

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**



P 3361/77

**MECHANIKA**

**Z. 58  
GLIWICE  
1977**

## SPIS TREŚCI

|        |   |    |
|--------|---|----|
| I.     | WPROWADZENIE . . . . .  | 3  |
| II.    | FERRYT DELTA W STOPIWACH AUSTENITYCZNYCH                      | 6  |
| II.1.  | Pomiar zawartości ferrytu delta . . . . .                     | 7  |
| II.2.  | Wpływ ferrytu delta na własności mechaniczne . . . . .        | 11 |
| II.3.  | Wpływ ferrytu delta na pęknięcia gorące . . . . .             | 12 |
| II.4.  | Wpływ ferrytu delta na odporność na korozję . . . . .         | 14 |
| III.   | FAZA SIGMA W STOPIWACH AUSTENITYCZNYCH . . . . .              | 16 |
| III.1. | Wpływ fazy sigma na własności mechaniczne : . . . . .         | 20 |
| III.2. | Wpływ fazy sigma na odporność korozyjną . . . . .             | 21 |
| IV.    | CEL I PROGRAM BADAŃ . . . . .                                 | 23 |
| V.     | BADANIA WŁASNE . . . . .                                      | 24 |
| V.1.   | Stopiwa stosowane w badaniach . . . . .                       | 24 |
| V.2.   | Pomiary cykli cieplnych . . . . .                             | 24 |
| V.3.   | Pomiary zawartości ferrytu delta . . . . .                    | 27 |
| V.4.   | Kinetyka tworzenia się fazy sigma . . . . .                   | 29 |
| V.4.1. | Identyfikacja fazy sigma . . . . .                            | 29 |
| V.5.   | Rozmieszczenie pierwiastków stopowych między fazami . . . . . | 31 |
| V.6.   | Badania własności mechanicznych stopiw . . . . .              | 35 |
| VI.    | ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ . . . . .                               | 36 |
| VII.   | WNIOSKI . . . . .   | 45 |
| VIII.  | LITERATURA . . . . .  | 47 |
| IX.    | STRESZCZENIA . . . . .  | 52 |
| X.     | RYSUNKI . . . . .   | 55 |

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 509



ANDRZEJ KLIMPEL

P. 3361/77

**WPŁYW PIERWIASTKÓW STOPOWYCH  
NA TWORZENIE SIĘ FAZY SIGMA  
W STOPIWACH AUSTENITYCZNO-FERRYTYCZNYCH  
TYPU 18-8**

OPINIODAWCY :

*Prof. dr hab. inż. Stanisław Butnicki*  
*Prof. dr hab. inż. Mieczysław Myśliwiec*  
*Prof. mgr inż. Józef Pilarczyk*  
*Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn*

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Jan Bandrowski*

REDAKTOR DZIAŁU

*Jan Darlewski*

SEKRETARZ REDAKCJI

*Jan Znamirowski*

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Kujawska 2

---

Nakł. 80+156 Ark. wyd. 5 Ark. druk. 5,25 Papier offsetowy kl. III 70x100, 70 g  
Oddano do druku 21.01.1977 Podpis. do druku 16.02.1977 Druk ukończ. w marcu 1977  
Zam. 106/77 Cena zł 13,-

---

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

## I. WPROWADZENIE

Historia stali odpornych na korozję, nierdzewiejących, żaroodpornych i żarowytrzymałych jest stosunkowo krótka i rozpoczyna się od patentu angielskiego z roku 1872, w którym stal zawierająca 30% chromu i 2% wolframu zgłoszono jako kwasoodporną. W 1912 w Anglii Brearley a w Niemczech Maurer i Strauss opublikowali wyniki badań nad stalami, które dotychczas są w powszechnym użyciu pod nazwą stali odpornych na korozję. Podstawową cechą wszystkich stali odpornych na korozję jest wysoka zawartość chromu, co najmniej 11%, zapewniająca ich pasywację w środowiskach utleniających, dzięki utworzeniu się na powierzchni stali cienkiej warstewki tlenkowej, bogatej w chrom. Warstewka ta ma bardzo wartościowe własności, które mogą być odtworzone po uszkodzeniu lub zderciu [1, 2, 3]. Zasadnicze rodzaje stali odpornych na korozję i ich spawalność podano w tablicy 1.

Tablica 1

Różne rodzaje stali odpornych na korozję i ich spawalność [1, 4, 6]

| Rodzaj stali                 | C%         | Cr%      | Ni%       | Mo%   | Spawalność       |
|------------------------------|------------|----------|-----------|-------|------------------|
| Ferrytyczne                  | 0,05-0,20  | 13-25    | -         | -     | Stosunkowo dobra |
| Martensytyczne               | 0,20-1,0   | 13-18    | -         | -     | Trudna           |
| Ferrytyczno-austenityczne    | około 0,08 | około 26 | około 5   | 0-1,5 | Stosunkowo dobra |
| Martensytyczno-austenityczne | około 0,05 | około 16 | około 5-6 | 1-1,5 | Dobra            |
| Austenityczne                | 0,02-0,10  | 18-25    | 8-22      | 0-5   | Bardzo dobra     |

Głównym materiałem na konstrukcje odporne na korozję, żaroodporne i żarowytrzymałe są stale austenityczne, stanowiące około 90% wszystkich spawanych stali odpornych na korozję (tablica 2).

Stale austenityczne typu 18-8 są bardzo odporne na działanie roztworów utleniających, poza roztworami zawierającymi jony chloru, gdyż ulegają wtedy łatwo korozji wżerowej. Pojawia się również ryzyko korozji naprężeniowej, która znika z kolei po wprowadzeniu do stali molibdenu zwiększającego równocześnie odporność na działanie roztworów redukujących [3, 4, 5, 6, 7].

W stanie przesyconym stale austenityczne mają stosunkowo wysoką wytrzymałość na rozciąganie - rzędu 60-65 daN/mm<sup>2</sup>, ale umowna granica plastycz-

Tablica 2

## Podstawowe typy stali austenitycznych stosowanych w przemyśle światowym

| Typ stali  | Przybliżony skład chemiczny w % |      |      |      |             | USA  | Szwecja |         | Anglia | RFN  | ZSRR        | Francja      | Japonia | Włochy     |
|------------|---------------------------------|------|------|------|-------------|------|---------|---------|--------|------|-------------|--------------|---------|------------|
|            | C max.                          | Cr   | Ni   | Mo   | Inne pierw. |      | SIS     | Sandvik |        |      |             |              |         |            |
| 18/8       | 0,12                            | 18   | 8,5  | -    | -           | 302  | 2330    | 12R10   | 58A    | 4300 | Kh18N9      | Z12CN18.10   | SUS 40  | X15CN1808  |
| 18/8       | 0,07                            | 18,5 | 10   | -    | -           | 304  | 2332    | -       | 58E    | -    | Kh18N11     | Z6CN18.10    | SUS 27  | X8CN1910   |
| 18/8       | 0,05                            | 18,5 | 10,5 | -    | -           | 304  | 2333    | 6R10    | 58E    | 4301 | OKh18N11    | Z6CN18.10    | SUS 27  | X8CN1910   |
| 18/8       | 0,03                            | 18,5 | 10,5 | -    | -           | 304L | 2352    | 3R12    | -      | 4306 | Kh18N8      | Z3CN18.10    | SUS 28  | X3CN1911   |
| 18/8 T1    | 0,08                            | 18,5 | 10,5 | -    | T1          | 321  | 2337    | 8R30    | 58BC   | 4541 | Kh18N9T     | Z10CNT18.10  | SUS 29  | X8CNT1810  |
| 18/8 Nb    | 0,08                            | 18,5 | 10,5 | -    | Nb          | 347  | 2338    | 8R40    | 58FG   | 4550 | OKh18N9B    | Z10CNNb18.10 | SUS 43  | X8CNNb1811 |
| 18/10/1,5  | 0,05                            | 18   | 10,5 | 1,6  | -           | -    | 2341    | 6R55    | 58H    | -    | -           | -            | -       | -          |
| 18/12/2,5  | 0,05                            | 18   | 12   | 2,75 | -           | 316  | 2343    | 6R60    | 58HJ   | 4436 | Kh18N9M     | Z6CND18.12   | SUS 32  | X8CND1712  |
| 18/12/2,5  | 0,03                            | 17,5 | 13   | 2,75 | -           | 316L | 2353    | 3R60    | -      | 4435 | -           | Z3CND1812    | SUS 33  | -          |
| 18/12/3 T1 | 0,08                            | 18   | 12   | 2,75 | T1          | -    | 2344    | 8R70    | 58J+T1 | 4573 | -           | Z8CNDT18.12  | -       | -          |
| 18/12/5 Nb | 0,08                            | 18   | 12   | 4,75 | Nb          | 318  | 2345    | 8R80    | 58J+Nb | 4583 | 1Kh16N13M2B | Z8CNDNb18.12 | -       | -          |
| 18/14/4    | 0,03                            | 18   | 13,5 | 3,5  | -           | 317L | -       | 3R64    | -      | 4438 | -           | -            | -       | -          |
| 25/20      | 0,08                            | 25   | 20,5 | -    | -           | 310  | 2361    | 7RE12   | -      | 4845 | Kh25N20     | Z10CNS25.20  | -       | X25CN2520  |
| 25/20 S1   | 0,03                            | 25   | 20,0 | -    | S1          | 314  | 2361    | -       | 58J    | 4845 | -           | -            | SUS 41  | -          |
| 18/12/3,5  | 0,08                            | 18   | 12   | 3,5  | -           | 317  | -       | -       | -      | -    | -           | -            | -       | -          |
| 25/15      | 0,08                            | 23   | 14   | -    | -           | 309S | -       | -       | -      | -    | -           | Z15CNS25-13  | SUS 41  | X20CN2412  |

ności  $R_{0,2}$  jest niska i wynosi  $20 \pm 25$  daN/mm<sup>2</sup>. Plastyczność tych stali jest doskonała a wydłużenie A5 wynosi zazwyczaj 50% lub więcej. Podobnie jak wszystkie metale o sieci A1 wykazują one bardzo dobrą odporność na obciążenia dynamiczne aż do najniższych temperatur, co pozwala stosować je aż do  $-200^{\circ}\text{C}$  bez niebezpieczeństwa kruchych pęknięć. Równocześnie stale austenityczne utwardzają się przez zgniot, dzięki czemu można podnieść ich wytrzymałość na rozciąganie nawet do  $200$  daN/mm<sup>2</sup>. Poprawę żarowytrzymałości, żaroodporności, odporności na korozję jak i podwyższenie  $R_{0,2}$  i  $R_m$  w stosunku do klasycznej stali 18-8 uzyskać można przez wprowadzenie odpowiednich ilości takich pierwiastków stopowych jak molibden, wolfram, wanad, krzem, aluminium, kobalt, niob, tytan czy miedź [4, 5, 6, 8, 9-14].

Dla zmniejszenia do minimum możliwości wystąpienia w spoinach pęknięć gorących czy podwyższenia wytrzymałości lub odporności na korozję naprężeniową stopiwa, powszechnie przyjętą praktyką przemysłową jest stosowanie materiałów spawalniczych zapewniających otrzymanie w stopiwie małej ilości ferrytu delta, rzędu  $2 \pm 10\%$ . Ferryt ten przy wygrzewaniu stopiwa w zakresie temperatur  $500 \pm 900^{\circ}\text{C}$  może, w zależności od jego składu chemicznego, przemienić się w kruchą międzymetaliczną fazę sigma, obniżającą znacznie odporność na korozję i własności plastyczne złączy spawanych [3, 4, 5, 6, 15-17]. Uważa się, że przemiana ta wymaga znacznego czasu inkubacji, istnieją jednak przypuszczenia, że już w czasie odprężającej obróbki cieplnej złączy spawanych o spoinach austenityczno-ferrytycznych, a nawet w wyniku oddziaływania ciepła spawania przy spawaniu wielowarstwowym, może pojawić się faza sigma [17-22].

Rozwój przemysłu chemicznego, energetyki jądrowej czy transportu wymaga stosowania materiałów o możliwie najwyższych własnościach eksploatacyjnych i bardzo dużej niezawodności. Podstawową technologią wykonania tych konstrukcji jest i z pewnością będzie spawanie powodujące z kolei, że pojawia się w obszarach łączenia metal o wyraźnie odmiennej strukturze a często i składzie chemicznym od łączonej stali.

Stąd też konieczne jest dokładne określenie wpływu składu chemicznego ferrytu znajdującego się w stopiwie złącza spawanego na jego skłonność do przemiany w fazę sigma i wyznaczenie kinetyki przebiegu tego procesu pod wpływem ciepła spawania lub wygrzewania w temperaturach obróbki cieplnej i pracy konstrukcji.

## II. FERRYT DELTA W STOPIWACH AUSTENITYCZNYCH

W stalach niskowęglowych i niskostopowych ferryt tworzy się w temperaturze otoczenia lub gdy metal krzepnie (rys. 1a). Struktura stali zmienia się przy wzroście zawartości chromu i gdy wynosi ona powyżej 13% może zostać wyeliminowana ze stali faza austenityczna (rys. 1b). Pierwiastkami, które mają podobny wpływ w mniejszym lub większym stopniu są molibden, krzem, wolfram, wanad, aluminium, tytan i niob i stąd zwane są ferryto-twórczymi.

Inne pierwiastki stopowe, jak nikiel, węgiel, azot, mangan, miedź i kobalt rozszerzają obszar istnienia austenitu i zwane są austenitotwórczymi [6].

Przy zawartości około 10% niklu i 20% chromu pojawia się jeszcze bardziej złożona sytuacja przedstawiona na rys. 1c.

Zależności między ferrytem i austenitem w różnych temperaturach, przedstawione na rys. 1, 2, 3, 4, mają miejsce jedynie w warunkach równowagi lub bliskich tego stanu, to jest przy szybkościach chłodzenia wystarczająco małych, aby możliwa była dyfuzja pierwiastków stopowych, niezbędna dla osiągnięcia stanu równowagi stopu w każdej temperaturze. W procesach spawalniczych szybkości chłodzenia stopiwa są duże i w związku z tym nigdy nie występuje stan równowagi a nawet w skrajnych przypadkach możliwe jest znaczne odejście od tego stanu.

W pracy [24] przedstawiono obszerne badania morfologii ferrytu w czterech procesach spawania: spawania łukowego ręcznego, metodą MIG, TIG i łukiem krytym stali typu 18-8 przy użyciu typowych dla praktyki przemysłowej materiałów spawalniczych. Wykazano, że we wszystkich złączach ferryt usytuowany jest na granicach krzepnących ziarn austenitu, w obszarach, gdzie w stopie jednofazowym kończy się proces krzepnięcia. W złączach spawanych łukowo ręcznie wystąpiła mała ilość ferrytu z bardziej drobnym i nieciągłym rozkładem. W pozostałych stopiwach zauważono, że "gruboziarnistość" rozkładu ferrytu zależy głównie od wielkości dendrytów, a więc mówiąc ogólnie od zastosowanej energii liniowej łuku.

Stwierdzono również wyraźne zmiany w ilości i rozkładzie fazy ferrytowej w różnych obszarach złączy spawanych wywołane dużą niejednorodnością krzepnięcia stopiwa. Ilość ferrytu delta w stopiwie zależy również od stopnia wymieszania ciekłego metalu dodatkowego z ciekłym metalem spawanych blach.

Badania cech morfologicznych ferrytu w próbkach ze stali 18-8 + Ti poddanych symulowanemu cyklowi cieplnym, odpowiadającym przebiegom występują-



cym przy zgrzewaniu iskrowym, potwierdziły wyniki badań dla złączy spawanych [25]. Ferryt tworzył się głównie w postaci oddzielnych wysepek na granicach ziarn, choć przy nagrzewaniu próbek do temperatury powyżej 1340°C pewna ilość ferrytu wystąpiła również wewnątrz ziarn austenitu. Ze wzrostem temperatury maksymalnej cyklu oraz czasem wytrzymania w tej temperaturze ilość ferrytu wyraźnie wzrastała, natomiast przyłożone w czasie cyklu naprężenie wywołało spadek zawartości ferrytu (rys. 5).

