremembe po cikluis oksidacijskih in redukcijskih žarjenj so občutno manjše ter variirajo v plus in minus!

Avtorja smatrata, da rezultati potrjujejo predpostavko. Potrdilo vidita še v dejstvu, da se svetla površina vzorcev doseže samo po prvem redukcijskem žarjenju v vakuumu. Pozneje, že po prvem

Tabela 2 — Rezultati poskusne serije 1.

Material	sprememba teže po 1. vakuum-žarjenju	oksidacijsko žarjenje 10 h pri:	sprememba teže po 2. vakuum-žarjenju	oksidacijsko žarjenje 20 h pri:	sprememba teže po 3. vakuum-žarjenju	oksidacijsko žarjenje 50 h pri:	sprememba teže po 4. vakuum-žarjenju
	g.	°C	g.	°C	g.	°C	g.
X15CrNi188	— 0,0031	950	+ 0,0002	950	+ 0,0004	—	—
NiCr3020	— 0,0100	950	+ 0,0003	950	+ 0,0007	—	—
	— 0,0058	1050	— 0,0012	1050	— 0,0007	1050	— 0,0005
NiCr 6015	— 0,0064	950	+ 0,0002	950	+ 0,0005	—	—
	— 0,0047	1050	— 0,0011	1050	+ 0,0003	1050	— 0,0007
	— 0,0055	1150	— 0,0008	1150	— 0,0014	1150	— 0,0014
NiCr8020	— 0,0011	950	+ 0,0002	950	+ 0,0005	—	—
	— 0,0004	1050	— 0,0002	1050	+ 0,0003	1050	± 0,0000
	— 0,0010	1150	— 0,0004	1150	— 0,0005	1150	— 0,0005

Vzorci: Valjana žica 6 mm Ø.

oksidacijskem žarjenju, niti s podaljšanjem niti s ponovitvijo priključnega žarjenja v vakuumu niso imeli vzorci več svetle površine.

Avtorja omenjata, da jima z ozirom na težave pri tej vsebnosti ogljika v avstenitni strukturi ni bilo mogoče metalografsko spremljati poteka poskusov.

2. serija poskusov

Da bi avtorja dokazala, da se ogljik s površinskega dela prereza žice pretežno porabi za redukcijo oksidov, ne pa da zgori pri oksidacijskem postopku, je bila izpeljana druga serija poskusov.

Prvotno oksidno prevleko vzorcev valjane žice so najprej pojačali z oksidacijskim žarjenjem

Tabela 3 — Rezultati sedanjih in prejšnjih poskusov

Material	Poskusi	Teža pred žarjenjem vzorca	sprememba teže po žarj.	
			absolutno: g.	%:
X15CrNi188	a.	13,5288 g.	— 0,0031 g.	— 0,0228
	b.	20,0969 g.	— 0,0128 g.	— 0,0638
NiCr3020	a.	15,0026 g.	— 0,0100 g.	— 0,0666
	b.	21,4623 g.	— 0,0135 g.	— 0,0629
NiCr6015	a.	15,2542 g.	— 0,0064 g.	— 0,0419
	b.	25,9807 g.	— 0,0089 g.	— 0,0343
NiCr8020	a.	15,2138 g.	— 0,0011 g.	— 0,0072
	b.	17,3357 g.	— 0,0014 g.	— 0,0081

a: Sedaj obravnavani poskusi

b: Prejšnji poskusi

vzorci: valjana žica

(10 h pri temperaturi 950° C, 1050° C in 1150° C). Temu je sledilo standardno žarjenje v vakuumu (3 h; 1050° C; 0,01 do 0,10 Torr).

Posamezni vzorci te poskusne serije so bili po žarjenju podvrženi ponovnemu oksidacijskemu postopku (10 h pri 1050° C), ki mu je sledilo ponovno žarjenje v vakuumu.

Namen avtorjev je bil tudi s temi raziskavami priti do dokaza, da ogljik s površinskega območja vzorcev v bistvu samo v vakuumu reagira z oksidno prevleko ter da po porabi površinskega ogljika ni nobene reakcije več.

Rezultati te serije poskusov so podani v tabeli 4. Skladno s pričakovanjem so se teže vzorcev pri oksidacijskem žarjenju nekaj povečale, pri naslednjem žarjenju pa zmanjšale. Vendar je izguba teže splošno nekaj manjša kot pri prvi seriji poskusov.

