

KAZIMIERZ GRANAT



**WIELOSKŁADNIKOWE STOPY Fe–C–Cr–Si
ODPORNE NA ZUŻYCIE, PRZEZNACZONE
NA ODLEWY I WARSTWY NAPAWANE**

Kazimierz GRANAT

**WIELOSKŁADNIKOWE STOPY Fe–C–Cr–Si
ODPORNE NA ZUŻYCIE, PRZEZNACZONE
NA ODLEWY I WARSTWY NAPAWANE**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2005

Recenzenci
Józef GAWROŃSKI
Mieczysław KACZOROWSKI

Opracowanie redakcyjne i korekta
Alina KACZAK

Redaktor naukowy
Bogusław DEMBIŃSKI

Projekt okładki
Szymon CHOIŃSKI

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0867-5325

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr ?????/2005

*stopy Fe–C–Cr–Si, krzemki, węglkokrzemki,
właściwości użytkowe, warstwy stopowe,
odlewanie, napawanie*

Kazimierz GRANAT*

WIELOSŁADNIKOWE STOPY Fe–C–Cr–Si ODPORNE NA ZUŻYCIE, PRZEZNACZONE NA ODLEWY I WARSTWY NAPAWANE

Przedstawiono analizę wpływu dodatku krzemu na strukturę i właściwości użytkowe stopów Fe–C–Cr. Na podstawie aktualnych danych termodynamicznych zawartych w Banku Danych THERDAS sporządzono wykres powierzchni likwidus oraz izotermiczny przekrój równowagi fazowej w temperaturze 1200 °C stopów Fe–C–Cr. Korzystając z tak opracowanych, zweryfikowanych badaniami laboratoryjnymi danych, określono wpływ dodatku 3, 6, i 10% wag. Si na krystalizację pierwotnych i przedeutektycznych faz układu Fe–C–Cr. Stwierdzono, że dodatek krzemu powoduje początkowo zmniejszenie i ostatecznie zanik obszarów pierwotnej krystalizacji austenitu, cementytu i węgla typu $M_{23}C_6$. Równocześnie powiększają się obszary pierwotnej krystalizacji ferrytu, węglków typu M_7C_3 , grafitu i fazy σ . W zakresie krystalizacji przedeutektycznej tworzą się obszary występowania krzemku typu M_5Si_3 już przy zawartości do 30% wag. chromu w stopie. Badano stopy wytworzone w warunkach technologicznych zawierające od 0,5 do 5% wag. C, od 7,5 do 30% wag. Cr i do 11% wag. Si oraz stopy wysokochromowe zawierające około 5% wag. C, od 55 do 62% wag. Cr i od 7,5 do 11% wag. Si. Wytworzono je w procesach odlewania do form metalowych i skorupowych lub napawania łukowego samoosłonową elektrodą proszkową. Poza znanymi fazami z układu Fe–C–Cr stwierdzono, na podstawie badań metalograficznych, rentgenowskich, mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej, występowanie w badanych stopach krzemków typu M_3Si i M_5Si_3 oraz węglkokrzemków typu M_7X_3 , M_5X_3 , M_3X_2 i $(Fe,Cr)_6CSi$. Wykazano, że wskutek sprężystego odkształcenia sieci ferrytu zwiększa się jego twardość i zmniejsza rozpuszczalność w nim węgla i chromu, prowadząc do zwiększenia w strukturze ilości węglków. W wyniku tych oddziaływań zwiększa się twardość i odporność na zużycie badanych stopów. Najkorzystniejszy wpływ krzemu obserwuje się w stopach zawierających do 3% wag. węgla i do 20% wag. chromu. Ustalono ponadto, że dodatek powyżej 8% wag. krzemu zwiększa odporność stopów na utlenianie w temperaturze 1000 °C i w czasie do 100 godzin. Największą odpornością na utlenianie charakteryzowały się stopy zawierające powyżej 3% wag. C i 20% wag. Cr. Wyniki badań odporności na korozję w 0,1n roztworach HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $NaOH$ i KCl wykazały, że jest ona porównywalna lub większa w roztworach kwaśnych od referencyjnych stali ferrytycznej H17 i austenitycznej H17N13M2T w przypadku stopów zawierających powyżej 3% wag. C, 20% wag. Cr i 8% wag. Si, i pozostałych roztworach dla stopów zawierających powyżej 6% wag. Si. Wykazano ponadto, że możliwe jest zastosowanie trudno obrabialnych, często nastęrczających trudności w procesie wytwarzania, stopów Fe–C–Cr–Si charakteryzujących się najlepszymi właściwościami użytkowymi, do wytwarzania warstw stopowych na odlewach żeliwnych metodami natryskiwania lub napawania plazmowego.

* Instytut Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

1. WPROWADZENIE

Wymagania stawiane przez współczesną technikę materiałom konstrukcyjnym mają na celu zwiększenie trwałości i niezawodności elementów maszyn i urządzeń. Zużycie części maszyn, spowodowane tarciem i korozją, prowadzi do znacznych strat w gospodarce, na które składają się nie tylko koszty materiałów, lecz również koszty przestojów w procesie wytwórczym oraz koszty napraw. Dlatego uzasadnione jest podejmowanie badań mających na celu zwiększenie odporności części maszyn na zużycie ścierne i korozję. Odbywa się to przez zastosowanie do ich budowy nowych materiałów lub poprawę właściwości obecnie stosowanych.

Wprowadzenie do stopów żelaza z węglem odpowiednich pierwiastków stopowych pozwala na polepszenie ich właściwości wskutek zmiany cech osnowy, oraz regulację udziału, rodzaju, kształtu, wielkości i rozmieszczenia innych faz tworzących strukturę stopów. Uznaną grupę stopów odpornych na zużycie ścierne i korozję stanowią stopy Fe–C–Cr [72, 82, 124, 128, 134, 139, 150].

W opublikowanych w ostatnich latach pracach z dziedziny rozwoju i optymalizacji właściwości stopów odpornych na zużycie, korozję i utlenianie w podwyższonych temperaturach widoczna jest tendencja do poszukiwania nowych dodatków stopowych lub do poprawy właściwości istniejących stopów w wyniku wprowadzania tanich i łatwo dostępnych pierwiastków stopowych. Szczególną rolę przypisuje się tu między innymi dodatkowi krzemu [23, 24, 25, 34, 52, 53, 162].

Na podstawie analizy danych z literatury i badań własnych stwierdzono, że stopy Fe–C–Cr–Si powinny spełniać oczekiwania dotyczące dużej odporności na zużycie, szczególnie zużycie ścierne luźnym ścierniwem, występujące np. w przemyśle wydobywczym, w produkcji cementu i materiałów ogniotrwałych lub transporcie rurowym. Stopy te charakteryzują się także dobrą odpornością na działanie podwyższonej temperatury [31, 42, 60, 73, 94, 130, 155, 158].

W przedstawionej monografii dokonano analizy wpływu dodatku krzemu na:

- zmiany strukturalne stopów Fe–C–Cr, związane między innymi ze zmianami aktywności i rozpuszczalności węgla i chromu,
- przemiany fazowe i budowę potrójnego układu fazowego Fe–C–Cr,
- zmiany właściwości stopów Fe–C–Cr, takich jak odporność na zużycie, korozję elektrochemiczną i utlenianie związane z:

- umocnieniem osnowy,
- wzrostem ilości twardych wydzielań,
- tworzeniem nowych faz.

Na podstawie wyników analizy sformułowano główny cel pracy i zakres badań.

Ocena efektów oddziaływania krzemu w stopach Fe–C–Cr dokonana została na podstawie obliczeń termodynamicznych, badań metalograficznych, badań odporności stopów na zużycie, korozję i utlenianie oraz badań wytrzymałościowych (w tym badań w podwyższonej temperaturze). Określono przydatny do zastosowania skład stopów pozwórných Fe–C–Cr–Si oraz dodatkowo technologiczne aspekty zastosowania tych stopów.

Rozpoczętą w Zakładzie Odlewnictwa Instytutu Technologii Maszyn i Automatyzacji Politechniki Wrocławskiej część eksperymentalną pracy autor kontynuował w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen (Niemcy) kierowanym przez Univ. Prof. Dr. hab. Ing. Ericha Lugscheidera podczas pobytów na stażu naukowym w latach 1984–1989, stypendium finansowanym przez DAAD i EG w 1993 roku oraz licznych krótkoterminowych kontaktach w latach 1989–1998.

2. WPŁYW DODATKU CHROMU I KRZEMU NA BUDOWĘ UKŁADÓW RÓWNOWAGI FAZOWEJ STOPÓW ŻELAZA Z WĘGLEM

Zgodnie z układem równowagi fazowej stopów Fe–C w temperaturze otoczenia mogą występować trzy podstawowe fazy: roztwór stały węgla w żelazie α – ferryt oraz grafit (w układzie stabilnym) lub węglik żelaza – cementyt (w układzie metastabilnym).

Obróbka cieplna tych stopów lub obecność pierwiastków stopowych, może powodować wystąpienie także innych faz: roztworu stałego węgla w żelazie γ – austenitu lub produktu jego przemiany bezdyfuzyjnej – martenzytu.

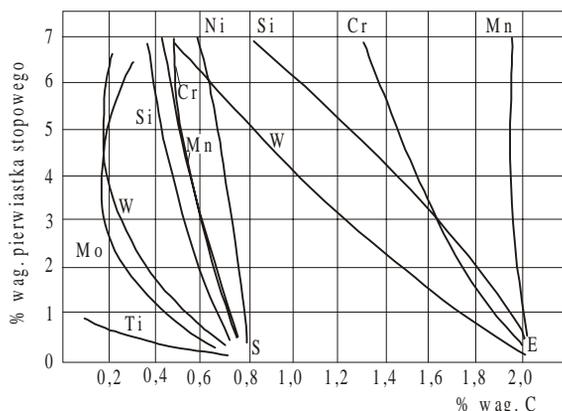
Techniczne stopy żelaza z węglem zawierają liczne pierwiastki, których obecność jest związana z procesem wytwarzania tych stopów. Są to głównie krzem, mangan, fosfor, siarka oraz niewielkie ilości np. chromu, niklu, miedzi itp. Ilościowa i jakościowa ocena wpływu tych pierwiastków, związana z ich wzajemnym oddziaływaniem na właściwości stopu, umożliwiła określenie jego cech użytkowych i zakresu zastosowania.

2.1. WPŁYW DODATKU CHROMU I KRZEMU NA BUDOWĘ UKŁADU Fe–C

Zmiana położenia charakterystycznych punktów układu Fe–C i zachodzące w nim zmiany strukturalne związane są głównie z wpływem pierwiastków stopowych na aktywność i rozpuszczalność węgla w żelazie [87]. Obecność chromu i krzemu w stopach żelaza z węglem powoduje przesunięcie w kierunku mniejszych zawartości węgla punktów: eutektycznego C oraz, jak pokazano na rysunku 2.1, eutektoidalnego S i punktu maksymalnego nasycenia węglem austenitu E .

Wpływ pierwiastków stopowych na odchylenie składu chemicznego stopu Fe–C–X od jego składu eutektycznego, a zatem przemieszczanie się punktu eutektycznego C układu wieloskładnikowego, określa się często po uwzględnieniu pojęcia tzw. eutektycznego równoważnika węgla

$$C_e = C_c - \sum_{i=1}^n M'_i X_i \quad (2.1)$$



Rys. 2.1. Wpływ dodatków stopowych na położenie punktów S i E układu Fe-C [7]

Fig. 2.1. Influence of the alloying elements on position of the S- and E-points in the Fe-C system [7]

w którym: C_e – eutektyczny równoważnik węgla, % wag.,
 C_c – ilość węgla w eutektyce, % wag.,
 X_i – ilość danego pierwiastka, % wag.,
 M'_i – współczynnik określający wpływ pierwiastka X na rozpuszczalność węgla w ciekłym stopie Fe-C-X,
lub po uwzględnieniu wpływu do 9% wag. chromu i do 5,5% wag. krzemu (są to wartości maksymalne, dla których wzór ten obowiązuje)

$$C_e = 4,26 - 0,063Cr + 0,31Si \quad (2.2)$$

gdzie: Cr, Si – ilość chromu i krzemu w stopie, % wag.

Podobnie jak zawartość węgla w eutektyce, również maksymalna rozpuszczalność węgla w austenicie zależy od zawartości pierwiastków stopowych i wynosi

$$C_{E'} = 2,08 + \sum_{i=1}^n M_{1,i} X_i \quad (2.3)$$

gdzie: $C_{E'}$ – maksymalna rozpuszczalność węgla w austenicie, % wag.,

X_i – ilość danego pierwiastka, % wag.,

$M_{1,i}$ – współczynnik określający wpływ pierwiastka na rozpuszczalność węgla w austenicie,

a po uwzględnieniu wpływu do 20% wag. chromu i do 6% wag. krzemu wzór (2.3) przyjmuje postać

$$C_{E'} = 2,08 - 0,11Si - 0,07Cr \quad (2.4)$$

Zawartość węgla w austenicie w temperaturze przemiany eutektoidalnej, a zatem w eutektoidzie, opisują następujące wyrażenia empiryczne [35]:

- dla układu Fe–C_{gr}

$$C_{S'} = 0,69 - 0,15\text{Si} - 0,08\text{Ni} - 0,05(\text{Cr} + \text{Mn}) \quad (2.5)$$

- dla układu Fe–Fe₃C

$$C_S = 0,80 - 0,11\text{Si} - 0,08\text{Ni} - 0,05(\text{Cr} + \text{Mn}) \quad (2.6)$$

gdzie: $C_{S'}$ – zawartość węgla w eutektoidzie (w układzie stabilnym), % wag.,

C_S – zawartość węgla w eutektoidzie (w układzie metastabilnym), % wag.

W wyniku oddziaływania dodatku krzemu i chromu wzrasta ilość perlitu i węglików w strukturze stopów. Szczególnie w przypadku krzemu, intensywnie oddziałującego na położenie punktu eutektycznego, obserwuje się silny wpływ na krystalizację pierwotną stopów żelaza z węglem.

Pod wpływem pierwiastków stopowych zmianie ulega nie tylko położenie punktów charakterystycznych wykresu Fe–Fe₃C, lecz również temperatura przemian eutektycznej i eutektoidalnej (rys. 2.2 i 2.3). Obniżenie temperatury krzepnięcia żelaza, spowodowane dodatkiem 1% wag. krzemu, chromu lub węgla, wynosi odpowiednio 8, 1,5 i 65 °C [124].

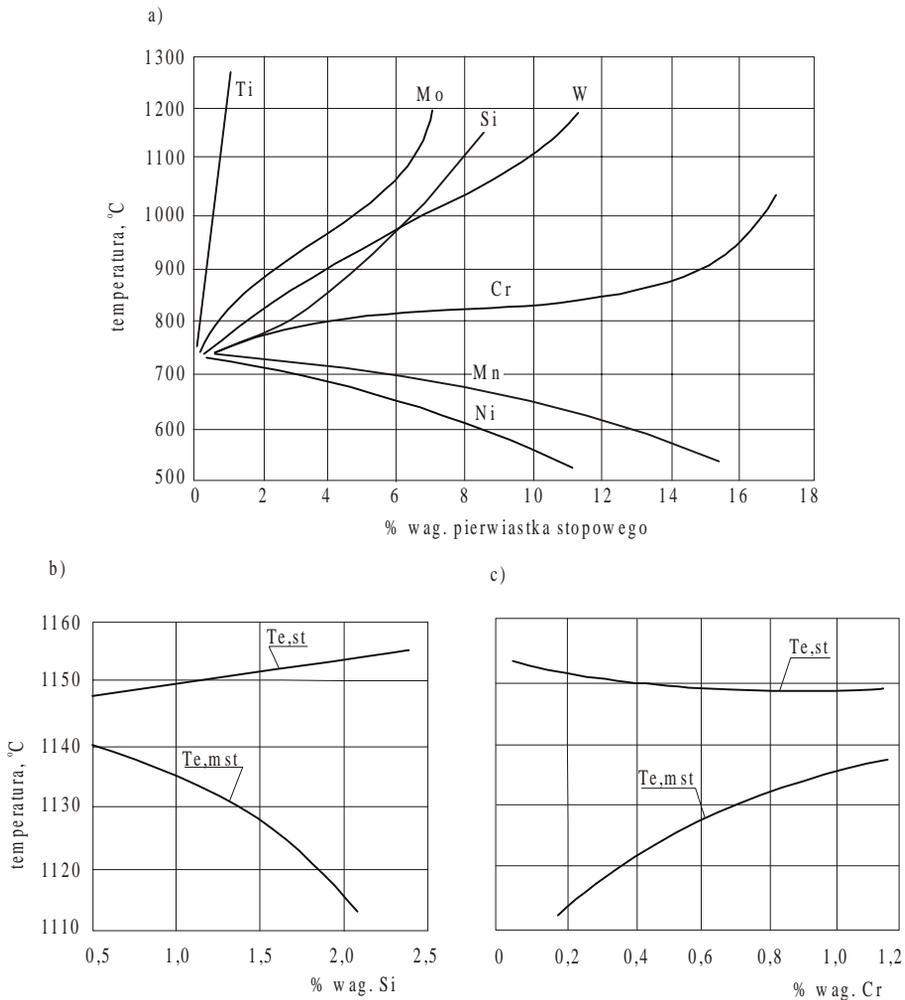
W wyniku zmian położenia punktów charakterystycznych układu żelaza z węglem pod wpływem dodatków stopowych następuje również zmiana wielkości i położenia obszarów występowania poszczególnych faz.

Pierwiastki stopowe podzielono tu na dwie grupy [121]. Do pierwszej należą te, które zmniejszają obszar występowania roztworu Fe γ (np. Al, Si, P) oraz znajdujące się w układzie okresowym na lewo od żelaza, pierwiastki metali przejściowych o sieci sześcienniej przestrzennie centrowanej (np. Cr, Mo, V). Do drugiej grupy należą pierwiastki stabilizujące lub rozszerzające zakres występowania austenitu, zajmujące w sieci strukturalnej pozycje międzywęzłowe (C, N) i pierwiastki metali przejściowych o sieci sześcienniej płasko centrowanej lub heksagonalnej (np. Ni, Mn).

Wpływ dodatku chromu i krzemu na obszar występowania austenitu przedstawiono na rysunku 2.4.

Jak wynika z rysunku 2.4, obszar występowania roztworu Fe γ zanika przy zawartości powyżej 22% wag. Cr, 0,6% wag. C i temperaturze 1275 °C [16]. Według najnowszych danych zanik następuje już przy zawartości 20% wag. Cr i 0,5% wag. C [136], a w przypadku krzemu już przy zawartości około 8% wag. Si i około 0,3% wag. C. W wyniku zawężania przez chrom i krzem obszaru występowania austenitu powstaje trwały w całym zakresie temperatur, stabilny roztwór Fe α .

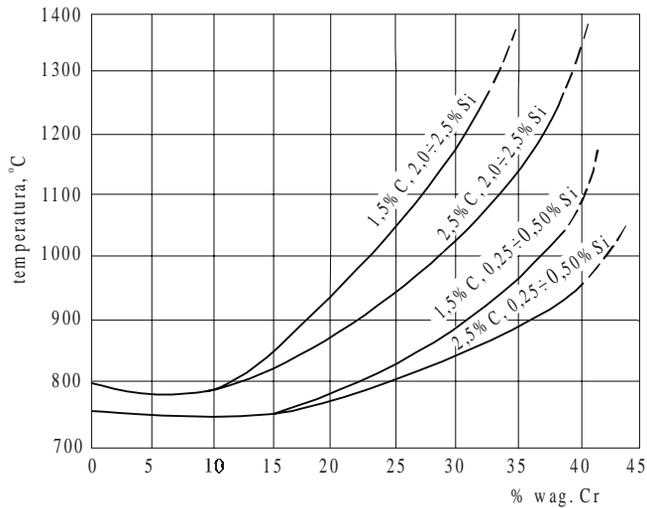
Chrom i krzem wpływają także na przebieg przemian austenitu. Zgodnie z danymi [8], udział austenitu, ulegającego przemianie w quasi-eutektoid lub perlit zdegenerowany lub perlit, zależy między innymi od stopnia przechłodzenia stopu, krzywizny po-



Rys. 2.2. Wpływ dodatków stopowych na temperaturę przemiany eutektoidalnej (a) [7] i temperaturę przemiany eutektycznej (b, c) [115] układu Fe-C

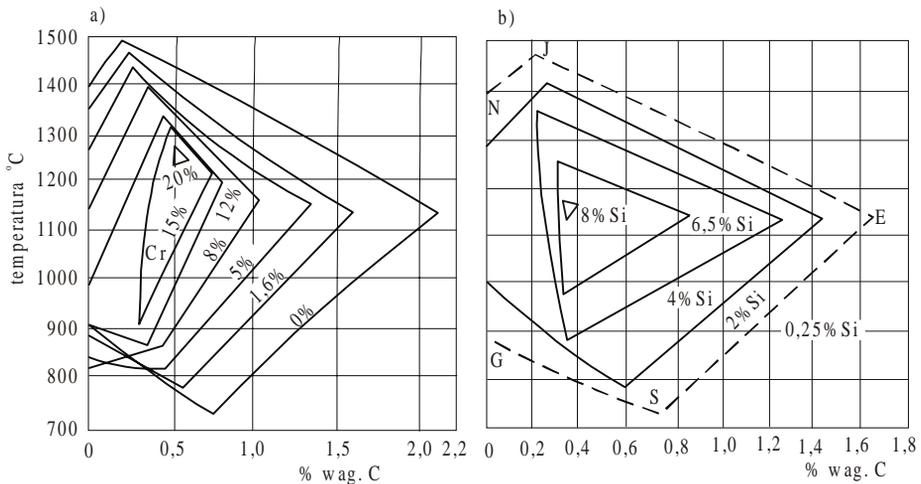
Fig. 2.2. Influence of alloying elements on temperatures of the eutectoid transformation (a) [7] and eutectic transformation (b, c) [115] in the Fe-C system

wierzchni cementytu przedeutektoidalnego, stopnia segregacji pierwiastków w austenicie i składu chemicznego, np.: chrom i magnez zmniejszają stopień anormalności przemiany, a krzem go zwiększa. Krzywizny powierzchni cementytu pierwotnego, mające zwykle kształt falistych stopni ujawnianych na powierzchni płytek cementytu, wywołane są wpływem dodatków stopowych. Pierwiastkami wywołującymi przed czołem kolejnych warstw przechłodzenie stężeniowe, decydujące o falistym kształtowaniu się stopni cementytu, są – oprócz krzemu – żelazo, mangan lub fosfor.



Rys. 2.3. Wpływ zawartości Cr i Si na temperaturę przemiany eutekoidalnej żeliwa chromowego [136]

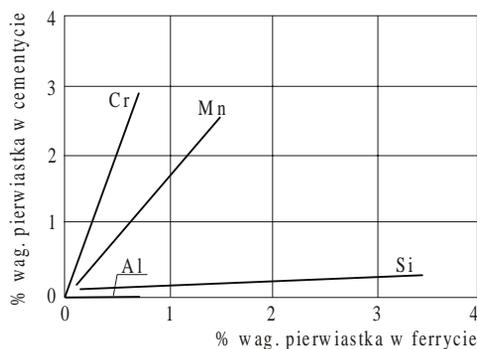
Fig. 2.3. Influence of Cr and Si contents on temperature of the eutectoid transformation in chromium cast iron [136]



Rys. 2.4. Wpływ chromu (a) [136] i krzemu (b) [7] na zakres występowania austenitu w stali

Fig. 2.4. Influence of chromium (a) [136] and silicon (b) [7] on the austenite area in steel

W cementycie ponadto istnieje możliwość rozpuszczania się innych pierwiastków mających bardzo istotny wpływ na jego trwałość [8], co nie jest bez znaczenia w procesach obróbki cieplnej. Chrom zwiększa trwałość cementytu, a rozpuszczalność w nim pierwiastków sprzyjających grafytyzacji jest nieznaczna (Si, Al) w przeciwieństwie do pierwiastków węglilotwórczych (Cr, Mn) [76, 91, 124].



Rys. 2.5. Rozdział pierwiastków między cementytem a ferrytem [36]

Fig. 2.5. Segregation of elements between cementite and ferrite [36]

Rozdział pierwiastków między cementytem a roztworem stałym (rys. 2.5) zależy od temperatury i stopnia przechłodzenia. Zgodnie z danymi [36], ze wzrostem szybkości chłodzenia zmniejsza się w cementycie zawartość pierwiastków węglotwórczych, a zwiększa się zawartość pierwiastków sprzyjających grafityzacji.

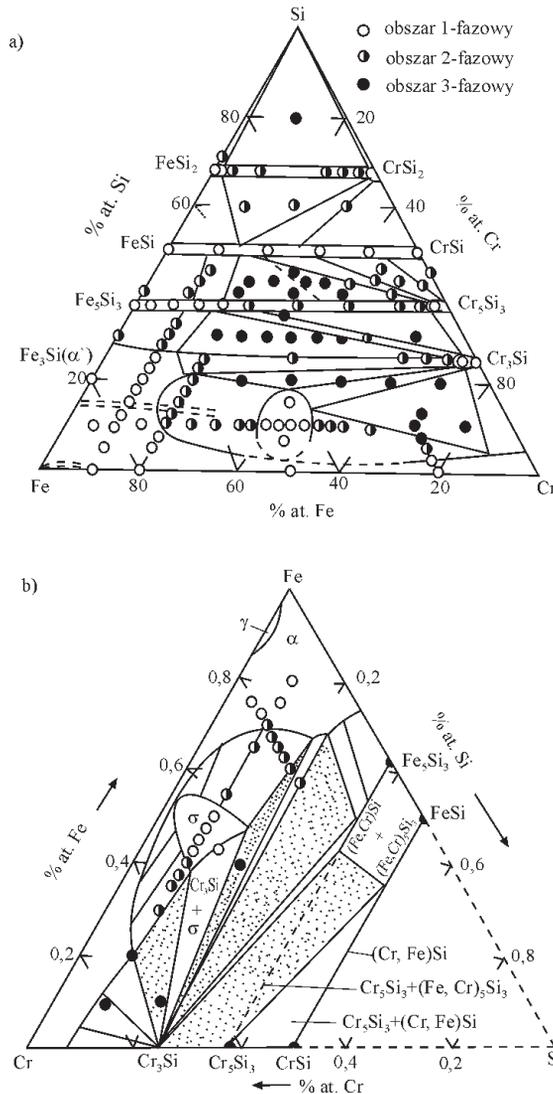
2.2. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA BUDOWĘ PODWÓJNYCH UKŁADÓW Fe–Cr, Cr–C i Fe–C

Przy rozpatrywaniu wpływu krzemu na budowę wykresu równowagi fazowej potrójnego układu Fe–C–Cr niezbędne staje się wyjaśnienie powiązań i zachodzących w nim zmian ze stanowiącymi układy brzegowe, tworzącymi poczwórny układ Fe–C–Cr–Si, wykresami równowagi fazowej układów Fe–Cr–Si, Cr–C–Si i Fe–C–Si. Fazy występujące we wszystkich potrójnych układach równowagi utworzą w odpowiednim (zgodnym z warunkami równowagi termodynamicznej) powiązaniu poczwórny układ równowagi fazowej Fe–C–Cr–Si.

2.2.1. WYKRES RÓWNOWAGI FAZOWEJ UKŁADU Fe–Cr–Si

Wpływ dodatku krzemu na budowę układu Fe–Cr przedstawiono na rysunku 2.6. Na wykresie, sporządzonym na podstawie wyników badań metalograficznych i rentgenowskich próbek wyżarzonych w temperaturze 900 °C (rys. 2.6a) oraz 950 °C, występują fazy znane z podwójnych układów brzegowych Fe–Cr, Fe–Si i Cr–Si [89, 102, 103], które tworzą obszary jedno-, dwu- i trójfazowe.

Badania przeprowadzone w pracy [37] wykazały, że istnieje wzajemna rozpuszczalność twardych krzemków chromu i żelaza ($HV > 1000$ [40, 80, 140, 151, 152, 155]), przy czym krzemki CrSi i FeSi charakteryzują się pełną wzajemną rozpuszczalnością, podczas gdy krzemki Cr_5Si_3 i Fe_5Si_3 oraz $CrSi_2$ i $FeSi_2$ mają ograniczoną wzajemną rozpuszczalność, odpowiednio 30% i 5%.



Rys. 2.6. Przekrój izotermiczny układu Fe–Cr–Si w temperaturze 900 °C;
a – według [38]; b – według [5]

Fig. 2.6. Isothermal section of the Fe–Cr–Si system at 900 °C;
a – acc. to [38]; b – acc. to [5]

Krzem wpływa stabilizująco na fazę σ , powodując rozszerzenie zakresu jej występowania w kierunku mniejszych zawartości chromu i wyższej temperatury [38, 143, 157, 158].

Obliczony na podstawie aktualnie dostępnych danych termodynamicznych wykres równowagi układu Fe–Cr–Si (rys. 2.6b) odznacza się bardzo dobrą zgodnością z wy-

kresem przedstawionym przez autorów [38] (rys. 2.6a), których wyniki badań eksperymentalnych naniesiono na teoretyczny wykres.

Jedyną różnicą obserwowaną na przedstawionych wykresach równowagi układu Fe–Cr–Si jest wielkość obszaru występowania fazy α w bogatym w chrom narożniku układu potrójnego.

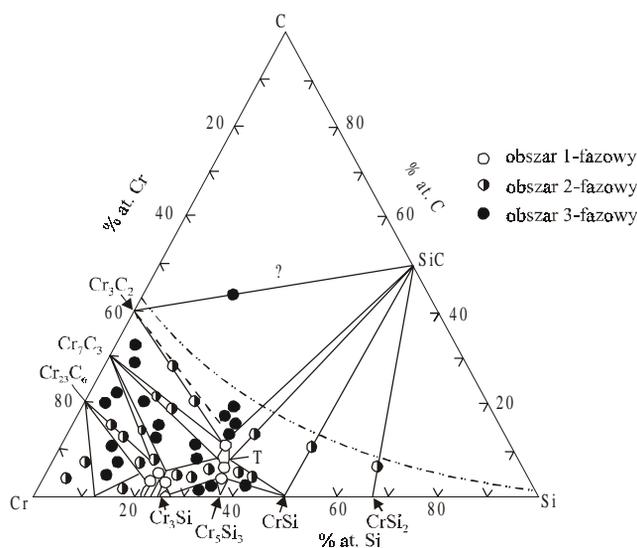
Obliczenia potwierdzają ponadto powiększenie, pod wpływem dodatku krzemu, obszaru występowania fazy σ . Obszar ten występuje jeszcze w temperaturze 1127 °C, podczas gdy w podwójnym układzie Fe–Cr maksymalna temperatura występowania tej fazy wynosi 821 °C [89, 102].

2.2.2. WYKRES RÓWNOWAGI FAZOWEJ UKŁADU Cr–C–Si

Przedstawiony na rysunku 2.7 wykres równowagi fazowej układu Cr–C–Si jest efektem studiów literaturowych oraz metalograficznych i badań rentgenowskich, przeprowadzonych na próbkach wytapianych z czystych składników, a następnie wyżarzanych w temperaturze 1400 °C [118, 137].

Występujące w układach podwójnych (stanowiących układy brzegowe potrójnego układu Cr–C–Si) fazy [61, 89, 102] tworzą obszary równowagi jedno-, dwu- i trójfazowe.

Spośród obszarów jednofazowych na uwagę zasługuje strefa występowania krzemku chromu Cr_3Si , wykazującego zdolność rozpuszczania do $4 \pm 1,5\%$ at. węgla (według danych [115] tylko do około 3,5% at. C) oraz obszar występowania fazy T ($\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$) znanej pod nazwą fazy Nowotnego, do stabilizacji której wymagana jest obecność oko-



Rys. 2.7. Przekrój izotermiczny układu Cr–C–Si w temperaturze 1400 °C [118]

Fig. 2.7. Isothermal section of the Cr–C–Si system at 1400 °C [118]

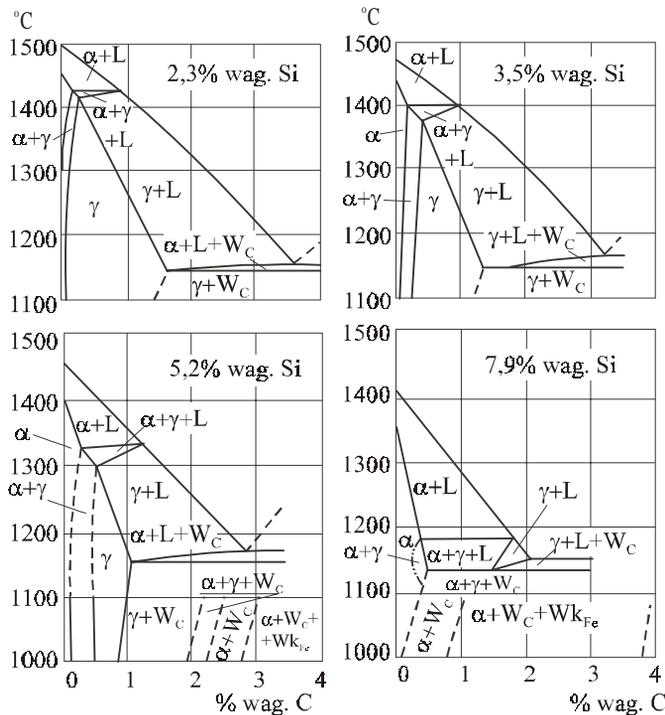
ło 5% at. węgla [15, 78, 84, 117, 118, 145, 151], a jej temperatura topnienia wynosi 2000 °C [84].

Zgodnie z danymi [118], we wzorze stechiometrycznym fazy Nowotnego $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ wartość x zależy od zawartości węgla i zawiera się w przedziale od 0,25 do 1,05. Maksymalna zawartość węgla w tej fazie wynosi zatem 11,5% at., a jej parametr sieciowy równa się: $a = 0,6983$ nm, $c = 0,4738$ nm.

W układzie Cr–C–Si zaobserwowano ponadto występowanie węglkokrzemków przy zawartości powyżej 30% wag. krzemu, w temperaturze badania od 1450 do 1700 °C [84]. Egzotermiczna reakcja między chromem a węglkiem krzemu, występująca w procesie natryskiwania plazmowego warstw odpornych na zużycie, pozwala na wytworzenie w strukturze szybko stygnącego stopu Cr–C–Si węglkokrzemków na bazie chromu oraz węglków chromu [14].

2.2.3. WYKRES RÓWNOWAGI FAZOWEJ UKŁADU Fe–C–Si

Wpływ dodatku krzemu na podwójny, metastabilny układ Fe–C przedstawiono na rysunku 2.8.



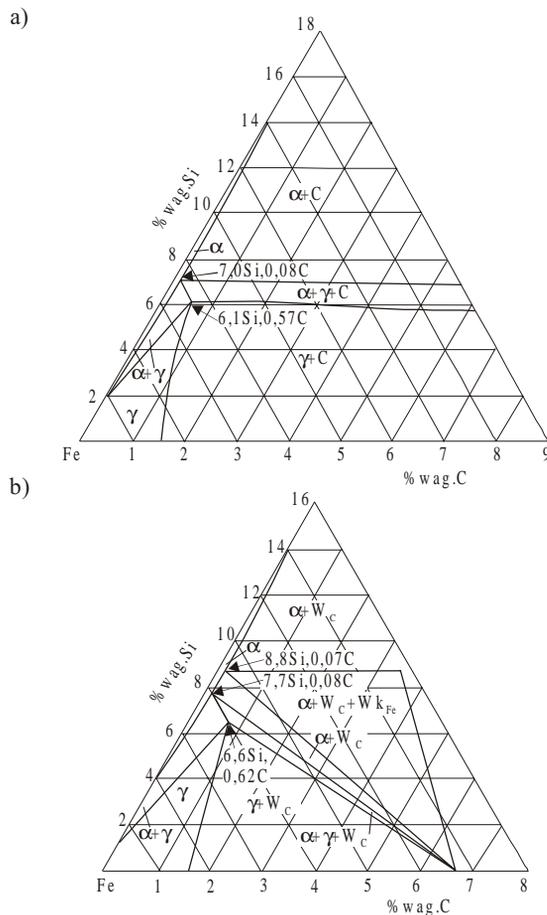
Rys. 2.8. Wpływ krzemu na tworzenie się faz w metastabilnym układzie Fe–C–Si (α – ferryt, γ – austenit, W_c – cementyt, $W_{k_{Fe}}$ – węglkokrzemek żelaza, L – ciecz) [103]

Fig. 2.8. Influence of silicon on phase formation in the metastable Fe–C–Si system (α – ferrite, γ – austenite, W_c – cementite, $W_{k_{Fe}}$ – iron carbosilicide, L – liquid) [103]

Porównanie izotermicznego przekroju stabilnego i metastabilnego układu Fe–C–Si w temperaturze 1000 °C przedstawiono na rysunku 2.9. Występujące w tym układzie fazy znane są z podwójnych układów Fe–C [103], Fe–Si i C–Si [89].

Zgodnie z danymi [98, 131, 146, 148], w stabilnym układzie Fe–C–Si pojawia się obszar (przy zawartości ok. 1% wag. C i ponad 20% wag. Si), w którym w równowadze występuje ciecz, grafit i węgiel krzemu, a w układzie metastabilnym ciecz, cementyt i węgiel krzemu.

Spśród zaznaczonych na rysunku 2.8 faz na uwagę zasługuje występujący przy zawartości powyżej 5% wag. Si złożony węgiel żelazowokrzemowy [147], przez innych autorów nazywany również węglikokrzemkiem żelaza.



Rys. 2.9. Przekrój izotermiczny układu Fe–C–Si w temperaturze 1000 °C:
a – układ stabilny [103]; b – układ metastabilny [97]

Fig. 2.9. Isothermal section of the Fe–C–Si system at 1000 °C:
a – stable system [103]; b – metastable system [97]

W żeliwie białym stwierdza się, już przy zawartości powyżej 5% wag. Si, występowanie złożonego węglika krzemu, którego wzór stechiometryczny odpowiada w przybliżeniu wzorowi $\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{C}_3$, zawierającego 6,5% wag. C i 9% wag. Si [68].

Zgodnie z danymi [97], węgl kokrzemki żelaza zawierają 3,4% wag. C oraz 8,9% wag. Si i odpowiadają wzorowi stechiometrycznemu $\text{Fe}_{5,55}\text{CSi}_{1,12}$, a według [148] wzór stechiometryczny węglika krzemu żelaza zawiera się w zakresie $\text{Fe}_4\text{CSi} - \text{Fe}_6\text{CSi}$. Z nowszych badań wynika [147], że w warunkach zapewniających krystalizację żeliwa według układu metastabilnego, już przy zawartości powyżej 3% wag. Si pojawia się węgiel żelazowokrzemowy o składzie odpowiadającym wzorowi Fe_4CSi , zawierający 4,55% wag. C i 10,66% wag. Si. Jest on składnikiem zarówno eutektyki potrójnej [$\gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_4\text{CSi}$], jak i eutektoidu. Przy większej zawartości krzemu (powyżej 7% wag.) węgiel żelazowokrzemowy występuje w składzie eutektyki podwójnej bez cementytu, a przy zawartości powyżej 10% wag. Si wchodzi w skład eutektyki podwójnej [$\alpha + \text{Fe}_4\text{CSi}$].

W sieci węglika żelaza – cementytu stwierdzono ponadto występowanie niewielkiej ilości krzemu [34, 99, 129, 144]. Według danych [70] w cementycie powstałym w stopie zawierającym 1,65% wag. C i 3% wag. Si ustalono za pomocą mikrosondy obecność 2% wag. Si. Zgodnie z opinią autorów [70], istnieje możliwość podstawiania atomów żelaza w sieci cementytu atomami krzemu, podobnie jak atomami chromu czy manganu [33].

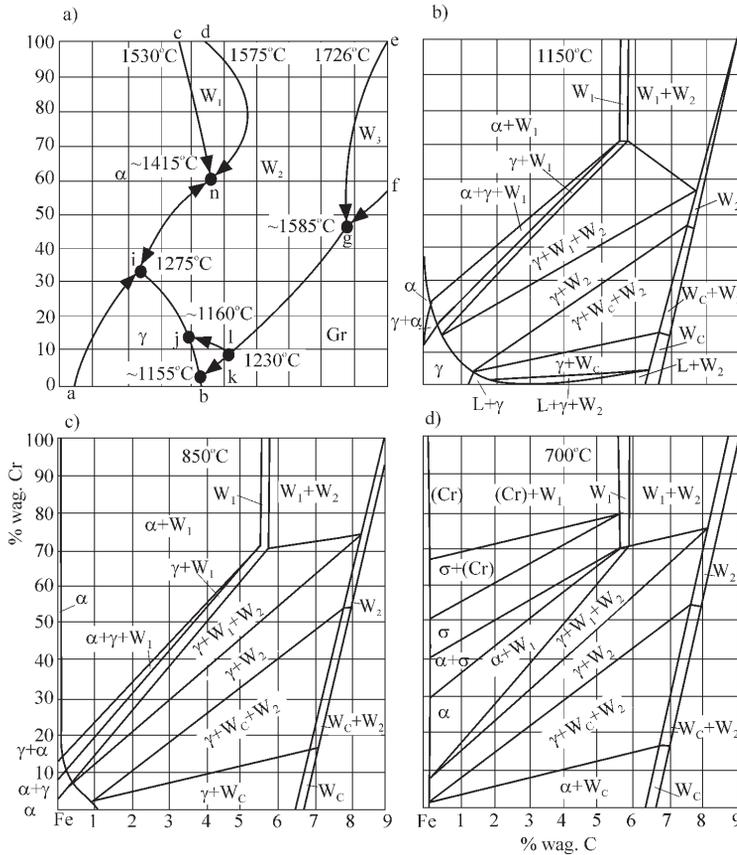
2.3. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA BUDOWĘ POTRÓJNEGO UKŁADU Fe–C–Cr

Podstawą rozważań metaloznawczych w projektowaniu stopów odpornych na zużycie, korozję elektrochemiczną i utlenianie jest układ równowagi fazowej Fe–C–Cr. Dane o budowie tego układu pochodzą, między innymi, z badań układów podwójnych Fe–C, Fe–Cr i Cr–C, stanowiących układy brzegowe w trójskładnikowym układzie Fe–C–Cr [103].

Dzięki pracom wielu badaczy, w chwili obecnej, układ Fe–C–Cr jest poznany w stopniu wystarczającym do identyfikacji występujących w nim faz. Jego najnowszą wersję, w postaci rzutów na płaszczyznę podstawy powierzchni likwidus i przekrojów izotermicznych w temperaturach 1150 °C, 850 °C i 700 °C, przedstawiono na rys. 2.10.

W stanie stałym, w zależności od składu chemicznego, stopy Fe–C–Cr mogą zawierać następujące fazy strukturalne występujące w podwójnych, stanowiących układy brzegowe, układach Fe–C, Fe–Cr i Cr–C: ferryt, austenit, grafit, fazę σ oraz węgliki [16]:

- roztwór stały żelaza w węglu chromu ($\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ o sieci sześciennej, w którym w temperaturze poniżej 800 °C do ośmiu atomów chromu może zostać zastąpionych przez atomy żelaza, co odpowiada granicznemu nasyceniu 34,4% wag. Fe (30% wag. Fe według [103]), 60,1% wag. Cr i 5,5% wag. C,



Rys. 2.10. Układ równowagi fazowej stopów Fe–C–Cr [103]: powierzchnia likwidus (a); przekroje izotermiczne (b, c, d): α – ferryt, γ – austenit, σ – faza sigma, W_1 – $(Fe,Cr)_{23}C_6$, W_2 – $(Fe,Cr)_7C_3$, W_c – $(Fe,Cr)_3C$, L – ciecz

Fig. 2.10. Fe–C–Cr phase diagram [103]: liquidus surface (a); isothermal sections (b, c, d): (α – ferrite, γ – austenite, σ – sigma phase, W_1 – $(Fe,Cr)_{23}C_6$, W_2 – $(Fe,Cr)_7C_3$, W_c – $(Fe,Cr)_3C$, L – liquid)

- roztwór stały żelaza w węgliku chromu $(Fe,Cr)_7C_3$ o sieci heksagonalnej, a zgodnie z nowymi danymi [104, 151] sieci ortorombowej, w którym dwa do czterech atomów chromu może zostać zastąpionych przez atomy żelaza, co odpowiada składowi 27,3% wag. Fe, 63,8% wag. Cr i 8,9% wag. C w przypadku węglika $(Fe_2Cr_5)_7C_3$ i 53,8% wag. Fe, 33,6% wag. Cr i 8,8% wag. C dla węglika $(Fe_4Cr_3)_7C_3$. Zgodnie z nowymi danymi [26, 27, 101], zawartość chromu w węglikach typu M_7C_3 zmienia się w szerszym zakresie, zależnie od stosunku Cr/C w stopie,
- roztwór stały chromu w cementycie $(Fe,Cr)_3C$ o sieci ortorombowej, w którym do 20% wag. Fe (wg [103] do 15% wag. Fe) może zostać zastąpionych przez atomy chromu,

- roztwór stały żelaza w węglu chromu $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_2$, o sieci ortorombowej, zawierający do 20% wag. Fe, którego obecności jednak w technicznych stopach Fe–C–Cr dotychczas nie stwierdzono.

Ze wzrostem zawartości chromu obszar występowania austenitu ulega ograniczeniu i zanika przy zawartości powyżej 22% wag. Cr i 0,6% wag. C oraz w temperaturze 1275 °C (patrz rys. 2.4a) [16, 136].

Chrom powiększa ponadto zawartość węgla w eutektyce [111], zmniejsza nieznacznie jego zawartość w nasyconym austenicie i w perlicie oraz podwyższa temperaturę przemiany eutektycznej (według układu metastabilnego) i eutektoidalnej.

Na skutek znacznego zmniejszenia zakresu temperatury równowagowej krystalizacji eutektyki $\Delta T_{e,\text{eut}}$ chrom powoduje, że już przy stosunkowo niewielkich wartościach przechłodzenia następuje krystalizacja eutektyki według układu metastabilnego.

Przy tym samym składzie chemicznym rodzaj krystalizującej eutektyki zależy od szybkości chłodzenia; z jej powiększaniem zwiększa się udział eutektyki $[\gamma(\alpha) + (\text{Fe,Cr})_3\text{C}]$ kosztem eutektyki $[\gamma(\alpha) + (\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3]$, co pozostaje w związku z wpływem szybkości chłodzenia na segregację chromu i węgla [27, 71]. W przypadku chłodzenia stopów z dużą zawartością chromu, po ich zakrzepnięciu w warunkach odbiegających od równowagowych (co jest właściwe warunkom technicznym), austenit przesyca się węglem i chromem, co może znacznie obniżyć temperaturę jego przemiany [121].

Uzyskuje się wówczas w temperaturze otoczenia osnowę austenityczną lub austenityczno-perlityczną, a w przypadkach szczególnych martenzytyczną [27].

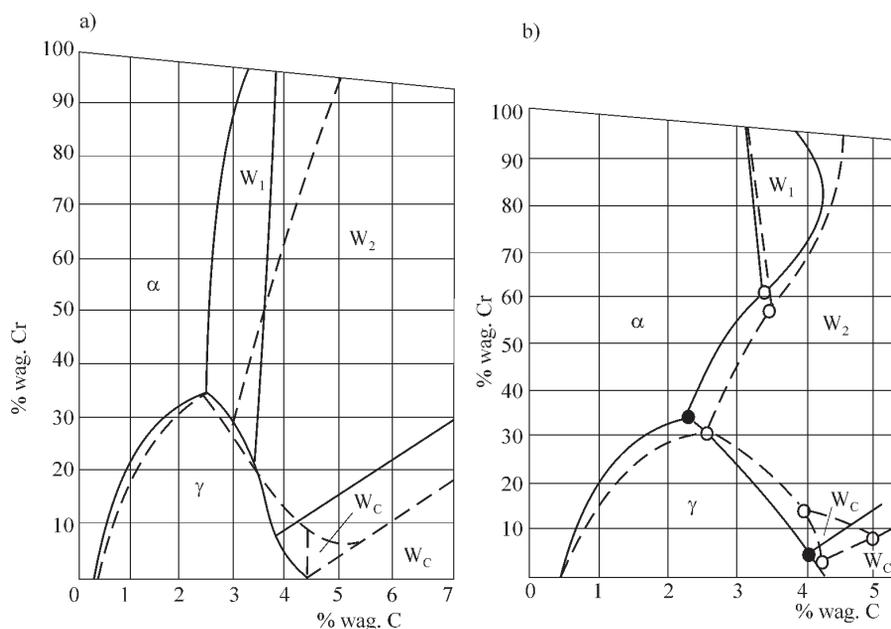
Do podobnych wniosków doszli autorzy [20], stwierdzając, że duża szybkość stygnięcia stopów Fe–C–Cr sprzyja krystalizacji drobnych pierwotnych wydzieleni węglików w osnowie martenzytycznej. Wolne stygnięcie prowadzi natomiast do krystalizacji dużych pierwotnych wydzieleni węglików w osnowie ferrytyczno-perlitycznej lub ferrytycznej.

W temperaturze 821 °C z roztworu stałego α powstaje faza σ , której wpływ na tworzenie się innych faz w układzie Fe–C–Cr jest mało znaczący.

Z analizy danych [16, 103] wynika, że do zawartości 9,5% wag. Cr w stopach Fe–C–Cr krystalizuje eutektyka składająca się z cementytu stopowego $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ + austenitu.

Powyżej tej zawartości w strukturze stopu, oprócz eutektyki cementytowej, pojawia się eutektyka będąca mieszaniną austenitu i węgla chromu typu M_7C_3 , a jej udział wzrasta w miarę powiększania się zawartości Cr i zmniejszania zawartości C. Przy zawartości powyżej 15% wag. Cr krystalizuje wyłącznie eutektyka będąca mieszaniną austenitu lub ferrytu i węgla $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$.

Projekcje powierzchni likwidus układu Fe–C–Cr (rys. 2.10a, rys. 2.11) podawane w literaturze [4, 16, 58, 69, 103, 153] wykazują jakościową zgodność, z wyjątkiem przebiegu odcinka *bkji* (rys. 2.10a), tj. zakresu występowania eutektyki, obszaru pierwotnej krystalizacji węgla typu M_{23}C_6 (rys. 2.11a) oraz obszaru pierwotnej krystalizacji grafitu lub cementytu (rys. 2.11a,b).



Rys. 2.11. Powierzchnia likwidus stopów Fe–C–Cr: a – według [4, 16]; b – według [58, 69];
 α – ferryt, γ – austenit, W_1 – $(Fe,Cr)_{23}C_6$, W_2 – $(Fe,Cr)_7C_3$, W_c – $(Fe,Cr)_3C$

Fig. 2.11. Liquidus surface of the Fe–C–Cr system: a – acc. to [4, 16]; b – acc. to [58, 69]
 $(\alpha$ – ferrite, γ – austenite, W_1 – $(Fe,Cr)_{23}C_6$, W_2 – $(Fe,Cr)_7C_3$, W_c – $(Fe,Cr)_3C$)

Ten skomplikowany układ łączy w sobie przemiany eutektyczne i perytektyczne oraz, w pewnym zakresie, przemianę eutektoidalną. Charakterystyczne linie i punkty powierzchni likwidus, oznaczone literami od *a* do *l*, określają skład chemiczny stopu, przy którym zachodzą reakcje zestawione w tabeli 2.1 [103].

Analiza tych reakcji wykazuje, że w układzie Fe–C–Cr wzdłuż linii *bkjihc* przebiega „rowek eutektyczny” – wzdłuż linii *bk* i *kj* krystalizują odpowiednio eutektyki grafitowa i cementytowa, natomiast wzdłuż linii *ij*, *ih* oraz *hc* odpowiednio eutektyki będące mieszaninami faz: γ i $(Fe,Cr)_7C_3$, α i $(Fe,Cr)_7C_3$ oraz α i $(Fe,Cr)_{23}C_6$.

Występowanie przemian eutektycznych i perytektycznych, często nakładających się na siebie [18, 85], powoduje skomplikowany przebieg krzepnięcia. W rezultacie można otrzymać wielowariantową strukturę, pomimo że liczba faz stałych nie jest duża (α , γ , węgliki typu M_7C_3 , M_3C i ewentualnie $M_{23}C_6$).

Omawiane powyżej projekcje powierzchni likwidus wykazują duże różnice ilościowe w położeniu poszczególnych linii i punktów, co w znacznym stopniu utrudnia dobór składu chemicznego stopu przy zakładanej z góry jego strukturze. Szczególnie dotyczy to krystalizacji pierwotnych faz decydujących bądź o odporności na zużycie tych stopów, bądź o odporności na korozję czy utlenianie.

Tabela 2.1. Reakcje zachodzące wzdłuż charakterystycznych linii i w charakterystycznych punktach powierzchni likwidus w układzie Fe–C–Cr [103]
 Table 2.1. Reactions proceeding along characteristic lines and at characteristic points on the liquidus surface of the Fe–C–Cr system [103]

Oznaczenie (wg rys. 2.10a)	Reakcje	Typ reakcji	Temperatura °C
linia <i>ai</i>	$L + \alpha = \gamma$	perytektyczna	1275, 1289 [153]
punkt <i>i</i>	$L + \alpha = \gamma + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$		
linia <i>ih</i>	$L = (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 + \alpha$	eutektyczna	1415
punkt <i>h</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6 = \alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}$		
linia <i>hd</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 = (\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$	perytektyczna	1160, 1183 [153]
linia <i>hc</i>	$L = (\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6 + \alpha$	eutektyczna	
linia <i>ij</i>	$L = \gamma + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	eutektyczna	1156
punkt <i>j</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 = \gamma + (\text{Cr,Fe})_3\text{C}$		
linia <i>jk</i>	$L = \gamma + (\text{Cr,Fe})_3\text{C}$	eutektyczna	1230
punkt <i>k</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_3\text{C} = \gamma + \text{C}$		
linia <i>kb</i>	$L = \gamma + \text{C}$	eutektyczna	1585
linia <i>kl</i>	$L + \text{C} = (\text{Fe,Cr})_3\text{C}$	perytektyczna	
punkt <i>l</i>	$L + \text{C} + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 = (\text{Fe,Cr})_3\text{C}$		1585
linia <i>lj</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 = (\text{Fe,Cr})_3\text{C}$	perytektyczna	
linia <i>lg</i>	$L + \text{C} = (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	perytektyczna	1585
punkt <i>g</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2 = \text{C} + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$		
linia <i>gf</i>	$L + \text{C} = (\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2$	perytektyczna	1585
linia <i>ge</i>	$L + (\text{Cr,Fe})_3\text{C}_2 = (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	perytektyczna	

Granice występowania i zakres składu chemicznego faz tworzących strukturę stopów Fe–C–Cr poniżej temperatury likwidus, przedstawione na przekrojach izotermicznych w temperaturach 1150, 850 i 700 °C (rys. 2.10b, c, d), dostarczają dodatkowych informacji o przebiegu krystalizacji tych stopów i pozwalają na wstępne oszacowanie ich struktury i właściwości przy założonym składzie chemicznym.

Wieloskładnikowe stopy techniczne Fe–C–Cr zawierają – poza żelazem, węglem i chromem – krzem, mangan, fosfor i siarkę, które występują w stosowanych materiałach wsadowych. Z tego powodu omawiane stopy są trudnym tworzywem ze względu na dobór ich składu chemicznego, przy założonej z góry strukturze, ponieważ położenie charakterystycznych linii punktów i obszarów występowania faz ulega znacznej zmianie pod wpływem tych dodatkowych pierwiastków. Szczególnie istotny wpływ wywiera krzem. Wpływ pozostałych pierwiastków można pominąć, gdyż ich zawartość w stopach chromowych, w porównaniu z zawartością żelaza, węgla i chromu, jest niewspółmiernie mała i zazwyczaj stała dla wszystkich gatunków tych stopów.

Krzem, zmniejszając w stopach żelaza zawartość węgla w eutektyce, przesuwając punkt perytektyczny w układzie Fe–C ku większej zawartości węgla. Obszar występowania austenitu w stopach Fe–C zanika całkowicie przy zawartości powyżej 8,5% wag. Si (patrz rys. 2.4).

Wprowadzenie krzemu do stopów Fe–C–Cr powoduje zatem przesunięcie linii reakcji perytektycznej *ai* oraz eutektycznej *bi* (rys. 2.10a) i przez to zmniejszenie zakresu krystalizacji austenitu jako fazy pierwotnej [10].

Zgodnie z danymi [17, 41], krzem wprowadzony do stopów Fe–C–Cr nie powoduje zmiany rodzaju tworzących się faz, wpływa jedynie na ich skład chemiczny i rozpuszcza się przede wszystkim w ferrycie i austenicie, nie wchodząc w skład węglików $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ i $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$.

Pierwsze dane o wpływie krzemu na budowę wykresu równowagi fazowej Fe–C–Cr nie stwierdzają oddziaływania do 2,5% wag. tego pierwiastka na rodzaj tworzących się faz [123]. Na podstawie badań mikroskopowych i rentgenowskich autorzy [30] stwierdzili, że węgiel w stopach Fe–Cr–Si jest związany w fazach, których rodzaj zależy od ilości wprowadzonego krzemu. Do zawartości 35% wag. Si węgiel występuje w postaci węglikokrzemku $(\text{Fe,Cr})_3(\text{C,Si})_2$ lub $(\text{Fe,Cr})(\text{C,Si})$, powyżej tej zawartości w postaci węglika krzemu SiC. Ponadto, przy zawartości 20–35% wag. Si węgiel powinien także wchodzić w skład krzemku chromu CrSi.

Podobne badania stopów Fe–C–Cr–Si, przeprowadzone w pracy [67], wykazały, że przy zawartości od 20 do 50% wag. krzemu występuje w nich węgiel krzemu, co zgodne jest z danymi [98] dotyczącymi badań stopów Fe–Si–C. Ponadto, przy zawartości powyżej 35% wag. Si krystalizują złożone krzemki $(\text{Fe,Cr})\text{Si}_2$ i $(\text{Fe,Cr})\text{Si}$ [15, 77]. W zakresie do 35% wag. Si zanika krzemek $(\text{Fe,Cr})\text{Si}_2$ i tworzą się krzemki $(\text{Fe,Cr})_5\text{Si}_3$ oraz $(\text{Fe,Cr})\text{Si}$, przy czym ten ostatni krzemek zanika przy zawartości krzemu mniejszej niż 20% wag. W krzemku $(\text{Fe,Cr})_5\text{Si}_3$, podobnie jak w występującym w układzie Cr–C–Si, rozpuszcza się węgiel [117].

Badania [33] stopów Fe–C–Cr–Si wykazały, że w stopach tych węgiel przede wszystkim wchodzi w skład złożonych węglików, następnie w skład węglikokrzemków (rozdzielony w zróżnicowany sposób zależnie od rodzaju węglikokrzemku) i dopiero jego nadmiar wydzielony jest w postaci węglika krzemu i grafitu.

Mikroanaliza rentgenowska, przeprowadzona dla stopów zawierających 35–44% wag. Cr, 32–34% wag. Fe, 16–34% wag. Si i 0,9–3,9% wag. C, wykazała, że występujące w tych stopach węglikokrzemki zawierają 40–55% wag. Cr, 23–35% wag. Fe, 17–18% wag. Si i 4–6% wag. C. Wzór stechiometryczny tego związku jest następujący: $(\text{Cr}_{0,57-0,72}\text{Fe}_{0,43-0,28})_5(\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5})_3$ [34].

Stopy Fe–C–Cr–Si o dużej zawartości chromu i węgla (50–65% wag. Cr, 0–10% wag. Si, 4–8% wag. C) poddano badaniom mikroskopowym oraz za pomocą mikroskopy, termicznej analizy różnicowej (DTA) i analizy rentgenowskiej (rys. 2.12) [160]. Stwierdzono, że przy wzrastającej ilości krzemu i stałej zawartości węgla, równej 4% wag. obniża się temperatura likwidus, a przy mniejszej zawartości węgla dopiero dodatek krze-

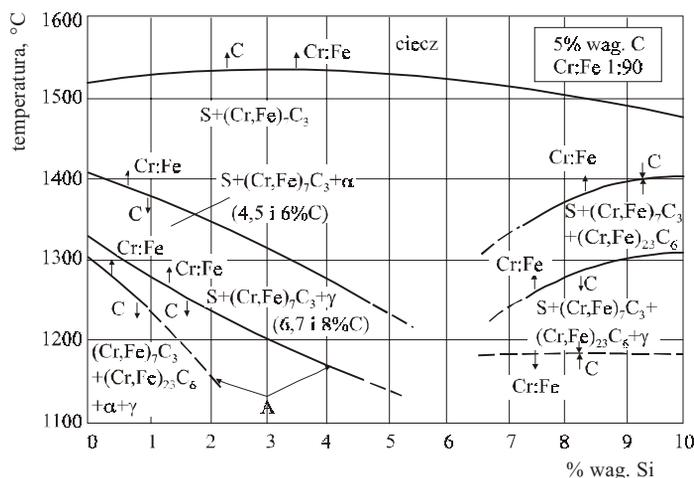
mu większy niż 5% wag. wywołuje ten sam efekt. W przypadku małej zawartości węgla dodatek 0–5% wag. krzemu wykazuje przeciwne działanie, tj. podwyższa temperaturę likwidus stopów Fe–C–Cr–Si.

Fazą pierwotną krystalizującą z cieczy jest złożony węglik $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, który – zależnie od składu chemicznego cieczy – może zawierać do 80% wag. Cr i (zgodnie również z [39]) nie zawiera krzemu.

W dalszej kolejności, zdaniem autorów [160], krystalizują dwie pseudopodwójne eutektyki: $[\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$ i $[\gamma + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$ (odpowiada to liniom *ih* i *ij* w układzie Fe–C–Cr – rys. 2.10a), a tworzenie ferrytu lub austenitu zależy od zawartości węgla i stosunku Cr:Fe. W stopach zawierających poniżej 6% wag. C krystalizuje eutektyka $[\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$, przy zawartości zaś od 6 do 8% wag. C eutektyka $[\gamma + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3]$.

O krystalizacji ferrytu lub austenitu w stopach zawierających 6% wag. C decyduje stosunek Cr:Fe. Gdy jest on duży, krystalizuje faza α , gdy mały – faza γ , co potwierdzają ponadto autorzy [58]. W stopach zawierających 4 lub 5% wag. C i 5% wag. Si obserwuje się podobne reakcje, przy czym krzem w całości występuje w ferrycie.

W stopach zawierających 6–8% wag. C i 5% wag. Si oraz we wszystkich stopach zawierających więcej niż 10% wag. Si stwierdzono wystąpienie reakcji perytektycznej, w której z cieczy i węglików $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ tworzą się węgliki $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ (co odpowiada linii *hd* w układzie Fe–C–Cr – rys. 2.10a). Powstałe w tej reakcji węgliki mogą rozpuścić do 44% wag. Fe, zawierają 8–11% wag. Si i odznaczają się – w porównaniu ze składem stechiometrycznym – bardzo małą zawartością węgla (2–4% wag.). Wyjątek stanowią węgliki w stopie zawierającym 8% wag. Si, w których za pomocą mikrosondy stwierdzono obecność 5% wag. C.



Rys. 2.12. Pseudopodwójny przekrój układu Fe–C–Cr–Si [160]
(A – nie występuje w stopach zawierających 7 i 8% wag. C)

Fig. 2.12. Pseudobinary section of the Fe–C–Cr–Si system [160]
(A – does not appear in the alloys with 7 and 8% C)

W procesie dalszej krystalizacji stopów Fe–C–Cr–Si, po wykryciu pseudopodwójnej eutektyki [$\alpha + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$], następuje krystalizacja eutektyki potrójnej, jednak zgodnie z danymi [58, 69] jest to typowa reakcja perytektyczna, w produktach której stwierdza się występowanie krzemu, jeżeli jest on obecny w stopie. Podobnie stwierdzono obecność krzemu w krystalizującej w następnej kolejności eutektyce [$\gamma + (\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$] (jego ilość zależy od zawartości tego pierwiastka w stopie), której płytkowa budowa na zglądzie metalograficznym przypomina szkielec ryby. Dlatego określa się ją jako eutektykę typu „rybiego” lub przez autorów [160] – typu „chińskiego pisma”.

Jako ostatnia występuje w stopach Fe–C–Cr–Si reakcja perytektoidalna, w której z pierwotnych i eutektycznych wydzieleni węgla ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ i ferrytu tworzą się węgliki $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ i chociaż identyfikuje się ją na wykresach termicznej analizy różnicowej (DTA), to nie stwierdzono jej występowania za pomocą badań mikroskopowych. Występowanie tej reakcji potwierdzają również autorzy [85].

Przegląd występujących w stopach Fe–C–Cr–Si faz i reakcji zestawiono poglądowo na rysunku 2.12. Strzałkami zaznaczono wpływ zawartości węgla i stosunku Cr:Fe na położenie granic i obszarów występowania faz. Obszar w środku wykresu nie został jeszcze dokładnie zbadany i wiadomo jedynie, że przemieszcza się w lewo ze wzrostem zawartości węgla w stopie.

3. WPŁYW DODATKU CHROMU I KRZEMU NA WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW ŻELAZA Z WĘGLEM

3.1. WPŁYW DODATKU CHROMU I KRZEMU NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Właściwości mechaniczne stopów żelaza z węglem są podstawowymi wskaźnikami oceny jakości części maszyn i urządzeń podlegających w czasie eksploatacji różnorodnym obciążeniom statycznym lub dynamicznym. Wskaźnikami sztywności materiału, odporności na odkształcenia sprężyste, są moduły sprężystości podłużnej i poprzecznej, a wskaźnikami odporności na odkształcenia trwałe: granica proporcjonalności, granica sprężystości i granica plastyczności.

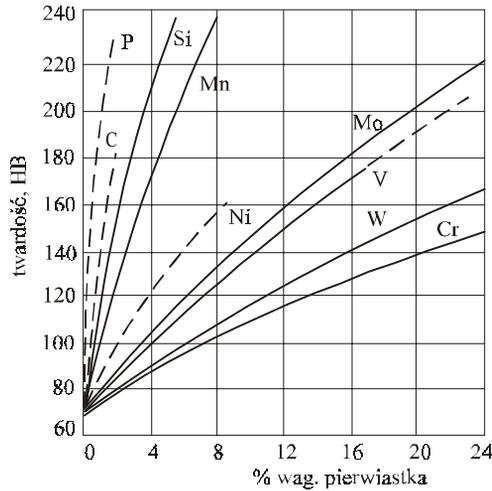
Moduł sprężystości zależy od struktury osnowy oraz ilości, kształtu i wymiarów wydzielen grafitu czy węglików. Jego wartość zwiększa się w miarę zwiększania zawartości chromu. Wpływ tego pierwiastka jest zarówno pośredni (np. wynikający ze zmian cech wydzielen grafitu w żeliwie), jak i bezpośredni (przy zawartości do 1,4% wag. Cr moduł sprężystości zwiększa się nawet przy nieziennej charakterystyce wydzielen grafitu [136]).

W miarę wzrostu zawartości krzemu w żeliwie wartość modułu sprężystości początkowo się zmniejsza w wyniku zwiększania się zdolności żeliwa do grafityzacji (w zakresie do około 3% wag. Si), a przy dalszym wzroście zawartości krzemu (krzem wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności węgla w osnowie) wzrasta, przy czym szczególnie duże wartości modułu sprężystości uzyskano dla żeliwa średniokrzemowego (ok. 5% wag. Si) wytapianego w próżni [36].

Skład chemiczny oddziałuje na twardość stopów żelaza z węglem zarówno poprzez wpływ na rodzaj i twardość osnowy, jak i przez wpływ na udział, postać, rozmiary i rodzaj pozostałych składników struktury stopu [149, 150].

Dodatki stopowe powodują wzrost twardości ferrytu (rys. 3.1) w wyniku deformacji jego sieci krystalicznej [59, 82, 124].

Twardość stopów wzrasta ze zwiększaniem zawartości pierwiastków węglotwórczych, tworzących trwałe węgliki (Cr, Mn, V). Ze zwiększaniem się zawartości krzemu zmniejsza się początkowo twardość żeliwa, aż do wystąpienia w żeliwie osnowy ferrytycznej (ok. 3% wag. Si). Przy dalszym wzroście zawartości krzemu twardość stopnio-



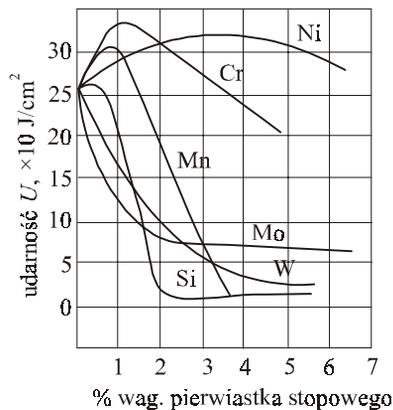
Rys. 3.1. Wpływ pierwiastków stopowych na twardość ferrytu [59, 124]

Fig. 3.1. Influence of alloying elements on hardness of ferrite [59, 124]

wo się powiększa, osiągając w żelwie średnikrzemowym twardość 200–300 HB, a w żelwie wysokokrzemowym 300–460 HB.

