

WYKRESY FAZOWE ŻELIWA CHROMOWEGO Z DODATKAMI Ni, Mo, V i B W ZAKRESIE KRZEPNIĘCIA

STUDNICKI Andrzej, JURA Stanisław
Katedra Odlewnictwa, Politechnika Śląska
44-100 Gliwice, ul. Towarowa 7, POLAND

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono sposób budowania wykresów fazowych złożonych stopów Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B na podstawie wyników badań procesu krzepnięcia. Charakterystyczne temperatury krzepnięcia badanego stopu wyznaczono na wykresach ATD. Do identyfikacji temperatur krzepnięcia wykorzystano kolejne pochodne krzywej stygnięcia, tj. T' , T'' i T''' . Opracowane równania regresji opisujące wpływ składu chemicznego i stopnia przegrzania badanego stopu na charakterystyczne temperatury krzepnięcia umożliwiają kreślenie wykresów fazowych. W artykule pokazano opracowane płaskie przekroje wykresu fazowego Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B w zakresie krzepnięcia. Badania dotyczyły tylko stopów podeutektycznych i eutektycznych.

1. Wprowadzenie

Żeliwa chromowe należą do grupy stopów odlewniczych o wysokiej odporności na zużycie ścierne. Szerokie zastosowanie tych stopów jest jednak ograniczone z powodu niskiej odporności na pękanie. Użytkownicy odlewów z żeliwa chromowego chętnie rozszerzyliby zakres zastosowania tych stopów. Warunkiem dalszego rozwoju żeliwa chromowego jest uzyskanie w tym stopie zadawalającej odporności na inicjowanie i propagację pęknięć czyli żeliwa o dobrych własnościach plastycznych oraz dużym zapasie plastyczności. Rozwiązania tego problemu należy szukać w pierwszej kolejności w kształtowaniu struktury krzepnącego odlewu. Literatura zgodnie stwierdza, że własności użytkowe stopów do których należy zaliczyć własności wytrzymałościowe są zapisane w ich strukturze.

W żelwie chromowym pierwszym istotnym warunkiem otrzymania najkorzystniejszej fazy węglikowej jest zapewnienie krystalizacji pierwotnej tego żeliwa jako stopu podeutektycznego lub eutektycznego. Z tego powodu bardzo istotna staje się wiedza na temat położenia punktu eutektycznego żeliwa chromowego w zależności od składu

chemicznego i warunków krystalizacji. Proces krystalizacji stopów najlepiej jest analizować na ich wykresach przemian fazowych.

2. Materiał do badań i ich przebieg

Wytopy eksperymentalne żeliwa chromowego przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych Katedry Odlewnictwa Politechniki Śląskiej. Do badań wybrano gatunki żeliwa o zróżnicowanej zawartości węgla i chromu oraz niklu, molibdenu, wanadu i boru, jednak dobrany skład chemiczny musiał zapewnić w strukturze metalograficznej żeliwa głównie węgliki chromu typu M_7C_3 . Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury i wyników dotychczasowych badań własnych [1-8] ustalono zakres zmienności dodatków stopowych wprowadzonych do wytopów eksperymentalnych żeliwa chromowego. W celu oceny wpływu Ni, Mo, V i B na przebieg krzepnięcia żeliwa chromowego wprowadzono do żeliwa wyjściowego dodatki stopowe w następującej ilości:

Ni	0 – 2.5 %	Mo	0 – 3.0 %
V	0 – 3.0 %	B	0 – 0.4 %

Zawartości węgla i chromu dobierano w taki sposób aby zapewnić krystalizację żeliwa chromowego jako stopu podeutektycznego lub eutektycznego z węglkami chromu głównie typu M_7C_3 . Założenia te kontrolowano wstępnie poprzez obserwację krzywych krzepnięcia i krystalizacji (metodą ATD) w czasie prowadzenia wytopów. W ramach pracy wykonano 49 wytopów żeliwa chromowego podeutektycznego i eutektycznego. Żeliwo chromowe z dodatkami Ni, Mo, V i B wytapiano w indukcyjnym piecu tyglowym średniej częstotliwości o wyłożeniu obojętnym i pojemności 30 kg. Wsad składał się z żeliwa wyjściowego, żelazostopów (chromu, molibdenu, wanadu i boru) oraz technicznie czystego niklu. W tabeli 1 podano podstawowe parametry statystyczne rozkładu zawartości pierwiastków stopowych w badanych żeliwach chromowych.