(NB! Ni jasno iz prikaza, ali se zmanjšanje teže po žarjenju v vakuumu nanaša na prvotno težo vzorcev ali pa na povečano težo po oksidacijskem žarjenju!)

Vsekakor avtorja tukaj dopuščata možnost, da ob priliki oksidacijskega žarjenja nastopa delno površinsko razogljčenje; menita pa, da vendar pretežni del vsebovanega ogljika ostaja v osnovnem materialu ter potem pri žarjenju v vakuumu stopa v reakcijo z oksidno prevleko.

Značilno je, da oksidacijsko žarjeni vzorci valjane žice tudi po prvem žarjenju niso postali svetli!

3. serija poskusov

Popolnoma enak postopek kot pri drugi seriji poskusov, le da vzorci niso bili vzeti od valjane žice, temveč od svetlo vlečene, premera 4 mm Ø do 2 mm Ø.

Tabela 4 — Rezultati poskusne serije 2.

Material	oksidacijsko žarjenje 10 h pri	sprememba teže po oksidac. žarjenju	sprememba teže po 1. vakuum- žarjenju	oksidacijsko žarjenje 10 h pri	sprememba teže po oksidacij. žarjenju	sprememba teže po 2. vakuum- žarjenju
	°C	g.	g.	°C	g.	g.
X15CrNi188	950	+ 0,0172	— 0,0050	—	—	—
NiCr3020	950	+ 0,0057	— 0,0019	—	—	—
	1050	+ 0,0083	— 0,0017	1050	+ 0,0036	— 0,0002
NiCr6015	950	+ 0,0037	— 0,0011	—	—	—
	1050	+ 0,0055	— 0,0034	1050	+ 0,0037	— 0,0002
	1150	+ 0,0075	— 0,0045	—	—	—
NiCr 8020	950	+ 0,0014	— 0,0009	—	—	—
	1050	+ 0,0029	— 0,0013	—	—	—
	1150	+ 0,0080	— 0,0010	—	—	—

Vzorci: Valjana žica.

Namen teh poskusov je bil ugotoviti, ali se z žarjenjem v vakuumu da dekapirati, oziroma znova svetlo narediti žico, ki je oksidirana z žarjenjem na zraku.

Zraven je bila tendenca tudi s temi poskusi dobiti dokaz, da po reakcijah prvega žarjenja zaradi pomanjkanja ogljika ni nobene redukcije več. Rezultati so razvidni iz tabele 5

Analogno rezultatom druge serije poskusov oksidacije je imela za posledico gotovo povečanje teže vzorcev, a vakuum-žarjenje gotovo zmanjšanje.

Toda niti pri eni od štirih Cr-Ni-kvalitet ni bila dosežena regeneracija površine, da bi zopet postala svetla! Nekateri vzorci kvalit NiCr 30/20 in NiCr 60/15 so bili podvrženi ponovnemu ciklusu

oksidacijskega žarjenja in žarjenja v vakuumu, toda pri tem niso bile ugotovljene pomembnejše spremembe teže. Avtorja iz tega sklepa, da po porabi površinskega ogljika ni bilo nobenih nadaljnjih reakcij več.

4. serija poskusov

predstavlja logično dopolnilo ostalih poskusov: če primarno ogljik iz osnovnega materiala služi za redukcijo površinske škaže, oziroma oksidne prevleke, potem mora vsebnost ogljika upadati s številom in časom žarjenj v vakuumu. V tem cilju so na vzorcih žice vseh štirih kvalitet opravljali analize vsebnosti C % po žarjenjih v vakuumu zaporedno v času 1 h, 3 h in 8 h, vsakokrat pri