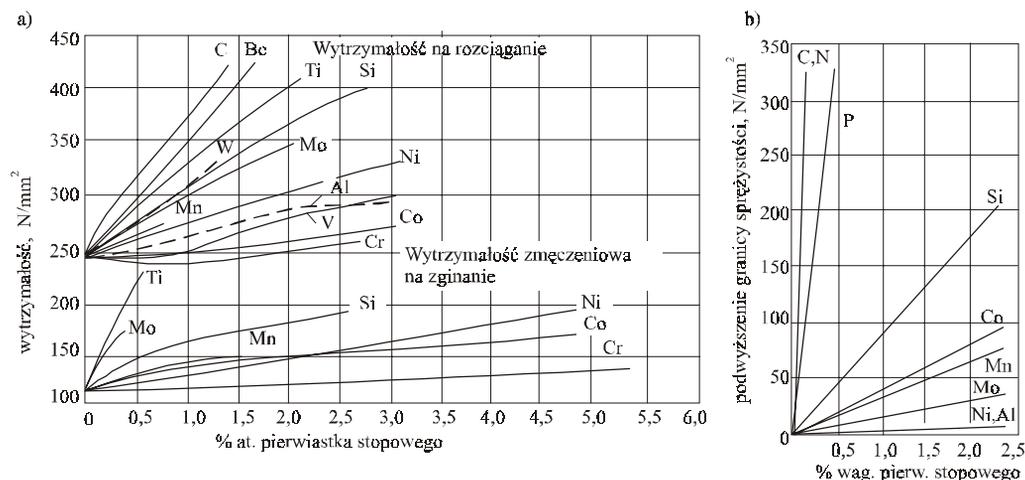
Pod wpływem pierwiastków stopowych, równocześnie ze zmianą twardości stopów żelaza z węglem, zmianie ulega również ich udarność (rys. 3.2) i wytrzymałość (rys. 3.3).

Jednoznaczna interpretacja zmian granicy plastyczności i udarności jest trudna, gdyż właściwości te zależą także w znacznym stopniu od wielkości ziaren, rodzaju struktury stopu i rodzaju wtrąceń (grafit, węgliki).



Rys. 3.2. Wpływ zawartości pierwiastków stopowych na udarność ferrytu [59]

Fig. 3.2. Influence of alloying elements content on impact strength of ferrite [59]



Rys. 3.3. Wpływ różnych pierwiastków stopowych na wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość zmęczeniową na zginanie (a) i granicę plastyczności (b) czystego żelaza [158]

Fig. 3.3. Influence of various alloying elements on tensile strength, bending fatigue strength (a) and yield strength (b) of pure iron [158]

Jak wynika z rysunku 3.2, wpływ krzemu na udarność ferrytu jest bardzo duża, szczególnie przy zawartości tego pierwiastka powyżej 0,6% wag. Jednak przy zawartości powyżej 2% wag. krzem nie wpływa w istotny sposób na udarność stopów żelaza z węglem.

Wprowadzenie do stopów żelaza z węglem chromu w ilości do 1% wag. zwiększa ich udarność, po czym przy większej zawartości tego pierwiastka w istotny sposób ją zmniejsza [6, 16, 59, 82].

Obniżanie temperatury nie wywiera istotniejszego wpływu na właściwości żeliwa szarego. Wartości R_m i HB nie ulegają zmianie lub powiększają się nieznacznie w temperaturze poniżej 0 °C. Wytrzymałość żeliwa szarego, szczególnie żeliwa o większym udziale grafitu, może wzrosnąć o 12–16% przy przejściu od temperatury otoczenia do temperatury –100 °C. Znacznie zmniejsza się natomiast jego udarność (do 30%), przy czym zmniejszenie to dotyczy w większym stopniu niskostopowego żeliwa bainitycznego [100, 124].

Istotny wpływ na właściwości mechaniczne żeliwa wywiera struktura sieciowa osnowy (np. regularna ściennie – Fey lub przestrzennie centrowana – $Fe\alpha$). Na zmianę wartości R_m i $R_{0,2}$ nie ma większego wpływu rodzaj sieci krystalicznej, natomiast wydłużenie A , przewężenie Z i udarność K zależą od rodzaju sieci. Tylko w przypadku stopów krystalizujących w sieci ściennie centrowanej te wskaźniki plastyczności nie ulegają istotnym zmianom w temperaturze do –200 °C (np. wysokoniklowe austenityczne stopy żelaza) [100, 124].

Stopy żelaza (stal, staliwo, żeliwo) o sieci regularnej przestrzennie centrowanej należą do tworzyw kruchych w niskiej temperaturze i charakteryzują się bezodkształceniowym pękaniem (powstaje przełom kruchy).

Szczególny przypadek wśród stopów żelaza stanowi niestopowe żeliwo szare z grafitem płatkowym. Mimo że należy do grupy stopów o sieci $Fe\alpha$, odznacza się znacznie mniejszą wrażliwością na działanie karbu.

Stwierdzono także, iż tylko w przypadku żeliwa szarego niemodyfikowanego wartość R_m zwiększa się stopniowo w miarę obniżania temperatury do około $-260\text{ }^\circ\text{C}$. W tych samych warunkach wytrzymałość żeliwa modyfikowanego osiąga maksimum w temperaturze między -120 i $-160\text{ }^\circ\text{C}$ [124].

W przypadku żeliwa szarego zmniejszenie udarności nie następuje w sposób nagły w temperaturze przejścia plastyczno-kruchego T_{pk} , jak np. w żeliwie niskoniklowym, lecz zachodzi w szerszym zakresie temperatury.

Wyniki badań [1] wskazują na istotny wpływ składu chemicznego żeliwa na przebieg zależności udarności od temperatury. Na ogół występuje silniej lub słabiej zaznaczony punkt przegięcia odpowiadający temperaturze T_{pk} , przy czym żeliwo o mniejszej zawartości krzemu (1,8% wag. Si) okazuje się wrażliwe na zabieg modyfikowania, jeśli idzie o powiększenie udarności, która dla żeliwa niemodyfikowanego jest w tym przypadku znacznie większa niż przy zawartości około 2,8% wag. krzemu [124].

Wytrzymałość na rozciąganie sferoidalnego żeliwa ferrytycznego (1,5–2% wag. Si) wzrasta systematycznie od około 400 MPa w temperaturze otoczenia do około 630 MPa w temperaturze $-270\text{ }^\circ\text{C}$ [124].

Znaczne różnice w wynikach badań występują w przypadku żeliwa sferoidalnego perlitycznego lub perlityczno-ferrytycznego [100, 124]. Wydłużenie ferrytycznego żeliwa sferoidalnego (około 26% w temperaturze otoczenia) utrzymuje się na stałym poziomie przy obniżaniu temperatury do około $-150\text{ }^\circ\text{C}$, po czym maleje gwałtownie do około 2% w temperaturze $-200\text{ }^\circ\text{C}$ [124].

Zwiększenie zawartości krzemu do 2,5–2,8% wag. podnosi temperaturę T_{pk} zależności wydłużenia A_5 w funkcji temperatury od -200 do $-150\text{ }^\circ\text{C}$. Podobnie wpływa krzem na temperaturę T_{pk} w zależności udarności KCU od temperatury [124].

Odporność na pęknięcie K_{Ic} żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytycznej nie ulega znaczącym zmianom podczas obniżania temperatury i osiąga w temperaturze $-200\text{ }^\circ\text{C}$ wartości, które żeliwo sferoidalne o osnowie perlitycznej (w którym zmiany te są większe) osiąga w temperaturze $-100\text{ }^\circ\text{C}$ [124].

Stwierdzono, że w zakresie temperatury od $+20$ do $-60\text{ }^\circ\text{C}$ krzem, mangan i fosfor zwiększają wytrzymałość na rozciąganie, a zmniejszają właściwości plastyczne (wydłużenie, przewężenie, udarność) w całym zakresie temperatury (znaczną poprawę właściwości plastycznych uzyskuje się w tych warunkach, ograniczając zawartość P i S do 0,01% wag.).

Ogólnie można stwierdzić, że niestopowe żeliwo sferoidalne ferrytyczne o zawartości do 2% wag. Si można stosować do temperatury $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na odlewy obciążane statycznie, przy obciążeniu dynamicznym temperatura eksploatacji nie powinna przekroczyć -20 do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [124].

W przypadku potrzeby zwiększania odporności na zużycie ściernie wprowadza się do żeliwa austenitycznego chrom, co zwiększa udział węgla ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$), ale niekorzystna, słupkowa budowa wydzielen tego węgla zmniejsza jednak udarność i pogarsza skrawalność odlewów.

Wpływ niektórych pierwiastków stopowych na wytrzymałość i granicę plastyczności czystego żelaza pokazano na rysunku 3.3. W zakresie małych zawartości dodatków stopowych na uwagę zasługuje krzem, który korzystnie oddziałuje na wszystkie przedstawione na rys. 3.3 właściwości czystego żelaza.

Wpływ krzemu na właściwości żeliwa białego jest nieznaczny (ponieważ krzem rozpuszcza się w ferrycie, powiększając jego wytrzymałość na rozciąganie i zmniejszając właściwości plastyczne), a to z powodu małego udziału ferrytu w strukturze. W żeliwie niskokrzemowym i niskowęglowym zwiększenie zawartości krzemu powiększa początkowo wytrzymałość żeliwa wskutek likwidacji grafitu o rozłożeniu międzydendrytycznym i zmniejszenia udziału ferrytu w osnowie (perlityzacja osnowy), przy dalszym zwiększeniu zawartości krzemu ulega ona jednak zmniejszeniu wskutek pogrubienia wydzielen grafitu i ferrytyzacji osnowy. Powyżej określonej zawartości (ok. 3% wag.) pogarszają się właściwości plastyczne żeliwa wskutek przeważającego wpływu ferrytu krzemowego.

Zwiększenie wytrzymałości żeliwa średnio- i wysokokrzemowego (o 50–100%) uzyskuje się przez nadanie wydzieleniom grafitu postaci kulkowej [92], a wzrost wytrzymałości i plastyczności żeliwa średniokrzemowego przy wytapieniu i odlewaniu go w próżni z zastosowaniem dużej prędkości stygnięcia [12].

Dobre właściwości mechaniczne wykazuje żeliwo szare ferrytyczne z drobnym grafitem o rozmieszczeniu międzydendrytycznym wytapiane w próżni, zawierające ok. 5% wag. Si i 2,6–2,9% wag. C. W stopie tym, zależnie od szybkości stygnięcia, uzyskuje się: wytrzymałość $R_m = 300\text{--}410\text{ MPa}$ – forma piaskowa (przy twardości 200–210 HB) oraz $R_m = 350\text{--}550\text{ MPa}$ – forma metalowa (przy twardości 220–235 HB). Żeliwo takie, po modyfikowaniu w stanie ciekłym odpowiednim gatunkiem żelazokrzemu, uzyskuje (w przypadku odlewów z form metalowych) wytrzymałość $R_m = 550\text{--}650\text{ MPa}$ i udarność przewyższającą udarność innych gatunków żeliwa szarego [11, 124].

Dodatek krzemu w ilości 1,6–3,2% wag. do żeliwa szarego i sferoidalnego żeliwa bainitycznego nie wywiera istotnego wpływu na wytrzymałość. Zwiększa jednak udarność oraz wskaźnik odporności na pękanie K_{Ic} żeliwa bainitycznego sferoidalnego (przebiegnie niż w przypadku żeliwa sferoidalnego ferrytycznego w stanie surowym) [136].

Wraz ze zwiększaniem się zawartości krzemu w żeliwie zmniejsza się w znacznym stopniu udarność, szczególnie w żeliwie sferoidalnym o strukturze ferrytycznej, w którym

niemal proporcjonalnie ze wzrostem zawartości krzemu zwiększa się wytrzymałość i zmniejsza się w znacznym stopniu plastyczność [64].

3.2. WPŁYW DODATKU CHROMU I KRZEMU NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

Właściwości fizyczne stopów wywierają określony wpływ na ich zachowanie się w czasie eksploatacji (np. przewodność i rozszerzalność cieplna), a w niektórych przypadkach stanowią ich cechy szczególne (np. właściwości elektryczne, magnetyczne).

Gęstość stopów żelaza z węglem zależy przede wszystkim od składu chemicznego i zmniejsza się ze wzrostem zawartości węgla, krzemu, aluminium czy fosforu. Pierwiastki węglíkotwórcze, sprzyjając krystalizacji żeliwa według układu metastabilnego, powodują zwiększenie jego gęstości, chociaż w żeliwie białym chrom też zmniejsza gęstość stopu. Zgodnie z danymi [36], do określania gęstości ferrytu można posługiwać się wzorem

$$\rho_{\text{Fe}\alpha} = 7,87 - 0,05\text{Si} - 0,065\text{Al} \quad (3.1)$$

w którym: $\rho_{\text{Fe}\alpha}$ – gęstość ferrytu, g/cm^3 ,
Si, Al – zawartość krzemu i aluminium, % wag.

Wyjaśnia to fakt, że stopowe gatunki żeliwa krzemowego i aluminium jest charakteryzują się bardzo małymi wartościami gęstości, chociaż pierwiastki stopowe mogą zmniejszać gęstość żeliwa w stanie ciekłym, np. krzem (2% wag. Si w temperaturze $1600\text{ }^\circ\text{C}$ o $26 \cdot 10^{-4}\text{ g}/\text{cm}^3$), lub przeciwnie ją zwiększać, np. chrom.

Ciepło właściwe stopów zwiększa się z podwyższaniem temperatury, przy czym na wykresach zależności ciepła właściwego od temperatury obserwuje się występowanie pików w temperaturze przemiany $\text{Fe}\alpha \rightarrow \text{Fe}\gamma$ w związku ze zmianą budowy sieci krystalicznej.

Ciepło właściwe żeliwa białego jest większe niż żeliwa szarego, co wynika między innymi z różnej wartości tej wielkości dla poszczególnych składników struktury. Wartość średnia ciepła właściwego C_0^{100} ferrytu wynosi $469\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, cementytu $615\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, grafitu $795\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ [1]. Zmiany struktury (np. postaci i wymiarów grafitu czy cech perlitu) nie wywierają istotnego wpływu na ciepło właściwe żeliwa, podobnie jak skład chemiczny (oprócz węgla, który zwiększa ciepło właściwe żeliwa białego).

Napięcie powierzchniowe ciekłego metalu wpływa w istotny sposób na zachodzące w nim procesy (np. proces krystalizacji grafitu w żeliwie) oraz na niektóre właściwości odlewnicze, a szczególnie na odwzorowalność. Przy zastosowaniu różnych metod pomiarowych stwierdzono, że wartość napięcia powierzchniowego w zależności od składu chemicznego stopu zawiera się w przedziale $0,8\text{--}2,1\text{ N}/\text{m}$ [1, 82, 124, 138].

Krzem wywiera nieznaczny wpływ na napięcie powierzchniowe, a średnie zmniejszenie wartości napięcia w zakresie do około 2,5% wag. Si wynosi około 12 mN/m na każdy procent zawartości krzemu [82, 124].

Wprowadzenie do ciekłego metalu pierwiastków węglotwórczych zwiększa napięcie powierzchniowe, a wpływ temperatury jest kontrowersyjny.

Lepkość ciekłego stopu odgrywa ważną rolę w procesach metalurgicznych i w procesach wypełniania form ciekłym metalem. Jest ona przede wszystkim funkcją struktury ciekłego metalu, tj. stopnia jego uporządkowania, obecności klasterów, wtrąceń niemetalicznych itp.

W stopach żelaza z węglem stwierdza się minimum lepkości przy zawartości około 2% wag. węgla (w pobliżu punktu *E* układu równowagi fazowej Fe–C) oraz bardzo silny wpływ temperatury na lepkość (zwiększa się ona szczególnie w pobliżu temperatury likwidus). Stwierdza się natomiast zmniejszenie lepkości pod wpływem dodatku krzemu [1, 82, 124, 138].

Znajomość *współczynnika rozszerzalności cieplnej* jest nieodzowna przy analizie zjawisk związanych z powstawaniem jam skurczowych i naprężeń w odlewach oraz szczególnie w przypadku współpracy elementów wykonanych z różnych materiałów (np. metale nieżelazne, ceramika).

Współczynnik rozszerzalności liniowej zależy nie tylko od temperatury, ale również od struktury i składu chemicznego stopu. Stwierdzono, że nie tylko ferrytyzacja zwiększa wartość współczynnika rozszerzalności liniowej, lecz także pierwiastki sprzyjające grafityzacji (odwrotnie działają pierwiastki przeciwdziałające grafityzacji) [36]. Dodatek krzemu lub chromu prowadzi do wystąpienia maksimum rozszerzalności (w przypadku krzemu przy zawartości ok. 1,5% wag., chromu 0,5–0,8% wag.). Przy mniejszej zawartości krzem wywiera większy wpływ na wzrost stopnia grafityzacji, przy większej przeważa jego wpływ jako pierwiastka tworzącego roztwór stały. W przypadku chromu początkowy wzrost współczynnika rozszerzalności liniowej wynika z przeważającego wpływu tworzącej się fazy węglkowej, stwierdzono bowiem, że węgliki chromu, w przeciwieństwie do cementytu, zwiększają ten współczynnik [36].

Przewodność cieplna odgrywa istotną rolę w procesie krzepnięcia i krystalizacji odlewów oraz w procesie ich eksploatacji, gdy istotną rolę odgrywają zjawiska wymiany ciepła (części silników spalinowych, rekuperatorów itp.).

Przewodność cieplna zależy od struktury stopu, stopnia rozdrobnienia składników strukturalnych (zwiększa się na przykład ze wzrostem wymiarów lub stopnia rozgałęzienia grafitu [136]) i stopnia jego czystości. Ze wzrostem zawartości węgla przewodność cieplna zwiększa się w żeliwie szarym, a w żeliwie białym przeciwnie, zmniejsza się wskutek zwiększenia udziału cementytu. Wszystkie pierwiastki tworzące roztwory stałe, zniekształcające sieć krystaliczną metalu, zmniejszają przewodność cieplną [136]. Zrozumiały więc staje się wpływ krzemu i chromu (ten ostatni rozdrabnia grafit i sprzyja powstawaniu fazy węglkowej), chociaż według innych autorów [36] dodatek chromu powiększa współczynnik przewodności cieplnej.

3.3. WPŁYW DODATKU KRZEMU I CHROMU NA WŁAŚCIWOŚCI ODLEWNICZE

Pojęciem właściwości odlewniczych obejmuje się wszelkie cechy ciekłego i krzepnącego metalu, które w istotny sposób wpływają na otrzymanie z niego odlewów bez wad. Są to mianowicie: lejność, skłonność do zabielen, wrażliwość na szybkość chłodzenia, skurcz odlewniczy i związana z nim skłonność do tworzenia jam skurczowych oraz naprężeń i pęknięć, a także skłonność do tworzenia w odlewach wtrąceń gazowych (porów) i wtrąceń niemetalicznych.

Przez pojęcie lejność rozumie się zdolność ciekłego metalu do wypełniania wnęki formy odlewniczej i dokładnego odtworzenia jej kształtu.

Do czynników określających lejność metalu zalicza się:

- skład chemiczny,
- stan fizykochemiczny (ciepło właściwe, gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe, przewodność cieplną, ilość wtrąceń niemetalicznych),
- temperaturę odlewania.

Największy wpływ na lejność żeliwa wywierają węgiel, krzem i fosfor [124], przy czym wpływ fosforu jest dwukrotnie, a krzemu czterokrotnie słabszy od wpływu węgla. Zgodnie z danymi w [35], zwiększanie zawartości krzemu w żelowie eutektycznym powoduje ciągłe zmniejszanie się lejności. Przy bardzo dużej zawartości krzemu (6–18% wag.) lejność żeliwa pogarsza się wskutek tworzenia się znacznej ilości wtrąceń krzemionki oraz wydzielania się grafitu pierwotnego, tworzącego tzw. pianę grafitową.

Żeliwo wysokokrzemowe odznacza się na ogół dobrą lejnością i dużą skłonnością do tworzenia jam skurczowych. Podwyższona temperatura odlewania powoduje wzrost skurczu i naprężeń własnych. Obrabia się je mechanicznie przez szlifowanie, rzadziej obróbką skrawaniem z zastosowaniem narzędzi z węglików spiekanych.

Chrom zmniejsza lejność [35, 124] wskutek podwyższenia przez ten pierwiastek temperatury likwidus i tworzenia błonki tlenków.

Skłonność do zabielen, zgodnie z definicją, jest tendencją do krzepnięcia żeliwa według układu metastabilnego, co w konsekwencji prowadzi do wystąpienia w strukturze odlewu eutektyki cementytowej, a w żelowie zaeutektycznym – wydzieleń cementytu pierwotnego. Zależy ona ściśle od fizykochemicznego stanu ciekłego żeliwa, szybkości chłodzenia odlewu oraz rodzaju i stanu fizycznego formy odlewniczej.

Głównym czynnikiem określającym skłonność żeliwa niemodyfikowanego do zabielen jest jego skład chemiczny. Nie bez znaczenia, w przypadku uzyskania wymaganej skłonności do zabielen, jest także rodzaj materiałów wsadowych (a szczególnie udział grafitu i wymiary jego wydzieleń w złomie żeliwnym), stopień przegrzania żeliwa i czas jego wytrzymania w tej temperaturze.

Kryterium działania grafityzującego danego pierwiastka stanowi jego wpływ na zakres równowagowych temperatur przemiany eutektycznej według układu stabilnego i metastabilnego. Rozszerzenie tego zakresu (np. przez zwiększenie zawartości krzemu)

powoduje zwiększenie wartości przechłodzenia. Wówczas do zakrzepnięcia żeliwa według układu metastabilnego konieczne jest bardzo silne przechłodzenie, powiększa się zatem krytyczna prędkość chłodzenia, powyżej której uzyskuje się strukturę żeliwa białego. Chrom oddziałuje w odwrotnym kierunku niż krzem [124].

Zgodnie z badaniami [124], nie zawsze zachowana jest zależność między skłonnością żeliwa do zabielen a rozpiętością zakresu równowagowych temperatur przemiany eutektycznej. Przy zawartości do 7% wag. Si w żeliwie o składzie eutektycznym obserwuje się ciągły wzrost tego zakresu, skłonność natomiast żeliwa do zabielen osiąga swe minimum przy zawartości 2,5–3% wag. Si. Zjawisko to jest wywołane działającym w przeciwnym kierunku na dyfuzję atomów węgla wpływem krzemu, przejawiającym się szczególnie wyraźnie powyżej zawartości 4% wag. Si.

Wrażliwość na szybkość chłodzenia stopu wyraża się niejednorodnością struktury, a tym samym niejednorodnością właściwości mechanicznych w różnych częściach odlewu, a nawet w różnych miejscach tego samego przekroju odlewu. Jest ona następstwem przede wszystkim wpływu szybkości chłodzenia na proces krystalizacji żeliwa, głównie zaś na grafityzację odlewu. Te właściwości można w znacznym stopniu regulować przez zmianę składu chemicznego oraz parametrów stanu ciekłego stopu. Przez ograniczenie zawartości węgla, krzemu i fosforu w żeliwie niestopowym lub przez wprowadzenie takich pierwiastków, jak np. nikiel, miedź (wpływ Cr nie jest dotychczas jednoznacznie określony) zmniejsza się wrażliwość stopu na szybkość chłodzenia [36].

Zmniejszenie wymiarów odlewu w stosunku do odpowiednich wymiarów modelu nazywa się skurczem odlewniczym, który rozpatruje się zazwyczaj w trzech podstawowych etapach: podczas stygnięcia stopu w stanie ciekłym, podczas krzepnięcia i podczas stygnięcia w stanie stałym.

Podczas stygnięcia w stanie ciekłym wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej zwiększa się ze wzrostem zawartości węgla w ciekłym stopie. Wpływ zawartości pozostałych pierwiastków jest mniej istotny [35].

Skurcz metalu w czasie krzepnięcia wynika głównie ze zmiany stanu skupienia i obniżania się temperatury krzepnięcia oraz w przypadku żeliwa z procesu tzw. rozszerzenia przedskurczowego [36].

Zjawisko rozszerzenia przedskurczowego wysokowęglowych stopów żelaza, występujące podczas krystalizacji eutektyki, jest związane z dyfuzją pierwiastków w procesie krzepnięcia, wydzielaniem się gazów i faz o dużej objętości (grafit, niektóre węgliki stopowe) oraz rozpadem cementytu w obszarach krystalizujących według układu metastabilnego. Jednak zmiany wymiarowe, występujące w procesie krystalizacji żeliwa, są głównie wynikiem grafityzacji, a zatem pierwiastki sprzyjające grafityzacji (np. Si) wywierają wpływ na wartość rozszerzenia przedskurczowego [124].

Skład chemiczny stopów ma zatem wpływ na poszczególne etapy skurczu żeliwa, przede wszystkim przez wpływ poszczególnych pierwiastków na temperaturę likwidus, na zakres temperatury krzepnięcia i na zdolność żeliwa do grafityzacji.

Skłonność do tworzenia jam skurczowych zależy głównie od składu chemicznego, stanu fizykochemicznego ciekłego stopu oraz od technologii wykonania i zalewania formy, a także od konstrukcji odlewu.

Krzem zmniejsza objętość jamy skurczowej w żeliwie szarym. Wynika to z wpływu krzemu na skłonność żeliwa do grafityzacji, a więc zmniejszenie wartości skurczu objętościowego podczas krzepnięcia. Węgiel zaś oddziałuje w podobny sposób, jednak znacznie silniej [124].

Pierwiastki sprzyjające krzepnięciu żeliwa według układu metastabilnego (Cr, V, Mo itp.) powodują znaczne zwiększenie objętości jamy skurczowej w przeciwieństwie do pierwiastków sprzyjających grafityzacji podczas krzepnięcia (oprócz Si są to np. Ni, Cu, Al w zakresach zawartości odpowiadających żeliwu szaremu). Jednak ich duża zawartość znacznie zwiększa skłonność do tworzenia jam skurczowych. Żeliwo wysokokrzemowe odznacza się również znaczną skłonnością do tworzenia jam skurczowych, co wyjaśnia się silnym zmniejszaniem przez krzem zawartości grafitu eutektycznego w odlewach.

Skład chemiczny wywiera znaczny wpływ na wartość naprężeń powstających w odlewach i związaną z tym skłonność do tworzenia się pęknięć w odlewach lub do ich odkształcania.

Dodatni wpływ węgla i krzemu na zmniejszenie niebezpieczeństwa powstawania pęknięć na gorąco wiąże się ze zwiększeniem w procesie krystalizacji udziału cieczy eutektycznej w stosunku do ilości dendrytów austenitu pierwotnego, a przez to większą lejnością stopu. Korzystny wpływ krzemu, polegający na ograniczeniu pęknięć na zimno, zaznacza się tylko do zawartości ok. 3% wag. Powyżej tej zawartości krzemu w stopie, wskutek zmniejszania się ilości wydzielanego grafitu i zmniejszenia współczynnika przewodzenia ciepła oraz zwiększania skurczu, zwiększa się wartość naprężeń w odlewach [124].

W miarę zmniejszania się zawartości węgla i zwiększania zawartości krzemu wzrastają naprężenia własne w odlewach i dlatego w przypadku odlewów, od których wymagana jest mała skłonność do powstawania pęknięć, należy zmniejszać zawartość krzemu i zwiększać zawartość węgla [82, 124].

Wpływ pozostałych pierwiastków stopowych w żeliwie niskostopowym jest na ogół nieznaczny (ich niewielka ilość wpływa korzystnie, zmniejszając wartości naprężeń własnych).

Właściwości odlewnicze żeliwa średnikrzemowego o zawartości do 6% wag. Si nie różnią się istotnie od właściwości żeliwa szarego [3]. Skurcz liniowy swobodny wynosi 1–1,25%, a skłonność do tworzenia jam skurczowych jest 10–25% większa niż żeliwa szarego niestopowego. Obecność chromu w takim żeliwie zwiększa skurcz (do 1,5%) i skłonność do tworzenia jam skurczowych. Przy zawartości powyżej 5% wag. Si zwiększa się znacznie skłonność żeliwa średnikrzemowego do pęknięć na zimno.

Wysokostopowe gatunki żeliwa są na ogół bardzo skłonne do pękania. Przykładem jest żeliwo wysokokrzemowe (16–18% wag. Si) skłonne do pękania na zimno, czy żeliwo wysokochromowe skłonne do pękania na gorąco.

Skłonność odlewów do pękania zależy ponadto od szybkości chłodzenia i dlatego odlewy z żeliwa szczególnie wrażliwego na pęknięcie (np. wysokokrzemowego) zaleca się odlewać w niskiej temperaturze ciekłego metalu, zmniejszając przy tym dodatkowo prędkość stygnięcia.

Rozpuszczalność w żeliwie gazów, takich jak tlen, azot czy wodór, określająca skłonność do tworzenia się w odlewach pęcherzy gazowych, zależy między innymi od składu chemicznego żeliwa.

Zawartość tlenu w żeliwie zwiększa się ze wzrostem w nim zawartości węgla (w najczęściej spotykanym zakresie) i zmniejszeniem zawartości krzemu [7]. Węgiel i krzem zmniejszają rozpuszczalność azotu, chrom przeciwnie – powoduje jej wzrost [82, 124, 134].

Rozpuszczalność wodoru w żeliwie zmniejsza się w obecności węgla, krzemu i chromu, jednak w żeliwie nadeutektycznym węgiel zwiększa rozpuszczalność tego gazu wskutek adsorpcji cząsteczek tlenu na wydzieleniach grafitu pierwotnego [35, 124].

3.4. WPŁYW DODATKU KRZEMU I CHROMU NA WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE I UŻYTKOWE

Do najważniejszych właściwości technologicznych i użytkowych stopów żelaza zaliczyć można ich odporność na zużycie, na korozję, działanie wysokiej i niskiej temperatury, skrawalność, czy w przypadku żeliwa – szczelność.

3.4.1. WPŁYW DODATKU KRZEMU I CHROMU NA ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE

Zużycie ściernie materiałów ma istotne znaczenie technologiczne i ekonomiczne. Zjawisko zużycia ściernego można rozpatrywać jako proces nakładającego się na siebie oddziaływania pięciu grup czynników, a mianowicie rodzaju i właściwości materiału zarówno ścieranego, jak i ścierającego go (ziaren ścierniwa bądź cząstek zużywanego materiału podstawowego), a także parametrów względnego ruchu i obciążenia. Liczba kombinacji cech poszczególnych czynników jest znaczna, co utrudnia prawidłową ocenę procesu ze względu na główne przyczyny zużycia.

Przy zużyciu ściernym ubytek materiału w warstwie wierzchniej przedmiotu jest powodowany oddzielaniem cząstek wskutek mikroskrawania, rysowania lub bruzdowania. Bezpośrednią tego przyczyną jest obecność w obszarach tarcia luźnych lub utwardzonych cząstek ścierających lub wystających części twardszego materiału, spełniających rolę utwardzonych mikroostrzy [62].

Mimo złożoności procesu ścierania, wszystkie rodzaje zużycia materiału w wyniku tarcia można sklasyfikować następująco [36, 124, 139]:

- zużycie przez ścieranie w wyniku dynamicznego oddziaływania na części maszyn części stałych, luźnych lub zawieszonych w cieczy albo w gazie (zużycie ściernie),
- zużycie przy tarciu suchym,
- zużycie przy tarciu ze smarowaniem,
- zużycie erozyjno-kawitacyjne (często traktowane przez innych autorów jako odmiana zużycia ściernego).

Odporność stopów na zużycie ściernie zależy od stosunku twardości metalu do twardości ścierniwa i staje się bardzo duża, gdy twardość stopu (która jest zgrubną miarą odporności na zużycie ściernie) przekracza twardość ścierniwa co najmniej o 20% [60, 139, 155, 162]. W stosunku do piasku kwarcowego, w kontakcie z którym najczęściej zużywają się części maszyn, wszystkie rodzaje osnowy metalowej oraz cementyt – składniki niestopowych rodzajów materiałów konstrukcyjnych – wykazują mniejszą twardość.

Wpływ składu chemicznego materiału na zużycie ściernie wynika z oddziaływania na strukturę wyrobów, a zwłaszcza ich warstw powierzchniowych oraz na właściwości poszczególnych składników struktury.

Wprowadzenie chromu do stopów żelaza z węglem w ilości gwarantującej utworzenie ok. 50% węglików chromu $(Cr,Fe)_7C_3$, o twardości większej niż twardość kwarcu, może zagwarantować odporność tego materiału na zużycie ściernie w kontakcie z piaskiem kwarcowym [128].

Chrom powiększa (o czym wspomniano) wyjątkowo silnie odporność na zużycie wszelkiego rodzaju. Wynika to z jego wpływu na strukturę przez zmniejszenie skłonności do grafityzacji we wszystkich zakresach temperatury lub przy większej jego zawartości tworzenie fazy węglikowej. Dlatego jego dodatek do stopu jest najczęściej spotykanym sposobem zwiększenia odporności na zużycie ściernie, szczególnie np. przy mniejszej szybkości stygnięcia (odlewy grubościennne). Doskonałą odporność na zużycie wykazują stopy zawierające od 12 do 36% wag. Cr (np. żeliwo białe wysokochromowe).

Dodatek krzemu wpływa w różnym stopniu na odporność na zużycie, zależnie od charakteru zużycia. W przypadku zużycia ściernego mała ilość krzemu wywiera ujemny wpływ (podobnie jak przy tarciu suchym i zużyciu kawitacyjno-erozyjnym) ze względu na jego wpływ na cechy osnowy metalowej. Jednak przy zawartości powyżej 3% wag. Si przeważa wpływ krzemu na utwardzenie osnowy metalowej (ferrytu) oraz na morfologię węglików typu M_7C_3 . Dlatego np. żeliwo średnikrzemowe (4,5–5,5% wag. Si) czy stop Fe–C–Cr–Si zawierający 34% wag. Cr, 4,5% wag. C i do 7% wag. Si wykazują zwiększoną odporność na wymienione powyżej rodzaje zużycia [6, 11, 124].

Żeliwo średniostopowe o zawartości krzemu powyżej 4% wag. wykazuje dużą twardość (200–300 HB) i znaczną odporność na zużycie ściernie, odznacza się jednak małą wytrzymałością ($R_m = 150–220$ MPa).

Polepszenie właściwości wytrzymałościowych do $R_m = 600\text{--}700$ MPa i $A_5 = 10\text{--}20\%$, przy zachowaniu bardzo dobrej odporności na zużycie ścierne, uzyskano dla żeliwa sferoidalnego zawierającego 3,7–4,4% wag. Si i 3,0–3,6% wag. C, przy czym dzięki zmniejszeniu zawartości w nim manganu i fosforu wartości R_m i A_5 mogą ulec dalszemu zwiększeniu [29]. Ten gatunek żeliwa o osnowie ferrytycznej wykazuje dużą odporność na pęcznienie, dobrą skrawalność i spawalność, a dzięki dużej zawartości Si – nieznaczną skłonność do zabeleń.

3.4.2. WPŁYW DODATKU KRZEMU I CHROMU NA ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ

Korozja jest elektrochemicznym lub chemicznym procesem niszczenia metalu. Łącznie ze stratami wskutek zużycia ściernego stanowi podstawowy problem w gospodarce surowcowo-materiałowej.

Ze względu na charakter ubytków rozróżnia się korozję równomierną, miejscową (odmianą tego rodzaju korozji jest korozja wżerowa), międzykrystaliczną i strefową.

Korozja elektrochemiczna, występująca przy kontakcie metali z elektrolitami, najczęściej roztworami wodnymi kwasów, zasad i soli, polega na tworzeniu się lokalnych ogniw galwanicznych, w których rolę anody spełnia metal (Fe w przypadku stopów żelaza z węglem), rolę zaś katod pełnią inne metale o potencjale elektrodowym większym od Fe lub wtrącenia niemetaliczne, np. grafit w żeliwie.

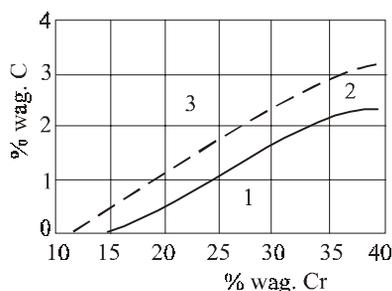
W roztworach kwaśnych przeważa korozja z depolaryzacją wodorową, a w obojętnych lub alkalicznych z depolaryzacją tlenową.

Odporność stopów na korozję w kwasach i zasadach ma duże znaczenie dla przemysłu chemicznego i zależy przede wszystkim od składu chemicznego stopu. W tych samych warunkach korozji najkorzystniejsza jest osnowa austenityczna lub ferrytyczna. Odporność ta w znacznej mierze zależy od rodzaju i rozmieszczenia składników stopowych w metalu.

Zwiększenie odporności na korozję uzyskuje się między innymi przez wprowadzanie pierwiastków stopowych, zmieniających potencjał elektrochemiczny stopu (uszlachetniających) (Cu, Ni, Mo) lub sprzyjających tworzeniu warstewki pasywnej (Cr, Si, Al).

Już niewielka ilość chromu (około 0,5% wag.) zmniejsza korozję żeliwa szarego w roztworach wodnych i słabych kwasach, a przy zawartości 12–36% wag. Cr stopy żelaza z węglem uzyskują wysoką odporność na działanie kwasów, ługów i soli – szczególnie na działanie kwasu azotowego (tworzenie pasywnej błonki tlenków na powierzchni) i częściowo kwasu solnego (pasywna błonka może jednak lokalnie tracić swą odporność na korozję w obecności utworzonych w roztworze jonów chlorków) [19, 82, 124].

Zawartość węgla i chromu w żeliwie wysokochromowym odpornym na korozję odgrywa istotną rolę (rys. 3.4), ponieważ nadmierne zwiększenie zawartości tych pierwiastków – mimo powodowanej tym zwiększonej odporności na korozję – nie jest wskaza-



Rys. 3.4. Wpływ zawartości chromu i węgla na odporność korozyjną żeliwa wysokochromowego [76, 124]: 1 – żeliwo odporne na korozję; 2 – żeliwo częściowo odporne na korozję; 3 – żeliwo nieodporne na korozję

Fig. 3.4. Influence of chromium and carbon on corrosion resistance of high-chromium cast iron [76, 124]: 1 – corrosion resistant cast iron; 2 – partly corrosion resistant cast iron; 3 – non-corrosion resistant cast iron

ne, gdyż wzrasta wówczas twardość i pogarsza się skrawalność. Wzrost zawartości węgla, przy niezmięniwej zawartości chromu, wpływa natomiast negatywnie na właściwości mechaniczne żeliwa.

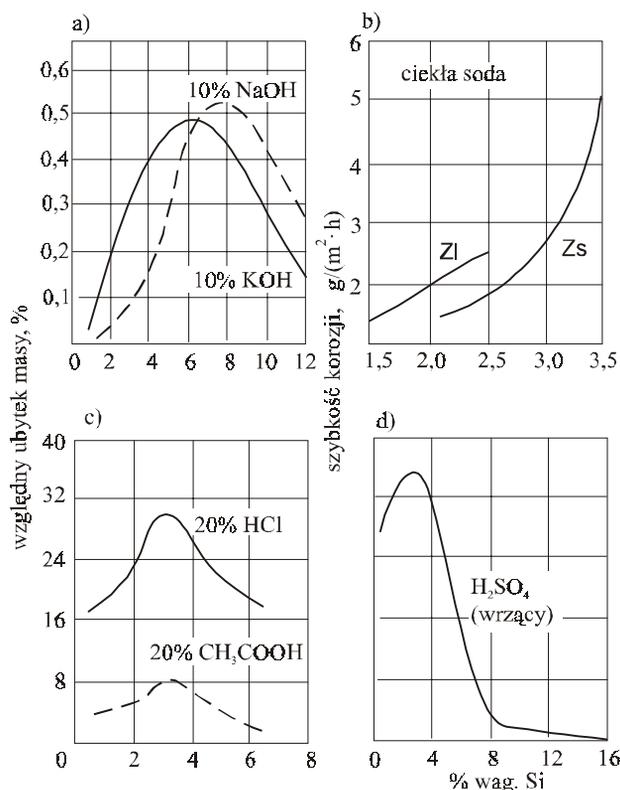
Żeliwo o zawartości 26–36% wag. Cr wykazuje bardzo dobrą odporność na działanie kwasów utleniających, zwłaszcza HNO_3 o dowolnym stężeniu i temperaturze, kwasów mineralnych i organicznych oraz licznych roztworów soli, wody morskiej, wód kopalnianych itp.

Zdaniem niektórych autorów żeliwo chromowe nie jest jednak wystarczająco odporne na działanie większości redukujących kwasów mineralnych, a szczególnie kwasu solnego i siarkowego [135]. Inni autorzy twierdzą, że żeliwo wysokochromowe jest dość odporne na działanie kwasu siarkowego o dowolnym stężeniu i temperaturze do $80\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. W rozcieńczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się ono z dużą szybkością, jest natomiast odporne na działanie stężonego H_2SO_4 (z wyjątkiem wrzącego kwasu siarkowego) i mieszaniny nitrującej ($68\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 22\% \text{HNO}_3$) oraz jest odporne na działanie 70% kwasu fosforowego H_3PO_4 [74, 124].

Odporność żeliwa chromowego na działanie kwasu azotowego jest podobna jak żeliwa wysokokrzemowego, jednak pierwsze nadaje się bardziej do pracy w kwasie o mniejszym stężeniu, drugie – o większym stężeniu.

Krzem w żeliwie w ilości do 3% wag. (w odpornych na korozję gatunkach staliwa jego ilość nie przekracza zasadniczo 2% wag. [82]) nie wpływa na zmniejszenie korozji w roztworach soli i w ściekach miejskich [36], a w ośrodkach zasadowych szybkość korozji zwiększa się ze wzrostem zawartości krzemu do ok. 7% wag., po czym maleje (rys. 3.5a).

Odporność żeliwa szarego i sferoidalnego na korozję w roztworze sody (rys. 3.5b) zmniejsza się wraz ze wzrostem dodatku krzemu, co tłumaczy się kwaśnym charakterem tworzącego się tlenku.



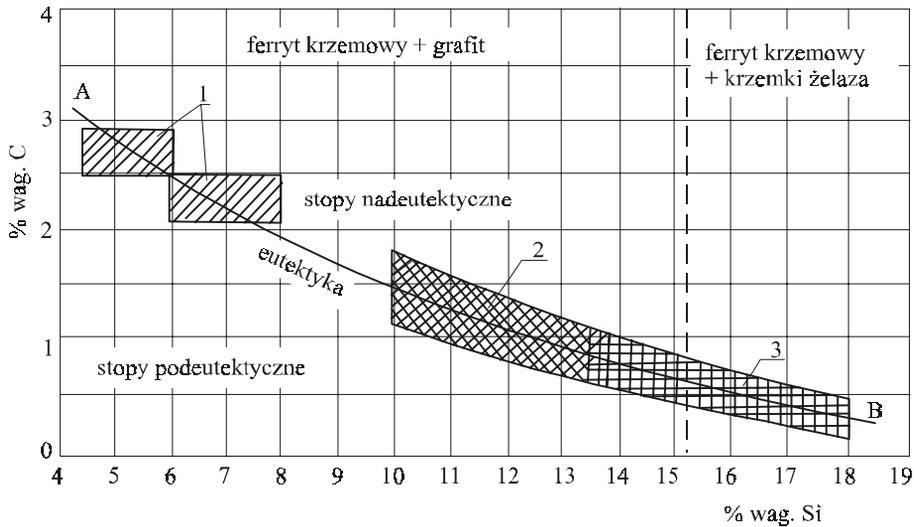
Rys. 3.5. Wpływ krzemu na korozję w roztworach ługów i kwasów [36]

Fig. 3.5. Influence of silicon on corrosion in lye and acid solutions [36]

Krzem zwiększa szybkość korozji w kwasach (rys. 3.5c, d) przy zawartości do około 3% wag. (wpływając na wzrost wielkości wydzielań grafitu), a następnie przy większej jego zawartości szybkość korozji zmniejsza się tak, że żeliwo zawierające ok. 12% wag. Si staje się odporne na działanie kwasów, a szczególnie gorącego, stężonego kwasu siarkowego.

Małą wrażliwość korozyjną żeliwo wysokokrzemowe zawdzięcza odporności korozyjnej podstawowego składnika jego struktury: ferrytu krzemowego. Jest to stop zawierający 12–18% wag. Si, przy czym zawartość węgla nie przekracza w nim 1% wag. Przy zawartości krzemu większej niż 18% wag. stop taki jest bardzo kruchy. Właściwości mechaniczne stopu zawierającego poniżej 12% wag. Si są znacznie lepsze, lecz odporność korozyjna na działanie kwasów ulega gwałtownemu zmniejszeniu.

Istotny wpływ na właściwości mechaniczne i technologiczne żeliwa wysokokrzemowego wywiera, oprócz zawartości krzemu, zawartość węgla. Zakres najkorzystniejszej zawartości węgla, podobnie jak w przypadku odpornego na korozję żeliwa chromowego, zależy od zawartości krzemu (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Struktura żeliwa krzemowego zależnie od zawartości węgla i krzemu [124, 138, 154]:
1 – zakres żeliwa żaroodpornego, 2 – zakres żeliwa odpornego na ścieranie, 3 – zakres żeliwa kwasoodpornego, A–B – zmiana zawartości węgla w eutektyce

Fig. 3.6. Structure of silicon cast iron depending on carbon and silicon contents [124, 138, 154]:
1 – range of heat-resistant cast iron, 2 – range of abrasion resistant cast iron, 3 – range of acid resistant cast iron, A–B – change of carbon contents in the eutectic mixture

Zbytne zmniejszenie zawartości węgla w stopie powoduje zwiększenie jego kruchości, skurczu oraz pogorszenie skrawalności, jej nadmierne powiększenie sprzyja wystąpieniu grafitu w dużych skupieniach, pogorszenie odporności na korozję oraz właściwości mechanicznych. Właściwości te ulegają pogorszeniu także ze zwiększeniem zawartości krzemu i dlatego przy zawartości powyżej 18% wag. Si stopy takie nie znajdują praktycznego zastosowania ($R_m < 40$ MPa).

Kwasoodporność żeliwa wysokokrzemowego jest uwarunkowana tworzeniem się na jego powierzchni warstewki SiO_2 , której ochronne właściwości wzmacniają środowisko utleniające, np. nieorganiczne kwasy (azotowy, siarkowy) oraz ich roztwory z kwasami organicznymi przy różnych stężeniach i w różnej temperaturze.

Żeliwo zawierające ok. 15% wag. Si wykazuje najmniejszą odporność na działanie wrzącego kwasu siarkowego, w przypadku gdy jego stężenie wynosi około 30%. Odporność zwiększa się ze wzrostem stężenia kwasu i jest dziesięciokrotnie większa przy stężeniu kwasu powyżej 50%. Podobne zjawisko obserwuje się dla kwasu azotowego, gdzie w 50-procentowym roztworze wrzącego kwasu szybkość korozji jest dziesięciokrotnie mniejsza niż we wrzącym 3-procentowym roztworze.

W kwasach fosforowym i solnym żeliwo wysokokrzemowe wykazuje trwałość w ograniczonym zakresie warunków. Jest natomiast w temperaturze pokojowej nieodporne na korozję w czystym kwasie fosforowym o dowolnym stężeniu, a w kwasie sol-

nym zarówno we wrzącym, nawet rozcieńczonym, jak i stężonym – już w temperaturze pokojowej. Jest ono zarazem zupełnie nieodporne na działanie roztworów alkalicznych, a szczególnie stopionych ługów [1, 136].

Zawartość krzemu w austenitycznym, wysokoniklowym żeliwie odpornym na korozję wynosi 1,0–2,8% wag. (w żeliwie Ni-Resist 1,2), osiągając nawet wartość 6 %wag. (w żeliwie Ni-Resist 4) czy 5,5% wag. (w żeliwie Nicrosilal). Dobiera się ją odpowiednio do zawartości węgla i grubości ścianki odlewu, a zwiększenie ilości krzemu powoduje podwyższenie kwasoodporności żeliwa wysokoniklowo-chromowego [135].

Żeliwo wykazuje na ogół większą odporność na działanie roztworów alkalicznych (ługów) niż roztworów kwaśnych. Grupę żeliwa przeznaczonego do pracy w kontakcie z roztworami alkalicznymi nazywa się żeliwem ługoodpornym. W niestopowym żeliwie ługoodpornym zawartość krzemu nie przekracza 2% wag. (w obecności 2,9–3,3% wag. węgla). Jego ilość dobiera się zależnie od grubości ścianki odlewu, a to w celu uzyskania odpowiedniej struktury; perlitycznej przy małych odlewach, nie narażonych na zmęczenie cieplne i perlityczno-ferrytycznej w odlewach o większych rozmiarach, narażonych na zmęczenie cieplne.

Niestopowe żeliwo ługoodporne stosuje się na części aparatury pracujące w kontakcie z ługami o małej agresywności – np. Na_2CO_3 , NaOH .

Do budowy aparatury narażonej na działanie ługów o intensywnym działaniu korozyjnym, np. ługu potasowego, stosuje się stopowe gatunki żeliwa ługoodpornego:

- żeliwo niskoniklowe (zawierające 0,4–2,5% wag. Ni; 2,8–3,6% wag. C; 1,0–2,8% wag. Si i 0,3–1,0% wag. Mn), odznaczające się, poza odpornością na działanie środków zasadowych, dużą wytrzymałością i odpornością na zużycie ściernie,
- żeliwo niskoniklowo-chromowe (zawierające do 1% wag. Cr), odznaczające się lepszymi właściwościami mechanicznymi i technologicznymi dzięki dodatkowi chromu (większa odporność na zużycie ściernie i większa trwałość struktury w podwyższonych temperaturach); zawartość węgla w tym żeliwie nie powinna przekraczać 3,5% wag., a krzemu 1,8% wag. [72, 124], gdyż ich większa zawartość wpływa niekorzystnie na odporność korozyjną.

3.4.3. WPŁYW DODATKU KRZEMU I CHROMU NA ODPORNOŚĆ NA DZIAŁANIE WYSOKIEJ TEMPERATURY

Przez pojęcie żaroodporność rozumie się odporność na utlenianie tworzywa w atmosferze gazowej (to jest na korozję gazową) i zdolność do zachowania wymiarów (to jest odporność na pęcznienie), określaną po wyżarzaniu odlewów w wysokiej temperaturze.

Utlenianie jest procesem reagowania składników stopu z tlenem czystym lub związanym (CO_2 , H_2O). Zachodzi ono już w temperaturze powyżej 400 °C, a jego intensywność zwiększa się powyżej 600 °C [65, 106].

Mechanizm utleniania metali w wysokiej temperaturze opisuje teoria przedstawiona przez Wagnera [156] i uzupełniona przez [13, 106, 119, 124]. Zgodnie z tą teorią, opierającą się na zasadach termodynamiki i klasycznej teorii dyfuzji, narastanie warstewki zgorzeliny jest możliwe dzięki dyfuzji jonów metalu i elektronów od granicy metal–tlenek do granicy tlenek–tlen oraz dzięki dyfuzji atomów tlenu przez zgorzelinę. Taki transport reagentów jest możliwy dzięki występowaniu defektów w sieci krystalicznej zgorzeliny. Powstała cienka warstwa może hamować dalszy przebieg utleniania, gdy:

- ma jednolitą i ścisłą strukturę silnie spójną z nieutlenionym metalem,
- zachowuje stały skład chemiczny w otaczającym ośrodku,
- ma jednakowy z metalem współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Zgodnie z regułą Pillinga i Bedwortha [105] warunkiem powstania zwartej zgorzeliny jest spełnienie nierówności:

$$PB = \frac{V_{\text{MeO}}}{V_{\text{Me}}} > 1 \quad (3.2)$$

w której: V_{MeO} , V_{Me} – objętości molowe tlenku i równoważnej ilości utlenionego metalu.

Na podstawie powyższej nierówności można podzielić występujące w stopach żelaza pierwiastki na dwie grupy, a mianowicie [36]:

- pierwszą, w której stosunek ten jest mniejszy od jedności, przykładowo magnez, cez; pierwiastki te nie tworzą szczelnych powłok,
- drugą, do której zaliczono między innymi glin, krzem, chrom, mangan, żelazo; pierwiastki te tworzą szczelne powłoki.

Reguła ta, zgodnie z krytyczną oceną w [106], jest nieuzasadniona dla większości metali technicznych i ich stopów, w tym dla stopów żelaza. Zgodna jest ona w przypadku metali, w których występuje tzw. dyfuzja dordzeniowa (atomy tlenu dyfundują do powierzchni międzyfazowej zgorzelina–metal). W stopach żelaza występuje tzw. dyfuzja odrdzeniowa (jony utlenionego metalu i elektrony przemieszczają się ku powierzchni zewnętrznej zgorzelina–tlen). Stwierdzenie to wyjaśnia przyczynę braku ochronnych właściwości zgorzeliny tlenkowej na żelazie, która, jak się okazuje, złożona jest głównie z FeO. Wykazuje ona znaczne stężenie defektów (duże odchylenie tlenku FeO od składu stechiometrycznego) sprzyjających odrdzeniowej dyfuzji jonów żelaza i szybkiemu budowaniu kolejnych warstw zgorzeliny.

Podczas utleniania żelaza w temperaturze większej np. od 900 °C [119, 124, 134, 151] tworzy się na jego powierzchni zgorzelina składająca się z trzech warstw, tj. FeO (przy powierzchni żelaza), Fe₃O₄ i Fe₂O₃. Szybkość narastania zgorzeliny określa dyfuzja jonów przez jej warstwę.

W zależności od mechanizmu oddziaływania pierwiastków wyróżnia się następujące sposoby ochrony żelaza przed korozją gazową [105]:

- pierwszy, w którym wprowadzony pierwiastek tworzy na powierzchni metalu tlenek zabezpieczający przed dalszym utlenianiem,

- drugi, w którym tworzą się z podstawowym metalem mieszaniny tlenków charakteryzujących się lepszymi właściwościami ochronnymi (złożone spinele typu $\text{FeO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ lub inne o możliwie najmniejszym parametrze komórki sieciowej).

W procesie utleniania znaczenie ma nie tylko skład chemiczny stopu, lecz również jego struktura, ponieważ także przemiany fazowe zachodzące na granicach międzywarstwowych biorą udział w procesie narastania warstewki tlenków, powodując ich stabilizację lub je destabilizując.

Również w procesie pęcznienia żeliwa, będącego wynikiem rozpadu cementytu i utleniania wewnętrznego, struktura żeliwa odgrywa znaczącą rolę. Cementyt jako nietrwały termodynamicznie rozpada się na ferryt i grafit, co jest związane ze zwiększeniem objętości właściwej odlewu. Pierwiastki stabilizujące cementyt (Cr, Mn itp.), jak również pierwiastki wykluczające przemiany fazowe w temperaturze pracy materiału, przeciwdziałają pęcznieniu.

Krzem, podobnie jak chrom, zwiększa objętość właściwą staliwa i w temperaturze 1600 °C wynosi ona dla 5-procentowego dodatku krzemu lub chromu odpowiednio $0,147 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ oraz $0,142 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ i jest o 10% większa niż w temperaturze otoczenia [82].

Szczególnym przypadkiem zmian właściwości mechanicznych stopów pod wpływem obciążenia cieplnego połączonego z obciążeniem mechanicznym jest pełzanie metalu.

Przyczyną pełzania jest między innymi migracja defektów sieciowych, głównie dyslokacji [59, 105, 158], których ruch można ograniczyć przez wprowadzenie pierwiastków stopowych umacniających roztwór stały osnowy, a więc pierwiastków różnowęzłowych o średnicy atomowej różnej od średnicy atomów żelaza (np. Si, Mo, V) lub pierwiastków stabilizujących fazy o większej odporności na pełzanie (np. Ni, Cu, sprzyjające tworzeniu osnowy austenicznej).

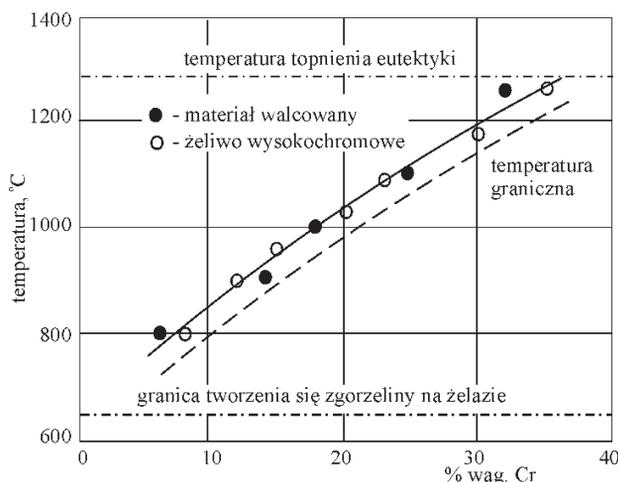
Jak z tych rozważań wynika, czynnikiem decydującym o wskaźnikach żaroodporności stopów jest ich skład chemiczny, który determinuje nie tylko strukturę i właściwości żaroodporne osnowy metalowej, lecz również charakter, a szczególnie zwartość i szczelność zgorzeliny tworzącej się na powierzchni. Od składu chemicznego zależą także właściwości fizyczne i mechaniczne stopów, wywierające istotny wpływ na ich odporność termiczną.

Węgiel zmniejsza odporność stopów żelaza, głównie żeliwa, na korozję gazową, szczególnie zaś na utlenianie wewnętrzne, jak i odporność na pęcznienie. Ten negatywny wpływ nasila się w przypadku żeliwa wraz ze zwiększeniem wymiarów wydzieleń grafitu, zmniejsza się przy przejściu od grafitu grubopłatkowego przez drobnopłatkowy i wermikularny do kulkowego [65, 124]. Korzystne jest natomiast, w przypadku odporności na zmęczenie cieplne, zwiększenie udziału grafitu w strukturze [134] (ujemny wpływ grafitu na moduł sprężystości, jak i dodatni wpływ na przewodność cieplną). Szczególnie korzystna okazuje się osnowa ferrytyczna z uwagi na wyeliminowane zjawiska rozpadu cementytu oraz zwiększenie odporności na utlenianie [65].

Również odporność na pęcznienie żeliwa szarego niestopowego zmniejsza się ze wzrostem zawartości węgla; korzystna jest w tym przypadku kulkowa postać grafitu [65] i przy tej postaci grafitu osnowa perlityczna [124].

Wszystkie pierwiastki węglotwórcze (np. Cr, V, Mo) powiększają żaroodporność stopów. Zastosowanie chromu wynika przede wszystkim ze zmniejszenia przez ten pierwiastek, już przy niewielkim jego dodatku, szybkości utleniania i zwiększenia odporności na pęcznienie w przypadku żaroodpornych stopów żelaza z węglem [65, 82, 136]. W wielu przypadkach wystarczy już zawartość 0,5–1% wag. Cr w żelazie, aby uodpornić je na działanie atmosfery utleniającej i na pęcznienie w temperaturze do 800 °C (zmniejszenie udziału i rozmiarów wydzieliń grafitu). W wyższej temperaturze, aby uzyskać podobną odporność, konieczne jest zwiększenie zawartości chromu do ponad 15% wag., a gdy jego ilość przekroczy 18% wag. należy się liczyć ze wzrostem kruchości stopów [19].

Na powierzchni stopu zawierającego chrom tworzy się szczelna, dobrze przylegająca do podłoża powłoka tlenkowa, która zgodnie z danymi [120] na powierzchni żeliwa zawierającego 8,8% wag. Cr i wygrzewanego w temperaturze 900 °C przez 72 godziny jest dwuwarstwowa (FeO na zewnątrz i FeO + FeO·Cr₂O₃ wewnątrz), przy czym w zewnętrznej warstwie FeO nie stwierdza się obecności Cr i Si. Żeliwo zawierające około 16% wag. Cr pokrywa się głównie warstwą mieszaniny tlenków FeO·Cr₂O₃ z nieznacznym nadmiarem FeO na powierzchni powłoki, w wyniku czego polepsza się znacznie odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze. Zależność granicznej temperatury tworzenia się zgorzeli od zawartości chromu w stali i w żelazie przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.7. Zależność granicznej temperatury tworzenia się zgorzeli od zawartości chromu w stali i żelazie [124, 133]

Fig. 3.7. Influence of chromium content in steel and cast iron on limiting temperature of scale forming [124, 133]

Niezbędna ilość chromu, gwarantująca powstrzymanie zmian wymiarowych odlewów w temperaturze powyżej 650 °C (zwłaszcza w atmosferze utleniającej), powinna wynosić powyżej 15% wag. Cr.

Wpływ chromu na odporność żeliwa na zmęczenie cieplne jest negatywny, a w najlepszym wypadku nie zaznacza się w ogóle [124].

Chrom jest pierwiastkiem stabilizującym cementyt w tak dużym stopniu, że w określonych warunkach może całkowicie uniemożliwić jego rozpad, czyniąc żeliwo odporne na pęcznienie. Optymalna ilość chromu zależy w dużym stopniu od składu chemicznego żeliwa i może ulec zmniejszeniu z obniżaniem się zawartości węgla i krzemu w żeliwie. W żaroodpornych i żarowytrzymałych gatunkach staliwa zawartość chromu wynosi od 4 do 30% wag., przy zawartości do 1,8% wag. C i do 3% wag. Si [82].

W obecności podwyższonej zawartości węgla (w tym przypadku związanego z pierwiastkami węglcotwórczymi) i krzemu wzmocnieniu ulega korzystny wpływ chromu na odporność na utlenianie.

Krzem wywiera różny wpływ na żaroodporność, zależnie od jego zawartości w stopie [36]. Szczególnie silnie oddziałuje on przy zawartości powyżej 4% wag. Si (w żaroodpornych i żarowytrzymałych gatunkach staliwa nie przekracza ona 3% wag. Si), gdy w zgorzelinie występuje poza tlenkami żelaza (głównie FeO warstwa zewnętrzna) krzemian żelaza $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (warstwa wewnętrzna). Zawartość krzemu w krzemianie (fajalicie), stanowiącym składnik zgorzeliwy, stopniowo się powiększa, co hamuje proces utleniania [119, 124, 134]. Uzyskuje się w ten sposób żeliwo odporne na działanie atmosfery utleniającej w podwyższonej temperaturze, a istnienie tylko jednej fazy metalowej (ferrytu krzemowego) wyklucza możliwość przebiegu, podczas nagrzewania żeliwa, przemian fazowych i grafityzacji. Żeliwo o zawartości co najmniej 7% wag. Si, jakkolwiek odznacza się lepszymi właściwościami żaroodpornymi, jest jednak kruche i trudno skrawalne, co ogranicza jego zastosowanie.

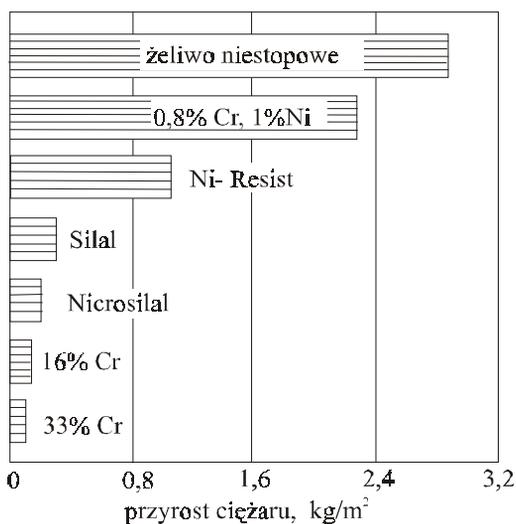
Zgodnie z danymi [36, 65, 124, 151] zawartość w żeliwie szarym powyżej 5% wag. Si, wpływa korzystnie na jego odporność na utlenianie w podwyższonej temperaturze (nawet do 900 °C).

Oceny wpływu krzemu na zmęczenie cieplne są rozbieżne. Przyjmuje się, że istnieje optymalna zawartość krzemu mieszcząca się w przedziale od 1 do 1,5% wag., a zwiększenie ilości krzemu do 4–6% wag. powoduje gwałtowne zmniejszenie odporności żeliwa na zmęczenie cieplne [66].

Ze względu na brak możliwości wytworzenia materiału charakteryzującego się najwyższymi wskaźnikami wszystkich właściwości żaroodpornych, dobiera się materiał według najważniejszych stawianych mu wymagań odnoszonych do konkretnych warunków pracy tego tworzywa. W większości przypadków nieprzydatne stają się materiały niestopowe lub niskostopowe (rys. 3.8).

Specjalne rodzaje żeliwa żaroodpornego można podzielić na [105, 133]:

- żeliwo szare średniokrzemowe, o zawartości 4–6% wag. Si, z ewentualnym dodatkiem Cr, Al lub Mo,



Rys. 3.8. Odporność różnych rodzajów żeliwa na utlenianie w powietrzu w temperaturze 900 °C [124, 133, 134]

Fig. 3.8. Resistance of various cast iron grades to air oxidation at 900 °C [124, 133, 134]

- żeliwo białe średnio- i wysokochromowe, zawierające 10–35% wag. Cr oraz ewentualnie Ni, Mo,
- żeliwo szare lub białe średnio- i wysokoalumiiniowe, zawierające 4–7% wag. Al lub powyżej 20% wag. Al,
- żeliwo szare austenityczne, zawierające Ni, Cu, Cr i Si jako pierwiastki stopowe.

Zawartość krzemu w średniokrzemowym żelwie szarym, gwarantująca dobre właściwości żaroodporne w porównaniu z żelwem niestopowym, a także niektórymi gatunkami żeliwa stopowego zawierającego nikiel, powinna wynosić powyżej 4,5% wag. do 6% wag. Przy większej niż 7% wag. zawartości krzemu żeliwo nie nadaje się do praktycznego zastosowania ze względu na dużą kruchość i złą skrawalność [12].

Żeliwo średniokrzemowe, o ferrytycznej zwykle osnowie, nadaje się do pracy w temperaturze do 600 °C, w wyższej temperaturze następuje duże zmniejszenie wytrzymałości [13].

Wprowadzenie do tego żeliwa niedużej ilości chromu (0,5–1,0% wag.) prowadzi do 80-procentowego wzrostu wytrzymałości i wzrostu żaroodporności. Takie żeliwo nadaje się do pracy w temperaturze do 700 °C.

Odporność na utlenianie żeliwa średniokrzemowego, zawierającego 5,0–5,8% wag. Si, wynosi w temperaturze 900 °C od 3,56 do 8,66 g/(m²·h), a w temperaturze 1000 °C około 20 g/(m²·h) i jest 2–5 razy większa od odporności niestopowego żeliwa szarego [3]. Wprowadzenie chromu do żeliwa średniokrzemowego w ilości 0,5–1,3% wag. zwiększa

sza znacznie odporność na utlenianie w temperaturze 900 °C. Przyrost masy próbki wynosi 0,8–3,3 g/(m²·h).

Pęcznienie żeliwa średniokrzemowego w wysokiej temperaturze jest znacznie mniejsze od żeliwa szarego niestopowego i zależy od postaci grafitu (należy bezwzględnie unikać grafitu pierwotnego), a sferoidalne żeliwo średniokrzemowe jest pod względem odporności na utlenianie porównywalne z żeliwem wysokochromowym, zawierającym około 30% wag. Cr [3].

W żeliwie chromowym obserwuje się szczególnie korzystny wpływ chromu zarówno na odporność żeliwa na korozję gazową, jak i na pęcznienie oraz zmiany właściwości wytrzymałościowych w podwyższonej temperaturze [120, 133, 136].

Żeliwo niskochromowe zasługuje na uwagę ze względu na dobre właściwości mechaniczne i przeciwcierne. Zawiera zwykle 0,2–3% wag. Cr oraz w wielu przypadkach inne pierwiastki stopowe (Ni, Cu, Mo itp.), pozwalające na zmniejszenie zawartości chromu poniżej 1% wag.

Żeliwo to stosuje się głównie na odlewy pracujące w temperaturze nie przekraczającej na ogół 400 °C, zwłaszcza gdy wymagana jest dobra odporność na zużycie i dobre właściwości wytrzymałościowe. Ze wzrostem zawartości chromu (do 3% wag.) wzrasta odporność na działanie temperatury podwyższonej nawet do 650 °C.

Rzadko stosowane żeliwo chromowe, zawierające 6–8% wag. Cr, używane głównie ze względu na jego dobrą odporność na zużycie, odznacza się dobrą odpornością na korozję gazową i pęcznienie w temperaturze do 750 °C.

Żeliwo wysokochromowe, zawierające 15–18% wag. Cr, wykazuje dobrą odporność na działanie atmosfery utleniającej w temperaturze do 900 °C i dodatkowo jest niemal całkowicie odporne na pęcznienie do temperatury 1050 °C [124]. Wprowadzenie krzemu do tego typu żeliwa zwiększa odporność na korozję gazową (dzięki utworzeniu nie ulegającej przemianom osnowy ferrytycznej), szczególnie przy mniejszej zawartości chromu. Jest to zaletą w przypadku wymagań dotyczących dobrej żaroodporności, jednak w razie wymagań dużej odporności na zużycie ściernie ilość krzemu powinna zostać ograniczona do 1% wag. Krzem pogarsza ponadto odporność żeliwa wysokochromowego na zmęczenie cieplne [124].

Szczególnie wysoką odpornością na działanie wysokiej temperatury odznaczają się gatunki żeliwa wysokochromowego zawierające powyżej 18% wag. Cr. Struktura tych stopów składa się z perlitu (18–24% wag. Cr) lub ferrytu chromowego (25–34% wag. Cr) oraz fazy węglkowej. Wykazuje ona odporność na działanie atmosfery utleniającej w temperaturze do 950–1000 °C (żeliwo zawierające 14–18% wag. Cr) lub 1100 °C (żeliwo zawierające 25–34% wag. Cr), a ponadto to ostatnie jest odporne na pęcznienie do temperatury 950 °C [135].

Duży wpływ na właściwości żeliwa wysokochromowego wywiera zawartość w nim innych pierwiastków. Przekroczenie w nim zawartości 4% wag. Si znacznie pogarsza

właściwości wytrzymałościowe w podwyższonej temperaturze oraz odporność na zmęczenie cieplne [13].

Skurcz żeliwa chromowego jest duży (ok. 2%), zbliżony do skurczu staliwa, co wymaga zastosowania nadlewów o odpowiednich rozmiarach [135].

Odlewy pozostawia się zazwyczaj w formach aż do całkowitego ostygnięcia, dopuszcza się jednak ich wybijanie w odpowiednio wysokiej temperaturze i umieszczanie w piecach do obróbki cieplnej.

Gatunki żeliwa średnio- i wysokochromowego są trudno obrabialne i obrabia się je z zastosowaniem narzędzi z węglnikami spiekanyymi lub przez szlifowanie.

