65/22

Archives of Foundry,
Year 2006, Volume 6, № 22
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2006, Rocznik 6, Nr 22
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

ZAPIS PROCESU KRYSTALIZACJI PIERWOTNEJ I WTÓRNEJ ŻELIWA CHROMOWEGO ODPORNEGO NA ŚCIERANIE

A. STUDNICKI[1]
Zakład Odlewnictwa
Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice ul. Towarowa 7

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki badań procesu krystalizacji pierwotnej i wtórnej żeliwa chromowego podeutektycznego. Analizie poddano zapis procesu krystalizacji odlewów o różnych modułach krzepnięcia. Badania wykonano na nowoczesnej aparaturze CRYSTALDIGRAPH-M24.

Key words: chromium cast iron,crystallization, DTA

1. WPROWADZENIE

Ciągłe doskonalenie metod badawczych procesu krystalizacji odlewów jest podstawą poszerzania wiedzy o tym zjawisku. Świadome i zamierzone sterowanie procesem krystalizacji w oparciu o zdobytą wiedzę przyczynia się do polepszania własności użytkowych stopów odlewniczych. Zakład Odlewnictwa Politechniki Śląskiej od wielu lat zajmuje się badaniami procesu krystalizacji żeliwa chromowego odpornego na ścieranie, uznając, że jest to najwłaściwsza droga do poprawy własności użytkowych tego tworzywa. Aktualnie prace nad żeliwem chromowym koncentrują się na poszukiwaniu metod polepszenia własności plastycznych.
Żeliwo chromowe należy zaliczyć do materiałów odlewniczych, w których można zdecydowanie wyróżnić dwie fazy tj. węgliki oraz osnowę [1,2]. Zarówno węgliki jak i osnowa mogą występować w różnych odmianach (typach), które zależą od wielu czynników technologicznych. Do czynników technologicznych mających wpływ na krystalizujące fazy należy zaliczyć skład chemiczny, szybkość stygnięcia odlewu, zabiegi modyfikujące, zabiegi obróbki cieplnej. Czynniki takie jak skład chemiczny,

[1] *dr inż., andrzej.studnicki@polsl.pl*

szybkość stygnięcia i modyfikacja mają zasadniczy wpływ na przebieg procesu krystalizacji pierwotnej i wtórnej. Podstawą analizy procesu krystalizacji jest zapis tego zjawiska i to w taki sposób, aby można było zidentyfikować zachodzące zmiany, przypisać im odpowiednio wartościowane parametry, które można następnie obserwować w czasie zamierzonej zmiany czynników technologicznych. W przedstawionej pracy autor podejmuje właśnie takie działania w zakresie badań procesu krystalizacji żeliwa chromowego odpornego na ścieranie, które umożliwią śledzenie zachodzących zmian w ulepszanych żeliwach.