Na podstawie analizy wyników badań morfologii ferrytu w stopiach austenitycznych [23] stwierdzono, że zmiany energii liniowej łuku w szerokim zakresie dla danej metody spawania nie mają żadnego wyraźnego wpływu na zawartość ferrytu w spoinach. Jednakże energia liniowa łuku wpływa na kształt, wielkość i rozkład ferrytu. Przemysłowe stale austenityczne mają oczywiście bardziej złożony skład chemiczny niż ten, którego dotyczy rys. 1, gdyż zawierają jeszcze zanieczyszczenia takie jak węgiel i azot i celowo wprowadzony krzem i mangan wyraźnie wpływające na równowagę ferryt-austenit. Pierwiastki te powodują tak znaczne zmniejszenie szybkości dyfuzji, że osiągnięcie równowagi staje się niemożliwe. Z uwagi na szybkie krzepnięcie stopiwa jego struktura austenityczno-ferrytyczna jest bardzo drobna z ferrytem występującym w postaci siatki zablokowanej dendrytycznie. Według opinii De Longa, gdy wzrasta zawartość ferrytu, począwszy od zawartości 4,7%, przyjmuje on postać ciągłej siatki po granicach ziarn austenitu.

## II.1. Pomiar zawartości ferrytu delta

Zawartość ferrytu delta w stopiach odpornych na korozję określona może być wieloma sposobami, z których zastosowanie na szerszą skalę znajdują:

- metoda analityczna za pomocą wykresów A.L. Schaefflera i W.T. De Longa,
- badania metalograficzne,
- badania magnetyczne.

Na skalę laboratoryjną stosuje się również spektrometrię rentgenowską i ostatnio metody wykorzystujące zjawisko Mössbauera.

W 1949 r. A.L. Schaeffler opublikował swój wykres równowagi faz oparty na wynikach badań metalograficznych, zapewniający określenie zawartości ferrytu z dokładnością  $\pm 4\%$  objętościowych ferrytu dla większości przemysłowych stopów austenitycznych (rys. 6) [26].

De Long rozszerzył pracę Schaefflera i opublikował w 1956 roku zmodyfikowany wykres równowagi faz dla stopów odpornych na korozję, w którym uwzględnił oddziaływanie silnego pierwiastka austenitotwórczego - azotu. Równocześnie zmienione zostały położenia linii granicznych dla stali o większej zawartości pierwiastków stopowych przy normalnych poziomach azo-

tu, rys. 7. Wykres ten oparty jest na wynikach pomiarów magnetycznych zawartości ferrytu delta na ponad 600 płytkach wzorcowych stopiwa za pomocą przyrządu Magne-Gage [27].

Wprowadzone przez De Longa modyfikacje zwiększyły ilości wyznaczonego ferrytu delta w stosunku do ilości wyznaczonej na podstawie wykresu Schaefflera i poprawiły w zasadniczy sposób zgodność między wielkościami zawartości ferrytu wyznaczonymi z wykresu i zmierzonymi metodami magnetycznymi. Badania metodą "Round Robin", przeprowadzone w USA, wykazały, że dokładność poprawiła się do poziomu  $\pm 2\%$  ferrytu, szczególnie dla stopiw zawierających więcej niż normalnie azotu. Poważną wadą metody analitycznej jest konieczność dokładnego określenia składu chemicznego stopiwa, gdyż zmianę o 2% ferrytu może wywołać zmiana o 0,67% równoważnika Cr lub 0,80% równoważnika Ni.

Oprócz tego oba wykresy Schaefflera i De Longa pomijają bardzo ważne pierwiastki decydujące o wielu własnościach spoin, takie jak V, W, Ta, Cu, Al, Ti i Co. Oddziaływanie tych pierwiastków na mikrostrukturę spoin a w szczególności tworzenie się ferrytu delta badane jest od szeregu lat, przy czym różni autorzy podają często wyraźnie różne współczynniki dla tych pierwiastków jako równoważników chromu lub niklu (tablica 3).

Tablica 3

Równoważniki chromu i niklu różnych pierwiastków stopowych w stopiwach odpornych na korozję w odniesieniu do tworzenia ferrytu delta

| Rodzaj pierwiastka | [28] | [6] | [29] | [30] | [31] | [32] | [33] | [26]                               | [27] |     |
|--------------------|------|-----|------|------|------|------|------|------------------------------------|------|-----|
| Austenitotwórcze   | C    | 30  | 30   | 27   | 30   | 30   | 30   | 24,5                               | 30   | 30  |
|                    | N    | -   | 26   | 27   | -    | 30   | 20   | 18,4                               | -    | 30  |
|                    | Ni   | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1                                  | 1    | 1   |
|                    | Mn   | 0,5 | 0,7  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | -    | 0,11 Mn +<br>+0,008Mn <sup>2</sup> | 0,5  | 0,5 |
|                    | Cu   | -   | 0,3  | 0,33 | -    | 0,3  | -    | 0,44                               | -    | -   |
|                    | Co   | -   | -    | 0,4  | -    | -    | -    | 0,41                               | -    | -   |
| Ferrytotwórcze     | Al   | -   | 12   | 4    | -    | -    | 3    | 2,48                               | -    | -   |
|                    | V    | -   | 11   | 1,5  | -    | -    | -    | 2,27                               | -    | -   |
|                    | Ti   | -   | 7    | 4    | 5    | -    | 4    | 2,20                               | -    | -   |
|                    | Si   | -   | 3    | 2    | 1    | 1,5  | 1,5  | 0,48                               | 1,5  | 1,5 |
|                    | Nb   | -   | 4,5  | 0,9  | 2    | -    | -    | 0,14                               | 0,5  | 0,5 |
|                    | Mo   | 2   | 2    | 1    | 2    | -    | 2    | 1,21                               | 1,0  | 1,0 |
|                    | Ta   | -   | -    | -    | -    | -    | -    | 0,21                               | -    | -   |
|                    | W    | -   | 2    | 0,5  | -    | -    | -    | 0,72                               | -    | -   |
|                    | Cr   | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1                                  | 1    | 1   |
|                    | Mn   | -   | -    | -    | -    | -    | 0,45 | -                                  | -    | -   |

Badania metalograficzne dla ustalenia zawartości ferrytu delta w stopiach przeprowadzone mogą być albo za pomocą specjalnych atlasów wzorcowych, metodą zliczania punktowego, albo ilościowego mikroskopu telewizyjnego (QTM) [34, 35, 36].

Badania te wymagają dokładnego ustalenia, czy wybrany do pomiaru zgiąd złącza da prawdziwy obraz objętościowego rozkładu ferrytu delta w stopiowie. Mc Dougall obszernymi badaniami statystycznymi metodą zliczania punktowego wykazał jednakże, że nie ma zasadniczych różnic między wynikami pomiarów w trzech wzajemnie prostopadłych płaszczyznach [35]. W bardzo istotny sposób na wyniki pomiarów wpływa rodzaj wybranego do badań odczynnika trawiącego szczególnie w przypadku pomiarów na mikroskopie telewizyjnym, w którym o dokładności pomiaru decyduje dodatkowo nastawienie właściwej czułości progowej [36, 37, 38].

Oprócz ferrytu wytrawiane są równocześnie węgliki, wtrącenia niemetaliczne itd., które również zliczane są przez układ elektroniczny mikroskopu.

Badania Gunia i Ratza [36] wykazały, że pomijając wpływ odczynnika trawiącego dla zawartości ferrytu do 10% dokładność pomiaru wynosi  $\pm 3\%$  ferrytu, dla zakresu od 10 do 24% zaledwie  $\pm 6\%$  a dla zakresu od około 25 do 50%  $\pm 17\%$  ferrytu.

Wpływ wielu czynników na wyniki pomiarów, zmusza preparatyka ograniczając zastosowanie przemysłowe badań metalograficznych, niezastąpionych przy badaniu morfologii ferrytu delta w stopiowie.

W metodach magnetycznych najpowszechniej stosowanych w przemyśle do określenia zawartości ferrytu delta wykorzystuje się przyrządy działające na zasadzie pomiaru siły odrywania od próbki magnezu stałego oraz pomiaru przenikalności magnetycznej próbki.

Pierwszy z pomiarów oparty na fakcie, że siła przyciągania pomiędzy próbką zawierającą fazę magnetyczną (ferryt delta) i niemagnetyczną (austenit) a sondą przyrządu, proporcjonalna jest do zawartości fazy magnetycznej, przyjmując, że węgliki, faza sigma i wtrącenia niemetaliczne są niemagnetyczne. Znalazł on szerokie zastosowanie w USA, gdzie z uwagi na brak naukowo uzasadnionej metody ilościowego określenia ferrytu oraz istnienie wielu niezależnie kalibrowanych przyrządów magnetycznych przeprowadzono normalizację pomiarów [39, 40]. Normalizacja ta, wykonana pod kierunkiem De Longa [23], zawiera wprowadzenie w miejsce % ferrytu liczby ferrytu (Ferrite Number-FN) (rys. 7) oraz ujednoczonego sposobu kalibrowania przyrządów za pomocą normy grubości powłoki opracowanej przez NBS (Amerykańskie Biuro Normalizacyjne) [41].

Określone są krzywe kalibrowania, wymiary i własności magnezu stałego (sondy) oraz sposób przygotowania stopiwa do pomiaru [42, 43]. Badania pomiaru liczby ferrytu stopiw układanych metodą TIG i MIG w typowych warunkach przemysłowych, przeprowadzone zgodnie z ustaleniami normalizacyjnymi wykazały, że odchylenie standardowe wyników pomiaru wzrasta ze wzrostem

zmierzonej liczby ferrytu i tak dla  $FN = 6$  wynosi około 0,8 a dla  $FN = 11$  około 1,8 [44]. Pomiar zawartości ferrytu delta na podstawie przenikalności magnetycznej uznawane są za najdokładniejsze ze stosowanych metod magnetycznych, choć również wymagają kalibrowania próbkami o znanej zawartości fazy magnetycznej. Zaletą tej metody w przeciwieństwie do metody z pomiarem siły odrywania magnesu stałego jest fakt, że wyniki pomiarów są niezależne od kształtu, wielkości i kierunku fazy magnetycznej [45, 46].

Zastosowanie specjalnej sondy indukcyjnej z kołkiem ferromagnetycznym w przyrządzie Förstera 1.053 czy Fischera EN 8a 2FE umożliwia dokonanie pomiarów punktowych w dowolnych miejscach, nawet trudno dostępnych, powierzchni złącza spawanego. Jednak dokładność pomiaru wynosi tylko od -3 do +5% ferrytu [47].

Badania metodą "Round Robin" próbek wtórnych nad ustaleniem dokładności pomiaru zawartości ferrytu w stopiach odpornych na korozję w przemyśle europejskim, przeprowadzone w 22 laboratoriach 8 krajów na 33 różnych przyrządach magnetycznych i metalograficznych wykazały, że aktualnie jest raczej absurdem mówić o dokładnym pomiarze ferrytu [48, 49].

Spektrometria rentgenowska pozwala wykrywać ferryt delta powyżej 3% jego zawartości, ale złożona preparatyka i duża przypadkowość analizowanych obszarów stopiwa znacznie ogranicza przydatność tej metody [50, 51]. Zjawisko Mössbauera umożliwia rozróżnienie faz w ciałach stałych na bazie pomiaru rezonansowej absorpcji i fluorescencji jądrowego promieniowania gamma modulowanej wpływem pola magnetycznego, gradientu pola elektrycznego i gęstości ładunku elektronowego, (rys. 8) [52, 53]. Efektywność obserwacji tego zjawiska zależy od struktury jądrowej i przez to jego zastosowanie ograniczone jest do zaledwie kilku pierwiastków, z których głównym jest Fe-57. Przez zmianę energii promieniowania padającej ze źródła na próbkę pobudza się w niej stan absorpcji i fluorescencji rezonansowej. Powoduje on spadek natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę (metoda transmisyjna) i wzrost promieniowania rozproszonego przez próbkę (metoda rozproszenia).

W pierwszym przypadku próbka pobrana z badanego obszaru stopiwa musi mieć grubość poniżej 125  $\mu\text{m}$  a źródło promieniowania aktywność około 10 mCi, natomiast w drugim może mieć postać dużej próbki, np. wymaganej do pomiaru zawartości ferrytu delta w stopiach według zaleceń I.I.W. [43]. Czas pomiaru w metodzie rozproszenia znacznie się jednak wydłuża i spada jego dokładność a dodatkowo źródło musi mieć aktywność około 50 mCi. Ponieważ w stopiach ze stali odpornych na korozję występują dwie różne fazy, ferryt delta (magnetyczny) i austenit (niemagnetyczny), widmo Mössbauera jest wyraźnie rozszczepione, a względne obszary odwzorowań spektralnych zapewniają dokładne wskazania ilości każdej z tych faz. Obliczenia ilości ferrytu delta wymagają jednakże użycia maszyny matematycznej i stosunkowo

złożonych programów uwzględniających korekcję wpływu skończonoj grubości, składu chemicznego fazy i niezgodności frakcji swobodnego odrzutu [54].

Pomiary zawartości ferrytu delta przeprowadzone na spektrometrze Mössbauera metodą rozproszenia wykazały dużą zgodność wyników z pomiarami za pomocą przyrządu Magne-Gage do zawartości ferrytu około 20%. Przy większej ilości ferrytu wyniki pomiarów były wyraźnie niższe, prawdopodobnie przez zgrubne obliczenie poprawek [55].

## II.2. Wpływ ferrytu delta na własności mechaniczne

Obecność ferrytu delta w stopiwie austenitycznym powoduje wyraźny wzrost wytrzymałości i granicy plastyczności stopiwa. Ze wzrostem zawartości pierwiastków ferrytotwórczych szybko wzrasta ilość ferrytu w stopiwie, a z tym  $R_{0,2}$ ,  $R_m$ , maleje jednakże plastyczność (rys. 9). Tak wyraźne zmiany własności mechanicznych przypisuje się głównie oddziaływaniu ferrytu a nie zwiększeniu ogólnej ilości pierwiastków stopowych [23]. Stopiwo typu 309 (24-14), zawierające średnio 24% Cr, układane w takich warunkach cieplnych, że zawiera zbliżoną ilość ferrytu jak stopiwo typu 308 (20-10), zawierające około 20% Cr, wykazuje podobną wytrzymałość i plastyczność jak stopiwo typu 308.

Badania wytrzymałości na rozciąganie stopiw austenitycznych o różnej ilości pierwiastków stopowych ferryto- i austenitotwórczych, tak w temperaturze otoczenia jak i w zakresie  $500\pm 800^\circ\text{C}$ , wykazały również decydujący wpływ ferrytu delta na wytrzymałość stopiwa (rys. 10).

Gdy pierwiastkiem decydującym o wzroście zawartości ferrytu był Mo, W, Nb, V lub Ti ze wzrostem zawartości każdego z tych pierwiastków wzrastała również wytrzymałość w każdej z badanych temp. [8, 10]. Wynika to z faktu, że pierwiastki te zwiększają wytrzymałość w wysokich temperaturach przy krótkich i długich czasach próby, a wywołany nimi przyrost ilości ferrytu w mniejszym stopniu obniża wytrzymałość w temp.  $600^\circ\text{C}$  i wyższych.

Pomiary własności mechanicznych stopiw austenitycznych w temperaturach ujemnych wskazują, że ferryt obniża wyraźnie odporność na obciążenia dynamiczne, co ogranicza zastosowanie stopiw austenityczno-ferrytycznych w kriogenice [9, 24].

Wytrzymałość na pełzanie stopiw austenitycznych zawierających ferryt maleje ze wzrostem jego zawartości. Ujemne oddziaływanie ferrytu łagodzone jest gdy jako pierwiastki wzmacniające zastosowane są Mo, W a zwłaszcza Nb i Ti [8, 10].