Tabela 5 — Rezultati poskusne serije 3

Material	oksidacijsko žarjenje 10 h pri:	sprememba teže po oksidacij. žarjenju	sprememba teže po 1. vakuum- žarjenju	oksidacijsko žarjenje 10 h pri:	sprememba teže po oksidac. žarjenju	sprememba teže po 2. vakuum- žarjenju
	°C	g.	g.	°C	g.	g.
X15CrNi188	950	+ 0,0118	— 0,0024	—	—	—
NiCr3020	950	+ 0,0014	— 0,0030	—	—	—
	1050	+ 0,0043	— 0,0032	1050	± 0,0000	— 0,0002
NiCr6015	950	+ 0,0059	— 0,0018	—	—	—
	1050	+ 0,0090	— 0,0028	1050	+ 0,0007	— 0,0004
	1150	+ 0,0104	— 0,0038	—	—	—
NiCr 8020	950	+ 0,0008	— 0,0014	—	—	—
	1050	+ 0,0018	— 0,0016	—	—	—
	1150	+ 0,0070	— 0,0024	—	—	—

Vzorci: svetlo vlečena žica

Tabela 6 — Vpliv vakuum-žarjenj na C %.

Material	začetna vsebnost v vzorcu ogljik %	% C po vakuum-žarjenju:		
		1 h 1050 °C	3 h 1050 °C	8 h 1050 °C
X15CrNi188	0,04	0,035	0,03	0,03
NiCr3020	0,06	0,06	0,03	0,02
NiCr6015	0,03	0,03	0,02	0,015
NiCr8020	0,02	0,02	0,02	0,02

temp. 1050° C in pri tlaku 0,01 do 0,10 Torr. Rezultati so razvidni iz tabele 6.

NB! Pri vzorcih kvalitete X15CrNi 18/8, NiCr 60/15 in NiCr 80/20 začetne vrednosti C % se ne ujemajo z navedenimi vrednostmi v tabeli 1!

Razen pri kvaliteti NiCr 30/20, kjer je izkazano razogljichenje najmočnejše, toda potek precej nelogičen, kažeta kvaliteti X15CrNi 18/8 in NiCr 60/15 zmerno, toda opazno razogljichenje, dokler ga pri kvaliteti NiCr 80/20 sploh ni.

5. serija poskusov

Ker obstoji možnost, da v tesnem kontaktu ene ali več kovin z več ali z enim oksidom nastanejo suboksidi, ki so, kot je znano, lažje hlapljivi kot nasičeni oksidi istih kovin, lahko pri danih pogojih žarjenja v vakuumu (1050° C; 0,01 do 0,10 Torr) suboksidi nastanejo in izhlapijo.

Za preverjenje eventuelne vloge tega faktorja pri fenomenu redukcije oksidne prevleke je bil namenjen prvi del te serije poskusov.

V kombinacijah, razvidnih iz tabele 7, so kemijsko čiste kovine in nasičene okside v prahu homogeno zmešali, komprimirali v tablete in končno žarili v vakuumu (3 h; 1050° C; 0,01 do 0,10 Torr).

NB! Razmerje posameznih komponent v zmesi ni navedeno!

Tabela 7 — Rezultati vakuum-žarjenj kovin Cr, Fe, Ni in njenih oksidov v zmesi brez in z dodatkom C.

Zmes	skupna teža pred vakuum-žarjenjem g.	izguba teže g.
Cr ₂ O ₃ +Cr	13,7941	0,0017
Fe ₂ O ₃ +Fe	30,8227	0,0002
Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +Cr+Fe	30,6511	0,0067
Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +Cr+Fe	31,9384	0,0056
Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +NiO+Cr+Fe	30,4071	0,0111
Cr ₂ O ₃ +Cr+C	31,7132	0,0096
Cr ₂ O ₃ +Cr+C	30,9314	0,0110
Fe ₂ O ₃ +Fe+C	30,2730	0,1024
Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +Cr+Fe+C	31,5268	0,0353
Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +NiO+Cr+Fe+C	32,5136	0,0511

Vodilno misel, da če ni nastanka in izhlapevanja suboksidov, ne bo niti zgube teže po žarjenju, potrjujejo samo prva dva rezultata, kot je razvidno iz tabele 7. Pri ostalih je zguba teže zaznavna.

Razlago za ta pojav vidita avtorja le v možnosti, da tablete vzorcev niso bile kompaktno komprimirane, ter da so pri vakuumiranju prašni delci vzorcev bili odsesani.

Sklepata torej, da pri danih pogojih žarjenja v vakuumu še ni nastanka in izhlapevanja suboksidov.

Drugi del poskusov, pri katerih tudi ni omejeno razmerje komponent v zmesi, se nanaša na kombinacije kovin, oksidov in še ogljika v obliki grafita, kot je navedeno v spodnjem delu tabele 7.