Tabela 1 Rozkład statystyczny pierwiastków stopowych w badanym żeliwie chromowym
Tabel 1 Statistical distribution of chemical analysis in chromium cast iron

pierwiastek stopowy	zawartość pierwiastka stopowego w % wag.			
	min	max	średnia	odch.std
C	1.60	3.30	2.26	0.29
Cr	14.47	24.94	17.33	1.91
Ni	0.11	2.43	0.81	0.65
Mo	0.10	2.66	1.37	0.97
V	0	2.88	0.84	0.78
B	0	0.38	0.11	0.12

Proces krzepnięcia badanego żeliwa chromowego analizowano na podstawie krzywych ATD zarejestrowanych na aparaturze CRYSTALDIGRAPH-PC. Szczegóło-

wy opis identyfikacji charakterystycznych temperatur krzepnięcia przedstawiono w publikacjach [9,10].

3. Charakterystyczne temperatury przemian fazowych żeliwa chromowego w zakresie krzepnięcia

W obliczeniach statystycznych poszukiwano funkcyjnej zależności pomiędzy zawartością niklu, molibdenu, wanadu i boru a charakterystycznymi temperaturami krzepnięcia żeliwa chromowego. Zmienne niezależne tj. zawartość węgla, chromu, niklu, molibdenu, wanadu i boru w modelu równania uzupełniono jeszcze o zmienną niezależną (czas po którym rejestrowana jest na krzywej stygnięcia temperatura likwidus badanego żeliwa) ujmującą wpływ temperatury przegrzania ciekłego żeliwa na rejestrowane temperatury krzepnięcia. W wyniku analizy statystycznej opracowano zależności statystyczne 1-3. W równaniach zmienne niezależne oznaczono następująco: C -zawartość węgla w % wag., Cr -zawartość chromu w % wag., Ni -zawartość niklu w % wag., Mo -zawartość molibdenu w % wag., V -zawartość wanadu w % wag., B -zawartość boru w % wag., SL -czas stygnięcia od temperatury zalewania do temperatury likwidus w sek.

Temperatura likwidus żeliwa chromowego

$$TL = 1587 - 85.91 \cdot C - 3.16 \cdot Cr - 14.11 \cdot Ni - 2.9 \cdot Mo - 5.5 \cdot V - 195.6 \cdot B - 0.49 \cdot SL \quad (1)$$

parametry statystyczne równania 1:

odchylenie standardowe	9.06 [°C]
wartość średnia	1291 [°C]
współczynnik korelacji	0.95
test F dla funkcji	48.57
test F dla funkcji i zbioru	8.74
test krytyczny W (W>2)	3.509
poziom istotności	0.005

W zakresie badanych żeliw chromowych podutektycznych wszystkie analizowane pierwiastki stopowe powodują obniżenie temperatury likwidus. W równaniu 1 uwidacznia się silny wpływ boru na temperaturę likwidus. Działanie boru jest ponad dwukrotnie silniejsze od działania węgla.

Temperatura solidus 1 – początek krystalizacji eutektyki żeliwa chromowego

$$TS1 = 1200 + 2.17 \cdot Cr - 10.75 \cdot Ni - 3.41 \cdot Mo + 2.33 \cdot V - 56.47 \cdot B \quad (2)$$

parametry statystyczne równania 2:

odchylenie standardowe	8.94 [°C]
wartość średnia	1221 [°C]

współczynnik korelacji	0.82
test F dla funkcji	15.63
test F dla funkcji i zbioru	2.66
test krytyczny W	2.43
poziom istotności	0.025

W równaniu 2 występują dwie grupy pierwiastków stopowych, pierwsza wpływająca na podwyższenie temperatury początku krystalizacji eutektyki tj. chrom i wanad oraz druga po-wodująca jej obniżenie tj. nikiel, molibden i bor. Bor silnie działa na zmianę tej temperatury.

Temperatura solidus 2 – koniec krystalizacji eutektyki żeliwa chromowego

$$TS2 = 1154 + 3.57 \cdot Cr - 7.42 \cdot Mo - 4.13 \cdot V - 200.97 \cdot B \quad (3)$$

parametry statystyczne równania 3:

odchylenie standardowe	12.95 [°C]
wartość średnia	1182 [°C]
współczynnik korelacji	0.88
test F dla funkcji	37.53
test F dla funkcji i zbioru	4.32
test krytyczny W	3.986
poziom istotności	0.005

Jak pokazuje kolejne równanie regresji 3 dodatek boru silnie zmienia temperaturę końca krystalizacji eutektyki żeliwa chromowego.

4. Fragmenty wykresów fazowych złożonego układu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B w przedziale krzepnięcia badanych żeliw chromowych

Wykresy fazowe dostarczają informację na temat temperatur krzepnięcia, temperatur przemian w stanie stałym i składu fazowego stopu.