Mało jest jednak dokładnych informacji na temat wytrzymałości na pełzanie stopiw austenitycznych, a dostępne z nich wykazują znaczny rozrzut szczególnie w odniesieniu do plastyczności, rys. 11 [24]. Rozrzut ten wynika z cech morfologicznych ferrytu delta w stopiwoach austenitycznych, zależnych od zastosowanej metody, techniki i parametrów spawania. Spoina wy-

konana łukiem krytym przy stosunkowo dużej energii liniowej łuku ma niższą wytrzymałość na pełzanie niż spoina wykonana łukowo ręcznie przy niższej energii liniowej łuku, rys. 12 [24]. Związane jest to zapewne z wyraźnie gruboziarnistym rozkładem ferrytu w osnowie stopiwa wykonanego łukiem krytym.

### II.3. Wpływ ferrytu delta na pęknięcia gorące

W stopiwach austenitycznych pęknięcia gorące pojawić się mogą w wyniku działania naprężeń skurczowych rozciągających niecałkowicie zakrzepnięty metal oddzielony ciągłymi błonkami cieczy o niższej temperaturze krzepnięcia, wzbogaconymi głównie w Si, Nb, P, S i O<sub>2</sub>.

Ilość utworzonych pęknięć zależy głównie od składu chemicznego stopiwa i stopnia usztywnienia złącza spawanego w krytycznym temperaturowym przedziale krzepnięcia.

Borland [56, 57] uzależnił pękanie gorące stali od energii międzyfazowych granic ciało stałe - ciało stałe, ciało stałe - ciecz w ostatnim etapie krzepnięcia. Energie te wyznaczają rozkład pozostającej cieczy i wynikającą z tego wrażliwość na pękanie. Gdy ciecz występuje w postaci cienkich błonek, które pokrywają całkowicie powierzchnie ziarn, wystarczą małe odkształcenia skurczowe, aby na istniejących tylko granicach ziarn pojawiły się wysokie naprężenia wystarczające do utworzenia pęknięcia. Jeśli te same ilości cieczy usytuowane są przy brzegach i narożach ziarn, utworzone naprężenia będą małe z uwagi na większą powierzchnię granic ziarn i w stopiwie nie pojawią się pęknięcia. O tym w jakiej postaci wystąpi ciecz szczałkowa w ostatniej fazie krzepnięcia decyduje stosunek energii powierzchni granicznej ciało stałe - ciecz  $E_{SL}$  i energii granicy ziarn  $E_{SS}$ , wyznaczający kąt dwuścienny  $\theta$  utworzony pomiędzy dwiema powierzchniami rozdziela ciecz - ciało stałe przy granicy ziarn (rys. 13):

$$\tau = \frac{E_{SL}}{E_{SS}} = \frac{1}{2 \cos \frac{\theta}{2}}$$

$E_{SL}$  - energia powierzchni granicznej ciało stałe - ciecz,

$E_{SS}$  - energia granicy ziarn,

$\theta$  - kąt dwuścienny.

Stosunek  $\tau$  w większym stopniu decyduje o warunkach pękania niż bezwzględne wartości każdej z tych energii.

Kąt dwuścienny  $\theta$  równy jest zero (całkowite zawilżenie), gdy  $\tau \leq 0,5$ . Dla wartości  $\tau \geq 0,57$  ( $\theta \approx 60^\circ$ ) ciecz pozostająca usytuowana jest przy brzegach i narożach ziarn i nie wpływa na skłonność do pękania.

Duże naprężenia w ostatnim etapie krzepnięcia stopiwa mogą zwiększyć energię granic ziarn do tego stopnia, że nastąpi wyraźne obniżenie  $\tau$ , wystarczające do zawilżenia ziarn cieczą pozostającą. Normalnie stopiwo to może mieć  $\tau$  powyżej 0,5.

Istnieje szereg teorii wyjaśniających korzystny wpływ ferrytu delta na obniżenie skłonności do pęknięć gorących stopiw odpornych na korozję [4, 18, 19, 45, 56-63]. Najpowszechniejszą wydaje się być teoria oparta na fakcie, że ferryt ma większą rozpuszczalność od austenitu tych pierwiastków, które szczególnie mocno zwiększają skłonność do pęknięć gorących, tabela 4. Dzięki temu ferryt delta obniża ilość ciekłych błonek zawilżających granice ziarn jak i zwęża zakres temperatur, w których one występują przez obniżanie segregacji zanieczyszczeń w czasie krzepnięcia.

Tablica 4

Rozpuszczalność pierwiastków stopowych i zanieczyszczeń w żelazie [18,19]

| Rodzaj pierwiastka | Maksymalna rozpuszczalność w ferrycie |          | Maksymalna rozpuszczalność w austenicie |          |
|--------------------|---------------------------------------|----------|---|----------|
|                    | %                                     | Temp. °C | %                                       | Temp. °C |
| C                  | 0,10                                  | 1493     | 2,06                                    | 1149     |
| Mn                 | 1,0                                   | 1504     | -                                       | -        |
| Ni                 | 3,4                                   | 1512     | -                                       | -        |
| N                  | 0,1                                   | 600      | 2,8                                     | 650      |
| Cr                 | -                                     | -        | 12,5                                    | 1050     |
| Mo                 | 37,5                                  | 1450     | 2,7                                     | 1100     |
| Si                 | 18,5                                  | 1200     | 2,15                                    | 1170     |
| Nb                 | 4,5                                   | 1360     | 2,0                                     | 1220     |
| P                  | 2,8                                   | 1050     | 0,25                                    | 1150     |
| S                  | 0,18                                  | 1365     | 0,05                                    | 1356     |
| O                  | (0,05)                                | -        | (0,01)                                  | -        |

Lundin [62] przeprowadził badania nad ustaleniem granicznych zawartości ferrytu, przy których zanikają drobne pęknięcia gorące w 8 typowych stopiach austenitycznych o czterech poziomach ferrytu 0,2,4 i 6 FN. Stosując znormalizowaną próbę zginania ustalono, że największą skłonność do pęknięć wykazuje stopiwo elektrod typu 347 (18-8Nb) w wyniku zwiększonej ilości niobu a najmniejszą typu 316 (16-8-2) dzięki obecności molibdenu (rys. 14).

#### II.4. Wpływ ferrytu delta na odporność na korozję

Dostępne wyniki badań odporności korozyjnej stopiw austenitycznych zawierających ferryt delta wskazują, że wpływ ferrytu zależny jest w znacznym stopniu od jego składu chemicznego i ilości w stopiwie oraz rodzaju medium korozyjnego. Dla przykładu, w pewnych warunkach, a szczególnie przy produkcji moczniaka, stopiwo typu 18-10 z ferrytem delta, zawierające dodatkowo molibden, może ulec szybkiej selektywnej korozji, której zapobiec można jedynie przez zachowanie stosunku Cr:Mo powyżej 7,2:1,0 [64].

W czasie powolnego studzenia złączy spawanych grubościennych konstrukcji ze stali niestabilizowanych, po obróbce odprężającej na granicach ziarn austenit-ferryt wydzielają się łatwo węgliki, które nie są groźne, gdy jest mało ferrytu. W tym przypadku ferryt oddziałuje korzystnie, zapobiegając tworzeniu się ciągłej siatki węglikowej, a więc korozji międzykrystalicznej. Jeśli zawartość ferrytu przekracza 10%, a więc gdy tworzy on ciągłą siatkę po granicach ziarn austenitu, istnieją warunki do wystąpienia korozji międzykrystalicznej [65].

Autorzy [11] sądzą, że ferryt delta zwiększa odporność na korozję międzykrystaliczną, zmieniając mechanizm wydzielania węglików. Zależy to jednak w dużym stopniu od składu chemicznego stali.

Na bazie dokładnych pomiarów potencjostatycznych stwierdzono, że we wrzającym kwasie azotowym potencjał ferrytu delta jest wyraźnie wyższy niż austenitu w stalach typu 18-10 i stąd nie wpływa on ujemnie na odporność korozyjną. Dla odmiany we wrzającym kwasie fosforowym potencjał ferrytu jest bardziej anodowy niż martenzytu i austenitu i dlatego jest on mniej odporny od obu tych faz.

Obserwacje metalograficzne wykazały, że najpierw atakowane były granice ziarn ferrytu, a potem korozja postępowała stopniowo w głąb ziarn ferrytu. Zwiększenie zawartości ferrytu poprzez wzrost ilości pierwiastków ferrytotwórczych (Nb i Ti) wywołało z kolei obniżenie odporności korozyjnej we wrzającym 40% HNO<sub>3</sub> i 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11].

Mompean L. w dokumencie I.I.W. [66] przeanalizował wpływ ferrytu delta na odporność korozyjną stopiw austenitycznych typu 18-10 w HNO<sub>3</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oraz podjął próbę wyznaczenia zawartości ferrytu zapewniającej najlepszą odporność korozyjną w tych mediach.

Pomimo bardzo obszernych badań, z uwagi na dużą niejednorodność w kształcie i rozkładzie ferrytu w stopiwach, nie udało się ustalić dokładnych wartości ferrytu a jedynie wielkości minimalne i maksymalne, które w warunkach badań wynosiły 10 do 15%.

Oddzielnym, dotychczas całkowicie nie wyjaśnionym zagadnieniem jest korzystny wpływ ferrytu delta na odporność na korozję naprężeniową stali austenitycznych.



Na podstawie badań we wrzącym 42% roztworze  $MgCl_2$  w temp.  $143 \pm 1^\circ C$  nad inicjacją i rozprzestrzenianiem się pęknięć wywołanych korozją naprężeniową stwierdzono, że tylko tytan jako jedyny z podstawowych pierwiastków ferrytotwórczych zapobiega inicjowaniu pęknięć.

W dotychczasowych badaniach pomijano wpływ Ti z uwagi na małą jego ilość - poniżej 0,7%, przy zawartościach około 2% oddziaływanie Ti jest wyraźne, a sam mechanizm zapobiegania inicjacji wiąże się prawdopodobnie z obecnością w stali oprócz ferrytu także węgla  $TiC$ .

Pierwiastki takie jak V, Si i Al nawet w niedużych ilościach zapobiegają w istotny sposób rozprzestrzenianiu się pęknięć przez zatrzymywanie ich w ferrycie delta, natomiast dopiero 2% Nb w nieznacznym stopniu oddziaływało hamując na rozprzestrzenianie się pęknięć. Dodatek molibdenu nie zapobiegał, a wręcz przyspieszał propagację pęknięć. Prawdopodobnie w wyniku większych naprężeń na granicach ziarn wywołanych obecnością Mo [14].

Dla odmiany, badania zjawiska korozji naprężeniowej w tak zwanym teście autoklawowym, w wodzie pod ciśnieniem nagrzaną do temp.  $300^\circ C$  i zawierającej 600 ppm NaCl wykazały mniejszą wrażliwość stali typu 18-10 z molibdenem na korozję naprężeniową, co zdaniem autorów związane może być nie tylko z obecnością ferrytu ale również wzmocnieniem stopu błoną pasywną, powstającą dzięki obecności molibdenu [14]. Z kolei stale 18-19% Cr i 8-9% Ni z dodatkiem Al, Si, V, Mo lub Re są mniej wrażliwe na pękanie i korozję wżerową w tym medium od czystych stali austenitycznych. Wzrost zawartości ferrytu powodował spadek prawdopodobieństwa pękania i szybkości rozprzestrzeniania się pęknięć. Brak jakichkolwiek związków między wynikami badań korozji naprężeniowej w teście autoklawowym a we wrzącym 42%  $MgCl_2$  wynika prawdopodobnie z odmiennego mechanizmu pękania w obu środowiskach.

### III. FAZA SIGMA W STOPIWACH AUSTENITYCZNYCH

Faza sigma pojawia się w układach utworzonych przez metale przejściowe i jest związkem międzymetalicznym o sieci tetragonalnej zawierającej w komórce strukturalnej 30 atomów. Występuje w niej pięć nieekwiwalentnych położenia atomów ułożonych warstwowo, co zbliża tę sieć do sieci heksagonalnej gęsto upakowanej (rys. 15).

Tablica 5

Zakres stężeń stabilności niektórych faz sigma [15]

| Stop A-B | Zakres stężeń składnika B % atom | Temperatura °C | $r_A/r_B$ | Stężenie elektronowe e/a |
|----------|----------------------------------|----------------|-----------|--------------------------|
| V-Mn     | 75,5±86,4                        | 1000           | 1.055     | 6,51±6,73                |
| Cr-Mn    | 72,8±85                          | 1000           | 1.0066    | 6,73±6,83                |
| Cr-Fe    | 43±49                            | 600            | 1.013     | 7,00±7,12                |
| Cr-Co    | 39±52                            | 1200           | 1.019     | 7,17±7,56                |

Istnieje jednak pewna nieoznaczoność rozmieszczenia atomów w tych położeniach, co przy jednoczesnej stabilności fazy sigma w szerokim zakresie stężeń składników, zmieniającym się w przybliżeniu od około  $A_4B$  do  $AB_4$ , zależnie od rodzaju stopu i temperatury (tablica 5), pozwala sądzić, że część atomów rozmieszczona jest statystycznie. Decydującym więc czynnikiem o powstaniu fazy sigma jest wielkość atomu [15]. Według autorów [21, 67] faza sigma zgodnie z hipotezą Hume-Rothery'ego pojawia się przy stałej liczbie elektronów ( $s + d$ ) na atom, której wartość dla wszystkich układów pierwiastków mieści się w granicach 6,2-7,2. Opierając się na hipotezie Becka bazującej na modelu Paulinga stwierdzono, że faza sigma pojawia się przy pewnej stałej średniej ilości dziur elektronowych. Związek pomiędzy tymi dwiema hipotezami tworzenia się fazy sigma jest ścisły, gdyż istnieje zależność liniowa między ilością elektronów ( $s + d$ ) i liczbą dziur.

Na podstawie hipotezy Becka opracowano metodę obliczeń PHACOMP, służącą do określenia skłonności sigmatwórczych stopów żaroodpornych. Polega ona na obliczeniu na podstawie składu chemicznego stopu średniej liczby luk elektronowych  $\bar{N}_v$ . Gdy ilość tych luk elektronowych  $\bar{N}_v$  jest większa od pewnej stałej wartości krytycznej  $\bar{N}_{vc}$  stop jest sigmatwórczy, a gdy mniejsza, w stopie nie następuje wydzielanie fazy sigma [21]. Wykres potrójny równowagi faz Fe-Cr-Ni w temp. 800°C ujmuje obszary, w których może wydzieląć się faza sigma łącznie lub bez austenitu czy ferrytu delta (rys. 16).

Wielkość obszarów, dla których przy temperaturach 700, 800 i 900°C może wydzielić się w stalach austenitycznych faza sigma, wskazują, że temperatury największej wrażliwości na wydzielenie fazy sigma dla stali o strukturze czysto austenitycznej (np. 25-20) wynoszą 800±850°C a dla stali austenitycznych z ferrytem delta (18-8) 700±800°C (rys. 17).

Przy temperaturach wyższych od 900°C w przypadku obu stali faza sigma nie może istnieć, gdyż leżą one poza obszarem fazy sigma. Odmiennie przebiega jednakże wydzielenie fazy sigma w stopiwach o czystej strukturze austenitycznej i w stopiwach zawierających pewne ilości ferrytu delta.

Na podstawie obserwacji cienkich folii na mikroskopie elektronowym ustalono, że zarodkowanie fazy sigma w stopiwie austenitycznym odbywa się bezpośrednio na granicach ziarn austenitu w wyniku niejednorodności koncentracji metalu zależnej od mikroskopowej dendrytycznej likwacji. Wykazano również bezpodstawność przypuszczeń o istnieniu przemiany przejściowej  $\gamma \rightarrow \alpha$  w procesie wydzielenia fazy sigma, a także, że faza sigma przedstawia sobą produkt przemiany węglkowej [68, 69].