W znanym z dobrej żaroodporności żelowie aluminiowym, zawierającym 6–8% wag. Al, stosowanym do pracy w atmosferze utleniającej w temperaturze do 750 °C, zawartość chromu (1,5–3% wag.) lub krzemu (4,5–6% wag.) polepsza właściwości ogniowo żaroodporne tak, że nadaje się ono do pracy w temperaturze do 800 °C.

Badania żeliwa średnioalumiowego i gatunków z dodatkami do 3% wag. Cr lub 4,5–6% wag. Si wykazały, że najkorzystniejszym zestawem właściwości fizycznych, mechanicznych, odlewniczych i żaroodpornych (w temperaturze do 800 °C) odznacza się żeliwo średnioalumiowe [122], korzystniejsze jest przy tym zwiększenie ilości Al z 5,5 do 6,5% wag. niż wprowadzenie 2% wag. Cr. Żeliwo niskoalumiowe z dodatkiem krzemu nadaje się bardziej do pracy w temperaturze powyżej 800 °C, lecz jego zastosowanie ogranicza mała wytrzymałość. Wykazuje też ono małą odporność na zmęczenie cieplne. Duża zawartość chromu powiększa wydatnie żaroodporność żeliwa średnioalumiowego, na ogół jednak kosztem niektórych właściwości odlewniczych.

Również w odpornym na działanie wysokiej temperatury wysokoniklowym żelowie austenitycznym, odpornym na korozję w utleniających ośrodkach gazowych do temperatury 700 °C, obecność 2,5–3,5% wag. Cr podwyższa temperaturę jego stosowania do 850 °C oraz nadaje mu odporność na działanie pary wodnej w temperaturze do 530 °C.

Największą odpornością na działanie wysokiej temperatury odznacza się żeliwo Ni-Resist 4, zawierające 5–6% wag. Si oraz 4,5–5,5% wag. Cr. Jest ono odporne na pęcznienie i korozję w utleniających ośrodkach gazowych w temperaturze do 900 °C, wykazując równocześnie dobrą odporność na ścieranie.

Podobny do żeliwa Ni-Resist 4 skład chemiczny ma żeliwo Nicrosilal oraz zbliżone w składzie chemicznym żeliwo $ZrNi_{20}Si_5Cr_3$, które jest w zasadzie odmianą żeliwa średniokrzemowego, różniącą się rodzajem osnowy (austenityczna), dzięki której w istotnym stopniu zostają poprawione właściwości plastyczne żeliwa.

W celu uzyskania najlepszych właściwości żaroodpornych żeliwa stosuje się: krzem w przedziale 4–5% wag. (jego większa ilość destabilizuje austenit i sprzyja tworzeniu się kruchego ferrytu krzemowego, mniejsza zawartość tego pierwiastka pogarsza właściwości żaroodporne żeliwa); nikiel w ilości nie mniejszej niż 18% wag.; chrom nie mniej niż 1,8% wag. [124, 136].

Maksymalna temperatura stosowania żeliwa Nicrosilal wynosi 950–1000 °C, jego pęcznienie w temperaturze powyżej 700 °C jest nieznaczne (gwałtownie wzrasta w temperaturze powyżej 950 °C), a zakres temperatur stosowania 350–700 °C jest niekorzystny (następują zmiany struktury powodujące wzrost kruchości) [82, 136].

Ze względu na swą austenityczną osnowę żeliwo tego typu odznacza się większą odpornością na pełzanie (szczególnie w przypadku kulkowej postaci grafitu) [133].

4. CEL PRACY I ZAKRES BADAŃ

Rozwój i optymalizacja właściwości materiałów konstrukcyjnych wykazują tendencję do poszukiwania i stosowania tanich, łatwo dostępnych składników stopowych. Powszechnie stosowaną grupą tworzyw konstrukcyjnych, znaną z odporności na zużycie ścierne, korozję i utlenianie, są stopy Fe–C–Cr. Na podstawie analizy danych literaturowych, niekiedy sprzecznych, oczekuje się, że wprowadzenie do tych stopów odpowiedniej ilości krzemu powinno spowodować korzystne zmiany struktury stopu, a to w związku z możliwością ewentualnego powstania nowych faz węglkowych, krzemkowych lub węglikokrzemkowych. Krzem, jako składnik stopowy, wprowadzony w odpowiedniej ilości, wpływa bardziej lub mniej korzystnie na właściwości mechaniczne i odporność na zużycie, szczególnie luźnym ścierniwem, a ponadto na odporność na korozję i utlenianie tych stopów.

W stopach Fe–C–Cr krzem może być zatem składnikiem modyfikującym strukturę tak, że staje się istotnym czynnikiem kształtującym specyficzne właściwości stopów ze względu na ich zastosowanie (stopy odporne: na zużycie, korozję, utlenianie).

Można zatem oczekiwać, że krzem w stopach Fe–C–Cr będzie stanowić równoważny zamiennik droższego składnika stopu – chromu.

Stworzyłyby to realną możliwość powstania nowej grupy tańszych stopów Fe–C–Cr, z dodatkiem krzemu, rozszerzającej zakres ich praktycznego wykorzystania w różnych dziedzinach techniki.

Celem pracy jest analiza i usystematyzowanie zagadnienia wpływu dodatku krzemu na właściwości stopów Fe–C–Cr, ustalenie mechanizmu jego oddziaływania oraz uzupełnienie informacji, brakujących w literaturze, na temat wpływu warunków stygnięcia stopu na jego strukturę, a przez to i na właściwości tych stopów.

W pracy ustalono program i zakres badań, zapewniający określenie możliwości wytwarzania stopów Fe–C–Cr–Si o określonej docelowej strukturze, stygnących w warunkach technologicznych (nierównowagowych), i charakteryzujących się najkorzystniejszymi właściwościami użytkowymi.

Sterowanie właściwościami stopów może odbywać się już na etapie projektowania procesu metalurgicznego (dobór składu chemicznego stopu i dobór składników wsadu). Można się tu posłużyć skorygowanymi wykresami fazowymi i wyborem metody wy-

tworzenia wyrobów. Ten tok postępowania umożliwi ustalenie takiego doboru składu chemicznego tych stopów, aby uzyskać optymalny zespół oczekiwanych właściwości.

Do badań wytypowano stopy zawierające od 0,5 do 5,5% wag. C, od 7,5 do 62% wag. Cr oraz od 0,12 do 11% wag. Si (tabela 4.1).

Zestawioną w pierwszej kolumnie tabeli 4.1 grupę stopów, oznaczoną literą „L”, topiono w piecu Tammanna i odlewano do form metalowych. Celem ich wytwarzania było sprawdzenie poprawności obliczeń układów fazowych stopów krzepnących w warunkach technologicznych oraz ustosunkowanie się do nielicznych danych literaturowych na ten temat.

W drugiej kolumnie tabeli uszeregowano grupy stopów przeznaczonych, zgodnie z normą DIN 8555-1 [113], do napawania łukowego samoosłonową elektrodą warstw odpornych na zużycie ściernie. Do ich oznaczenia dodano literę „N”. W celu sprawdzenia wpływu szybkości stygnięcia na mikrostrukturę i właściwości tych stopów nanoszono je na podłoża o temperaturze 20, 200 i 600 °C.

W ostatniej kolumnie tabeli zamieszczono skład chemiczny stopów dobranych na podstawie klasyfikacji zawartej w normie „Żeliwo odporne na ścieranie” (aktualnie PN EN 12513.2000) oraz uzupełnionych (opartych na dotychczasowych doświadczeniach) o grupę stopów niskowęglowych. Materiał do badań wytapiano w piecu indukcyjnym i odlewano do form skorupowych (stąd litera „O” przy oznaczeniu stopu). Wytwarzając próbki o różnej średnicy, określano również wpływ szybkości stygnięcia na mikrostrukturę i właściwości tych stopów.

Parametry procesu wytwarzania badanych stopów określono, po uwzględnieniu wyników obliczeń wpływu krzemu na rozpuszczalność węgla, co stanowi równocześnie wskazówkę podczas doboru (dla określonej technologii wytwarzania) materiałów wsadowych gwarantujących wyeliminowanie ze struktury stopów niepożądanych składników, np. wydzielenia grafitu. Szczególnie pomocnymi w projektowaniu i optymalizacji składu chemicznego stopów powinny być obliczenia wpływu krzemu na układ fazowy stopów Fe–C–Cr stygnących w warunkach technologicznych (nierównowagowych).

Aby określić wpływ krzemu na strukturę badanych materiałów, konieczne było wykonanie badań metalograficznych za pomocą mikroskopu świetlnego wyposażonego w analizator obrazu oraz mikroskopu skaningowego.

Do identyfikacji występujących faz niezbędne było stosowanie metod trawienia selektywnego oraz wykorzystanie dyfraktometru rentgenowskiego, mikrosondy rentgenowskiej i transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Zastosowano także termiczną analizę różnicową i pomiary twardości.

Ocenę wpływu dodatku krzemu na właściwości badanych stopów prowadzono na podstawie pomiarów twardości w temperaturze otoczenia oraz w temperaturach podwyższonych do 1000 °C. Określono ponadto wpływ dodatku krzemu na odporność stopów Fe–C–Cr na zużycie, korozję i utlenianie.

Ze względu na powszechne zastosowanie tej grupy stopów, prowadzono badania na materiałach otrzymanych w procesie odlewniczym oraz na napoinach wytworzonych na

Tabela 4.1. Oznaczenie i skład chemiczny (% wag.) badanych stopów
 Table 4.1. Designation and chemical composition (wt. %) of the alloys examined

STOP	C	Cr	Si	STOP	C	Cr	Si	STOP	C	Cr	Si
3L	2,59	14,05	0,12	1N	0,91	9,84	0,67	11O	0,96	9,89	0,81
4L	3,37	17,24	0,17	2N	0,86	9,41	1,82	12O	0,94	9,73	2,81
5L	3,97	20,41	0,14	3N	0,74	8,14	3,52	13O	1,26	10,21	5,25
6L	4,42	24,24	0,19	4N	0,77	7,72	3,97	14O	1,25	9,93	7,27
7L	5,02	27,12	0,10	5N	0,78	7,30	4,94	15O	1,20	10,60	9,42
S3L	2,83	14,67	3,33	6N	0,76	7,30	6,07	16O	1,18	9,82	11,49
S4L	3,41	18,00	3,14	7N	0,51	10,30	7,40	21O	1,78	15,46	0,53
S5L	4,12	21,64	3,03	8N	0,50	9,65	9,35	22O	1,74	15,51	2,21
S6L	4,75	25,02	2,84	9N	3,57	17,05	0,64	23O	1,70	15,10	3,83
S7L	5,36	27,92	2,79	10N	3,08	18,92	3,29	24O	1,75	15,68	5,97
S13L	2,94	14,74	6,62	11N	2,68	22,73	4,97	25O	1,69	15,34	7,61
S14L	3,43	18,30	6,45	12N	3,04	19,15	8,29	26O	1,95	14,47	8,37
S15L	3,94	19,94	6,48	13N	4,32	22,91	0,56	31O	2,33	20,32	0,17
S16L	4,32	23,00	6,12	14N	4,07	22,55	4,05	32O	2,20	19,84	2,32
S17L	4,64	26,43	6,17	15N	3,94	21,55	5,20	33O	2,27	20,53	3,85
9SL	5,12	60,50	10,90	16N	4,37	23,10	5,87	34O	2,13	19,65	6,28
10SL	4,83	62,00	10,40	17N	4,49	20,36	9,45	35O	2,20	19,68	7,63
11SL	5,17	58,20	7,50	18N	5,24	31,30	0,85	36O	2,27	18,81	10,36
12SL	5,36	54,50	11,00	19N	4,74	27,90	5,73	41O	3,21	25,72	0,25
				20N	5,03	24,60	7,19	42O	3,10	24,68	2,43
				21N	4,83	26,50	8,30	43O	3,01	24,83	3,81
								44O	2,84	23,24	6,40
								45O	2,88	23,61	7,76
								46O	2,97	22,20	10,35
								51O	3,92	30,31	0,12
								52O	3,71	29,35	1,89
								53O	3,84	30,12	3,46
								54O	3,85	26,97	6,29
								55O	4,05	26,57	8,44
								56O	3,83	25,34	10,48

podłożu stalowym w procesie napawania łukowego samoosłonową elektrodą proszkową. Podjęto również badania nad możliwością wytwarzania warstw stopowych na odlewach żeliwnych.

Przytoczone w monografii prace autora [43–51] zostały przez niego wykonane samodzielnie, a pozostałe, stanowiące publikacje wspólne, zostały zrealizowane przy jego wydatnym udziale [20, 22–25, 52–57, 85].

5. MATERIAŁY, SPOSÓB WYTWARZANIA STOPÓW, APARATURA POMIAROWA

5.1. MATERIAŁY PODSTAWOWE I DODATKOWE STOSOWANE DO WYTWARZANIA STOPÓW

Badania wpływu krzemu na właściwości stopów Fe–C–Cr prowadzono na próbkach, których skład chemiczny zestawiono w tabeli 4.1.

Materiał do badań wytapiano w oporowym piecu Tammanna, bądź w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości albo napawano samoosłonowymi elektrodami proszkowymi, z dobranych odpowiednio składników zestawionych w tabeli 5.1.

5.2. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA STOPÓW

Materiał do badań laboratoryjnych wytapiano w piecu Tammanna (w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen, Niemcy) w atmosferze argonu klasy 5.0, w tyglu ceramicznym wykonanym z Al_2O_3 i przegrzewano do temperatury 1500 °C, następnie odlewano do zabezpieczonych pokryciem ochronnym i podgrzanych do temperatury od 350 do 500 °C form metalowych. Otrzymano w ten sposób próbki walcowe średnicy 15 mm i długości 100 mm, przeznaczone do badań metalograficz-

Tabela 5.1. Materiały użyte do badań
Table 5.1. Materials used in the research

Materiał wsadowy	Postać	Skład chemiczny, % wag.				
		C	Cr	Si	Fe	Pozostałe
Żelazo Armco	pręt Ø15	0,01	–	–	99,7	–
Żelazochrom FeCr800	kawałki	6,9	65,4	1,6	26,04	–
Żelazokrzem FeSi75A	kawałki	0,1	0,19	76,2	21,2	2Al; 0,32Mn
Węglik chromu Cr_3C_2	proszek > 250 μm	13,2	86,8	–	–	–
Chrom	kawałki	–	99,2	–	–	–
Grafit	płatki	100	–	–	–	–

nych lub prostopadłościennych próbek o wymiarach 70×50×20 mm do badania odporności na zużycie ściernie.

Próbki do badań odlewanych, stygnących z mniejszą prędkością, stopów Fe–C–Cr–Si wytapiano w elektrycznym piecu indukcyjnym średniej częstotliwości w Zakładzie Odlewnictwa i Automatykacji ITMiA Politechniki Wrocławskiej, w tyglu grafitowo–szamotowym w atmosferze azotu i przegrzewano do temperatury 1500 °C, po czym odlewano do form skorupowych. Otrzymywano w ten sposób próbki walcowe średnicy 15 i 30 mm i długości 200 mm do badań metalograficznych oraz prostopadłościennych o wymiarach 70×50×20 mm do badań odporności na zużycie ściernie.

Badanie napoin wykonanych ze stopów Fe–C–Cr–Si prowadzono na próbkach pobranych z napawanych trzywarstwowo – za pomocą automatu do napawania łukowego typu UP 15 firmy Oerlikon (w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen, Niemcy) – płyt ze stali St3S o wymiarach 250×100×30 mm. Napoiny wykonywano samoosłonową elektrodą proszkową w różnej temperaturze napawanego podłoża (20, 200 i 600 °C), stosując następujące parametry:

- prąd napawania 280–375 A,
- napięcie napawania 33–35 V,
- prędkość posuwu drutu 0,018–0,028 m/s,
- prędkość napawania 0,005–0,006 m/s.

Skład chemiczny próbek określono za pomocą spektrometru GDS 750 QDP firmy LECO. W celach kontrolnych określano zawartość węgla za pomocą analizatora węgla CS 244 firmy LECO i tradycyjną metodą chemiczną (tabela 4.1).

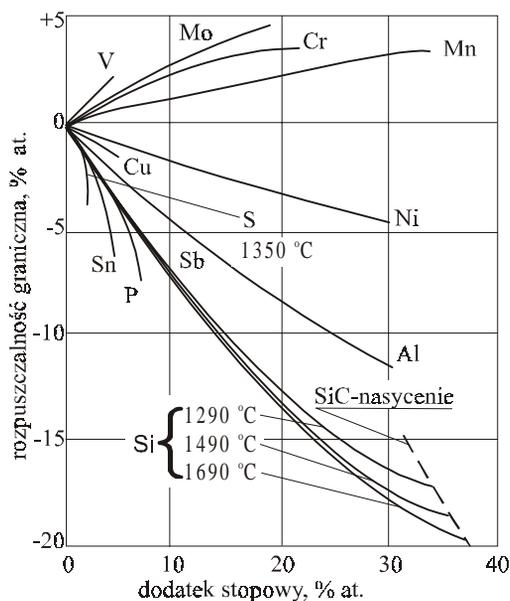
Ze względu na silnie grafityzujące oddziaływanie krzemu stwierdzono, potwierdzając obserwacje z wcześniejszych badań [24, 25], że uzupełnianie węgla w badanych stopach w procesie ich wytwarzania dodatkiem grafitu prowadzi – przy zwiększonej zawartości krzemu – do powstawania w strukturze stopów wydzieleń grafitu niekorzystnych ze względu na odporność na zużycie ściernie, korozję i utlenianie. Związane jest to z niezupełnym rozpuszczaniem cząstek grafitu, szczególnie przy zwiększonej zawartości krzemu, który ogranicza rozpuszczalność węgla w stopie [50]. Wpływ dodatków stopowych na rozpuszczalność węgla w austenicie i ciekłym stopie przedstawiono na rysunku 5.1.

Z rysunku 5.1 wynika, że na rozpuszczalność węgla wpływają pierwiastki węglotwórcze, między innymi chrom, a krzem przeciwnie – zmniejsza, co potwierdzają inni autorzy [7, 118, 128]. Dlatego określono wpływ równoczesnego oddziaływania chromu i krzemu na rozpuszczalność węgla w stopach Fe–C.

Dla układów wieloskładnikowych Fe–C–Cr–Si rozpuszczalność węgla, zgodnie z danymi [108], można obliczyć z zależności

$$\%C_{\max} = 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} T + 0,063 \cdot \%Cr - 0,31 \cdot \%Si \quad (5.1)$$

dla zawartości Cr ≤ 9% wag., Si ≤ 5,5% wag. i w temperaturze 1152–2000 °C.



Rys. 5.1. Wpływ dodatków stopowych na granicę rozpuszczalności C w ciekłym Fe w 1550 °C [32]

Fig. 5.1. Influence of alloying additions on solubility limit of C in liquid Fe at 1550 °C [32]

Na podstawie analizy wyników badań nad stopami Fe–C–Cr–Si, Breuer [15] zaproponował określanie maksymalnej rozpuszczalności węgla według wzoru

$$\begin{aligned} \%C_{\max}^{\text{Fe-Cr-Si-C}} = & 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} T - (0,22 \cdot \% \text{Si} - 0,002 \cdot \% \text{Si}^2 \\ & + 0,065 \cdot \% \text{Si} \cdot 10^{-3} T) + (0,07 \cdot \% \text{Cr} - 0,002 \cdot \% \text{Cr} \cdot \% \text{Si}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

przy zawartości od 0 do 25% wag. Si, od 0 do 60% wag. Cr i w temperaturze 1300–1700 °C.

Maksymalną rozpuszczalność węgla w ciekłych stopach Fe–C–Cr–Si można określić, zgodnie z [85], z następującej zależności

$$\begin{aligned} C_{C,\max} = & 1,34 + 2,53 \cdot 10^{-3} T - (0,294 + 2,9 \cdot 10^{-5} T) k_c^i c_c^i \\ & + (7 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-6} T) (k_c^i c_c^i)^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

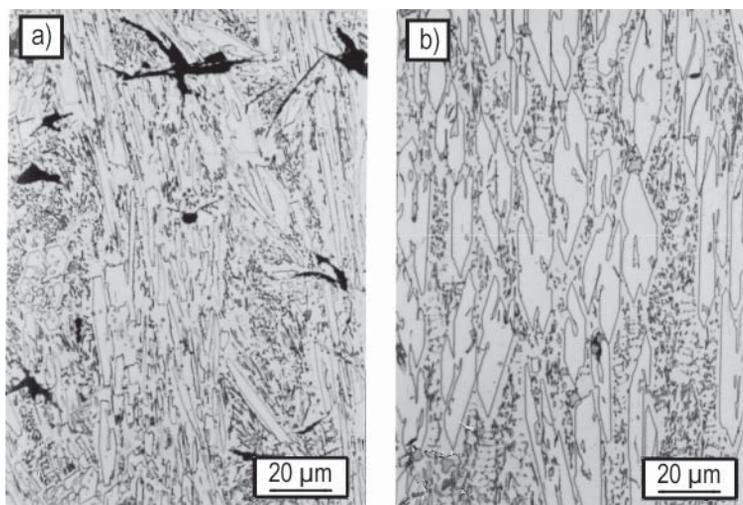
w której współczynnik k_c^i zależy od temperatury i rodzaju dodatku stopowego, przy czym zależność ta obowiązuje w zakresie temperatury 1300–1600 °C.

Z obliczeń prowadzonych za pomocą zależności (5.1)–(5.3) wynika, że obliczone wartości rozpuszczalności węgla różnią się między sobą i w temperaturze 1300 °C różnica ta osiąga największą wartość równą 30%, przy czym największe wartości rozpu-

szczalności obliczono z równania (5.3) [85]. Rozpuszczalność węgla, obliczona za pomocą pozostałych zależności (według [15, 108, 109]) nie różniła się o więcej niż o 8%. Podobnie różnice rozpuszczalności między wartościami obliczonymi za pomocą przedstawionych równań w wyższej temperaturze są minimalne.

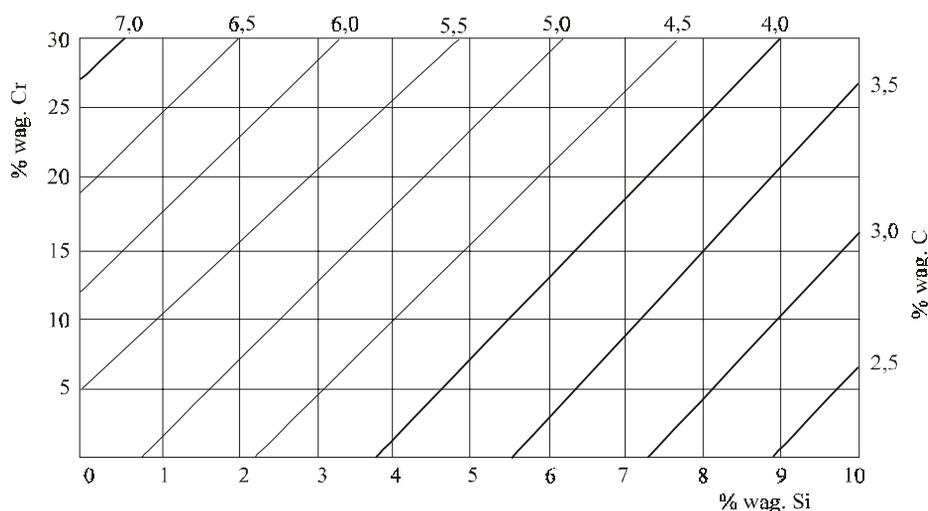
Zaobserwowano, że w strukturze próbek, o bliskiej do obliczonej ze wzorów (5.1)–(5.3) maksymalnej zawartości węgla, występują niekorzystne wydzielenia grafitu pierwotnego i eutektycznego (rys. 5.2a) [50]. Zjawisko to występowało szczególnie wtedy, gdy w procesie wytwarzania stopów zawartość węgla uzupełniano dodatkami grafitu.

Po wykonaniu korekty składu wsadu metalowego, tj. wprowadzeniu węgla w postaci węgla chromu Cr_3C_2 oraz zmniejszeniu do niezbędnego minimum dodatku grafitu, wyeliminowano ze struktury stopów niekorzystne wydzielenia grafitu (rys. 5.2b) [50]. Jedynie w dwóch stopach, wytworzonych w procesie odlewania i zawierających największą ilość krzemu i węgla, w których zawartość węgla przekraczała lub była bliska zgodnej z obliczeniami granicy jego rozpuszczalności, w strukturze obserwuje się pojedyncze pierwotne lub dendrytycznie rozmieszczone wydzielenia grafitu).



Rys. 5.2. Struktura stopów 20N (a) i 21N (b) (tabela 4.1). Trawiono Mi27Fe ; pow. $500\times$
Fig. 5.2. Structure of the alloys 20N (a) and 21N (b) (Table 4.1) (etched with Mi27Fe ; $500\times$)

Wykresy, sporządzone na podstawie przedstawionych w literaturze zależności maksymalnej rozpuszczalności węgla w stopach Fe-C-Cr-Si (rys. 5.3), umożliwiają dobór odpowiedniego składu chemicznego stopów, gwarantującego całkowite rozpuszczenie węgla i brak niekorzystnych wydzielen grafitu w strukturze.



Rys. 5.3. Nomogram do określania maksymalnej rozpuszczalności węgla w stopach Fe–C–Cr–Si, obliczony zgodnie z danymi [15] w temperaturze 1500 °C

Fig. 5.3. Nomogram for determination of maximal solubility of C in the Fe–C–Cr–Si-alloy, calculated for the data from [15] at 1500 °C

5.3. STANOWISKA I APARATURA POMIAROWA ORAZ METODY BADAWCZE

Badania metalograficzne z użyciem mikroskopu świetlnego

Do badań metalograficznych próbek używano mikroskopu świetlnego Axiophot firmy Zeiss zintegrowanego z analizatorem obrazu IBAS 2000 firmy Kontron oraz mikroskopu Neophot 2 firmy Carl Zeiss Jena.

Próbki wycinano na przecinarce Discotom 2 lub Accutom 5 firmy Struers (Dania), inkludowano w żywicy Epofix, po czym szlifowano na wodnych papierach ściernych SiC o ziarnistości od 120 do 1200. Do polerowania próbek stosowano zawiesinę proszku diamentowego o granulacji 6 i 3 μm i ostatecznie zawiesinę tlenku glinu o nazwie firmowej OPS-Suspension.

W celu uwidocznienia i identyfikacji występujących w badanych stopach faz stosowano odczynniki do selektywnego trawienia chemicznego lub elektrolitycznego (Mi1Fe, Mi17Fe lub Mi27Fe), bądź naparowywano próbki selenkiem cynku w urządzeniu MED 10 Turbo firmy Balzers w próżni $4 \cdot 10^{-3}$ Pa [20, 23, 52, 53].

Badania strukturalne

Określenia składu chemicznego składników mikrostruktury badanych próbek dokonano za pomocą elektronowego mikroskopu analizującego typu SEM 515 firmy Philips oraz mikros sondy Jeol JXA-50A, z analizatorem Multichannel Analyser 6200 firmy Ortec.

Do identyfikacji występujących w badanych stopach faz stosowano również mikroskop transmisyjny firmy Tesla BS 540, stosując napięcie przyspieszające 120 kV (w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej).

Skład fazowy próbek określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej za pomocą analizatora typu PW 1130/00 firmy Philips GmbH, stosując promieniowanie $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \cdot 10^{-10}$ m), napięcie 30 kV i prąd 30 mA, przy zakresie pomiarowym od 20 do 120° i prędkości obrotu goniometru 1°/min, a uzyskane dyfraktogramy analizowano, korzystając z kart ASTM (*American Society for Testing Materials*).

Obliczenia układów Fe-C-Cr-Si

Teoretyczne obliczenia wpływu krzemu na budowę układu równowagi fazowej Fe-C-Cr prowadzono w Institut für Theoretische Hüttenkunde und Metallurgie der Kernbrennstoffe der RWTH Aachen (Niemcy) z wykorzystaniem danych termodynamicznych zawartych w Banku Informacji „Therdas”, i programu THERMOCALC.

Badania derywatograficzne

Wykonano je w celu określenia temperatury przemiany zachodzącej w badanych stopach, a w szczególności temperatury likwidus i solidus. Znajomość tej temperatury była niezbędna między innymi do oceny poprawności obliczeń teoretycznych układów równowagi fazowej. Badania prowadzono z zastosowaniem derywatografu Typ 404 firmy Netzsch Gerätebau GmbH w zakresie temperatury od 20 do 1550 °C, w osłonie argonu klasy 5.0.

Odporność na utlenianie

Odporność badanych stopów określano w sposób ciągły, z zastosowaniem przystawki termograwimetrycznej Typ STA 409 firmy Netzsch Gerätebau GmbH w temperaturze 800 °C i 1000 °C i czasie 15, 100 oraz 450 godzin, a zmianę masy próbki określano z dokładnością do 0,0001 g.

Próbki, na których określano odporność na utlenianie wykorzystywano następnie do oceny, na drodze badań strukturalnych i metalograficznych, stabilności ich struktury, będącej parametrem odgrywającym szczególną rolę w zastosowaniach badanych materiałów w podwyższonej temperaturze.

Twardość

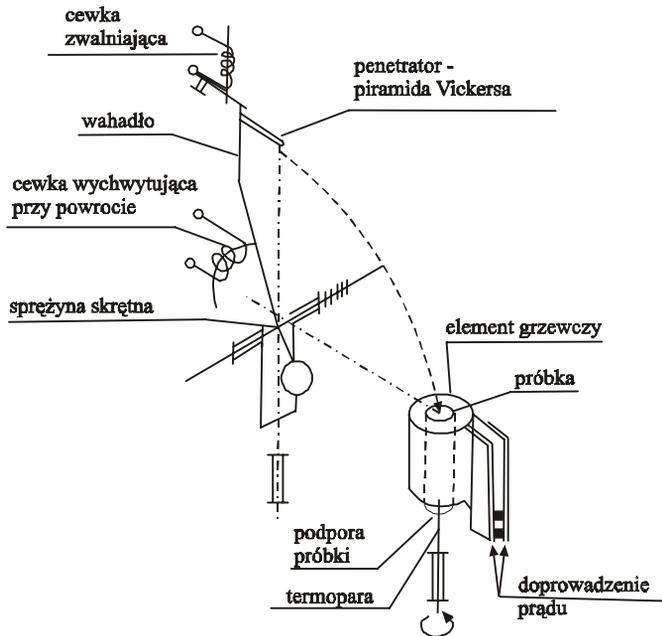
Twardość mierzono metodą Vickersa przy obciążeniu 300 N lub Brinella przy obciążeniu 1875 N kulką Ø2,5 mm za pomocą twardościomierza firmy HECKERT, zgodnie z wymaganiami norm odpowiednio: PN-EN ISO 6507-1:1999 i PN-EN ISO 6506-1:2002.

Mikrotwardość składników strukturalnych badanych materiałów mierzono za pomocą wspomaganego komputerowo mikrotwardościomierza Micromet 1 firmy Bühler przy obciążeniach od 0,25 do 5 N.

W celu oceny zachowania się stopów Fe–C–Cr–Si w temperaturze podwyższonej do 1000 °C mierzono ich twardość stosując urządzenie Orthsa do dynamicznego pomiaru tej wielkości metodą Vickersa, przedstawione na rysunku 5.4. Twardość, mierzona w temperaturach 200, 400, 600, 800 i 1000 °C metodą dynamiczną, odpowiada statycznemu pomiarowi tej wielkości przy obciążeniu 200 N. Twardość materiału badanego określa się w tej metodzie z zależności

$$HV_T = \frac{y(a - 2bHV_{T_0})}{a - bHV_{T_0} - by} \quad \text{dla} \quad y = HV_{T_0} \left(\frac{D_{T_0}}{D_T} \right)^3$$

gdzie: HV_T – twardość w badanej temperaturze,
 HV_{T_0} – twardość w temperaturze otoczenia (HV_{20}),
 a – stała urządzenia $a = 0,394$,
 b – stała urządzenia $b = 1,022 \cdot 10^{-4}$,
 D_{T_0} – przekątna odcisku w temperaturze otoczenia,
 D_T – przekątna odcisku w badanej temperaturze.



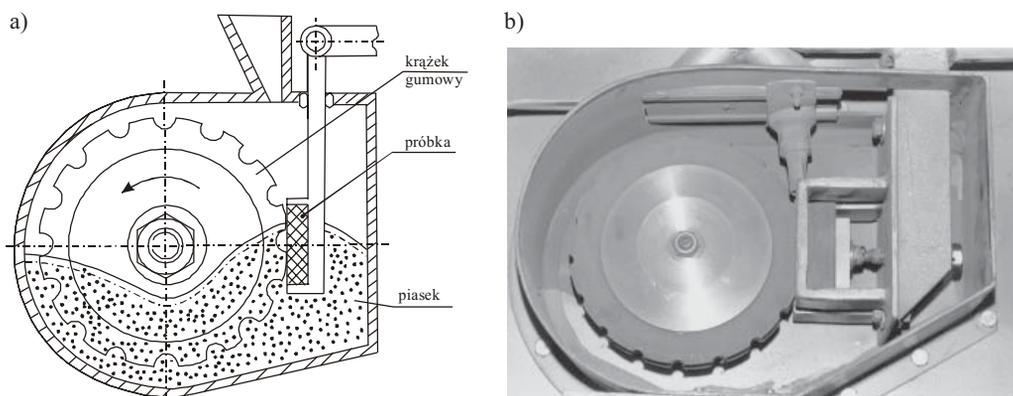
Rys. 5.4. Schemat urządzenia do pomiaru twardości w podwyższonych temperaturach [113]

Fig. 5.4. Layout of the equipment for hardness measurement at elevated temperatures [113]

Badania odporności na zużycie ścierne

Badania prowadzono na zmodernizowanym przez Kretzschmara [83] urządzeniu Hawortha ZIS 116, pokazanym na rysunku 5.5.

Badania wielkości zużycia ściernego luźnym ścierniwem z zastosowaniem urządzenia pokazanego na rysunku 5.5, zapewniające zbliżone do rzeczywistych warunki zużycia występujące w przemyśle wydobywczym czy przetwórstwa surowców mineralnych, prowadzono w Instytucie Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej



Rys. 5.5. Schemat (a) i widok (b) urządzenia Haworth – ZIS 116 do pomiaru zużycia ściernego [21, 83]

Fig. 5.5. Layout (a) and view (b) of Haworth – ZIS 116 equipment for abrasive wear measurement [21, 83]

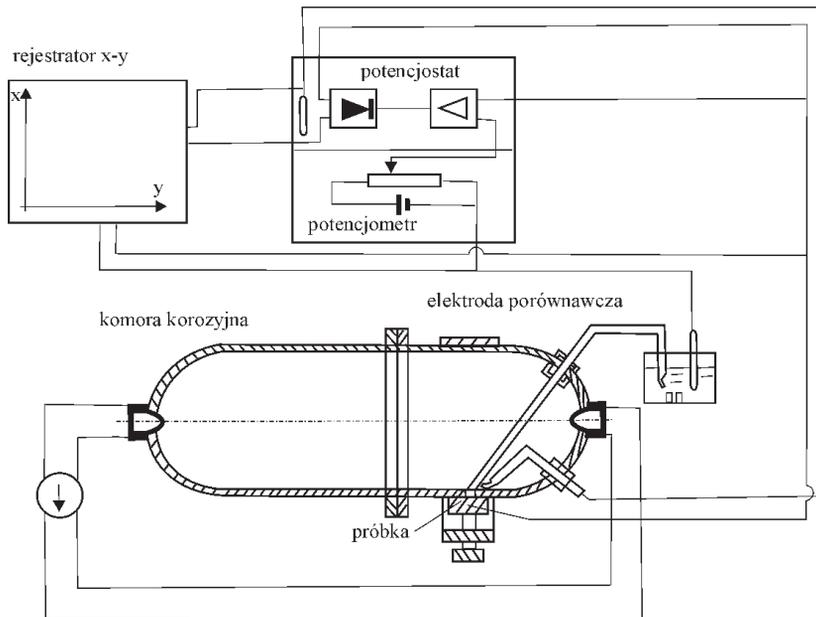
skiej oraz w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen (Niemcy). Pomiary wykonano na próbkach prostokątnych o wymiarach 70×45×20 mm, stosując następujące parametry badań:

- obciążenie 300 N,
- liniowa prędkość zużycia 4,5 m/s,
- ilość piasku 2 kg,
- wielkość ziaren piasku 0,4–0,65 mm,
- droga zużycia 3000 m.

Do celów porównawczych w badaniach odporności na zużycie stosowano stale St3S (PN-88/H-84020) i 60 (PN-93/H-84019) – według DIN: 1.0037 i 1.0601.

Badania odporności na korozję

Badania stopów Fe–C–Cr–Si prowadzono metodą potencjostatyczną w 0,1n roztworach HNO₃, HCl, H₂SO₄, KCl i NaOH z użyciem pokazanego na rysunku 5.6 urządzenia „Pot-Corr-Test”. Badania wykonano w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen (Niemcy).



Rys. 5.6. Schemat urządzenia „Pot-Corr-Test” do badania odporności na korozję
 Fig. 5.6. Layout of the „Pot-Corr-Test” equipment for corrosion resistance testing

Do celów porównawczych stosowano (bez uwzględnienia czynników strukturalnych) stale odporne na korozję: o osnowie ferrytycznej H17 i o osnowie austenitycznej H17N13M2T (zgodnie z PN-71/H-86020), oznaczane zgodnie z DIN odpowiednio 1.4301 i 1.4571.

6. OKREŚLENIE WPLYWU KRZEMU NA KRYSZALIZACJĘ STOPÓW UKŁADU Fe–C–Cr

Jednym ze źródeł informacji, niezbędnych w procesie projektowania nowych materiałów i prognozowania ich właściwości, są układy fazowe opisujące krystalizację stopów o określonym składzie chemicznym.

Korzystając z danych termodynamicznych o energii swobodnej faz, można sporządzać wykresy równowagi dowolnych układów i w tani, szybki sposób, nie wymagający znacznego nakładu pracy oraz kosztów, uzyskać informacje o wpływie składników stopowych na strukturę stopów.

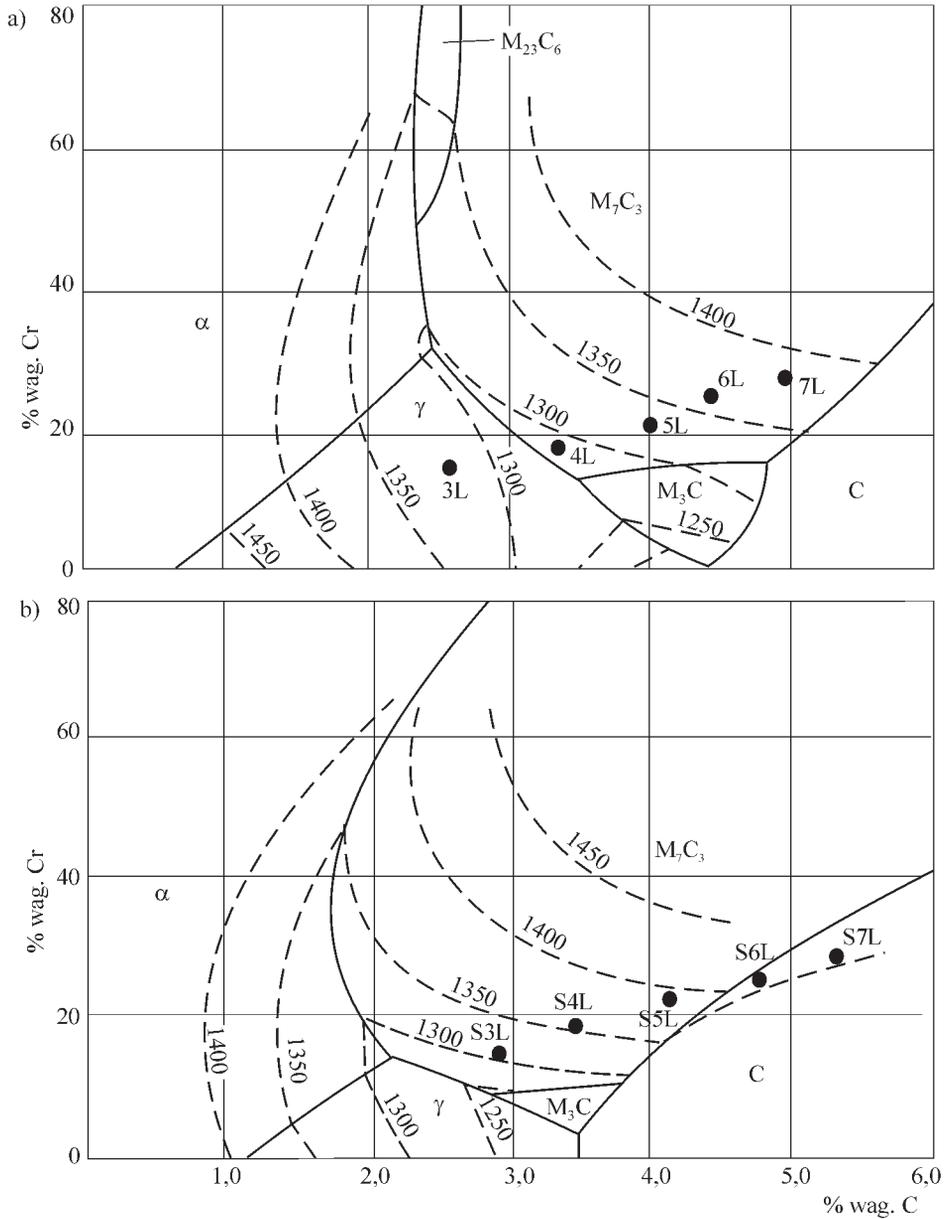
6.1. WPLYW KRZEMU NA KRYSZALIZACJĘ PIERWOTNĄ STOPÓW Fe–C–Cr

Na podstawie danych literaturowych oraz informacji zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS obliczono i sporządzono teoretyczny wykres powierzchni likwidus stopów Fe–C–Cr, a na jego podstawie wyznaczono powierzchnie likwidus stopów Fe–C–Cr–Si, zawierających 3, 6 i 10% wag. Si (rys. 6.1).

Wykres powierzchni likwidus układu Fe–C–Cr, pokazany na rys. 6.1a, jest skorygowaną i potwierdzoną laboratoryjnymi badaniami [58, 88] wersją odpowiadającą rzeczywistym warunkom wytwarzania stopów w procesie odlewniczym i procesie napawania warstw stopowych.

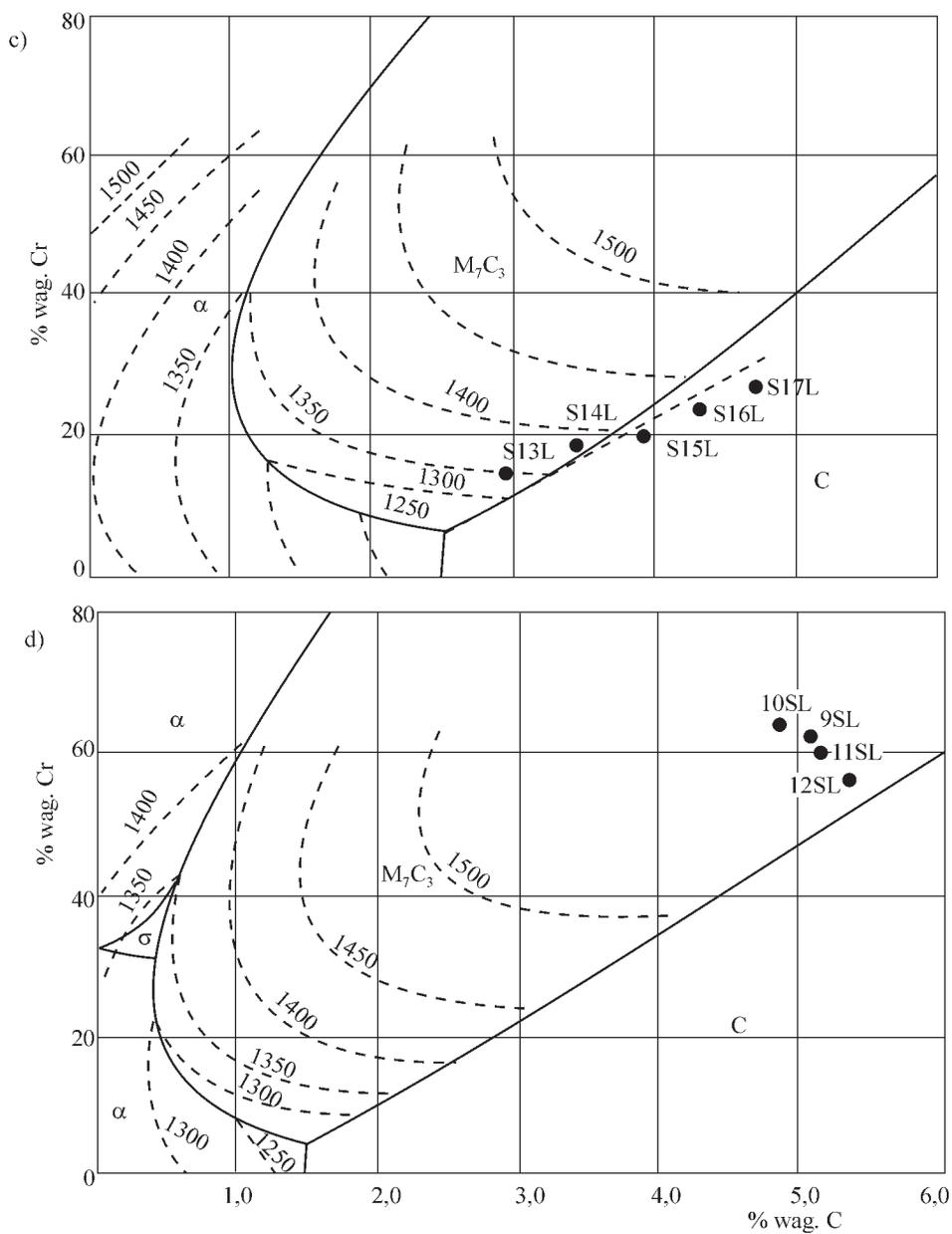
Wykonano badania:

- wybranych stopów zawierających 2, 2,5, 3% wag. C oraz odpowiednio każdy 35, 40 i 50% wag. Cr w celu sprawdzenia położenia kontrowersyjnego według różnych danych literaturowych [4, 23, 58, 69, 88] obszaru pierwotnej krystalizacji węgla typu $M_{23}C_6$,
- próbek o stałym stosunku Cr/C = 5, zawierających od 2,6 do 5% wag. C i od 14 do 28% wag. Cr (oznaczone punktami na rys. 6.1a) w celu sprawdzenia położenia „rynny eutektycznej” między obszarami pierwotnej krystalizacji austenitu i węgla typu M_7C_3 [50].



Rys. 6.1a, b. Powierzchnia likwidus stopów Fe-C-Cr (a) i jej zmiana po dodaniu 3% wag. Si (b) [50, 96]

Fig. 6.1a, b. Liquidus surface of the Fe-C-Cr alloys (a) and its change after addition of 3 wt.% Si (b) [50, 96]



Rys. 6.1 c, d. Powierzchnia likwidus stopów Fe-C-Cr po dodaniu 6% wag. (c) i 10% wag. Si (d) [50, 96]

Fig. 6.1 c, d. Liquidus surface of the Fe-C-Cr alloys with addition of 6 wt.% Si (c), and 10 wt.% Si (d) [50, 96]

Próbki do badań wytapiano w piecu Tammanna pod osłoną argonu ze składników zestawionych w tabeli 5.1 i odlewano do formy, otrzymując próbki walcowe średnicy 15 mm i długości 100 mm.

Na podstawie wyników badań metalograficznych, rentgenowskich i termicznej analizy różnicowej odlanych próbek stwierdzono zgodność otrzymanego wykresu z danymi [16].

Obszar pierwotnej krystalizacji węglika typu M_3C w przedstawionym na rys. 6.1a układzie Fe–C–Cr jest większy w porównaniu z danymi potwierdzającymi jego występowanie [4, 58], a obszar pierwotnej krystalizacji węglika typu $M_{23}C_6$ nie sięga do obszaru pierwotnej krystalizacji austenitu, lecz zgodnie z danymi [58, 69] jest przesunięty do obszaru o mniejszej zawartości chromu, jednak nie tak małej, jak to przedstawia Ponoril [123].

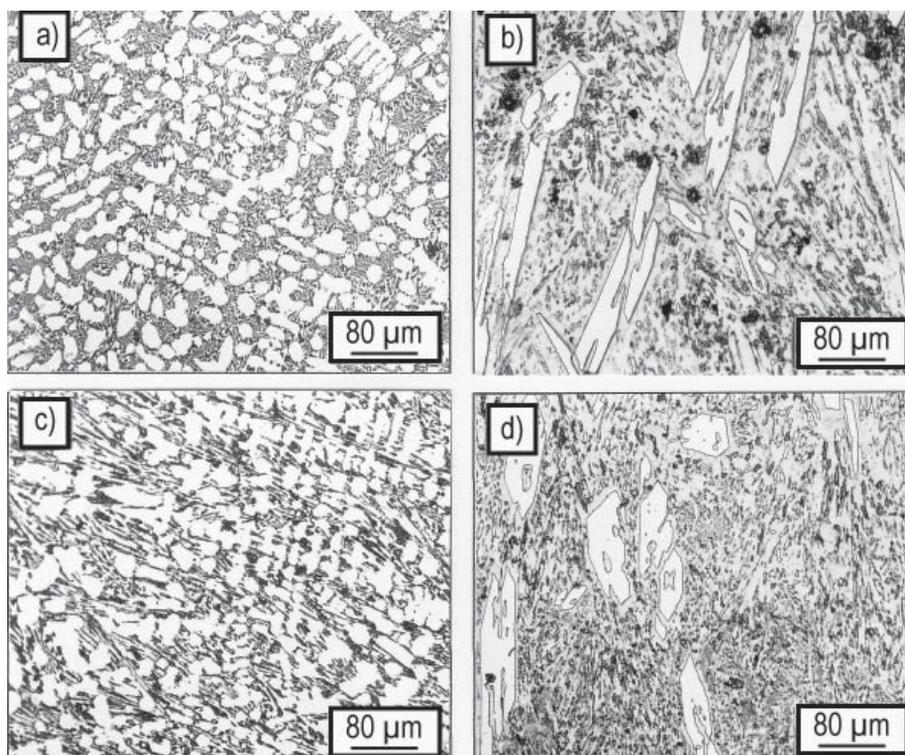
Zaproponowane równania równowagi termodynamicznej obliczonego układu Fe–C–Cr stanowią podstawę do oceny wpływu dodatku krzemu na jego budowę.

W badaniach zaobserwowano wpływ krzemu na pierwotną krystalizację stopów Fe–C–Cr [23–25, 52, 53]. Stwierdzono, że przedeutektyczne stopy, nie zawierające dodatku krzemu, wykazywały, po jego wprowadzeniu w ilości od 3 do 5% wag., budowę strukturalną stopów zaeutektycznych z charakterystycznymi wydzieleniami pierwotnych węglików typu M_7C_3 [50, 51] (rys. 6.2).

Widoczna na rysunku zmiana budowy strukturalnej sugeruje, że „rynna eutektyczna” między obszarami ferrytu i austenitu oraz obszarem pierwotnej krystalizacji węglika typu M_7C_3 ulega przesunięciu do obszaru o mniejszej zawartości węgla w stopie, a zatem zmniejszeniu ulega rozpuszczalność węgla i chromu w osnowie pod wpływem dodatku krzemu. Potwierdziły to obliczenia teoretyczne układów Fe–C–Cr–Si (rys. 6.1b–d) oraz – podobnie jak w przypadku stopów Fe–C–Cr – badania laboratoryjne stopów o stałym stosunku Cr/C = 5 (rys. 6.3), zawierających od 2,8 do 5,4% wag. C; od 15 do 28,0% wag. Cr i od 3 do 6% wag. Si [50, 96].

Wprowadzenie do stopów Fe–C–Cr 3% wag. krzemu powoduje (rys. 6.1b) zmniejszenie obszarów pierwotnej krystalizacji ferrytu, austenitu i cementytu stopowego typu M_3C oraz powiększenie obszarów pierwotnej krystalizacji węglika typu M_7C_3 i grafitu. Zanika równocześnie obszar pierwotnej krystalizacji węglika typu $M_{23}C_6$, a „rynna eutektyczna” między fazami α , γ i węglikiem typu M_7C_3 oraz obszar węglika typu M_3C ulegają przesunięciu w kierunku mniejszych zawartości węgla.

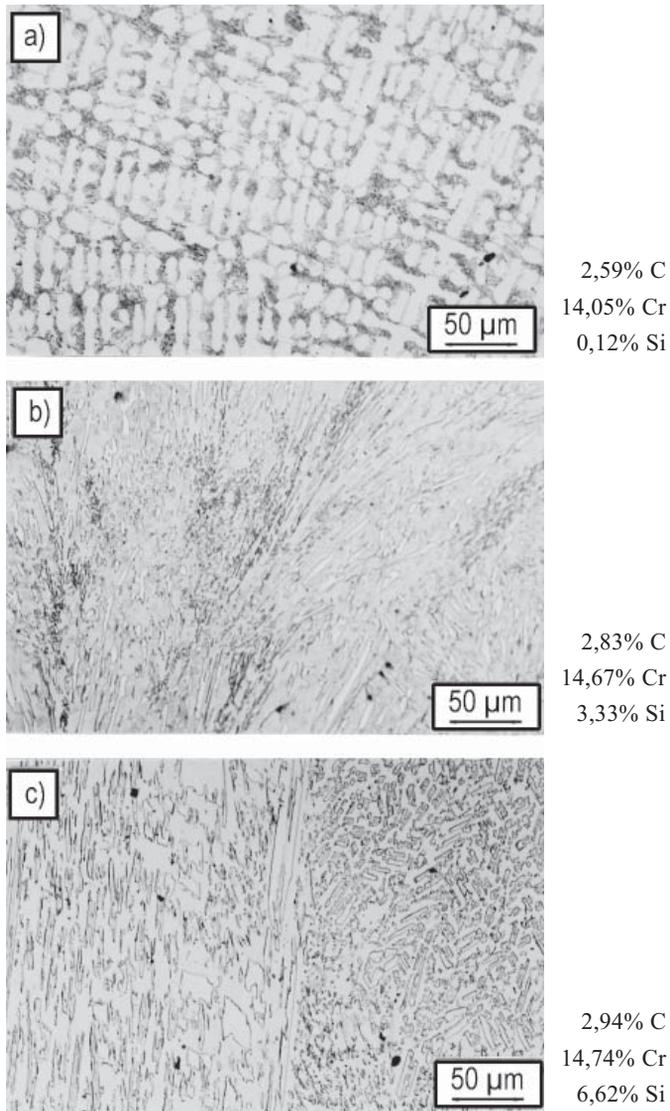
Na podstawie badań metalograficznych nie stwierdzono w mikrostrukturze obecności wydzieleni grafitu, co sugerowałoby niewielką korektę przebiegu granicy między obszarami występowania węglika typu M_7C_3 i grafitu (rys. 6.1b). Zgodnie z obliczeniami maksymalnej rozpuszczalności węgla w badanych stopach, jego ilość nie przekracza określonej dla danego stopu maksymalnej rozpuszczalności tego pierwiastka, co potwierdza sugerowaną korektę przebiegu tej granicy.



Rys. 6.2. Wpływ krzemu na pierwotną krystalizację stopów Fe–C–Cr. Trawiono Mi17Fe, pow. 250×:
 a – 2,80% wag. C, 24,8% wag. Cr, 0,77% wag. Si; b – 2,68% wag. C, 22,73% wag. Cr, 4,97% wag. Si;
 c – 3,56% wag. C, 20,69% wag. Cr, 0,75% wag. Si, d – 3,08% wag. C, 18,92% wag. Cr, 3,29% wag. Si
 Fig. 6.2. Influence of silicon on primary crystallisation of the Fe–C–Cr alloys (etched with Mi17Fe, 250×):
 a – 2.8 wt.% C, 24.8 wt.% Cr, 0.77 wt.% Si; b – 2.68 wt.% C, 22.73 wt.% Cr, 4.97 wt.% Si;
 c – 3.56 wt.% C, 20.69 wt.% Cr, 0.75 wt.% Si, d – 3.0 wt.% C, 18.92 wt.% Cr, 3.29 wt.% Si

W stopach Fe–C–Cr–Si, zawierających 6% wag. krzemu mogą, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, krystalizować bezpośrednio z cieczy trzy fazy, a mianowicie ferryt stopowy α , węgiel typu M_7C_3 i grafit (rys. 6.1c). Wprowadzenie krzemu powoduje zmniejszenie obszaru pierwotnej krystalizacji fazy α oraz powiększenie i przesunięcie obszarów występowania węgla typu M_7C_3 i grafitu do mniejszych zawartości węgla. Również w tych stopach należałoby przeprowadzić niewielką korektę położenia „rynny eutektycznej” między obszarami pierwotnej krystalizacji węgla typu M_7C_3 i grafitu. Określona ilość zawartego w nich węgla jest bliska maksymalnej, obliczonej rozpuszczalności tego pierwiastka (rys. 5.3).

Zwiększenie zawartości krzemu do 10% wag. powoduje dalsze powiększanie się obszarów pierwotnej krystalizacji węgla typu M_7C_3 i grafitu, a pomniejszony obszar występowania ferrytu stopowego zostaje rozdzielony obszarem pierwotnej krystaliza-



Rys. 6.3. Wpływ krzemu na strukturę stopów Fe–C–Cr dla próbki 3L (a), S3L (b) i S13L (c). Trawiono Mi27Fe; pow. 200×

Fig. 6.3. Influence of silicon on structure of the Fe–C–Cr alloys for the samples: 3L (a), S3L (b) and S13L (c) (etched with Mi27Fe; 200×)

cji fazy σ , która wydzieliła się w temperaturze około 1300 °C (około 500 °C wyższej niż w układzie Fe–Cr) (rys. 6.1d).

Zgodnie z danymi w pracy [160], w stopach zawierających powyżej 7% wag. Si, poza węglnikami typu M_7C_3 , w strukturze powinny wystąpić węgliki typu $M_{23}C_6$. Badania

sprawdzające, w tym także badania stopów wysokochromowych Fe–C–Cr–Si, zawierających od 4,8 do 5,4% wag. C, od 54 do 62% wag. Cr i od 7,5 do 11% wag. Si, nie potwierdziły obecności w nich węglików typu $M_{23}C_6$ [50].

6.2. WPŁYW KRZEMU NA KRYSZALIZACJĘ WYSOKOTEMPERATUROWYCH FAZ UKŁADU Fe–C–Cr

Krystalizację stopów Fe–C–Cr i Fe–C–Cr–Si, przebiegającą w temperaturze poniżej temperatury likwidus i mającą znaczący wpływ na tworzenie kolejnych faz, w istotny sposób wpływających na właściwości stopów, przedstawiono na rysunkach 6.4a–d [50, 51].

Podobnie jak w przypadku określania wpływu krzemu na krystalizację pierwotną (rozdz. 6.1) obliczono i sporządzono, na podstawie danych literaturowych [96] i informacji zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS, przekrój izotermiczny wykresu układu równowagi Fe–C–Cr w temperaturze 1200 °C, stosując sprawdzone równania równowagi termodynamicznej dla powierzchni likwidus.

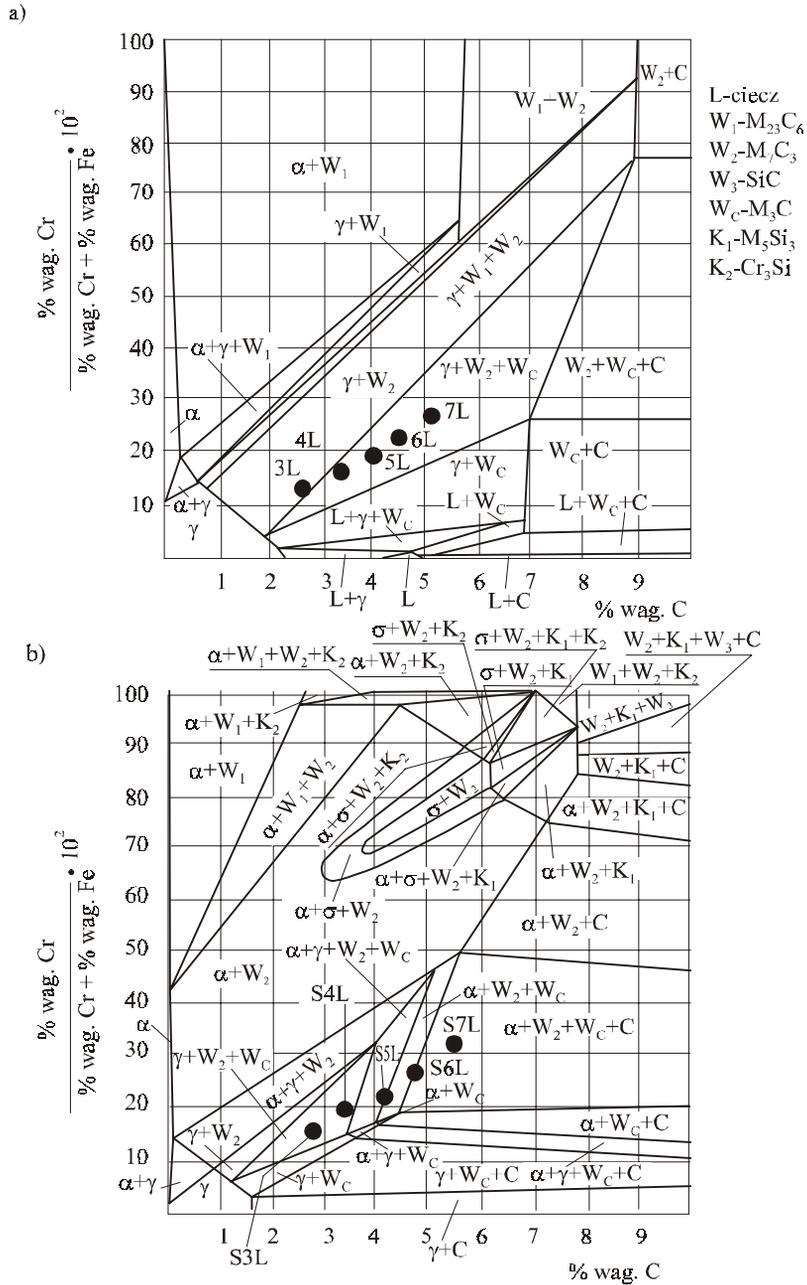
Otrzymane wykresy zweryfikowano na podstawie wyników badań metalograficznych, rentgenowskich i termicznej analizy różnicowej próbek wytopionych w piecu Tammana w atmosferze argonu, poddanych procesowi wyżarzania przez 36 h, a następnie szybko schłodzonych w wodzie.

Jak wynika z wykresu 6.4b, wprowadzenie 3% wag. Si powoduje stabilizację cementytu i fazy σ oraz destabilizację austenitu i węglika typu $M_{23}C_6$. Węgiel ten występuje jeszcze w równowadze z fazą α i węglikiem typu M_7C_3 , ale wyraźnemu zmniejszeniu ulega obszar występowania dwufazowej mieszaniny $\alpha + M_{23}C_6$. Zwiększają się obszary występowania węglika typu M_7C_3 i grafitu, a ponadto, w zakresie większych zawartości chromu i węgla, pojawiają się obszary z pierwotnymi wydzieleniami krzemków Cr_5Si_3 i Cr_3Si oraz węglika krzemu SiC, który zgodnie z danymi [131] krystalizuje w stopach zawierających powyżej 20% wag. Si.

Dodatek 6% wag. Si prowadzi do dalszego powiększania się obszarów, w których krzemki, faza i grafit występują w równowadze z fazami α , γ i węglikiem typu M_7C_3 (rys. 6.4c). Obserwuje się wyraźne zmniejszenie obszaru występowania austenitu i destabilizujące oddziaływanie krzemu na cementyt.

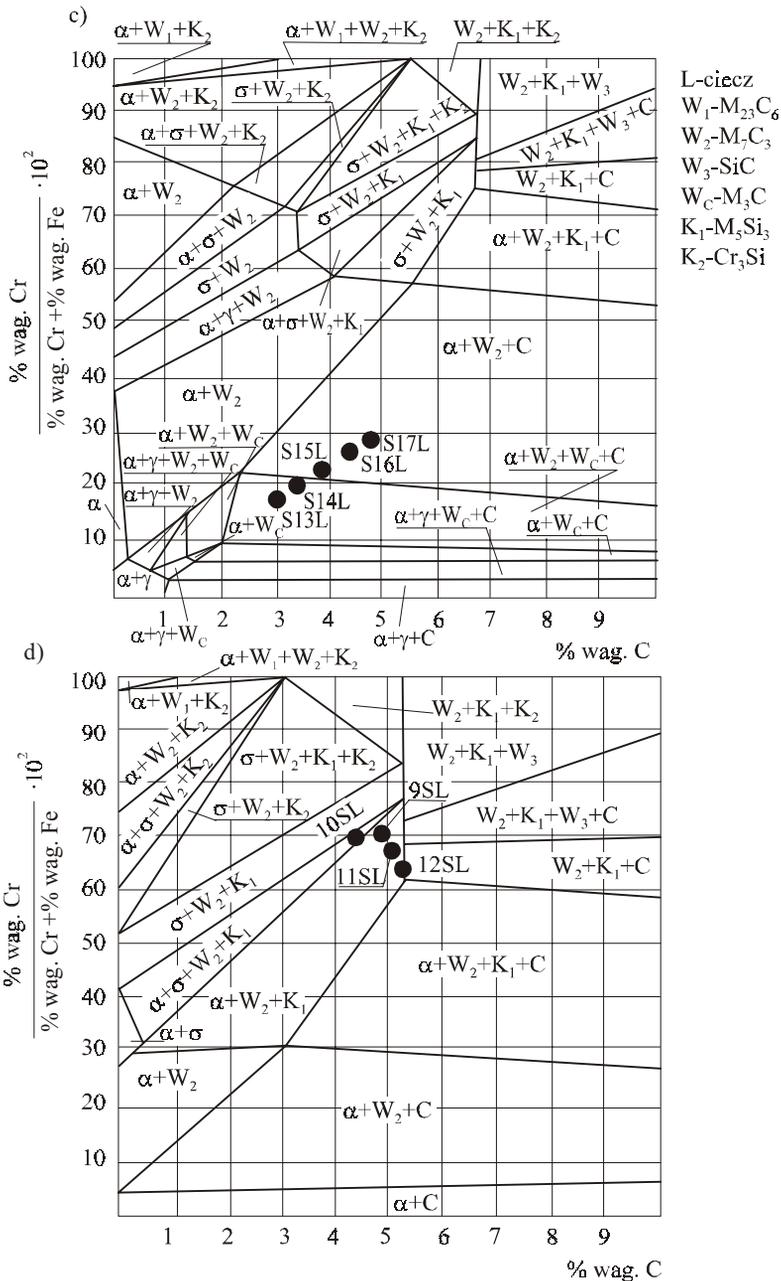
Wprowadzenie 10% wag. krzemu powoduje dalsze powiększanie się obszarów występowania krzemków i fazy σ , a krzemek Cr_5Si_3 występuje już w całym badanym obszarze w równowadze z fazą α , grafitem i węglikiem typu M_7C_3 dla zawartości chromu poniżej 30% wag. oraz w równowadze z fazą σ przy mniejszej zawartości węgla w stopie (rys. 6.4d). Zanikają obszary występowania austenitu, a zatem stopy te w całym zakresie temperatury mają osnowę ferrytyczną.

Z położenia linii na wykresie równowagi badanych stopów wysokochromowych i wysokokrzemowych wynika (rys. 6.4a), że w temperaturze 1200 °C, poza węglikiem typu M_7C_3 krystalizującym jako faza pierwotna (rys. 6.1d), w mikrostrukturze stopów mogą wystąpić fazy α , σ oraz grafit i krzemek typu M_5Si_3 .



Rys. 6.4a, b. Wpływ krzemu na krystalizację stopów Fe-C-Cr. Przekroje izotermiczne w temperaturze 1200 °C; stop bez krzemu (a), z 3% wag. Si (b)

Fig. 6.4a, b. Influence of silicon on phase formation of the Fe-C-Cr alloys; isothermal sections at 1200 °C; alloy without Si (a) and with 3 wt.% Si (b)



Rys. 6.4c, d. Wpływ krzemu na krystalizację stopów Fe-C-Cr. Przekroje izotermiczne w temperaturze 1200 °C; stop z 6% wag. Si (c), z 10% wag. Si (d)

Fig. 6.4c, d. Influence of silicon on phase formation of the Fe-C-Cr alloys; isothermal sections at 1200 °C: alloy with 6 wt.% Si (c) and with 10 wt.% Si (d)

6.3. IDENTYFIKACJA FAZ WYSTĘPUJĄCYCH W BADANYCH PRÓBKACH LABORATORYJNYCH

Identyfikację faz występujących w badanych próbkach dokonano na podstawie badań metalograficznych, rentgenowskich oraz za pomocą mikroskopów skaningowego i transmisyjnego, a także mikrosondy.

Badaniom poddano odlane próbki laboratoryjne średnicy 15 mm i długości 100 mm, wolno studzone próbki po termicznej analizie różnicowej (DTA) o średnicy 5 mm i długości 12 mm oraz próbki prostopadłościenne po pomiarach twardości i badaniach odporności na zużycie.