W niniejszej pracy opracowano fragmenty wykresów fazowych w zakresie temperatur krzepnięcia badanych żeliw chromowych z dodatkami stopowymi niklu, molibdenu, wanadu i boru. Do opracowania tych wykresów wykorzystano zależności funkcyjne (równania 1, 2 i 3) określające wpływ Ni, Mo, V i B na charakterystyczne temperatury krzepnięcia żeliwa chromowego.

Na rys.1–5 przedstawiono przekroje politermiczne układu złożonego Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B. Wykresy przygotowano w następujący sposób:

- wykresy wykonano dla zakresu zawartości węgla nie przekraczającego zawartości eutektycznej,
- na jednym wykresie przedstawiono zakresy krzepnięcia przy min i max zawartości pierwiastka stopowego (kolejno rys.1 -Cr, rys.2 -Ni, rys.3 -Mo, rys.4 -V, rys.5 -B),
- dla wykresów przyjęto średnie zawartości pozostałych pierwiastków stopowych,

- przyjęto parametr SL = 20 sek. określający wpływ temperatury przegrzania na temperatury krzepnięcia,

Dla opracowania wykresu przedstawionego na rys.1 założono:

- minimalną zawartość Cr = 15 % wag. (gruba linia),
- maksymalną zawartość Cr = 25 % wag. (cienka linia),
- średnie zawartości pozostałych pierwiastków stopowych Ni = 0.81 % wag., Mo = 1.37 % wag., V = 0.84 % wag., B = 0.11 %wag.,

Przy takich założeniach linie krzepnięcia narysowano na podstawie następujących równań:

dla Cr = 15 % wag.

dla Cr = 25 % wag.

$$TL = 1488 - 85.91 \cdot C$$

$$TS1 = 1215$$

$$TS2 = 1170$$

$$TL = 1457 - 85.91 \cdot C$$

$$TS1 = 1237$$

$$TS2 = 1205$$

gdzie: C – zawartość węgla w % wag.

Sposób tworzenia kolejnych wykresów był analogiczny do przedstawionego powyżej. Na wykresach fazowych opisano obszary występowania poszczególnych faz. Oznaczenie występujących faz jest następujące:

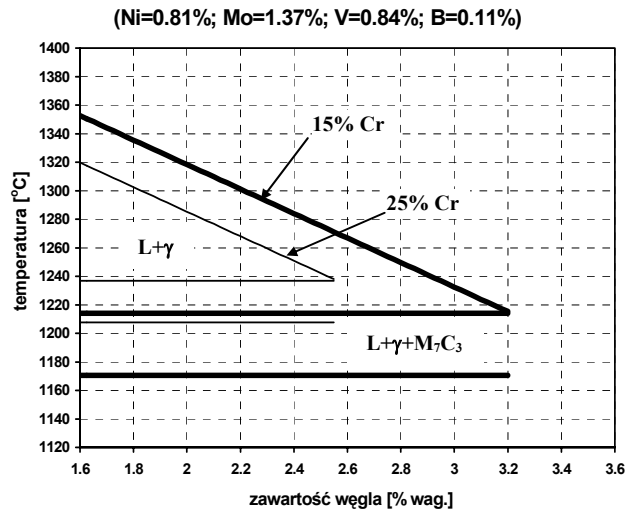
L - ciecz, γ - austenit, M_7C_3 - węglik chromu, $\gamma + M_7C_3$ - eutektyka węglkowa

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania eksperymentalne krzepnięcia żeliwa chromowego odporne na ścieranie z dodatkami niklu, molibdenu, wanadu i boru pozwoliły na poszerzenie wiedzy na temat kształtowania struktury pierwotnej w tym żeliwie, co jest istotne dla dalszego doskonalenia własności użytkowych tego popularnego stopu odlewniczego. Przy analizie wyników badań szczególną uwagę skupiono na rozwiązaniu problemu, jak zapewnić krystalizację badanego żeliwa chromowego z wprowadzonymi dodatkami jako stopu eutektycznego lub podeutektycznego. Opracowane zależności ilościowe w postaci równań regresji pozwalają na komponowanie składu chemicznego żeliwa chromowego z dodatkami Ni, Mo, V i B zapewniającego krystalizację żeliwa eutektycznego lub podeutektycznego.