Między wydzieleniem węglków i fazy sigma istnieje jednak ścisła współzależność. Przy niskich temperaturach nawet przy małej zawartości węgla - poniżej 0,03% - węgliki zarodkują bardzo szybko na granicach ziarn, szybciej od fazy sigma, a ponieważ ich zarodkowanie jest bardzo liczne, blokują wszystkie możliwe ośrodki zarodkowania. Poza tym z chwilą rozrostu węgliki zabierają chrom i inne obecne w stopiwie pierwiastki ferrytotwórcze, które dyfundują w kierunku granic ziarn, utrudniając w ten sposób zarodkowanie fazy sigma.

Natomiast w wysokich temperaturach, kiedy węgliki nie występują, gdyż zawartość węgla jest mniejsza od granicy jego rozpuszczalności, granice ziarn pozostają ośrodkami zarodkowania fazy sigma [67, 69].

Znaczne opóźnienie wydzielenia fazy sigma w całym zakresie temperatur jej istnienia uzyskano przez wprowadzenie do stopiwa typu 25-30 zwiększonej ilości węgla i azotu, które stabilizując austenit i tworząc trwałe węglikoazotki chromu wydłużyły czas zarodkowania fazy sigma [70]. Zwiększenie zawartości niklu w stopiwie również obniżyło skłonność do tworzenia fazy sigma przez obniżenie szybkości dyfuzji składników ferrytotwórczych w austenicie [17].

Przyspieszenie wydzielenia fazy sigma w stopiwach czysto austenitycznych uzyskano natomiast przez odkształcenie na zimno stopiwa poprzedzającego proces wygrzewania izotermicznego, co związane jest z procesami rekryształizacji [71].

Podobnie, zarodkowanie fazy sigma przebiegało szybciej, gdy stopiwo miało bardziej drobnoziarnistą strukturę, przy czym faza sigma wydzielała się szybciej w stopiwie niż w materiale rodzimym [72].

We wszystkich dostępnych pracach rozważających kinetykę wydzielenia fazy sigma w stalach czy stopiwach o czysto austenitycznej strukturze wyma-

gany czas starzenia do wystąpienia pierwszych zarodków fazy sigma wahał się w granicach od około 1 godziny do 200+500 godzin w temperaturze największej szybkości wydzielania około 800°C. Tak więc, zdaniem autorów, nawet odprężająca obróbka cieplna po spawaniu, nie mówiąc już o wpływie cyklu cieplnego spawania, nie może wywołać pojawienia się fazy sigma. Badania procesu zarodkowania fazy sigma w stali austenitycznej 25% Cr, 8% Ni zawierającej ferryt delta wykazały, że tworzy się ona w obszarze powierzchni rozdziału austenitu pierwotnego i ferrytu delta, a samo zarodkowanie poprzedzone jest wydzielaniem się węglików  $M_{23}C_6$  i austenitu wtórnego [73]. Zarodkująca faza sigma przyjmuje względem austenitu pierwotnego orientację krystalograficzną zgodną z ustaleniami Nenno [73]:

$$(111)_\gamma // (001)_\delta, \quad [\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}10]_\delta$$

Rozrost fazy sigma w głąb ferrytu delta w dalszych etapach wygrzewania uzależniony był od koncentracji chromu w ferrytycie, zmieniającej się wraz z wydzielaniem się w nim płytkowego austenitu wtórnego. Utworzona w ferrytycie faza sigma przyjmuje orientację krystalograficzną względem ferrytu ustaloną przez Kurdjumowa-Sachs'a [73]:

$$\{110\}_\delta // \{001\}_\gamma, \quad \langle 111 \rangle_\delta // \langle 110 \rangle_\gamma$$

Największa szybkość wydzielania fazy sigma wystąpiła w temperaturze około 725°C, a górna granica jej istnienia wyniosła około 830°C. Przy temperaturach rzędu 600-650°C płytki austenitu wydzielające się w ferrytycie delta są drobniejsze od tych, które powstają w wyższych temperaturach i odpowiednio do tego tworzące się agregaty fazy sigma-austenit wtórny są drobniejsze. Ze wzrostem czasu starzenia, szczególnie przy wyższych temperaturach, osąteczki fazy sigma i płytki austenitu wtórnego wzrastają i koagulują, tworząc gruboziarniste agregaty. Jolly i Hochmann [20] wykorzystując najnowocześniejsze przyrządy badawcze przeprowadzili obszerne obserwacje strukturalne stali austenityczno-ferrytycznej 20-8-2 Mo w zakresie temperatur 600-1150°C. I tak, najpierw w bardzo krótkim czasie, rzędu kilku sekund, wydzielali się węgliki  $M_{23}C_6$  na granicach austenit-ferryt, dalej następowało przesunięcie granic ziarn austenit-ferryt w wyniku wzrostu udziału procentowego austenitu w stopie, wydzielanie austenitu wtórnego wewnątrz ziarn ferrytu i ostatecznie zarodkowanie fazy sigma (rys. 18).

Czas zarodkowania fazy sigma mieścił się w granicach 1 do 5 minut w temperaturach rzędu 700-800°C.

Ustalono, że w temperaturach poniżej 800°C austenit wtórny wydzielali się w wyniku niestabilności ferrytu delta w tych temperaturach. W zakresie temperatur 800-950°C faza sigma wydzielala się z oddzielnych zarodków, które bardzo szybko rozwijały się i rozprzestrzeniały w całym ferrytycie delta. W niższych temperaturach zarodkowanie fazy sigma było bardziej ciągłe

a wzrost wolniejszy, przy czym w zakresie temperatur  $700\pm 800^{\circ}\text{C}$  rozwój fazy sigma przechodził poprzez fazę przejściową I, której autorzy nie byli w stanie zidentyfikować, podali jedynie prawdopodobny ich zdaniem schemat:  $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow$  faza I  $\rightarrow$  faza sigma.

Ciekawym stwierdzeniem było, że wydzielanie fazy sigma przebiega w danej temperaturze znacznie szybciej, jeśli stal nagrzewana jest od temperatury otoczenia, niż gdy schładzana jest z wysokich temperatur (rys.19). Podobne wyniki podano również w pracy [22]. Zjawisko to ma prawdopodobnie wyjaśnienie w odmiennym mechanizmie zarodkowania fazy sigma. Wprowadzenie do stali austenitycznych innych pierwiastków stopowych, takich jak Si, Mn, W, V, Nb, Ti czy Al i ograniczenie zawartości C i N poniżej 0,01% powinno wywołać wyraźne zmiany, głównie w kinetyce wydzielania się fazy sigma.

Oddziaływanie pierwiastków stopowych może odbywać się przez wpływ na chemiczną energię swobodną fazy sigma względem osnowy, to jest na energię napędową przemiany, a po drugie przez oddziaływanie na tendencję stopu do tworzenia ferrytu delta. Równocześnie faza sigma tworzy się znacznie szybciej w stopiwie niż w materiale rodzimym, przy czym w stopiwie przyjmuje ona postać siatki międzycendrytycznej a w materiale rodzimym przypadkowo rozrzuconych skoagulowanych cząsteczek [74, 76, 82, 83, 84].

Ze wzrostem czasu wygrzewania stali zawierającej w przybliżeniu 18% Cr, 8% Ni i 2 do 10% Mo w temperaturach uczulających w wyizolowanej potencjostatywnie fazie sigma spadała zawartość chromu i żelaza [75]. Obszerny wkład w badaniu procesów wydzielania fazy sigma wnieśli badacze radzieccy [6, 76-80]. Bazując głównie na rentgenowskich badaniach izolatów ustalono, że faza sigma wydziela się w stopiwie austenityczno-ferrytycznym bezpośrednio z ferrytu delta poprzez fazy przejściowe  $\alpha'$  i  $\sigma'$ . Dopuszczona jest jednak możliwość zarodkowania fazy sigma z węglika  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Brak jest niestety dokładnego opisu tych faz przejściowych lub potwierdzenia ich występowania inną metodą badawczą.

Równocześnie najkrótsze czasy, po których ujawniono pierwsze wydzielania fazy sigma, wahają się w granicach 30 do 60 minut. Nie jest to zgodne z wynikami badań, w których przewija się zresztą stwierdzenie, że nawet pod wpływem cyklu cieplnego spawania mogą pojawić się pierwsze wydzielania fazy sigma oddziaływujące w istotny sposób na własności eksploatacyjne konstrukcji [17, 18, 19, 20, 22, 23, 61].

W dostępnych publikacjach na temat wydzielania się fazy sigma w stalach austenitycznych jako metody rejestracji fazy sigma stosowane są mikroskopia elektronowa przy użyciu cienkich folii, badania izolatów i spektrometria rentgenowska. Pozwalają one na ocenę jakościową zmian strukturalnych a jedynie w przypadku mikroskopii elektronowej na dokładne śledzenie pierwszych stadiów wydzielenia fazy sigma.

Brak możliwości oceny ilościowej procesu wydzielania się fazy sigma uniemożliwia pełną interpretację wyników, szczególnie w powiązaniu z badaniami własności mechanicznych czy odporności korozyjnej.

Autorzy [55] proponują metodę Mössbauera, umożliwiającą rejestrację tak jakościową jak i ilościową fazy sigma nawet w początkowym etapie jej wydzielenia, ale tylko dla stali ferrytycznych chromowych, gdzie łatwe jest oddzielenie widma fazy sigma i osnowy ferrytycznej.

W przypadku stali austenitycznych z uwagi na paramagnetyczne własności osnowy konieczne byłoby znaczne wydłużenie czasu napromieniowania i zastosowanie złożonej preparatyki wymagającej żmudnych obliczeń na maszynie matematycznej.

### III.1. Wpływ fazy sigma na własności mechaniczne

Faza sigma jest twarda i krucha i stąd jej obecność w stopiwie oddziałuje wyraźnie na jego własności mechaniczne.

Stopiwa austenityczne zawierające w stanie surowym po spawaniu od 5 do 35% ferrytu delta, poddane starzeniu w temperaturze 750°C przez 50, 100 i 200 godzin, tak że wydzielała się w nich faza sigma, ze wzrostem czasu wygrzewania wykazywały nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i dość wyraźny spadek granicy plastyczności. Równocześnie szybko malała plastyczność określana przez wydłużenie i przewężenie. Gdy zawartość ferrytu delta nie przekraczała 20% bez względu na czas wygrzewania, statyczna próba gięcia wykazywała zawsze kąt gięcia równy 180° i dopiero powyżej tej ilości ferrytu następował wyraźny spadek kąta gięcia ze wzrostem czasu wygrzewania [72, 85]. Wiąże się to ze zmianą postaci i rozkładu fazy sigma w stopiwie przy wyższych zawartościach ferrytu delta.

Z wszystkich metod oceny wpływu fazy sigma na własności mechaniczne stopiwa najbardziej miarodajną jest pomiar odporności na obciążenia dynamiczne prowadzony powszechnie za pomocą próby Charpy lub udarowego zginania prętów z karbem. Spadek udarności stopiwa zależy nie tylko od ilości powstałej w nim fazy sigma, lecz także od jej kształtu, wielkości i rozkładu. Gdy zawartość ferrytu delta w stopiwie w stanie surowym po spawaniu nie przekraczała 10% nawet po wygrzewaniu przez 200 godzin w temperaturze 750°C udarność nie opadła poniżej 3 daJ/cm<sup>2</sup> [72]. Przy wyższych zawartościach ferrytu ze wzrostem czasu wygrzewania następował gwałtowny spadek udarności tym szybszy, im więcej ferrytu było w stanie wyjściowym (rys. 20).

Kruchość wywołana fazą sigma zmniejsza się nieco, gdy wzrasta temperatura pomiaru, lecz w obszarze temperatur, w którym istnieje faza sigma nie ma strefy przejściowej między obszarami niskiej i wysokiej udarności.

Badania porównawczo stopiwa i blach typu 18-8+Nb wygrzewanych przez trzy miesiące w temperaturze 750°C pozwoliły ustalić, że w stopiwie szybciej i w większej ilości tworzy się faza sigma przyjmująca postać siatki międzydendrytycznej, tak że w efekcie nawet do temperatury 550°C udarność nie przekroczyła 3,5 daJ/cm<sup>2</sup> (rys. 21).

Faza sigma, powstająca w blasze, przyjmuje natomiast postać przypadkowo rozrzuconych cząsteczek dowolnie ukierunkowanych o wymiarach zmieniających się z temperaturą i czasem wygrzewania dzięki czemu udarność w całym zakresie pomiarów od  $-196^{\circ}\text{C}$  do  $870^{\circ}\text{C}$  nie spada poniżej  $6\frac{1}{2}\text{ daJ/cm}^2$  [74].

Temperatura wygrzewania w zakresie wydzielenia się fazy sigma oddziałuje głównie na udarność poprzez ilość tworzącej się fazy sigma (rys. 22). Ponieważ faza sigma podwyższa wytrzymałość na pełzanie istotnym, w pewnych zastosowaniach produkcyjnych, jest takie wyważenie składu chemicznego stopiwa stosowanego do łączenia konstrukcji, aby wykorzystać tę właściwość a równocześnie uniknąć pęknięć.

### III.2. Wpływ fazy sigma na odporność korozyjną

Ogólnie uważa się, że faza sigma jest przyczyną bardzo intensywnej korozji bez względu na rodzaj medium agresywnego [5, 6, 16, 23, 24, 75, 76, 84, 86].

De Long podaje nawet, że stopiwo austenityczne zawierające fazę sigma w wyniku odprężającej obróbki cieplnej, poddane agresji bliżej nieokreślonego medium uległo korozji w obszarze fazy sigma około 600 razy szybciej niż w osnowie austenitycznej [24].

W przeciwieństwie do tych opinii Albritton i Kadlecek [83] na podstawie bardzo szczegółowych badań strukturalnych stopiw austenitycznych po różnorodnej obróbce cieplnej i plastycznej, poddanych agresji w sześciu różnych typowych mediach korozyjnych, wykazali, że faza sigma nie wywiera ujemnego wpływu na odporność korozyjną w takim stopniu, jak podaje literatura. Trudno uznać te wyniki za absolutnie niepodważalne, choć podobne stwierdzenia przewijają się w szeregu innych publikacjach. I tak w pracy [65] wykazano, że faza sigma koroduje silnie w kwasie azotowym i w gorącym roztworze kwasu siarkowego, ale nie wywołuje korozji w innych mediach, a jej szkodliwe działanie objawia się szczególnie intensywnie, gdy występuje ona poniżej poziomu wykrywalności. Wyjaśniałoby to szybkie korodowanie stopiw w obszarach podlegających działaniu złożonego cyklu cieplnego spawania, gdzie właśnie można spodziewać się pierwszych wydzieleni fazy sigma.

Mechanizm korozji wywołanej fazą sigma nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony i wymaga dalszych badań. Wydaje się jednak, że przyczyną może być zubożenie przez fazę sigma granic ziarn w chrom lub bezpośredni atak na fazę sigma. Stopień zubożenia powinien być mniejszy niż przy wydzieleniu węglików, ponieważ zawartość chromu w fazie sigma jest niższa niż w węgliku chromu.

Pomiary potencjostatyczne, przeprowadzone w kwasie fosforowym i kwasie azotowym, wykazały, że w stopiwie austenitycznym z ferrytem delta i fazą

sigma najwyższy potencjał miała faza sigma. W przypadkach tych korozja pojawiła się znacznie szybciej niż w stopiwie austenitycznym zawierającym tylko fazę sigma, gdyż ferryt delta tworzył z fazą sigma ogniwa przyspieszające zniszczenie korozyjne [11]. Bezpośredni atak korozyjny fazy sigma w ośrodkach silnie utleniających mimo wysokiej w stosunku do osnowy zawartości chromu wyjaśniono tworzeniem się chromianu [11].