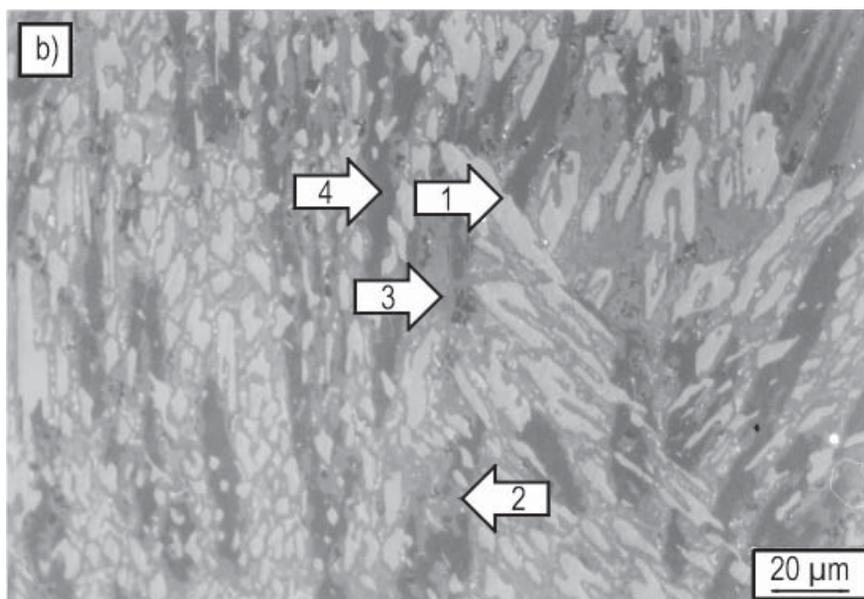
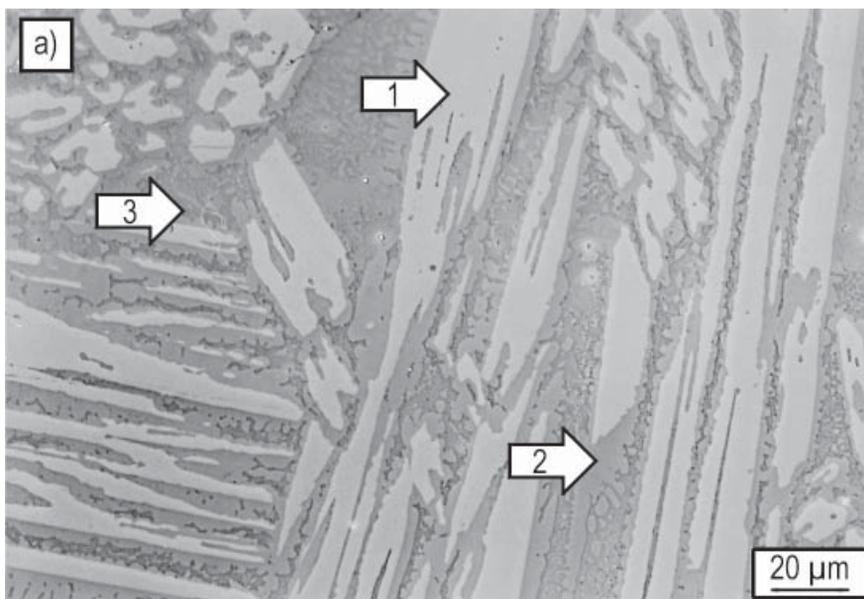
6.3.1. BADANIA METALOGRAFICZNE

Próbki do badań metalograficznych przygotowano zgodnie z ustalonymi parametrami preparatyki, a następnie, zgodnie z opracowaną metodyką, trawiono chemicznie i/lub elektrolitycznie bądź naporowywano w celu identyfikacji występujących w nich faz [20, 22, 23, 50, 52, 53].

W mikrostrukturze próbek zawierających od 2,6 do 5,4% wag. C, od 14 do 28% wag. Cr i od 2,8 do 6,6% wag. Si stwierdzono występowanie faz, wynikających z przedstawionego układu równowagi dla stopów Fe–C–Cr i Fe–C–Cr–Si. W próbce przedeutektycznej (3L, rys. 6.3a) obserwuje się dendrytycznie wykrystalizowany roztwór stały oraz wydzielenia eutektyki węglkowej. W próbkach zaeutektycznych (rys. 6.3c) występują pierwotne i eutektyczne wydzielenia węgla typu M_7C_3 i M_3C w roztworze stałym. Ilość pierwotnych wydzieleni tych węglików zależy od zawartości w stopie węgla i chromu, a ich wielkość przede wszystkim od szybkości stygnięcia stopu.

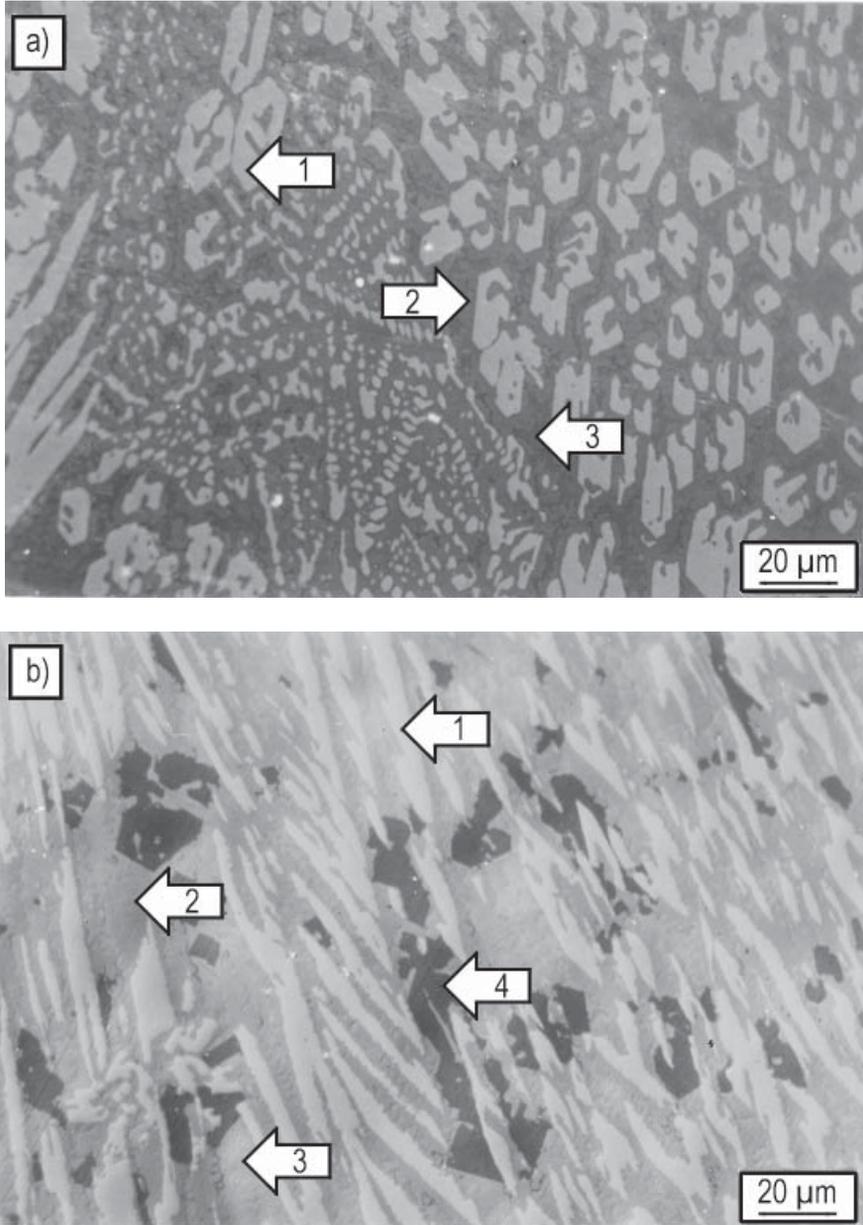
Wprowadzenie do badanych stopów krzemu prowadzi, szczególnie w próbkach o mniejszej zawartości węgla i chromu (zgodnie z przedstawionymi wykresami równowagi faz – rys. 6.1b,c), do krystalizacji twardych wydzieleni pierwotnych i eutektycznych węgla typu M_7C_3 (rys. 6.3b,c, rys. 6.2).

Stopy wysokochromowe i wysokowęglowe odznaczają się bardziej skomplikowaną budową strukturalną (rys. 6.5 i 6.6). Na pierwotnie wykrystalizowanych, iglastych wydzieleniach węglików typu M_7C_3 (oznaczenie 1 na rysunkach 6.5 i 6.6) oraz na krystalizujących w drugiej kolejności wydzieleniach (oznaczenie 4 na rysunkach 6.5b i 6.6b) tworzy się następna faza (oznaczenie 2 na rysunkach 6.5 i 6.6) i na końcu osnowa stopu (oznaczenie 3 na rysunkach 6.5 i 6.6). Na rysunkach 6.5b i 6.6a,b można dodatkowo zauważyć korzystny wpływ krzemu na wielkość pierwotnych wydzieleni węgla typu M_7C_3 , a na rysunku 6.7a wpływ mniejszej szybkości stygnięcia próbek na rozrost wydzieleni tego węgla. Na podstawie rysunku 6.7b można zaobserwować dokładnie kolejność krystalizacji faz występujących w tych stopach, a mianowicie pierwotnie krystalizują węgliki typu M_7C_3 (iglaste jasne wydzielenia), a po nich z cieczy krystalizuje kolejna faza (wydłużone ciemne wydzielenia). Między tymi wydzieleniami a cieczą za-



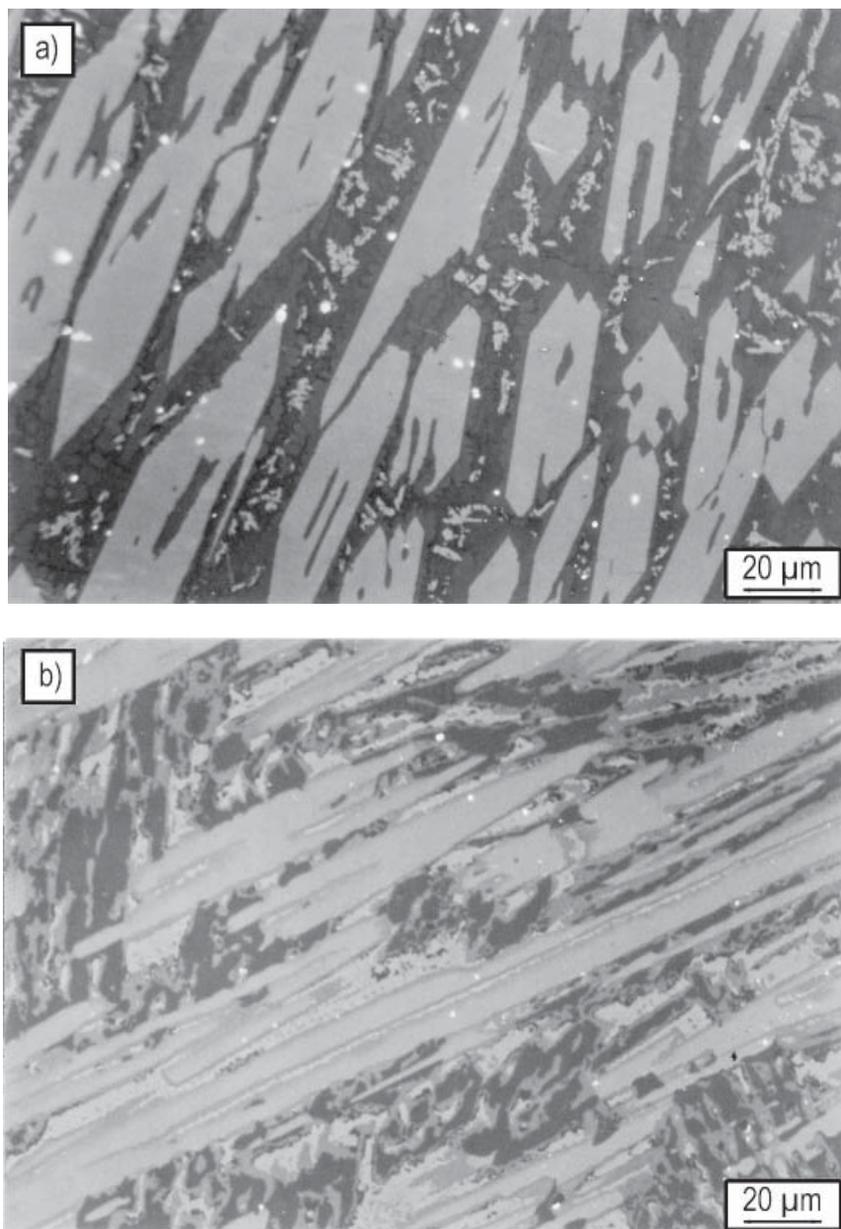
Rys. 6.5. Struktura stopów 11SL (a) i 12SL (b). Naparowano ZnSe; pow. 500×:
 a – 5,17% wag. C, 58,20% wag. Cr i 7,50% wag. Si; b – 5,36% wag. C, 54,50% wag. Cr i 11,0% wag. Si

Fig. 6.5. Structure of the alloys: 11SL (a) i 12SL (b), (vapour-deposited with ZnSe; 500×):
 a – 5.17 wt.% C, 58.20 wt.% Cr, 7.50 wt.% Si; b – 5.36 wt.% C, 54.50 wt.% Cr, 11.0 wt.% Si



Rys. 6.6. Struktura stopów 9SL (a) i 10SL (b). Naparowano ZnSe; pow. 500×:
 a – 5,12% wag. C, 60,50% wag. Cr i 10,90% wag. Si; b – 4,83% wag. C, 62,0% wag. Cr i 10,40% wag. Si

Fig. 6.6. Structure of the alloys: 9SL (a) i 10SL (b), (vapour-deposited with ZnSe; 500×):
 a – 5.12 wt.% C, 60.50 wt.% Cr, 10.90 wt.% Si; b – 4.83 wt.% C, 62.0 wt.% Cr, 10.40 wt.% Si



Rys. 6.7. Struktura stopów (środek próbki) 9SL (a) i 12SL (b). Naparowano ZnSe; pow. 500×:
a – 5,12% C; 60,5% Cr; 10,9% Si; b – 5,36% C; 54,5% Cr; 11,0% Si

Fig. 6.7. Structure of the alloys (centres of the samples), (vapour-deposited with ZnSe; 500×):
a – 5.12% C; 60.5% Cr; 10.9% Si; b – 5.36% C; 54.5% Cr; 11.0% Si

chodzi perytektyczna reakcja, w której tworzy się otaczająca je kolejna faza i ostatecznie krystalizuje osnowa stopu.

Metody metalograficzne nie pozwoliły na jednoznaczną identyfikację wszystkich uwidocznionych wydzielań. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, poza pierwotnie krystalizującymi węglnikami typu M_7C_3 , w strukturze tych stopów (rys. 6.2d) powinny wystąpić krzemki typu M_5Si_3 oraz fazy α , σ i grafit.

6.3.2. STRUKTURALNE BADANIA RENTGENOWSKIE

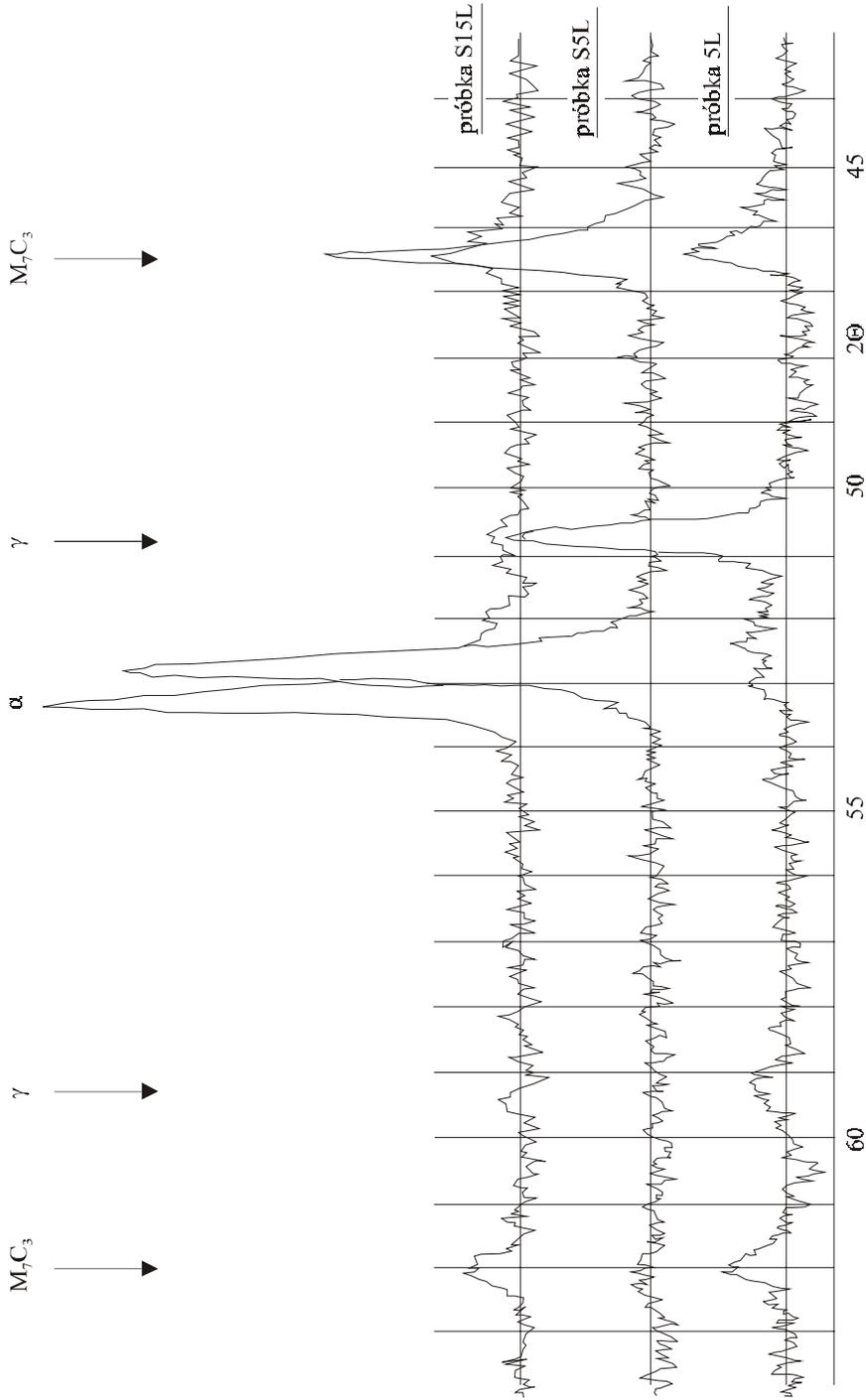
W celu identyfikacji faz występujących w strukturze stopów wykonano badania rentgenowskie próbek. Aby zwiększyć pewność jednoznacznej identyfikacji faz w próbkach anizotropowych, kierunkowo krzepnących i odznaczających się dużymi naprężeniami wewnętrznymi, badano próbki w dwóch prostopadłych kierunkach na powierzchni oraz, o ile było to możliwe, próbki rozdrobnione. Identyfikacji faz dokonano na podstawie danych zawartych w kartach ASTM (*American Society for Testing Materials*).

Stwierdzono, że we wszystkich próbkach o zawartości do 30% wag. Cr występuje węgiel typu M_7C_3 , a osnowa próbek bez krzemu składa się z ferrytu lub/i austenitu, ten ostatni zanika wraz z wprowadzaniem do stopu krzemu (rys. 6.8.). Parametr sieci ferrytu w próbkach z krzemem zmniejsza się ze wzrostem zawartości tego pierwiastka, na co wskazuje położenie głównego pików ferrytu (110) przemieszczającego się w kierunku większego kąta 2θ (rys. 6.8). Taka deformacja sieci ferrytu prowadzi do jego umocnienia, a przez to do zwiększenia twardości osnowy stopów.

Ze względu na brak pełnej informacji w kartach ASTM, napotyka się trudności w identyfikacji wszystkich faz w stopach wysokochromowych i wysokowęglowych. Identyfikacja węglików $(Cr,Fe)_7C_3$ oraz krzemków chromu i żelaza typu M_3Si była możliwa dzięki danym zawartym w kartach ASTM, w których również przedstawiono informacje o wystąpieniu w stopach Fe–C–Cr–Si połączeń Cr–C–Si i Fe–C–Si. W pierwszym z nich, znanym jako faza Nowotnego lub faza T o wzorze $Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$, może się rozpuścić od 5% at. C [15, 78, 117] do 11,5% at. węgla [118], w drugim węgliko-krzemku żelaza może rozpuścić od 3,4% wag. C [97] do 6,5% wag. C [68]. Zgodnie z danymi stwierdzono obecność w odlewanych stopach wysokochromowych i wysokokrzemowych faz węgliko-krzemkowych. Określono również odmienną fazę węgliko-krzemkową, krystalizującą z ciecicy po węglu chromu, na podstawie refleksów od płaszczyzn o odległości 0,218 i 0,195 nm w stopach 10SL (rys. 6.6b – faza 4) i 12SL (rys. 6.5b – faza 4).

6.3.3. BADANIA Z ZASTOSOWANIEM MIKROSONDY

Pomiary zawartości pierwiastków w fazach występujących w stopach Fe–C–Cr–Si wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego, stosując jako wzorce węgliki Cr_7C_3 i Cr_3C_2 o dużej czystości.



Rys. 6.8. Dyfraktoqram próbek 5L, S5L i S15L; 5L – 3,97% wag. C, 20,41% wag. Cr i 0,14% wag. Si;

S5L – 4,12% wag. C, 21,64% wag. Cr i 3,03% wag. Si; S15L – 3,94% wag. C, 19,94% wag. Cr i 6,48% wag. Si

Fig. 6.8. Diffraction patterns of the samples 5L, S5L i S15L; 5L – 3.97 wt.% C, 20.41% wag. Cr and 0.14 wt.% Si;

S5L – 4.12 wt.% C, 21.64 wt.% Cr and 3.03 wt.% Si; S15L – 3.94 wt.% C, 19.94 wt.% Cr and 6.48 wt.% Si

6.3.3.1. Badania odlewanych próbek stopów Fe–C–Cr–Si

Badania metalograficzne i rentgenowskie stopów Fe–C–Cr oraz Fe–C–Cr–Si (zaznaczone na rys. 6.1a–c i 6.4a–c) nie wykazały obecności w nich innych faz poza opisanymi w literaturze i stwierdzonymi na podstawie obliczeń teoretycznych, a mianowicie roztworów stałych, oraz węglików pierwotnych i eutektycznych typu M_7C_3 i grafitu.

Skład chemiczny faz występujących w odlewanych stopach wysokochromowych i wysokowęglowych (oznaczenie faz jak na rys. 6.5 i 6.6) zestawiono w tabeli 6.1 (oznaczenie i skład chemiczny stopów zamieszczono w tabeli 4.1).

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 6.1, w fazie 1 nie stwierdzono obecności krzemu, a zawartość węgla ok. 29% at. wskazuje na węglík $(Fe,Cr)_7C_3$ z dużą zawartością chromu (72–75% wag.), co zgodnie z danymi [101] odpowiada wzorowi $(Cr_5Fe_2)_7C_3$.

Faza 2, tworząca się w wyniku reakcji perytektycznej na węglíkach $(Cr,Fe)_7C_3$ i na krystalizujących jako faza wtórna wydzieleniach (faza 4) zawiera od 12,6 do 13,9% at. C, od 15,6 do 17,7% at. Si, od 38 do 45% at. Cr i od 23 do 31% at. Fe. Na podstawie zawartości węgla w tej fazie nie można jej zaliczyć do faz węglíkowych mogących wy-

Tabela 6.1. Skład chemiczny faz występujących w odlewanych stopach 9SL–12SL
Table 6.1. Chemical composition of phases present in cast alloys 9SL–12SL

Stop	Jednostka	Faza 1*			Faza 2*				
		C	Cr	Fe	C	Cr	Si	Fe	
9SL	(% at.)	29,21	58,84	11,94	12,57	42,31	17,29	27,84	
	(% wag.)	8,60	74,99	16,35	3,39	49,46	10,91	34,95	
10SL	(% at.)	28,91	60,86	10,19	13,91	45,04	17,70	23,36	
	(% wag.)	8,09	73,74	13,26	3,66	51,34	10,90	28,60	
11SL	(% at.)	28,89	58,96	12,14	13,11	41,29	15,64	29,95	
	(% wag.)	8,17	71,17	15,96	3,20	43,62	8,92	33,98	
12SL	(% at.)	29,35	58,79	11,82	13,72	37,98	17,11	31,18	
	(% wag.)	8,58	74,41	16,06	3,65	43,74	10,64	38,57	
Stop	Jednostka	Faza 3*				Faza 4*			
		C	Cr	Si	Fe	C	Cr	Si	Fe
9SL	(% at.)	2,09	21,05	24,84	52,03	–	–	–	–
	(% wag.)	0,51	22,33	14,23	59,30	–	–	–	–
10SL	(% at.)	–	16,53	25,45	57,67	13,28	40,10	28,07	18,54
	(% wag.)	–	17,59	14,63	65,93	3,70	48,37	18,29	24,01
11SL	(% at.)	–	16,30	26,24	57,46	–	–	–	–
	(% wag.)	–	16,68	14,50	63,15	–	–	–	–
12SL	(% at.)	–	12,97	25,19	61,83	20,09	48,45	17,12	14,34
	(% wag.)	–	14,12	14,81	72,28	5,86	61,22	11,68	19,46

* Oznaczenia faz patrz rys. 6.5 i 6.6.

stąpić, zgodnie z danymi literaturowymi i obliczeniami teoretycznymi, w stopach Fe–C–Cr, tzn. węglików typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$, gdyż węgliki te zawierają odpowiednio 30 i 20,7% at. węgla.

Strukturalne badania rentgenowskie wskazały na obecność w tych stopach faz węglikowokrzemkowych. Analizowana faza Nowotnego $Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$ (rozdział 6.3.2) może rozpuścić do 11,5% at. węgla.

Opisany w pracy [160] (patrz rozdz. 2.3) węgiel typu $M_{23}C_6$, krystalizujący w reakcji perytektycznej, zawiera od 2 do 4% wag. C, od 9 do 11% wag. Si, od 29 do 33% wag. Fe i od 54 do 60% wag. Cr. Na podstawie wyników badań rentgenowskich nie stwierdzono występowania (pomimo znacznej ilości tej fazy w strukturze) efektów związanych z węglikiem typu $M_{23}C_6$. Węgiel typu $M_{23}C_6$ o składzie stechiometrycznym zawiera około 20,7% at. węgla (ok. 6% wag. C), a zatem przedstawiony przez autorów węgiel albo wykrył się z znaczącym niedoborem węgla, albo jest to węglikokrzemek typu $M_{23}X_6$.

Zgodnie z danymi [33, 129] w stopach Fe–C–Mn–Si, zawierających do 35% wag. Si, przy zawartości do 10% wag. Si, występuje węglikokrzemek o wzorze $(Fe,Mn)_7(C_{1-x}Si_x)_3$.

Sumarycznie ilość węgla i krzemu w omawianej fazie zawiera się w granicach od 28,8 do 31,6% at., co odpowiada zawartości węgla w węgliku typu M_7C_3 (ok. 30% at. C). Można zatem wysunąć przypuszczenie, że w badanym przypadku faza 2 jest węglikokrzemkiem o ogólnym wzorze M_7X_3 ($M = Cr, Fe; X = C, Si$).

Faza 3, stanowiąca osnowę badanych stopów, zawiera od 24,8 do 26,2% at. Si, co odpowiada wzorowi krzemu typu M_3Si , w tym przypadku $(Fe,Cr)_3Si$ i zgodnie z danymi [118] może rozpuścić do 4% at. węgla. Z tej bogatej w żelazo fazy (od 60 do 72% wag. Fe) krystalizują bogate w chrom wydzielienia krzemu typu M_3Si (rys. 6.7a – białe drobne wydzielienia w osnowie) zawierające 25% at. Si, 20% at. Fe i 55% at. Cr.

Krystalizujące jako faza wtórna po węgliku typu M_7C_3 wydzielienia w stopie 12SL (rys. 6.5b i 6.7b) zawierają około 20% at. C, co wskazywałoby na bogaty w krzem węgiel typu $M_{23}C_6$. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi (rys. 6.1d i 6.4d), przy zawartości w stopie około 10% wag. Si, węgiel tego typu nie występuje w całym badanym obszarze stopów Fe–C–Cr–Si. Zgodnie z danymi [160], węgliki typu $M_{23}C_6$ mogą rozpuszczać krzem. Całkowita ilość węgla i krzemu zawarta w tych wydzieleniach oraz iglasty kształt wydzielen wskazywałyby na węglikokrzemek typu $M_5(Si,C)_3$ [15, 129, 140].

Zgodnie z danymi [129], w stopach zawierających od 40 do 55% wag. Cr, od 25 do 35% wag. Fe, od 17 do 18% wag. Si i od 4 do 6% wag. C krystalizują węglikokrzemki o następującym wzorze stechiometrycznym: $(Cr_{0,57-0,72}Fe_{0,43-0,28})_5(Si_{0,5}C_{0,5})_3$.

Stwierdzono zatem, że w rozpatrywanym przypadku badaną fazą jest węglikokrzemek $(Fe,Cr)_5(C, Si)_3$.

Oznaczona numerem 4 faza, krystalizująca w stopie 10SL (rys. 6.6b) po pierwotnych węglikach $(Fe,Cr)_7C_3$ i węglikokrzemkach $(Fe,Cr)_7(C, Si)_3$, zawiera około 13% at. C i 40% at. Cr (podobnie jak węglikokrzemek typu M_7X_3) i około 28% at. Si oraz 18% at. Fe (około 65% więcej krzemu i 35% mniej żelaza niż węglikokrzemek typu M_7X_3).

Kształt tych wydzielen i ich skład chemiczny nie wskazują na którąkolwiek z dotychczas badanych faz. Sumaryczna ilość węgla i krzemu w tym wydzieleniu pozwala przypuszczać, że jest to węgl kokrzemek $(\text{Fe,Cr})_3(\text{C,Si})_2$, który występuje – zgodnie z danymi [30] – w stopach Fe–C–Cr–Si zawierających od 15 do 20% wag. Si.

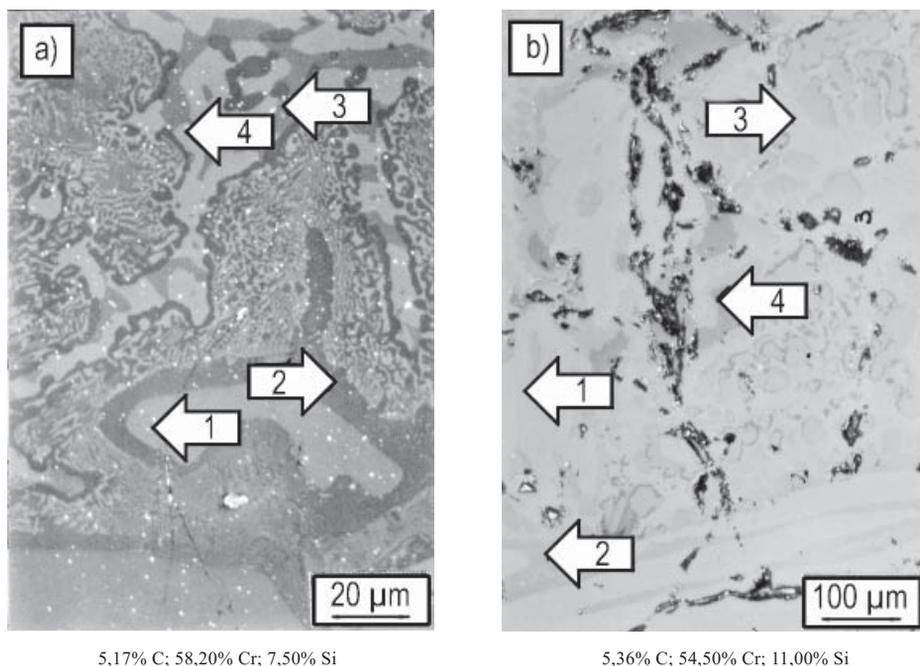
6.3.3.2. Badania wolno stygnących próbek stopów Fe–C–Cr–Si

Badaniom poddano stygnące z szybkością do 20 °C/min próbki po wykonanej uprzednio analizie termiczno-derywacyjnej (DTA).

Skład chemiczny krystalizującego jako faza pierwotna węglika typu M_7C_3 (rys. 6.9, faza 1) nie różni się praktycznie od takich samych wydzielen w próbkach odlewanych – zwiększa się jedynie w nim ilość chromu (o około 5%), a zmniejsza o tę samą wielkość ilość żelaza (tabela 6.2), ale wydzielenia tego węglika są znacznie większe (rys. 6.9).

Faza krystalizująca na wydzieleniach pierwotnego węglika chromu, określona w stopach odlewanych jako węgl kokrzemek typu M_7X_3 (rys. 6.9b, faza 2), występuje również w wolno stygnących stopach 10SL i 12SL.

W dwóch pozostałych stopach tej grupy (9SL i 11SL) faza ta zawiera odpowiednio 11,09 i 10,88% at. węgla (rys. 6.9a, faza 2), a zatem ilość potrzebną do utworzenia fazy Nowotnego, mogącej rozpuścić do 11,5% at. C [118].



Rys. 6.9. Struktura wolno stygnących stopów: 11SL (a) i 12SL (b).
Napyłano ZnSe; pow. 500× (a) i 100× (b)

Fig. 6.9. Structure of slowly cooled alloys: 11SL (a) and 12SL (b)
(vapour-deposited with ZnSe; 500× (a) and 100× (b))

Tabela 6.2. Skład chemiczny faz występujących w wolno stygnących stopach 9SL–12SL
 Table 6.2. Chemical composition of phases present in slowly cooled alloys 9SL–12SL

Stop	Stan	Skład chemiczny, % at.						
		Faza 1			Faza 2			
		C	Cr	Fe	C	Cr	Si	Fe
9SL	odlew	29,21	58,84	11,94	12,57	42,31	17,29	27,84
	DTA	29,89	62,05	8,06	11,09	46,73	15,64	26,54
	1100°C/36h	30,70	59,60	9,68	14,08	43,28	16,72	25,92
10SL	odlew	28,91	60,86	10,19	13,91	45,04	17,70	23,36
	DTA	29,74	61,79	8,45	14,01	48,23	16,43	21,32
	1100°C/36h	30,99	56,62	12,31	14,13	40,67	16,13	29,07
11SL	odlew	28,89	58,96	12,14	13,11	41,29	15,64	29,95
	DTA	30,05	59,95	9,98	10,88	44,63	13,47	31,02
	1100°C/36h	28,14	59,03	11,87	14,08	40,63	16,40	28,89
12SL	odlew	29,35	58,79	11,82	13,72	37,98	17,11	31,18
	DTA	29,65	60,28	10,01	14,51	43,30	17,01	25,19
	1100°C/36h	30,29	58,06	11,60	15,23	39,10	16,59	29,08

Stop	Stan	Skład chemiczny, % at.							
		Faza 3				Faza 4			
		C	Cr	Si	Fe	C	Cr	Si	Fe
9SL	odlew	2,09	21,05	24,84	52,03	–	–	–	–
	DTA	0,09	30,44	24,23	45,23	–	46,61	23,92	29,44
	1100°C/36h	–	17,78	23,97	58,25	16,02	44,49	11,95	27,53
10SL	odlew	–	16,53	25,45	57,67	13,28	40,10	28,07	18,54
	DTA	–	11,80	25,12	63,08	–	54,75	25,12	20,13
	1100°C/36h	–	13,99	23,91	62,09	15,91	40,35	12,02	31,72
11SL	odlew	–	16,30	26,24	57,46	–	–	–	–
	DTA	0,10	15,18	18,59	66,13	–	28,76	17,78	53,46
	1100°C/36h	–	–	–	–	14,58	39,82	26,23	19,37
12SL	odlew	–	12,97	25,19	61,83	20,09	48,45	17,12	14,34
	DTA	–	14,94	26,30	58,75	12,53	40,28	27,34	19,84
	1100°C/36h	–	–	–	–	21,51	48,16	16,88	13,45

Zgodnie z danymi [160] w stopach Fe–C–Cr–Si stwierdzono obecność węglika typu $M_{23}C_6$ zawierającego krzem (patrz rozdział 2.3 i 6.3.3.1), który ze względu na duży niedobór węgla w stosunku do ilości stechiometrycznej, według sugestii autora, mógłby krystalizować jako węglikokrzemek typu $M_{23}X_6$.

Sumaryczna zawartość węgla i krzemu w badanej fazie (od 24,35 do 26,73% at.) mogłaby wskazywać na obecność węglikokrzemku typu M_3X . Jednak, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, węgliki typu $M_{23}C_6$ i M_3C nie występują w stopach zawierają-

cych powyżej 5% wag. krzemu. Także zgodnie z danymi [117] w krzemkach typu M_3Si może rozpuścić się do 4% at. węgla, a w rozpatrywanym przypadku fazy zawierają około 11% at. C, stąd nie jest to związek na bazie krzemku czy węglika.

Z grupy wolno stygnących stopów, z wyjątkiem stopu 11SL, osnowę w pozostałych stopach stanowi krzemek typu M_3Si (rys. 6.9b, faza 3), przy czym w stopach 9SL i 10SL jest to mieszanina niewielkiej ilości krystalizującego wcześniej, bogatego w chrom krzemku $(Cr,Fe)_3Si$ i tworzącego się po nim, bogatego w żelazo krzemku $(Fe,Cr)_3Si$. W stopie 11SL podobnie tworzy się mieszanina bogatego w chrom, a w następnej kolejności bogatego w żelazo roztworu stałego, nie zawierającego węgla (rys. 6.9a, faza 3 i 4), jednak mała zawartość w nim krzemu (ok. 18% at.) nie pozwala na zakwalifikowanie tych wydzieleni do żadnej ze znanych grup krzemkowych, jakie mogłyby powstać w układzie Fe–C–Cr–Si. Można zatem sądzić, że jest to ferryt stopowy zawierający około 10% wag. krzemu.

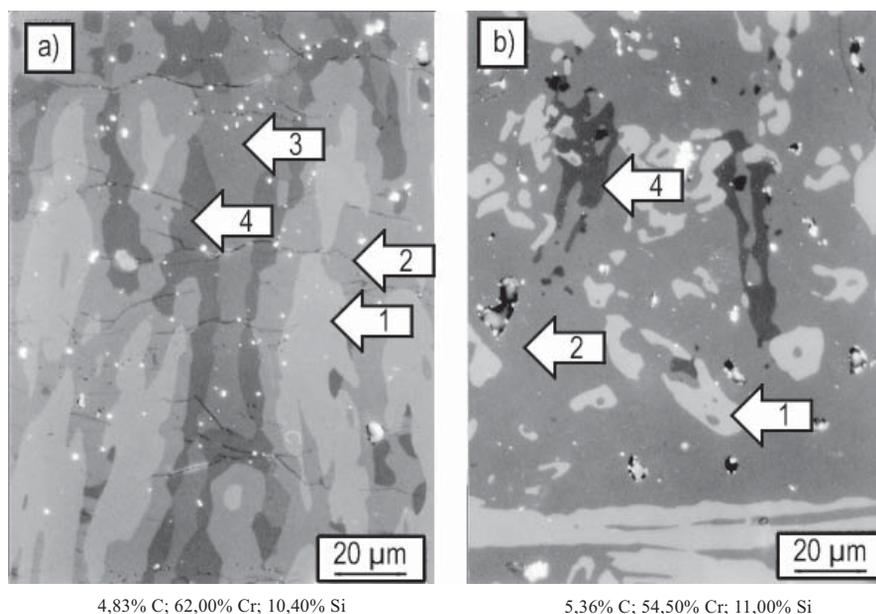
W stopie 12SL, podobnie jak w odlewanych próbkach ze stopu 10SL, obserwuje się wydzielenia węglikokrzemku zawierającego 12,53% at. C i 27,34% at. Si, odpowiadającego wzorowi stechiometrycznemu fazy typu M_3X_2 (rys. 6.9b, faza 4).

6.3.3.3. Badania wyżarzanych próbek stopów Fe–C–Cr–Si

Badania za pomocą mikrosondy wysokochromowych i wysokokrzemowych próbek stopów Fe–C–Cr–Si, wyżarzanych w temperaturze 1200 °C przez 36 godzin, a następnie szybko schłodzonych w wodzie, pozwoliły na określenie składu chemicznego oraz rodzaju faz występujących w szybko schłodzonych stopach. Uzyskane dane pozwoliły na sprawdzenie obliczonego teoretycznie dla temperatury 1200 °C układu równowagi fazowej Fe–C–Cr–Si (rys. 6.4d).

Stwierdzono, że w stopach 9SL i 10SL (tabela 6.2) występują, podobnie jak w odlewanych i wolno studzonych próbkach, węgliki typu M_7C_3 (rys. 6.10, faza 1) oraz stanowiący osnowę krzemek $(Fe,Cr)_3Si$, zawierający około 60% at. żelaza, co jest zgodne z obliczonym układem równowagi fazowej (rys. 6.10a, faza 3 i 4). Występują w nich ponadto: nie stwierdzony w obliczeniach teoretycznych, zidentyfikowany w dotychczasowych badaniach węglikokrzemek typu M_7X_3 oraz, krystalizujący przed eutektyką $(Fe,Cr)_3Si$, węglikokrzemek zawierający sumarycznie około 28% at. (C+Si), który można również zakwalifikować do grupy M_7X_3 (rys. 6.10a, faza 2), ponieważ nie są znane połączenia typu M_3C (zawierające zgodnie ze wzorem stechiometrycznym 25% at. C), a zgodnie z obliczeniami przy tej zawartości krzemu już nie występujące, zawierające tak duże ilości krzemu. Podobnie nie stwierdzono w krzemkach typu M_3Si obecności tak znacznej ilości węgla (stechiometryczne połączenie tego typu powinno zawierać około 25% at. Si).

Stopy 11SL i 12SL, poza obecnością w nich pierwotnych wydzieleni węglika typu M_7C_3 (rys. 6.10b, faza 1) (zgodnie z obliczeniami teoretycznymi) i węglikokrzemku typu M_7X_3 (rys. 6.10b, faza 2), odznaczają się brakiem, występującej w każdej z dotychczas badanych próbek, fazy tworzącej osnowę typu M_3Si . W próbce 12SL stwierdzono nie-



Rys. 6.10. Struktura wyżarzanych stopów w temperaturze 1200 °C przez 36 godzin: 10SL (a) i 12SL (b). Naparowano ZnSe; pow. 500×

Fig. 6.10. Structure of the alloys 10SL (a) and 12SL (b) annealed at 1200 °C for 36 h (vapour-deposited with ZnSe; 500×

wielką ilość fazy zawierającej 21,51% at. C, co mogłoby wskazywać na węglík typu $M_{23}C_6$ (20,69% at. C), jednak jego obecność dla tej grupy stopów, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi i danymi literaturowymi, jest niemożliwa. Na podstawie sumarycznej zawartości węgla i krzemu (38,39% at.) można stwierdzić, że jest to, zgodnie również z obliczeniami teoretycznymi, węglíkokrzemek typu M_5X_3 .

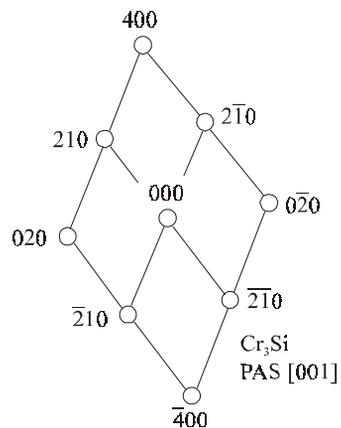
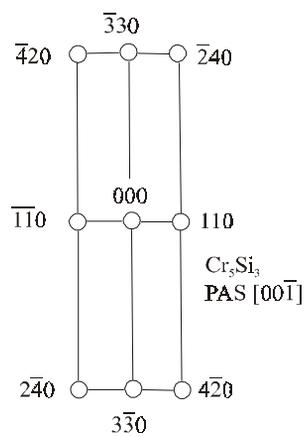
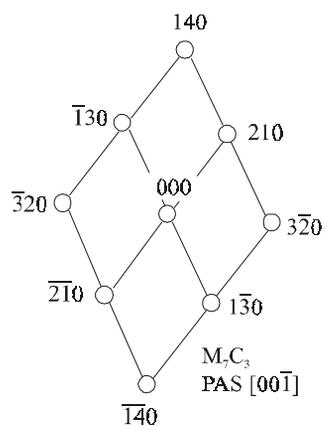
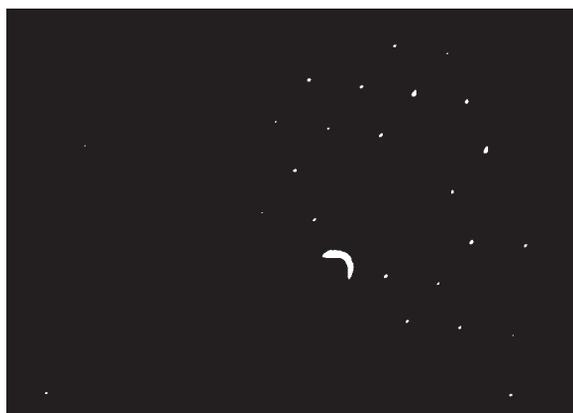
Podobnie w próbce 11SL stwierdzono niewielką ilość wydzieleń, które zakwalifikowano do grupy węglíkokrzemków typu M_3X_2 .

Na uwagę zasługuje to, że we wszystkich badanych stopach tej grupy obszar zajmowany przez fazę typu M_7X_3 ulega znacznemu powiększeniu.

6.3.4. BADANIA ELEKTRONOWYM MIKROSKOPEM TRANSMISYJNYM

Na podstawie badań, za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego, wysokochromowych i wysokokrzemowych próbek 9SL do 12SL stwierdzono obecność trygonalnych węglíków typu M_7C_3 , heksagonalnych krzemków typu M_5Si_3 oraz sześciennego krzemku typu M_3Si (rys. 6.11).

Prowadzone badania nie pozwoliły na podstawie otrzymanych dyfrakcji elektronowych na jednoznaczną identyfikację innych faz występujących w tej grupie stopów.



Rys. 6.11. Dyfraktogramy faz występujących w stopach 9SL–12SL
 Fig. 6.11. Diffraction patterns of phases present in alloys 9SL–12SL

6.4. WPŁYW KRZEMU NA STRUKTURĘ TECHNICZNYCH STOPÓW Fe–C–Cr WYTWARZANYCH W PROCESIE NAPAWANIA

Wytwarzanie w procesie napawania warstw grubości od 3 do 15 mm ma na celu ochronę powierzchni materiału, np. przed zużyciem, lub regenerację powierzchni zużytej podczas eksploatacji wyrobu. Ze względów ekonomicznych i technologicznych stopy wysokochromowe Fe–C–Cr okazały się najbardziej korzystne do nanoszenia warstw pracujących przy niewielkich obciążeniach dynamicznych, odpornych na zużycie ścierne [26, 27, 86, 96, 111].

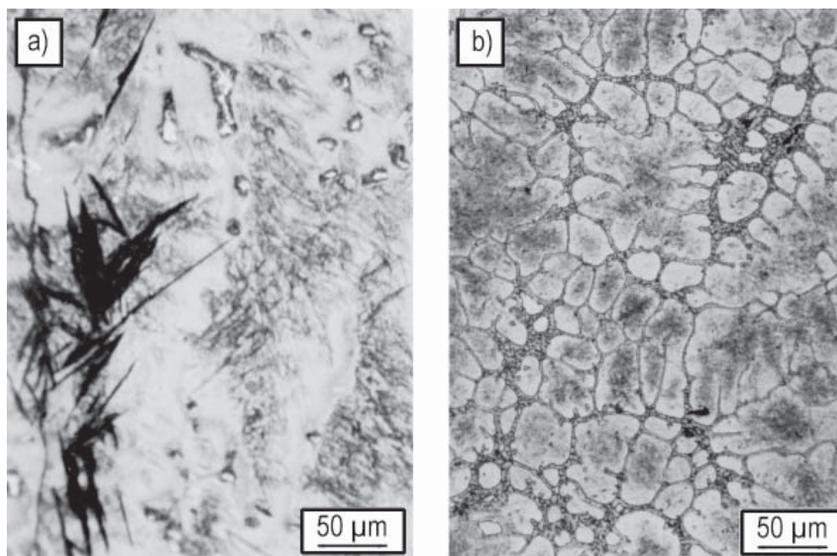
Wprowadzenie krzemu do tego typu stopów, nanoszonych na powierzchnię w procesie łukowego napawania samoosłonowymi elektrodami proszkowymi, spowodowało wiele korzystnych zmian właściwości stopów Fe–C–Cr [24, 25, 50].

Ocenę wpływu dodatku krzemu na strukturę napoin prowadzono dla zmiennej zawartości tego pierwiastka oraz zmiennej szybkości stygnięcia [23, 52, 53]. Badano dwie grupy stopów: pierwszą niskochromową, zawierającą od 0,50 do 0,90% wag. C, od 7,30 do 10,30% wag. Cr i od 0,67 do 9,35% wag. Si oraz drugą wysokochromową, podzieloną na trzy podgrupy: pierwszą podgrupę zawierającą od 2,70 do 3,60% wag. C, od 17,0 do 22,70% wag. Cr oraz od 0,64 do 8,29% wag. Si, drugą podgrupę z zawartością węgla od 3,90 do 4,50% wag., chromu od 20,0 do 27,50% wag. i krzemu od 0,60 do 9,50% wag. i trzecią podgrupę zawierającą od 4,70 do 5,20% wag. C, od 24,60 do 31,30% wag. Cr oraz od 0,85 do 8,30% wag. Si (tabela 4.1, stopy 1N–21N) [50].

W celu oceny wpływu szybkości stygnięcia na strukturę i właściwości warstw nanoszono napoiny na podłoże o temperaturze otoczenia, temperaturze 200 oraz 600 °C. Szybkość stygnięcia określano doświadczalnie dla umownego zakresu 800–500 °C [110, 141]. Temperatura 800 °C była najwyższą, możliwą do zarejestrowania temperaturą mierzoną za pomocą termopary umieszczonej tuż pod powierzchnią podłoża w miejscu napawania, pomimo że zgodnie z danymi literaturowymi temperatura w jeziorce ciekłego metalu wynosi od 1700 °C [28] do 2200 °C [113]. Ze względu na dużo większą temperaturę łuku ocenia się, że temperatura kropli metalu przy napawaniu jest wyższa o około 800 °C [113]. Czas stygnięcia napoin w zakresie od 800 do 500 °C w temperaturze podłoża 20, 200 i 400 °C wynosił odpowiednio 7,6; 11,3 i 90,2 s, a zatem dawało to szybkości stygnięcia 40, 27 i 3 °C/s oraz w temperaturze podłoża 600 °C czas stygnięcia od temperatury 800 °C wyniósł 72 s (około 3 °C/s) [141].

6.4.1. BADANIA METALOGRAFICZNE NAPIAIN STOPÓW NISKOCHROMOWYCH Fe–C–Cr–Si

Badania metalograficzne prowadzono na próbkach napoin przygotowanych zgodnie z opracowaną metodą preparatyki i identyfikacji składników struktury [20, 22, 23, 52, 53].



0,91% C; 9,84% Cr; 0,81% Si

0,50% C; 9,65% Cr; 9,35% Si

Rys. 6.12. Mikrostruktura stopów napawanych 1N (a) i 8N (b).
Trawiono metodą Lichteneggera–Bloecha [93]. Pow. 200×

Fig. 6.12. The microstructure of pad-welded alloys 1N (a) and 8N (b)
(etched by Lichtenegger–Bloech method [93]; 200×)

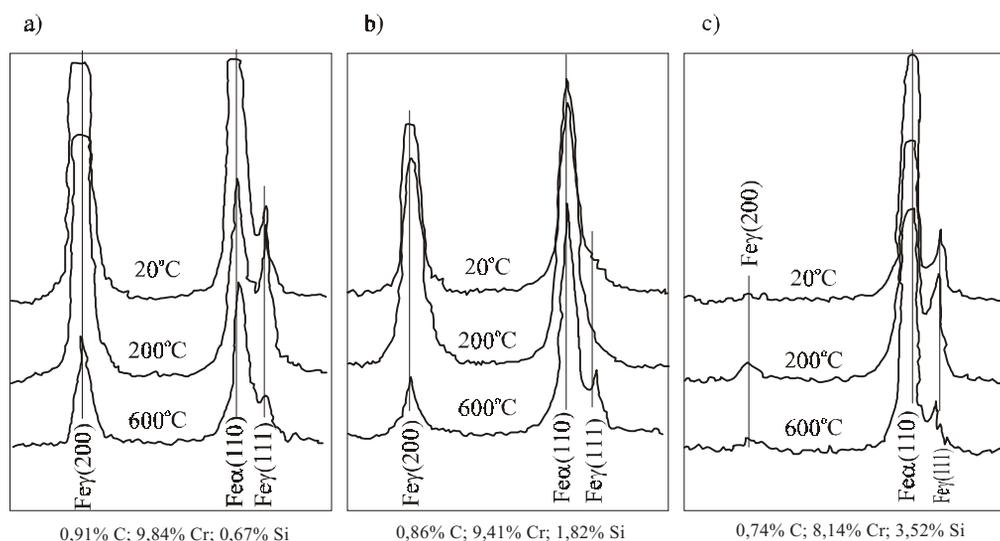
Mikrostruktura stopu, zawierającego najmniejszą ilość krzemu (0,67% wag.), składa się z martenzytu, austenitu i niewielkiej ilości perlitu (rys. 6.12a). Ze zmniejszającą się szybkością stygnięcia (wzrost temperatury napawanego podłoża) wzrasta wielkość igieł martenzytu, zmniejsza się ilość austenitu szczytkowego oraz pojawiają się igły bainitu. Zwiększenie ilości krzemu prowadzi do zwiększania w mikrostrukturze udziału wydzieleń perlitu, którego ilość wzrasta, podobnie jak ilość martenzytu, także ze zwiększaniem się szybkości stygnięcia.

Wprowadzenie około 4% wag. krzemu prowadzi do krystalizacji obszarów eutektyki [$\alpha + M_7C_3$], a przy zawartości 6% wag. Si struktura próbki składa się z ferrytu i perlitu oraz dużej ilości eutektyki [$\alpha + M_7C_3$]. Dalsze zwiększanie zawartości krzemu prowadzi do krystalizacji bezpośrednio z cieczy ferrytu, a w dalszej kolejności eutektyki [$\alpha + M_7C_3$], której ilość zwiększa się ze zmniejszeniem szybkości stygnięcia stopu (rys. 6.12b).

6.4.2. BADANIA RENTGENOWSKIE NAPOIN STOPÓW NISKOCHROMOWYCH Fe–C–Cr–Si

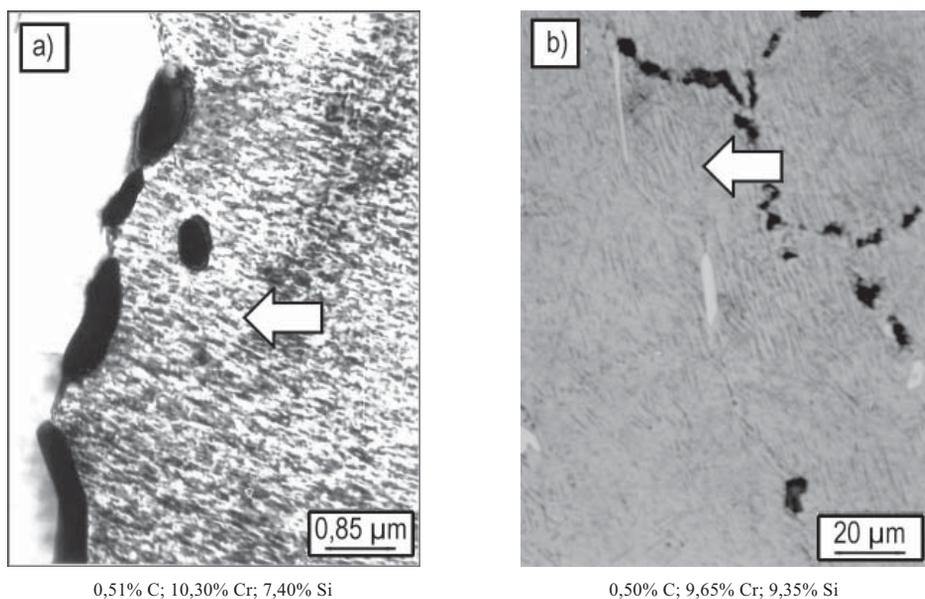
Badania rentgenowskie wykonano zgodnie z opisaną procedurą w kierunku wzdłużnym i poprzecznym do kierunku napawania.

Stwierdzono, że próbki zawierające do 3,5% wag. krzemu są dwufazowe (feryt + austenit), a ze zmniejszającą się szybkością stygnięcia i wzrostem zawartości krzemu zmniejsza się ilość austenitu (rys. 6.13).

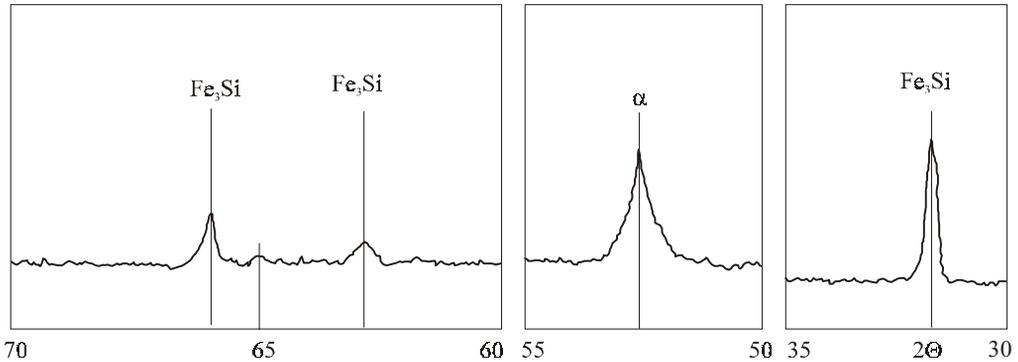


Rys. 6.13. Rentgenogramy stopów 1N (a), 2N (b) i 3N (c)

Fig. 6.13. X-ray patterns of the alloys 1N (a), 2N (b) and 3N (c)

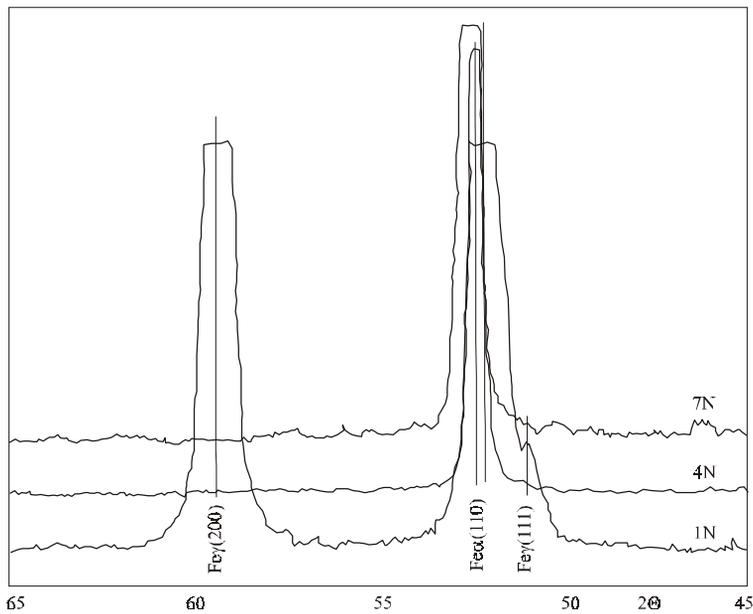
Rys. 6.14. Krzemek żelaza Fe_3Si w badanych stopach: zdjęcie z mikroskopu transmisyjnego dla stopu 7N, temperatura napawania 600 °C, pow. 26 000× (a); zdjęcie z mikroskopu świetlnego dla stopu 8N, szybkość stygnięcia 5 °C/min, trawiono wg Lichteneggera i Bloecha [93], pow. 500× (b)Fig. 6.14. Fe_3Si iron silicide in the alloys examined: TEM micrograph of the alloy 7N, pad-welding temperature 600 °C, 26000× (a); microphotograph of the alloy 8N, cooling rate 5 °C/min, etched by Lichtenegger-Bloech method [93]; 500× (b)

Pozostałe próbki 4N–8N, zgodnie z wynikiem badań rentgenowskich, są jednofazowe. Składają się wyłącznie z ferrytu i brak jest jakichkolwiek efektów związanych z występowaniem węglików w strukturze. W próbce zawierającej największą ilość krzemu (9,35% wag.), stygnięcej z szybkością 5 °C/min w urządzeniu do termicznej analizy różnicowej, stwierdzono, zarówno za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 6.14b), jak i badań rentgenowskich, występowanie krzemku żelaza Fe₃Si (rys. 6.15).



Rys. 6.15. Dyfraktogram rentgenowski stopu 8N. Szybkość stygnięcia 5 °C/min

Fig. 6.15. X-ray pattern of the alloy 8N; cooling rate 5 °C/min



Rys. 6.16. Dyfraktogram rentgenowski stopów 1N (0,67% Si), 4N (3,97% Si) i 7N (7,40% Si) napawanych w temperaturze otoczenia

Fig. 6.16. X-ray patterns of the alloys 1N (0.67% Si), 4N (3.97% Si) and 7N (7.40% Si) pad-welded at ambient temperature

Stwierdzono ponadto, na podstawie położenia pików (110), zmianę parametru sieci ferrytu wywołaną wprowadzeniem krzemu (rys. 6.16). Pik ten przemieszcza się w kierunku większych wartości kąta 2θ , a parametr sieci ferrytu zmniejsza się o około 1% po wprowadzeniu około 10% wag. Si.

6.4.3. BADANIA NAPOIN NISKOCHROMOWYCH ELEKTRONOWYM MIKROSKOPEM TRANSMISYJNYM

Badania prowadzone z pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły występowanie w napoinie stopu Fe–C–Cr–Si, zawierającej najmniejszą ilość krzemu, martenzytu (rys. 6.17a), ferrytu i perlitu, oraz dodatkowo wykazały obecność w austenicie wydzieleni węglików typu $M_{23}C_6$. Perlit w stopie zawierającym około 1,8% wag. Si tworzy ferryt, węgliki typu M_3C i M_7C_3 (rys. 6.17b).

Ze wzrostem zawartości krzemu zwiększa się ilość perlitu i tworzy się eutektyka węglkowa [$\alpha + M_7C_3$]. Węgliki typu M_7C_3 występują nie tylko w perlicie, ale również w ferrycie (rys. 6.17c).

Struktura próbek zawierających 6% wag. krzemu składa się z ferrytu z węglnikami typu M_7C_3 i ferrytu z węglnikami typu M_3C . Za pomocą mikroskopu transmisyjnego ustalono, że osnowa tych próbek składa się z ferrytu i krzemku Fe_3Si , którego obecność stwierdzono mikroskopem optycznym dopiero w bardzo wolno stygnących próbkach zawierających około 10% wag. krzemu (rys. 6.14). Na rysunku 6.17d pokazano strukturę stopu zawierającego 6% wag. Si, składającą się z ferrytu i węglików typu M_7C_3 oraz krzemku Fe_3Si .

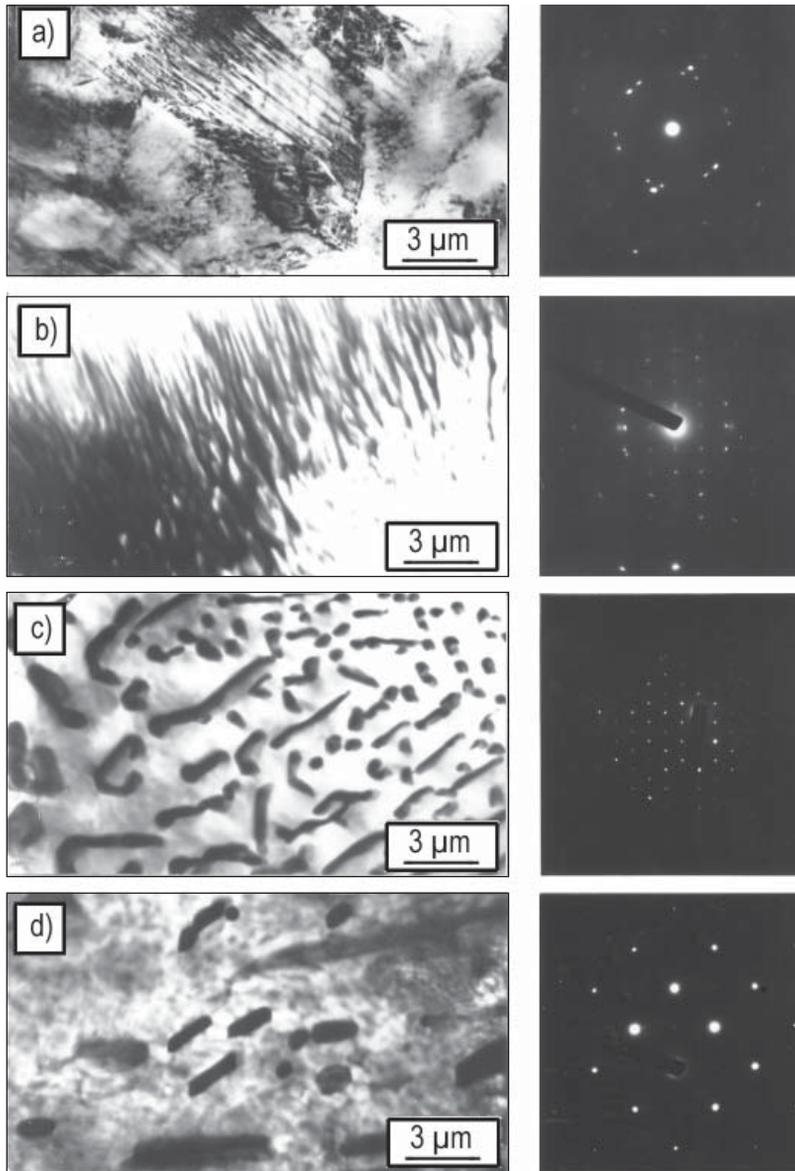
6.4.4. BADANIA METALOGRAFICZNE NAPOIN WYSOKOCHROMOWYCH Fe–C–Cr–Si

Napoiny wysokochromowe i wysokowęglowe Fe–C–Cr–Si, zawierające od 2,7 do 5,2% wag. C, od 17 do 31% wag. Cr i zmienną zawartość od 0,6 do 9,45% wag. Si, ujęto w trzy podgrupy (patrz punkt 6.4).

Mikrostruktura stopu zawierającego 0,64% wag. krzemu w pierwszej podgrupie składa się z bardzo drobnych, równomiernie rozłożonych węglików typu M_7C_3 , niezależnie od szybkości stygnięcia stopu (rys. 6.18a). Osnowę stanowi ferryt i austenit, a ze zmniejszającą się szybkością stygnięcia ilość austenitu maleje i w temperaturze napawania 600 °C zanika on całkowicie.

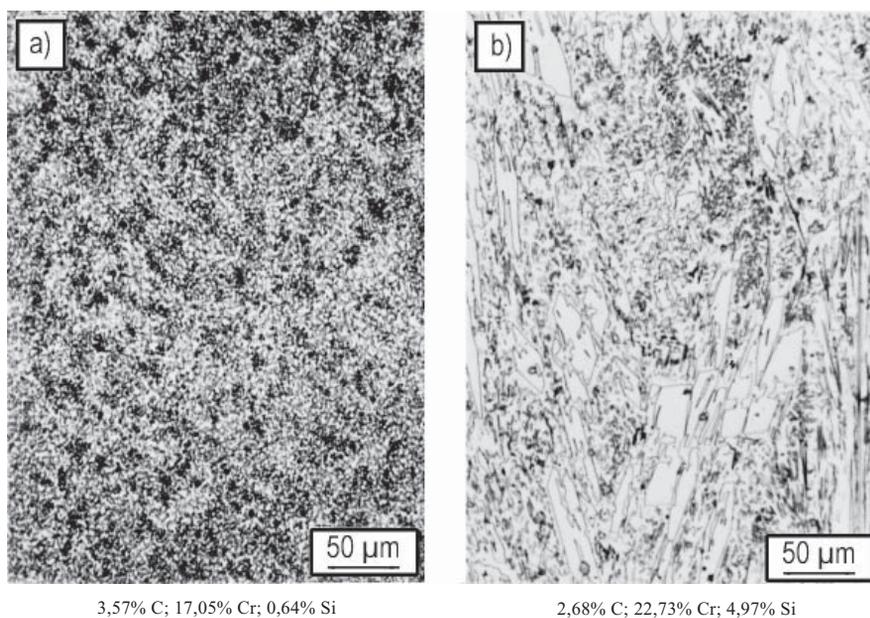
Wprowadzenie 3,3% wag. krzemu powoduje, podobnie jak zmniejszona szybkość stygnięcia, zanik wydzieleni austenitu. Z cieczy krystalizują duże pierwotne, a następnie drobne eutektyczne wydzielenia węglika typu M_7C_3 , które są osadzone w ferrytycznej osnowie (rys. 6.17c). Dalsze zwiększanie zawartości krzemu w stopach pierwszej grupy oraz zmiana szybkości stygnięcia nie powodują istotnych zmian struktury tych stopów, poza nieznacznym wzrostem wielkości eutektycznych wydzieleni węglika typu M_7C_3 .

Wyjątek stanowi stop z tej podgrupy zawierający 2,68% wag. C, 22,73% wag. Cr i 4,97% wag. Si (rys. 6.18b), w którego strukturze występują uwidocznione, dzięki specjalnej metodzie trawienia, zlokalizowane w granicach ziarn wydzielenia (rys. 6.19).

