

WPLYW PRZEMIANY FAZOWEJ NA ŻAROODPORNOŚĆ STALIWA TYPU „FERCHROMAN”

F. BINCZYK¹ , R. PRZELIORZ²

Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechnika Śląska,
40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

STRESZCZENIE

Zbadano wpływ przemian fazowych na żaroodporność staliwa w warunkach atermicznych. Za pomocą metody DSC określono temperaturę oraz entalpię przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \gamma$ w staliwach Cr-Mn. Wykazano, że staliwo o strukturze γ wykazuje lepszą żaroodporność od staliwa o strukturze dwufazowej $\alpha + \gamma$.

Key words: phase transition, Differential Scanning Calorimetry (DSC), oxidation

1. WSTĘP

Zmiany jakie zachodzą w staliwach w podwyższonej lub wysokiej temperaturze na skutek samorzutnych przemian wywołanych dążeniem układu do stanu równowagi termodynamicznej, w istotny sposób oddziałują na właściwości użytkowe. Zachodzące podczas nagrzewania lub chłodzenia przemiany fazowe w osnowie lub zgorzelinie powodują efekty dylatacyjne. Naprężenia wywołane w zgorzelinie prowadzą do jej destrukcji, w wyniku pęknięcia i odwarstwiania się od powierzchni rdzenia. Z jednej strony następuje wzrost szybkości utleniania a drugiej, zubożenie warstwy przypowierzchniowej w składniki stopowe zapewniające dobrą żaroodporność [1, 2].

Przemianom fazowym w tworzywach metalicznych towarzyszą określone efekty cieplne. Przegrzanie powierzchni próbki wywołane reakcją egzotermiczną może być dodatkowym czynnikiem zmniejszającym przyczepność zgorzliny do podłoża. Przemiany fazowe mogą zachodzić również w warunkach izotermicznych. Na przykład

¹ prof. dr hab.inż., binczyk@polsl.katowice.pl

² dr inż.,

w podwójnych stopach Fe-Mn tworzeniu martenzytu towarzyszy zmniejszenie objętości właściwej o około 1,7% i wydzielanie ciepła $\Delta H = -46,9$ J/g [3].

Celem pracy jest określenie wpływu przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \gamma$ w bezniklowych staliwach Cr-Mn na szybkość utleniania, w cyklicznie zmiennej temperaturze oraz w warunkach izotermicznych.

2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na staliwach chromowo-manganowych o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1 oraz dla porównania wyników na stali 1H18N9T. Próbki do badań w kształcie walca o powierzchni 2 cm^2 wycięto z prętów o śr. 15 mm. Pomiar kinetyki utleniania przeprowadzono metodami: grawimetryczną ciągłą w zakresie temperatury 750°C - 900°C w atmosferze tlenu oraz cyklicznie zmiennej temperatury: wygrzewanie (w 900°C ~20 min. i chłodzenie do temperatury pokojowej ~ 5min.). Badania te prowadzono w dwutlenku węgla, nawilżonym parą wodną (1.41% H_2O).

Do opisu kinetyki reakcji utleniania zastosowano ogólną postać równania potęgowego:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^n = k_p \cdot t \quad (1)$$

W przypadku, gdy $n > 2$, stopy posiadają dobrą żaroodporność, natomiast gdy $n < 2$, stopy charakteryzują się małą odpornością na utlenianie [4].

Tabela 1. Skład chemiczny staliwa Cr-Mn.

Tabele 1. Chemical composition of the investigated cast alloy steels.