Kot je bilo pričakovati po žarjenju pri enakih pogojih kot prej, so zgube teže občutno večje, posebno pri kombinaciji Fe₂O₃ + Fe + C.

6. serija poskusov

Z ozirom na rezultate prejšnjih raziskav F. Bleilöb-a in H. Born-a, ki so pri poskusnem žarjenju valjane žice za kroglične ležaje v vakuumu vedno ugotovila površinsko razogljichenje, toda nikdar nista dosegla posebno lepe svetle površine, sta avtorja izvršila nekaj poskusov z žico za kroglične ležaje, kvalitete 105Cr4. Uporabila sta valjano žico 6,5 mm Ø, močno škajasto, oziroma oksidirano.

Rezultati so prikazani v tabeli 8.

Navedene so srednje vsebnosti ogljika v začetnem stanju in po izvršenih žarjenjih; tudi zgube, oz. spremembe teže vzorcev po žarjenju, ne pa njih absolutne teže v začetnem stanju.

Vakuum je tudi pri teh poskusih ustrezal tlaku 0,01 do 0,10 Torr.

Kot je iz tabele 8 razvidno, kljub relativno visoki začetni vsebnosti ogljika (1,02 % C), znaša zguba tako pri žarjenju 7,5 h pri 1050° C kot pri žarjenju 5,5 h pri 760° C komaj 0,02 % C. Šele pri žarjenju 24 h pri 1050° C se zguba ogljika poveča

Tabela 8 — Rezultati vakuum-žarjenj jekla 105Cr4

Začetna vsebnost C %	Vakuum-žarjenje 7,5 h 1050° C		Vakuum-žarjenje 24 h 1050° C		Vakuum-žarjenje 5,5 h 760° C	
	izguba teže g.	C %	izguba teže g.	C %	izguba teže g.	C %
1,02	-0,0156	0,99	—	—	—	—
1,02	-0,0170	1,00	—	—	—	—
1,02	—	—	-0,0162	0,96	—	—
1,02	—	—	-0,0218	0,97	—	—
1,02	—	—	—	—	+0,0014	1,00
1,02	—	—	—	—	+0,0021	1,00

Vzorci: valjana žica 6,5 mm Ø.

do 0,06 % C. Značilno je, da avtorja po žarjenju 5,5 h pri 760° C nista ugotovila nobene zgube teže (temveč malo povečanje), še bolj pa je značilno dejstvo, da nikjer nista mogla metalografsko po žarjenju ugotoviti površinskega razogljčenja!

Nerazumljiva pomanjkljivost je, da avtorja nič ne omenjata stanja površine po izvršenih žarjenjih!

Zaključna interpretacija rezultatov poskusov

Avtorja smatrata, da ima glavno, če ne izključno vlogo pri fenomenu redukcije oksidne prevleke z žarjenjem v vakuumu pri navedenih pogojih (čas, temperatura, tlak) čvrsti ali v osnovnem metalu čvrsto raztopljeni ogljik po formuli:



Poudarjata, da tako njihovi lastni prejšnji teoretski izračuni, kot tudi izračuni E. A. Gulbranson-a in G. Naeser-ja, nanašajoči se na ustrezni parcialni tlak ogljikovega monoksida (CO) za to reakcijo, potrjujejo, da je možno v vakuumu 0,01 do 1,0 Torr reducirati čvrste okside s pomočjo čvrstega ali čvrsto raztopljenega ogljika. Nastaja-

joči CO plin pa vakuumske črpalke sproti evakuirajo. Na osnovi svojih in tujih poskusov odklanjata pri danih pogojih možnost sublimacije (izhlapevanja) ali disociacije tozadevnih oksidov (glej priloženi diagram B. Lustmann-a!).

Menita, da rezultati prikazanih poskusov izključujejo tudi predpostavko, da bi kakšno vlogo pri tem termičnem dekapiranju v vakuumu imelo eventualno izhlapevanje nastajajočih suboksidov.

Vpričo poudarjene prioritete važnosti ogljika, vsebovanega v osnovnem materialu, za fenomen termičnega dekapiranja v vakuumu preseneča ugotovitev avtorjev, da količinsko ne zadošča za popolno redukcijo oksidne prevleke, temveč da se njegovo dejstvo omejuje bolj na neposredno se prilagajajočo plast le-te.