2. CEL, MATERIAŁ I STANOWISKO DO BADAŃ

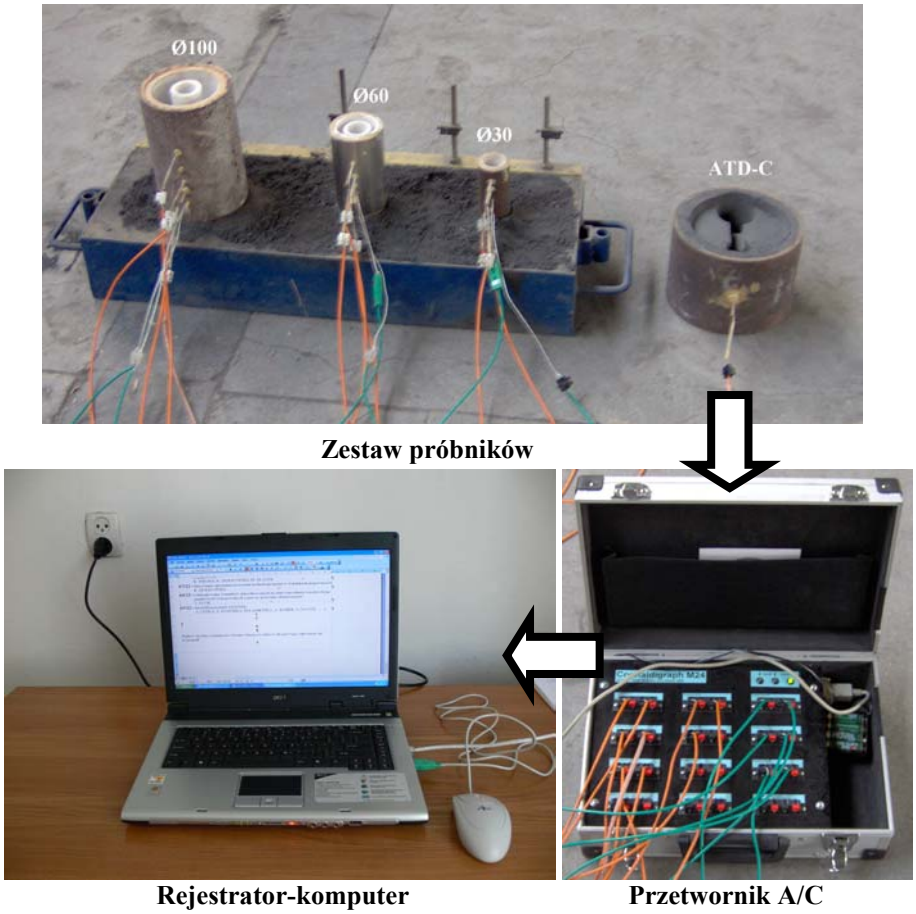
Celem przeprowadzonych badań była identyfikacja parametrów krystalizacji pierwotnej i wtórnej, które ulegają zmianie po zabiegach odtleniających, odsiarczających i wprowadzeniu modyfikatora (węglik boru B_4C) do podeutektycznego żeliwa chromowego odpornego na ścieranie.
Eksperyment przeprowadzono na trzech wytopach (oznaczono K1, K2, K3) żeliwa chromowego, które wykonano w piecu indukcyjnym o wyłożeniu obojętnym. Podstawowym materiałem wsadowym podlegającym przetapianiu było wyjściowe żeliwo chromowe wytopione uprzednio w przemysłowym piecu łukowym. Wytop K1 polegał na przetopieniu żeliwa wyjściowego a następnie jego odtlenieniu FeTi i Al. Wytop K2 oprócz odtlenienia, odsiarczono za pomocą karbidu i Mg (zastosowano przewód elastyczny używany do sferoidyzacji). Ostatni wytop K3 odtleniono, odsiarczono i modyfikowano węglikiem boru B_4C. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego przeprowadzonych wytopów.

Tabela 1 Analiza składu chemicznego badanego żeliwa chromowego
Table 1. Chemical composition of research chromium cast iron

Wytop	Skład chemiczny w % wag.							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Al	Mg
K1	**2.90**	0.15	0.34	0.036	0.013	**17.52**	0.054	-
K2	**2.72**	0.15	1.60	0.033	0.007	**17.19**	0.087	0.030
K3	**2.88**	0.12	0.33	0.036	0.018	**18.06**	0.073	-

Do rejestracji procesu krystalizacji zastosowano najnowocześniejszą aparaturę CRYSTALDIGRAPH-M24, która jest zbudowana na elementach elektroniki o najwyższej jakości i jest kontrolowana przez system mikroprocesorowy. Rozdzielczość pomiaru temperatury wynosi mniej niż 0.1 ^{o}C [3]. Na rys.1 został przedstawiony ogólny schemat zastosowanego w badaniach stanowiska. Zestaw próbników składał się z trzech próbników z izolacją cieplną o średnicy d=100, 60 i 30 mm i wysokości równej 1.5d (metoda ATD-K3 [4]) oraz standardowego próbnika ATD-C (metoda ATD). Taki zestaw próbników umożliwia analizę wpływu szybkości stygnięcia odlewów na parametry krystalizacji. W eksperymencie odlewanie żeliwa chromowego przeprowadzono do form piaskowych (forma modelowa będąca elementem próbników została wykonana z masy formierskiej piaskowej). W próbnikach