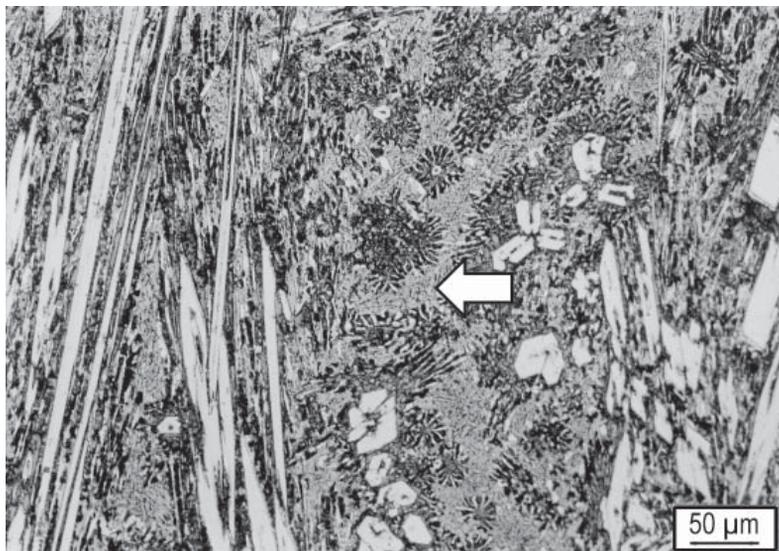


Rys. 6.17. Zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz należące do nich elektronogramy stopów 1N (a), 2N (b), 4N (c) i 7N (d)

Fig. 6.17. TEM micrographs of the alloys 1N (a), 2N (b), 4N (c) and 7N (d) with related selected area diffraction (SAD) patterns



Rys. 6.18. Mikrostruktura napawanych stopów 9N (a) i 11N (b). Trawiono Mi27Fe; pow. 200×
 Fig. 6.18. The microstructure of pad-welded alloys 9N (a) and 11N (b) (etched with Mi27Fe; 200×)

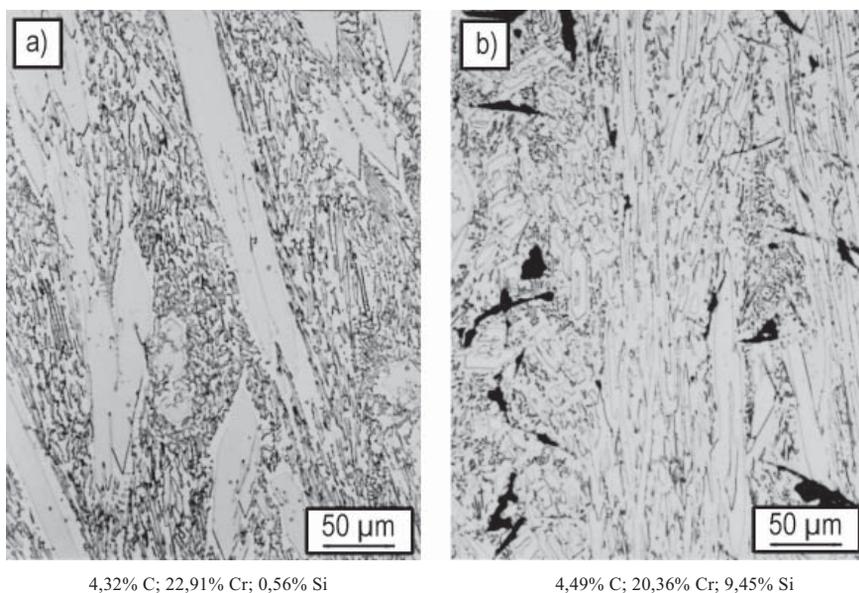


Rys. 6.19. Mikrostruktura stopu 11N napawanego w temperaturze 600 °C. Trawiono Mi27Fe, a następnie w 10-procentowym roztworze octanu ołowiu; pow. 200×

Fig. 6.19. The microstructure of the alloy 11N pad-welded at 600 °C (etched with Mi27Fe and with 10% lead acetate solution; 200×)

Podobnie jak w pierwszej podgrupie, mikrostruktura stopu zawierającego najmniejszą ilość krzemu (0,56% wag.) w drugiej podgrupie składa się z pierwotnych i eutektycznych wydzieleni węgla typu M_7C_3 w ferrytyczno-austenicyznej osnowie (rys. 6.20a) i – podobnie jak w poprzedniej podgrupie – wraz ze zmniejszeniem szybkości stygnięcia – zanikają wydzielenia austenitu. Zwiększanie ilości krzemu powoduje nieznaczne powiększanie wielkości wydzieleni eutektycznych oraz rozdrobnienie pierwotnych wydzieleni węgla typu M_7C_3 (rys. 6.20b). Wprowadzenie największej ilości krzemu (9,45% wag.) do stopu zawierającego 4,5% wag. C i 20,5% wag. Cr powoduje, wskutek przekroczenia maksymalnej rozpuszczalności w nim węgla (rys. 5.3), wydzielenie się węgla w postaci grafitu (rys. 6.20b).

Mikrostruktura stopów ostatniej podgrupy, zawierających największą ilość węgla i chromu oraz od 0,85 do 8,3% wag. Si, składa się, w przypadku stopu z najmniejszą ilością krzemu, z węglików pierwotnych i eutektycznych typu M_7C_3 i osnowy ferrytyczno-austenicyznej. Wolne stygnięcie oraz dodatek krzemu prowadzą do zaniku wydzieleni austenitu oraz niewielkich zmian wielkości wydzieleni węglików. W mikrostrukturze stopu zawierającego 7,2% wag. Si obserwuje się wydzielenia grafitu (rys. 5.2a), a po przeprowadzonej korekcie składu wsadu metalowego stopu (minimalizacja ilości nawęglacza – grafitu) w mikrostrukturze stopu zawierającego 8,3% wag. Si (rys. 5.2b) takich wydzieleni nie stwierdzono, pomimo że oba stopy zawierają po około 0,7% wag. węgla więcej niż wynosi teoretycznie maksymalna zdolność do rozpuszczania węgla (rys. 5.3).



Rys. 6.20. Mikrostruktura stopów napawanych 13N (a) i 17N (b). Trawiono Mi27Fe; pow. 200×
 Fig. 6.20. The microstructure of pad-welded alloys 13N (a) and 17N (b) (etched with Mi27Fe; 200×)

Na podstawie wyników badań metalograficznych napoin wysokochromowych można stwierdzić, że – podobnie jak w przypadku badań laboratoryjnych – należałoby skorygować przebieg „rynny eutektycznej” między obszarem pierwotnej krystalizacji z cieczy węgla typu M_7C_3 i grafitu, powiększając w ten sposób obszar pierwotnej krystalizacji węgla.

6.4.5. BADANIA RENTGENOWSKIE NAPOIN WYSOKOCHROMOWYCH Fe–C–Cr–Si

Badania rentgenowskie tej grupy stopów, wykonane zgodnie z opisaną wcześniej metodą, pozwoliły stwierdzić, że we wszystkich próbkach zawierających powyżej 3% wag. krzemu, niezależnie od szybkości stygnięcia, osnowę stanowi ferryt. Stwierdzono również występowanie w niektórych, szczególnie szybko stygnących próbkach, niewielkiej ilości austenitu.

Pod wpływem dodatku krzemu również w tych stopach parametr sieci ferrytu ulega zmniejszeniu i przykładowo w pierwszej grupie napoin wysokochromowych zmienia się z $a = 0,2866$ nm dla zawartości krzemu równej 0,64% wag., przez $a = 0,2865$ i $a = 0,2856$ dla zawartości odpowiednio 3,29 i 4,97% wag. Si do $a = 0,2847$ nm dla maksymalnej jego zawartości (8,29% wag.).

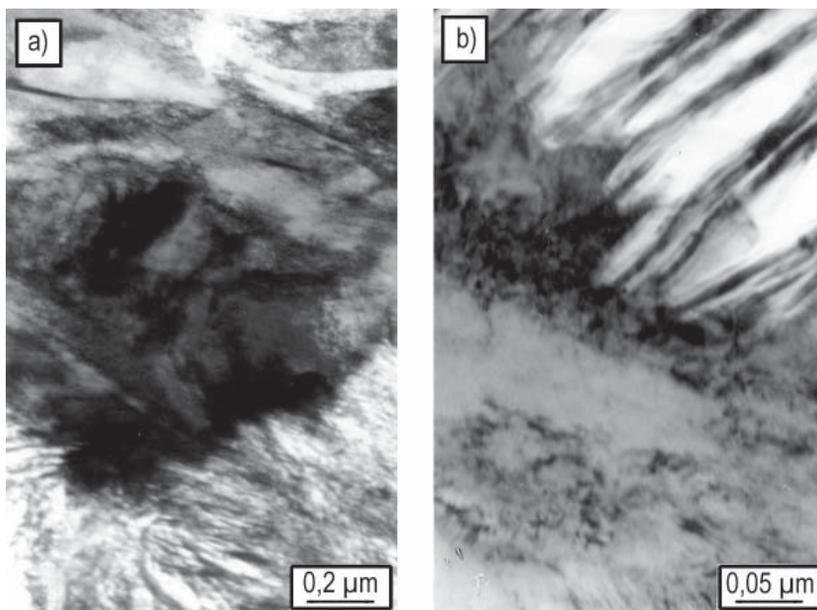
Fazę występującą w stopie, zawierającym 2,68% wag. C, 22,73% wag. Cr i 4,97% wag. Si, uwidocznioną w badaniach metalograficznych (rys. 6.18), zidentyfikowano na podstawie pików dla $d = 0,1950$; $0,1922$ i $0,1886$ nm jako połączenie FeSiC. Pozostałe podstawowe piki tego związku pokrywają się z refleksami dla węglików typu M_7C_3 , ferrytu i austenitu. Nie można również, zgodnie z danymi ASTM, wykluczyć w tym stopie obecności połączenia CrSiC.

6.4.6. BADANIA NAPOIN WYSOKOCHROMOWYCH ELEKTRONOWYM MIKROSKOPEM TRANSMISYJNYM

Badania elektronowym mikroskopem transmisyjnym próbki pierwszej grupy stopów, zawierającej najmniejszą ilość krzemu, potwierdziły obecność w jej strukturze węglików eutektycznych typu M_7C_3 w osnowie austenityczno-perlitycznej (rys. 6.18a). Jak wykazały badania rentgenowskie (p. 6.4.5), stygnąca z najmniejszą szybkością próbka składająca się z węglików typu M_7C_3 i ferrytu, w strukturze swej zawiera ponadto niewielkie ilości austenitu i perlitu oraz występują w niej obszary o strukturze martenzytycznej (rys. 6.21).

Niewielkie ilości perlitu i austenitu stwierdzono w próbce z dodatkiem 3,3% wag. Si napawanej w temperaturze otoczenia i temperaturze 200 °C. Zwiększenie zawartości krzemu i zmniejszenie szybkości stygnięcia prowadzi do krystalizacji stopów o osnowie wyłącznie ferrytycznej.

W stopach drugiej i trzeciej podgrupy, zawierających najmniejszą ilość krzemu, obserwuje się niewielkie wydzielienia austenitu i perlitu jedynie w próbkach stygnących z największą szybkością. Pozostałe próbki odznaczają się osnową ferrytyczną.



Rys. 6.21. Zdjęcia z elektronowego mikroskopu transmisyjnego stopu 9N, temperatura podłoża przy napawaniu 600 °C: osnowa perlityczno-martenzytyczna (pow. 50000×) (a); granica między perlitem i austenitem (pow. 200 000×) (b)

Fig. 6.21. TEM-micrographs of the alloy 9N, pad-welding base temperature 600 °C; pearlitic-martensitic matrix (50 000×) (a); pearlite/austenite boundary (200 000×) (b)

6.4.7. BADANIA NAPIŃ WYSOKOCHROMOWYCH ZA POMOCĄ MIKROSONDY

Badania za pomocą mikrosondy umożliwiają identyfikację składników strukturalnych napiń. Odnosi się to szczególnie do przypadku, co wykazano w badaniach laboratoryjnych, występowania nieznanymi faz, których konwencjonalne badania rentgenowskie nie są w stanie zidentyfikować, chociażby ze względu na brak danych na ich temat lub niewielką ilość występujących w strukturze wydzieleni.

Pierwotne węgliki typu M_7C_3 zawierają od 48 do 55% wag. chromu i od 32 do 41% wag. żelaza, z wyjątkiem stopu z wydzieleniami (rys. 6.18b), w węglkach którego zawarte jest 49% wag. żelaza i 39% wag. chromu. W węglkach eutektycznych również stwierdzono większą zawartość chromu (od 43 do 51% wag.) niż żelaza (od 38 do 42% wag.). Nieco więcej żelaza w węglkach obserwuje się w przypadku wymienionego stopu z pierwszej podgrupy oraz w stopach o najmniejszej zawartości krzemu i w stopie o największej zawartości krzemu w pozostałych dwóch podgrupach.

Wraz ze wzrostem w stopie zawartości krzemu obserwuje się nieznaczny wzrost ilości chromu w węglkach pierwotnych i eutektycznych, nie stwierdza się w nich krzemu.

Zawartość węgla w pierwotnych węglkach typu M_7C_3 wynosiła od 7,53 do 8,32% wag., a w eutektycznych od 7,22 do 8,11% wag.

Osnowa stopów zawiera głównie żelazo, od 76 do 87% wag., a także chrom, którego ilość w stopach o najmniejszej zawartości krzemu wynosi około 12% wag.

Zawartość chromu w osnowie zmniejsza się gwałtownie o 40–65% po wprowadzeniu do stopów krzemu, który jest zlokalizowany głównie w osnowie, a jego ilość osiąga wartość do 14% wag. – szczególnie w stopach o największej zawartości tego pierwiastka.

Stwierdzono obecność węgla w osnowie we wszystkich stopach pierwszej podgrupy. Wynosiła ona od 0,15 do 0,99% wag. W stopach o najmniejszej ilości krzemu obu pozostałych podgrup zawartość węgla mieściła się w granicach od 1,3 do 1,4% wag.

Występujące na granicach ziarn wydzielenia, zidentyfikowane na podstawie badań rentgenowskich jako połączenia FeCrC i CrSiC (pkt 6.4.4, rys. 6.19), zawierają 2,77% wag. C, 5,98% wag. Cr, 7,19% wag. Si i 80,16% wag. Fe. Zgodnie z danymi [68, 97, 148], z bogatego w krzem ferrytu, albo w wyniku rozpadu eutektoidalnego bogatego w krzem austenitu krystalizują następujące węglkokrzemki żelaza:

- $Fe_{3,55}CSi_{1,12}$ (3,4% wag. C, 8,9% wag. Si) [97];
- $Fe_{10}Si_2C_3$ (6,5% wag. C, 9% wag. Si) [68];
- $Fe_4CSi-Fe_6CSi$ [148].

Badana faza odpowiada zatem związkowi Fe_6CSi , a dokładniej $(Fe,Cr)_6CSi$, ponieważ zawiera 11,3% at. C, 12,6% at. Si, 70,46% at. Fe i 5,65% at. Cr.

6.5. WPŁYW KRZEMU NA STRUKTURĘ TECHNICZNYCH ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr

Odlewnicze stopy Fe–C–Cr stanowią również uznaną grupę tworzyw odpornych na zużycie ścierne, korozję i utlenianie. Wprowadzenie do nich krzemu powinno, co potwierdzono w badaniach laboratoryjnych, doprowadzić do korzystnej zmiany ich struktury, a tym samym ich właściwości.

Badano wpływ dodatku krzemu oraz wpływ szybkości stygnięcia pięciu grup stopów (tabela 4.1) wytopionych w piecu indukcyjnym i odlewanych do form skorupowych. Próbkę średnicy 30 i 15 mm przeznaczone były do badania wpływu szybkości stygnięcia stopów na ich właściwości, próbki prostopadłościenne, podobnie jak w badaniach laboratoryjnych, służyły do oceny odporności na zużycie ścierne badanych stopów [9, 44, 46].

Określona eksperymentalnie szybkość stygnięcia próbek, oznaczona od najwyższej temperatury zarejestrowanej za pomocą termopary umieszczonej bezpośrednio przy wnętrzu formy w płaszczyźnie jej podziału, do temperatury 100 °C, wynosiła od około 45 °C/min dla próbek o średnicy 30 mm i od 130 °C/min dla próbek średnicy 15 mm (w początkowym okresie stygnięcia) do około 10 °C/min i do 40 °C/min dla próbek odpowiednio średnicy 30 i 15 mm (w końcowym okresie stygnięcia).

6.5.1. BADANIA METALOGRAFICZNE TECHNICZNYCH ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Próbki do badań metalograficznych wycinano z odlanych prętów średnicy 15 i 30 mm oraz z prostopadłościennych próbek przeznaczonych do badania odporności na zużycie ściernie. Przygotowywano je zgodnie z opisaną w punkcie 5.3 procedurą preparatyki i identyfikacji faz.

W strukturze próbek, zawierających minimalną ilość krzemu, obserwuje się typowe fazy dla stopów Fe–C–Cr. W stopach przedeutektycznych stwierdzono występowanie pierwotnych dendrytów roztworu stałego γ i ze wzrostem zawartości węgla oraz chromu, rozmieszczoną międzydendrytycznie eutektykę węglkową. Dalsze zwiększanie zawartości węgla i chromu prowadzi do krystalizacji pierwotnych i eutektycznych węglików, których ilość i wielkość zależy od zawartości wspomnianych pierwiastków (rys. 6.22).

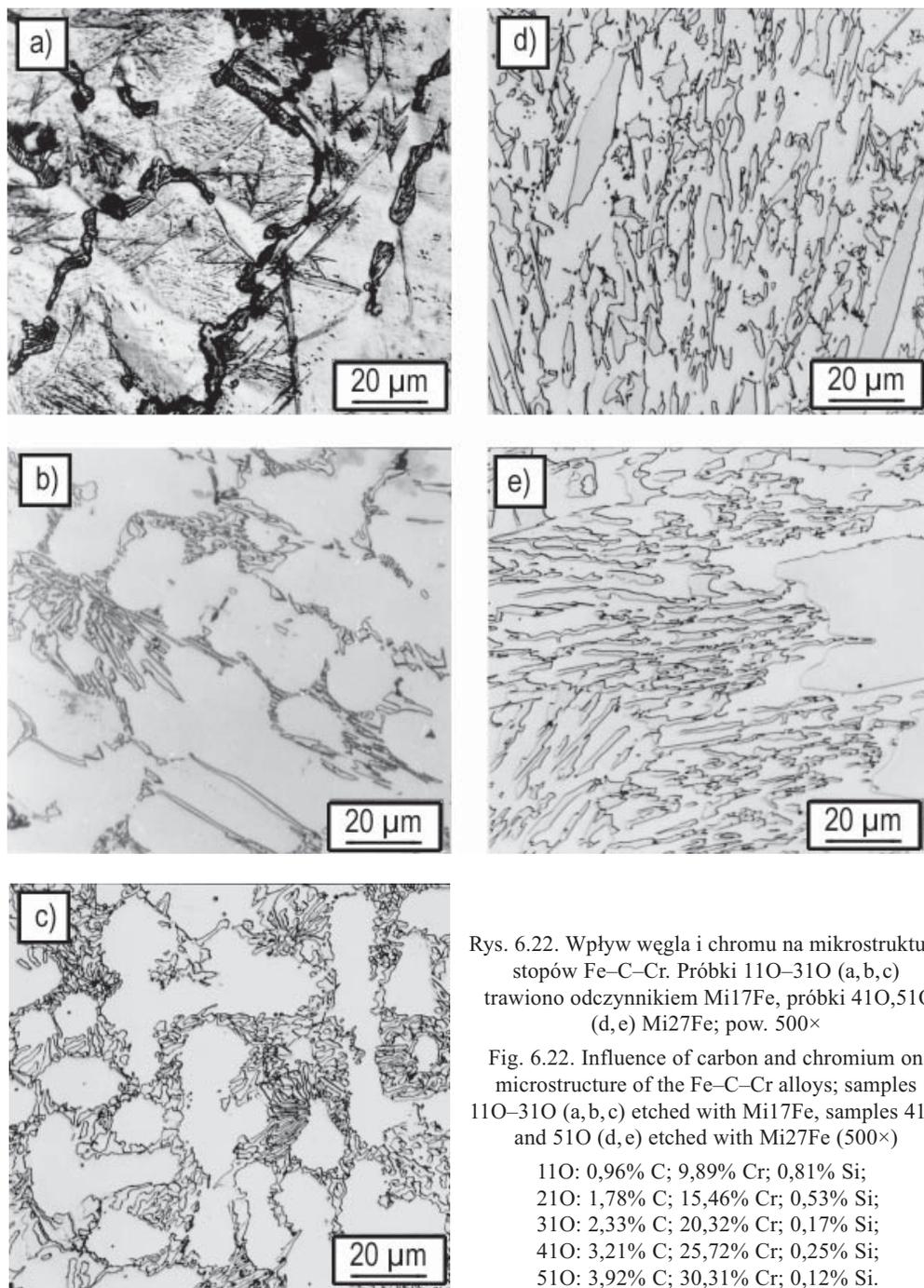
Wprowadzenie do pierwszej grupy stopów (tabela 4.1), zawierających około 1% wag. węgla i 10% wag. chromu (o strukturze perlitycznej z wydzieloną na granicach ziarn niewielką ilością eutektyki węglkowej) do 2% wag. krzemu nie powoduje istotnych zmian struktury. Dopiero 4-procentowy dodatek Si prowadzi do wzrostu ilości eutektyki węglkowej.

Dalsze zwiększanie zawartości krzemu sprzyja ferrytyzacji osnowy. Przy zawartości 8% wag. Si struktura próbki składa się z ferrytu oraz znacznej ilości węglików eutektycznych i nie ulega zmianie po wprowadzeniu także 10% wag. Si. W próbce z największą zawartością krzemu pojawiają się wydzielienia grafitu (rys. 6.23a), pomimo że dla stopu tego, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, maksymalna rozpuszczalność węgla w temperaturze 1300 °C wynosi od 2,1% wag. [112] do nawet 2,6% wag. [88].

Mikrostrukturę próbki, zawierającej około 1,75% wag. C i 15% wag. Cr tworzy perlit z austenitem oraz siatka węglików eutektycznych. Wprowadzenie 4% wag. krzemu powoduje pełną perlityzację osnowy, a dalsze zwiększanie jego ilości prowadzi do systematycznego wzrostu ilości i wielkości węglików.

Próbka o minimalnej ilości krzemu, z trzeciej grupy stopów, ma strukturę austenityczną z rozmieszczoną międzydendrytycznie eutektyką węglkową (rys. 6.24a). Wprowadzenie 2% wag. Si powoduje częściowy rozpad austenitu i w strukturze próbki pojawiają się dodatkowo wydzielenia perlitu i ledeburytu (rys. 6.24b). Dalsze zwiększanie zawartości krzemu prowadzi do powstawania struktury ferrytycznej – powyżej 6% wag. Si następuje pełna ferrytyzacja osnowy i ciągły wzrost ilości pierwotnych i eutektycznych węglików typu M_7C_3 (rys. 6.24d–f).

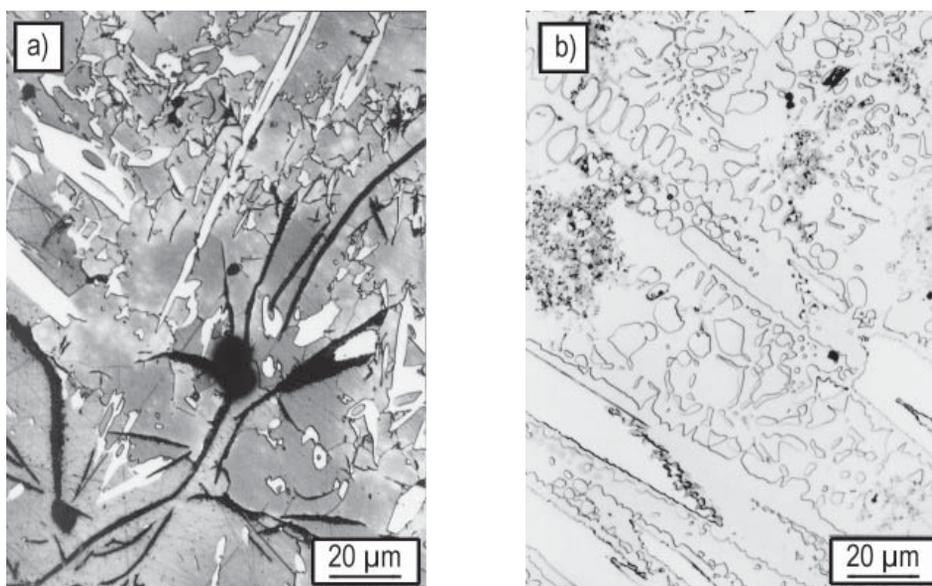
W stopach czwartej i piątej grupy nie obserwuje się już tak znacznego wpływu dodatku krzemu na strukturę. Jedynie wprowadzenie 2% wag. Si powoduje zmianę osnowy z austenitycznej na ferrytyczno-perlityczną, a dalsze zwiększanie ilości krzemu do zmiany na całkowicie ferrytyczną. Ze zwiększaniem zawartości krzemu pojawiają się nieznaczne ilości wydzieleń dużych pierwotnych węglików typu M_7C_3 , a przy maksymalnej zawartości węgla, chromu i krzemu w strukturze stopu obserwuje się drobne



Rys. 6.22. Wpływ węgla i chromu na mikrostrukturę stopów Fe–C–Cr. Próbkki 11O–31O (a,b,c) trawiono odczynnikami Mi17Fe, próbki 41O,51O (d,e) Mi27Fe; pow. 500×

Fig. 6.22. Influence of carbon and chromium on microstructure of the Fe–C–Cr alloys; samples 11O–31O (a,b,c) etched with Mi17Fe, samples 41O and 51O (d,e) etched with Mi27Fe (500×)

11O: 0,96% C; 9,89% Cr; 0,81% Si;
 21O: 1,78% C; 15,46% Cr; 0,53% Si;
 31O: 2,33% C; 20,32% Cr; 0,17% Si;
 41O: 3,21% C; 25,72% Cr; 0,25% Si;
 51O: 3,92% C; 30,31% Cr; 0,12% Si.



Rys. 6.23. Mikrostruktura stopów 16O (a) i 56O (b). Trawiono Mi27Fe; pow. 500×

Fig. 6.23. The microstructure of the alloys 16O (a) and 56O (b); etched with Mi27Fe (500×)

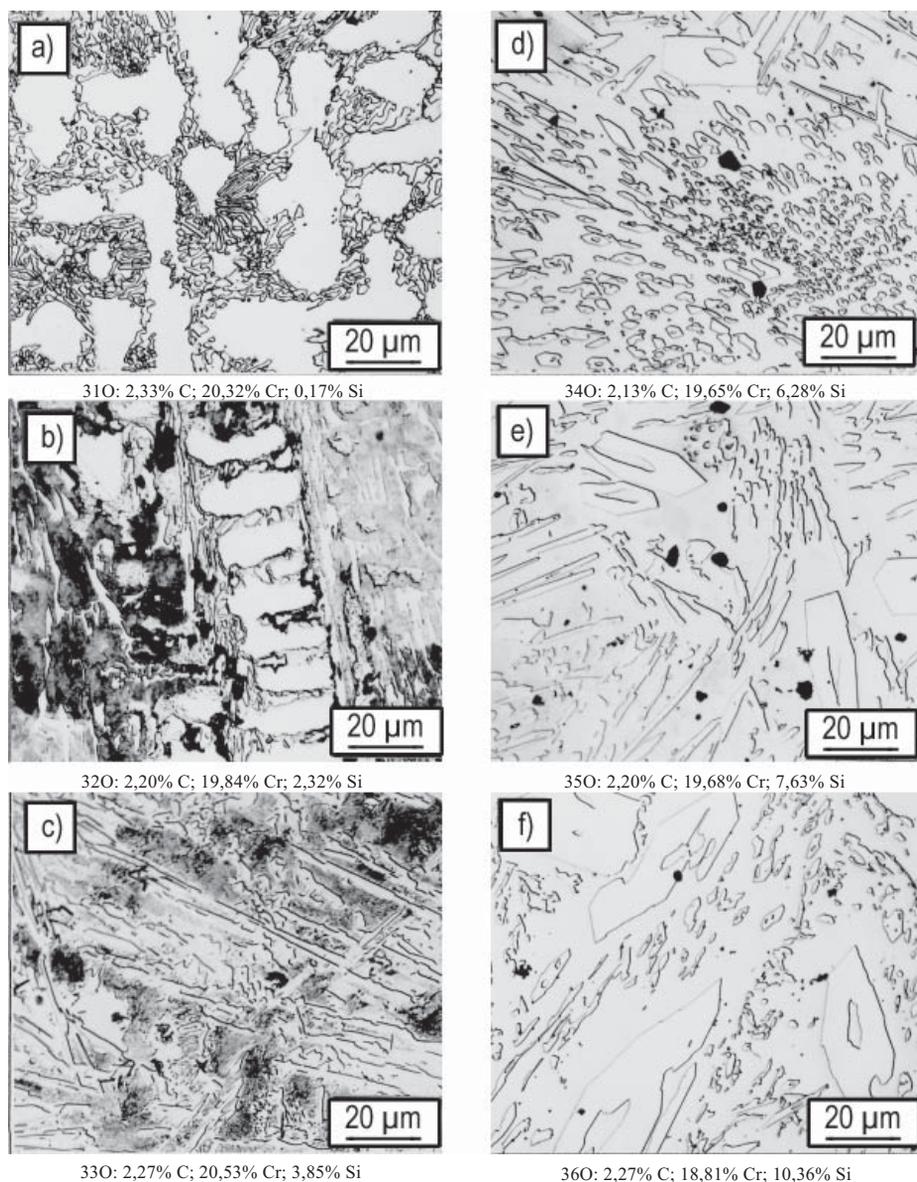
wydzielenia grafitu (rys. 6.23b). Maksymalna rozpuszczalność węgla w tym stopie, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi w temperaturze 1500 °C, wynosi 3,5% wag. (wg [15]), 3,65% wag. (wg [112]) i 4,25% wag. (wg [88]), a w 1300 °C odpowiednio 3,12% wag., 3,15% wag. i 3,95% wag., zatem dla tej temperatury jest mniejsza niż określona na podstawie analizy chemicznej stopu.

W omawianym stopie obserwuje się perytektycznie wykrystalizowaną na pierwotnych węglkach typu M_7C_3 fazę, którą zidentyfikowano w badaniach laboratoryjnych (patrz rozdział 6.3) jako węglikokrzemek typu M_7X_3 (rys. 6.23b).

Wpływ szybkości stygnięcia na strukturę odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si przedstawiono przykładowo na rys. 6.25a–f. Wolniejsze stygnięcie sprzyja zarówno pełniejszej przemianie austenitu, jak i wzrostowi wielkości wydzieleni składników struktury próbek. Szybkość stygnięcia nie wpływa jednak na skład jakościowy występujących faz. Wydzielenia grafitu, podobnie jak wydzielenia węglkowe typu M_7X_3 , zaobserwowano w omawianych próbkach niezależnie od szybkości ich stygnięcia.

6.5.2. BADANIA RENTGENOWSKIE TECHNICZNYCH ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr–Si

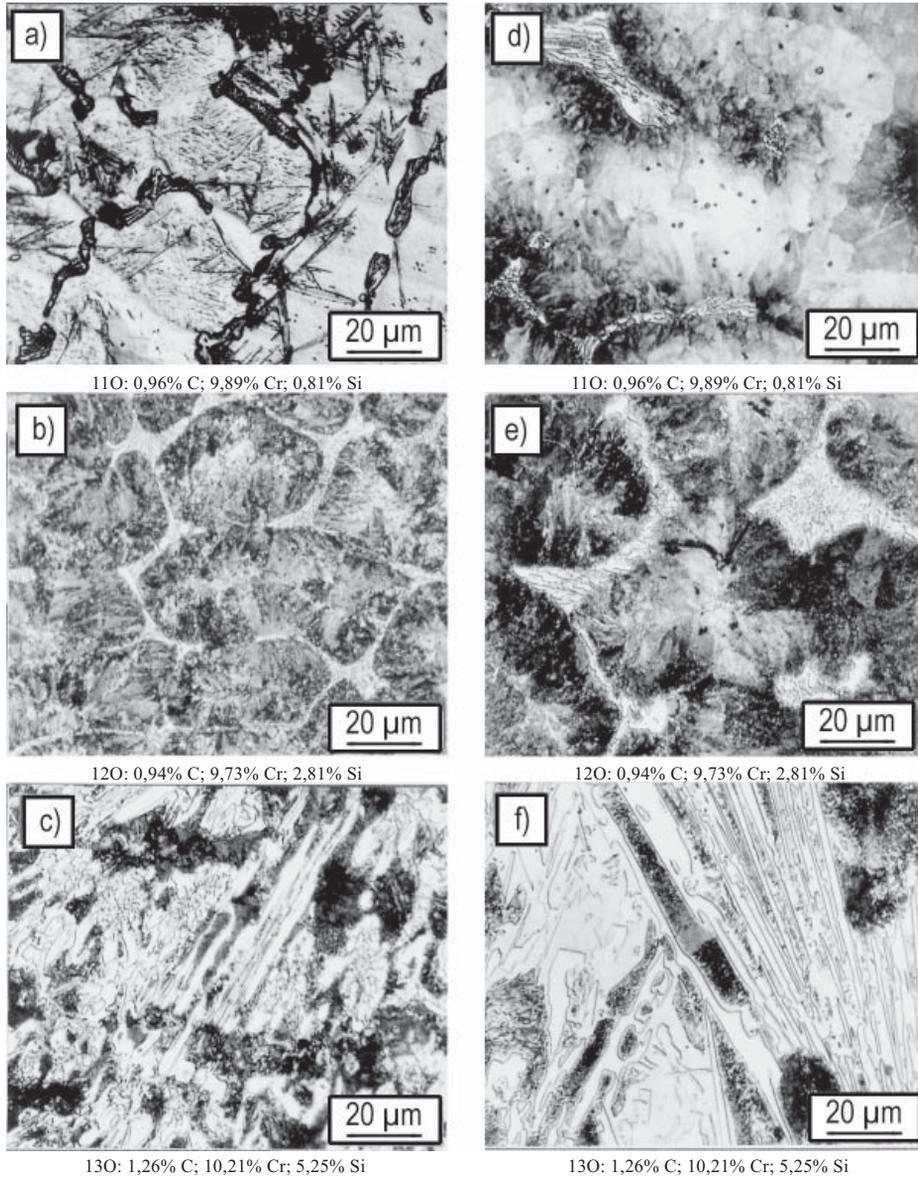
Badania rentgenowskie próbek wykonano na urządzeniu PW 1130/00 firmy Philips GmbH z zastosowaniem promieniowania $CoK\alpha$. Identyfikację faz występujących w badanych stopach prowadzono za pomocą kart ASTM.



Rys. 6.24. Wpływ krzemu na mikrostrukturę stopu 31O. Próbkki 31O–34O (a–d) trawiono Mi17Fe, próbki 35O i 36O (e, f) trawiono Mi27Fe; pow. 500×

Fig. 6.24. Influence of silicon on microstructure of the alloy 31O; samples 31O–34O (a–d) etched with Mi17Fe; samples 35O and 36O (e,f) etched with Mi27Fe (500×)

Stwierdzono, że w próbkach występują fazy typowe dla badanych stopów, a mianowicie ferryt, austenit, węgliki typu M_7C_3 i M_3C oraz węglikokrzemki $FeSiC$ i $CrSiC$,



Rys. 6.25. Wpływ szybkości stygnięcia na mikrostrukturę stopów 110 (a, d), 120 (b, e) i 130 (c, f): próbki $\phi 15$ (a, b, c); próbki $\phi 30$ (d, e, f). Trawiono Mi1Fe; pow. 500 \times

Fig. 6.25. Influence of cooling rate on microstructure of the alloys 110 (a,c), 120 (b, d) and 130 (c, f): samples dia. 15 mm (a, b, c) and dia. 30 mm (d, e, f) (etched with Mi1Fe; 500 \times)

które zidentyfikowano w badaniach laboratoryjnych stopów Fe–C–Cr–Si oraz napoin wykonanych z tego typu stopów.

7. WPLYW DODATKU KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE STOPÓW Fe–C–Cr

Odporności na zużycie ścierne stopu nie można ocenić na podstawie jego twardości. Twardość może być tylko zgrubną miarą odporności na zużycie, dlatego że decyduje o niej nie tylko ilość twardych wydzielen w strukturze stopu, lecz także ich wielkość i rozmieszczenie w osnowie. W szczególnym przypadku, jakim jest zużycie ścierne luźnym ścierniwem, o odporności na zużycie decyduje również rodzaj i stan osnowy stopu. Odgrywa to szczególną rolę w przypadku dynamicznego ścierania (zużycie ścierne) luźnym ścierniwem części maszyn pracujących w urządzeniach przemysłu wydobywczego oraz przy produkcji cementu lub materiałów ogniotrwałych. Ogólnie przyjmuje się, że odporność na zużycie ścierne wyraźnie zwiększa się, gdy twardość metalu przekracza o co najmniej 20% twardość ścierniwa [60]. W stosunku do twardości piasku kwarcowego, kruszyw skalnych, węgla i innych materiałów, w kontakcie z którymi zużywają się części większości maszyn i urządzeń przemysłu wydobywczego, wszystkie rodzaje osnowy metalowej i cementyt mają mniejszą twardość [162]. W tego typu ścierniwie wymaganą odporność na zużycie ścierne mogą zapewnić stopy Fe–C–Cr zawierające twarde węgliki $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$. Jak dotychczas wykazano, w wyniku wprowadzenia do tych stopów krzemu następuje sprężyste odkształcenie sieci ferrytu, a przez to umocnienie ferrytycznej osnowy – wskutek, spowodowanego tym odkształceniem, zmniejszenia rozpuszczalności węgla i chromu w osnowie – krzem sprzyja w rezultacie zarodkowaniu i krystalizacji większej ilości węglików typu M_7C_3 , twardych krzemków i węglikokrzemków [15, 34, 68, 78, 97, 117, 118, 148] (tabela 7.1)

Wyniki pomiarów twardości i odporności na zużycie badanych stopów, prowadzonych zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 5.3, zestawiono w tabeli 7.2.

7.1. WPLYW DODATKU KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE PRÓBEK LABORATORYJNYCH

Pomiary twardości badanych stopów wykonano metodą Vickersa w sześciu punktach, po obu stronach, na szlifowanych powierzchniach prostopadłościennych próbek. Wyniki zestawione w tabeli 7.2 są wartością średnią z minimum 12 pomiarów [50].

Tabela 7.1. Twardość wybranych faz występujących w układzie Fe–C–Cr–Si
 Table 7.1. Hardness of selected phases present in the Fe–C–Cr–Si system

Faza	Twardość HV 30		Faza	Twardość HV 30	
α -Fe	45–150	[80]	Cr_{23}C_6	1650 ¹⁾	[32, 78]
	100–110 ⁵⁾	[32]	Cr_7C_3	2200 ¹⁾	[32, 78]
γ -Fe	190–230	[32]	Cr_3C_2	2280 ¹⁾	[32, 78]
Grafit	13–18	[144]	β -SiC	3000 ³⁾	[32]
	4–7 ²⁾	[32]		3340 ²⁾	[116, 151]
Perlit	180–400 ⁵⁾	[32]		3500 ¹⁾	[78]
Ledeburyt	470–700 ⁴⁾	[32]	Cr_3Si	1000 ^{1) 2)}	[27, 32, 40, 80]
Bainit	280–700	[32]	Cr_5Si_3	1280 ^{1) 3)}	[32, 40, 80]
Martenszyt	300–900	[32]	CrSi	1000 ^{1) 3)}	[32, 40, 80, 140]
Cementyt	800	[144]	CrSi ₂	1100 ^{1) 3)}	[32, 40, 140]
	1100	[32]	FeSi	1200	[152]

¹⁾ HV 0,05; ²⁾ HV 0,1; ³⁾ HV 0,2; ⁴⁾ HV 0,5; ⁵⁾ HV 10

Twardość próbek, zawierających minimalną ilość krzemu (stopy 3L–7L), zwiększa się o 50% wraz ze zwiększającą się w stopie ilością węgla i chromu.

Wprowadzenie 3 lub 6% wag. Si do stopów o stałej zawartości węgla i chromu prowadzi do zmiany ich twardości związanej ze zmianami strukturalnymi, to jest ze zwiększaniem się ilości węglików w strukturze (rys. 6.3) oraz ze zwiększaniem się twardości osnowy stopu. Najbardziej korzystny wpływ krzemu obserwuje się w stopach o mniejszej zawartości węgla i chromu. Twardość stopów zawierających od 2,6 do 2,9% wag. C i od 14,0 do 14,7% wag. Cr zwiększa się systematycznie i po wprowadzeniu 6,6% wag. Si jest większa o 50% od twardości stopu zawierającego najmniejszą ilość krzemu. Podobnie w przypadku stopów 4L, S4L i S14L (tabela 7.2), lecz wzrost twardości wynosi w tym przypadku jedynie 20%, a przy większej zawartości węgla i chromu (stopy 5L, S5L i S15L) wzrost ten nie przekracza już 8%. W pozostałych stopach obserwuje się wzrost twardości nawet o 25% po wprowadzeniu około 3% wag. Si, dalsze zwiększenie zawartości krzemu do 6% wag. powoduje zmniejszenie ich twardości do wartości określonej dla stopów bez dodatku tego pierwiastka.

Twardość stopów o największej zawartości chromu (9SL–12SL) jest bardzo duża i wynosi od 1070 do 1160 HV 30. Nie obserwuje się jednak istotnego związku pomiędzy składem chemicznym, a zwłaszcza zawartością krzemu w stopie, a ich twardością (tabela 7.2).

Mikrotwardość pierwotnych węglików typu M_7C_3 (tabela 7.3) ulega zmianie z około 1500 HV 0,2 do około 1700 HV 0,2 (z wyjątkiem stopu S15L) wraz ze zwiększającą się w stopie ilością węgla i chromu. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu krzemu na twardość tych wydzielań. Maksymalne około 18-procentowe zmniejszenie twardości obserwuje się w stopach S15L i S17L przy dodatku około 6,6 %wag. Si.

Tabela 7.2. Twardość i zużycie ściernie badanych stopów
Table 7.2. Hardness and abrasive wear of the examined alloys

STOP	Twardość HV 30	Zużycie g	STOP	Twardość HV 30	Zużycie g	STOP	Twardość HV 30	Zużycie g
3L	460	6,72	1N	358	5,28	110	455	17,37
4L	597	5,44	2N	508	5,16	120	406	21,46
5L	673	0,68	3N	573	5,62	130	412	2,18
6L	664	0,35	4N	471	5,75	140	586	1,60
7L	698	0,23	5N	412	7,13	150	594	1,22
S3L	616	6,95	6N	498	5,62	160	490	1,38
S4L	657	0,99	7N	455	6,19	210	534	6,08
S5L	723	0,47	8N	494	6,30	220	416	8,14
S6L	743	0,35	9N	708	1,10	230	436	8,24
S7L	746	0,25	10N	695	1,52	240	551	2,77
S13L	685	0,67	11N	670	0,48	250	558	1,71
S14L	718	0,44	12N	692	0,68	260	615	1,09
S15L	713	0,35	13N	766	0,66	310	481	1,32
S16L	658	0,31	14N	623	0,67	320	450	4,71
S17L	681	0,28	15N	680	0,65	330	489	2,62
9SL	1072	0,34	16N	694	0,52	340	589	1,24
10SL	1118	0,49	17N	635	1,12	350	575	0,53
11SL	1123	0,57	18N	881	0,76	360	616	0,44
12SL	1161	0,39	19N	693	0,79	410	707	0,55
			20N	676	1,10	420	480	2,35
			21N	702	0,65	430	570	0,77
						440	638	0,85
						450	657	0,49
						460	756	0,50
						510	729	0,41
						520	520	0,98
						530	624	1,11
						540	552	1,11
						550	591	0,73
						560	560	1,31

Tabela 7.3. Mikrotwardość HV 0,05 węglików pierwotnych i HV 0,2 osnowy badanych stopów
 Table 7.3. Microhardness HV 0,05 of primary carbides and HV 0,2 of matrix of the examined alloys

Stop	Węgliki	Osnowa	Stop	Węgliki	Osnowa	Stop	Węgliki	Osnowa
3L	–	522	S3L	–	607	S13L	–	785
4L	–	512	S4L	1518	627	S14L	–	784
5L	1720	666	S5L	1670	801	S15L	1495	928
6L	1730	673	S6L	1730	904	S16L	1700	922
7L	1730	806	S7L	1720	826	S17L	1465	912

Mikrotwardość pierwotnych węglików typu M_7C_3 w stopach o największej zawartości chromu zawiera się w przedziale od 1740 HV 0,1 (stop 12SL) do 1860 HV 0,1 (stop 10SL) i jest najmniejsza dla stopu o największej zawartości węgla i najmniejszej zawartości chromu, natomiast największa jest dla stopu o najmniejszej zawartości węgla i największej zawartości chromu. Istotne znaczenie dla tak dużej twardości mają w tych stopach pozostałe twarde fazy, których obecność stwierdzono w badaniach strukturalnych. Mikrotwardość fazy zidentyfikowanej jako węglikokrzemek typu M_7X_3 wynosi od 1300 do 1600 HV 0,1, węglikokrzemek typu M_3X_2 w stopie 10SL 1250 HV 0,1 oraz węglikokrzemek typu M_5X_3 w stopie 12SL 1320 HV 0,1.

Mikrotwardość osnowy stopów zwiększa się wraz ze zwiększaniem się w stopie ilości węgla i chromu. W stopach bez dodatku krzemu zwiększa się o 67%, dla stopów zawierających około 3% wag. Si o 49% i tylko o 18% dla stopów z dodatkiem około 6% wag. krzemu. Największe wartości mikrotwardości osnowy zmierzono w stopach zawierających około 4,5% wag. C i około 25% wag. Cr, po czym ulega ona zmniejszeniu o maksymalnie 10% (tabela 7.3).

Podobnie jak w przypadku twardości, mikrotwardość osnowy zwiększa się o 40–50% pod wpływem dodatku do 6% wag. Si w stopach zawierających do około 4% wag. C i 20% wag. Cr (stopy 5L, S5L, S15L). W pozostałych stopach zmiana ta wynosi nie więcej niż 12% (tabela 7.3).

Mikrotwardość osnowy, którą tworzy krzemek typu M_3Si w stopach o największej zawartości chromu (9SL–12SL), wynosi od 860 HV 0,1 w stopie 11SL, zawierającym najmniejszą ilość krzemu, do 1270 HV 0,1 w stopie 12SL zawierającym największą ilość krzemu.

Wyniki pomiarów odporności na zużycie ściernie badanych stopów, określonej zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 5.3, zestawiono w tabeli 7.2 [50]. Jak wynika z danych zawartych w tabeli, odporność na zużycie ściernie stopów o najmniejszej ilości krzemu zależy od ilości w nich węgla oraz chromu. Przy zawartości około 5% wag. C i 27% wag. Cr jest o około 30-krotnie większa niż stopu o najmniejszej zawartości C i Cr, dla którego wielkość zużycia wynosi 6,72 g. Zużycie to jest 3 razy mniejsze niż określone w tych samych warunkach zużycie referencyjnych stali St3S i 60 [21, 114], wynoszące odpowiednio $16 \pm 0,5$ g i $18 \pm 0,5$ g [21, 141].

Odporność na zużycie ściernie zwiększa się, podobnie jak twardość stopów, ze zwiększaniem się zawartości w nich krzemu, a szczególnie zauważalny jest wpływ tego pierwiastka w stopach o najmniejszej ilości węgla i chromu. Stop zawierający od 2,6 do 2,9% wag. C i od 14,0 do 14,7% wag. Cr, pomimo 34-procentowego wzrostu twardości po wprowadzeniu około 3% wag. krzemu, nie wykazuje zwiększenia odporności na zużycie ściernie. Dopiero wprowadzenie 6,6% wag. Si powoduje 10-krotne zwiększenie odporności na zużycie ściernie, do wartości 0,67 g.

Wprowadzenie ok. 3% wag. Si do stopu zawierającego około 3,5% wag. C i około 18% wag. Cr powoduje ponad 5-krotne, a dodatek 6,45% wag. Si 12-krotne zwiększenie odporności na zużycie.

Stop zawierający około 4% wag. C i 20% wag. Cr odznacza się bardzo dobrą odpornością na zużycie ściernie. Dodatek 6,5% wag. Si zwiększa ją jeszcze dwukrotnie.

Pozostałe z badanych stopów charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na zużycie, a dodatek krzemu nie powoduje praktycznie zmian tej właściwości.

Odporność na zużycie ściernie bardzo twardych stopów, zawierających około 60% wag. Cr, jest również bardzo dobra. Jednak ze względu na ich dużą kruchość i liczne mikropęknięcia, wzdłuż których następuje wyłobianie metalu luźnym ścierniwem, jest porównywalna ze stopami zawierającymi o ponad połowę mniej chromu (20–25% wag.).

7.2. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE NAPOIN ZE STOPÓW Fe–C–Cr

Twardość napoin mierzono na trzywarstwowo napawanej powierzchni płyty, którą przeszlifowano i pocięto na 8 próbek o wymiarach 60×50×30 mm do pomiaru odporności na zużycie ściernie.

Wyniki pomiarów twardości, jako średnią z 40 oznaczeń (8 próbek po 5 oznaczeń), zestawiono w tabeli 7.2.

7.2.1. WPŁYW KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE NAPOIN O MAŁEJ ZAWARTOŚCI WĘGLA I CHROMU

Twardość próbek z pierwszej podgrupy, zawierających od 0,5 do 0,9% wag. C, od 7,3 do 10,3% wag. Cr i od 0,7 do 9,3% wag. Si, napawanych na podłoże o temperaturze otoczenia, zwiększyła się od 358 HV 30 (próbka 1N o najmniejszej zawartości krzemu) do 573 HV 30 (próbka 3N zawierająca 3,52% wag. Si), a zatem o 60%, co spowodowane jest wzrostem ilości perlitu i martenzytu w strukturze stopu. Dalsze zwiększanie zawartości krzemu powoduje zmniejszenie twardości maksymalnie o 38%, co jest związane z ferrytyzacją osnowy i wydzielaniem się rozmieszczonej siatkowo eutektyki węglkowej.

Nie obserwuje się istotnego wpływu szybkości stygnięcia na twardość stopów za wyjątkiem próbki o najmniejszej zawartości krzemu. W próbce 1N (zawartość krzemu wynosi 0,67% wag.) wraz ze zwiększaniem temperatury podłoża przy napawaniu, a zatem zmniejszeniem szybkości stygnięcia, następuje 30-procentowe zwiększenie twardości, co jest związane ze wzrostem wielkości igieł martenzytu, zmniejszeniem się ilości austenitu i wzrostem ilości bainitu.

Mikrotwardość obszarów martenzytycznych w próbkach 1N–3N wzrasta z 490 do 740 HV 0,1, a perlitycznych w próbkach 1N–6N z 350 do 620 HV 0,1 wraz ze wzrostem zawartości krzemu w próbkach (tabela 7.4). Mikrotwardość eutektyki węglikowej w próbkach 4N–8N wzrasta z 410 do 900 HV 0,1 ze wzrostem wielkości wydzieleni węglików. Mikrotwardość ferrytu wydzielonego w próbkach o zawartości od 5% wag. Si zwiększa się ze zwiększaniem zawartości krzemu z 345 do 560 HV 0,1 dla największej (8,3% wag.) zawartości tego dodatku. Szczególnie duży, bo prawie 50-procentowy wzrost mikrotwardości ferrytu obserwuje się wraz z pojawieniem się w strukturze wydzieleni krzemku Fe_3Si (próbka 6N).

Tabela 7.4. Mikrotwardość HV 0,1 faz w stopach 1N–8N
Table 7.4. Microhardness HV 0,1 of phases present in the alloys 1N–8N

Stop	Martenzyt	Perlit	Eutektyka	Ferryt
1N	491	350	–	–
2N	705	475	–	–
3N	742	473	–	–
4N	–	442	414	–
5N	–	483	540	345
6N	–	622	668	521
7N	–	–	780	582
8N	–	–	898	562

Odporność na zużycie ścierne badanej grupy stopów jest dostateczna i od 2,5 do 3,5-krotnie większa niż referencyjnych stali St3S i 60. Niezależnie od składu chemicznego odporność ta, określona ubytkiem masy próbki, waha się w granicach od 5,2 do 7,2 g. Najmniejsza jest dla stopu 5N zawierającego 0,78% wag. C, 7,30% wag. Cr i 4,94% wag. Si, w którym nie obserwuje się już wydzieleni austenitu, martenzytu i bainitu. W strukturze natomiast zwiększa się – kosztem perlitu – ilość ferrytu, a ilość eutektyki węglikowej jest jeszcze niewielka.

Nie zaobserwowano również istotnego wpływu szybkości stygnięcia na odporność na zużycie ścierne stopów rozpatrywanej grupy. Jedynie w stopach o największej zawartości krzemu obserwuje się 15% (7,2% wag.) i 20% wzrost odporności na zużycie ścierne próbek stygnących z najmniejszą szybkością, w których, zgodnie z wynikami badań metalograficznych, wydziela się krzemek $(Fe,Cr)_3Si$.

7.2.2. WPŁYW KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIĘ ŚCIERNE NAPOIN O ŚREDNIEJ I DUŻEJ ZAWARTOŚCI WĘGLA I CHROMU

Stopy wysokowęglowe i wysokochromowe drugiej grupy napoin (9N–21N, tabela 4.1 i 7.2) nie wykazują również wyraźnego i jednoznacznego wpływu krzemu na ich właściwości, co wykazano także w rozdziale 7.1. Twardość stopów omawianej grupy wynosi od 620 do 770 HV 30. Najmniejsza twardość stopów tej grupy, określona dla stopu 14N, zawierającego 4,07% wag. C, 27,55% wag. Cr i 4,05% wag. Si, jest większa jedynie o około 10% od największej twardości określonej dla stopu poprzedniej grupy zawierającego 0,74% wag. C, 8,14% wag. Cr i 3,52% wag. Si. Różnica twardości stopów krzepnących z mniejszą szybkością wynosi dla próbek pierwszej podgrupy (próbki 9N–12N) od 4 do 15%, drugiej podgrupy (13N–17N) od 5 do 16% i trzeciej (18N–21N) od 10 do 19%. Największą twardością wśród wolno stygnących próbek napoin charakteryzują się próbki napawane na podłożu o temperaturze 200 °C. Wynosi ona 810 HV 30 (próbka 21N) i 880 HV 30 (próbka 18N o największej zawartości węgla i chromu).

Mikrotwardość węglików pierwotnych (tabela 7.5) zwiększa się wraz ze zwiększającą się ilością krzemu w napoinie jedynie w pierwszej podgrupie stopów – od 1465 HV 0,1 do 1600 HV 0,1. W pozostałych podgrupach pozostaje praktycznie stała i mieści się w granicach: od 1550 HV 0,1 do 1660 HV 0,1 (zmiana o 7%) w drugiej podgrupie i od 1710 HV 0,1 do 1880 HV 0,1 (około 10%) w trzeciej podgrupie o największej zawartości węgla i chromu.

Mikrotwardość mieszaniny węglików eutektycznych i osnowy badanych napoin wykazuje wyraźną, jednoznaczną tendencję wzrostową ze zwiększaniem się ilości krzemu również w pierwszej podgrupie stopów. Wzrasta od wartości 570 HV 0,2 dla stopu z minimalną zawartością krzemu do 920 HV 0,2 (o 60%) dla próbki 11N (zawierającej około 5% wag. Si), po czym zmniejsza się o 8% po wprowadzeniu największej ilości krzemu. Próbka 11N, jak wykazały badania metalograficzne, ma w swej strukturze twarde

Tabela 7.5. Mikrotwardość faz badanych stopów 9N–21N

Table 7.5. Microhardness of phases in the alloys 9N–21N

Stop	Pierwotne węgliki M_7C_3 HV 0,1	Eutektyczne węgliki M_7C_3 + osnowa HV 0,2	Stop	Pierwotne węgliki M_7C_3 HV 0,1	Eutektyczne węgliki M_7C_3 + osnowa HV 0,2
9N	–	568	16N	1658	736
10N	1465	597	17N	1590	662
11N	1584	921	18N	1711	563
12N	1598	847	19N	1851	835
13N	1565	762	20N	1878	770
14N	1551	757	21N	1774	922
15N	1618	758			

wydzielenia węglíkokrzemku $(\text{Fe,Cr})_6\text{CSi}$ (rys. 6.19). Mikrotwardość mieszaniny węglíków eutektycznych i osnowy w drugiej podgrupie stopów zawiera się w granicach od 660 do 760 HV 0,2 i wykazuje tendencję malejącą (o 15%) wraz ze wzrostem zawartości krzemu. W trzeciej podgrupie (stopy 18N–21N) mikrotwardość mieszaniny zwiększa się skokowo z 560 HV 0,2 w stopie o minimalnej zawartości krzemu; do 835 HV 0,2 po wprowadzeniu 5,7% wag. Si, a następnie do 920 HV 0,2 po dodaniu największej ilości (8,30% wag.) tego pierwiastka (o 64%).

Badania odporności na zużycie ściernie napoin wykazały wyraźny wpływ dodatku krzemu w stopach 9N–12N (tabela 7.2). Ze wzrostem zawartości krzemu zwiększa się odporność na zużycie i osiąga najmniejszą wartość (0,48 g) dla próbki 11N, zawierającej około 5% wag. Si (35-krotnie mniejszą niż referencyjnych materiałów St3S i 60). Obserwuje się ponadto pozytywny wpływ mniejszej szybkości stygnięcia na odporność na zużycie. W próbce 11N, w której ze zmniejszającą się szybkością stygnięcia zwiększa się ilość wydzielení węglíkokrzemku $(\text{Fe,Cr})_6\text{CSi}$, odporność ta jest największa dla najmniejszej szybkości stygnięcia i wzrasta, w porównaniu z próbką napawaną w temperaturze otoczenia, o 60 %, osiągając najmniejszy ubytek próbki w próbie badania odporności na zużycie napoin równy 0,30 g.

W pozostałych grupach nie można stwierdzić jednak tak wyraźnego, mającego praktyczne znaczenie, wpływu dodatku krzemu na odporność na zużycie. Zmniejsza się ona jedynie w próbkach, w których w badaniach metalograficznych stwierdzono występowanie grafitu w strukturze (próbki 17N i 20N). Korekta składu materiałów wsadowych (minimalizacja ilości nawęglacza w formie grafitu) powoduje ponowny wzrost odporności na zużycie stopów, co można zaobserwować na przykładzie stopów 20N i 21N (patrz rys. 5.2a, b). Zwiększenie się zużycia stopów ostatniej podgrupy jest także powodowane wzrostem ilości mikropęknięć tworzących się w tych kruchych wysokowęglowych i wysokochromowych napoinach.

7.3. WPŁYW KRZEMU NA TWARDOŚĆ I ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNIE ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr

7.3.1. TWARDOŚĆ ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Pomiary twardości próbek badanych stopów prowadzono na poprzecznym przekroju próbek walcowych oraz na przeszlifowanych powierzchniach próbek prostopadłościennych, przeznaczonych do badania odporności na zużycie ściernie. Na próbkach prostopadłościennych wykonano po 10 pomiarów twardości (dwa razy po pięć na każdej powierzchni), a wartości średnie zestawiono w tabeli 7.2.

Twardość stopów zawierających najmniejszą ilość krzemu zwiększa się ze zwiększaniem się w nich ilości węgla i chromu, co zaobserwowano również w przypadku badanych dotychczas stopów, i zmienia się z 455 HV 30 (próbka 11O) do 730 HV 30 (próbka 51O), przy czym największy, ponad 30-procentowy wzrost obserwuje się po zmianie zawartości węgla z 2,25 do 3,0% wag. i chromu z 20 do 25% wag.

Wprowadzenie do badanych stopów 2% wag. Si powoduje zmniejszenie ich twardości od 7 do 32%, spowodowane najprawdopodobniej procesami rozpadu austenitu i perlityzacją osnowy. Dalsze zwiększanie ilości krzemu do 4% wag. powoduje zwiększanie, od 1,5 do 20%, twardości próbek w porównaniu z próbkami zawierającymi 2% wag. Si, przy czym im więcej badany stop zawiera węgla i chromu, tym wzrost ten jest większy.

Wprowadzenie od 6 do 7% wag. Si sprzyja zwiększeniu twardości i w próbkach zawierających do 3,0% wag. C i 25% wag. Cr. Twardość tych stopów systematycznie wzrasta ze zwiększaniem się zawartości dodatku stopowego. Wyjątek stanowią tu: stop 16O, w którym zaobserwowano wydzielenia grafitu oraz grupa stopów o największej zawartości węgla i chromu, gdzie nie obserwuje się wpływu krzemu, a zmniejszenie twardości (do 20%) jest związane z wahaniami ilości węgla i chromu w stopie.

Zwiększanie się twardości próbek jest wynikiem umocnienia przez krzem ferrytycznej osnowy oraz tworzenia większej ilości węglików typu M_7C_3 wskutek zmniejszania się rozpuszczalności węgla i chromu w osnowie.

Mikrotwardość składników struktury, określona dla wydzielen pierwotnych węglików typu M_7C_3 oraz osnowy (tabela 7.6), wskazuje na efektywne oddziaływanie krzemu w stopach Fe–C–Cr.

Mikrotwardość pierwotnych węglików typu M_7C_3 w wolniej stygnących próbkach średnicy 30 mm wynosi w stopach o najmniejszej zawartości węgla i chromu od 1250 do 1270 HV 0,05 i zwiększa się do 1390 HV 0,05 dla stopu tej grupy o największej zawartości krzemu (11,49% wag.). W grupie stopów zawierających około 1,75% wag. C i 15% wag. Cr twardość węglików pierwotnych wynosi od 1250 HV 0,025 do 1300 HV 0,05 i nie zależy w jednoznaczny sposób od zawartości krzemu w stopie. Węgliki pierwotne w trzeciej grupie stopów obserwuje się dopiero w strukturze stopu zawierającego 2,27% wag. C, 20,13% wag. Cr i 3,85% wag. Si, a ich mikrotwardość wynosi 1250 HV 0,05. Ze wzrostem zawartości krzemu w stopie twardość węglików zwiększa się o 22% (dla 6,28% wag. Si) i ostatecznie o dalsze 4% przy maksymalnej zawartości tego dodatku.

W grupie stopów o największej zawartości węgla i chromu mikrotwardość pierwotnych węglików zwiększa się o 6,5% po wprowadzeniu około 2% wag. Si, po tym ulega wahanom tylko o maksymalnie 3% i ostatecznie, przy największej zawartości krzemu (stop 56O) powraca do twardości mierzonej w stopach o minimalnej zawartości krzemu (1445 HV 0,1). W ostatnim z badanych stopów w strukturze występują ponadto wydzielenia węglikokrzemku, zidentyfikowanego jako faza typu M_7X_3 , którego mikrotwardość wynosi 1105 HV 0,1.

Zwiększenie szybkości stygnięcia (próbki średnicy 15 mm) nie sprzyja krystalizacji pierwotnego węglika typu M_7C_3 . Twardość pierwszych jego wydzielen, o wielkości umożliwiającej pomiar mikrotwardości, w próbce 34O, zawierającej 2,13% wag. C, 19,65% wag. Cr i 6,28% wag. Si, wynosi 1370 HV 0,05 i zwiększa się nieznacznie wraz

Tabela 7.6. Mikrotwardość HV 0,1 faz występujących w stopach 110–56O
 Table 7.6. Microhardness HV 0,1 of phases present in the alloys 110–56O

Stop	Próbka Ø30 mm		Próbka Ø15mm	
	węglik pierwotne typu M_7C_3	osnowa	węglik pierwotne typu M_7C_3	osnowa
110	–	434	–	378
120	–	382	–	420
130	1248 ¹⁾	599	–	586
140	1247 ¹⁾	564	–	639
150	1272 ¹⁾	583	–	606
160	1389 ¹⁾	617	–	686
210	–	452	–	353
220	–	380	–	445
230	–	351	–	519
240	1253 ¹⁾	461	–	559
250	1300 ¹⁾	482	–	567
260	1255 ²⁾	613	–	634
310	–	382	–	431
320	–	394	–	468
330	1248 ¹⁾ *	471	–	503
340	1526	517	1369 ²⁾	545
350	1564	569	1436	603
360	1592	598	1526	625
410	1424	442	1235 ²⁾	550
420	1405	472	1520 ²⁾	511
430	1521	491	1466	504
440	1518	547	1445	568
450	1567	542	1465	612
460	1628	628	1489	645
510	1481	453	1535	544
520	1587	336	1520	465
530	1526	460	1481	571
540	1587	563	1556	594
550	1549	661	1601	680
560	1445	574	1517	604

¹⁾ HV 0,025; ²⁾ HV 0,05; * bardzo małe wydzielenia

ze zwiększaniem się ilości krzemu w stopie o 5%, a następnie o 6% w przypadku próbki o największej zawartości tego dodatku.

W szybko krzepnących stopach o największej zawartości węgla i chromu mikrotwardość węglików pierwotnych nie podlega wpływowi dodatku krzemu i ulega zmianom, zmniejszając się o 3,5% lub zwiększając o 4%. Podobnie jak w grupie wolno stygnących stopów (próbki średnicy 30 mm), w stopie o największej zawartości węgla, chromu i krzemu (stop 56O) obserwuje się w strukturze wydzielenia perytektycznie krystalizującego węglikokrzemku typu M_7X_3 , którego mikrotwardość wynosi 1030 HV 0,1.

Mikrotwardość osnowy w próbkach wolniej stygnących (średnica 30 mm) po wprowadzeniu ok. 2% wag. Si ulega zmniejszeniu o maksymalnie 25% w przypadku stopu zawierającego największą ilość węgla i chromu lub o około 15% w przypadku pierwszych dwóch grup stopów. W pozostałych stopach nie ulega praktycznie zmianom (maksymalnie 5%).

Dalsze zwiększanie zawartości krzemu powoduje wzrost twardości osnowy. W stopach zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu twardość zwiększa się po wprowadzeniu około 4% wag. Si o 48% w porównaniu ze stopem zawierającym około 2% wag. Si (382 HV 0,1). Osnowa osiąga twardość 620 HV 0,1 po zwiększeniu ilości krzemu do maksymalnej zawartości (11,49% wag.).

W drugiej grupie stopów obserwuje się podobną zmianę mikrotwardości osnowy. Zmiana twardości nie jest jednak tak gwałtowna do zawartości około 7,6% wag. Si (wzrost 27%). Przy maksymalnej zawartości krzemu obserwuje się dalszy wzrost twardości o 27% do wartości 610 HV 0,1.

W stopach zawierających około 2,25 i 3% wag. C oraz 20 i 25% wag. Cr – trzecia i czwarta grupa stopów – obserwuje się równomierny wzrost mikrotwardości osnowy wraz ze zwiększaniem zawartości krzemu, od wartości 380 HV 0,1 do 600 HV 0,1 – w grupie trzeciej i z 440 HV 0,1 do 630 HV 0,1 – w czwartej grupie stopów.

Mikrotwardość osnowy ostatniej grupy stopów, po opisanym wcześniej 26-procentowym zmniejszeniu w związku z wprowadzeniem 2% wag. Si, zwiększa się skokowo o 37% (przy zawartości 3,5% wag. Si) i rośnie systematycznie do wartości 660 HV 0,1 w przypadku stopu zawierającego ok. 8,5% wag. Si. Wprowadzenie 10,5% wag. Si do stopu prowadzi w stopie, w którym wydzieliła się dodatkowa faza węglikowokrzemkowa typu M_7X_3 , do zmniejszenia mikrotwardości osnowy do wartości 570 HV 0,1.

Mikrotwardość osnowy stopów stygnących z większą szybkością (próbki średnicy 15 mm) zwiększa się systematycznie wraz ze zwiększaniem zawartości krzemu w stopach zawierających do 2,25% wag. C i 20% wag. Cr (pierwsze trzy grupy badanych stopów). Wzrost ten w grupie stopów o najmniejszej zawartości węgla i krzemu, początkowo niewielki – około 10-procentowy (po wprowadzeniu około 2% wag. Si) – ulega skokowej zmianie o ok. 40% po wprowadzeniu 4% wag. Si do wartości 590 HV 0,1. Dalsze zwiększanie dodatku krzemu prowadzi – przy maksymalnej zawartości tego dodatku – do osiągnięcia mikrotwardości osnowy równej 690 HV 0,1.

W drugiej grupie stopów, zawierających około 1,75% wag. C i 15% wag. Cr, zwiększenie mikrotwardości osnowy następuje wraz ze zwiększaniem ilości krzemu w stopie

i jest ono łagodniejsze. Początkowa mikrotwardość osnowy, równa 350 HV 0,1, określana dla stopu o najmniejszej zawartości krzemu, zwiększa się o 26% po wprowadzeniu około 2% wag. Si i rośnie systematycznie o maksymalnie 15% do wartości 630 HV 0,1 określonej dla stopu zawierającego największą ilość krzemu (8,4 %wag.).

Wprowadzenie krzemu do stopu zawierającego ok. 2,25% wag. C i 20% wag. Cr powoduje równomierny (około 10%) systematyczny wzrost twardości osnowy z 430 do 625 HV 0,1.

Podobnie jak w przypadku niektórych wolniej stygnących stopów, mikrotwardość osnowy stopów zawierających największą ilość węgla i chromu początkowo ulega zmniejszeniu o 15% (po wprowadzeniu 2% wag. Si), po czym wzrasta o 23% i rośnie systematycznie (o maksymalnie 15%) do wartości 680 HV 0,1 dla próbki zawierającej 8,4% wag. Si. Dalsze zwiększanie zawartości krzemu (do 10,5% wag.) powoduje, podobnie jak w przypadku wolniej stygnących stopów, zmniejszenie mikrotwardości osnowy o około 12%. W próbce tej również, poza węglnikami pierwotnymi i eutektycznymi, w osnowie stopu obserwuje się obecność fazy węglikowokrzemkowej typu M_7X_3 .