S tem naj bi zunanja nereducirana plast zgubljalna zvezo z metalno podlago, lahko bi odpadala; na metalni površini pa bi ostajala mehka in porozna reducirana kožica kot koristna nositeljica maziva pri poznejšem vlečenju žice.

Potrdilo za to razlago vidita v pojavu, ki se ga po praktičnem žarjenju valjane jeklene žice v vakuumu da večkrat opaziti, in sicer, da na žici ohlapno visijo še ostanki škaje, ki že pri lahkem tolčenju odpadajo.

Mišljenje dr. Herdieckerhoff-a:

V svojih sporočilih in razpravah zavzema dr. W. Herdieckerhoff do glavne teze obravnavanega članka dr. Ergang-a in dr. ing. Huppertz-a odklonilno stališče.

Priznava, da ogljik, vsebovan v osnovnem jeklu, sodeluje in pospešuje efekt razkrojnega dekapiranja, kar tudi njegova izkustva in dognanja potrjujejo, odklanja pa tezo, da bi ogljik bil primaren, če ne edini faktor pri tem fenomenu. Temu nasproti postavlja naslednji ugotovitvi:

a) Efekt nastopa popolnoma in brezhibno pri leguri Ni/Cr 80/20 in pri bakru, kjer vsebovanega ogljika pravzaprav skoraj ni.

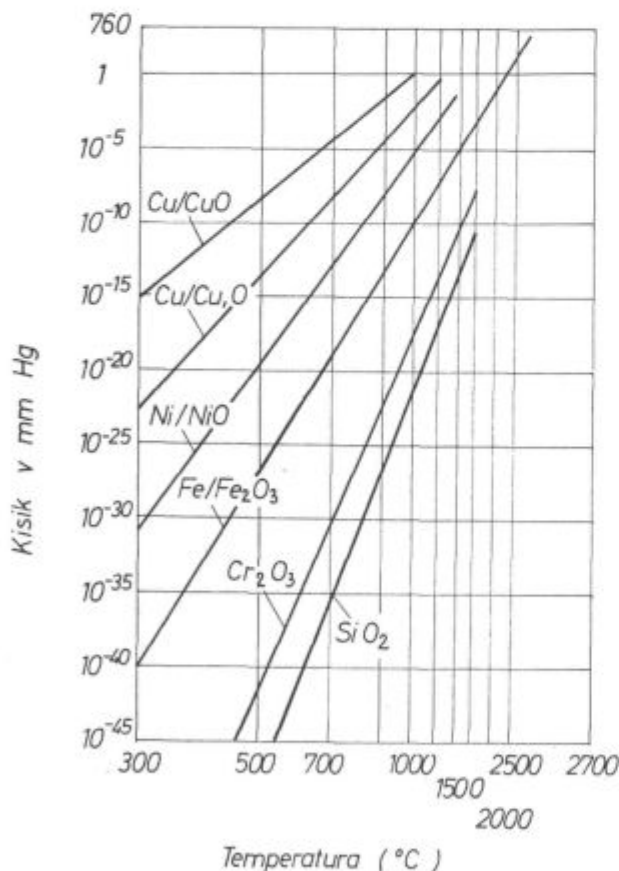
b) Precizne kontrolne analize Cr-Ni-jekla z 0,0451 % C, opravljene v nekem inštitutu, so pokazale popolnoma enako vsebnost ogljika v jeklu pred žarjenjem v vakuumu in po njem (spaltbeize).

Splošno v nobenem primeru ni bilo mogoče ugotoviti dekarbonizacije.

Tukaj bi pripomnil, da sta avtorja članka svoje zaznavne dekarbonizacije dosegla z abnormarno dolgimi in ponavljajočimi se žarjenji, medtem ko v praksi redukcijsko žarjenje traja kvečjemu 1 h do 3 h. Verjetno je to predlog za protislovje.

Obstoji še ena neskladnost med rezultati obravnavanih raziskav in ugotovitvami dr. W. Herdieckerhoffa:

po njegovi izjavi in podatkih je vakuum-postopek uspešno in učinkovito sredstvo za regeneracijo pomotoma oksidirane ali rjaste površine hladno predelanih izdelkov.



Disociacijski tlaki oksidov na črvstih kovinah.