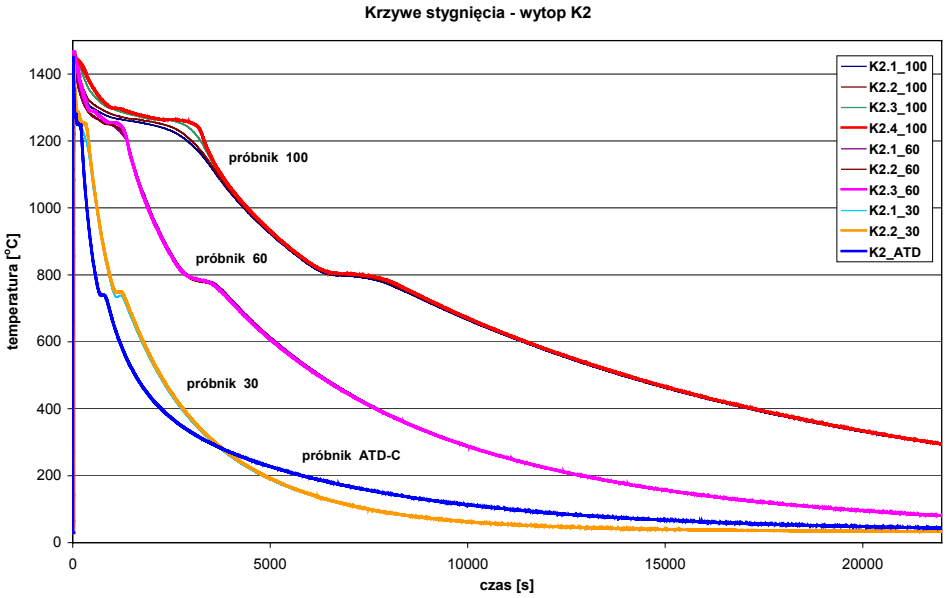
zostały umieszczone termoelementy rejestrujące temperaturę w różnych punktach odlewów modelowych. W próbniku 100 zostały umieszczone 4 termoelementy, w próbniku 60 – 3, w próbniku 30 – 2 i w próbniku ATD-C –1. Przyjęto następujący sposób oznaczania termoelementów: K2.1_100 (nr wytopu.nr termoelemntu_próbnik). Dodatkowo były założone termoelementy w formie modelowej, które w niniejszej pracy nie poddano analizie.



Rys.1. Stanowisko badawcze.
Fig .1. Research stand.

Na rys.2 przestawiono przebieg krzywych stygnięcia w różnych punktach odlewów modelowych. Można zauważyć, że przebieg krzywych stygnięcia w kolejnych próbnikach jest nieco zróżnicowany tylko w zakresie krzepnięcia żeliwa chromowego,

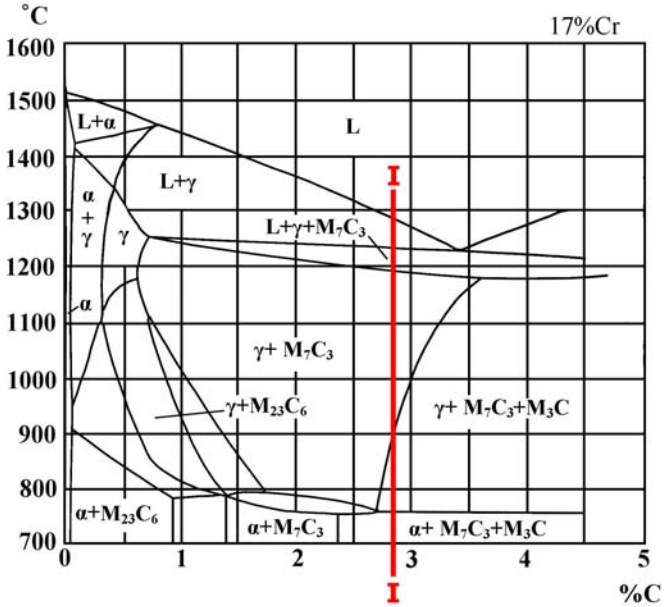
natomiast dalsze stygnięcie zachodzi już podobnie na całym przekroju odlewu. Jest to dosyć typowe zjawisko przy odlewaniu do form piaskowych.