Wzrost odporności korozyjnej stopiw poddanych długotrwałemu wygrzewaniu w wysokich temperaturach wyjaśnić można aglomeracją fazy sigma i związanym z nią wyrównaniem w wyniku przyspieszonej dyfuzji, zawartości chromu na granicy faza sigma-austenit, a równocześnie rozbitciem ciągłej siatki fazy sigma i utworzeniem oddzielnych jej skupisk [11, 75].



#### IV. CEL I PROGRAM BADAŃ

Celem badań było określenie wpływu pierwiastków stopowych, takich jak molibden, krzem, wolfram, wanad, niob i miedź, występujących w stopiach austenityczno-ferrytycznych typu 18-8, na tworzenie się fazy sigma, obniżającej własności mechaniczne i odporność korozyjną stopiw.

Zakres temperatur występowania fazy sigma w stopiach 18-8 oraz czas, po którym mogą pojawić się pierwsze jej wydzielenia jak i szybkość dalszego rozrostu w ziarnach ferrytu podczas wygrzewania w danej temperaturze zależą od rodzaju i zawartości tych pierwiastków w stopiwiu. Wyznaczenie opisanych zależności pozwoli na bardziej racjonalny dobór składu chemicznego stopiw, tak by w danych warunkach pracy konstrukcji uniknąć wystąpienia fazy sigma, a z drugiej strony na ustalenie dopuszczalnych warunków obróbki cieplnej czy pracy konstrukcji.

W pierwszej części badań postanowiono przeprowadzić pomiary czasu przebywania stopiwa złącza spawanego wielowarstwowo w zakresie temperatur 500-900°C i wyznaczyć odległość od lica spoiny granicy obszaru stopiwa przebywającego najdłużej w tym zakresie temperatur oraz pomiary zawartości ferrytu delta w badanych stopiwach. Dalsze badania zdecydowano wykonać dla wyznaczenia kinetyki tworzenia się fazy sigma w temperaturach 500, 650, 750 i 850°C i identyfikacji pierwszych stadiów fazy sigma oraz dla określenia rozmieszczenia pierwiastków stopowych w ferrycie i austenicie stopiw w stanie surowym po spawaniu i w fazie sigma i austenicie po sigmatyzacji w temperaturze 750°C.

W końcowej części badań postanowiono wyznaczyć wpływ pierwiastków stopowych i procesu sigmatyzacji na własności mechaniczne stopiw.

## V. BADANIA WŁASNE

### v.1. Stopiwa stosowane w badaniach

Do określenia wpływu pierwiastków stopowych na tworzenie się fazy sigma w stopiach austenitycznych typu 18-8 przyjęto molibden, krzem, wolfram, wanad, niob i miedź jako najczęściej stosowane w elektrodach przemysłowych dodatki stopowe służące do podwyższenia odporności na korozję, odporności na pęknięcia gorące, żaroodporności czy żarowytrzymałości (tablica 2, [1, 3, 4, 6, 8, 9, 16]).

Stopiwa o różnej zawartości każdego z tych pierwiastków układano przez stapianie elektrod otulonych, a ich skład chemiczny regulowano odpowiednim doбором składników otuliny nałożonej w przypadku wszystkich elektrod na rdzeń z drutu  $\Phi$  4 gatunku OOH19N9. Średnicę elektrod 4 mm przyjęto jako typową dla spawania wielowarstwowego blach ze stali austenitycznych.

Dolne zawartości badanych pierwiastków ustalono w przybliżeniu na poziomie ich średniej zawartości w stopiach przemysłowych elektrod otulonych, natomiast górne ograniczone były pękaniem gorącym stopiwa, nadmiernym jego utwardzeniem lub znacznym pogorszeniem własności spawalniczych.

We wszystkich stopiwach zawartość chromu, niklu, manganu i krzemu (poza elektrodami do badań wpływu krzemu) utrzymywano na stałym poziomie, a w każdej grupie stopiw do badania poszczególnych pierwiastków wykonano elektrody zapewniające otrzymanie stopiwa o obniżonej zawartości węgla. Dodatkowo włączono do badań stopiwo elektrod przemysłowych ES 18-8B dla uzyskania możliwości bezwzględnej oceny oddziaływania na przemianę ferrytu delta każdego z badanych pierwiastków.

Skład chemiczny stopiw stosowanych w badaniach podano w tablicy 6. Analizę chemiczną stopiw przeprowadzono zgodnie z wytycznymi dokumentu I.I.W. [87].

### V.2. Pomiary cykli cieplnych

W stopiwie złączy spawanych wielowarstwowo istnieje w pewnej odległości od lica spoiny obszar metalu, który przez najdłuższy czas z całego stopiwa podlega oddziaływaniu ciepła wprowadzanego do złącza przez nakładane w dalszej kolejności warstwy spoiny w zakresie temperatur tworzenia się fazy sigma, 500-900°C.

Tablica 6

Skład chemiczny w % stopiów przeznaczonych do badań

| Stopiwo | C     | Cr    | Ni    | Mo   | Si   | Mn   | V   | W    | Nb   | Cu   | P     | S     |
|---------|-------|-------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-------|-------|
| A1      | 0,11  | 18,8  | 9,04  | 3,36 | 0,34 | 1,15 | -   | -    | -    | -    | 0,014 | 0,012 |
| A2      | 0,10  | 18,63 | 9,00  | 5,36 | 0,24 | 1,23 | -   | -    | -    | -    | 0,012 | 0,012 |
| A3      | 0,09  | 17,97 | 8,70  | 6,76 | 0,27 | 1,18 | -   | -    | -    | -    | 0,010 | 0,012 |
| A4      | 0,08  | 19,0  | 9,14  | 7,98 | 0,37 | 1,33 | -   | -    | -    | -    | 0,016 | 0,010 |
| A5      | 0,04  | 16,80 | 11,69 | 8,84 | 0,33 | 0,86 | -   | -    | -    | -    | 0,017 | 0,010 |
| B1      | 0,07  | 20,31 | 9,51  | -    | 2,74 | 1,95 | -   | -    | -    | -    | 0,015 | 0,010 |
| B2      | 0,07  | 19,91 | 9,04  | -    | 4,70 | 2,01 | -   | -    | -    | -    | 0,015 | 0,014 |
| B3      | 0,07  | 19,38 | 10,32 | -    | 5,20 | 2,05 | -   | -    | -    | -    | 0,014 | 0,010 |
| B4      | 0,04  | 19,46 | 9,96  | -    | 5,92 | 1,40 | -   | -    | -    | -    | 0,012 | 0,016 |
| C1      | 0,08  | 21,56 | 9,04  | -    | 0,32 | 1,42 | -   | 1,10 | -    | -    | 0,014 | 0,012 |
| C2      | 0,08  | 20,51 | 8,68  | -    | 0,33 | 1,39 | -   | 3,37 | -    | -    | 0,016 | 0,012 |
| C3      | 0,08  | 19,66 | 8,76  | -    | 0,36 | 1,24 | -   | 5,88 | -    | -    | 0,014 | 0,011 |
| C4      | 0,06  | 19,70 | 9,14  | -    | 0,47 | 1,49 | -   | 7,17 | -    | -    | 0,020 | 0,012 |
| C5      | 0,04  | 17,28 | 0,64  | -    | 0,33 | 0,79 | -   | 8,98 | -    | -    | 0,010 | 0,014 |
| D1      | 0,09  | 21,19 | 8,84  | -    | 0,36 | 1,64 | 1,5 | -    | -    | -    | 0,020 | 0,014 |
| D2      | 0,09  | 20,55 | 9,27  | -    | 0,50 | 1,60 | 4,0 | -    | -    | -    | 0,021 | 0,014 |
| D3      | 0,04  | 19,71 | 9,04  | -    | 0,43 | 1,53 | 7,5 | -    | -    | -    | 0,019 | 0,014 |
| D4      | 0,095 | 19,63 | 9,22  | -    | 0,48 | 1,36 | 6,2 | -    | -    | -    | 0,016 | 0,012 |
| E1      | 0,08  | 20,79 | 9,24  | -    | 0,24 | 1,51 | -   | -    | 0,79 | -    | 0,010 | 0,011 |
| E2      | 0,10  | 20,11 | 9,35  | -    | 0,58 | 1,55 | -   | -    | 3,66 | -    | 0,014 | 0,012 |
| E3      | 0,06  | 20,18 | 9,42  | -    | 0,38 | 1,62 | -   | -    | 0,51 | -    | 0,011 | 0,012 |
| G       | 0,07  | 19,38 | 8,64  | -    | 0,14 | 1,70 | -   | -    | -    | -    | 0,024 | 0,013 |
| H1      | 0,06  | 19,84 | 10,53 | -    | 0,20 | 1,53 | -   | -    | -    | 1,28 | 0,012 | 0,012 |
| H2      | 0,06  | 19,72 | 10,37 | -    | 0,22 | 1,44 | -   | -    | -    | 2,21 | 0,010 | 0,010 |
| H3      | 0,04  | 19,42 | 19,42 | -    | 0,22 | 1,68 | -   | -    | -    | 2,64 | 0,010 | 0,010 |

Szerokość tego obszaru wzrasta z grubością spawanych blach; dla otrzymania możliwie najszerszego obszaru stopiwa, w którym prawdopodobna jest przemiana ferryt delta-faza sigma przyjęto grubość złączy próbných 20 mm.

Obliczenia teoretyczne rozkładu pola temperatur przy spawaniu blach ze stali austenitycznej o  $g = 20$  mm energią liniową łuku  $E=10$  kJ/cm wg [88]

Tablica 7

## Wyniki pomiarów cykli cieplnych spawania wielowarstwowego

| Punkt pomiarowy | Warstwa 1 |         |        | Warstwa 2 |         |        | Warstwa 3 |         |        | Warstwa 4 |         |        | Warstwa 5 |         |        | Odległość od powierzchni (mm) | Suma tw (s) |
|-----------------|-----------|---------|--------|-----------|---------|--------|-----------|---------|--------|-----------|---------|--------|-----------|---------|--------|-------------------------------|-------------|
|                 | Tmax (°C) | lw (mm) | tw (s) | Tmax (°C) | lw (mm) | tw (s) | Tmax (°C) | lw (mm) | tw (s) | Tmax (°C) | lw (mm) | tw (s) | Tmax (°C) | lw (mm) | tw (s) |                               |             |
| 1.1             | 1200      | 0,2     | 8      | 1000      | 1,2     | 12     | 900       | 2,4     | 18     | 520       | 5,3     | 4      | 760       | 3,6     | 14     | 7,5                           | 56          |
| 1.2             | 720       | 2,4     | 17     | 880       | 1,4     | 16     | 580       | 6,1     | 12     | 480       | 5,7     | -      | 520       | 6,5     | 4      | 10,7                          | 49          |
| 1.3             | 480       | 3,8     | -      | 440       | 4,3     | -      | 440       | 5,2     | -      | 380       | 6,6     | -      | 440       | 7,4     | -      | 11,0                          | 0           |
| 1.4             | 1380      | 0,1     | 6      | 1260      | 0,2     | 8      | 1000      | 1,8     | 12     | 710       | 2,3     | 18     | 510       | 5,4     | -      | 7,3                           | 44          |
| 1.5             | 950       | 1,6     | 14     | 760       | 2,9     | 16     | 620       | 3,8     | 12     | 550       | 5,9     | 6      | 480       | 7,1     | -      | 8,6                           | 18          |
| 1.6             | 680       | 4,3     | 16     | 620       | 5,1     | 13     | 550       | 6,3     | 10     | 470       | 6,8     | -      | 320       | 8,6     | -      | 10,6                          | 39          |
| 2.1             | 1320      | 0,1     | 6      | 1250      | 0,2     | 7      | 1130      | 1,6     | 14     | 900       | 2,0     | 19     | 620       | 4,0     | 14     | 7,4                           | 60          |
| 2.2             | 1100      | 0,3     | 10     | 920       | 1,6     | 18     | 710       | 2,4     | 16     | 600       | 5,4     | 11     | 520       | 5,8     | 4      | 8,1                           | 59          |
| 2.3             | 920       | 1,8     | 18     | 800       | 2,2     | 16     | 740       | 2,6     | 18     | 580       | 5,2     | 9      | 480       | 6,4     | -      | 9,0                           | 61          |
| 2.4             | 760       | 2,3     | 19     | 640       | 4,8     | 14     | 520       | 5,6     | 4      | 460       | 6,6     | -      | 320       | 8,8     | -      | 10,2                          | 37          |
| 2.5             | 680       | 4,2     | 15     | 600       | 4,4     | 11     | 530       | 5,5     | 5      | 440       | 6,8     | -      | 360       | 8,5     | -      | 10,5                          | 31          |
| 2.6             | 520       | 4,9     | 4      | 480       | 5,2     | -      | 560       | 4,4     | 8      | 410       | 6,3     | -      | 300       | 9,2     | -      | 11,1                          | 4           |
| 3.1             | 1100      | 0,4     | 12     | 920       | 1,6     | 18     | 840       | 1,9     | 16     | 680       | 3,2     | 15     | 540       | 4,9     | 5      | 8,4                           | 66          |
| 3.2             | 1000      | 0,9     | 14     | 880       | 2,2     | 17     | 720       | 2,7     | 14     | 600       | 5,1     | 10     | 480       | 6,6     | -      | 8,2                           | 55          |
| 3.3             | 820       | 2,7     | 16     | 790       | 2,9     | 18     | 670       | 3,4     | 15     | 540       | 5,2     | 8      | 470       | 6,8     | -      | 9,8                           | 57          |
| 3.4             | 640       | 4,5     | 12     | 560       | 6,2     | 11     | 460       | 6,4     | -      | 420       | 6,8     | -      | 310       | 8,5     | -      | 11,0                          | 23          |
| 3.5             | 580       | 5,9     | 12     | 490       | 6,6     | -      | 410       | 7,1     | -      | 350       | 7,8     | -      | 290       | 8,4     | -      | 11,3                          | 12          |
| 3.6             | 440       | 6,8     | -      | 380       | 7,9     | -      | 320       | 8,4     | -      | 280       | 8,8     | -      | 240       | 9,1     | -      | 11,9                          | 0           |

Tmax - temperatura maksymalna cyklu

lw - odległość od linii wtopienia

tw - czas wygrzewania w zakresie temp. 500÷900°C.

wykazały, że przy szerokości złącza powyżej 100 mm nie następuje zmniejszenie pola temperatur.

Pomiary cykli cieplnych spawania wielowarstwowego złączy próbných przeprowadzono dla określenia odległości od lica spoiny obszaru stopiwa przebywającego najdłużej w zakresie temperatur  $500\pm 900^{\circ}\text{C}$  i wyznaczenie tego czasu wygrzewania.

Płyty próbne o wymiarach  $120\times 300\times 20$  mm zukosowane na V pod kątem  $55^{\circ}$  połączono warstwą graniową i pięcioma następnymi warstwami wypełniającymi. W warstwach tych, w osi spoiny, nawiercono 6 otworów w różnej odległości od lica ostatniej warstwy od około 1,0 do około 3,5 mm, tak by możliwa była rejestracja cykli cieplnych począwszy od temperatury tuż poniżej linii solidus. W otworach przygrzano termopary Ni-NiCr, połączone z oscylografem sześciokanałowym YEW Photocorder 62.

Pomiary cykli cieplnych wykonano podczas spawania trzech złączy próbných energią liniową łuku w zakresie  $8\pm 10$  kJ/cm, przy czym każdą warstwę następną układano dopiero po ostygnięciu poprzedniej do temperatury około  $100^{\circ}\text{C}$ . Złożony cykl cieplny spawania wielowarstwowego przedstawiono na rys. 23, a wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 7. Widok stanowiska pomiarowego pokazano na rys. 24.

### V.3. Pomiary zawartości ferrytu delta

Dla każdego z badanych stopiw wykonano złącza próbne blach ze stali OH18N9 o  $g = 20$  mm (rys. 25). Na zukosowanych pod kątem około  $55^{\circ}$  brzegach blach układano po trzy warstwy buforowe stopiwa przeznaczonego do wykonywania złącza próbnego. Ograniczono przez to wymieszanie stopiwa z materiałem rodzimym, a równocześnie powiększono objętość metalu stopiwa o wymaganym składzie chemicznym.