Fig. 1

Dissociation pressures of oxides on solid metals (by B. Lustmann, Steel Proc. 32, 1946)

Dr. Ergang in dr. Huppertz pa po namerni oksidaciji svetlo vlečene Cr-Ni-žice (3. poskusna serija) nista dosegla z žarjenjem v vakuumu prvotno svetle površine. Verjetno so razlog za to abnormavno dolgi časi oksidacije, zaradi tega tudi močnejša oksidna prevleka, ter prenizka stopnja vakuuma.

Umetnost in potreba nadaljnjih raziskav

Iz vsega izloženega je razvidno, da je na tem področju še vedno dosti nalog in nerešenih problemov za raziskovalno delo.

Za podlago bi kot smernice in izhodiščne točke omenil nekatere rezultate obravnavanega raziskovalnega dela ter nekaj nespornih ugotovitev in znanih dejstev:

1. Po tabeli 6 (4. serija poskusov) je pri žici, kvalitete Ni-Cr 80/20, začetna vsebnost ogljika 0,02 % C po vseh žarjenjih v vakuumu ostala popolnoma nespremenjena, torej nobene zaznavne izgube ogljika ni bilo.

2. Značilna je ugotovitev, da se procentualno razogljichenje visokoogljicne žice za kroglične ležaje kv. 105Cr4 giblje v enakih mejah kot pri preizkušanih Cr-Ni-jeklih (glej tabelo 6 in tabelo 8!).

Ker je bil premer poskusne žice Cr-Ni-kvalitet 6 mm Ø, jekla kv. 105Cr4 pa 6,5 mm Ø, znaša pri slednjem volumen, oz. masa na enoto površine samo cca 8 % več kot pri žici Cr-Ni-kvalitet. Torej je težinsko »poraba« ogljika na enoto površine približno enaka pri vseh, kljub navedenemu dejstvu, da je površina žice kv. 105Cr4 bila močno škajasta, oziroma oksidirana.

Po metalografskem pregledu te žice po žarjenjih v vakuumu površinskega razogljichenja sploh ni bilo mogoče ugotoviti.

Upoštevač še dejstvo, da se je vsebnost ogljika v glavnem zmanjšala samo od 1,02 % C na 1,00 % C, kar je pri homogeni razdelitvi ogljika po prerezu zanemarljivo, se lahko reče, da rezultati potrjujejo tezo dr. Herdieckerhoffa, da razogljichenja — posebno površinskega — pri žarjenju vakuumu praktično ni.

3. Kot je znano, so pri žarjenju v vakuumu različne stopnje vakuuma, npr. 100, 10 ali 1 Mikron, različne kvalitetne kategorije, katerih vsaka ustreza nalogam, ki jim sosednja nižja ni kos.³

Za doseg enotnih rezultatov istega poskusa ali vakuum-postopka je nujno potrebno omejiti nihanje predpisanega delovnega vakuuma v čim ožji razpon.

4. Pri visokolegiranih Cr-Ni-jeklih in legurah tenka oksidna prevleka sestoji skoraj povsem iz kromovega oksida Cr₂O₃. Toda pri ostali, posebno pa ogljikovi, vroče valjani žici škaja navadno sestoji iz treh ločljivih plasti: wüstitne (FeO) spodaj, magnetitne (Fe₃O₄) v sredi in hematitne (Fe₂O₃) faze zgoraj. Njihovo razmerje v škaji je odvisno od več faktorjev, vendar se po podatkih v literaturi orientacijsko lahko vzame, da znaša:

FeO-faza : 95—80 %
Fe₃O₄-faza : 4—18 %
Fe₂O₃-faza : 1—2 %

Torej Fe₂O₃-faza (nasičeni oksid) je zanemarljiv del dejanske oksidne prevleke!

Iz navedenega sledi, da škaja ogljikove in nizkolegirane žice že apriori v glavnem sestoji iz suboksidov.

Če upoštevamo možnost izhlapevanja suboksidov pri danih pogojih žarjenja v vakuumu, potem imamo pojasnilo omenjenega pojava ohlapno se držečih ostankov škae (verjetno reducirane) na površini jeklene žice po žarjenju: spodnja vezna plast FeO je izhlapela!