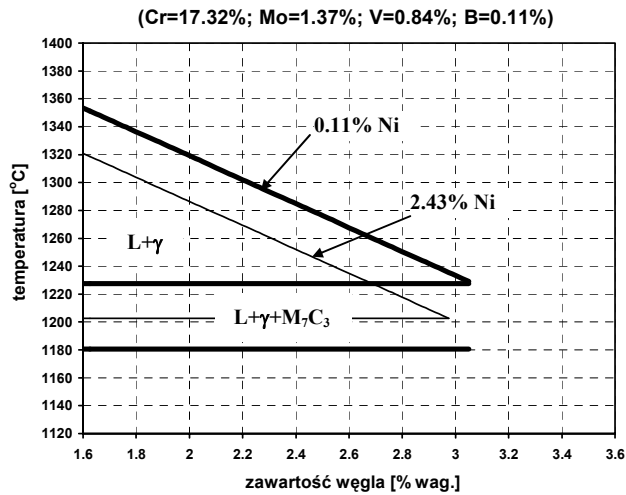
Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski szczegółowe na temat wpływu Ni, Mo, V i B na proces krzepnięcia żeliwa chromowego jako stopu wieloskładnikowego Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B:

1. Dodatki niklu, molibdenu, wanadu i boru obniżają temperaturę likwidus żeliwa chromowego.



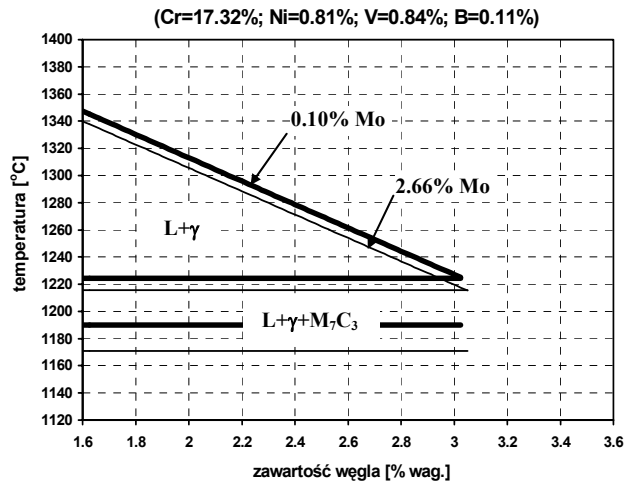
Rys.1 Fragment wykresu fazowego złożonego stopu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B przy stałej zawartości Ni, Mo, V i B

Fig.1 Phase diagram fragment of alloy Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B at stable content Ni, Mo, V and B



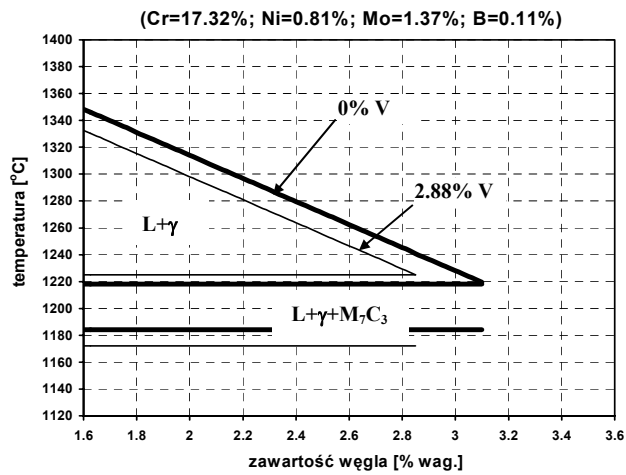
Rys.2 Fragment wykresu fazowego złożonego stopu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B przy stałej zawartości Cr, Mo, V i B

Fig.2 Phase diagram fragment of alloy Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B at stable content Cr, Mo, V and B



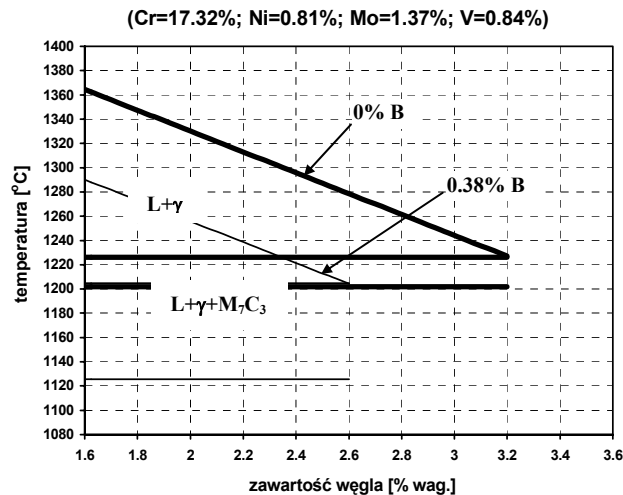
Rys.3 Fragment wykresu fazowego złożonego stopu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B przy stałej zawartości Cr, Ni, V i B