Spawanie złączy próbných przeprowadzono przy silnym usztywnieniu w specjalnym przyrządzie, tak by proces odbywał się przy szczególnie ostrych warunkach cieplno-mechanicznych, oddziaływujących na tworzenie się fazy sigma [88, 5, 6, 18]. Parametry spawania utrzymywano, podobnie jak przy pomiarze cykli cieplnych, na poziomie energii liniowej łuku poniżej 10 kJ/cm, a każdą następną warstwę układano po ostygnięciu poprzedniej do temperatury około  $100^{\circ}\text{C}$ .

Ze złączy wycięto mechanicznie próbki stopiwa, na zglądach których w obszarze lica, środka wysokości złącza ( $\sim 10$  mm) i grani przeprowadzono pomiary zawartości ferrytu delta.

Do pomiarów zastosowano metodę magnetyczną za pomocą przyrządu Fischera "Ferritsoope" FE8d2 ( $\leq 30\%$  ferrytu) i wagi magnetycznej [89] ( $> 30\%$  ferrytu) oraz metodę metalograficzną przy użyciu telewizyjnego mikroskopu ilościowego Quantimet 720.

Zawartość ferrytu delta w badanych stopiowach

| Stopiwo | Pomiary magnetyczne |        |      | Quantimet |        |      | Według wykresu Schaefflera (rys. 6) [23] | Według wykresu De Longa (rys. 7) [23] |
|---------|---------------------|--------|------|-----------|--------|------|--|---------------------------------------|
|         | Lico                | Środek | Grań | Lico      | Środek | Grań |  |                                       |
| A1      | 17,4                | 16,4   | 10,6 | 18,0      | 14,8   | 21,1 | 10,0                                     | 13,0                                  |
| A2      | 20                  | 17     | 11,1 | 19,4      | 17,5   | 16,3 | 16,5                                     | 19,5                                  |
| A3      | 23,2                | 15,1   | 11,2 | 12,6      | 16,9   | 17,5 | 21,5                                     | -                                     |
| A4      | 30                  | 24     | 21,3 | 49,4      | 38,0   | 49,4 | 38,0                                     | -                                     |
| A5      | 5,1                 | 4,4    | 2,5  | 20,9      | 24,2   | 20,1 | 17,0                                     | -                                     |
| B1      | 11,5                | 10,4   | 7,5  | 15,4      | 13,3   | 12,7 | 16,0                                     | 20,0                                  |
| B2      | 21,6                | 20,0   | 18,6 | 40,5      | 34,2   | 24,4 | 34,0                                     | -                                     |
| B3      | 34                  | 32     | 28,2 | 68,0      | 68,0   | 72,0 | 30,0                                     | -                                     |
| B4      | 38,5                | 34,4   | 32,8 | 95,2      | 95,3   | 95,0 | 60,0                                     | -                                     |
| C1      | 11                  | 9      | 6,5  | 15,2      | 6,5    | 7,1  | 11,0                                     | 12,0                                  |
| C2      | 17,9                | 15,5   | 13,5 | 29,0      | 16,4   | 15,2 | 9,5                                      | 10,-                                  |
| C3      | 19,3                | 15,7   | 11,5 | 20,2      | 15,6   | 11,7 | 7,0                                      | 6,0                                   |
| C4      | 28                  | 26,1   | 22,5 | 28,2      | 21,8   | 19,4 | 8,0                                      | 7,0                                   |
| C5      | 16,5                | 15,0   | 12,6 | 17,4      | 14,8   | 15,2 | 4,0                                      | 2,0                                   |
| D1      | 20,5                | 16,2   | 13,0 | 16,4      | 14,7   | 14,8 | 4,5                                      | 6,0                                   |
| D2      | 31,2                | 28     | 21,7 | 44,0      | 39,0   | 27,6 | 7,5                                      | 7,5                                   |
| D3      | 42,8                | 38     | 35,6 | 28,9      | 29,2   | 22,2 | 6,0                                      | 5,0                                   |
| D4      | 36,8                | 35,2   | 33,8 | 41,8      | 56,3   | 55,7 | 8,0                                      | 9,5                                   |
| E1      | 10                  | 9,4    | 6,6  | 19,0      | 14,1   | 9,6  | 9,5                                      | 10,0                                  |
| E2      | 21,2                | 19,2   | 17,4 | 52,0      | 42,6   | 41,3 | 10,0                                     | 12,5                                  |
| E3      | 9,2                 | 8,1    | 7,5  | 12,2      | 14,2   | 19,3 | 5,5                                      | 6,5                                   |
| G       | 5,0                 | 4,0    | 2,0  | 5,6       | 4,8    | 4,0  | 7,0                                      | 4,0                                   |
| H1      | 5,2                 | 5,0    | 4,0  | 6,8       | 5,6    | 4,3  | 3,5                                      | 1,8                                   |
| H2      | 4,6                 | 4,0    | 2,2  | 6,2       | 4,7    | 3,8  | 6,5                                      | 2,2                                   |
| H3      | 4,4                 | 4,0    | 2,0  | 5,8       | 4,2    | 3,2  | 3,0                                      | 1,0                                   |

Zgiędy do badań magnetycznych przeszlifowano, a do badań metalograficznych trawiono w odczynniku Murakami, zapewniającym równomierne zabarwienie nalotowe ziarn ferrytu.

Wyniki pomiarów wraz z zawartościami ferrytu delta określonymi metodą analityczną wg wykresu Schaefflera i De Longa podano w tablicy 8.

#### V.4. Kinetyka tworzenia się fazy sigma

Podczas wygrzewania izotermicznego stopiwa austenitycznego, zawierającego ferryt delta, w zakresie temperatur 500÷900°C następuje rozpad ferrytu na fazę sigma i austenit wtórny (rozdz. III.1). Ponieważ proces ten związany jest równocześnie ze zmianą własności magnetycznych stopiwa, do badań kinetyki tworzenia się fazy sigma zastosowano pomiary magnetyczne zmiany zawartości ferrytu za pomocą przyrządu Fischera FE8d2 ( $\leq 30\%$  ferrytu) oraz wagi magnetycznej ( $> 30\%$  ferrytu).

Aby możliwe było określenie kinetyki tworzenia się fazy sigma począwszy od stanu surowego badanych stopiw, próbki do pomiarów pobrano z obszaru złącza obejmującego warstwy licowe, a pomiary prowadzono na każdorazowo przeszlifowanej powierzchni lica (rys. 26). Próbki stopiwa wygrzewano w piecu elektrycznym muflowym PEM-1 w temperaturze 500, 650, 750 i 850°C w czasie "tw" w granicach od 1 minuty do 200 godzin. Próbki po wyjęciu z pieca natychmiast ochłodzono w wodzie. Dla dokładnego określenia czasu wygrzewania przeprowadzono pomiary czasu nagrzewania "tn" próbek stopiwa do każdej z temperatur wygrzewania.

Sześć próbek stopiwa z przygrzanyymi termoparami Ni-NiCr nagrzewano w piecu PEM-1 kolejno do każdej z temperatur wygrzewania, rejestrując czas nagrzewania przy użyciu oscylografu YEW Photocorder 62 (rys. 27). Wyniki pomiarów kinetyki tworzenia się fazy sigma w efekcie rozpadu ferrytu delta dla poszczególnych stopiw i temperatur wygrzewania podano na rys. 28÷34.

##### V.4.1. Identyfikacja fazy sigma

Badania kinetyki tworzenia się fazy sigma w zależności od koncentracji pierwiastków stopowych wykazały, że przy wygrzewaniu stopiw w temperaturze największej szybkości przebiegu tego procesu, około 750°C, w pierwszym etapie następuje intensywny rozpad ferrytu delta (rys. 34).

Przemiana ferrytu delta w fazę sigma wiąże się między innymi ze zmianą lokalnego otoczenia atomów żelaza, która z dużą ozułością rejestrowana może być za pomocą zjawiska Mössbauera. Poważnym utrudnieniem identyfikacji jakościowej, a szczególnie ilościowej jest fakt, że widmo Mössbauera fazy sigma i austenitu pokrywają się, gdyż obie te fazy są paramagnetyczne. Równocześnie kształt i położenie widma fazy sigma zależy od jej składu chemicznego. Dlatego też z każdego z badanych stopiw poddanych sigma-tyzacji w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta wyizolowano potencjostycznie fazę sigma.

Po sprawdzeniu izolatów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano wzorcowe widma Mössbauera każdej z utworzonych faz sigma (rys. 35). Z badanych

Tablica 9

Zawartość w % ferrytu delta i fazy sigma w badanych stopiowach w stanie surowym po spawaniu i po obróbce cieplnej ustalona pomiarami zjawiska Mössbauera

| Stopiwo | Stan surowy |            | 750°C/30 s |            | 750°C/5 min |            | 750°C/2 h |            |
|---------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|------------|
|         | ferryt      | faza sigma | ferryt     | faza sigma | ferryt      | faza sigma | ferryt    | faza sigma |
| A1      | 17,8        | 6          |            |            |             |            |           |            |
| A2      | 19,6        | 8          | 18,4       | 1,5        | 9,3         | 8          | 0,0       | 14,5       |
| A3      | 28,4        | 16,4       |            |            |             |            |           |            |
| A4      | 47,8        | 19,1       |            |            |             |            |           |            |
| A5      | 21,9        | 10,1       |            |            |             |            |           |            |
| B1      | 6,5         | 3          |            |            |             |            |           |            |
| B2      | 39          | 5          | 20,6       | 0,5        | 17,4        | 2,5        | 3,8       | 12,0       |
| B3      | 64,2        | 3,5        |            |            |             |            |           |            |
| B4      | 93,7        | 2,3        |            |            |             |            |           |            |
| C1      | 11,0        | 0,5        |            |            |             |            |           |            |
| C2      | 14,0        | 1,5        |            |            |             |            |           |            |
| C3      | 16,4        | 2,2        | 18,2       | 0,5        | 14,5        | 3,0        | 8,0       | 7,5        |
| C4      | 26,8        | 4,5        |            |            |             |            |           |            |
| C5      | 24,4        | 1          |            |            |             |            |           |            |
| D1      | 7           | 2          |            |            |             |            |           |            |
| D2      | 49,7        | 9          | 36,2       | 0,2        | 32,0        | 3,0        | 29,5      | 4,5        |
| D3      | 94,7        | 3          |            |            |             |            |           |            |
| D4      | 71,9        | 6          |            |            |             |            |           |            |
| E1      | 9,2         | 1,5        | 10,0       | 0,0        | 7,8         | 1,5        | 4,0       | 4          |
| E2      | 22,4        | 4          |            |            |             |            |           |            |
| E3      | 10,6        | 1,2        |            |            |             |            |           |            |
| G       | 6,0         | 1,0        | 5,4        | 0,2        | 1,8         | 2,2        | 0,8       | 2,8        |
| H1      | 20,5        | 0,5        |            |            |             |            |           |            |
| H2      | 22,0        | 0,5        | 16,4       | 0,0        | 15,6        | 0,5        | 14,2      | 1,5        |
| H3      | 18,6        | 0,0        |            |            |             |            |           |            |



stopiw, z obszaru odległego od lica około 10 mm, wycięto próbki o powierzchni powyżej  $1 \text{ cm}^2$  i grubości około 1 mm, które następnie ścieniono równomiernie na całej powierzchni mechanicznie i elektrochemicznie do grubości poniżej  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

Pomiary jakościowe i ilościowe fazy sigma i ferrytu delta wykonano w geometrii absorpcyjnej przy pomocy spektrometru Mössbauera ze stałym przyspieszeniem źródła, w Instytucie Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Spektrometr współpracował z wielokanałowym analizatorem amplitudy typu AI-1024, przy wykorzystaniu 256 kanałów. Źródłem Mössbauerowskim był izotop  $\text{Co}^{57}/\text{Pt}$  o szerokości linii  $0,26 \text{ mm/s}$  dla NPS (nitroprusydku sodu).

W celu zmniejszenia wpływu błędu statystycznego na oznaczenie ilościowe fazy sigma i ferrytu delta pomiary prowadzono dostatecznie długo, uzyskując dla wszystkich widm statystykę  $8 \times 10^6$  impulsów na kanał. Uzyskane widmo transmisyjne rozkładano na linie składowe poszczególnych faz metodą najmniejszych kwadratów, przy wykorzystaniu minikomputera Mera 303. Złożone widmo Mössbauera przedstawiono na rys. 36.

Dodatkowo dla kilku wybranych stopiw przeprowadzono pomiary po obróbie cieplnej folii bez fazy sigma pobranej z obszaru warstw licowych w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  w czasie od 30 sekund do 2 godzin. Folie wygrzewano w specjalnym piecu z regulowaną atmosferą, sprzężonym ze spektrometrem Mössbauera. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 9.

Po pomiarze efektu Mössbauera część folii ścieniono i przeprowadzono na nich obserwacje za pomocą mikroskopu elektronowego JEM-6A f-my JEOL. Wydzielenia fazy sigma w ziarnach ferrytu delta wraz z dyfraktogramem elektronowym tej fazy przedstawiono na rys. 37.

#### V.5. Rozmieszczenie pierwiastków stopowych między fazami

Skłonność ferrytu delta w stopiwie austenitycznym do przemiany na fazę sigma zależy głównie od jego składu chemicznego, a w szczególności od zawartości pierwiastków ferrytotwórczych, wpływających na energię swobodną przemiany.

Pomiary rozmieszczenia Cr, Ni i badanych pierwiastków stopowych w ferrycie delta i austenicie oraz w fazie sigma i austenicie poszczególnych stopiw wykonano za pomocą punktowej mikroanalizy rentgenowskiej na mikroanalizatorze JXL 50A f-my JEOL.

Badania przeprowadzono na próbkach stopiwa pobranych z warstw licowych, podobnie jak do badań kinetyki tworzenia się fazy sigma (rys. 26), w stanie surowym po spawaniu i po sigmatyzacji tych próbek w temp.  $750^\circ\text{C}$  aż do zaniku ferrytu delta (rys. 34). Zgłady próbek trawiono delikatnie w odczynniku Vilella jedynie dla ujawnienia granic ziarn. Wyniki pomiarów stanowiące średnie odczytów z 10 punktów zestawiono w tabelicy 10 i 11.