NB! Železov oksid Fe₂O₃ pri temperaturi od cca 1100° C navzgor razpada in prehaja v Fe₃O₄ po formuli: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$.

Torej za osvobajanje kisika na tem temperaturnem področju ni nujna disociacija Fe₂O₃!

ZAKLJUČEK

Čprav je termično dekapiranje v vakuumu zanimivo predvsem za visokovredne Cr-Ni-kvalitete, smatram, da bi ravno za spoznavanje vloge ogljika bilo smotrno opravljati raziskave na dveh ekstremnih skupinah materiala: kovinah, legurah in jeklih, ki so skoraj brez ogljika, ter na čistih visokoogljicnih jeklih s čim manj ostalih primesi (npr. orodno jeklo Č 1940 alias O.C.100). Pri le-teh bi bilo treba temeljito preiskati škaajo, oziroma oksidno prevleko, kar je tem lažje, čim večja je njena debelina.

Pred žarjenjem v vakuumu bi bilo treba ugotoviti nje strukturo po plasteh, srednjo kemijsko sestavo in vsebnost ogljika; po vakuum-postopku pa videz, stanje in kemijsko sestavo. Ta je posebno zanimiva pri ohlapno se držečih ostankih, ki so pretežno ločeni od površine žice.

Po tezi dr. Erganga in dr. ing. Huppertza predstavljajo le-ti nereducirano zunanjo plast škae (vsled domnevnega pomanjkanja ogljika); po tezi dr. Herdieckerhoffa pa so reducirani in mehki, enako kot prilagajoča se kožica na površini.

NB! Razloček je zelo važen glede na brezhibno vlečenje tako dekapirane žice!

Pri valjani žici z razmeroma debelo oksidno prevleko, ki se da lahko in lepo ločiti od metalne površine žice (npr. s pomočjo aparata za mehnično dekapiranje), je možno raziskati odvisnost procesa od medsebojnega vpliva osnovni material — škaja. Možno je namreč enkrat žariti material skupno s škajo na površini, drugič pa ločeno količino škae posebej v vakuumu in ugotoviti spremembe. Poleg ostalih preiskav se lahko vključi še kontrola teže pred žarjenjem in po njem.

NB! Pri tem je treba ukrepati tako, da ne bo prišlo do falsifikata rezultatov. To je možno npr.

z odsesanjem lahkoletičih prašnih delcev vzorčne količine na začetku evakuacije žarilnega prostora. Stvar se da preprečiti, če se vzorčna količina predhodno evakuira pri cca 200°C v istem žarilnem prostoru, potem šele stehta in končno opravi poskusno redukcijsko žarjenje v vakuumu.

Za uspešno eksperimentalno določanje ustreznih pogojev za žarjenje v vakuumu, posebno za Cr-Ni-kvalitete vseh vrst in nians, je potrebno, da poskusna žarilna naprava omogoči delovne temperature vsaj do 1100°C; črpalni agregat pa da

zagotavlja želeni vakuum v žarilnem prostoru v razponu od 100 Mikronov (10⁻¹ Torr) do 1 Mikron (10⁻³ Torr).

Literatura

1. Dr. Werner Herdieckerhoff: Abhandlungen, Mitteilungen, osebne informacije.
2. Dr. R. Ergang, dr. ing. P. H. Huppertz: »Entzundern von Drähten aus Cr-Ni-Stählen und — Legierungen im Vakuum« Draht-Welt No. 9/1965.
3. Dipl. ing. M. Nikolić: »Visoki vakuum kot zaključna faza v razvoju svetlega ali belega žarjenja«. Zelezarski zbornik, Leto 7, št. 3, 1973.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren, welches nach dem Jahre 1956 Dr. Werner Herdieckerhoff bei der Entwicklung und Prüfung seiner Doppelvakuum-Topfglühöfen entdeckte und »Spaltbeize« nannte, ist schon in der Industrie praktisch eingeführt, vorwiegend zum Entzundern der warmgewalzten Cr-Ni + Drähte.

Doch das Phänomen wurde bisher betreffend Mechanismus und im Prozess mitwirkende Faktoren noch nicht ganz durchgeforscht und geklärt.

Auch die Meinungen darüber sind nicht einig.