Rys.2. Krzywe stygnięcia zarejestrowane w różnych próbnikach.
Fig.2. Cooling curves in different testers.

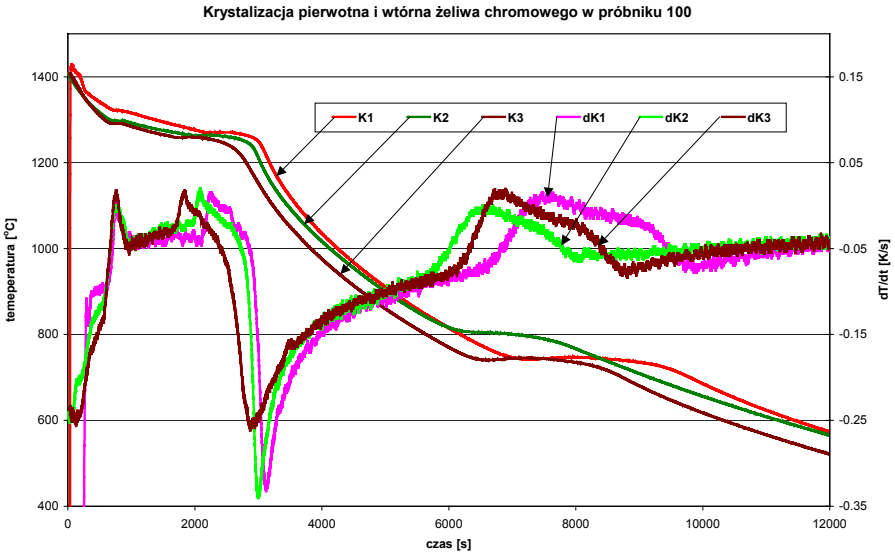
3. ANALIZA PROCESU KRYSTALIZACJI PIERWOTNEJ I WTÓRNEJ

Zastosowana metoda badania procesu krystalizacji stopów odlewniczych umożliwia fizyczne modelowanie rzeczywistego procesu odlewania, który zawsze przebiega w warunkach znacznie odbiegających od warunków równowagowych. Pomimo tego analizę procesu krystalizacji prowadzi się w oparciu o wykresy równowagowe. Autor w niniejszym artykule również analizę oparł o wykres równowagowy Fe-C-Cr, pamiętając jednak o konieczności wykonania w przyszłości dodatkowych badań fazowych, które ostatecznie zweryfikują przedstawione wnioski.
Na rys. 3. przedstawiono wykres równowagowy układu Fe-C-Cr przy stałej, zbliżonej do badanej przez autora zawartości chromu. Na wykresie zaznaczono badane żeliwo chromowe (przekrój I).



Rys.3. Wykres równowagi Fe-C-Cr przy stałej zawartości Cr=17%.
Fig.3. Equilibrium diagram Fe-C-Cr for Cr=17%.