Tablica 10

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej rozmieszczenia pierwiastków stopowych między austenitem i ferrytem delta

| Stopiwo | Austenit |       |                       | Ferryt delta |       |                       |      |
|---------|----------|-------|-----------------------|--------------|-------|-----------------------|------|
|         | Cr       | Ni    | Pierwiastek dodatkowy | Cr           | Ni    | Pierwiastek dodatkowy |      |
| A1      | 18,71    | 9,7   | Mo                    | 2,4          | 20,1  | 7,00                  | 3,67 |
| A2      | 18,53    | 9,6   |                       | 3,52         | 21,7  | 7,52                  | 5,32 |
| A3      | 17,26    | 9,4   |                       | 4,22         | 18,60 | 6,86                  | 6,54 |
| A4      | 18,81    | 10,0  |                       | 4,36         | 20,52 | 6,92                  | 6,96 |
| A5      | 16,12    | 12,0  |                       | 5,22         | 17,82 | 8,72                  | 8,92 |
| B1      | 19,75    | 10,1  | Si                    | 2,57         | 22,76 | 6,81                  | 3,31 |
| B2      | 19,21    | 9,9   |                       | 3,51         | 23,72 | 7,63                  | 4,61 |
| B3      | 19,14    | 10,45 |                       | 3,62         | 21,66 | 8,01                  | 4,98 |
| B4      | 19,23    | 10,22 |                       | 4,22         | 21,71 | 7,72                  | 5,88 |
| C1      | 20,60    | 9,52  | W                     | 0,86         | 24,65 | 6,38                  | 0,93 |
| C2      | 20,42    | 8,81  |                       | 1,93         | 22,89 | 6,42                  | 2,24 |
| C3      | 18,72    | 9,53  |                       | 4,72         | 20,79 | 6,71                  | 5,54 |
| C4      | 18,70    | 9,62  |                       | 5,56         | 21,21 | 6,72                  | 6,72 |
| C5      | 17,02    | 8,84  |                       | 6,40         | 20,10 | 5,96                  | 7,90 |
| D1      | 21,43    | 9,62  | V                     | 1,0          | 25,00 | 6,71                  | 1,18 |
| D2      | 20,75    | 9,80  |                       | 2,8          | 23,52 | 7,42                  | 3,30 |
| D3      | 20,00    | 9,86  |                       | 5,43         | 23,46 | 7,42                  | 6,52 |
| D4      | 19,76    | 9,74  |                       | 5,28         | 22,32 | 7,36                  | 6,24 |
| E1      | 20,87    | 9,14  | Nb                    | 0,32         | 24,52 | 6,61                  | 0,36 |
| E2      | 19,37    | 10,58 |                       | 1,93         | 23,01 | 8,13                  | 2,23 |
| E3      | 19,26    | 10,66 |                       | 0,22         | 23,20 | 8,22                  | 0,25 |
| G       | 19,12    | 8,92  | -                     | -            | 22,56 | 6,51                  | -    |
| H1      | 19,02    | 10,22 | Cu                    | 1,26         | 22,76 | 7,66                  | 1,24 |
| H2      | 18,76    | 9,22  |                       | 2,27         | 22,54 | 7,23                  | 2,12 |
| H3      | 18,64    | 10,08 |                       | 3,08         | 22,14 | 7,56                  | 2,46 |

Tablica 11

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej rozmieszczenia pierwiastków stopowych między austenitem i fazą sigma

| Stopiwo | Austenit |       |                       | Faza sigma |       |                       |    |       |
|---------|----------|-------|-----------------------|------------|-------|-----------------------|----|-------|
|         | Cr       | Ni    | Pierwiastek dodatkowy | Cr         | Ni    | Pierwiastek dodatkowy |    |       |
| A1      | 16,52    | 10,0  | Mo                    | 2,26       | 22,28 | 6,83                  | Mo | 5,88  |
| A2      | 16,40    | 10,40 |                       | 2,91       | 24,16 | 6,51                  |    | 7,5   |
| A3      | 15,12    | 9,46  |                       | 3,32       | 22,24 | 5,92                  |    | 9,55  |
| A4      | 16,58    | 10,39 |                       | 3,82       | 23,07 | 6,86                  |    | 10,83 |
| A5      | 14,76    | 13,54 |                       | 4,22       | 22,84 | 8,66                  |    | 12,36 |
| B1      | 18,57    | 10,23 | Si                    | 2,73       | 26,01 | 5,99                  | Si | 4,14  |
| B2      | 15,00    | 10,11 |                       | 3,87       | 25,91 | 6,73                  |    | 6,37  |
| B3      | 15,91    | 10,92 |                       | 4,31       | 26,61 | 6,92                  |    | 7,82  |
| B4      | 16,11    | 10,46 |                       | 4,62       | 27,31 | 6,78                  |    | 8,22  |
| C1      | 19,88    | 9,61  | W                     | 0,85       | 30,36 | 6,40                  | W  | 1,26  |
| C2      | 20,01    | 9,73  |                       | 2,16       | 29,17 | 6,01                  |    | 3,83  |
| C3      | 17,19    | 9,96  |                       | 4,21       | 29,12 | 6,22                  |    | 7,22  |
| C4      | 17,02    | 10,21 |                       | 4,61       | 24,62 | 6,61                  |    | 7,62  |
| C5      | 16,06    | 9,64  |                       | 5,32       | 23,42 | 5,92                  |    | 10,12 |
| D1      | 16,58    | 10,32 | V                     | 0,81       | 25,63 | 6,00                  | V  | 1,70  |
| D2      | 16,38    | 10,74 |                       | 3,11       | 26,81 | 6,41                  |    | 4,62  |
| D3      | 16,12    | 10,48 |                       | 5,22       | 26,62 | 6,11                  |    | 8,12  |
| D4      | 15,82    | 10,54 |                       | 4,96       | 25,42 | 5,92                  |    | 7,66  |
| E1      | 16,68    | 9,66  | Nb                    | 0,33       | 27,36 | 5,96                  | Nb | 0,43  |
| E2      | 15,32    | 11,12 |                       | 1,84       | 26,21 | 6,74                  |    | 2,31  |
| E3      | 15,21    | 11,43 |                       | 0,35       | 25,31 | 7,47                  |    | 0,43  |
| G       | 15,80    | 9,73  | -                     | -          | 26,67 | 6,06                  | -  | -     |
| H1      | 16,73    | 10,43 | Cu                    | 2,42       | 26,12 | 6,51                  | Cu | 0,83  |
| H2      | 16,41    | 10,13 |                       | 3,12       | 25,43 | 6,13                  |    | 1,26  |
| H3      | 16,58    | 10,34 |                       | 4,41       | 25,12 | 6,46                  |    | 1,63  |

Współczynnik rozmieszczenia Cr, Ni i pierwiastków dodatkowych między ferrytem delta i austenitem  $K_{\delta}/K_{\gamma}$  i między fazą sigma i austenitem  $K_{\sigma}/K_{\gamma}$

| Stopiwo | $K_{\delta}/K_{\gamma}$ |       |                       | $K_{\sigma}/K_{\gamma}$ |       |                       |    |       |
|---------|-------------------------|-------|-----------------------|-------------------------|-------|-----------------------|----|-------|
|         | Cr                      | Ni    | Pierwiastek dodatkowy | Cr                      | Ni    | Pierwiastek dodatkowy |    |       |
| A1      | 1,074                   | 0,72  | Mo                    | 1,53                    | 1,35  | 0,683                 | Mo | 2,60  |
| A2      | 1,143                   | 0,78  |                       | 1,51                    | 1,475 | 0,625                 |    | 2,577 |
| A3      | 1,078                   | 0,73  |                       | 1,55                    | 1,47  | 0,625                 |    | 2,876 |
| A4      | 1,091                   | 0,69  |                       | 1,596                   | 1,39  | 0,66                  |    | 2,835 |
| A5      | 1,10                    | 0,726 |                       | 1,708                   | 1,547 | 0,639                 |    | 2,93  |
| B1      | 1,15                    | 0,674 | Si                    | 1,288                   | 1,40  | 0,585                 | Si | 1,51  |
| B2      | 1,23                    | 0,77  |                       | 1,31                    | 1,727 | 0,665                 |    | 1,646 |
| B3      | 1,13                    | 0,76  |                       | 1,375                   | 1,672 | 0,63                  |    | 1,814 |
| B4      | 1,12                    | 0,755 |                       | 1,393                   | 1,695 | 0,648                 |    | 1,78  |
| C1      | 1,19                    | 0,67  | W                     | 1,08                    | 1,527 | 0,666                 | W  | 1,42  |
| C2      | 1,12                    | 0,73  |                       | 1,16                    | 1,458 | 0,617                 |    | 1,77  |
| C3      | 1,11                    | 0,70  |                       | 1,173                   | 1,403 | 0,624                 |    | 1,71  |
| C4      | 1,13                    | 0,698 |                       | 1,20                    | 1,446 | 0,647                 |    | 1,65  |
| C5      | 1,18                    | 0,674 |                       | 1,23                    | 1,458 | 0,614                 |    | 1,90  |
| D1      | 1,16                    | 0,697 | V                     | 1,18                    | 1,546 | 0,58                  | V  | 1,358 |
| D2      | 1,13                    | 0,757 |                       | 1,18                    | 1,636 | 0,596                 |    | 1,485 |
| D3      | 1,17                    | 0,75  |                       | 1,20                    | 1,65  | 0,583                 |    | 1,555 |
| D4      | 1,13                    | 0,75  |                       | 1,18                    | 1,60  | 0,561                 |    | 1,54  |
| E1      | 1,175                   | 0,72  | Nb                    | 1,12                    | 1,64  | 0,617                 | Nb | 1,36  |
| E2      | 1,18                    | 0,768 |                       | 1,15                    | 1,71  | 0,60                  |    | 1,25  |
| E3      | 1,20                    | 0,771 |                       | 1,13                    | 1,664 | 0,653                 |    | 1,22  |
| G       | 1,18                    | 0,73  | -                     | -                       | 1,682 | 0,623                 | -  | -     |
| H1      | 1,19                    | 0,75  | Cu                    | 0,98                    | 1,56  | 0,624                 | Cu | 0,34  |
| H2      | 1,20                    | 0,73  |                       | 0,934                   | 1,55  | 0,60                  |    | 0,40  |
| H3      | 1,18                    | 0,75  |                       | 0,798                   | 1,515 | 0,62                  |    | 0,37  |

Korekcyjne zmierzonych wielkości obliczono w uproszczony sposób według Bojarskiego [90]. Współczynniki rozmieszczenia zawartości Cr, Ni i pierwiastków dodatkowych w ferrycie delta -  $K_{\delta}$  i austenicie -  $K_{\gamma}$  oraz fazie sigma -  $K_{\zeta}$  i austenicie -  $K_{\chi}$  podano w tablicy 12.

#### V.6. Badania własności mechanicznych stopiw

Stopiwa o różnej zawartości każdego z badanych pierwiastków stopowych poddano badaniom mechanicznym obejmującym statyczną próbę rozciągania, próbę udarowości Charpy V oraz pomiary twardości HV/30. Próbkki do badań wykonano zgodnie z wymogami PN.

Badania wykonano dla stopiw:

- I - w stanie surowym po spawaniu,
- II - po symulowanym cyklu cieplnym spawania wielowarstwowego energią liniową łuku rzędu  $8 \pm 10$  kJ/cm,
- III - poddanych wygrzewaniu w temperaturze  $750^{\circ}\text{C}$  aż do zaniku ferrytu delta.

Nagrzewanie próbek według zarejestrowanego cyklu cieplnego spawania (tablica 7) przeprowadzono w specjalnym symulatorze cykli cieplnych (rys. 38). Wyniki badań mechanicznych zestawiono na rys. 39:44.

## VI. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Dla otrzymania stopiw austenityczno-ferrytycznych typu 18-8 o różnej zawartości każdego z badanych pierwiastków - molibdenu, krzemu, wolframu, wanadu, niobu i miedzi - zastosowano spawanie łukowe ręczne elektrodami otulonymi o odpowiedniej recepturze otuliny.

Stopiwa otrzymane przez stapianie drutów pełnych o wymaganym składzie chemicznym metodą TIG lub MIG z pewnością cechują się wyższą jakością i jednorodnością składu chemicznego od stopiw wykonanych elektrodami otulonymi. Jednakże z uwagi na kosztowną produkcję, a przy pewnych proporcjach składników stopowych wręcz niemożliwą przeróbkę plastyczną drutów zrezygnowano z tych metod spawania.

Pomiary cykli cieplnych, prowadzone w rzeczywistych warunkach spawania konstrukcji, wykazały, że przy energii liniowej łuku  $8\pm 10$  kJ/cm najdłuższy czas przebywania warstw stopiwa w zakresie temperatur  $500\pm 900^{\circ}\text{C}$  wynosi około 60 sekund, a obszar ten oddalony jest od lica spoiny od 7,5 do 10 mm i sięga aż do warstwy graniowej, tablica 7. Wyraźne wahania natężenia prądu i napięcia łuku przy układaniu poszczególnych warstw, charakterystyczne dla spawania ręcznego, jak i nierówne prowadzenie elektrody były powodem stosunkowo dużych różnic pomiędzy zarejestrowanymi w różnych punktach pomiarowych cyklami cieplnymi.

Nierównomierne ilości ciepła wprowadzanego do złącza przy układaniu kolejnych warstw stopiwa oraz jego oddziaływanie na zmiany strukturalne w już ułożonych warstwach ujawniło się wyraźnie podczas pomiarów zawartości ferrytu delta na długości i w różnych obszarach przekroju poprzecznego poszczególnych stopiw (tablica 8). Dla przykładu w stopiwie A2 wyniki pomiarów magnetycznych wzdłuż próbki stopiwa na powierzchni lica mieściły się w granicach od 16,2 do 21,0% ferrytu a w różnych punktach przekroju poprzecznego od 11 do około 20% ferrytu.

Zawartości ferrytu zmierzone metodą magnetyczną i metalograficzną pokrywają się dla stopiwa elektrod ES 18-8 B i z dużym przybliżeniem dla stopiw zawierających wolfram i miedź oraz wyłącznie przy mniejszych zawartościach pierwiastków w pozostałych stopiwach. Bardzo duże różnice wyników pomiarów zawartości ferrytu w stopiwach o większej koncentracji krzemu, molibdenu, wanadu i niobu wynikają z jednej strony z "niedoskonałości" ilościowego mikroskopu telewizyjnego (QTM) zliczającego-pomimo starannie dobieranej czułości progowej - ferryt delta i liczne w tych stopiwach związki niemetaliczne, a z drugiej strony z powiększającego się błędu pomiaru wagi magnetycznej przy większych zawartościach ferrytu. We

wszystkich stopiwach (poza stopiami z miedzią) ze wzrostem zawartości pierwiastków stopowych następuje znaczny wzrost zawartości ferrytu delta (rys. 45).

Uwzględniając poprawkę na różną zawartość Cr, Ni i C w każdym ze stopiów najsilniejszym pierwiastkiem ferrytotwórczym wydaje się być niob, wanad, a następnie krzem, molibden i wolfram.

Wyraźne różnice zawartości ferrytu w obszarach pomiarowych stopiwa potwierdziły istnienie różnic w rozkładzie i ilości fazy ferrytycznej, wywołanych niejednorodnością krzepnięcia jak i oddziaływaniem ciepła spawania warstw następujących na uprzednio ułożone warstwy. W obszarze grani dla wszystkich stopiów pomiary magnetyczne wykazały najniższe zawartości ferrytu delta, czego nie stwierdzono pomiarami metalograficznymi. Wskazywałoby to, że w warstwach graniowych nastąpiła już częściowa przemiana ferrytu delta na fazę sigma i austenit wtórny, jak i pojawiły się wydzielenia węglkowe. Obliczenia zawartości ferrytu za pomocą wykresów Schaefflera i De Longa wydają się być przydatne jedynie dla bardzo zgrubnego określenia spodziewanej w stopiwach zawartości ferrytu delta i to wyłącznie dla tych stopiów, które oprócz chromu i niklu zawierają molibden, krzem i niob, gdyż dla pozostałych pierwiastków brak współczynników oznaczających ich wpływ na strukturę przy określeniu równoważnika chromu czy niklu.

Z uproszczonego wzoru wyprowadzonego z wykresu De Longa na zawartość chromu wymaganą dla otrzymania określonej ilości ferrytu delta:

$$Cr_{obl.} = \frac{2,8(Ni) + \% F + 25}{5} \%$$

obliczono współczynnik K równoważnika chromu dla każdego z badanych pierwiastków:

$$K = \frac{\% Cr_{obl.} - \% Cr - 1,5 \times \% Si^x}{\% PW},$$

gdzie:

(Ni) = 30x% C + % Ni + 0,5x% Mn według analizy chemicznej (tablica 6)

% F - ilość ferrytu delta ustalona pomiarami magnetycznymi (tablica 8),

% PW - zawartość pierwiastka w stopiwie według analizy chemicznej,

x) Si = 0 przy wyznaczeniu współczynników dla stopiów z krzemem.

Wyniki obliczeń zestawiono w tablicy 13.

Tablica 13

Współczynniki równoważnika chromu dla badanych pierwiastków

| Pierwiastek    | Mo       | Si        | W         | V         | Nb        |
|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Współczynnik K | 1,0±2,42 | 1,27±2,46 | 0,62±1,13 | 1,67±3,31 | 1,82±3,66 |

Obliczony w podobny sposób dla miedzi współczynnik równoważnika niklu mieścił się w granicach od 0,1 do 0,25.