Auf Grund seitens der Firma Dr. W. Herdieckerhoff im J. 1970 zur Verfügung gestellten Materials, und des Umstandes, dass nachher, bis zum J. 1974, in dem greifbaren Fach-Schrifttum (Stahl u. Eisen, Blech, Draht, Draht-Welt) keine neuen Beiträge bzw. Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet aufzufinden waren, ist in diesem Aufsatz kritische Darstellung der Abhandlung »Entzundern von Drähten aus Cr-Ni-Stählen und — Legierungen im Vakuum« von Dr. R. Ergang und Dr. ing. P. H. Huppertz gegeben.

Die Abhandlung wurde zuerst in der Fach-Zeitschrift »Draht-Welt«, No. 9/1965 veröffentlicht, und gibt Bericht über die Forschungsarbeit betreffend massgebende Faktoren beim Phänomen des thermischen Entzunderns im Vakuum.

Im Schrifttum geben die Authoren die Unterlagen, bzw. die Publikationen auf, welche sie beim Entwurf und der Ausführung dieser Arbeit benützt haben.

Leider hat auch diese umfangreiche Forschungsarbeit die endgültige Lösung des Problems nicht gegeben.

Mit Schlussfolgerungen ist auch dr. Herdieckerhoff nicht ganz einig, wie es aus seinen Abhandlungen und Mitteilungen zu ersehen ist.

In diesem Aufsatz sind die Unstimmigkeiten aufgewiesen und diskutiert, und anschliessend persönliche Meinungen, auch als Suggestionen und Anweisungen für die weitere Forschungsarbeit, angegeben.

SUMMARY

The method discovered by Dr. W. Herdieckerhoff during the development and testing own annealing pits for the both-side vacuum and called »spalling pickling« is already in industrial use especially for pickling hot rolled Cr-Ni wire.

But the mechanism and influential parameters in the process are not completely investigated and explained yet. Also opinions on it are not uniform.

Based on the printed material received from the company Dr. W. Herdieckerhoff in 1970 and due to the fact that till 1974 no new papers on investigations in this field were published in the professional references (Stahl u. Eisen, Blech, Draht, Draht-Welt) this paper gives a critical review of the paper »Entzundern von Drähten aus Cr-Ni

Stählen und — Legierungen im Vakuum« by Ergang and Huppertz. The paper was initially published in Draht-Welt, No. 9/1965 and presents the research on basic parameters in the phenomenon of thermal pickling in vacuum. In references the authors cite papers which gave them idea and help in performance of those investigations. Unfortunately, also extensive research did not completely solve the problem.

Also Herdieckerhoff does not agree completely with the conclusions of that paper as apparent from his informations and proceedings.

In this paper incompatibilities are shown and discussed, personal opinions are cited, and suggestions and instructions for further research work are given.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ которого разработал 1956 г. Др. Herdieckerhoff по случаю развития и исследований в своих нагревательных колодах на взаимный вакуум и назвал »Spaltbeize« (Разложенное декапирование) уже находится в применении в промышленности, главным образом для декапирования горячекатанной Cr-Ni проволоки. Несмотря на это, феномен, что касается механизма и прочих факторов которые участвуют в процессе еще на вполне исследован и разъяснен. Также мнения о нем весьма различны.

На основании материала которого автор этой статьи получил 1970 г. от фирмы Др. W. Herdieckerhoff, а также действия, что все до включая 1974 г. не было возможности в доступной специальной литературе (Stahl u. Eisen, Blech, Draht, Draht-Welt) заследить никаких новых работ, отн. результатов новых исследований в этой области, то в этой работе автор статьи подал критический

осмотр работы Др-а Ergang-а и Др-а P. H. Huppertz-а: »Entzundern von Drähten aus Cr-Ni-Stählen und Legierungen im Vakuum« (Декапирование проволоки из Cr-Ni сталей и сплавов в вакууме). Статья была сначала опубликована в журнале »Draht-Welt«, No. 9/1965, дает описание исследований основных факторов феномена термического декапирования в вакууме. В осмотре литературы авторы приводят документацию, которая им послужила для выполнения предметных исследований. К сожалению эта обширная работа не дала конечного решения проблемы. С результатами исследований не согласен также Др. Herdieckerhoff, что очевидно в его научных работах и опубликованных сообщений.

В этой статье изнесены несовместности а в заключении подало личное мнение автора статьи, а также и рекомендации и инструкции для последующих исследований.