7.3.2. ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE ŚCIERNE ODLEWANYCH STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Odporność na zużycie ściernie odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si określano na zmodernizowanym urządzeniu Haworth ZIS-116 [21, 43] zgodnie z opisaną w rozdziale 5.3 metodą i podanymi parametrami, a wyniki badań zestawiono w tabeli 7.2.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 7.2, odporność na zużycie stopów o najmniejszej zawartości węgla i chromu jest niewielka (równa odporności na zużycie referencyjnych materiałów St3S i 60). Wraz ze wzrostem zawartości węgla i chromu w stopie odporność na zużycie zwiększa się, osiągając, w przypadku próbki o największej zawartości węgla i chromu, odporność porównywalną z najlepszymi badanymi dotychczas próbkami laboratoryjnymi i napoinami.

Wprowadzenie do badanych stopów około 2% wag. Si, a w niektórych przypadkach 4% wag. Si, powoduje pogorszenie odporności na zużycie ściernie luźnym ścierniwem. W pierwszej grupie stopów, po wprowadzeniu około 2% wag. Si, ubytek próbki – a tym samym zmniejszenie odporności na zużycie – wzrasta o 23%, po czym od zawartości 4% wag. Si ubytek ten systematycznie maleje, najpierw 10-krotnie, a następnie 18-krotnie, aż do wartości 1,22 g przy zawartości 9,42% wag. Si. Dalsze zwiększanie ilości krzemu do ok. 11,5% wag. powoduje około 12-procentowe zmniejszenie odporności na zużycie, co jest spowodowane pojawieniem się w mikrostrukturze próbki wydzielen grafitu pierwotnego. Obserwuje się zatem w rozpatrywanej grupie stopów podobieństwo przebiegu zmian twardości i odporności na zużycie.

Odporność na zużycie ściernie stopów zawierających około 1,75% wag. C i 15% wag. Cr jest około 3-krotnie większa niż materiałów referencyjnych i maleje o 35% po wprowadzeniu do 3,8% wag. Si. Dalsze zwiększanie zawartości krzemu powoduje systema-

tyczne zwiększanie odporności na zużycie ściernie i przy zawartości 8,4% wag. Si ubytek wagi próbki wynosi 1,09 g (około 6-krotnie mniej niż próbki bez krzemu).

W stopach zawierających około 2,25% wag. C i 20% wag. Cr przebieg odporności na zużycie jest podobny do rozpatrywanych poprzednio grup stopów. Początkowo następuje skokowe zmniejszenie tej odporności (około 3,5-krotne), po czym, przy zawartości od 7,63% wag. Si, odporność na zużycie zwiększa się do poziomu stwierdzonego dla grupy najlepszych stopów Fe–C–Cr–Si.

Przebieg zmian odporności na zużycie ściernie stopów czwartej grupy jest również podobny do poprzednich. Po skokowym pogorszeniu się odporności, ze wzrostem zawartości krzemu (wprowadzenie ok. 2% wag. Si), następuje systematyczne jej zwiększanie, a bardzo dobrą odpornością na zużycie odznaczają się stopy zawierające od 7,8% wag. Si. Również w tym przypadku przebieg zmian twardości jest podobny do przebiegu zmian zużycia.

Odporność na zużycie stopów z ostatniej grupy jest również duża. Wprowadzenie krzemu powoduje jej zmniejszanie, co łączy się ze zmianami struktury, wzrastającą ilością pęknięć, a także z wydzielaniem się grafitu w próbce o największej zawartości krzemu.

8. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA ODPORNOŚĆ NA UTLENIANIE ODLEWNICZYCH STOPÓW Fe–C–Cr

Do stopów żelaza z węglem, przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach oraz w środowisku utleniającym, wprowadza się chrom, krzem albo aluminium. Sprzyjają one tworzeniu ochronnych powłok tlenków, charakteryzujących się szczególnie małą ilością defektów, w wyniku czego procesy dyfuzyjne zachodzą bardzo wolno, a rezultatem jest bardzo wolny wzrost grubości warstwy tlenków.

Za optymalną przyjmuje się ilość chromu zawartą w granicach od 15 do 30% wag. Na powierzchni wyrobu tworzy się wówczas złożony tlenek $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, w wyniku tego prędkość utleniania osiąga minimalną wartość [31, 94, 130]. Zastosowanie tego typu stopów jest ograniczone do temperatury 1050 °C, powyżej której następuje sublimacja warstwy w wyniku tworzenia się tlenku CrO_3 . Z tego względu, w celu osiągnięcia wystarczającej żaroodporności stopu powyżej 600 °C, konieczne jest ograniczenie zawartości chromu.

Przy zawartości 2–3% wag. krzemu i w niezbyt wysokiej temperaturze powstaje warstwa Fe_2SiO_4 lub SiO_2 , gwarantująca bardzo dobrą ochronę przed utlenianiem [94]. Jednak zastosowanie stopów zawierających krzem jest również ograniczone do temperatury poniżej 1150 °C, a to z powodu powstawania w temperaturze 1170 °C niskotopliwej eutektyki $\text{FeO–Fe}_2\text{SiO}_4$. Tlenkowe warstwy na bazie SiO_2 są natomiast stabilne do maksymalnie 1700 °C. Podczas utleniania stopów Fe–Cr–Si tworzy się pod warstwą tlenku Cr_2O_3 błonka tlenku SiO_2 , w wyniku tego szybkość utleniania ulega znacznemu zmniejszeniu [31, 94].

O odporności na utlenianie decydują wszystkie składniki strukturalne stopu, przy czym szczególną rolę przypisuje się osnowie stopu [31, 94, 129, 158]. Krzemki, którym w ostatnich latach poświęca się wiele uwagi (ich obecność w badanych stopach stwierdzono w badaniach metalograficznych – patrz rozdział 6), zaliczane do grupy faz międzymetalicznych, charakteryzują się dużą twardością (co potwierdzono również w rozdziale 7) i odpornością na korozję oraz utlenianie [79, 140, 142, 151]. Kowalencyjna część wiązania krzemków wpływa skutecznie na dużą wytrzymałość tych związków, a częściowa metaliczna charakterystyka wiązania gwarantuje ich dobrą przewodność cieplną, która decyduje o odporności krzemków na zmęczenie cieplne powodowane zmianami temperatury.

8.1. OKREŚLANIE ODPORNOŚCI NA UTLENIANIE NIECIĄGLĄ METODĄ GRAWIMETRYCZNA

Określanie odporności na utlenianie nieciągłą metodą grawimetryczną prowadzono w stałej temperaturze równej 800 i 1000 °C w silitowym piecu komorowym. Określano zmianę masy próbki z dokładnością 0,0001 g [46, 54, 56] i odnoszono ją do powierzchni wynoszącej od 2 do 3 cm².

Badano materiał pobrany z prostopadłościennych próbek wykonanych metodą odlewania, po uprzednim pomiarze twardości próbek i określeniu ich odporności na zużycie. Próbki szlifowano na papierach SiC do ziarnistości 1200 (średnica ziarna nasypu SiC < 20 μm). Określano ubytek masy próbek po 5, 10 i 15 godzinach wygrzewania, po czym zmianę masy próbek – zgodnie z zaleceniami literaturowymi – odnoszono do rzeczywistej powierzchni, otrzymując miarę odporności na utlenianie.

Stwierdzono, że zmiana masy próbek wygrzewanych w temperaturze 800 °C przez 5 godzin waha się od wartości ujemnych (ubytek masy próbki) do 1,3 mg/cm² (wzrost masy próbki) w przypadku próbki 310 z minimalną zawartością krzemu – tabela 4.1. Po 15 godzinach utleniania w temperaturze 800 °C przyrost masy próbek wyniósł od 0,4 do 1,9 mg/cm², przy czym jednoznaczna interpretacja uzyskanych wyników badań nastęrczała wiele trudności. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości krzemu w stopie odporność na utlenianie wzrastała w każdej z badanych grup stopów odlewanych, a przy maksymalnej zawartości w nich krzemu odporność ta malała w porównaniu ze stopami zawierającymi mniejszą ilość tego pierwiastka.

Badania wpływu krzemu na odporność na utlenianie próbek w temperaturze 1000 °C i w czasie 5 oraz 15 godzin wykazały, że wprowadzenie około 2% wag. krzemu powoduje szybkie zwiększenie odporności na utlenianie badanych stopów. Po 5 godzinach utleniania tworzy się na powierzchni badanych próbek, zawierających powyżej 2% wag. Si, od 3 do 3,2 mg/cm² tlenków, jednak jednoznaczna interpretacja uzyskanych wyników była utrudniona, chociażby ze względu na oddzielanie się podczas chłodzenia części utlenionej warstwy wskutek naprężeń termicznych.

Badania prowadzone w czasie 15 godzin potwierdziły korzystny wpływ dodatku krzemu i chromu na odporność próbek na utlenianie. Stwierdzono, że niezależnie od zawartości chromu, po wprowadzeniu około 4% wag. Si, odporność na utlenianie badanych stopów osiąga swoje maksimum, również stopów zawierających około 10% wag. Cr, i nie ulega praktycznie zmianom wraz ze wzrostem ilości tego dodatku stopowego.

8.2. OKREŚLANIE ODPORNOŚCI NA UTLENIANIE CIĄGLĄ METODĄ GRAWIMETRYCZNA

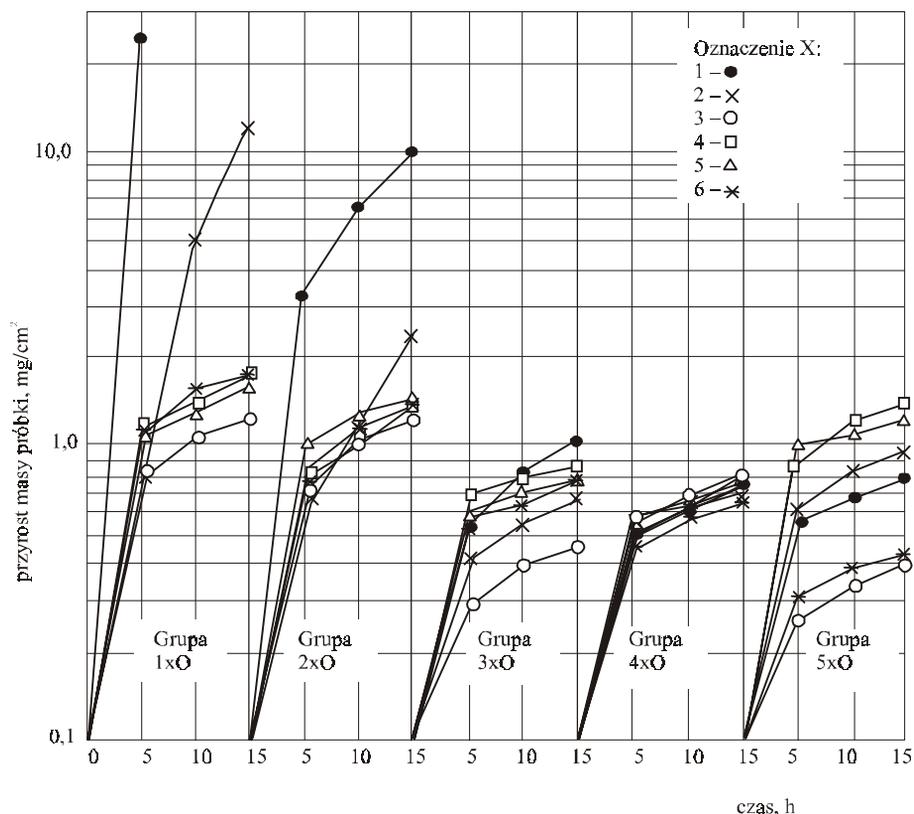
Badanie odporności na utlenianie ciągłą metodą grawimetryczną wykonano z zastosowaniem wagi termograwimetrycznej firmy Netzsch [46, 54, 56]. Do badań użyto wy-

konanych w procesie odlewniczym próbek średnicy 15 mm, wycinając z nich krążki grubości 3 mm i szlifowano wszystkie powierzchnie na papierach ściernych o ziarnistości do 1200, po czym ważono je z dokładnością 0,0001 g i określano ich powierzchnię.

Na podstawie wyników badań nieciągłą metodą grawimetryczną ustalono temperaturę badania równą 1000 °C, ponieważ w temperaturze 800 °C zmiany masy próbki są niewielkie. Dlatego należało wydłużyć czas, a tym samym i zwiększyć koszt oznaczenia gwarantującego uzyskanie wyników badań możliwych do jednoznacznej interpretacji.

Wszystkie próbki utleniano 15 godzin, a wybrane, odznaczające się największą odpornością na utlenianie, również w czasie do 100 godzin.

Wyniki badań stopów Fe–C–Cr–Si ciągłą metodą grawimetryczną zestawiono na rysunku 8.1. Jak wynika z danych na rysunku 8.1, ze zwiększaniem zawartości C i Cr w stopie zwiększa się odporność badanych próbek na utlenianie. Największy wpływ krzemu obserwuje się w stopach zawierających do 2,25% wag. C i 20% wag. Cr, a we wszystkich badanych podgrupach odlewniczych stopów największą odpornością na utlenia-



Rys. 8.1. Wpływ krzemu na odporność na utlenianie stopów Fe–Cr–C określony ciągłą metodą termograwimetryczną (temperatura 1000 °C, czas 15 h)

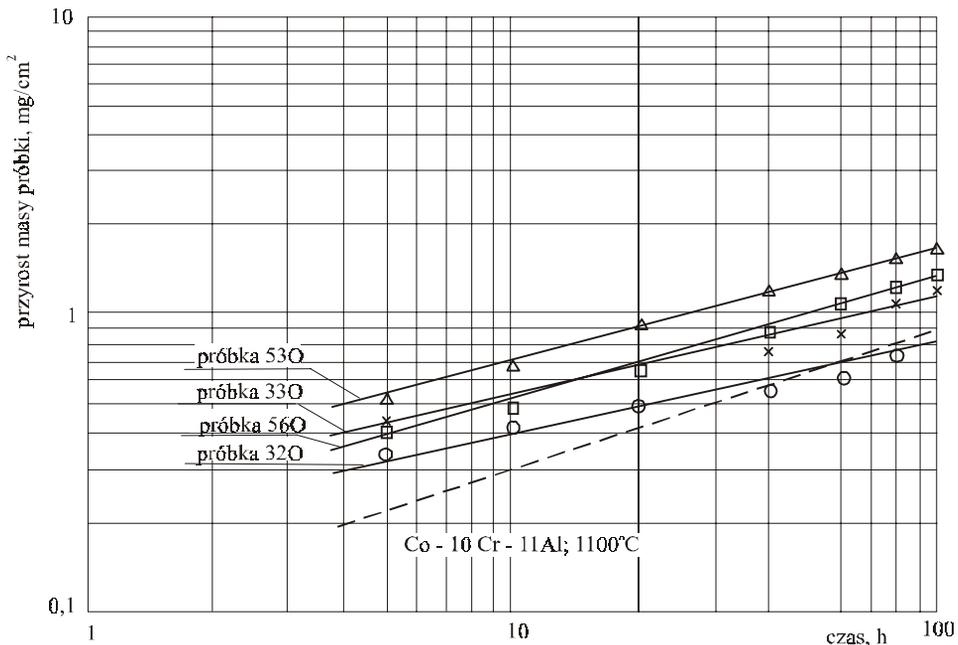
Fig. 8.1. Influence of silicon on oxidation resistance of the Fe–Cr–C alloys; temperature 1000°C, 15 h

nie odznaczają się stopy zawierające około 4% wag. Si. Potwierdza to wyniki wstępnej oceny odporności na utlenianie prowadzonej nieciągłą metodą grawimetryczną.

Podobne zjawisko zaobserwowano podczas badań stopów na bazie niklu (Ni–17Cr–5Al–0,7Y), z dodatkami od 0,5 do 7,5% wag. Si [130]. Stwierdzono, że krzem oddziałuje najkorzystniej na odporność na utlenianie wówczas, gdy jest w pełni rozpuszczony w osnowie i nie tworzy dodatkowych faz krzemkowych, co przeczy stwierdzeniom innych autorów [79, 140, 142].

Badania stopu zawierającego największe ilości węgla, chromu i krzemu (stop 56O), w którego strukturze stwierdzono obecność węglíkokrzemku typu M_7X_3 , wykazały jego wysoką, porównywalną ze stopem tej grupy zawierającym około 4% wag. Si, odporność na utlenianie (rys. 8.1). Zwiększające się w niewielkim stopniu przyrosty masy próbek zawierających około 4% wag. C i 30% wag. Cr wraz ze wzrostem zawartości Si, świadczące o zmniejszającej się odporności na utlenianie, są związane z tworzeniem się w tych wysokostopowych materiałach siatki mikropełnięć, a stąd z trudnościami w oszacowaniu rzeczywistej powierzchni poddawanej utlenianiu, do której należałoby odnieść zmiany masy próbek.

Próbki odznaczające się największą odpornością na utlenianie poddano dalszym badaniom w czasie do 100 godzin. Wyniki tych badań zamieszczono na rysunku 8.2. Szyb-

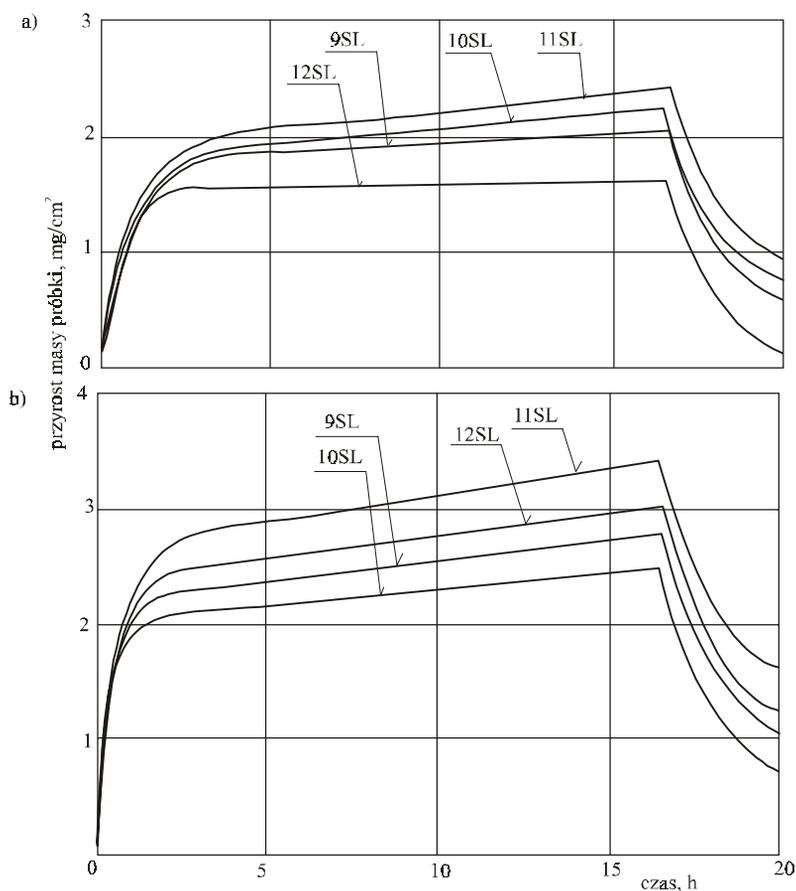


Rys. 8.2. Odporność na utlenianie wybranych próbek stopów Fe–C–Cr–Si (temperatura 1000 °C, czas 100 h)

Fig. 8.2. Oxidation resistance of selected samples of the Fe–C–Cr–Si alloys; (temperature 1000 °C, 100 h)

kość utleniania próbek jest porównywalna z wysokoodpornym na utlenianie stopem na bazie kobaltu (Co–10Cr–11Al) [159].

Stopy zawierające największą ilość chromu, krzemu i węgla (9SL–12SL, tabela 4.1) wykazują po czasie badania 15 godzin w temperaturze 1100 °C przyrost masy próbki od 0,7 do 1,6 mg/cm² [52], a w temperaturze 800 °C od 0,14 do 0,90 mg/cm² (rys. 8.3a,b). W obu temperaturach najmniejszą odporność na utlenianie wykazuje próbka zawierająca najmniejszą, w swojej grupie, ilość krzemu [46, 52, 54]. Odporność na utlenianie próbek 9SL i 12SL, określona po czasie 75 godzin w temperaturze 1000 °C, wynosi odpowiednio 4,4 i 4,1 mg/cm². Z tego wynika, mimo iż w próbce 12SL jest około 10% mniej chromu niż w próbce 9SL, odporność na utlenianie jest praktycznie taka sama, przy równej także zawartości w nich krzemu.



Rys. 8.3. Przebieg utleniania próbek 9SL–12SL stopów Fe–C–Cr–Si; temperatura 800 °C (a); temperatura 1100 °C (b)

Fig. 8.3. Oxidation course of the samples 9SL–12SL of the Fe–C–Cr–Si alloys; temperature 800°C (a) and 1100°C (b)

8.3. BADANIA UTLENIONYCH PRÓBEK STOPÓW Fe–C–Cr–Si

8.3.1. BADANIA RENTGENOWSKIE PRÓBEK UTLENIONYCH

W celu identyfikacji powstałych na powierzchni próbek warstw tlenkowych wykonano badania rentgenowskie, stosując procedurę i parametry opisane w rozdziale 5.3 [46, 54]. Badaniom poddano próbki, których odporność na utlenianie oznaczono ciąglą metodą termogravimetryczną przez 15 lub 100 godzin w temperaturze 1000 °C.

Na podstawie wyników badań, gdzie do analizy korzystano z danych zawartych w kartach ASTM, stwierdzono, że na otrzymanych wykresach występują nie tylko refleksy związane z występowaniem tlenków typu M_2O_3 lub M_3O_4 , lecz również efekty pochodzące od składników struktury badanych stopów, tj. ferrytu, węglików typu M_7C_3 i M_3C lub węglikokrzemków. Oznacza to, że utworzona warstwa tlenków jest albo bardzo cienka, albo że w warstwie tlenków znajdują się nie do końca utlenione fragmenty próbki oddzielone od podłoża.

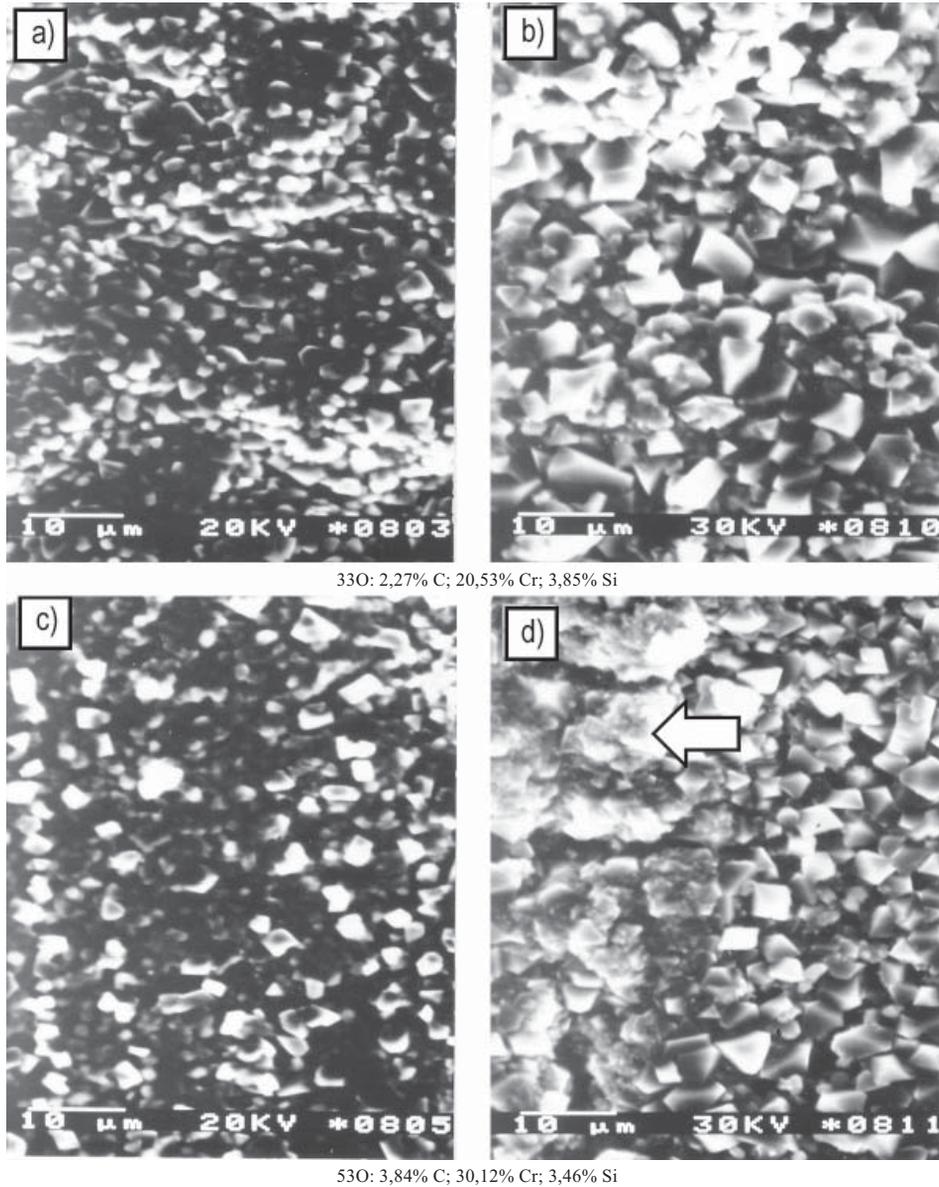
8.3.2. BADANIA WARSTW UTLENIONYCH MIKROSKOPEM SKANINGOWYM

W celu pełniejszej identyfikacji warstw utlenionych wykonano badania za pomocą mikroskopu skaningowego [46]. Powierzchnie próbek 33O i 53O, przetrzymywanych w temperaturze 1000 °C przez 15 lub 100 godzin, pokazano na rysunku 8.4.

Utleniona warstwa utlenianych przez 15 godzin próbek składa się z drobnych, równomiernie rozmieszczonych, odznaczających się charakterystycznym kanciastym kształtem, tlenków chromu [130]. Miejscami występują „gąbczaste” tlenki żelaza (rys. 8.4d).

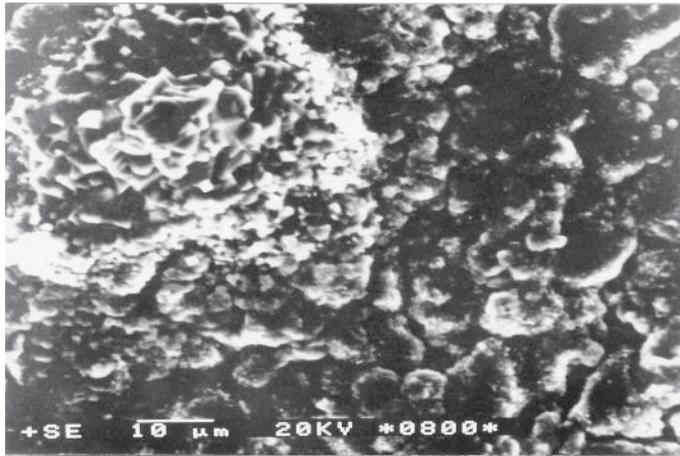
Dłuższy czas oddziaływania wysokiej temperatury powoduje zwiększenie grubości warstwy tlenków i wielkości wydzielen (rys.8.4b, d). Widoczne na powierzchni próbek obszary „gąbczastych” tlenków (rys.8.4d) nie stanowią przeszkody dla cząstek tlenu, a zatem proces utleniania powinien w tych obszarach zachodzić stosunkowo szybko. Przeczą temu jednak badania odporności na utlenianie wykonane metodą termogravimetryczną, gdyż próbki pokazane na rys. 8.4 odznaczają się największą odpornością na utlenianie spośród grupy badanych materiałów.

Na rysunku 8.5 pokazano widok powierzchni próbki 12O, zawierającej 0,94% wag. C, 9,73% wag. Cr i 2,81% wag. Si, utlenianej przez 15 godzin w temperaturze 1000 °C. Jest to przykład nierównomiernego wzrostu warstwy tlenków w różnych obszarach próbki, obserwowanego w stopach zawierających zbyt małą ilość chromu i krzemu. W obszarze występowania eutektyki węglikowej widać mieszaninę charakterystycznych tlenków chromu i „gąbczastych” tlenków żelaza, na pozostałym obszarze tylko tlenków żelaza.



Rys. 8.4. Widok powierzchni próbek 33O (a,b) i 53O (c,d) utlenionych w temperaturze 1000 °C i czasie 15 h (a,c) oraz 100 h (b,d)

Fig. 8.4. View of oxidised surfaces of the samples 33O (a,b) and 53O (c,d); temperature 1000 °C, 15 h (a,c) and 100 h (b,d)



12O: 0,94% C; 9,73% Cr; 2,81% Si

Rys. 8.5. Widok powierzchni próbki 12O utlenianej przez 15 h w temperaturze 1000 °C

Fig. 8.5. View of oxidised surface of the sample 12O; temperature 1000 °C, 15 h

8.3.3. BADANIA METALOGRAFICZNE UTLENIONYCH PRÓBEK

Badania metalograficzne utlenionych warstw prowadzono na próbkach zainkludowanych w materiale odznaczającym się brakiem reakcji z powłoką utlenioną oraz minimalnym skurczem, nie powodującym oderwania warstwy od powierzchni utlenionej. Parametry preparatyki i metody trawienia przedstawiono w rozdziale 5.3.

Na rysunku 8.6 zilustrowano wpływ węgla i chromu na proces utleniania próbek zawierających od 2,2 do 2,8% wag. Si. Warstwa utleniona na próbce zawierającej najmniejszą ilość węgla i chromu narasta bardzo szybko, a procesy utleniania powodują silne, narastające w głąb materiału, wżerowe niszczenie materiału. Utworzona powłoka jest popękana i nie jest połączona z podłożem (rys. 8.6a).

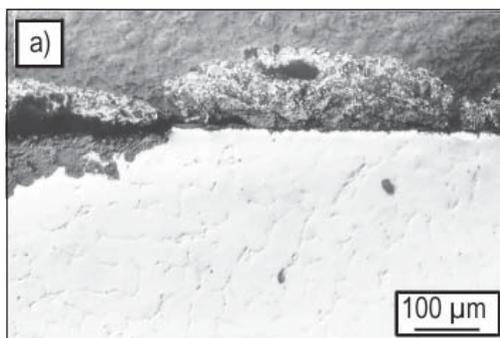
W próbce zawierającej około 1,75% wag. C i 15% wag. Cr obserwuje się obszary, w których, jak poprzednio, zachodzi szybkie, sięgające głęboko w materiał próbki, wżerowe utlenianie materiału oraz obszary, gdzie zachodzi równomierny, powierzchniowy proces utleniania (rys. 8.6b). Zwiększenie zawartości chromu, przy praktycznie stałej zawartości węgla, gwarantuje, że po procesie utleniania przez 15 godzin w temperaturze 1000 °C na powierzchni materiałów tworzy się równomierna, cienka, szczelna, bez pęknięć, powłoka (rys. 8.6c). Można również zaobserwować, że utlenia się warstwa odwęglona, a w strukturze stopu widać drobne wydzielenia węglików typu M_7C_3 .

Podobnie wpływa na proces utleniania zwiększająca się ilość krzemu w stopie, co pokazano przykładowo na rysunku 8.7.

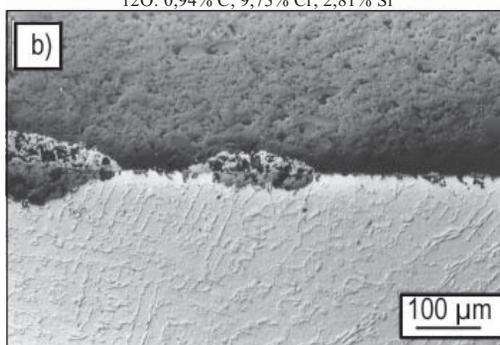
Stop zawierający minimalną ilość krzemu ulega szybkiemu utlenianiu, z narastającym w głąb materiału produktem utleniania o charakterze wżerowym, przy czym obser-

wuje się również obszary, w których procesy utleniania zachodzą powoli i równomiernie (rys. 8.7a).

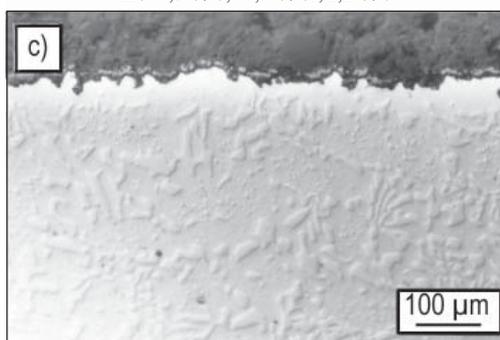
Wprowadzenie już około 4% wag. Si zapewnia równomierne i powolne (niewielka grubość warstwy) powierzchniowe utlenianie próbki, przy czym obserwuje się przypowierzchniową, odwęgloną i podlegającą procesowi utleniania warstwę (rys. 8.7b).



12O: 0,94% C; 9,73% Cr; 2,81% Si



22O: 1,74% C; 15,51% Cr; 2,21% Si

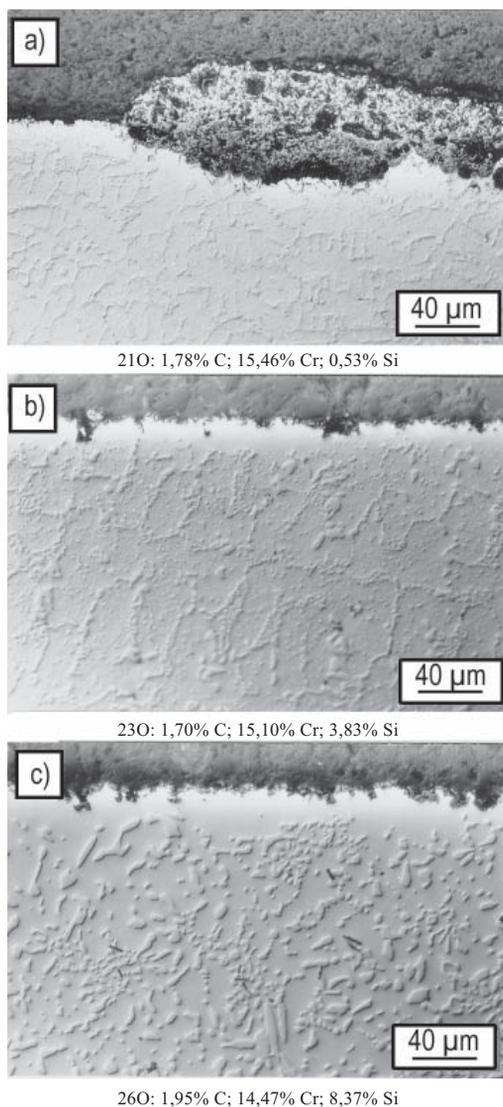


32O: 2,20% C; 19,84% Cr; 2,32% Si

Rys. 8.6. Widok warstwy utlenionej próbek 12O (a), 22O (b) i 32O (c) utlenianych przez 15 h w temperaturze 1000 °C. Pow. 200× (a,b) i 1000× (c)

Fig. 8.6. View of oxidised layer of the samples 12O (a), 22O (b) and 32O (c), temperature 1000 °C, 15 h (200× (a,b) and 1000× (c))

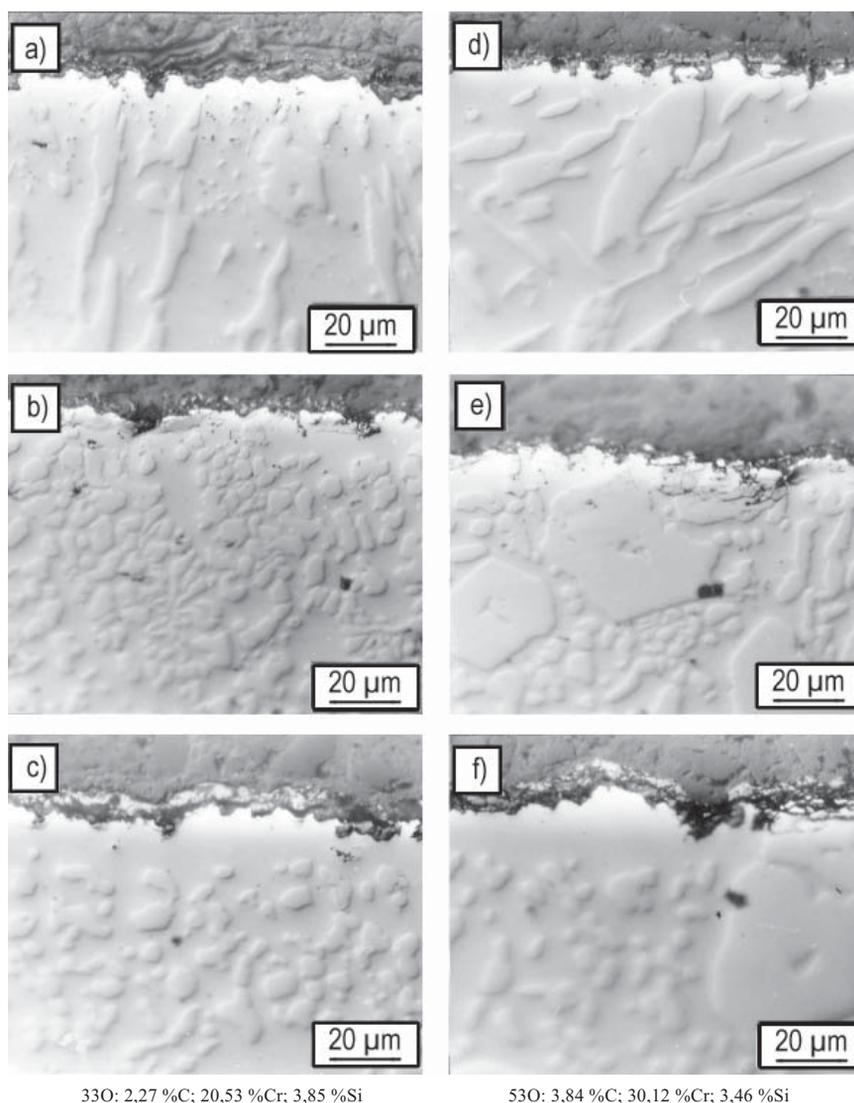
Przy zawartości ponad 8% wag. Si, podobnie jak w próbce zawierającej tylko około 2% wag. Si, lecz około 20% wag. Cr i 2,25% wag. C (rys. 8.6c) obserwuje się proces równomiernego utleniania, a warstwa tlenków jest cienka (rys. 8.7b,c). Również w tym przypadku powierzchniowa warstwa próbki jest odwęglona, a powłoka tlenków cienka i szczelnie przylegająca do podłoża.



Rys. 8.7. Wpływ dodatku krzemu na proces utleniania próbek 21O (a), 23O (b) i 26O (c); temperatura 1000 °C, czas 15 h. Pow. 200× (a) i 500× (b,c)

Fig. 8.7. Influence of silicon addition on oxidation process of the samples 21O (a), 23O (b) and 26O (c); temperature 1000 °C, 15 h (200× (a) and 500× (b,c))

Wpływ czasu przetrzymywania próbek w temperaturze 1000 °C na procesy utleniania pokazano na przykładzie stopów 33O i 53O, zawierających odpowiednio 2,27% wag. C, 20,53% wag. Cr i 3,85% wag. Si oraz 3,84% wag. C, 30,12% wag. Cr i 3,46% wag. Si (rys. 8.8). Jak to wynika z rysunku, zachodzi w tym przypadku korzystny proces utle-



Rys. 8.8. Widok utlenionej w temperaturze 1000 °C warstwy stopów 33O: 5 h (a); 15 h (b); 100 h (c) i 53O: 5 h (d); 15 h (e); 100 h (f). Pow. 1000×

Fig. 8.8. View of oxidised layer of the samples 33O: 5 h (a); 15 h (b); 100 h (c) and 53O: 5 h (d); 15 h (e); 100 h (f); temperature 1000 °C (1000×)

niania powierzchniowego. Utworzona w czasie do 15 godzin na powierzchni próbki warstwa tlenków nie jest w pełni szczelna i jest przerywana. Po 100 godzinach warstwa ta jest dostatecznie gruba (a przez to szczelna) oraz dobrze połączona z podłożem, a zatem można oczekiwać, że procesy utleniania zostaną wyraźnie spowolnione lub wręcz zatrzymane.

Obserwuje się ponadto, szczególnie w przypadku stopów z dużymi wydzieleniami węglików, że procesy utleniania prowadzą do nierównomiernego niszczenia tych wydzieleni, a przez to duże nieutlenione części węglików mogą zostać wbudowane w utlenioną warstwę, zmniejszając jej szczelność, a zatem działanie ochronne. Korzystne jest więc, by w strukturze stopów, od których wymagana jest odporność na utlenianie, występowały drobne, równomiernie rozmieszczone węgliki, co również potwierdzają badania odporności na utlenianie w czasie do 100 godzin ciągłą metodą termogravimetryczną (rys. 8.2).

9. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW Fe–C–Cr W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

9.1. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA STABILNOŚĆ STRUKTURY STOPÓW Fe–C–Cr

W wielu zastosowaniach tych stopów, szczególnie w przypadku oddziaływania na nie podwyższonej temperatury, istotną rolę odgrywa znajomość stabilności ich struktury, a przez to ich właściwości, zwłaszcza zaś właściwości mechanicznych.

Aby określić wpływ długiego oddziaływania podwyższonej temperatury na strukturę badanych stopów, wykonano badania metalograficzne próbek wyżarzanych w temperaturze 1000 °C, w czasie do 100 godzin [46, 47, 54].

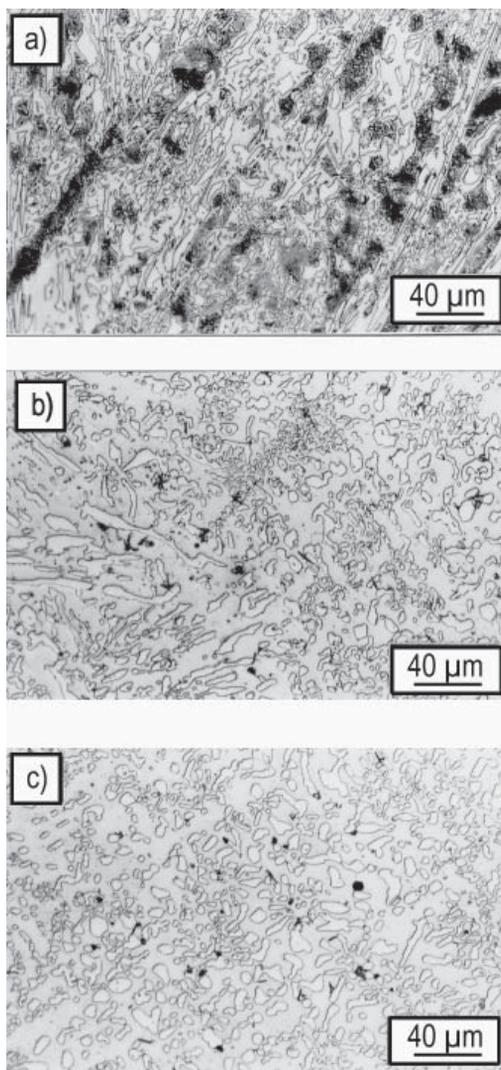
Na rysunku 9.1 pokazano wpływ oddziaływania temperatury na mikrostrukturę stopu 33O zawierającego 2,27% wag. C, 20,53% wag. Cr i 3,85% wag. Si, jednego z najodporniejszych na utlenianie spośród badanych materiałów (patrz rozdział 8).

W mikrostrukturze próbki nie poddanej oddziaływaniu wysokiej temperatury obserwuje się dendrytyczne wydzielenia przemienionego w perlit austenitu i eutektykę węglkową. Już po 5 godzinach przetrzymywania w temperaturze 1000 °C zanikają obszary perlitu, w miejscu których obserwuje się skoagulowane węgliki (rys. 9.1a). Dalsza koagulacja wszystkich wydzieleni węglkowych w strukturze stopu jest wyraźnie widoczna po 15 godzinach wyżarzania. Obserwuje się ponadto wzrost i koagulację węglików eutektycznych. Po 100 godzinach wyżarzania następuje dalszy rozrost małych węglików i koagulacja również większych węglików pierwotnych (rys. 9.1c).

Podobne zmiany można zaobserwować w stopie 53O zawierającym 3,84% wag. C, 30,14% wag. Cr i 3,46% wag. Si (rys. 9.2).

Również w tym wypadku obserwuje się koagulację i równoczesny rozrost wydzieleni drobniejszych węglików. Zjawisko to widoczne jest już po 15 godzinach wyżarzania próbek (rys. 9.2b), chociaż nie można wykluczyć w obu omawianych przypadkach rozpuszczania się w osnowie drobnych wydzieleni węglików eutektycznych (rys. 9.2c).

W pozostałych stopach, z wyjątkiem stopu 56O, obserwuje się podobne zmiany. W stopie 56O, zawierającym 3,83% wag. C, 25,84% wag. Cr i 10,48% wag. Si, w którym stwierdzono obecność perytektycznie krystalizującej fazy typu M_7X_3 (rys. 9.3a), już po

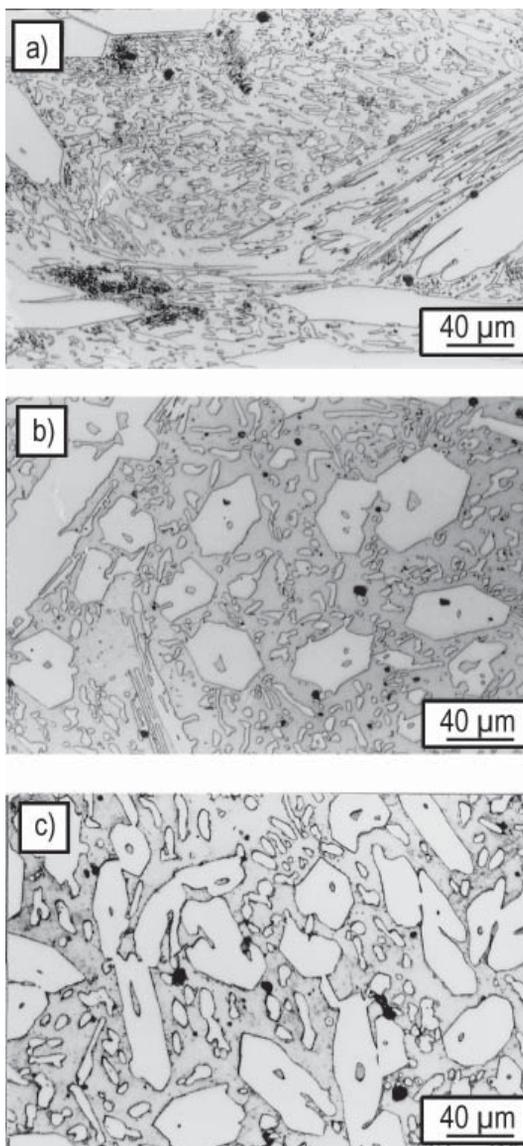


330: 2,27 %C; 20,53 %Cr; 3,85 %Si

Rys. 9.1. Wpływ czasu wyżarzania w temperaturze 1000 °C na stabilność mikrostruktury stopu 330: nie wyżarzano (a); 15 h (b); 100 h (c). Trawiono Mi17Fe; pow. 500×

Fig. 9.1. Influence of annealing time at 1000 °C on microstructure stability of the alloy 330: non-annealed (a); 15 h (b); 100 h (c) (etched with Mi17Fe; 500×)

5 godzinach wyżarzania w temperaturze 1000 °C obserwuje się – podobnie jak w pozostałych stopach – koagulację i rozrost drobnych węglików typu M_7C_3 oraz rozrost wydzieleń fazy typu M_7X_3 kosztem węglików typu M_7C_3 . Ponieważ proces wyżarzania

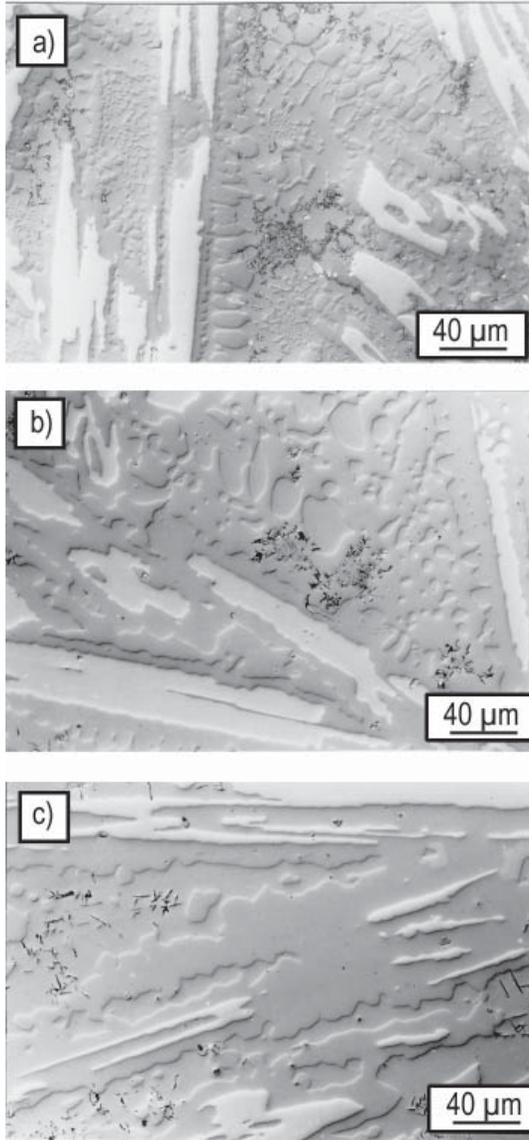


530: 3,84 %C; 30,12 %Cr; 3,46 %Si

Rys. 9.2. Wpływ czasu wyżarzania w temperaturze 1000 °C na stabilność mikrostruktury stopu 530: nie wyżarzano (a); 15 h (b); 100 h (c). Trawiono Mi17Fe; pow. 500×

Fig. 9.2. Influence of annealing time at 1000 °C on microstructure stability of the alloy 530: non-annealed (a); 15 h (b); 100 h (c) (etched with Mi17Fe; 500×)

sprzyja dążeniu stopu do stanu równowagi, zmiany powyższe wskazują na obecność w stabilnym układzie Fe–C–Cr–Si nie tylko obszaru, w którym występują w równowa-



56O: 3,83 %C; 25,34 %Cr; 10,48 %Si

Rys. 9.3. Mikrostruktura wyżarzanych w temperaturze 1000 °C próbek stopu 56O: nie wyżarzano (a); 15 h (b); 100 h (c). Napyłano ZnSe; pow. 500×

Fig. 9.3. The microstructure of the samples of the 56O alloy annealed at 1000 °C: non-annealed (a); 15 h (b); 100 h (c) (vapour – deposited with ZnSe; 500×

dze ferryt i węgliki typu M_7C_3 , lecz również obszaru z fazą węglikowkrzemkową typu M_7X_3 , ferrytem i grafitem już przy zawartości około 10% wag. krzemu w stopie.

9.2. WPŁYW PROCESU WYŻARZANIA NA MIKROTWARDOŚĆ SKŁADNIKÓW STRUKTURY STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Przetrzywanie badanych stopów w podwyższonej temperaturze powoduje zmniejszenie twardości osnowy w próbkach 330 i 530 (tabela 9.1) o 12–15%, nie wykazując wpływu w próbce 560. Wynika stąd, że drobne węgliki typu M_7C_3 , których ilość zmniejsza się podczas wyżarzania stopów w temperaturze 1000 °C, nawet jeżeli ulegają rozpuszczeniu w osnowie, co sugerowano w p. 9.1, to nie powodują jej umocnienia wpływającego na zmianę jej twardości.

Twardość pierwotnych węglików typu M_7C_3 w próbkach 530 i 560 zwiększa się z wydłużaniem czasu wyżarzania stopów o 7–10%, a twardość występującego w próbce 560 węgliko-krzemku typu M_7X_3 zwiększa się z 1100 do 1304 HV 0,05 (o 18%) po czasie wyżarzania równym 100 godzin, co związane jest zapewne ze zwiększającą się w nim, wskutek rozpuszczania węglików typu M_7C_3 , zawartością węgla i chromu.

Tabela 9.1. Mikrotwardość składników struktury wyżarzanych próbek stopów Fe–C–Cr–Si
Table 9.1. Microhardness of structural components of annealed samples of the Fe–C–Cr–Si alloys

Faza	Próbka 330				Próbka 530				Próbka 560			
	Czas wyżarzania, h											
	0	5	15	100	0	5	15	100	0	5	15	100
Osnowa HV 0,1	503 ¹⁾	478 ¹⁾	466	450	571	572	496	533	604 ¹⁾	579 ¹⁾	579	580
Węgliki typu M_7C_3 HV 0,1	–	–	–	–	1481	1533	1578	1600	1517	1599	1642	1657
Węgliko- krzemek typu M_7X_3 HV 0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	1100	1130	1227	1304

¹⁾ HV 0,05

9.3. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA TWARDOŚĆ W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE STOPÓW Fe–C–Cr

Duża odporność na utlenianie niektórych z badanych stopów może być podstawą do ich stosowania w podwyższonej temperaturze. Stopom stabilnym strukturalnie i pod względem twardości składników struktury, poddanym wyżarzaniu w temperaturze 1000 °C i czasie do 100 godzin, zmierzono twardość w podwyższonej temperaturze [46,

47, 54]. Wiadomo, że twardość danego materiału w podwyższonej temperaturze może być pośrednio wskaźnikiem jego właściwości mechanicznych, a znajomość jej zmian w funkcji temperatury pozwala na ocenę możliwości zastosowania ich w określonych warunkach.

Twardość w podwyższonej temperaturze mierzono metodą dynamiczną Vickersa, zgodnie z opisaną w punkcie 5.3 procedurą i podanymi parametrami. Mierzono twardość próbek odznaczających się największą odpornością na zużycie i utlenianie.

Począwszy od temperatury otoczenia, zmieniano każdorazowo temperaturę o 200 °C, do temperatury 1000 °C, a w każdej temperaturze wykonywano 5 pomiarów. Wyniki pomiarów pokazano na rysunku 9.4.

Twardość próbek zawierających około 2,28% wag. C i 20% wag. Cr (próbki 32O, 33O, 36O) zmniejsza się ze wzrostem temperatury i osiąga w temperaturze 800 °C wartość około 150 HV₈₀₀ (próbki z dodatkiem 2,32 i 3,85% wag. Si – odpowiednio próbki 32O i 33O) oraz 260 HV₈₀₀ dla próbki z największą zawartością krzemu (równą 10,36% wag.). Twardość stopów badanej grupy w podanej temperaturze jest jeszcze większa niż stali St37 w temperaturze otoczenia (około 140 HV₂₀ [119]), a w temperaturze 1000 °C twardość wszystkich próbek tej grupy osiąga wartość około 100 HV₁₀₀₀.

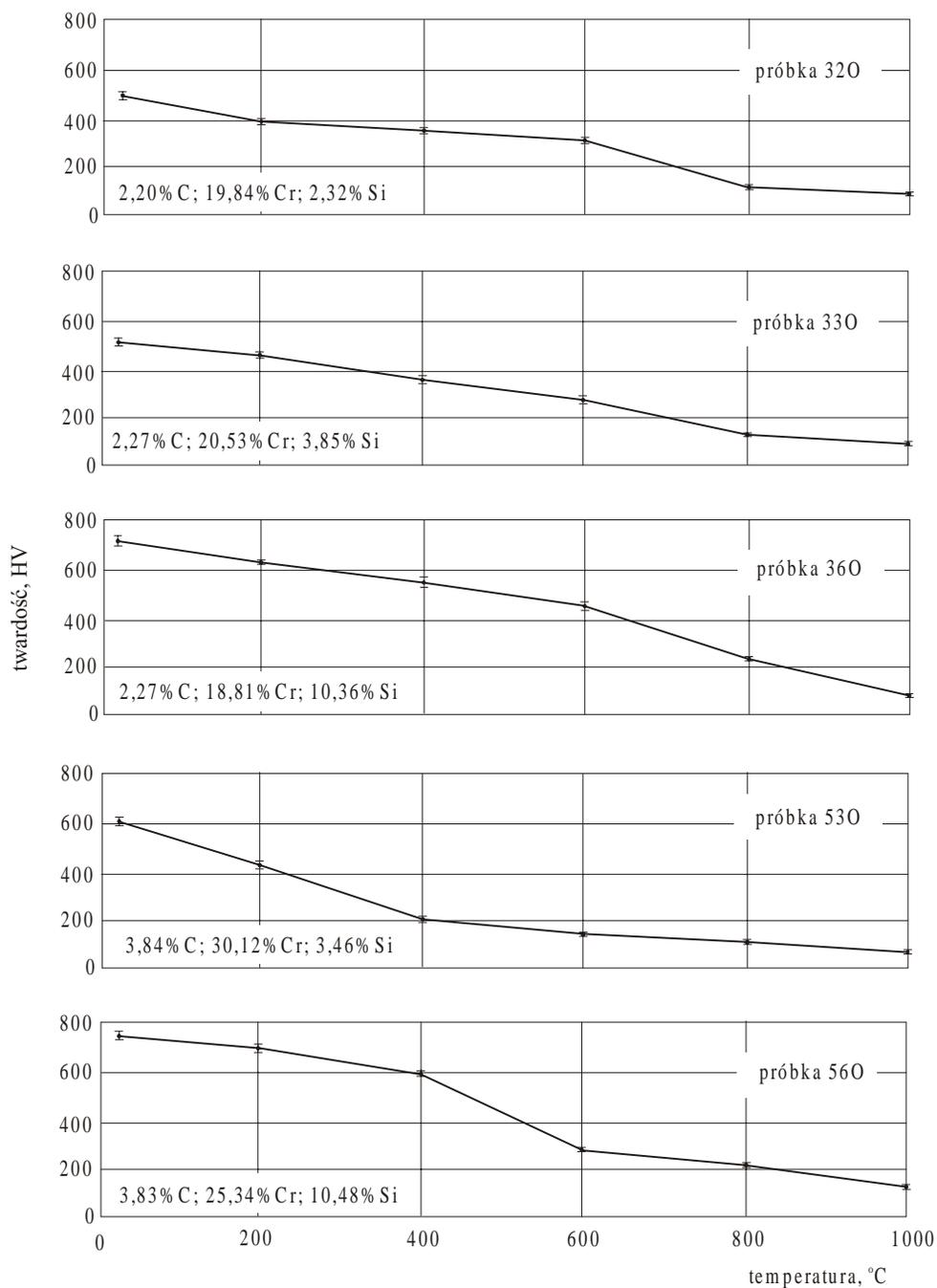
Miernikiem dynamiki zmniejszania się twardości w funkcji temperatury, przyjętym do oszacowania zachowania się badanych stopów, jest temperatura, w której badana próbka osiąga twardość równą połowie twardości oznaczonej w temperaturze otoczenia.

Niezależnie od składu chemicznego badanej grupy stopów, twardość każdej z badanych próbek osiąga połowę wartości w zakresie temperatur 640 do 680 °C i wynosi dla próbek 32O, 33O i 36O odpowiednio 235 HV₆₈₀, 235 HV₆₆₀ i 340 HV₆₄₀.

Zmiana twardości próbek zawierających około 4% wag. C i 30% wag. Cr (próbki 53O i 56O) w funkcji temperatury zależy od zawartości w nich krzemu (rys. 9.4). Twardość próbki 53O, zawierającej 3,46% wag. Si, zmniejsza się szybko ze wzrostem temperatury i osiąga połowę wartości określonej w temperaturze otoczenia (608 HV₂₀) już w temperaturze 315 °C, a w temperaturze 600 °C jej twardość wynosi 124 HV₆₀₀ i jest dla porównania mniejsza niż stali St37 w temperaturze otoczenia.

Wpływ temperatury na twardość próbki zawierającej 10,48% wag. Si (próbka 56O – rys. 9.4) w zakresie do 400 °C, podobnie jak próbki 36O zawierającej 10,36% wag. Si, nie jest tak znaczący, jak w przypadku poprzedniej próbki tej grupy (próbka 53O). W temperaturze 400 °C traci ona jedynie 20% twardości określonej w temperaturze otoczenia. W zakresie temperatur 400–600 °C obserwuje się już znaczne zmniejszenie twardości i w temperaturze 550 °C osiąga ona połowę wartości określonej w temperaturze otoczenia (370 HV₅₅₀). Twardość próbki 56O w temperaturze 800 °C jest jeszcze dosyć duża i wynosi 190 HV₈₀₀, a w temperaturze 1000 °C jest równa 105 HV₁₀₀₀.

Twardość badanych stopów w temperaturze 800 °C jest porównywalna ze znanymi żaroodpornymi stopami Stellite 6, Stellite 8, Inconel 625 lub Inconel 718, których twardość wynosi odpowiednio 150 HV₈₀₀, 150 HV₈₀₀, 105 HV₈₀₀ i 155 HV₈₀₀ [2, 95, 119].



Rys. 9.4. Wpływ temperatury na twardość wybranych stopów Fe–C–Cr–Si

Fig. 9.4. Influence of temperature on hardness of selected Fe–C–Cr–Si alloys

10. WPŁYW DODATKU KRZEMU NA ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ STOPÓW Fe–C–Cr

Odporność stopów żelaza na korozję zależy przede wszystkim od ich składu chemicznego oraz od rozmieszczenia pierwiastków stopowych w mikrostrukturze. Zwiększenie tej odporności uzyskuje się przede wszystkim przez wprowadzenie większej liczby pierwiastków, które charakteryzują się szlachetniejszym potencjałem elektrochemicznym (Cu, Ni, Mo) i/lub sprzyjają tworzeniu warstw pasywnych (Cr, Si, Al) [63, 111, 158, 161]. Dla uzyskania wymaganej odporności na korozję roztwór stały – osnowa stopu – musi zawierać odpowiednią ilość pierwiastka stopowego. Dlatego należy wyeliminować niekorzystnie oddziałujące czynniki, zmniejszające rozpuszczalność pierwiastków stopowych w roztworze stałym (przez wiązanie ich np. w węgliki) lub zwiększające mikrosegregację danego pierwiastka, bądź przez zwiększenie ogólnej zawartości pierwiastka stopowego lub zastąpienie go równie efektywnym dodatkiem stopowym.

Wpływ pierwiastków węglilotwórczych, a zwłaszcza chromu, na odporność stopów żelaza na korozję jest wyraźny. Przykładowo już niewielka ilość Cr (około 0,5% wag.) zmniejsza korozję żeliwa szarego w roztworach wodnych słabych kwasów [63, 161]. Przy zwiększonej zawartości chromu (od 12 do 36% wag.) stopy żelaza uzyskują odporność na działanie kwasów, ługów i soli, a szczególnie na działanie kwasu azotowego, dzięki tworzeniu się pasywnej błonki tlenków $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ [42]. W kwasie solnym ta pasywna błonka jest lokalnie niszczonego wskutek działania jonów chlorku, co powoduje utratę odporności na korozję.

Spośród pierwiastków zazwyczaj występujących w stopach żelaza, krzem do zawartości około 3% wag. nie wpływa na zmniejszenie szybkości korozji w roztworach soli [63]. Szybkość korozji w ośrodkach zasadowych zwiększa się ze zwiększaniem zawartości krzemu do około 7% wag., po czym maleje. W kwasach krzem zwiększa szybkość korozji przy zawartości do 3% wag., po czym ze zwiększaniem zawartości tego pierwiastka zmniejsza ją tak, że przy zawartości około 12% wag. Si stopy żelaza uzyskują odporność na działanie gorącego stężonego kwasu siarkowego, a np. żeliwo tego rodzaju jest odporne również na korozję w innych kwasach. Przy tej zawartości krzemu tworzy się na powierzchni stopu warstwa ochronna składająca się z SiO_2 , gwarantująca im skuteczną ochronę przed działaniem kwasów: azotowego i fosforowego oraz rozcieńczonych kwasów siarkowego i solnego, a ponadto kwasów organicznych [42, 75, 151, 161].

Jednym ze sposobów szybkiej oceny odporności korozyjnej materiału jest metoda potencjostatyczna (polaryzacji anodowej). Miarą odporności korozyjnej w tej metodzie jest napięcie przebicia, przy którym rozpoczyna się niszczenie pasywnej warstwy ochronnej (przebiecie warstwy ochronnej). Metoda ta pozwala w szczególnym przypadku na prowadzenie testów porównawczych odporności korozyjnej badanych stopów w odniesieniu do innych materiałów, zwłaszcza materiałów powszechnie uznanych za odporne na korozję.

W celu określenia odporności na korozję badanych stopów odlewniczych prowadzono badania korozyjne za pomocą urządzenia pomiarowego i w warunkach pomiaru opisanych w rozdziale 5.3.

Odporność korozyjną próbek określano w 0,1n roztworach HCl, HNO₃, H₂SO₄, KCl i NaOH. Dla porównania określano każdorazowo w identycznych warunkach odporność na korozję (bez uwzględnienia czynników strukturalnych) próbek stalowych charakteryzujących się dużą odpornością korozyjną. W tym celu wybrano stal wg DIN 1.4571 (odpowiednik według PN-71/H-86020: H17N13M2T) oraz wg DIN 1.4301 (odpowiednik wg PN-71/H-86020: H17).

10.1. OKREŚLENIE ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ STOPÓW Fe–C–Cr–Si w 0,1n ROZTWORACH HCl, HNO₃ i H₂SO₄

Wyniki badań wpływu krzemu na odporność na korozję stopów Fe–C–Cr w 0,1n roztworach HCl, HNO₃ i H₂SO₄ zebrano w tabeli 10.1 [46, 49, 55].

Spośród wszystkich poddanych testowi w 0,1n roztworze kwasu solnego próbek odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si największą odpornością na korozję odznaczają się próbki 36O i 46O (napięcie przebicia od 1140 do 1400 mV). Zwiększenie przykładowo zawartości węgla i chromu nie gwarantuje zwiększenia odporności na korozję. Próbki 55O i 56O, zawierające około 8,5 oraz 10,5% wag. Si, charakteryzują się napięciem przebicia od 920 do 980 mV.

Tabela 10.1. Wynik testu korozyjnego wykonanego w 0,1n roztworach HCl, HNO₃ i H₂SO₄
Table 10.1. Results of corrosion test in 0,1n solutions of HCl, HNO₃ and H₂SO₄

Stop	Napięcie przebicia, mV					
	HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄	
	min	max	min	max	min	max
36O	1370	1400	1380	1400	1270	1360
46O	1140	1190	1230	1300	1200	1220
55O	950	980	1020	1030	1050	1130
56O	920	940	880	950	920	970
H17	40	60	100	120	230	260
H17N13M2T	300	390	1540	1560	600	730

Określenie odporności na korozję w 0,1n roztworze HCl pozostałych próbek nie było możliwe, ponieważ nie było możliwe wyznaczenie wiarygodnych krzywych polaryzacji anodowej ze względu na gwałtownie zachodzące procesy korozyjne i już na początku testu korozyjnego gęstość prądu przekraczała 2 mA/cm^2 . Takie zachowanie się układu pomiarowego może informować o przebiciu utworzonej na powierzchni próbki warstwy pasywnej bez przyłożenia napięcia wstępnego.

Badania materiałów referencyjnych wykazały, że ich odporność na korozję w tym roztworze jest znacznie mniejsza. Napięcie przebicia zarejestrowane dla stali H17N13M2T wyniosło od 300 do 390 mV, a stali H17 tylko od 40 do 60 mV.

Na rysunku 10.1 pokazano przebiegi potencjostatycznych krzywych polaryzacji anodowej oraz zdjęcia powierzchni wybranych próbek po wykonaniu testu korozyjnego, obrazujące równocześnie wpływ dodatku krzemu na odporność na korozję stopu zawierającego około 2,25% wag. C i 20% wag. Cr.

Jak widać na rysunku 10.1, w badanych stopach występuje korozja równomierna. Mniejsza odporność korozyjna wysokowęglowych, wysokochromowych i wysokokrzemowych stopów 550 i 560 jest powodowana obecnością mikroporowatości i mikropeknięć powstałych w procesie wytwarzania.

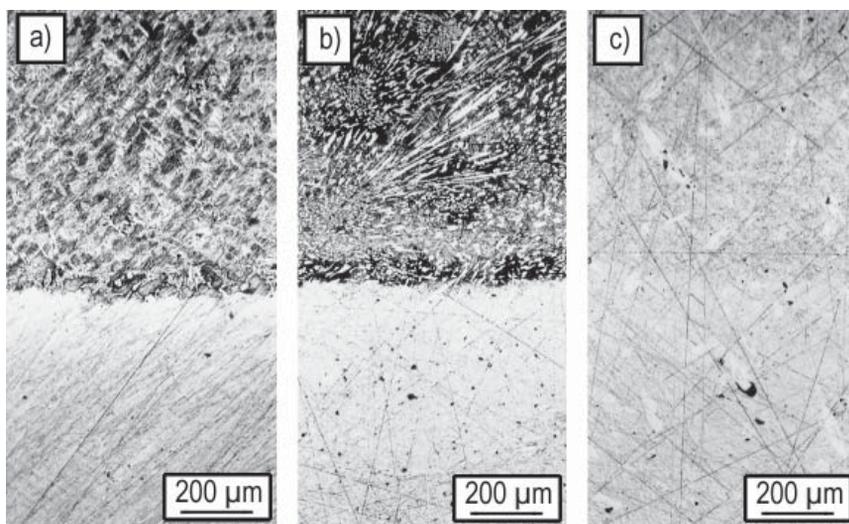
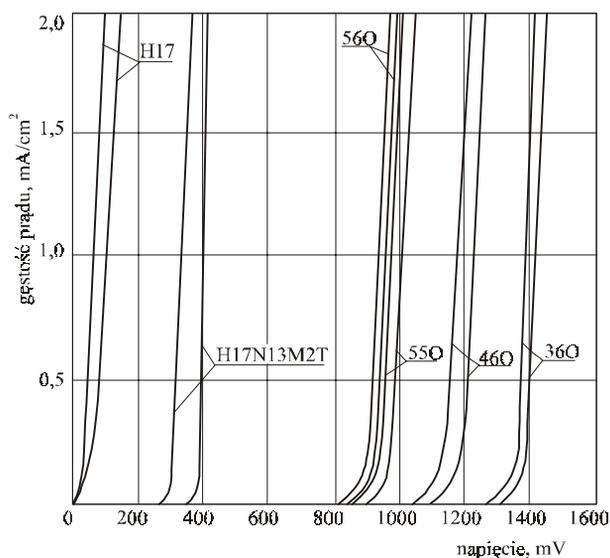
Na powierzchni próbki ze stali H17N13M2T, poza przeważającymi obszarami korozji równomiernej, występują też liczne kraterki świadczące o wystąpieniu lokalnej korozji objętościowej (wżerowej).