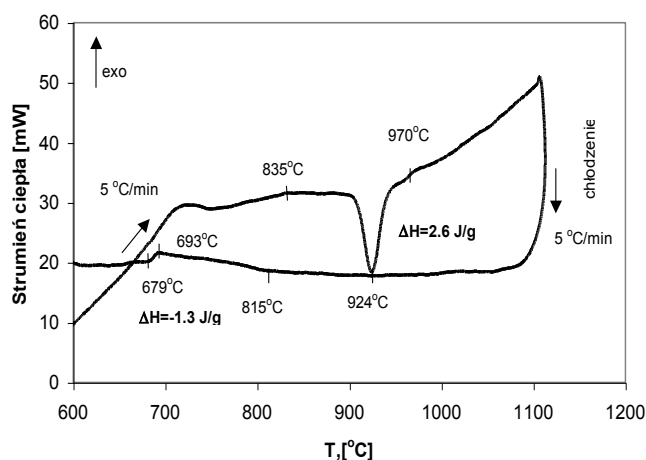
| Stop nr | Skład chemiczny [%wag.] | | | | | | *Struktura |
|---------|-------------------------|------|------|------|------|------|------------|
| | C | Mn | Cr | Si | P | S | |
| 1 | 0,03 | 18,2 | 14,5 | 0,24 | 0,03 | 0,01 | A+F |
| 2 | 0,52 | 17,1 | 16,6 | 0,57 | ,02 | 0,02 | A+W |

A- austenit, F- ferryt

3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono fragment krzywej DSC staliwa o strukturze dwufazowej $\alpha + \gamma$. Efekt endotermiczny w przedziale temperatury 835°C - 970°C jest

wynikiem przemiany fazy $\alpha \rightarrow \gamma$. Kształt pików wskazuje na dużą intensywność przemiany. Wartość entalpii $\Delta H = 2.6 \text{ J/g}$. Podczas chłodzenia wydzielanie się fazy α z roztworu stałego γ rozpoczyna się w temperaturze 815°C . Proces jest egzotermiczny. Piek na krzywej kalorymetrycznej jest wyraźnie poszerzony. Przyczyną może być proces zarodkowania fazy α . Wskutek znacznego przegrzania stopu (pomiar kalorymetryczny prowadzono w zakresie temperatury 20°C - 1100°C) maleje ilość ziaren austenitu, na granicy którego rozpoczyna się tworzenie zarodków fazy α . Entalpia przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \alpha$ wynosi -1.3 J/g i jest dwukrotnie mniejsza od entalpii przemiany fazy $\alpha \rightarrow \gamma$.



Rys. 1 Przebieg krzywej kalorymetrycznej DSC staliwa nr 1 o strukturze dwufazowej $\alpha+\gamma$.
Fig. 1. DSC curve for cast alloy steels of the phases $\alpha+\gamma$.

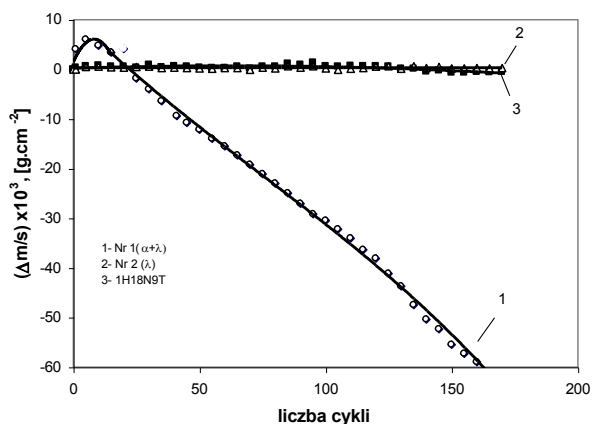
Wartość entalpii ΔH wyznaczona z pomiarów kalorymetrycznych pozwala na obliczenie siły pędnej przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \gamma$ z równania [7,8]:

$$W_p(T) = \frac{-\Delta H}{T_p} (T_p - T) \quad (2)$$

gdzie: W_p - praca swobodna przemiany fazowej równa energii swobodnej Gibbsa, J/g,
 ΔH - entalpia przemiany fazowej, J/g,
 T_p - temperatura, w której faza α i γ są w równowadze, K,
 $(T_p - T)$ - różnica pomiędzy temperaturą równowagi fazy α i γ , a temperaturą T stopu, K.