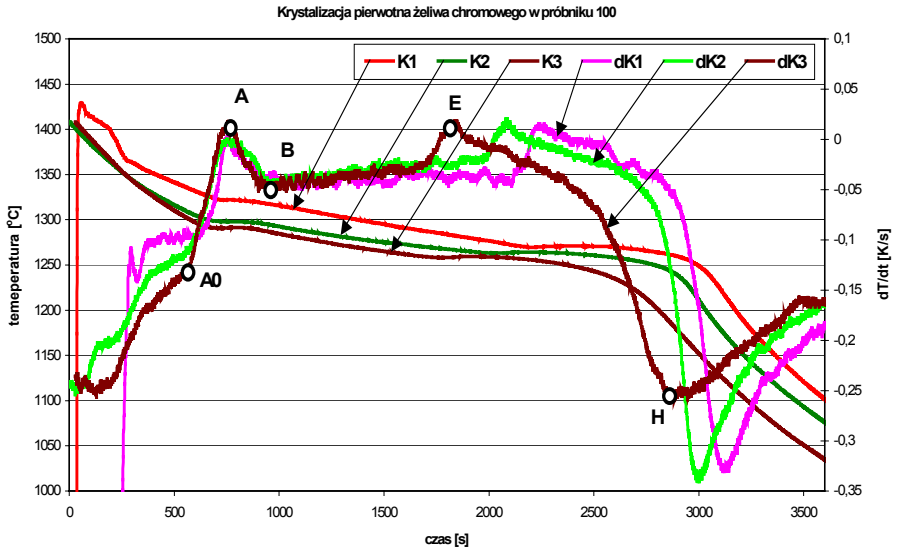
Przebieg krystalizacji badanego żeliwa chromowego jest następujący:
$L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_7C_3 \rightarrow \gamma+M_7C_3 \rightarrow \gamma+M_7C_3+M_3C \rightarrow \alpha+M_7C_3+M_3C$
Po osiągnięciu temperatury likwidus w pierwszej kolejności z cieczy krystalizuje austenit pierwotny (γ). Po obniżeniu się temperatury do temperatury przemiany eutektycznej rozpoczyna się krystalizacja eutektyki ($\gamma+M_7C_3$), która zachodzi w pewnym zakresie temperatur. Po zakończeniu krzepnięcia struktura składa się z austenitu pierwotnego (γ) i eutektyki węglikowej ($\gamma+M_7C_3$). Dalsze stygnięcie do temperatury ~ 900ºC zachodzi bez przemian fazowych. W temperaturze ~ 900ºC zaczyna wydzielać się cementyt (M_3C). Po osiągnięciu temperatury ~ 750ºC zachodzi przemiana $\gamma \rightarrow \alpha$. Poniżej tej temperatury nie zachodzą już dalsze zmiany w strukturze do temperatury otoczenia. W ten sposób przebiega proces krystalizacji pierwotnej i wtórnej w warunkach równowagowych. Z analizy wykresów ATD oraz badań jakościowych struktur metalograficznych wynika, że proces krzepnięcia i przemian w stanie stałym w warunkach nierównowagowych jest nieco odmienny.
Na rys. 4 zestawiono krzywe stygnięcia i krystalizacji zarejestrowane przez termoelementy znajdujące się najbliżej centrum cieplnego badanych próbników 100, gdzie oznaczono przez K1, K2, K3 krzywe stygnięcia dla poszczególnych wytopów oraz przez dK1, dK2, dK3 ich pierwsze pochodne.



Rys.4. Krzywe stygnięcia i krystalizacji badanych żeliw chromowych dla próbnika 100.
Fig.4. Cooling and crystallization curves of research chromium cast iron for tester 100.

Analizując przedstawione wykresy wg zasad prof. Jury [5] tak jak klasyczny wykres ATD można zinterpretować przebieg krystalizacji pierwotnej żeliwa chromowego następująco: pierwszy pik krzywej derywacyjnej zwany punktem A pokazuje maksymalny efekt cieplny krystalizacji austenitu pierwotnego (γ). Temperatura w tym punkcie przyjmowana jest jako temperatura likwidus. Następnie rozpoczyna się krystalizacja eutektyki ($\gamma+M_7C_3$), która w punkcie E osiąga maksymalny efekt cieplny. Początek krystalizacji eutektyki jest trudny do określenia, można przyjąć, że jest to punkt w którym pochodna osiąga minimum po krystalizacji austenitu pierwotnego. Proces krystalizacji pierwotnej kończy się w punkcie H, gdzie krzywa derywacyjna osiąga minimum po krystalizacji eutektyki. Jest to bardzo ogólny opis krystalizacji pierwotnej badanego żeliwa.

W przypadku analizy krzywych stygnięcia i krystalizacji dla próbnika 100 efekty cieplne krystalizacji pierwotnej uwidocznione na krzywej derywacyjnej są bardziej złożone (rys.5). Przed punktem A (pierwszy pik) zaobserwowano istotne efekty cieplne krystalizacji (punkt A0). Interpretacja tego punktu wymaga jednak głębszej analizy fazowej. Prof. Pietrowski [6] interpretuje go jako początek krystalizacji pierwotnej. Dalszym etapem krystalizacji pierwotnej w próbniku Ø100 jest krystalizacja eutektyki ($\gamma+M_7C_3$). Długi przedział czasu jej krystalizacji świadczy o znacznym efekcie cieplnym tego procesu, należy mieć na uwadze, że może występować tutaj również krystalizacja złożonej eutektyki w skład której mogą wchodzić inne typy węglików chromu.