Badania odporności na korozję w 0,1n roztworze kwasu azotowego stopów odlewanych wykazały, że – podobnie jak w roztworze HCl – tylko próbki zawierające od około 2,25% wag. C i 20% wag. Cr oraz o największej ilości krzemu (36O, 46O, 56O) i – jak poprzednio – próbka zawierająca największą ilość węgla i chromu i około 8,5% wag. Si (próbka 550), odznaczają się dobrą odpornością na korozję. Napięcie przebicia określone w teście korozyjnym wynosi od 880 mV (próbka 56O) do 1400 mV (próbka 36O) (tabela 10.1). Odporność na korozję porównawczo badanych stali H17N13M2T (napięcie przebicia od 1340 do 1560 mV) jest nieco większa, a stali H17 dużo mniejsza niż badanych stopów Fe–C–Cr–Si.

Na rysunku 10.2 pokazano przykładowo przebiegi potencjostatycznych krzywych polaryzacji anodowej oraz zdjęcia powierzchni próbek po przeprowadzonym teście korozyjnym w 0,1n roztworze HNO_3 . Jak wynika z rysunku 10.2, również w tym przypadku korozja ma charakter równomierny i ze wzrostem ilości krzemu w stopie od 6,5 do 10,3% wag. zwiększa się odporność korozyjna badanych stopów.

Wyniki testu korozyjnego wykonanego w 0,1n roztworze H_2SO_4 , zamieszczone w tabeli 10.1, wykazały, że po raz kolejny największą odpornością na korozję również w roztworze kwasu siarkowego odznaczają się jedynie stopy zawierające od 2,25% wag. C i 20% wag. Cr oraz największą ilość krzemu (napięcie przebicia od 920 mV – próbka 56O do 1460 mV – próbka 36O).

Również w tym przypadku korozja ma charakter równomierny, a przykładowe przebiegi potencjostatycznych krzywych polaryzacji anodowej oraz zdjęcia powierzchni

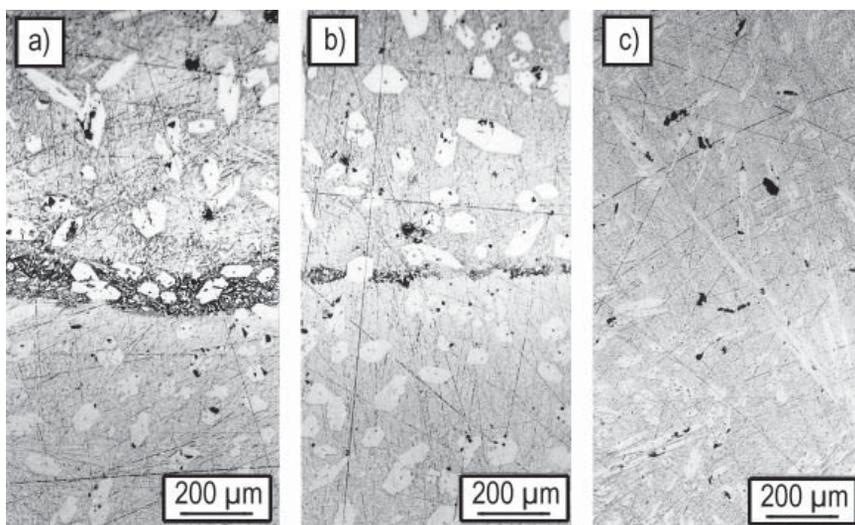
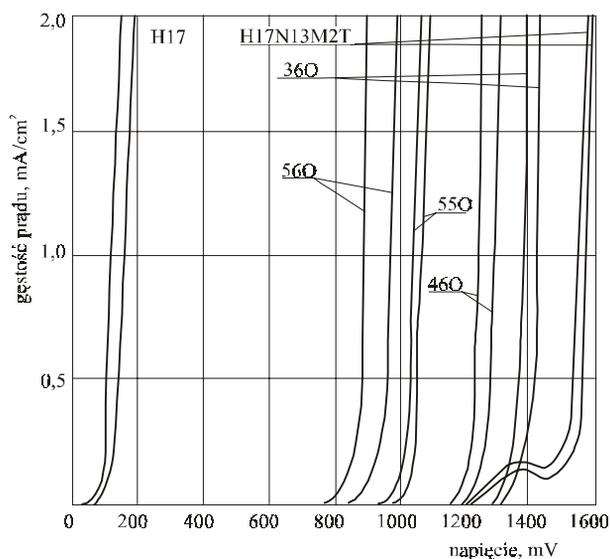


31O: 2,33% C; 20,32% Cr; 0,17% Si 34O: 2,13% C; 19,65% Cr; 6,28% Si 36O: 2,27% C; 18,81% Cr; 10,36% Si

Rys. 10.1. Potencjostaticzne krzywe polaryzacji anodowej oraz widok powierzchni wybranych próbek 31O (a), 34O (b) i 36O (c) po wykonanym teście korozyjnym w 0,1n roztworze HCl. Pow. 100×

Fig. 10.1. Potentiostatic curves of anodic polarisation and surface view of selected samples of the alloys 31O (a), 34O (b) and 36O (c) after corrosion test in 0,1n solution of HCl (100×)

próbek po teście korozyjnym pokazano na rysunku 10.3. Można na nich również zaobserwować wpływ zawartości węgla i chromu na odporność na korozję w roztworze kwasu siarkowego.

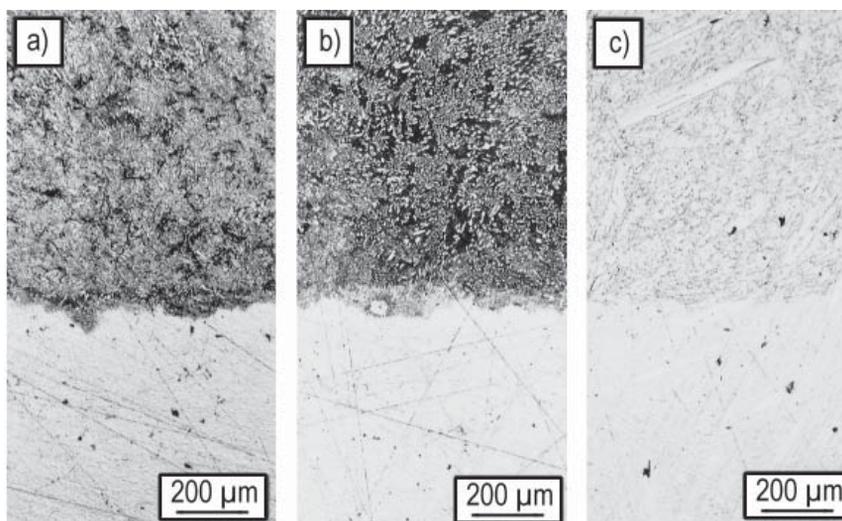
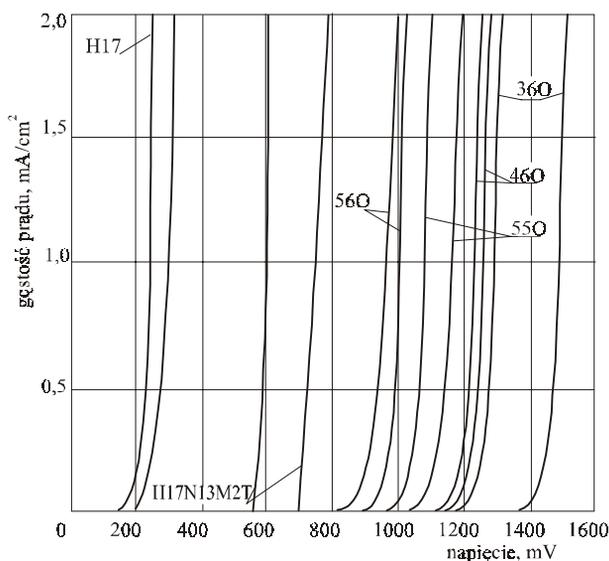


440: 2,84% C; 23,24% Cr; 6,40% Si 450: 2,88% C; 23,61% Cr; 7,76% Si 460: 2,97% C; 22,20% Cr; 10,35% Si

Rys. 10.2. Potencjostatyczne krzywe polaryzacji anodowej oraz widok powierzchni wybranych próbek 440 (a), 450 (b) i 460 (c) po wykonanym teście korozyjnym w 0,1n roztworze HNO_3 . Pow. 100×

Fig. 10.2. Potentiostatic curves of anodic polarisation and surface view of selected samples of the alloys 440 (a), 450 (b) and 460 (c) after corrosion test in 0,1n solution of HNO_3 (100×)

W porównaniu z badanymi stopami Fe–C–Cr–Si stale referencyjne odznaczają się mniejszą odpornością na korozję w roztworze kwasu siarkowego. Napięcie przebicia dla stali H17N13M2T wynosi od 600 do 730 mV, a dla stali H17 od 230 do 260 mV.



16O: 1,18% C; 9,82% Cr; 11,49% Si 26O: 1,95% C; 14,47% Cr; 8,37% Si 36O: 2,27% C; 18,81% Cr; 10,36% Si

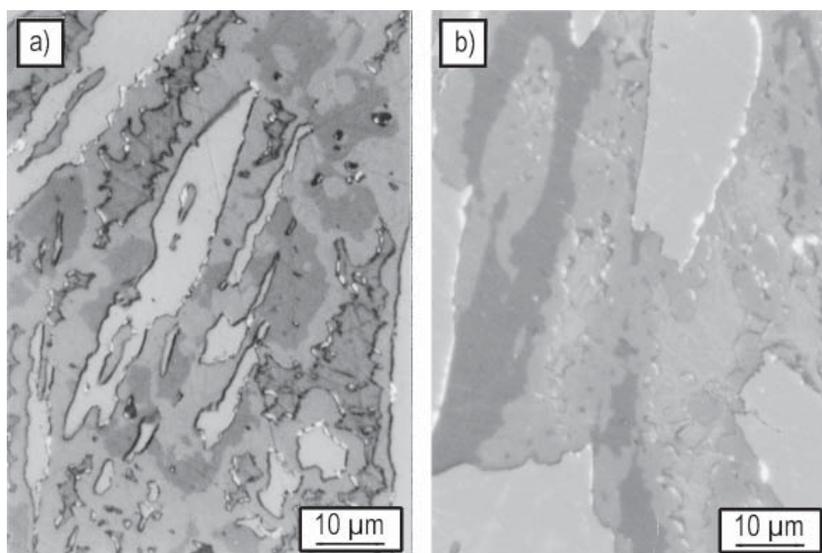
Rys. 10.3. Potencjostaticzne krzywe polaryzacji anodowej oraz widok powierzchni wybranych próbek 16O (a), 26O (b) i 36O (c) po wykonanym teście korozyjnym w 0,1n roztworze H₂SO₄. Pow. 100×
 Fig. 10.3. Potentiostatic curves of anodic polarisation and surface view of selected samples of the alloys 16O (a), 26O (b) and 36O (c) after corrosion test in 0,1n solution of H₂SO₄ (100×)

Wyniki badań odporności na korozję wysokochromowych stopów 9SL–12SL w 0,1n roztworach kwasów zestawiono w tabeli 10.2.

Tabela 10.2. Wynik testu korozyjnego stopów 9SL–12SL w 0,1n roztworach kwasów HCl, HNO₃, H₂SO₄
 Table 10.2. Results of corrosion test for the alloys 9SL–12SL in 0,1n solutions of HCl, HNO₃ and H₂SO₄

Stop	Napięcie przebicia, mV					
	0,1n HCl		0,1n HNO ₃		0,1n H ₂ SO ₄	
	min	max	min	max	min	max
9SL	1000	1170	980	1040	870	980
10SL	890	1080	920	1060	950	1040
11SL	750	800	700	860	820	930
12SL	920	1220	890	990	1060	1290
H17	40	60	100	120	230	260
H17N13M2T	300	390	1540	1560	600	730

Spośród próbek poddanych testowi w 0,1n roztworze HCl najmniejszą odporność na korozję wykazała próbka 11SL o najmniejszej zawartości krzemu (7,5% wag.). W porównaniu z referencyjnymi stalami badane stopy wykazały znacznie większą odporność na działanie roztworu kwasu solnego.



10SL: 4,83% C; 62,00% Cr; 10,40% Si

12SL: 5,36% C; 54,50% Cr; 11,00% Si

Rys. 10.4. Widok powierzchni próbek po teście korozyjnym: próbki 10SL w 0,1n roztworze HNO₃ (a); próbki 12SL w 0,1n roztworze HCl (b). Pow. 1000×

Fig. 10.4. Surface view of samples after corrosion test: 10SL in 0,1n solution of HNO₃ (a); 12SL in 0,1n solution of HCl (b) (1000×)

Podobnie jak w roztworze HCl, najmniejszą odporność na korozję w 0,1n roztworze HNO₃ wykazała próbka o najmniejszej zawartości krzemu. W porównaniu z referencyjną stalą H17 badane stopy odznaczają się również znacznie większą odpornością. Stal referencyjna H17N13M2T okazała się jednak o ponad 45% bardziej odporna na działanie rozcieńczonego kwasu azotowego niż badane stopy 9SL–12SL.

Wyniki testu korozyjnego badanych stopów w 0,1n roztworze H₂SO₄ wykazały, że są one znacznie odporniejsze na korozję niż porównawczy stop H17 i odporniejsze niż stal H17N13M2T. Spośród badanych próbek ponownie najmniejszą odpornością odznacza się stop 11SL, zawierający najmniejszą ilość krzemu.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni wykazały, że korozja badanych stopów ma powierzchniowy, równomierny charakter, a spośród składników struktury najmniejszą odpornością na korozję odznacza się osnowa badanych stopów, co przykładowo pokazano na rysunku 10.4.

Analiza zdjęć powierzchni, na których obserwuje się równomierną, powierzchniową korozję, pozwala wysnuć wniosek, że o odporności na korozję stopów Fe–C–Cr–Si w kwaśnych roztworach decyduje przede wszystkim osnowa stopu, w której jest rozpuszczony wprowadzony do nich krzem.

10.2. OKREŚLENIE ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ STOPÓW Fe–C–Cr–Si w 0,1n ROZTWORACH KCl i NaOH

Wyniki badania wpływu krzemu na odporność na korozję stopów Fe–C–Cr w 0,1n roztworach KCl i NaOH zebrano w tabeli 10.3 [46, 49, 55].

Na podstawie wyników testu korozyjnego wykonanego w 0,1n roztworze KCl można stwierdzić, że badane stopy wykazują znacznie większą odporność na korozję w tym roztworze niż w roztworach kwasów (patrz w rozdziale 10.1).

Wszystkie stopy zawierające w swojej grupie największą ilość krzemu i stopy zawierające powyżej 6,3% wag. Si oraz powyżej 2,25% wag. C i 20% wag. Cr odznaczają się większą odpornością na korozję w 0,1n roztworze KCl niż badane porównawczo stale H17 i H17N13M2T.

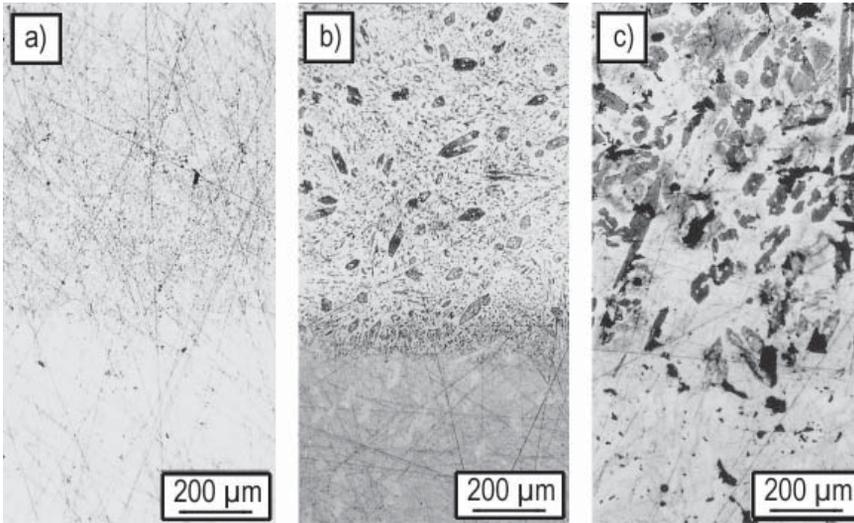
Na rysunku 10.5 pokazano przykładowo widok skorodowanych powierzchni próbek zawierających w swej grupie największą ilość krzemu oraz minimalną, średnią i maksymalną zawartość węgla i chromu (odpowiednio próbki 16O, 36O i 56O). Jak wynika z rysunku i w tym wypadku występuje równomierna korozja powierzchniowa, przy czym również, chociaż w mniejszym stopniu, korodują wydzielenia węglików.

Można zatem stwierdzić, że na odporność na korozję badanych stopów wpływają wszystkie składniki mikrostruktury oraz że istotną rolę odgrywa wielkość i rozmieszczenie węglików – zwłaszcza pierwotnych.

Odporność na korozję badanych stopów Fe–C–Cr–Si w 0,1n roztworze NaOH (tabela 10.3) jest większa niż próbek referencyjnych. Dotyczy to tych samych stopów, które

Tabela 10.3. Wyniki testu korozyjnego stopów Fe–C–Cr–Si
w 0,1n roztworach KCl i NaOH
Table 10.3. Results of corrosion test for the alloys Fe–C–Cr–Si
in 0,1n solutions of KCl and NaOH

Stop	Napięcie przebicia, mV			
	KCl		NaOH	
	min	max	min	max
110	–	–	–	–
120	–	–	–	–
130	–	–	170	340
140	–	40	80	310
150	40	100	600	630
160	1240	1470	930	1040
210	–	–	–	–
220	–	–	–	–
230	–	–	300	570
240	–	20	210	260
250	290	360	560	650
260	680	790	980	1090
310	–	–	–	30
320	–	–	170	340
330	80	120	310	450
340	250	330	810	1020
350	1160	1360	950	1010
360	1000	1410	970	1290
410	–	–	–	80
420	–	–	300	570
430	220	270	470	540
440	380	490	880	910
450	1050	1470	900	970
460	930	1000	850	1000
510	–	–	–	70
520	–	–	70	130
530	300	430	510	550
540	1020	1350	700	920
550	790	880	780	940
560	800	850	980	1400
H17	60	380	720	790
H17N13M2T	310	630	760	780



16O: 1,18% C; 9,82% Cr; 11,49% Si 36O: 2,27% C; 18,81% Cr; 10,36% Si 56O: 3,83% C; 25,34% Cr; 10,48% Si

Rys. 10.5. Widok powierzchni wybranych próbek: 16O(a), 36O(b) i 56O(c) po wykonanym teście korozyjnym w 0,1n roztworze KCl. Pow. 100×

Fig. 10.5. Surface view of selected samples of the alloys: 16O(a), 36O(b) and 56O(c) after corrosion test in 0,1n solution of KCl (100×)

odznaczały się większą odpornością na korozję w porównaniu do stali H17 i H17N13M2T w badanym poprzednio 0,1n roztworze KCl.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych powierzchni testowanych próbek stwierdzono, że również w tym przypadku przeważa korozja równomierna wszystkich, łącznie z węglnikami, składników mikrostruktury, a w stopach zawierających mniej niż 1,79% wag. C, 15% wag. Cr i mniej niż 6% wag. Si obserwuje się obszary, w których dodatkowo występuje lokalna korozja objętościowa (wżerowa).

11. ZASTOSOWANIE STOPÓW Fe–C–Cr–Si DO WYTWARZANIA WARSTW STOPOWYCH NA ODLEWACH ŻELIWNYCH

Nakładanie warstw o specjalnych właściwościach eksploatacyjnych na podłoże metalowe można stosować w celu zwiększenia np. odporności na zużycie lub korozję nowych elementów maszyn, lub w procesie regeneracji zużytych lub uszkodzonych wyrobów. W przypadku nowych elementów mogą one być wykonane z tańszych materiałów, a nałożona warstwa powierzchniowa, naniesiona zwłaszcza w miejscach narażonych na zużycie, zwiększa trwałość wyrobu. Nanoszenie warstw może być stosowane zarówno w procesie jednostkowego, jak i seryjnego zabezpieczenia przedmiotów.

Spośród metod nanoszenia warstw stopowych na powierzchnię wyrobu powszechnie jest stosowane natryskiwanie i napawanie plazmowe.

W celu sprawdzenia możliwości wytwarzania warstw Fe–C–Cr–Si na odlewach żeliwnych wybrano stopy sprawdzone w badaniach, odporne na zużycie ściernie, korozję i utlenianie oraz te, które w odlewniczym procesie wytwarzania charakteryzowały się skłonnością do tworzenia siatki mikropęknięć i zwiększoną kruchością.

Warstwy wykonano metodą atmosferycznego natryskiwania plazmowego oraz przez napawanie plazmowe w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen – Niemcy.

11.1. WYTWARZANIE POWIERZCHNIOWYCH WARSTW STOPOWYCH METODĄ NATRYSKIWANIA PLAZMOWEGO

Na próbki z żeliwa gatunku EN-GJL-200, o wymiarach 70×50×20, oczyszczone przez piaskowanie korundem F22, natryskiwano materiał otrzymany w procesie odlewania rozdrobiony do ziarnistości od 25 do 53 μm. Stosowano urządzenie do atmosferycznego natryskiwania plazmowego firmy Plazmatechnik AG ze Szwajcarii, używając palnika typu F4 z anodą średnicy 6 mm oraz podajnika proszku TWIN – System 10-2 tej samej firmy [48].

Do badań użyto dwóch stopów o następującym składzie chemicznym: 2,27% wag. C, 18,61% wag. Cr i 10,36% wag. Si (oznaczenie 360) oraz 3,83% wag. C, 25,84% wag. Cr i 10,48% wag. Si (oznaczenie 560). Ich wybór był podyktowany rezultatami wcze-

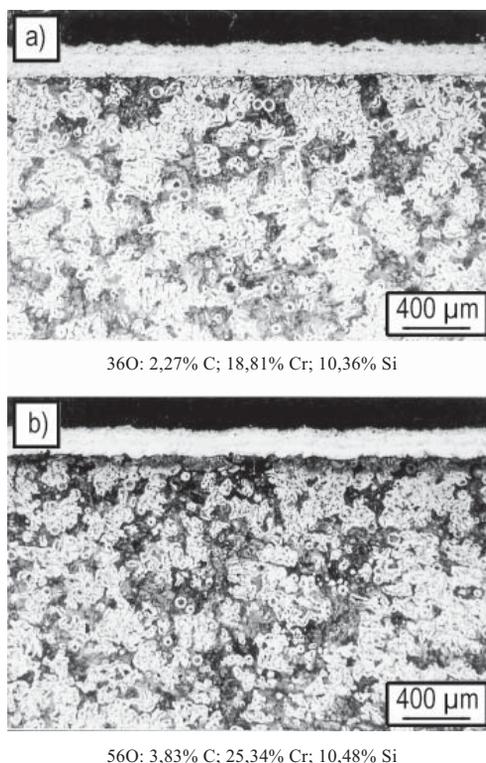
śniejszych badań, z których wynika, że właśnie te stopy spośród badanej grupy materiałów Fe–C–Cr–Si odznaczały się największą odpornością na zużycie, korozję i utlenianie.

Warstwy stopowe natryskiwano systemem meandrowym z odległości 120 mm, z zachowaniem określonych w badaniach wstępnych najkorzystniejszych parametrów pracy palnika:

- napięcie 66,5 V,
- prąd 657 A,
- moc 43,5 kW,
- ilość argonu 50 l_N/min,
- ilość wodoru 10 l_N/min

przy szybkości podawania proszku gwarantującej uzyskanie w jednym przejściu warstw o grubości 200, 400 lub 600 μm.

Jakość natrykiwanych warstw oceniano na podstawie badań metalograficznych oraz pomiarów ich twardości i chropowatości. Twardość warstw oceniano metodą Vickersa przy obciążeniu 5 N, a podłoża metodą Brinella. Chropowatość oceniano za pomocą gładkościomierza Perthometer M4P firmy Feinprüf-Perthen GmbH.

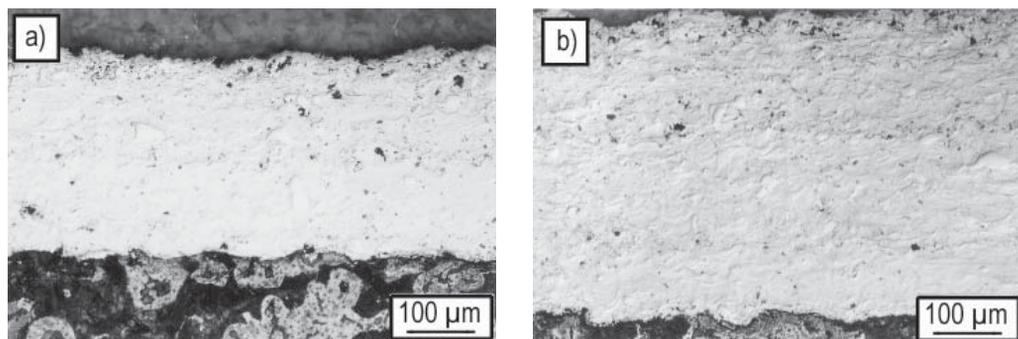


Rys. 11.1. Widok natrykiwanych warstw stopów 36O (a) i 56O (b). Trawiono Mi1Fe. Pow. 50×

Fig. 11.1. View of sprayed layers of the alloys 36O (a) and 56O (b) (etched with Mi1Fe; 50×)

Wytworzenie w jednym cyklu (przejściu) natryskiwania dobrze przylegających do podłoża powłok o grubości 200 μm z obu materiałów nie nastęczało praktycznie trudności (rys. 11.1).

Wykonanie warstwy o grubości 400 μm ze stopu 56O również było możliwe bez stosowania specjalnych dodatkowych zabiegów (rys. 11.2a), a ze stopu 36O było możliwe jedynie w wyniku zastosowania specjalnego chłodzenia podłoża. Bez tego zabiegu natryskana powłoka odspajała się od podłoża z powodu powstałych naprężeń. Podobnie warstwę o grubości 600 μm można było wytworzyć jedynie ze stopu 56O, i to po zastosowaniu chłodzenia natryskiwanego podłoża (rys. 11.2b).



56O: 3,83% C; 25,34% Cr; 10,48% Si

Rys. 11.2. Widok natryskanej warstwy stopu 56O: grubość 400 μm (a) i grubość 600 μm (b). Pow. 200 \times . Trawiono Mi1Fe

Fig. 11.2. View of sprayed layer of the alloy 56O: thickness 400 μm (a) and 600 μm (b). (etched with Mi1Fe; 200 \times)

Wytwarzanie grubych warstw stopowych metodą wielokrotnego, ciągłego (bez dodatkowego chłodzenia) natryskiwania powłok o grubości 200 μm w jednym przejściu jest możliwe. Można wówczas uzyskać warstwy o grubości do 600 μm ($3 \times 200 \mu\text{m}$) dobrze przylegające do podłoża, lecz ich porowatość w strefie między poszczególnymi powłokami jest – szczególnie w przypadku stopu 36O – bardzo duża [48].

W natryskanych jednokrotnie warstwach różnej grubości nie obserwuje się mikro-pęknięć, a ich porowatość nie przekracza 10%.

Twardość otrzymanych warstw stopowych wynosi 542 HV 0,5 w przypadku stopu 36O i jest o około 10% mniejsza niż materiału odlewanego [44]. W przypadku stopu 56O twardość jest równa 543 HV 0,5 i praktycznie nie różni się od twardości stopu odlewanego [56]. Twardość żeliwnego podłoża wynosiła 194 HBW 2,5/187,5.

Chropowatość powierzchni natryskanych powłok, określona średnim arytmetycznym odchyleniem profilu od linii średniej R_a i wysokością chropowatości profilu R_z wynosiła dla stopu 36O odpowiednio: R_a od 7,46 do 9,53 μm i R_z od 37,12 do 58,24 μm , a dla stopu 56O R_a od 6,73 do 8,09 μm i R_z od 38,27 do 49,53 μm . Odpowiada to w przybli-

zeniu podawanym w literaturze wartościom w przypadku szlifowania zgrubnego płaszczyn ($R_a = 2,5\text{--}10\ \mu\text{m}$, $R_z = 10\text{--}40\ \mu\text{m}$).

11.2. WYTWARZANIE POWIERZCHNIOWYCH WARSTW STOPOWYCH METODĄ NAPAWANIA PLAZMOWEGO

Prowadzono badania w celu ustalenia możliwości zastosowania stopów Fe–C–Cr–Si do wytwarzania warstw stopowych na odlewach żeliwnych. W tym celu podjęto próbę wykonania powłok metodą napawania plazmowego na powierzchni próbek o wymiarach $200 \times 50 \times 20\ \text{mm}$, z żeliwa szarego ferrytycznego z grafitem wermikularnym, których powierzchnie oczyszczono uprzednio strumieniowo korundem [57].

Do napawania plazmowego użyto rozdrobnionych materiałów, otrzymanych w procesie odlewniczym, o następującym składzie chemicznym: 2,13% wag. C, 19,65% wag. Cr i 6,28% wag. Si (oznaczenie 34O) oraz 3,84% wag. C, 30,42% wag. Cr i 3,46% wag. Si (oznaczenie 53O). Wielkość rozdrobnionych cząstek wynosiła od 53 do 150 μm , dopuszczając do 25% zawartości frakcji średnicy $< 53\ \mu\text{m}$.

Stopy użyte do badań odznaczają się dużą twardością około (600 HV 30) i odpornością na zużycie ściernie [44, 56], korozję [49] i utlenianie [47]. W stanie lanym odznaczają się małą plastycznością i skłonnością do tworzenia siatki mikropęknięć.

Napoiwy wykonywano na podłożu żeliwnym (EN-GJL-200) o twardości 175 HBW 2,5/187,5 za pomocą urządzenia do napawania plazmowego firmy Wall-Colmonoy CM 403. Napawano z odległości 10 mm jedno-, dwu- i trzywarstwowo, stosując następujące, ustalone w badaniach wstępnych, parametry:

- prąd łuku plazmy 90 A,
- prąd łuku pomocniczego 30 A,
- ilość gazu plazmy (Ar) 3 l/min,
- ilość gazu ochronnego (Ar + H₂) 8 l/min,
- ilość gazu transportującego proszek (Ar + H₂) 2,5 l/min,
- wydatek proszku 5 cm³/min,
- prędkość napawania 4 cm/min,
- szerokość napawania 15 mm.

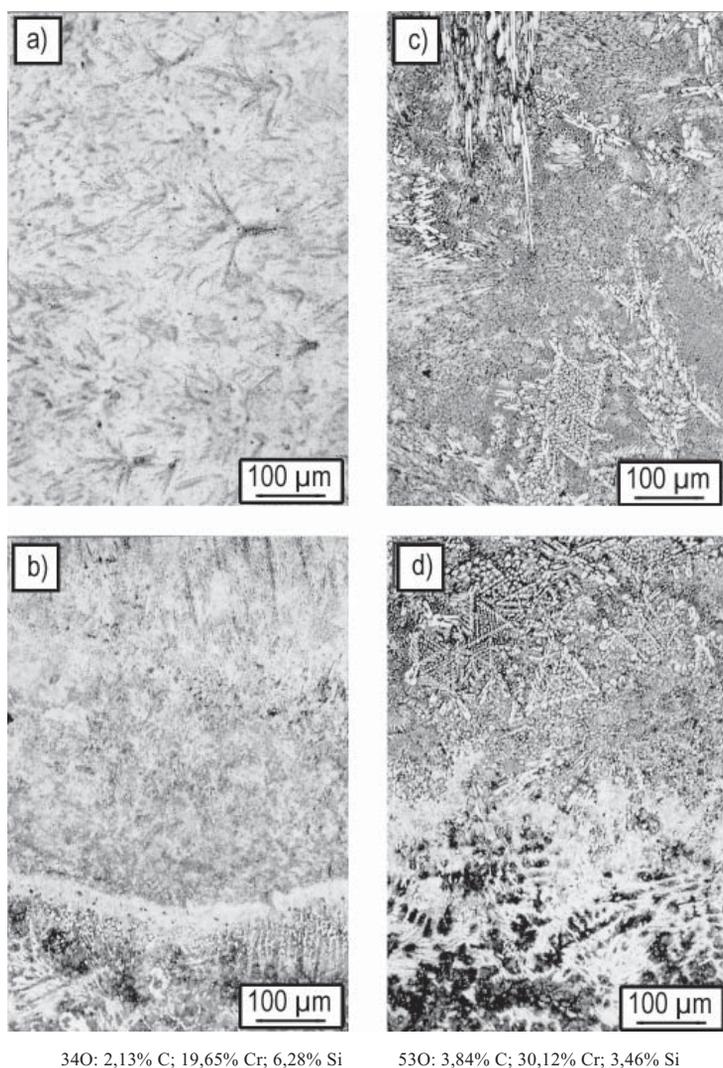
Jakość napawanych warstw oceniano na podstawie badań metalograficznych, określając współczynnik wymieszania materiału napoiwy z podłożem za pomocą analizatora obrazu IBAS 2000 firmy Kontron, a twardość napoin metodą Vickersa przy obciążeniu 300 N.

Wstępnej ocenie poddawano wygląd powierzchni, a zwłaszcza jej chropowatość, zmienną szerokość napoiwy i brak wad typu pęcherze, żużel itp.

Napoiwa jednowarstwowa, wykonana z zastosowaniem podanych parametrów, była gładka, spłaszczona (dobrze rozpływająca się), bez wad, o współczynniku wymieszania równym 43% dla stopu 34O i 54% dla stopu 53O. Nanoszenie drugiej i trzeciej war-

stwy napoiny, odbywające się praktycznie w temperaturze podwyższonej do 250–300 °C, nie pogarszało jakości otrzymanej napoiny – obserwowano lepszą rozpląwność ciekłego materiału.

Twardość wykonanych jednowarstwowo napoin ze stopu 34O wynosiła 630 HV 30, a napoiny wykonanej trzywarstwowo 710 HV 30. Twardość odlewanego stopu 34O wynosiła 590 HV 30 [44]. W przypadku stopu 53O twardość napoiny jednowarstwowej

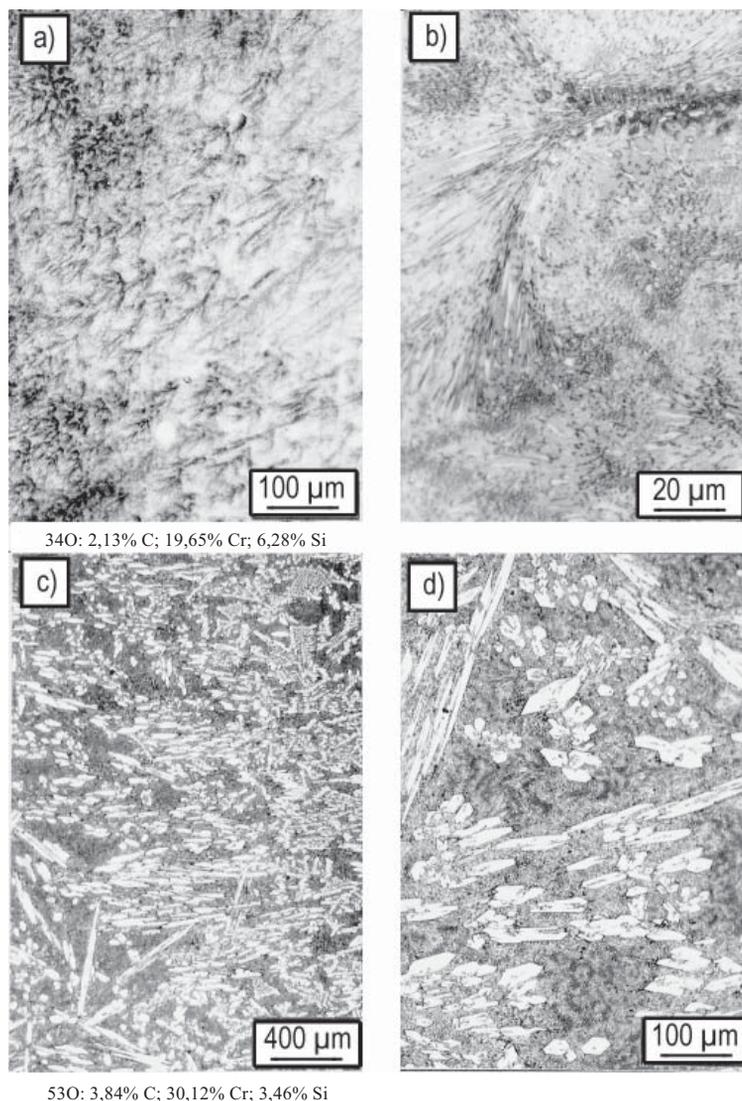


Rys. 11.3. Mikrostruktura napoin jednowarstwowych wykonanych ze stopu 34O: przy podłożu (b), przy powierzchni (a); ze stopu 53O: przy podłożu (d) przy powierzchni (c). Trawiono Mi1Fe. Pow. 200×

Fig. 11.3. Microstructure of single-layer pad-weldings of the alloy 34O: at the surface (a), at the base (b); and of the alloy 53O: at the surface (c); at the base (d) (etched with Mi1Fe; 200×

wynosiła 710 HV 30, trzywarstwowej 750 HV 30, natomiast materiału odlewanego 625 HV 30 [56].

Mikrostrukturę napoin jednowarstwowych pokazano na rysunku 11.3. Jak wynika z rysunku, połączenie napawanych warstw z podłożem jest właściwe, bez wad (głównie



Rys. 11.4. Struktura napoin trzywarstwowych wykonanych ze stopu 340 (a,b) i 530 (c,d).
Trawiono Mi1Fe. Pow.: 50× (c); 200× (a,d) i 1000× (b)

Fig. 11.4. Structure of tri-layer pad-weldings of the alloys 340 (a,b) and 530 (c,d).
Etched with Mi1Fe; 50× (c), 200× (a,d) and 1000× (b)

pęknięć i pęcherzy), a ich mikrostruktura jest typowa dla stopów typu Fe–C–Cr, jednak, ze względu na wymieszanie materiału napoiny z podłożem, obserwuje się mniej niż w stopach odlewanych wydzieleni dużych pierwotnych węglików typu M_7C_3 .

W mikrostrukturze przypowierzchniowych warstw napoin wykonanych trzywarstwowo (rys. 11.4) obserwuje się również mniej wydzieleni węglika typu M_7C_3 , ich dyspersja jest większa, a rozłożenie równomierne, co w rezultacie powinno sprzyjać polepszeniu ich odporności na zużycie ścierne, korozję i utlenianie.

12. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Wprowadzenie odpowiednich pierwiastków stopowych do stopów żelaza z węglem umożliwia zmianę ich właściwości i stwarza możliwość sterowania nimi.

Uznaną grupę stopów odpornych na zużycie ściernie, korozję i utlenianie stanowią stopy Fe–C–Cr. W opublikowanych w ostatnich latach pracach z dziedziny rozwoju i optymalizacji właściwości tej grupy stopów widoczna jest tendencja do wprowadzania do nich tanich i łatwo dostępnych dodatków stopowych. Szczególną rolę przypisuje się tu między innymi dodatkowi krzemu.

W monografii oceniono wpływ dodatku krzemu na zmiany właściwości stopów Fe–C–Cr spowodowane oddziaływaniem tego pierwiastka na ich strukturę, a szczególnie na cechy osnowy i jej twardość oraz na regulację udziału, rodzaju, kształtu, wielkości i rozmieszczenia twardych wydzieleni.

Ocena oddziaływania krzemu została wykonana dla stopów zawierających od 0,5 do 5,5% wag. C, od 7,3 do 62,0% wag. Cr oraz od 0,1 do 11,5% wag. Si (tab. 4.1), na podstawie obliczeń termodynamicznych, badań metalograficznych, badań odporności na zużycie ściernie, korozję i utlenianie oraz badań wytrzymałościowych, w tym badań w podwyższonej temperaturze.

12.1. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

12.1.1. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA BADANYCH STOPÓW

Badania wpływu krzemu na właściwości stopów Fe–C–Cr wykonywano na próbkach wytopionych w oporowym piecu Tammana lub indukcyjnym piecu średniej częstotliwości oraz na próbkach napoin wytworzonych w procesie napawania samoosłonowymi elektrodami proszkowymi.

Ze względu na silnie grafityzujące oddziaływanie krzemu stwierdzono, że już w procesie doboru składu wsadu metalowego możliwe jest wyeliminowanie z mikrostruktury, niekorzystnych ze względu na odporność na zużycie ściernie, korozję czy utlenianie, wydzieleni grafitu. Osiąga się to przez zmniejszenie do niezbędnego minimum jego dodatku we wsadzie metalowym oraz zastąpienie go węglikiem chromu Cr_3C_2 (rys. 5.2).

Na podstawie proponowanych w literaturze równań maksymalnej rozpuszczalności węgla w stopach Fe–C–Cr–Si sporządzono nomogramy, które w praktyce umożliwiają

dobranu składu chemicznego stopu gwarantującego całkowite rozpuszczenie węgla i w efekcie wyeliminowanie wydzielenia grafitu z mikrostruktury (rys 5.3).

12.1.2. OBLICZENIA I WERYFIKACJA UKŁADÓW RÓWNOWAGI FAZOWEJ

Korzystając z danych termodynamicznych energii tworzenia faz, zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS oraz danych literaturowych, obliczono i sporządzono teoretyczny wykres powierzchni likwidus układu Fe–C–Cr. Na jego podstawie wyznaczono powierzchnie likwidus pseudopoczwońnych układów Fe–C–Cr–Si, zawierających 3, 6 i 10% wag. Si, odpowiadających krystalizacji stopów w warunkach rzeczywistych w procesach odlewania lub napawania (rys. 6.1a-d).

Prowadzone badania metalograficzne, rentgenowskie i metodą termicznej analizy różnicowej, potwierdziły zgodność otrzymanych wykresów z warunkami praktycznymi i danymi literaturowymi. Zaproponowane równania równowagi termodynamicznej stanowiły podstawę do oceny wpływu krzemu na krystalizację stopów Fe–C–Cr.

Stwierdzono, że wprowadzenie 3% wag. krzemu do stopów Fe–C–Cr powoduje zmniejszenie obszarów pierwotnej krystalizacji ferrytu, austenitu i cementytu stopowego oraz powiększenie obszarów pierwotnej krystalizacji węgla typu M_7C_3 (w kierunku mniejszej zawartości chromu i węgla – wskutek zmniejszenia przez dodatek krzemu rozpuszczalności w osnowie chromu i węgla) oraz grafitu. Zanika ponadto obszar pierwotnej krystalizacji węgla typu $M_{23}C_6$.

W stopach zawierających 6% wag. krzemu mogą bezpośrednio z cieczy krystalizować już tylko trzy fazy, a mianowicie ferryt stopowy, węgiel typu M_7C_3 i grafit.

Zwiększenie zawartości krzemu do 10% wag. powoduje dalsze powiększanie się obszarów pierwotnej krystalizacji węgla typu M_7C_3 i grafitu, a zmniejszający się obszar występowania ferrytu stopowego zostaje rozdzielony obszarem pierwotnej krystalizacji kruchej i twardej fazy σ , która wydziela się w temperaturze około 1300 °C (około 500 °C wyższej niż w układzie Fe–Cr).

Dalszy proces krystalizacji badanych stopów, przebiegający poniżej temperatury likwidus, ma znaczący wpływ na tworzenie kolejnych faz w istotny sposób wpływających na właściwości badanych stopów. Na podstawie danych literaturowych i zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS oraz za pomocą sprawdzonych równań równowagi dla powierzchni likwidus obliczono i sporządzono przekroje izotermiczne układów Fe–C–Cr i Fe–C–Cr–Si w temperaturze 1200 °C (rys. 6.4a–d).

Stwierdzono, że wprowadzenie 3% wag. krzemu powoduje zmniejszanie się obszarów występowania cementytu, austenitu i węgla $M_{23}C_6$ oraz pojawienie się obszaru występowania fazy σ . Zwiększają się obszary występowania węgla typu M_7C_3 i grafitu oraz pojawiają się obszary występowania krzemków Cr_5Si_3 i Cr_3Si oraz węgla krzemu.

Dodatek 6% wag. krzemu prowadzi do dalszego zmniejszenia obszaru występowania austenitu i cementytu, z równoczesnym powiększaniem się obszarów, w których krzemki, faza σ i grafit występują w równowadze z fazami α , γ i węglikiem typu M_7C_3 .

Wprowadzenie 10% wag. Si powoduje dalsze powiększanie się tych obszarów, a krzemek Cr_5Si_3 występuje już w całym badanym obszarze w równowadze z fazą α , grafitem i węglikiem typu M_7C_3 już dla zawartości chromu w stopach poniżej 30% wag. oraz z fazą σ w przypadku mniejszej zawartości węgla. Zanikają ostatecznie obszary występowania austenitu i cementytu, a zatem stopy te w całym zakresie temperatur mają osnowę ferrytyczną.

12.1.3. IDENTYFIKACJA FAZ WYSTĘPUJĄCYCH W BADANYCH STOPACH

Badania sprawdzające otrzymanych wykresów oraz identyfikację faz występujących w stopach otrzymanych w warunkach rzeczywistych wykonano metodą metalograficzną, rentgenowską oraz za pomocą mikroskopu skaningowego i transmisyjnego. W badaniach metalograficznych zastosowano zarówno proponowane w literaturze, jak i opracowane przez autora metody ujawniania i identyfikacji faz występujących w stopach Fe–C–Cr i Fe–C–Cr–Si.

Badania metalograficzne próbek serii L (tab. 4.1) pozwoliły na identyfikację w stopach 3L–S17L typowych faz, występujących w przedstawionych układach, a mianowicie roztworu stałego α oraz węglików typu M_7C_3 i M_3C , których ilość zależy, w stopach z minimalną zawartością krzemu, od ilości węgla i chromu, a wielkość od prędkości stygnięcia. Wprowadzenie do tych stopów krzemu sprzyja wzrostowi ilości pierwotnych wydzieleni węgla typu M_7C_3 , co zgodnie jest z przedstawionymi wykresami równowagi fazowej.

Badania rentgenowskie potwierdziły występowanie w badanych próbkach o zawartości do 30% wag. chromu węgla typu M_7C_3 , a osnowa próbek zawierających minimalną ilość krzemu składa się z ferrytu lub/i austenitu, który zanika wraz z wprowadzeniem krzemu do stopu.

Stwierdzono także, że ze wzrostem zawartości krzemu w stopie zmniejsza się parametr sieci ferrytu, deformacja ta prowadzi do umocnienia tego roztworu stałego, a przez to zwiększenia jego twardości (rys. 6.8).

W stopach wysokochromowych i wysokowęglowych (9SL–12SL, tab. 4.1) na pierwotnie wykrytych, iglastych wydzieleniach węglików typu M_7C_3 oraz na kryształizujących z cieczy w drugiej kolejności wydzieleniach tworzy się w reakcji perytektycznej kolejna faza i ostatecznie osnowa stopu (rys. 6.5–6.7). Metody metalograficzne umożliwiły ujawnienie i identyfikację występującego w tych stopach węgla typu M_7C_3 . Jego obecność potwierdziły badania rentgenowskie, które ponadto umożliwiły identyfikację, za pomocą kart ASTM, krzemków chromu i żelaza typu M_3Si , fazy węgli-

kokrzemkowej Nowotnego o wzorze $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$ i połączeń Cr–C–Si oraz Fe–C–Si, a ponadto fazy (nie opisanej w kartach ASTM) od której uzyskano refleksy odpowiadające odległościom międzypłaszczyznowym $d = 0,218$ i $0,195$ nm występującej w stopach 10SL i 12SL.

Na podstawie wyników badań próbek stopów 9SL–12SL, prowadzonych za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego, stwierdzono, że pierwotne węgliki typu M_7C_3 nie zawierają krzemu, a uwzględniając udział w nich chromu i węgla, można ogólnie zapisać, że są to węgliki mieszane $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_7\text{C}_3$ ($x = 6, y = 1$).

Faza wtórna w stopie 12SL, krystalizująca z cieczy po węgliku typu M_7C_3 , została zidentyfikowana jako węglkokrzemek $(\text{Fe,Cr})_5(\text{C,Si})_3$, a w stopie 10SL węglkokrzemek $(\text{Fe,Cr})_3(\text{C,Si})_2$. Ustalono, że faza tworząca się w reakcji perytektycznej z wymienionymi powyżej węglikiem i węglkokrzemkiem jest węglkokrzemkiem typu M_7X_3 ($\text{M} = \text{Cr, Fe, X} = \text{C, Si}$) – (rozdz 6.3.3).

Osnowę badanych stopów stanowi krzemek typu M_3Si zawierający od 25 do 26% at. Si, w rozpatrywanym przypadku $(\text{Fe,Cr})_3\text{Si}$, który może (zgodnie z danymi literaturowymi) rozpuścić do 4% at. C.

Zmniejszenie szybkości stygnięcia badanych stopów do 20 °C/min prowadzi do wzrostu wydzielen pierwotnych węglików typu M_7C_3 i wzrostu o około 5% zawartości w nich chromu.

W stopach 10SL i 12SL zidentyfikowano krystalizujący w reakcji perytektycznej węglkokrzemek typu M_7X_3 , ale w stopach 9SL i 11SL faza ta, zawierająca około 11% at. C, odpowiada zgodnie z danymi literaturowymi fazie Nowotnego, mogącej rozpuścić do 11,5% at. węgla.

Osnowę wolno stygnących próbek stanowi krzemek typu M_3Si . Wyjątek stanowi stop zawierający najmniejszą ilość krzemu (11SL), w którym osnowa zawiera jedynie około 18% at. Si, a zatem można sądzić, że jest to ferryt stopowy.

Badania próbek wyżarzanych w temperaturze 1200 °C przez 36 godzin miały, między innymi, na celu sprawdzenie obliczonego teoretycznie dla tej temperatury układu równowagi fazowej Fe–C–Cr–Si (rozdz. 6.3.3.3).

Stwierdzono, że w badanych stopach występują, zgodnie z obliczonym układem, bogate w chrom węgliki typu M_7C_3 oraz węglkokrzemek typu M_7X_3 perytektycznie krystalizujący na wydzieleniach pierwotnych, którego występowania nie wykazano w obliczeniach teoretycznych.

Osnowę stopów 9SL i 10SL stanowi bogaty w żelazo krzemek $(\text{Fe,Cr})_3\text{Si}$, potwierdzają to obliczenia teoretyczne, w pozostałych stopach 11SL i 12SL nie stwierdzono jednak jego obecności.

Stwierdzono występowanie niewielkiej ilości fazy typu M_5X_3 w próbce 12SL oraz węglkokrzemku typu M_3X_2 w próbce 11SL.

Badania za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego potwierdziły obecność w badanych stopach węglików typu M_7C_3 , krzemków typu M_3Si_3 oraz krzemku typu

M_3Si , nie pozwoliły jednak na jednoznaczną identyfikację innych faz, których występowanie stwierdzono na podstawie badań metalograficznych i rentgenowskich.

Ocenę wpływu dodatku do 9,5% wag. krzemu na budowę strukturalną napoin (rozdz. 6.4) przeprowadzono dla zmiennej zawartości tego pierwiastka oraz zmiennej szybkości stygnięcia stopów zawierających od 0,5 do 5,2% wag. C, od 7,3 do 31,3% wag. Cr (tabela 4.1, stopy 1N–21N).

Badania metalograficzne napoin, zawierających do 0,9% wag. C i do 10,3% wag. Cr, wykazały, że mikrostruktura próbek z minimalną ilością krzemu składa się z martenzytu, austenitu szczytkowego i niewielkiej ilości perlitu, i że zmniejszeniem szybkości stygnięcia zwiększa się wielkość igieł martenzytu, zmniejsza ilość austenitu szczytkowego oraz pojawiają się igły bainitu (rys. 6.12a).

Zwiększenie ilości krzemu w napoinie prowadzi do powiększenia w mikrostrukturze obszarów perlitu (których wielkość wzrasta ze zmniejszeniem się szybkości stygnięcia) i przy zawartości około 4% wag. Si krystalizuje eutektyka $[\alpha + M_7C_3]$, a przy dodatku 6% wag. Si struktura składa się z ferrytu, perlitu i dużej ilości eutektyki $[\alpha + M_7C_3]$.

Dalsze powiększenie zawartości krzemu prowadzi do krystalizacji bezpośrednio z cieczy ferrytu i ostatecznie eutektyki $[\alpha + M_7C_3]$, której ilość wzrasta ze zmniejszeniem szybkości stygnięcia stopu (rys. 6.12b).

Badania rentgenowskie tej grupy stopów wykazały, że przy zawartości do około 3,5% wag. Si stopy są dwufazowe ($Fe\alpha + Fe\gamma$), a ilość austenitu zmniejsza się ze zmniejszaniem szybkości stygnięcia (rys. 6.13). Pozostałe stopy są jednofazowe i składają się wyłącznie z ferrytu, przy czym brak jest jakichkolwiek efektów związanych z występowaniem węglików w strukturze.

Na podstawie położenia refleksu (110) od ferrytu stwierdzono, spowodowaną dodatkiem krzemu, zmianę parametru sieci ferrytu (rys. 6.16) oraz w próbce, zawierającej największą ilość krzemu (stop 8N) i stygnącej z szybkością 5 °C/min, występowanie krzemku żelaza Fe_3Si (rys. 6.14, 6.15).

Badania wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły obecność zidentyfikowanych faz i składników struktury, tj. martenzytu, ferrytu i perlitu, a ponadto stwierdzono obecność w austenicie węglików typu $M_{23}C_6$.

Perlit w stopie zawierającym około 2% wag. Si składa się z ferrytu i węglików typu M_3C i M_7C_3 , a ze zwiększeniem zawartości krzemu tworzy się ponadto eutektyka węglkowa $[\alpha + M_7C_3]$, przy czym węgliki typu M_7C_3 wchodzi nie tylko w skład perlitu, lecz występują także w ferrycie.

W próbkach zawierających powyżej 6% wag. Si stwierdzono już tylko obecność ferrytu z węglnikami typu M_7C_3 i ferrytu z węglnikami typu M_3C , a ponadto krzemku typu Fe_3Si , który zidentyfikowano w badaniach metalograficznych i rentgenowskich dopiero przy zawartości około 10% wag. krzemu.

Napoiny wysokochromowe i wysokowęglowe Fe–C–Cr–Si, zawierające minimalną ilość krzemu, składają się z węglików typu M_7C_3 oraz ferrytu i austenitu, przy czym ten

ostatni zanika przy najmniejszej szybkości stygnięcia. Ze zwiększeniem ilości węgla i chromu w napoinie zwiększa się ilość węglików typu M_7C_3 i w stopach 13N i 18N występują, oprócz drobnych węglików eutektycznych, również wydzielenia węglików pierwotnych.

Wprowadzenie krzemu prowadzi do krystalizacji pierwotnych, a następnie eutektycznych węglików typu M_7C_3 osadzonych w osnowie ferrytycznej oraz powoduje zanik wydzielen austenitu. Dalszy wzrost ilości krzemu oraz zmiana szybkości stygnięcia nie wpływają na rodzaj krystalizujących faz, zwiększa się jedynie wielkość wydzielen pierwotnych i eutektycznych węglika typu M_7C_3 .

Wyjątek wśród badanych stopów stanowi napoina zawierająca w mikrostrukturze 2,68% wag. C, 22,73% wag. Cr i 4,97% wag. Si (stop 11N), w której występują na granicach ziaren (uwidocznione, dzięki specjalnej metodzie trawienia zaproponowanej przez autora) wydzielenia (rys. 6.19) oraz napoiny z największą ilością krzemu (próbki 17N, 20N i 21N), w strukturze których obserwuje się, (wskutek przekroczenia maksymalnej rozpuszczalności węgla) wydzielenia grafitu (rozdz. 5.2).

Badania rentgenowskie próbek tej grupy stopów potwierdzają obecność w mikrostrukturze ferrytu i austenitu oraz węglików typu M_7C_3 , a w próbkach zawierających powyżej 3% wag. Si jedynie ferrytu i węglików.

Również w tej grupie stopów obserwuje się zmniejszanie parametru sieci ferrytu z $a = 0,2866$ nm dla próbki o minimalnej zawartości Si do $a = 0,2847$ nm w próbce zawierającej 8,29% wag. Si.

Występującą w stopie 11N fazę, uwidoczną w badaniach metalograficznych, zidentyfikowano za pomocą kart ASTM jako połączenie FeSiC, chociaż nie można wykluczyć związku typu CrSiC.

Badania za pomocą TEM potwierdziły obecność zidentyfikowanych dotychczas faz, ujawniając ponadto w próbkach zawierających niewielką ilość krzemu występowanie obszarów austenitu, martenzytu i perlitu.

Zastosowanie mikrosondy w badaniach próbek tej grupy napoin pozwoliło na stwierdzenie, że węgliki typu M_7C_3 zawierają zasadniczo więcej chromu (48–55% wag.) niż żelaza (32–41% wag.). Wraz ze wzrostem zawartości krzemu w stopach wzrasta ilość chromu w węglkach, jednak nie stwierdza się w nich obecności krzemu.

Osnowa stopów składa się głównie z żelaza oraz chromu (do 12% wag. w próbce z najmniejszą zawartością krzemu), którego ilość zmniejsza się gwałtownie o 40–65% po wprowadzeniu do badanych napoin krzemu, a który pozostaje w osnowie i jego ilość zwiększa się do 14% wag., zwłaszcza w stopach zawierających największą zawartość tego pierwiastka. Stwierdzono ponadto obecność węgla w osnowie wszystkich stopów pierwszej podgrupy (stopy 9N–12N, w których jego zawartość wynosiła od 0,15 do 0,19% wag. C) oraz w pozostałych stopach zawierających minimalną ilość krzemu (stopy 13N i 18N zawierające od 1,3 do 1,4% wag. C).

Występujące w stopie 11N wydzielenia na granicach ziarn, zidentyfikowane jako fazy typu FeSiC lub CrSiC , zawierające 2,77% wag. C, 5,98% wag. Cr i 7,19% wag. Si, są (zgodnie z danymi literaturowymi) węglkokrzemkami żelaza Fe_6CSi , a dokładniej $(\text{Fe,Cr})_6\text{CSi}$, ponieważ zawierają 11,3% at. C, 12,6% at. Si, 70,46% at. Fe i 5,65% at. Cr, krystalizującymi z bogatego w krzem ferrytu albo w wyniku rozpadu bogatego w krzem austenitu.

W odlewanych stopach Fe–C–Cr–Si (11O–56O, tabela 4.1) występują również charakterystyczne, ujawnione w próbkach laboratoryjnych i napoinach, fazy. W próbkach przedeutektycznych są to pierwotne dendryty roztworu stałego i ze wzrostem zawartości węgla i chromu eutektyczne, a następnie pierwotne i eutektyczne wydzielenia węglików, których ilość i wielkość zależy od zawartości C i Cr (rys. 6.22).

Mikrostruktura ferrytyczno-perlityczna z austenitem szczątkowym i wydzieloną na granicach ziarn niewielką ilością eutektyki węglkowej nie ulega zmianie po wprowadzeniu do 2% wag. krzemu. Dopiero 4% wag. Si prowadzi do krystalizacji obszarów ledeburytycznych oraz zwiększenia eutektyki węglkowej (szczególnie w stopach zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu 11O–26O). Dalsze zwiększenie zawartości krzemu sprzyja ferrytyzacji osnowy, a przy zawartości 8% wag. Si mikrostruktura próbki składa się z ferrytu i węglików eutektycznych i nie ulega zmianie przy wprowadzeniu 10% wag. Si. W próbce zawierającej największą ilość krzemu oraz 1,2% wag. C i 9,8% wag. Cr występują wydzielenia grafitu (rys. 6.23a), mimo że dla tego stopu, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, maksymalna rozpuszczalność węgla w temperaturze 1300 °C wynosi od 2,1 do 2,6% wag. (rozdział 5.3).

W stopach zawierających powyżej 3% wag. C i 25% wag. Cr nie obserwuje się tak wyraźnego wpływu krzemu na strukturę. Wprowadzenie 2% wag. Si powoduje zmianę osnowy z austenitycznej na ferrytyczno-perlityczną i dalej ze wzrostem zawartości krzemu na ferrytyczną.

Zwiększenie ilości krzemu sprzyja również krystalizacji większej ilości węglików pierwotnych i eutektycznych. W przypadku maksymalnej badanej zawartości chromu, węgla i krzemu (próbka 56O) obserwuje się w mikrostrukturze próbki drobne wydzielenia grafitu (rys. 6.23b), mimo że teoretycznie obliczona ilość węgla, jaką dana próbka może rozpuścić w temperaturze 1300 i 1500 °C, jest większa niż stwierdzona w próbce na podstawie analizy składu chemicznego.

W omawianym stopie obserwuje się fazę wykrytowaną w wyniku reakcji perytektycznej na pierwotnych węglkach typu M_7C_3 (rys. 6.23b), zidentyfikowaną w badaniach laboratoryjnych jako węglkokrzemek typu M_7X_3 (patrz rozdział 6.3).

Zwiększenie szybkości stygnięcia badanych stopów nie powoduje jakościowej zmiany występujących w nich faz, prowadzi jedynie do ich rozdrobnienia (rys. 6.25).

Badania rentgenowskie stopów odlewanych potwierdziły występowanie w badanych próbkach faz typowych dla stopów Fe–C–Cr, a mianowicie ferrytu, austenitu, węglików typu M_7C_3 i M_3C oraz połączeń typu FeSiC i CrSiC związanych z podwyższoną

zawartością krzemu, które zidentyfikowano w próbkach laboratoryjnych i napoinach Fe–C–Cr–Si.

12.1.4. POMIAR TWARDOŚCI I ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE BADANYCH STOPÓW

Pomiary twardości badanych stopów wykonano metodą Vickersa, a odporności na zużycie ściernie zmodernizowaną metodą Hawortha (rozdz. 7).

Wpływ dodatku krzemu na wymienione właściwości stopów Fe–C–Cr określano dla próbek laboratoryjnych, napoin i odlewów. Twardość próbek laboratoryjnych zawierających minimalną ilość krzemu (3L–7L, tabela 4.1) zwiększa się o 50% wraz ze zwiększającą się w stopie ilością węgla do około 5% wag. i chromu do około 27% wag..

Wprowadzenie 3 lub 6% wag. Si (przy stałej zawartości węgla i chromu) prowadzi do zwiększenia mikrotwardości osnowy i ilości węglików w strukturze, a przez to do zwiększenia twardości stopów, szczególnie widocznego w stopach o mniejszej zawartości węgla (do około 4% wag.) i chromu (do około 20% wag.). Obserwuje się nawet 50-procentowe zwiększenie twardości omawianej grupy w porównaniu do wartości określonej dla stopów zawierających dwukrotnie większą zawartość chromu.

Mikrotwardość osnowy tej grupy stopów zwiększa się o 50% w przypadku stopów z dodatkiem 3% wag. Si i o 20% dla stopów z dodatkiem 6% wag. Si, szczególnie, co stwierdzono również w pomiarach twardości, w przypadku stopów zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu. Stwierdzono ponadto nieznaczny wpływ dodatku krzemu na zmianę mikrotwardości pierwotnych węglików typu M_7C_3 .

Twardość stopów o największej zawartości chromu i węgla jest bardzo duża (tab. 7.2, stopy 9SL–12SL) i nie obserwuje się istotnego związku między składem chemicznym, szczególnie zawartością krzemu w stopie, a ich twardością.

Mikrotwardość osnowy tych stopów, którą tworzy krzemek typu M_3Si , wynosi od 860 HV 0,1 w przypadku stopu zawierającego najmniejszą ilość krzemu do 1270 HV 0,1 dla stopu z największą ilością krzemu. Mikrotwardość węglików typu M_7C_3 wynosi około 1800 HV 0,1, a pozostałych faz zidentyfikowanych w tych stopach, a mianowicie: węglikokrzemków typu M_7X_3 od 1300 do 1600 HV 0,1, typu M_3X_2 1250 HV 0,1 i typu M_5X_3 1320 HV 0,1.

Na podstawie analizy wyników pomiarów odporności na zużycie ściernie, zestawionych w tabeli 7.2, można stwierdzić, że podobnie jak twardość, również odporność na tego rodzaju zużycie zwiększa się w miarę zwiększania zawartości w stopach węgla i chromu około 30-krotnie oraz krzemu – szczególnie w stopach o mniejszej zawartości C i Cr – 15-krotnie.

Odporność na zużycie ściernie laboratoryjnych stopów zawierających około 60% wag. Cr (stopy 9SL–12SL) jest również bardzo dobra, jednak ze względu na ich dużą kruchość, a przez to liczne mikropęknięcia, wzdłuż których ułatwione jest wyłabianie metalu

luźnym ścierniwem, jest porównywalna ze stopami zawierającymi o ponad połowę mniej chromu.

Twardość napoin zawierających do 1% wag. C i 10% wag. Cr zwiększa się o 60% ze zwiększeniem się do 3,5% wag. krzemu w stopie, powodującego tworzenie się perlitu i martenzytu w strukturze stopu (rozdz. 7.2). Proces ferrytyzacji osnowy stopów i wydzielanie się siatki eutektyki węglkowej, w związku ze zwiększaniem zawartości krzemu w napoinie, prowadzi do zmniejszenia, nawet o 38%, ich twardości.

Nie obserwuje się wpływu szybkości stygnięcia na twardość napoin, z wyjątkiem próbki zawierającej minimalną ilość krzemu, w której zmniejszenie szybkości stygnięcia powoduje 30-procentowy wzrost twardości.

Mikrotwardość obszarów martenzytycznych zwiększa się w próbkach zawierających do 3,5% wag. Si o 50% (podobnie jak twardość tych próbek), obszarów perlitycznych w próbkach zawierających do 6% wag. Si o 77%, eutektyki węglkowej w próbkach z dodatkiem większym niż 4% wag. krzemu o 120% oraz ferrytu w napoinach zawierających więcej niż 5% wag. Si o 60%. Pomimo takich zmian mikrotwardości składników mikrostruktury, spowodowanych dodatkiem krzemu, nie obserwuje się (z wyjątkiem pierwszych próbek zawierających do 3,5% wag. Si) istotnych zmian ich twardości. Zmiany te nie wpływają również na odporność na zużycie ścierne i jest ona około 3-krotnie większa niż próbek referencyjnych ze stali St3S i 60 stosowanych w próbach laboratoryjnych.

Zwiększenie zawartości węgla i chromu (napoiny zawierające powyżej 2,7 %wag. C i 17% wag. Cr) prowadzi do wyraźnego zwiększenia twardości i około 5-krotnego zwiększenia odporności na zużycie ścierne w porównaniu z omawianymi napoinami.

Również w tym przypadku nie obserwuje się wyraźnego i jednoznacznego wpływu dodatku krzemu oraz szybkości stygnięcia na twardość badanych napoin.

Twardość stopów omawianej grupy mieści się w granicach od 620 do 770 HV 30 (niektóre próbki osiągają twardość powyżej 800 HV 30: 810 HV 30 próbka zawierająca największą ilość węgla, chromu i krzemu, i 880 HV 30 próbka zawierająca największą ilość chromu i węgla oraz najmniejszą ilość krzemu – napawane w temperaturze podłoża równej 200 °C), a różnica twardości stopów stygnących z różną szybkością zawarta jest w przedziale od 5 do 20%.

Mikrotwardość węglków pierwotnych typu M_7C_3 zwiększa się ze wzrostem ilości krzemu, maksymalnie o około 10%. Mikrotwardość mieszaniny osnowy badanych napoin i węglków eutektycznych typu M_7C_3 zwiększa się jednoznacznie (o 60%) ze wzrostem zawartości krzemu jedynie w stopach zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu (około 3% wag. C i 20% wag. Cr). Maksymalną mikrotwardość mieszaniny osnowy i węglków określono dla próbki zawierającej 2,7% wag. C, 23% wag. Cr i 5% wag. Si, w której strukturze zidentyfikowano obecność wydzieleni węglkokrzemku $(Fe,Cr)_6CSi$ (próbka 11N).

W stopach o większej zawartości węgla i chromu obserwuje się ze wzrostem zawartości krzemu 15-procentowe zmniejszenie mikrotwardości eutektyki, a w napoinach o największej zawartości C i Cr zwiększa się mikrotwardość eutektyki o 64% dopiero po wprowadzeniu 8,3% wag. Si.

Badania odporności na zużycie ściernie napoin wykazały wyraźny wpływ dodatku krzemu w stopach zawierających około 3,0% wag. C i 20% wag. Cr dopiero przy zawartości 5% wag. Si, a próbka 11N, w której strukturze zaobserwowano wydzielenia węglíkokrzemku $(\text{Fe,Cr})_6\text{CSi}$, wykazuje największą odporność na zużycie ściernie (0,48 g), wzrastającą dalej (0,30 g) wraz ze zmniejszającą się szybkością stygnięcia (wyższa temperatura podłoża podczas napawania równa 600 °C).