Rysunek 2 przedstawia wyniki badań utleniania w warunkach atermicznych po 170 cyklach (20 min. wygrzewania w 900°C i 5 min. chłodzenia w temperaturze pokojowej, atmosfera - dwutlenek węgla nawilżony parą wodną (1.41% H_2O). Z przebiegu krzywych wynika, że dobrą odporność korozyjną – porównywalną do stali

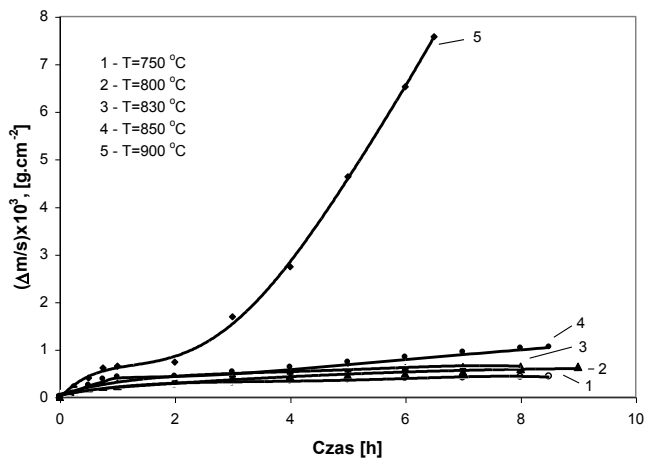
1H18N9T, posiada staliwo nr 2 o stabilnej strukturze austenitycznej. Najgorszą odporność wykazuje staliwo nr 1 o strukturze dwufazowej $\alpha+\gamma$.



Rys.2 Zmiana masy próbek staliwa chromowo-manganowego oraz stali 18-8 w warunkach cyklicznych zmian temperatury.

Fig.2. Mass change vs time data for cyclic oxidation of Cr-Mn at 18-8.

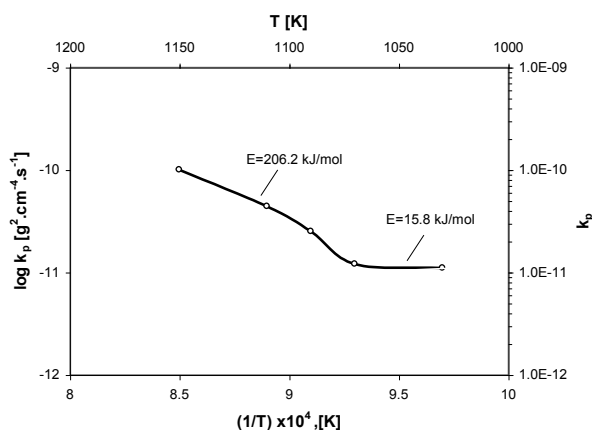
Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań kinetyki utleniania w warunkach izotermicznych.



Rys.3. Przebieg utleniania staliwa nr 1 o strukturze dwufazowej $\alpha+\gamma$ w atmosferze tlenu.

Fig. 3. Weight gain curves vs time for oxidation cast alloy steels at 900°C in oxygen

Przebieg reakcji jest zbliżony do parabolicznego. Jednak w temperaturze 900°C po około 2h następuje zmiana kinetyki z parabolicznej na liniową. Liniowy przebieg utleniania staliwa o strukturze dwufazowej wskazuje, że szybkość procesu nie jest determinowana dyfuzją. Czynnikiem wpływającym na szybkość utleniania może być transport tlenu do powierzchni stopu. Wpływ temperatury na szybkość utleniania przedstawia rysunek 4. Paraboliczna stała szybkości utleniania przedstawiona w układzie Arrheniusa, wykazuje załamanie w pobliżu temperatury przemiany fazy $\alpha \rightarrow \gamma$.



Rys. 4. Temperaturowa zależność parabolicznej stałej szybkości utleniania staliwa nr 1 o strukturze dwufazowej $\alpha + \gamma$.

Fig. 4. Arrhenius plots of the oxidation rate constant, derived from parabolic equation for cast alloy steels of the phases $\alpha + \gamma$.