Rys.5. Przebieg krzepnięcia badanych żeliw chromowych w próbniku 100.
Fig.5. Solidification process of research chromium cast iron in tester 100.

Skład chemiczny i szybkość stygnięcia ma także istotny wpływ na przebieg krystalizacji wtórnej badanego żeliwa. Dla małych próbników obserwuje się niższe temperatury przemian oraz mniejsze zróżnicowanie przebiegu krzywej derywacyjnej w tym zakresie. W zależności od szybkości stygnięcia oraz składu chemicznego badanych żeliw chromowych (szczególnie zawartość Si) może powstać różna osnowa. Przy wolnym chłodzeniu (próbniki 100) lub dużej zawartości Si (wytop K2) powstała prawdopodobnie osnowa perlityczna. Na krzywych stygnięcia i krystalizacji początek przemiany perlitycznej obserwowany jest w zakresie temperatur 800 – 700 ºC. Przemiany zaobserwowane w temperaturach poniżej 700 ºC nie można zaliczyć do typowych przemian perlitycznych. Osnowa będąca wynikiem przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ trawiła się trudno podczas wstępnych badań metalograficznych, a jej efekt cieplny na wykresach ATD był mniejszy. Bez przeprowadzenia analizy fazowej nie można jednoznacznie określić rodzaju uzyskanej osnowy. Mogą zachodzić np. przemiany typu bainitycznego.

4. PODSUMOWANIE

W ramach pracy wykonano zbyt małą ilość wytopów aby można było przeprowadzić analizę statystyczną parametrów krystalizacji i w ten sposób określić wpływ wykonanych zabiegów modyfikacji na te parametry. Pomimo tego wyniki badań są bardzo obiecujące i dają podstawę do prowadzenia dalszych badań. Wyraźnie da się zaobserwować zmiany w parametrach krystalizacji pod wpływem zabiegów

modyfikacji. Zauważalnie zmieniają się parametry temperaturowe i czasowe krystalizacji pierwotnej. Wykresy ATD na rys.5 zostały tak przygotowane aby ten wpływ łatwo zweryfikować. Nałożenie krzywych krystalizacji kolejnych wytopów pokazuje jak zabiegi rafinujące (wytop K2) powodują skrócenie czasu pomiędzy wystąpieniem maksymalnych efektów cieplnych przemian w czasie stygnięcia oraz jak dodatkowa modyfikacja węglikiem boru (wytop K3) powoduje dalsze skrócenie tego czasu. Wszystkie te zmiany można określić liczbowo, co częściowo już zrealizowano. Po wzbogaceniu wyników badań o kolejne wytopy będzie można przeprowadzić analizę statystyczną.

LITERATURA

[1] Sakwa W.,Jura S., Sakwa J.: Odporne na ścieranie stopy żelaza część I Żeliwo wyd. STOP, Kraków 1980,

[2] Podrzucki Cz.: Żeliwo. Struktura Właściwości Zastosowanie, wyd. ZG STOP, Kraków 1991.

[3] www.zjura.sownet.pl,

[4] Studnicki, J. Kilarski, M. Przybył, J. Suchoń, D. Bartocha: Wear resistance of chromium cast iron – research and application, The 11th International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3 S 2005, Mat. na CD, nr 1.184,

[5] Jura S., Kilarski J., Jura Z.: ATD żeliwa wysokochromowego i jego funkcje krystalizacji faz. Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 19, PAN Katowice 1994,

[6] Pietrowski S., Gumienny G.: Kontrola staliwa GXCrNi72-32 metodą ATD. Archiwum Odlewnictwa, PAN Katowice, vol.4, nr 14, 2004.

RECORD OF PRIMARY AND SECONDARY CRYSTALLIZATION PROCESS OF WEAR RESISTANCE CHROMIUM CAST IRON

SUMMARY

In this paper the research results of primary and secondary crystallization process of hypoeutectic chromium cast iron has been presented. The analysis has been made for record of crystallization process of castings of different solidification moduli. This research was carried on the up-to-date apparatus CRYSTALDIGRAPH-M24.

Recenzował Prof. Józef Gawroński