Fig.3 Phase diagram fragment of alloy Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B at stable content Cr, Ni, V and B



Rys.4 Fragment wykresu fazowego złożonego stopu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B przy stałej zawartości Cr, Ni, Mo i B

Fig.4 Phase diagram fragment of alloy Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B at stable content Cr, Ni, Mo and B



Rys.5 Fragment wykresu fazowego złożonego stopu Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B przy stałej zawartości Cr, Ni, Mo i V

Fig.5 Phase diagram fragment of alloy Fe-C-Cr-Ni-Mo-V-B at stable content Cr, Ni, Mo and V

2. Nikiel jest jedynym dodatkiem stopowym, który zmniejsza wszystkie wskaźniki charakteryzujące położenie punktu eutektycznego żeliwa chromowego, tj. zawartość węgla w eutektyce, temperaturę przemiany eutektycznej, zakres krzepnięcia eutektyki.
3. Dodatek wanadu podnosi temperaturę przemiany eutektycznej, rozszerzając równocześnie zakres krzepnięcia eutektyki.
4. Wprowadzenie boru do żeliwa chromowego silnie obniża wszystkie charakterystyczne temperatury krzepnięcia działając w ten sposób na przesunięcie punktu eutektycznego w stronę mniejszych zawartości węgla. Bor równocześnie silnie rozszerza zakres krzepnięcia eutektyki.
5. Najbardziej uzasadnione wydaje się wykorzystanie molibdenu tylko do sterowania temperaturami przemiany eutektycznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań można również sformułować następujące wnioski ogólne na temat wykorzystania metody analizy termicznej i derywacyjnej w badaniach procesu krzepnięcia stopów:

1. Określenie charakterystycznych temperatur krzepnięcia wieloskładnikowych stopów odlewniczych na podstawie metody ATD umożliwia opracowanie wykresów fazowych tych stopów w zakresie krystalizacji pierwotnej.

2. Wykorzystanie trzeciej pochodnej krzywej stygnięcia ułatwia identyfikację temperatur (TL, TS1, TS2) krzepnięcia badanych stopów.

Literatura

- [1] Sakwa W., Jura S., Sakwa J.: Odporne na ścieranie stopy żelaza. Część I Żeliwo. Wyd. ZG STOP, Kraków 1980.
- [2] Bryniarska J., Radzikowska J., Gwiżdż A.: The course of solidification and the chosen properties of the casting alloys containing 1.5-3.5 %C i 5-40 %Cr. Prace Instytutu Odlewnictwa.T.40, nr 4, Kraków 1990, s.223.
- [3] Podzucki Cz.: Żeliwo. Struktura Właściwości Zastosowanie. T.1 i 2, Wyd. ZG STOP, Kraków 1991.
- [4] Cypin I.I.: Bielyje iznosostojkije czuguny – struktura i swojstwa. Miałurgija, Moskwa 1983.
- [5] Kilariski J., Jura S., Przybył M., Studnicki A., Suchoń J.: Wpływ boru i wanadu na strukturę i niektóre właściwości mechaniczne żeliwa chromowego. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 24, 1995, PAN-Oddział Katowice, s.185.
- [6] Jura S., Kilariski J., Jura Z.: ATD żeliwa wysokochromowego i jego funkcje krystalizacji faz. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 19, 1994, PAN-Oddział Katowice, s.157.
- [7] Studnicki A., Jura S.: Wpływ Mo, Ni, V i B na charakterystyczne temperatury krzepnięcia żeliwa chromowego. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 31, 1997, PAN-Oddział Katowice, s.197.
- [8] Studnicki A., Jura S.: Położenie punktu eutektycznego w żeliwie chromowym z dodatkami stopowymi Ni, Mo, V i B. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 34, 1997, PAN-Oddział Katowice, s.49.
- [9] Studnicki A.: Wpływ dodatków stopowych niklu, molibdenu, wanadu i boru na eutektyczność żeliwa chromowego. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1999.
- [10] Studnicki A., Jura S.: Identyfikacja charakterystycznych temperatur krzepnięcia żeliwa chromowego. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 40, 1999, PAN-Oddział Katowice.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Nr 7 T08B 010 13

PHASE DIAGRAMS IN SOLIDIFICATION RANGE OF CHROMIUM CAST IRON WITH Ni, Mo, V AND B ADDITIONS

In paper was presented method of making phase diagrams of multicomponent alloys, based on ATD (Thermal and Derivative Analysis). In consideration of simplicity of ATD test, this method can be useful in laboratory research.

Recenzował
Prof. dr inż. Józef Gawroński