W pozostałych grupach stopów nie stwierdzono tak znacznego, mającego praktyczne znaczenie, wpływu dodatku krzemu na odporność na zużycie. Zwiększająca się wielkość zużycia stopów, zawierających największą ilość węgla i chromu, jest spowodowana albo pojawieniem się w strukturze wydzielení grafítu, albo wzrostem ich kruchości i tworzącą się siatką mikropełnięć.

Twardość próbek odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si (rozd. 7.3) zwiększa się, co stwierdzono również w dotychczasowych pomiarach twardości stopów laboratoryjnych i napoin, wraz z powiększaniem zawartości w nich węgla i chromu o 60% w stopach z minimalną zawartością krzemu.

Wprowadzenie do tych stopów 2% wag. Si powoduje zmniejszenie twardości od 7 do 32% spowodowane perlityzacją osnowy. Dodatek 4% wag. krzemu prowadzi do zwiększenia twardości stopów (w porównaniu z próbkami zawierającymi 2% wag. Si) od 2 do 20%, największy w przypadku próbek zawierających najwięcej węgla i chromu.

Zawartość krzemu powyżej 6% wag. sprzyja zwiększaniu twardości próbek zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu (do 3% wag. C i do 25% wag. Cr).

Zmiana twardości próbek jest wynikiem utwardzania przez krzem osnowy ferrytycznej oraz sprzyjającego oddziaływania tego pierwiastka podczas tworzenia większej ilości bogatych w chrom węglíków typu M_7C_3 . Potwierdzają to pomiary mikrotwardości osnowy oraz węglíków, a przebieg zmian jest podobny do zmian twardości próbek.

Mikrotwardość osnowy zwiększa się ze zwiększaniem się zawartości krzemu w danej grupie stopów, od 40% w przypadku próbek wolno stygnących (o średnicy 30 mm) do 80% dla próbek szybko stygnących (o średnicy 15 mm).

Również mikrotwardość węglíków pierwotnych zwiększa się w stopie ze wzrostem zawartości krzemu. Nie obserwuje się jednoznacznego wpływu (oprócz wpływu na ilość i wielkość wydzielení) prędkości stygnięcia na mikrotwardość węglíków typu M_7C_3 .

Odporność na zużycie ściernie odlewanych stopów, zawierających najmniejszą ilość węgla, chromu i do 2% wag. krzemu, jest niewielka i porównywalna z odpornością referencyjnych stali St3S i 60.

Wprowadzenie do 2% wag. Si powoduje w każdej grupie odlewanych stopów zmniejszenie odporności na zużycie ściernie i dopiero większy niż 4-procentowy dodatek krze-

mu zwiększa odporność. Największy wpływ tego pierwiastka obserwuje się – podobnie jak w przypadku wpływu krzemu na wzrost twardości – w stopach zawierających do 3% wag. C i do 25% wag. Cr, osiągając wartości uzyskane dla najlepszych z dotychczas badanych grup stopów Fe–C–Cr–Si.

Odporność na zużycie ściernie stopów o największej zawartości węgla i chromu jest bardzo duża i pogarsza się pod wpływem dodatku krzemu, co spowodowane jest znacznym wzrostem kruchości stopów i powstaniem mikropęknięć oraz wydzielaniem się grafitu w strukturze próbki zawierającej najwięcej krzemu.

12.1.5. BADANIE ODPORNOŚCI NA UTLENIANIE STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Odporność na utlenianie badanych stopów Fe–C–Cr–Si (rozd. 8) określono nieciągłą i ciągłą metodą grawimetryczną w temperaturze 800 i 1000 °C i w czasie do 100 godzin.

Badania odporności na utlenianie nieciągłą metodą grawimetryczną w temperaturze 800 °C, ze względu na niewielki przyrost masy próbek, nie pozwoliły na jednoznaczną interpretację otrzymanych wyników. W poszczególnych grupach badanych stopów wskazywały one na tendencję zwiększania się odporności na utlenianie ze wzrostem zawartości krzemu.

Określenie odporności na utlenianie w temperaturze 1000 °C pozwoliło na stwierdzenie, że już 2-procentowy dodatek krzemu powoduje wyraźne zmniejszenie wzrostu masy próbek (zahamowanie procesu utleniania) oraz że niezależnie od zawartości chromu i węgla w stopie, po wprowadzeniu około 4% wag. Si odporność badanych stopów na utlenianie osiąga swoje maksimum i nie ulega praktycznie zmianom.

Badania odporności próbek na utlenianie ciągłą metodą grawimetryczną prowadzono jedynie w temperaturze 1000 °C w czasie do 15 godzin (rys. 8.1), a wybrane próbki, odznaczające się największą odpornością, badano również w czasie do 100 godzin (rys. 8.2).

Stwierdzono, że odporność badanych próbek na utlenianie zwiększa się ze wzrostem zawartości C i Cr, a najkorzystniejsze oddziaływanie dodatku krzemu obserwuje się w stopach zawierających do 2,25% wag. C i do 20% wag. Cr. Największą odpornością odznaczają się stopy zawierające około 4% wag. Si oraz stop zawierający największą ilość krzemu oraz 3,8% wag. C i 25% wag. Cr, w którego strukturze zaobserwowano wydzielenia węglikokrzemku typu M_7X_3 (próbka 56O).

Badania procesu utleniania w czasie do 100 godzin najbardziej odpornych na utlenianie próbek pozwoliły stwierdzić, że ich odporność na utlenianie jest porównywalna ze stopami kobaltu (Co–10Cr–11Al) znanymi z dużej odporności na utlenianie.

Odporność na utlenianie stopów, zawierających około 60% wag. Cr, 5% wag. C i od 7,5 do 11% wag. Si (stopy 9SL–12SL), określona w temperaturze 1100 °C i czasie do 75 godzin jest również bardzo duża, przy czym największą odpornością odznacza się

stop z tej grupy zawierający najmniejszą ilość krzemu (rys. 8.3). Jest to związane z mniejszą ilością mikropełnięć, a przez to mniejszą powierzchnią utleniania próbek.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni badanych próbek ujawniły, że proces utleniania stopów, zawierających najmniejszą ilość węgla i chromu, ma charakter wżerowy (szybkie, narastające w głąb materiału niszczenie stopu – rys. 8.4 i 8.5).

Ze zwiększaniem w stopie ilości chromu i krzemu charakter utleniania zmienia się na równomierny, powierzchniowy. Tworzy się cienka, pozbawiona pęknięć, szczelna, powłoka ochronna (rys. 8.6).

Badania rentgenowskie utlenionych próbek wykazały obecność w warstwie powierzchniowej tlenków typu M_2O_3 i/lub M_3O_4 . Zaobserwowano również refleksy dyfrakcyjne pochodzące od składników struktury badanych stopów, a mianowicie ferrytu, węglików typu M_7C_3 i M_3C oraz węglikokrzemków. Oznacza to, że utworzona warstwa tlenków jest bardzo cienka albo że znajdują się w niej nie utlenione do końca fragmenty próbki oddzielone od podłoża.

Obserwacje powierzchni utlenionych próbek, prowadzone za pomocą SEM, potwierdziły obecność charakterystycznych kanciastych tlenków chromu, których wielkość zwiększa się z wydłużeniem czasu utleniania.

Na powierzchni próbek obserwuje się również pojedyncze obszary, w których warstwa utleniona ma wygląd gąbczasty, szczególnie w próbkach, gdzie w trakcie obserwacji mikroskopowych stwierdzono występowanie obszarów o wżerowym charakterze utleniania (próbki o niewielkiej zawartości węgla i chromu). Powstała warstwa nie jest szczelna i nie stanowi bariery hamującej proces utleniania.

12.1.6. WPŁYW PODWYŻSZONEJ TEMPERATURY NA WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW Fe–C–Cr–Si

Ocenę wpływu podwyższonej temperatury na właściwości stopów Fe–C–Cr–Si (rozdz. 9) dokonano na podstawie badań metalograficznych, pomiarów mikrotwardości składników struktury oraz pomiarów twardości w podwyższonej temperaturze.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych próbek przetrzymywanych w temperaturze 1000 °C i czasie do 100 godzin stwierdzono, że już po 5 godzinach następuje rozpad metastabilnych składników mikrostruktury stopu oraz rozpoczyna się początkowo koagulacja, a następnie wzrost wielkości wydzieleni węglików eutektycznych, a po 100 godzinach również węglików pierwotnych (rys. 9.1 i 9.2).

W stopie zawierającym 3,83% wag. C, 25,84% wag. Cr i 10,48% wag. Si, w którym stwierdzono obecność perytektycznie krystalizującego na węglkach typu M_7C_3 węglikokrzemku typu M_7X_3 , zaobserwowano, już po 5 godzinach wygrzewania, zwiększenie wielkości jego wydzieleni kosztem węgla typu M_7C_3 . Ponieważ proces wyżarzania zbliża stop do stanu równowagi, podane zmiany wskazują na występowanie w stabilnym układzie Fe–C–Cr–Si obszaru, gdzie w równowadze występuje ferryt, grafit i węglikokrzemek typu M_7X_3 (już przy zawartości około 10% wag. Si w stopie), a którego istnienia

nie można potwierdzić, ze względu na brak informacji w aktualnych danych zawartych w kartach ASTM (rys. 9.3).

Wskutek oddziaływania podwyższonej temperatury (po czasie wygrzewania równym 100 godzin) następuje niewielkie, około 10-procentowe, zmniejszenie mikrotwardości osnowy badanych stopów i takie samo zwiększenie mikrotwardości węglików typu M_7C_3 oraz 18-procentowy wzrost mikrotwardości węglikokrzemku typu M_7X_3 .

Twardość stopów w podwyższonej temperaturze określono dynamiczną metodą Vickersa w zakresie do 1000 °C, zmieniając każdorazowo skokowo temperaturę o 200 °C (rys. 9.4).

Twardość badanych próbek zmniejsza się ze wzrostem temperatury i osiąga w temperaturze 800 °C, w przypadku próbek zawierających około 2,3% wag. C i 20% wag. Cr oraz 2,3% wag. Si (próbka 32O) lub 3,8% wag. Si (próbka 33O), wartość 150 HV₈₀₀, a dla próbki z największą zawartością krzemu (10,36% wag.) wartość 260 HV₈₀₀ (twardość stali St3S w temperaturze otoczenia wynosi 140 HV₂₀).

Zmniejszenie o połowę twardości próbek HV₂₀, mierzonej w temperaturze otoczenia (przyjęte jako miernik dynamiki zmian twardości w przedstawionej metodzie) następuje w temperaturach 640–680 °C.

Zmianę twardości próbek, zawierających około 4% wag. C i 30% wag. Cr, obserwuje się znacznie wcześniej i połowę wartości HV₂₀ osiąga próbka zawierająca 3,5% wag. Si (próbka 53O) już w temperaturze 315 °C, podczas gdy próbka zawierająca 10,5% wag. Si (próbka 56O) traci w temperaturze 400 °C dopiero 20% twardości określonej w temperaturze otoczenia, a o 50% twardość zmniejsza się w temperaturze 550 °C.

Twardość badanych stopów w temperaturze 800 °C jest porównywalna ze znanymi żaroodpornymi stopami Stellit 6, Stellit 8, Inconel 625 czy Inconel 718.

12.1.7. BADANIE ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ STOPÓW Fe–C–Cr–Si

W celu określenia odporności badanych stopów na korozję wykonano testy korozyjne metodą potencjostatyczną (polaryzacji anodowej) w 0,1n roztworach HCl, HNO₃, H₂SO₄ i NaOH i KCl. W celach porównawczych określano odporność na korozję próbek stalowych (bez uwzględnienia czynników strukturalnych) oznaczonych zgodnie z Polską Normą: H17N13M2T i H17 (rozd. 10).

Spośród wszystkich próbek poddanych badaniom w 0,1n roztworze HCl jedynie te, zawierające powyżej 2,25% wag. C, 20% wag. Cr i po około 10% wag. Si (próbki 36O, 46O i 56O) oraz próbka zawierająca największą ilość chromu i węgla przy zawartości 8,5% wag. Si (próbka 55O) wykazały odporność na korozyjne oddziaływanie tak stężonego roztworu (w założonych warunkach badania), znacznie większą niż użytych porównawczo materiałów referencyjnych (rys. 10.1).

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że w badanych stopach występuje korozja równomierna (rys. 10.1a–c), jedynie lokalnie na powierzchni materiałów referencyjnych występują obszary korozji objętościowej (wżerowej).

Badania przeprowadzone w 0,1n roztworze HNO_3 wykazały, że tak samo jak w roztworze HCl (w określonych warunkach) dużą odpornością na korozję odznaczają się te same stopy wysokochromowe i wysokokrzemowe (próbki 36O, 46O, 55O i 56O), podobnie jak porównawczo testowana stal H17N13M2T. Odporna na korozję stal H17 wykazuje wielokrotnie mniejszą odporność na korozję niż badane materiały. Również w tym przypadku korozja ma charakter równomierny (rys. 10.2).

Z analizy testu korozyjnego próbek, wykonanego w 0,1n roztworze H_2SO_4 , można wnioskować, że również w tym przypadku największą odpornością na korozję odznaczają się stopy zawierające powyżej 2,25% wag. C, 20% wag. Cr oraz największą ilość krzemu, a odporność ta jest większa niż badanych referencyjnych stali H17N13M2T i H17 (rys. 10.3).

Określenie odporności na korozję w 0,1n roztworach kwasów HCl , HNO_3 i H_2SO_4 wykonano również dla stopów zawierających około 60% wag. Cr i około 5% wag. C i od 7,5 do 11% wag. Si (stopy 9SL–12SL). Stwierdzono, że najmniejszą odporność na korozję wykazuje próbka zawierająca najmniejszą ilość krzemu, jednak odporność ta jest wielokrotnie większa niż referencyjnych stali. Wyjątek stanowi stal H17N13M2T, która w 0,1n roztworze HNO_3 odznacza się największą odpornością na korozję w porównaniu do badanych próbek tej grupy stopów. Także w tym przypadku korozja ma równomierny, powierzchniowy charakter (rys. 10.4).

Ze zdjęć mikroskopowych powierzchni próbek testowanych w roztworach kwaśnych, gdzie obserwuje się jedynie równomierną, powierzchniową korozję, wynika, że o odporności na korozję stopów Fe–Cr–Si–C decyduje głównie osnowa stopu, w której zasadniczo rozpuszczony jest wprowadzony krzem (rys. 10.1–10.4).

Odporność na korozję stopów Fe–Cr–Si w 0,1n roztworach KCl i NaOH jest znacznie większa niż w roztworach kwasów (tab. 10.3).

Wszystkie stopy zawierające maksymalną ilość dodatku krzemu oraz stopy zawierające powyżej 6,3% wag. Si, oraz powyżej 2,25% wag. C i 20% wag. Cr odznaczają się większą odpornością na korozję w 0,1n roztworze KCl i NaOH niż badane referencyjne stopy H17 i H17N13M2T.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że również w tym przypadku występuje równomierna korozja powierzchniowa, przy czym (choć w mniejszym stopniu) korojują wydzielenia węglików, a zatem o odporności na korozję badanych stopów będą decydować wszystkie składniki mikrostruktury (rys. 10.5).

W stopach zawierających mniej niż 1,8% wag. C i 15% wag. Cr i 6% wag. Si obserwuje się ponadto obszary, w których występuje lokalna korozja objętościowa (wżerowa).

12.1.8. OKREŚLENIE MOŻLIWOŚCI WYTWARZANIA WARSTW STOPOWYCH Fe–Cr–Si NA ODLEWACH Z ŻELIWA

Na podstawie wyników badań rozpoznawczych stwierdzono, że możliwe jest wytwarzanie na odlewach żeliwnych warstw stopowych Fe–Cr–Si metodami natryskiwania lub napawania plazmowego (rozdz. 11).

Stwarza to możliwość zastosowania stopów Fe–C–Cr–Si (szczególnie zawierających duże ilości krzemu i chromu, a odznaczających się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi, lecz nastęrczącymi niekiedy trudności w wytwarzaniu ich w procesie odlewniczym) do nanoszenia warstw o zwiększonej odporności na korozję, zużycie ściernie i utlenianie na nowych wyrobach żeliwnych lub do regeneracji uszkodzonych, albo zużytych części maszyn.

Wybrane do badań stopy 34O, 36O, 53O i 56O, o bardzo korzystnych właściwościach, nanoszone na powierzchnie żeliwne, dobrze łączyły się z podłożem, gwarantując uzyskanie ciągłych warstw, bez wad, o dużej, sprawdzonej w badaniach, odporności na zużycie ściernie, korozję i utlenianie (rys. 11.1–11.4).

Twardość natryskiwanych warstw stopowych nie różniła się od twardości materiału wytwarzanego w procesie odlewania, a warstw napawanych była większa o 20% w przypadku napoin trzywarstwowych.

12.2. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań, dotyczących wpływu krzemu na strukturę i właściwości stopów Fe–C–Cr, można przedstawić następujące wnioski:

1. Na podstawie analizy wyników badań wpływu krzemu na budowę układu fazowego Fe–C–Cr, przeprowadzonej z wykorzystaniem aktualnych danych termodynamicznych stwierdziłem, że pierwiastek ten powoduje zmniejszanie, a ostatecznie zanik, obszarów pierwotnej krystalizacji austenitu i węglików typu M_3C i $M_{23}C_6$ oraz zwiększenie obszaru występowania ferrytu i węgliku typu M_7C_3 .

Analiza izotermicznego przekroju układu fazowego stopu Fe–C–Cr–Si wykazała, że w temperaturze 1200 °C, już przy zawartości 3% wag. Si, tworzą się obszary, w których występują węglík krzemu oraz krzemki Cr_3Si i Cr_5Si_3 . Przy zawartości 10% wag. Si tworzy się, już przy dodatku poniżej 30% wag. Cr, obszar występowania krzemku Cr_5Si_3 , będącego w równowadze z fazą α , węglikiem typu M_7C_3 i grafitem.

2. Analiza wyników badań strukturalnych rozpatrywanych stopów wykazała, że do zawartości 8% wag. Si występują w nich fazy typowe dla układu Fe–C–Cr. Ich ilość i wielkość zależy od zawartości węgla i chromu oraz od ilości wprowadzonego krzemu, a także od szybkości stygnięcia stopu.

Wyjątek stanowi stop otrzymany przez napawanie, zawierający 5% wag. Si, w którego mikrostrukturze ujawniłem obecność węglíkokrzemku o wzorze stechiometrycznym $(Fe,Cr)_6CSi$.

W warstwach napawanych, zawierających powyżej 8% wag. Si, stwierdziłem obecność krzemku żelaza Fe_3Si , czego nie wykazały obliczenia teoretyczne.

W próbkach odlewanych, zawierających również powyżej 8% wag. Si, występuje nowa faza, określona jako węglíkokrzemek typu M_7X_3 (w stopach o największej zawartości węgla i chromu) oraz wydzielenia grafitu (w stopach o najmniejszej zawartości węgla i chromu).

W strukturze stopów wysokochromowych stwierdziłem także występowanie, nie opisywanych dotąd w znanej mi literaturze, pierwotnych wydzieleni węglíkokrzemków M_7X_3 , M_5X_3 oraz M_3X_2 .

3. Na podstawie przedstawionych wyników badań można projektować i sterować właściwościami stopów Fe–C–Cr–Si. Przez odpowiedni dobór składników wsadu metalowego oraz uwzględnienie zdolności stopu do rozpuszczania węgla (według opracowanych nomogramów) można wpływać na wytworzenie materiałów konstrukcyjnych o zamierzonych korzystnych właściwościach użytkowych.

4. Wprowadzenie określonej ilości krzemu powoduje ogólnie wzrost twardości, odporności na zużycie ściernie, odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze, a także odporności na korozję stopów. Najbardziej skuteczne oddziaływanie krzemu na wymienione właściwości użytkowe stwierdziłem w stopach o mniejszej zawartości węgla i chromu. Stwierdziłem ponadto, że odporność na zużycie ściernie stopów o określonej zawartości krzemu, w niektórych przypadkach jest podobna do stopów zawierających większą o 50% zawartość chromu, co stwarza możliwość zastępowania droższego chromu krzemem.

5. W przypadku stopów Fe–C–Cr–Si o dużej zawartości węgla, chromu i krzemu, charakteryzujących się najczęściej dużą kruchością oraz nastęrczających trudności podczas wytwarzania z nich odlewów lub warstw napawanych na podłożu stalowym, stwierdziłem, że istnieje możliwość wytwarzania z nich warstw stopowych na podłożu żeliwnym metodami napawania lub natryskiwania plazmowego. Mogą one znaleźć zastosowanie w procesach regeneracji uszkodzonych lub zużytych części maszyn, albo jako specjalne warstwy ochronne wytwarzane w miejscach narażonych na destrukcyjne działanie niekorzystnych czynników. Stanowią one w ten sposób alternatywę dla kosztownych odlewów wytwarzanych w całości ze stopów z dodatkiem drogich składników stopowych.

Univ. Profesorowi Dr. hab. Ing. Erichowi Lugscheiderowi, Kierownikowi Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen (Niemcy), składam serdeczne podziękowania za okazaną pomoc, a szczególnie umożliwienie realizacji i finansowanie znacznej części badań przedstawionych w pracy.

Doktorowi inż. Hubertowi Drzeńkowi z Amil Werkstofftechnologie Würselen (Niemcy) dziękuję za wszechstronną pomoc oraz za dyskusje i wiele wnikliwych uwag podczas realizacji przedłożonej pracy.

Profesorowi dr inż. Hilaremu Gumiennemu i Profesorowi dr hab. inż. Zdzisławowi Samsonowiczowi dziękuję za życzliwe uwagi, rady i okazaną wszechstronną pomoc przy realizacji pracy.

Fundacji DAAD i EG chciałbym wyrazić moje podziękowanie za pomoc, dzięki której mogłem realizować badania odlewanych stopów w Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der RWTH Aachen (Niemcy).

Doktorowi inż. Bogusławowi Dembińskiemu dziękuję za bardzo wnikliwie uwagi dotyczące redagowania przedstawionej pracy.

LITERATURA

- [1] AGNUS H.T., *Cast Iron: Physical and Engineering Properties*. 2nd ed. London–Boston 1976 Butterworths & Co.
- [2] AIT-MEKIDECHE A., *Plasma-Pulver-Auftragschweissen verchleissfester Pseudohartlegierungs-systeme auf Cobalt–Chrom–Wolfram–Kohlenstoff-Basis*. Praca doktorska, RWTH Aachen 1989.
- [3] ALEKSANDROV M.N., KLOČNIEV N.I., *Technologie polučenija i svojstva žarostojkich splavov*. Moskva, Mašinostrojenije, 1964.
- [4] ANDERSON I.O., *A Thermodynamic Evaluation of the Fe–Cr–C–System*. Materials Research Center, Stockholm TRITA-MAC–0207, Metallurgical Transactions A, 1988, t. 19A, nr 3, 687.
- [5] ANSARA I., CHART I.G., CHEVALIER P.Y., HACK K., METLUGH G., RAND M.H., SPENCER P.J., *Phase Diagrams for Fe–Cr–Ni Based Alloys*. Part 1, Brussels-Luxembourg, ECSC–EEG-EAEC 1985, 54–62.
- [6] ATAMERT S.E., BHADESHIA H.K.D.H., *Stability, Wear Resistance and Microstructure of Fe–Cr–C and Fe–Cr–Si–C Hard Facing Alloys*. Heat Treatment '87, Proc. Int. Conf., London, 1987, 39–44.
- [7] BAIN E.C., PAXTON H.W., *Alloying Elements in Steel*. Am. Soc. for Metals, Metals Park, Cleveland 1961.
- [8] BAIN K.P., MALINOČKA J.N., TARAN J.N., *Osnovy mietallografii čuguna*. Moskva, Metallurgia, 1969.
- [9] BECKERT M., NEUMANN A., *Grundlagen der Schweißtechnik. Schweißmetallurgie*. Berlin, VEB Verlag Technik, 1970, 11–15.
- [10] BIELAT A., *Wpływ węgla, chromu i krzemu na wybrane właściwości odlewnicze i mechaniczne oraz na skrawalność podeutektycznego żeliwa wysokochromowego*. Praca doktorska, Wydz. Odlewnictwa AGH, Kraków, 1982.
- [11] BLANC G., PODRZUCKI C., *Wysokojakościowe żeliwo o zawartości 5% Si wytapiane w próżni*. Przegląd Odlewnictwa, 1968, 7–8, 229.
- [12] BLANC G., PODRZUCKI C., *Badania nad wpływem zawartości krzemu na strukturę i własności mechaniczne żeliwa wytapianego w próżni*. Arch. Hutn., 1969, 1, 95.
- [13] BOBRO J.G., *Legirovannyje čuguny*. Moskva, Metallurgija, 1976.
- [14] BORISOV Y., BORISOVA A., MITS I., *Wear Resistant Plasma Coatings of the Cr–Si–C System*. TS 93: Thermal Spraying Conference Aachen, 1993, 350–354.
- [15] BREUER F., *Untersuchungen über das System Chrom–Eisen–Silizium–Kohlenstoff und ihre Nutzanwendung im Bereich der technischen Silikochrom–Legierungen*. Praca doktorska, RWTH Aachen, 1961.
- [16] BUNGARDT K., KUNZE E., HORN E., *Untersuchungen über Aufbau des Systems Fe–Cr–C*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1958, 29, Z. 3, 193–203.
- [17] BUNIN K.P., TARAN J.N., *Strojenije čuguna*. Moskva, Metallurgizdat, 1972.
- [18] CHICCO B., THORPE W.R., *On the Solidification of Pure C–Cr–Fe Alloys*. Cast Metals, 1993, 5, nr 4, 203.

- [19] COLOMBIER L., HOCHMANN J., *Stale odporne na korozję i stale żaroodporne*. Katowice, Wyd. Śląsk, 1964.
- [20] DRZENIEK H., BARANEK J., GRANAT K., LUGSCHEIDER E., *Der strukturelle Aufbau von Hartauftragschweißungen vom Typ Fe-Cr-C*. Sonderband der Praktischen Metallographie, 1986, nr 17, 345–356.
- [21] DRZENIEK H., DEPPE E., LUGSCHEIDER E., *Metall-Mineral-Korn-Gleit-Verschleißprüfanlage*. DVM-Tagung, Werkstoffprüfung, Bad Nauheim, 1986, 37–46.
- [22] DRZENIEK H., GRANAT K., AIT-MEKIDECHE A., LUGSCHEIDER E., *Effektives Ätzen durch Einsatz chemischer Ätzmittel beim elektrolytischen Ätzen*. Sonderband der Praktischen Metallographie, Nr 17, 1986, 357–368.
- [23] DRZENIEK H., GRANAT K., KOWALSKI M., LUGSCHEIDER E., *Gefügebeurteilung eines Fe-Cr-Si-C-Schweißgutes*. Sonderband der Praktischen Metallographie, Nr 18, 1987, 377–387.
- [24] DRZENIEK H., GRANAT K., LUGSCHEIDER E., *Optimierung Verschleißfester Eisen-Chrom-Silizium-Kohlenstoff-Legierungen für das Metall-Lichtbogen-Auftragsschweißen*. DVS-Bericht, Bd 89, 1989, 129–136.
- [25] DRZENIEK H., GRANAT K., LUGSCHEIDER E., *Eisen-Chrom-Silizium-Kohlenstoff-Legierungen für das Metalllichtbogenauftragsschweißen zum Schutz gegen abrasiven Verschleiß*. Schweißen und Schneiden, 1990, (42), Z. 11, 560–563.
- [26] DRZENIEK H., KOWALSKI M., LUGSCHEIDER E., *Wear-resistant Hardfacing with Cored Wire Electrodes of Fe-Cr-C Alloys*. Surfacing Journal, 1985, (16), 4, 121–125.
- [27] DRZENIEK H., LUGSCHEIDER E., *Eigenschaften verschleißfester Auftragschweißungen mit Fülldrahtelektroden aus Fe-Cr-C-Legierungen*. DVS-Berichte, 1983, 81, 32–35.
- [28] DRZENIEK H., LUGSCHEIDER E., *Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Struktur von mit Fülldrahtelektroden auf Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Basis metalllichtbogengeschweißten Auftragungen*. Schweißen und Schneiden, 1983, 35, Z. 8, 362–365.
- [29] DUMITRESCU T., *Gusseisen mit Kugelgraphit und mittlerem Siliziumgehalt, ein neuer verschleißfester Werkstoff*. Giess. Rundsch., 1971, 18, nr 3, 19.
- [30] ELJUTIN W., PAWLOV J., LEWNIN B., *Ferrolegierungen*. Berlin, VEB-Verlag Technik 1953, 161–225.
- [31] FEHLNER F.P., *Low-temperature Oxidation. The Role of Vitreous Oxides*. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, John Wiley and Sons Inc. 1986.
- [32] FROMM E., GEBHARDT E., *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin-Heidelberg-New York Springer Verlag, 1976.
- [33] GASIK M.J., GORBAČEV V.F., LYSIENKO V.P., *O karbidosilicydnych fazach v sistemie Mn-Fe-Si-C*. Thezisy Dokl. Vses. Konf. Kristallochim. Interm. Soed., Lvov Gos. Univ., 1974, 158–159.
- [34] GASIK M.J., POGORELYJ V.I., EM P.A., BUKELIČ S.B., *Issledovanie fazovogo sostava sistemy Cr-Fe-Si-C*. Thezisy Dokl.- Vses. Kristallochim; Interm. Soed. Rykhal, R.M.-Lvov Goss. Univ., 1974, 159–160.
- [35] GIRŠOVIČ N.G., *Čugunnoje litje*. Moskva, Metallurgizdat, 1949.
- [36] GIRŠOVIČ N.G., *Kristalizacija i svojstva čuguna v otlivkach*. Moskva-Leningrad, Mašinostrojenije, 1966.
- [37] GLADYSHEVSKIJ YU.I., *Crystal Structure of Compounds and Phase Equilibria in Ternary Systems of Two Transition Metals and Silicon*. Poroshkovaja Metallurgija 1961, nr 15, 262–264.
- [38] GLADYSHEVSKIJ YU.I., BORUSEVICH L.K., *The Ternary Cr-Fe-Si-System*. Russian Metallurgy, nr 1, 1966, 87–90.
- [39] GNESIN G.G., *Karbidokremnyje materialy*. Moskva, Metallurgija, 1977, 27–33.
- [40] GOLDSCHMIDT H.J., *Interstitial Alloys*. London, Butterworths, 1967, 296–348.

- [41] GORLICYNA L. V., *Termodinamika processov formirovanija struktury litych splavov*. Sbornik naučnych trudov, Institut Problemov Litja AN USSR, 1986, 3–18.
- [42] GRÄFEN H., *Die Praxis des Korrosionsschutzes*. Grafenau, Kontakt und Studium Bd. 64, Expert-Verlag, 1981.
- [43] GRANAT K., *Untersuchungen über das System Eisen–Chrom–Silizium–Kohlenstoff als Grundlage für die Entwicklung und Optimierung von Fe–Cr–Si–C–Basislegierungen für das Lichtbogenauftragschweißen zum Bauteilschutz gegen Abrasivverschleiss*. Praca doktorska, RWTH Aachen, 1989.
- [44] GRANAT K., *Untersuchungen gegossener Fe–Cr–Si–C–Legierungen hinsichtlich Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit sowie im Hinblick auf ihr Verhalten bei erhöhten Temperaturen*. Wissenschaftlicher Bericht, RWTH Aachen, 1993.
- [45] GRANAT K., *Wpływ dodatku krzemu na odporność na zużycie ściernie odlewniczych stopów typu Fe–Cr–C*. Krzepnięcie Metali i Stopów, PAN Oddział Katowice 1995, nr 24, 55–60.
- [46] GRANAT K., *Rola krzemu w odlewniczych stopach typu Fe–Cr–C*. Raporty Instytutu Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej, Seria: Sprawozdania, nr 37/95, Wrocław, 1995.
- [47] GRANAT K., *Wpływ podwyższonej temperatury na wybrane właściwości odlewniczych stopów typu Fe–Cr–Si–C*. Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji PAN w Poznaniu, 1998, 18, 117–125.
- [48] GRANAT K., *Wytwarzanie powierzchniowych warstw stopowych typu Fe–Cr–Si–C metodą natryskiwania plazmowego*. Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji PAN w Poznaniu, 1998, 18, 127–134.
- [49] GRANAT K., *Wpływ dodatku krzemu na odporność na korozję odlewniczych stopów typu Fe–Cr–C*, Acta Metallurgica Slovaca, 1998, 2, 323–327.
- [50] GRANAT K., *Rola krzemu w odlewniczych stopach typu Fe–Cr–C*. Acta Metallurgica Slovaca, 1999, nr 2, 322–326.
- [51] GRANAT K., *Wpływ krzemu na krystalizację stopów typu Fe–Cr–C*. Krzepnięcie Metali i Stopów, 2000, nr 43, 207–213.
- [52] GRANAT K., DRZENIEK H., DUDZIŃSKI W., HAIMANN K., LUGSCHEIDER E., *Gefüge und einige Eigenschaften von hochchromhaltigen Fe–Cr–Si–C–Legierungen*. Sonderband der Praktischen Metallographie, 1991, Nr 22, 157–166.
- [53] GRANAT K., DRZENIEK H., LUGSCHEIDER E., *Identifizierung von Gefügebestandteilen in Legierungen vom Typ Fe–Cr–Si–C*. Sonderband der Praktischen Metallographie, Nr 21, 1990, 45–54.
- [54] GRANAT K., JANUS A., *Nowoczesne stopy odporne na utlenianie i zużycie*. Raporty Instytutu Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej, Seria: Sprawozdania, nr 34/96, Wrocław, 1996.
- [55] GRANAT K., JANUS A., *Nowoczesne stopy odporne na korozję i zużycie*. Raporty Instytutu Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Wrocławskiej, Seria: Sprawozdania, nr 26/97, Wrocław, 1997.
- [56] GRANAT K., PIGIEL M., *Odporność na zużycie ściernie i utlenianie odlewniczych stopów typu Fe–Cr–Si–C*. Krzepnięcie metali i stopów, PAN Oddział Katowice, 1997, nr 33, 173–180.
- [57] GRANAT K., PIGIEL M., *Wytwarzanie warstw stopowych typu Fe–Cr–Si–C na odlewach żeliwnych metodą napawania plazmowego*, Acta Metallurgica Slovaca, 2001, 3, 337–341.
- [58] GRIFFING N.R., FORGENG W.D., HEALY G.W., *C–Cr–Fe–Liquidus Surface*. Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME, 1962, 224, tom 2, 148–159.
- [59] GULAJEV A.P., *Metaloznawstwo*. Katowice, WNT Śląsk, 1967.
- [60] HABIG K.-H., *Verschleiß und Härte von Werkstoffen*. München-Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
- [61] HANSEN M., ANDERKO K., *Constitution of Binary Alloys*. New York, Mc Graw–Hill, 1958.
- [62] HEBDA M., WACHAL A., *Tribologia*. Warszawa, WNT, 1980.

- [63] HEITZ E., HENKHAUS E., RAHMEL A., *Korrosionskunde im Experiment*, Basel, Verlag Chemie, 1983.
- [64] HENKE F., *Über die Wirkung der vier wichtigen Legierungselemente des Gusseisens*. Giesserei-Praxis 1967, 9, 169–183.
- [65] HENKE F., *Hitzebeständiges Gusseisen*. Giesserei-Praxis, 1969, nr 5, 72; nr 6, 85.
- [66] HENKE F., *Hitzebeständiges Sondergusseisen*. Giesserei-Praxis, 1969, 13, 232–240; 14, 243–252.
- [67] HORSTMANN D., *Das Zustandschaubild Eisen–Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung der Eisen–Kohlenstoff–Legierungen*. 4 Aufl., Düsseldorf, DGM Informations-, gesellschaft Verlag, 1961.
- [68] HUMPHREYS I.G., OWEN W.S., *The Carbide Constituents in Fe–C–Si-Alloys*. London, Journal of the Iron and Steel Institute, 1961, 198, nr 5, 38–45.
- [69] JACKSON R.S., *The Austenite Liquidus Surface and Constitutional Diagram for the Iron–Chromium–Carbon Metastable System*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1970, 208, nr 2, część 2, 163–167.
- [70] JEGLITSCH F., MAIER K., *Sekundärausscheidungen in Fe–Fe₃C–X-Legierungen*. Zeitschrift für Metallkunde, 1973, 64, Z. 8, 539–545.
- [71] JELLINGHAUS W., KELLER H., *The Fe–Cr–C System and the Distribution of Cr between Ferrite and Special Carbides*. Archiv Eisenhüttenwesen, 43 (1971) 4, 319–328.
- [72] JURA S., *Zasady doboru tworzyw odlewniczych odpornych na ścieranie*. Krzepnięcie Metali i Stopów 1997, 34, 9–20.
- [73] JURA S., STUDNICKI A., *Badania porównawcze zużycia erozyjnego niektórych stopów żelaza*. Krzepnięcie Metali i Stopów, 1997, 34, 41–48.
- [74] JUKALOV I.N., *Otlivki iz chimičeski stoikich splavov*. Moskva, Mašinostrojenije, 1964.
- [75] KÄSCHE H., *Die Korrosion der Metalle*, Berlin, Springer Verlag, 1979.
- [76] KASILOV A.N., ZAKORKO Z.V., POGREBNOJ E.N., *Characteristics of the Eutectoid Transformation and Precipitation of Excess Phases in Silicon Steels*. Metal Sci. Heat Tetr., 1969, 1, 9–12.
- [77] KAVICH I. V., BOVSUNOVSKAJA N. A., *X-ray Diffraction and X-ray Spektral Study of CrSi–FeSi Cross Sektion Solid Solutions*. Kiev, Izd. Naukova Dumka, 1980, 167–172.
- [78] KIEFFER R., BENESOVSKY F., *Hartstoffe*. Wien, Springer Verlag, 1963.
- [79] KIEFFER R., BENESOWSKI F., KONOPNICKI C., *Silizide als hochfeuerfeste Werkstoffe*. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 1954, 31, 223–230.
- [80] KIEFFER R., JANG G., ETMAYER P., *Sondermetalle*. Wien-New York, SpringerVerlag, 1971.
- [81] KILARSKI J., STUDNICKI A., JURA S., *Twardość, udarność i zużycie erozyjne staliwa chromowe*. Archiwum Odlewnictwa 1 (2001) 2, 39–45.
- [82] KNIAGININ G., *Staliwo. Metalurgia i odlewnictwo*. Wyd. Śląsk, Katowice, 1977.
- [83] KOSOWSKI A., PODRZUCKI C., *Żeliwo stopowe*. Kraków, Skrypt AGH, 1977.
- [84] KOSYREV K.L., OLSEN S.E., ROSENKVIST T., *Ravnoviesie židkost – tverdaja faza v sistemach Cr–Si–C i Cr–Fe–Si–C*. Černaja metallurgija, 1996, 7, 1–8.
- [85] KOWALSKI M., SPENCER P.J., GRANAT K., DRZENIEK H., LUGSCHEIDER E., *Phase Relations in the C–Cr–Fe System in the Vicinity of the /Liquid + bcc + M₂₃C₆ + M₇C₃/ Invariant Equilibrium. Experimental Determinations and Thermodynamic Modelling*. Zeitschrift für Metallkunde, 1994, 85, Z. 5, 359–364.
- [86] KRETZSCHMAR E., *Verschleissprüfungen an Auftragschweislegierungen*. Neue Hütte 21, 1960, 3.
- [87] KRISHTAL A. M., ZHUKOV A. A., SOKOLOV YU. S., *Effect of Alloying Elements on the Thermodynamic Activity of Carbon in Four-component Iron Alloys*. Moscow, Russ. Journ. of Phys. Chem., 45 (1971) 8, 1187–1189.

- [88] KRÜGER J., KUNZE H-D., SCHÜRMAN E., *Gase und Kohlenstoff in Metallen. Eisenmetalle*. Berlin–Heidelberg–New York, Springer Verlag, 1976, 578–613.
- [89] KUBASCHEWSKI O., *Iron Binary Phase Diagrams*. Berlin–Heidelberg–New York, Springer Verlag, 1982.
- [90] LAIRD II G., POWELL G.L.F., *Solidification and Solid-State Transformation Mechanisms in Si Alloyed High-Chromium White Cast Irons*. Metal. Trans. A, 24A (1994), 4, 981–988.
- [91] LEV I.E., *Karbidnyj analiz čuguna*. Charkov, Metallurgizdat, 1962.
- [92] LEWANDOWSKI K., RAĆZKA J., TABOR A., *Produkcja, własności i zastosowanie żeliwa wysokokrzemowego sferoidalnego*. Przegląd Odlewnictwa, 1968, 10, 335.
- [93] LICHTENEGGER P., BLOECH R., *Selective Anätzung von Carbiden in Stählen mit Potentiostaten*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1971, 11, 21–27.
- [94] LOGANI R.C., SCHMELZER W.W., *Oxidation of Metals*. 1969, 1, 3–21; 1971, 3, 15–32 i 279–290.
- [95] LUGSCHEIDER E., MORKRAMER U., HALLEN H., VÄNNMAN C., *Gefügeausbildung beim Auftragen von Hartstoffverstärkten Nickelbasislegierungen durch Plasma-Pulver-Auftragsschweißen*. DVS Berichte, 175 (1996), 430–432.
- [96] LUNDBERG R., WALDENSTRÖM M., UHRENIUS B., *Isothermal Section of the Fe–Cr–C-System in the Temperature Range of 873–1373 K*. Calphad 1977, 1, No 2, 159–199.
- [97] MALINOCKA J.N., DOLINSKAJA V.Z., *A new Metastable Equilibrium Diagram and the Structure of Fe–C–Si-Alloys*. Lityjnoje Proizv., 1970, 7, 26–27.
- [98] MALINOCKA V. Z., DOLINSKAYA V. Z., LEV I. E., *Ternary Carbide Eutectic in Fe–C–Si-Alloys*. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metally, 1967, 2, 189.
- [99] MALIK H. I., *Solubility of Alloying Elements in Cementite*. Archiv Eisenhüttenwesen, 1978, 44, 545.
- [100] MALTING A., KRÜGER U., *Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von Gusseisenwerkstoffen bei tiefen Temperaturen*. Giesserei-Forschung, 22 (1970), 1, 29.
- [101] MARATRAY F., USSEGLIO-NANOT R., *Einflußfaktoren auf die Gefügestruktur des chrom- und chrom-molybdänlegierten weißen Gußeisens*. Paris, Climax-Molybdenum S.A., 1970.
- [102] MASSALSKI T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio, Metals Park, American Society for Metals, Vol. 1,2, 1986.
- [103] *Metals Handbook*, Ohio, Metals Park, American Society for Metals, tom 8, 1973.
- [104] MONIROLI J.P. et al., *Observations of Non-periodic and Periodic Defect Structure in M_7C_3 – Carbides*. J. of Mat. Science, 22 (1987).
- [105] MROWEC S., *Zarys teorii utleniania metali*. Katowice, Wyd. Śląsk, 1970.
- [106] MROWEC S., WEBER T., *Nowoczesne materiały żaroodporne*. Wyd. II, Katowice, Wyd. Śląsk, 1982.
- [107] MURAKAMI K., NAKAZONO S., ASAKO H., OKAMOTO T., MIYAMOTO Y., *Rapid Solidification of Iron-Carbon-Base Alloys by Low Pressure Plasma Spraying*. Mat. Res. Soc. (1989), 5, 569–576.
- [108] MÜLLER K., *Lehrbuch der Metallkorrosion*. Saalgau, Eugen G. Lenze Verlag, 1987.
- [109] NAZARENKO P.V., POLISHCHUK I. E., KOVAL A. YU., OSTRANITSA A. E., *Structural Modifications of Eutectic Alloys under Gas-thermal Spraying*. Poroshkovaya Metallurgiya, 5–6 (1996), 57–63.
- [110] NACKEN J.W., *Untersuchung des Einflusses von artfremden Hartstoffen auf die Mikrostruktur und den Verschleiss von schweisstechnischen Beschichtungen auf Fe–Cr–C-Basis*. Praca doktorska, RWTH Aachen, 1988.

- [111] NEUMANN F., SCHENCK H., PATTERSON W., *Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in thermodynamischer Betrachtung*. Giesserei Techn.-wiss Beih., 1959; 23; 1960, 12; 1961, 24; 1962, 1.
- [112] NEUMANN F., SCHENCK H., PATTERSON W., *Eigenschaften von Gusseisenwerkstoffen bei tiefen Temperaturen*. Giesserei Forschung, 1970, 22, Nr 1, 29.
- [113] Norma DIN 8555-1. *Schweisszusätze zum Auftragschweißen*, 1983, 11.
- [114] Norma OE-NORM M 8126.1994, *Tribotechnik-Strahlverschleiss-Versuch-Grundlagen*, 1994, 3.
- [115] OLDFIELD W., *Graphite-austenit and Iron-carbide-austenite Eutectic Reactions During Solidification of Cast Iron*. Recent Research on Cast Iron, New York-London-Paris, Gordon and Breach, 1968, 347-362.
- [116] ORTH V., *Beitrag zur Messung der Härte metallischer Werkstoffe insbesondere bei hohen Temperaturen*. Praca doktorska, RWTH Aachen, 1968.
- [117] PARTHE E., SCHACHNER H., NOWOTNY H., *Ein Beitrag zum Aufbau von Siliziden der Übergangsmetalle*. Monatsheft für Chemie, 1955, 86, 182-185.
- [118] PELEGRINI P.W., GIessen B.C., FELDMAN J.M., *A Survey of the Cr-Rich Area of the Cr-Si-C Phase-Diagram*. J. Elektrochem. Soc., 1972, 119, 4, 535-537.
- [119] PELHAN C., *Innere und äussere Oxydationsvorgänge bei Gusseisen bei 900 °C*. Giesserei Forschung, 1972, 1, 17.
- [120] PELHAN C., *Zunderzusammensetzung bei der Oxydation hochlegierten Gusseisen*. 43 I.G.K., Lissabon, 1975, 132.
- [121] PETRUŠEVSKIJ M.S., GELD P.V., *K tiermodinamike nasyščennykh uglerodom židkikh ferrosilikomorganca i ferrosilikochroma*. Moskva, Fiz. Chim. Proizv. Stali, Nauka, 1968, 42-49.
- [122] PIWOWARSKY E., *Hochwertiges Gusseisen (Grauguss)*. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag 1961.
- [123] POBORIL F., *Some New Chromium Alloys*. Metal Progress, 1936, nr 12, 56-57.
- [124] PODRZUCKI C., *Żeliwo. Struktura, właściwości i zastosowanie*. T. 1, 2, Wyd. ZG STOP, Kraków, 1991.
- [125] PODZZUCKI C., KALATA C., *Metalurgia i odlewnictwo żeliwa*. Wyd. II, Katowice, Wyd. Śląsk, 1976.
- [126] POWELL G.L.F., CARLSON R.A., RANDLE V., *The Morphology and Microtexture of M_7C_3 Carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si Alloys of Near Eutectic Composition*. J. of Mat. Scie., 29 (1994) 4889-4896.
- [127] POWELL G.L.F., RANDLE V., *Effect of Si on the Relationship Between Orientation and Carbide Morphology in High Chromium White Cast Irons*. J. of Mat. Scie., 1997, 32, 561-565.
- [128] PRZYBYŁ M., STUDNICKI A., JURA S., *Wpływ węgla i chromu na ilość fazy węglkowej w żeliwie chromowym*. Krzepnięcie Metali i Stopów, 2 (2000) 44, 305-310.
- [129] RABINOVIČ A. V., NEMOGAN V. E., BUKELIČ S. B., KRIVUŠA L. V., MILOVA N. M., SMIRNOV K. L., *Issledovanije kristalochimičeskich prevraščenij pri vzajmodiejstvi azota s tovarnym silikomargancem*. Thesisy Dokl. Vses. Konf. Kristalochim. Intern. Soed., Lvov. Gos. Uni., 1974, 160-161.
- [130] RAHMEL A., *Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung*. Frankfurt, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, 1983, 209-244.
- [131] REIN R.H., CHIPMAN J., *The free Energy of SiC from its Solubility in Fe and Gas-Solid Equilibrium with SiO_2 , Graphite and CO*. J. Phys. Chem., 1963, 67, 839.
- [132] REYNAUD C., *Chromium or Silicon-alloyed Cast Irons*. Bull. Cercle etud. metaux, 16 (1992) 5, 1-9.

- [133] ROESCH K., ZIMMERMANN K., *Stahlguss*. Düsseldorf, Stahleisen GmbH, 1968.
- [134] RÖHRIG K., *Hitzebeständiges Gusseisen mit Kugelgraphit mit 4% Si und 1 bis 3% Mo*. Giesserei, 1974, 1, 17.
- [135] RÖHRIG K. GERLACH H.G., NICKEL O., *Legiertes Gusseisen. T. 2 Gusseisen mit Kugelgraphit*. Düsseldorf, Giesserei-Verlag, 1974.
- [136] RÖHRIG K., WOLTERS D., *Legiertes Gusseisen. T. 1. Gusseisen mit Lamellengraphit und karbidisches Gusseisen*. Düsseldorf, Giesserei-Verlag, 1970.
- [137] RUDENKO V. A., TOLSTOGUZOV N. V., JAKUŠEVIČ N. F., *Termodynamičeskije svojstva židkikh splavov Cr-Si-C*. Moskva, Černaja metallurgia 1970, 4, 82–86.
- [138] SAKWA W., *Żeliwo*. Wyd. Śląsk, Katowice, 1976.
- [139] SAKWA W., JURA S., SAKWA J., *Odporne na ścieranie stopy żelaza. Cz. I. Żeliwo. Cz. II. Staliwo*. ZG STOP, Kraków, 1980.
- [140] SAMSONOV G.V., DVORINA L.A., RUD B.M., *Silicidy*, Metallurgia, Moskva, 1979.
- [141] SCHELLHASE M., *Der Schweißlichtbogen – Ein technologisches Werkzeug*. Berlin, DVS-Verlag GmbH, VEB Verlag Technik, 1985.
- [142] SCHLICHTING I., *Silicides*. In Encyclopedia Material Science and Engineering ed. by M.B. Beyer, Pergamon Press, 1986.
- [143] SCHÜLLER H.J., *Position of the Temperature Range of σ -Phase in Ferritic Cr-Steels*. Archiv Eisenhüttenwesen, 1965, 36, 513.
- [144] SCHUMANN H., *Metallographie*. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1987.
- [145] SCHUSTER J.C., *Joining of Silicon Carbide to Metals: Phase Equilibria in the Systems Cr-Si-C and Mn-Si-C*. Düsseldorf, DVS-Verlag GmbH, 1992, 273–275.
- [146] SCHWABB P., *A new ternary Fe-Si-Carbide*. Naturwiss., 1964, 51, 356.
- [147] ŠEVČUK A., *Struktura i svojstva čuguna*. Minsk, Izdat. Nauka i Technika, 1978.
- [148] SHEVCHUK L.A., GURINOVICH V.J., *Composition and Structure of Fe-Si-Carbide in the Fe-C-Si-Alloys*. Vest. Akad. Nauk Belorusk. SSR, Fiz. Techn. Nauk, 1971, 1, 28–32.
- [149] STUDNICKI A., JURA S., KILARSKI J., PRZYBYŁ M., SUCHOŃ J., *Wpływ parametrów struktury żeliwa chromowego na wytrzymałość na rozciąganie i udarność*. Krzepnięcie Metali i Stopów, 1995, 24, 107–112.
- [150] STUDNICKI A., JURA S., SUCHOŃ J., *Wpływ składu chemicznego żeliwa chromowego na rozkład wielkości węglików*. Krzepnięcie Metali i Stopów 1998, 37, 125–130.
- [151] STOLARZ S., *Wysokotopliwe związki i fazy*. Katowice, WNT Śląsk, 1974.
- [152] STONE H.E.N., *The Oxidation Resistance and Hardness of Some Transition Metal Silicides*. Journal of Materials Science Letters. Chapman and Hall Ltd., 1980, 2, 609–611.
- [153] THORPE W.R., CHICCO B., *The Fe-rich Corner of the Metastable C-Cr-Fe-Liquidus Surface*. Metallurgical Transactions A, 1985, 16A, nr 9, 1541.
- [154] TYSZKO Z., *Niedeficytowe gatunki żeliwa specjalnego*. Pr. Inst. Odl. 1956, 6, nr 1–2, 10.
- [155] UETZ H., *Abrasion und Erosion*. München – Wien, Carl Hanser Verlag 1986, 30–57.
- [156] WAGNER C., *Termodinamika splavov*. Moskva, Metallurgizdat, 1957.
- [157] WAIS H.B., HAYES F.H., *Phase Relations in Fe-Cr-Si-System*. Phase Transformations–96, Islamabad, Pakistan, 1966, 62–66.
- [158] *Werkstoffkunde Stahl*, Berlin–Heidelberg–New York–Tokio, T. 1, 2, Springer Verlag, 1984.
- [159] WESTERMANN U., *Refraktärmetall–Silizide als Struktur- und Beschichtungswerkstoffe für hohe Temperaturen*. Praca doktorska, RWTH Aachen, 1992.

-
- [160] WETHMAR J.C.M., HOWAT D.D., JOCHENS P.R., *Phase Equilibria in the Cr-Fe-Si-C-System in the Composition Range Representative of High-Carbon Ferro-chromium Alloys Produced in South Africa*. Metal Science 1975, 9, 291–296.
- [161] WRANGELN G., *Korrosion und Korrosionsschutz*, Berlin, Springer Verlag, 1985.
- [162] ZUM GAHR K.-H., *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*. Düsseldorf, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1986.

MULTICOMPONENT WEAR-RESISTING Fe-C-Cr-Si ALLOYS FOR CASTINGS AND PAD-WELDED LAYERS

In the paper, the influence of silicon addition on the structure and usable properties of Fe–C–Cr alloys is analysed. It was found on the grounds of literature data and preliminary results of own research that the Fe–C–Cr alloys should meet the expectations with respect to improvement of wear, corrosion and oxidation resistance of the commonly known Fe–C–Cr alloys. On the ground of actual thermodynamic data included in the data bank THERDAS, liquidus surface diagram (Fig. 6.1a) and isothermal section of phase equilibrium diagram at 1200 °C (Fig. 6.4a) were prepared. Using the data prepared in this way and verified by laboratory research, influence of 3, 6 and 10 wt.% Si addition on crystallisation of primary and hypoeutectic phases of the Fe–C–Cr system was determined (Section 6, Figs. 6.1b–d and 6.4b–d). It was found that silicon addition results in reduction and finally in decline of the primary crystallisation areas of austenite, cementite and $M_{23}C_6$ carbide. At the same time, the primary crystallisation areas of ferrite, M_7C_3 carbide, graphite and δ phase grow larger. In the hypoeutectic alloys, the areas of M_5Si_3 silicide are created already at 30% Cr in the alloy (all the compositions are mass fractions). Technical alloys containing 0.5% to 5% C, 7.5% to 30% Cr and up to 11 % Si, as well as high-chromium alloys with ca. 5% C, 55% to 62% Cr and 7.5% to 11% Si were examined (Table 4.1). These alloys were prepared by casting to metal moulds and shell moulds or by arc padding with self-shielded powder electrodes. It was found that it is possible to influence the structure and properties of the alloy by selecting charge materials and by considering carbon solubility dependent on the manufacturing process applied (Section 5, Figs. 5.2 and 5.3). It was found on the grounds of metallographic, X-ray, electron microscope and electron microprobe examinations that, beside the phases typical of the Fe–C–Cr system, the alloys under research contain also M_3Si and M_5Si_3 silicides as well as M_7X_3 , M_5X_3 , M_3X_2 (Section 6, Figs. 6.5 to 6.7) and $(Fe,Cr)_6CSi$ (Section 6, Fig. 6.19) carbo-silicides. The analysis of the influence of silicon on usable properties of the Fe–C–Cr alloys demonstrated that elastic deformation of ferrite lattice results in reduced carbon and chromium solubility that leads to increased fraction of carbides in the structure and, as a consequence, to increased hardness and wear resistance determined by the modernised Howarth ZIS 116 method (Section 7, Tables 7.2 to 7.6). The most advantageous effect of silicon is observed in the alloys containing up to 3% C and up to 20% Cr. Moreover, it was found that an addition

of over 8% Si increases oxidation resistance determined by the thermogravimetric method at 1000 °C during up to 100 hours. The alloys with over 3% C and 20% Cr were characterised by the highest oxidation resistance (Section 8, Figs. 8.1 to 8.3). In addition, these alloys were distinguished by good structure stability at elevated temperatures, and their hardness at 800 °C, determined by dynamic Vickers method using the Ortho device, was equal to that of heat-resisting alloys like stellite 6, stellite 8, inconel 625 or inconel 718 (Section 9, Fig. 9.4). Corrosion resistance determined by potentiostatic method in 0.1n solutions of HNO₃, HCl, H₂SO₄, NaOH and KCl is comparable or higher than that of the reference steels H17 and H17N13M2T in acid solutions for the alloys with over 3% C, 20% Cr and 8% Si, and in the remaining solutions for the alloys with over 6% Si (Section 10, Tables 10.1 to 10.3). Furthermore, it was found that the Fe–C–Cr–Si alloys characterised by the best usable properties could be applied for generating alloyed layers on iron castings by plasma spraying or by plasma padding (Section 11, Figs. 11.1 to 11.4).

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	4
2. Wpływ dodatku chromu i krzemu na budowę układów równowagi fazowej stopów żelaza z węglem	6
2.1. Wpływ dodatku chromu i krzemu na budowę układu Fe–C	6
2.2. Wpływ dodatku krzemu na budowę podwójnych układów Fe–Cr, Cr–C i Fe–C	11
2.2.1. Wykres równowagi fazowej układu Fe–Cr–Si	11
2.2.2. Wykres równowagi fazowej układu Cr–C–Si	13
2.2.3. Wykres równowagi fazowej układu Fe–C–Si	14
2.3. Wpływ dodatku krzemu na budowę potrójnego układu Fe–C–Cr	16
3. Wpływ dodatku chromu i krzemu na właściwości stopów żelaza z węglem	24
3.1. Wpływ dodatku chromu i krzemu na właściwości mechaniczne	24
3.2. Wpływ dodatku chromu i krzemu na właściwości fizyczne	29
3.3. Wpływ dodatku krzemu i chromu na właściwości odlewnicze	31
3.4. Wpływ dodatku krzemu i chromu na właściwości technologiczne i użytkowe	34
3.4.1. Wpływ dodatku krzemu i chromu na odporność na zużycie ściernie	34
3.4.2. Wpływ dodatku krzemu i chromu na odporność na korozję	36
3.4.3. Wpływ dodatku krzemu i chromu na odporność na działanie wysokiej temperatury ..	40
4. Cel pracy i zakres badań	49
5. Materiały, sposób wytwarzania stopów, aparatura pomiarowa	53
5.1. Materiały podstawowe i dodatkowe stosowane do wytwarzania stopów	53
5.2. Technologia wytwarzania stopów	53
5.3. Stanowiska i aparatura pomiarowa oraz metody badawcze	57
6. Określenie wpływu krzemu na krystalizację stopów układu Fe–C–Cr	62
6.1. Wpływ krzemu na krystalizację pierwotną stopów Fe–C–Cr	62
6.2. Wpływ krzemu na krystalizację wysokotemperaturowych faz układu Fe–C–Cr	68
6.3. Identyfikacja faz występujących w badanych próbkach laboratoryjnych	71
6.3.1. Badania metalograficzne	71
6.3.2. Strukturalne badania rentgenowskie	75
6.3.3. Badania z zastosowaniem mikrosondy	75
6.3.3.1. Badania odlewanych próbek stopów Fe–C–Cr–Si	77
6.3.3.2. Badania wolno stygnących próbek stopów Fe–C–Cr–Si	79
6.3.3.3. Badania wyżarzanych próbek stopów Fe–C–Cr–Si	81

6.3.4. Badania elektronowym mikroskopem transmisyjnym	82
6.4. Wpływ krzemu na strukturę technicznych stopów Fe–C–Cr wytwarzanych w procesie napawania	84
6.4.1. Badania metalograficzne napoin stopów niskochromowych Fe–C–Cr–Si	84
6.4.2. Badania rentgenowskie napoin stopów niskochromowych Fe–C–Cr–Si	85
6.4.3. Badania napoin niskochromowych elektronowym mikroskopem transmisyjnym	88
6.4.4. Badania metalograficzne napoin wysokochromowych Fe–C–Cr–Si	88
6.4.5. Badania rentgenowskie napoin wysokochromowych Fe–C–Cr–Si	92
6.4.6. Badania napoin wysokochromowych elektronowym mikroskopem transmisyjnym	92
6.4.7. Badania napoin wysokochromowych za pomocą mikros sondy	93
6.5. Wpływ krzemu na strukturę technicznych odlewanych stopów Fe–C–Cr	94
6.5.1. Badania metalograficzne technicznych odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si	95
6.5.2. Badania rentgenowskie technicznych odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si	97
7. Wpływ dodatku krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie stopów Fe–C–Cr	100
7.1. Wpływ dodatku krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie próbek laboratoryjnych.	100
7.2. Wpływ dodatku krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie napoin ze stopów Fe–C–Cr	104
7.2.1. Wpływ krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie napoin o małej zawartości węgla i chromu	104
7.2.2. Wpływ krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie napoin o średniej i dużej zawartości węgla i chromu	106
7.3. Wpływ krzemu na twardość i odporność na zużycie ściernie odlewanych stopów Fe–C–Cr	107
7.3.1. Twardość odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si	107
7.3.2. Odporność na zużycie ściernie odlewanych stopów Fe–C–Cr–Si	111
8. Wpływ dodatku krzemu na odporność na utlenianie odlewanych stopów Fe–C–Cr	113
8.1. Określanie odporności na utlenianie nieciągłą metodą grawimetryczną	114
8.2. Określanie odporności na utlenianie ciągłą metodą grawimetryczną	114
8.3. Badania utlenionych próbek stopów Fe–C–Cr–Si	118
8.3.1. Badania rentgenowskie próbek utlenionych	118
8.3.2. Badania warstw utlenionych mikroskopem skaningowym	118
8.3.3. Badania metalograficzne utlenionych próbek	120
9. Wpływ dodatku krzemu na właściwości stopów Fe–C–Cr w podwyższonej temperaturze	125
9.1. Wpływ dodatku krzemu na stabilność struktury stopów Fe–C–Cr	125
9.2. Wpływ procesu wyżarzania na mikrotwardość składników struktury stopów Fe–C–Cr–Si	129
9.3. Wpływ dodatku krzemu na twardość w podwyższonej temperaturze stopów Fe–C–Cr	129
10. Wpływ dodatku krzemu na odporność na korozję stopów Fe–C–Cr	132
10.1. Określenie odporności na korozję stopów Fe–C–Cr–Si w 0,1n roztworach HCl, HNO ₃ i H ₂ SO ₄	133
10.2. Określenie odporności na korozję stopów Fe–C–Cr–Si w 0,1n roztworach KCl i NaOH	139
11. Zastosowanie stopów Fe–C–Cr–Si do wytwarzania warstw stopowych na odlewach żeliwnych	142

11.1. Wytwarzanie powierzchniowych warstw stopowych metodą natryskiwania plazmowego .	142
11.2. Wytwarzanie powierzchniowych warstw stopowych metodą napawania plazmowego	145
12. Omówienie wyników badań i wnioski	149
12.1. Omówienie wyników badań	149
12.1.1. Technologia wytwarzania badanych stopów	149
12.1.2. Obliczenia i weryfikacja układów równowagi fazowej	150
12.1.3. Identyfikacja faz występujących w badanych stopach	151
12.1.4. Pomiar twardości i odporności na zużycie badanych stopów	156
12.1.5. Badanie odporności na utlenianie stopów Fe–C–Cr–Si	159
12.1.6. Wpływ podwyższonej temperatury na właściwości stopów Fe–C–Cr–Si	160
12.1.7. Badanie odporności na korozję stopów Fe–C–Cr–Si	161
12.1.8. Określenie możliwości wytwarzania warstw stopowych Fe–C–Cr–Si na odlewach z żeliwa	162
12.2. Wnioski	163
Literatura	166

Contents

1. Introduction	4
2. Influence of chromium and silicon additions on phase equilibrium diagrams of iron-carbon alloys	6
2.1. Influence of chromium and silicon additions on structure of Fe–c equilibrium system	6
2.2. Influence of chromium and silicon additions on structure of binary Fe–Cr, Cr–C and Fe–C equilibrium systems	11
2.2.1. Fe–Cr–Si phase equilibrium diagram	11
2.2.2. Cr–C–Si phase equilibrium diagram	13
2.2.3. Fe–C–Si phase equilibrium diagram	14
2.3. Influence of silicon addition on structure of ternary Fe–C–Cr equilibrium system	16
3. Influence of chromium and silicon additions on properties of iron-carbon alloys	24
3.1. Influence of chromium and silicon additions on mechanical properties	24
3.2. Influence of chromium and silicon additions on physical properties	29
3.3. Influence of chromium and silicon additions on casting properties	31
3.4. Influence of chromium and silicon additions on technological and usable properties	34
3.4.1. Influence of chromium and silicon additions on wear resistance	34
3.4.2. Influence of chromium and silicon additions on corrosion resistance	36
3.4.3. Influence of chromium and silicon additions on heat resistance	40
4. Thesis of the scientific work, purpose and scope of the research	49
5. Materials, alloying method and measuring apparatus	53
5.1. Base and additional alloying materials	53
5.2. Alloying	53
5.3. Test stands, measuring apparatus and research methods	57
6. Determination of silicon influence on crystallization of Fe–C–Cr system alloys	62
6.1. Influence of silicon on primary crystallization of Fe–C–Cr alloys	62
6.2. Influence of silicon on crystallization of high-temperature phases of Fe–C–Cr alloys	68
6.3. Identification of phases present in the examined laboratory samples	71
6.3.1. Metallographic examination	71
6.3.2. Structural x-ray examination	75
6.3.3. Electron microprobe examination	75
6.3.3.1. Examination of cast samples of Fe–C–Cr–Si alloys	77
6.3.3.2. Examination of slowly cooled samples of Fe–C–Cr–Si alloys	79

6.3.3.3. Examination of annealed samples of Fe–C–Cr–Si alloys	81
6.3.4. Transmission microscopic examination	82
6.4. Influence of silicon on structure of pad-welded Fe–C–Cr alloys	84
6.4.1. Metallographic examination of low-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	84
6.4.2. X-ray examination of low-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	85
6.4.3. Transmission microscopic examination of low-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	88
6.4.4. Metallographic examination of high-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	88
6.4.5. X-ray examination of high-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	92
6.4.6. Transmission microscopic examination of high-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	92
6.4.7. Electron microprobe examination of high-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	93
6.5. Influence of silicon on structure of cast technical Fe–C–Cr alloys	94
6.5.1. Metallographic examination of cast technical Fe–C–Cr–Si alloys	95
6.5.2. X-ray examination of cast technical Fe–C–Cr–Si alloys	97
7. Influence of silicon addition on hardness and abrasive wear resistance of Fe–C–Cr alloys	100
7.1. Influence of silicon addition on hardness and abrasive wear resistance of laboratory samples	100
7.2. Influence of silicon addition on hardness and abrasive wear resistance of pad-welded Fe–C–Cr alloys	104
7.2.1. Influence of silicon on hardness and abrasive wear resistance of low-carbon and low-chromium pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys	104
7.2.2. Influence of silicon on hardness and abrasive wear resistance of pad-welded Fe–C–Cr–Si alloys with medium and low content of carbon and chromium	106
7.3. Influence of silicon on hardness and abrasive wear resistance of cast Fe–C–Cr alloys	107
7.3.1. Hardness of cast Fe–C–Cr–Si alloys	107
7.3.2. Abrasive wear resistance of cast Fe–C–Cr–Si alloys	111
8. Influence of silicon addition on oxidation resistance of cast Fe–C–Cr alloys	113
8.1. Determination of oxidation resistance by discontinuous gravimetric method	114
8.2. Determination of oxidation resistance by continuous gravimetric method	114
8.3. Examination of oxidized samples of Fe–C–Cr–Si alloys	118
8.3.1. X-ray examination of oxidized samples	118
8.3.2. Scanning microscopic examination of oxidized layers	118
8.3.3. Metallographic examination of oxidized samples	120
9. Influence of silicon addition on properties of Fe–C–Cr alloys at elevated temperatures	125
9.1. Influence of silicon addition on structure stability of Fe–C–Cr alloys	125
9.2. Influence of annealing process on microhardness of structural constituents of Fe–C–Cr–Si alloys	129
9.3. Influence of silicon addition on hardness at elevated temperatures of Fe–C–Cr alloys	129
10. Influence of silicon addition on corrosion resistance of Fe–C–Cr alloys	132

10.1. Determination of corrosion resistance of Fe–C–Cr–Si alloys in 0.1n water solutions of HCl, HNO ₃ and H ₂ SO ₄	133
10.2. Determination of corrosion resistance of Fe–C–Cr–Si alloys in 0.1n water solutions of KCl and NaOH	139
11. Application of Fe–C–Cr–Si alloys to generation of alloyed layers on iron castings	142
11.1. Generation of superficial alloyed layers by plasma spraying	142
11.2. Generation of superficial alloyed layers by plasma padding	145
12. Discussion of the results and conclusions	149
12.1. Discussion of the experimental results	149
12.1.1. Manufacturing technology of the examined alloys	149
12.1.2. Calculations and verification of equilibrium systems	150
12.1.3. Experimental verification of theoretical calculations and phase identification ...	151
12.1.4. Hardness and wear resistance measurements of the examined alloys	156
12.1.5. Oxidation resistance examination of the examined alloys	159
12.1.6. Influence of elevated temperatures on properties of the examined alloys	160
12.1.7. Corrosion resistance examination of the examined alloys	161
12.1.8. Verification of the possibility of generating Fe–C–Cr–Si alloyed layers on iron castings	162
12.2. Conclusions	163
Literature	166