4. DYSKUSJA WYNIKÓW

Przeprowadzone badania wykazały, że przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \gamma$ przebiegająca w staliwach chromowo-manganowych ma istotny wpływ na zjawisko utleniania. Dobrą żaroodporność w warunkach atermicznych posiada staliwo nr 2 o stabilnej strukturze austenitycznej [5,6]. W tych samych warunkach utleniania dobra żaroodporność staliwa nr 1 o strukturze dwufazowej zachowana jest tylko w pierwszych 10 cyklach. W okresie tym występuje ciągły przyrost masy próbki, zbliżony w swym przebiegu do utleniania izotermicznego. Po tym okresie czasu staliwo wykazuje brak żaroodporności. Różnice w przebiegu krzywych zmian masy mogą być skutkiem naprężeń wywołanych przemianą fazową $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Ponieważ objętość właściwa fazy α jest większa od fazy γ , to przemiana $\alpha \rightarrow \gamma$ zachodzi ze skurczem metalu i odwrotnie- przemiana $\gamma \rightarrow \alpha$ ze wzrostem objętości. Skutkiem tej ostatniej przemiany są naprężenia ściskające w fazie γ i rozciągające w fazie α . Przemianie $\gamma \rightarrow \alpha$ towarzyszy dość znaczny jak na reakcje w fazie stałej efekt cieplny równy 1.3 J/g. Przegrzanie powierzchni próbki wywołane reakcją egzotermiczną, może być dodatkowym czynnikiem wywołującym stan naprężeń w zgorzelinie oraz między zgorzeliną a podłożem.

W warunkach izotermicznych przebieg utleniania staliwa o strukturze dwufazowej $\alpha+\gamma$ jest zbliżony do parabolicznego. Wartość wykładnika potęgowego n zmienia się od 1.7 (w temperaturze 900°C) do 2.5 (w zakresie temperatury 750°C-850°C). Jeżeli $1 < n < 2$ oznacza to, że utlenianie zależy nie tylko od dyfuzji, ale także od szybkości reakcji chemicznej pomiędzy powierzchnią próbki a czynnikiem utleniającym [4].

LITERATURA

- [1] Mrowec S., Werber T., *Nowoczesne materiały żaroodporne* WNT., Warszawa, 1982.
- [2] Janakirman R., Meier G.H., Pettit F.S.: *The Effect of Water Vapour on the Oxidation of Alloys that Develop Alumina Scales for Protection*. European Federation of Corrosion Publications, Number 27. Edited by Schütze M. And Quadackers, Frankfurt/Main, 1999.
- [3] Łysak Ł.J., Nikolin B.J., *Fizykochemiczne podstawy termicznej obróbki stali*. Technika, Kijew 1975.
- [4] Mrowec S.: *Kinetyka i mechanizm utleniania metali*, Wydawnictwo Śląsk Katowice 1982.
- [5] Przeliorz R., J. Żurek Z., Łaskawiec J.: *Kinetyka utleniania bezniklowej stali chromowo-manganowej w środowiskach o różnej prężności cząstkowej tlenu..* Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego, Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej, 2000 Poraj.
- [6] Przeliorz R., *Kinetyka utleniania bezniklowej stali chromowo-manganowej w atmosferze pary wodnej*. Ochrona przed Korozją. 10/2001.
- [7] Ashby M.F, Jones D.R.H, *Materiały inżynierskie, cz.2*, WNT, Warszawa 1996.
- [8] Tyrkiel E., *Termodynamiczne podstawy metaloznawstwa*, PWN, Warszawa 1982.

THE EFFECT OF PHASE TRANSITION ON HIGH-TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF THE "FERCHROMAN" CAST ALLOY STEELS

SUMMARY

The effect of phase transitions on high-temperature corrosion resistance of steels in non-isothermal conditions has been examined. The phase transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ temperature and enthalpy in Cr-Mn steels have been determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). It has been proved that the austenitic steels have better high-temperature corrosion resistance than two phase $\alpha+\gamma$ steels despite of their higher carbon content (0.5% C).

Recenzował Prof. Adam Gierak