Mimo znacznego uproszczenia obliczeń oraz nakładających się błędów analizy chemicznej i pomiarów magnetycznych widoczne są wyraźnie różnice w skłonności do tworzenia ferrytu każdego z pierwiastków zgodnie z wynikami pomiarów magnetycznych (rys. 45) i współczynnikami podawanymi przez innych badaczy (tablica 3).

Do badań kinetyki tworzenia się fazy sigma wytypowano pomiary magnetyczne, badania za pomocą zjawiska Mössbauera i badania cienkich folii na mikroskopie elektronowym. Z badań izolatów zrezygnowano z uwagi na ich małą dokładność w pierwszym etapie tworzenia się fazy sigma.

Pomiary magnetyczne i zjawisko Mössbauera pozwalają na ocenę ilościową przemiany ferrytu delta na fazę sigma, z tym, że badania magnetyczne w bardzo łatwy i prosty sposób ujawniają ilość ferrytu, który uległ rozpadowi, lecz nie podają bezpośrednio ilości utworzonej fazy sigma. Zjawisko Mössbauera jest obecnie jedyną metodą umożliwiającą określenie z dużą dokładnością ilości utworzonej fazy sigma i austenitu wtórnego, jednakże bardzo złożona i zmutna preparatyka, długotrwała ekspozycja i skomplikowane obliczenia przy rozkładzie złożonego widma mössbauerowskiego (rys. 36), wymagające użycia maszyny matematycznej, ograniczają zastosowanie tej metody. Równocześnie badana próbka ma grubość nie przekraczającą 30  $\mu\text{m}$  i powierzchnię do kilku  $\text{cm}^2$ , przez co pomiary ilościowe miarodajne są jedynie dla poszczególnych wytypowanych obszarów stopiów lub gdy badane są stopiwa o dużej jednorodności faz.

Zastosowanie metody rozproszenia w pomiarach zjawiska Mössbauera, pozwalającej na badanie próbek o dużej objętości, np. takich jak przy pomiarach magnetycznych, znacznie upraszcza preparatykę i zwiększa dokładność pomiarów w odniesieniu do całego stopiwa. W metodzie tej konieczne jest jednak zastosowanie spektrometrów z preparatami promieniotwórczymi o znacznie większej aktywności i czystości, niedostępnymi obecnie w kraju.

Obserwacja cienkich folii w strumieniu przyspieszonych elektronów daje możliwość dokładnego badania pierwszych stadiów wydzielenia fazy sigma i jej dalszego rozrostu w ziarnach ferrytu pod wpływem wygrzewania w temperaturach uosulających. Duża przypadkowość wyboru obserwowanego obszaru nie może jednak stanowić ilościowego miernika przemiany, szczególnie w badaniach stopiów charakteryzujących się znaczną niejednorodnością struktury.

Pomiary kinetyki tworzenia się fazy sigma przeprowadzone w temperaturze 500, 650, 750 i 850°C wykazały, że największa szybkość przemiany ma miejsce, dla wszystkich rodzajów badanych stopiów, w temperaturze około 750°C, rys. 28-34. Zakres temperatur, w których następuje rozpad ferrytu delta na fazę sigma i austenit wtórny w stopiwie elektrod ES 18-8 B oraz stopiwach z miedzią i wanadem mieści się w granicach od około 500°C do około 850°C.



Niob, krzem, molibden i wolfram, dodane do stopiwa austenitowego typu 18-8, powodują, że faza sigma pojawia się również poniżej temperatury 500°C. Równocześnie pierwiastki te, poza krzemem, podnoszą górną, graniczną temperaturę występowania fazy sigma powyżej 850°C. Oddziaływanie to objawia się tym intensywniej, im większa jest w stopiwie koncentracja danego pierwiastka (rys. 34). Z kolei badania za pomocą zjawiska Mössbauera folii stopiwa A4 (7,98% Mo), zawierających w stanie surowym około 30% ferrytu delta, pozwoliły ustalić, że nawet po 50 godz. wygrzewania w temperaturze 400°C i 950°C nie pojawiły się wydzielenia fazy sigma. Ponieważ molibden najintensywniej rozszerza zakres temperatur występowania fazy sigma, temperatury te można również uznać za graniczne dla stopiw z niobem, krzemem i wolframem.

Największą skłonność do tworzenia fazy sigma wykazały stopiwa z molibdenem, w których po wygrzewaniu w temp. 750°C już w czasie od 15 minut do 8 godzin, w zależności od zawartości molibdenu w stopiwie, ferryt delta całkowicie przemienił się w fazę sigma i austenit wtórny (rys. 28).

Wprowadzenie krzemu do stopiwa przyspiesza również przemianę ferrytu delta na fazę sigma tym intensywniej, im większa jest jego koncentracja w stopiwie, jednakże w mniejszym stopniu niż w przypadku molibdenu (rys. 29).

Wolfram i wanad również zwiększają szybkość tworzenia się fazy sigma, ale z kolei znacznie mniej intensywnie niż krzem (rys. 30, 31). Niob nieznacznie wspomaga przemianę ferrytu, tym niemniej przebiega ona szybciej niż w stopiwie elektrod ES 18-8 B i stopiwoch z miedzią (rys. 32, 33). Ze wzrostem zawartości miedzi w stopiwie szybkość tworzenia się fazy sigma maleje, przy czym po wygrzewaniu tych stopiw w temp. 750°C w czasie od 5 do 300 godzin zawartość ferrytu utrzymuje się prawie na stałym poziomie (rys. 33).

Wyrażnie różny potencjał sigmatwórczy poszczególnych pierwiastków potwierdziły wyniki mikroanalizy rentgenowskiej rozmieszczenia tych pierwiastków w ziarnach ferrytu i austenitu oraz fazy sigma i austenitu (tablica 10, 11, 12).

Największe współczynniki rozmieszczenia tak w ferrycie jak i fazie sigma stwierdzono w przypadku molibdenu a następnie krzemu, wolframu, wanadu i niobu, a więc w kolejności zgodnej z wynikami pomiarów kinetyki tworzenia się fazy sigma. Wolfram, wanad a szczególnie niob mają niższe od chromu współczynniki rozmieszczenia  $K_D/K_\delta$  i  $K_G/K_\delta$ , co wskazywałoby na mniejszą ich skłonność do tworzenia fazy sigma. W przypadku miedzi, zgodnie z jej słabo austenitotwórczym oddziaływaniem na strukturę stopiwa (rys. 45), współczynniki rozmieszczenia są mniejsze od jedności.

Ze wzrostem zawartości pierwiastków w stopiwie następował odpowiedni wzrost współczynników rozmieszczenia, przy czym koncentracja każdego z pierwiastków sigmatwórczych była wyższa w fazie sigma niż w ferrycie delta.

Porównanie współczynników rozmieszczenia ze współczynnikami równoważnika chromu ustalonymi pomiarami magnetycznymi (tablica 12 i 13) wskazuje,

że skłonność danego pierwiastka do tworzenia ferrytu delta nie jest równoznaczna z tendencją do tworzenia fazy sigma. Dla przykładu molibden w porównaniu do niobu znacznie intensywniej przyspiesza tworzenie się fazy sigma, a równocześnie wykazuje wyraźnie niższy współczynnik równoważnika chromu.

Dla wszystkich stopiw, bez względu na koncentrację pierwiastka dodatkowego, w pierwszym etapie wygrzewania w temp. 750°C następował bardzo szybki rozpad ferrytu delta (rys. 28+34). Zjawisko to można wyjaśnić znaczną segregacją rozmieszczenia pierwiastków stopowych między poszczególnymi ziarnami ferrytu. Przy użyciu punktowej mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono, że w każdym stopiwie istnieją ziarna ferrytu o bardzo różnej zawartości pierwiastków sigmatwórczych i austenitotwórczych, a więc o różnej skłonności do przemiany na fazę sigma (tablica 14).

Tablica 14

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej stopiwa A2 w ziarnach ferrytu delta o skrajnej zawartości pierwiastków stopowych

| Pierwiastek  | % Cr  |       | % Ni |      | % Mo |      |
|--------------|-------|-------|------|------|------|------|
|              | min   | max   | min  | max  | min  | max  |
| Ferryt delta | 19,03 | 22,63 | 6,45 | 7,66 | 3,07 | 6,24 |

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej pozwalają sądzić, że prawdopodobnie w pierwszej kolejności następuje szybki rozpad ziarn ferrytu o największej koncentracji pierwiastków sigmatwórczych i małej zawartości niklu i równolegle przemiana w austenit wtórny ziarn ferrytu o małej zawartości pierwiastków sigmatwórczych i zwiększonej zawartości niklu. Tezę, że w bardzo krótkim czasie wygrzewania może pojawić się w stopiwie austenitowo-ferrytycznym typu 18-8 faza sigma, wysuwaną przez szereg autorów [17-22], potwierdzają wyniki badań mössbauerowskich folii pobranych ze stopiw w stanie surowym po spawaniu z obszaru przebywającego najdłużej w zakresie temperatur sigmatyzacji (tabl. 9). Dzięki możliwości badania dużego obszaru stopiwa ( $> 1 \text{ cm}^2$ ) jak i zastosowaniu do rozkładu złożonego widma mössbauerowskiego (rys. 36) widm wzorcowych każdej z faz sigma, wyizolowanych z poszczególnych stopiw (rys. 35), udało się wykryć nawet bardzo nieznaczne ilości fazy sigma rzędu 0,2% (tablica 9).

W stopiwach z molibdenem stwierdzono obecność od 6 do 19,1% fazy sigma, co w pełni pokrywa się z wynikami badań magnetycznych kinetyki rozpadu ferrytu delta. W pozostałych stopiwach zawierających pierwiastki sigmatwórcze wykryto fazę sigma w ilości zależnej od rodzaju pierwiastka i jego koncentracji. Trudno jest natomiast ustalić jakąkolwiek zależność między zmianą zawartości węgla w stopiwie a ilością powstałej fazy sigma (prawdopodobnie w wyniku zbyt małych różnic w zawartości węgla między poszczególnymi stopiwami).

Brak zgodności między wzrostem zawartości krzemu i wanadu a ilością wydzielonej fazy sigma wynika z powiększającego się błędu pomiaru ilości fazy ferrytycznej przy zawartościach powyżej 30%, spowodowanego dużymi trudnościami w dokładnym rozłożeniu widma mössbauerowskiego, co z kolei wpływa również na dokładność pomiaru ilości fazy sigma.

Wyniki pomiaru dla stopiwa elektrod ES 18-8 B wskazują wyraźnie, że nawet przy braku w stopiwie austenityczno-ferrytycznym typu 18-8 dodatkowych pierwiastków sigmatwórczych i ograniczeniu energii liniowej łuku do 10 kJ/cm, w efekcie oddziaływania ciepła spawania wielowarstwowego i silnego usztywnienia grubych blach złącza, w warstwach graniowych pojawia się faza sigma w ilości około 1%. Badania mössbauerowskie stopiw z miedzią potwierdzają jej hamujący wpływ na tworzenie się fazy sigma; w stopiwie H1 (1,28% Cu) i H2 (2,21% Cu) wykryto bardzo małe ilości fazy sigma ( $\approx 0,5\%$ ), a już w stopiwie H3 (2,64% Cu) ferryt delta w ogóle nie uległ rozpadowi na fazę sigma, jedynie przemienił się w pewnej części na austenit wtórny.

Tak więc w pewnych warunkach korozyjnych, dopuszczających obecność miedzi, celowym jest stosowanie stopiw austenitycznych 18-8 + 3% Cu, które dzięki słabo austenitotwórczemu działaniu miedzi będą zawierały wystarczającą ilość ferrytu delta dla zabezpieczenia się przed pęknięciami gorącymi.

Uzupełniające badania stopiw 18-8 zawierających 2,5 i 4,6% kobaltu, wprowadzanego ostatnio przez niektóre firmy dla podwyższenia własności mechanicznych a w szczególności żarowytrzymałości stopiw, ujawniły strukturę czysto austenityczną bez najmniejszych nawet wydzieleni ferrytu delta i fazy sigma. Jest to zgodne z silnie austenitotwórczym działaniem kobaltu na strukturę stopiw.

Badania mössbauerowskie kinetyki tworzenia się fazy sigma, wykonane w specjalnym piecu z regulowaną atmosferą sprzężonym ze spektrometrem, w temperaturze 750°C, na foliach pobranych z warstw lícowych stopiw o średniej zawartości każdego z badanych pierwiastków, potwierdziły wyniki pomiarów magnetycznych kinetyki tworzenia się fazy sigma jak i badań mössbauerowskich folii wyciętych z warstw graniowych (tablica 9, rys. 34).

Okazuje się, że już po 30 sekundach wygrzewania we wszystkich stopiwach, poza stopiwem z miedzią, pojawia się faza sigma, której ilość wzrasta przy dalszym wygrzewaniu z intensywnością zależną od rodzaju pierwiastka sigmatwórczego.

Z kolei w stopiwie z miedzią dopiero po dwóch godzinach wygrzewania pojawiło się 1,5% fazy sigma, podczas gdy w stopiwie elektrod ES 18-8 B prawie dwukrotnie więcej, bo 2,8%, co w pełni potwierdza hamujące działanie miedzi na przemianę ferrytu delta w fazę sigma. W widmie mössbauerowskim otrzymanym z folii stopiwa 18-8 + 2,5% Co wygrzewanego przez 500 godzin w temp. 750°C nie stwierdzono nawet śladów fazy sigma. Wskazuje to na celowość stosowania kobaltu jako dodatku stopowego, gdy zagadnienie pęknięć gorących jest mniej istotne w stosunku do obecności ferrytu delta i fazy sigma.

Na znaczny udział naprężeń spawalniczych w tworzeniu się fazy sigma wskazują różnice wyników pomiarów wykonanych dla folii, pobranych z metalu stopiwa podlegającego równocześnie działaniu ciepła spawania i naprężeń spawalniczych i folii bez fazy sigma, wygrzewanych w piecu w temperaturze 750°C bez udziału naprężeń (tablica 9).

I tak w stopiwie A2 w stanie surowym po spawaniu w obszarze warstw granicznych wydzieliło się około 8% fazy sigma i ta sama ilość fazy sigma pojawiła się w stopiwie warstw liocowych dopiero po 5 minutach wygrzewania w temperaturze 750°C. Różnica ta staje się szczególnie wyraźna, jeśli uwzględnimy fakt, że metal stopiwa warstw granicznych przebywa w osacie spawania tylko przez około 60 sekund w zakresie temperatur 500÷900°C, a więc nie dłużej niż kilkanaście sekund w zakresie temperatur największej szybkości wydzielenia się fazy sigma, rzędu 700÷800°C (tablica 7, rys.23).

Z przeprowadzonych pomiarów kinetyki tworzenia się fazy sigma, dzięki możliwości rozkładu widma Mössbaurowskiego, a przez to dokładnego określenia, zwłaszcza przy zawartościach fazy ferrytycznej do około 30%, ilości fazy sigma, austenitu i ferrytu delta wynika, że w efekcie rozpadu ferrytu powstaje z niego około 60÷70% fazy sigma i 30÷40% austenitu wtórnego.

Podobne ilości faz utworzonych w wyniku rozpadu ferrytu delta zmierzono również za pomocą badań metalograficznych przy użyciu ilościowego mikroskopu telewizyjnego. W ściśle oznaczonym obszarze próbek stopiwa, jak do badań kinetyki tworzenia się fazy sigma (rys. 26), wykonano najpierw pomiary zawartości ferrytu delta w stanie surowym po spawaniu, a następnie zawartości fazy sigma po wygrzewaniu w temperaturze 750°C aż do ostatecznego zaniku ferrytu delta (tabl. 15).

Tablica 15

Wyniki badań metalograficznych stopiw w stanie surowym po spawaniu i po wygrzewaniu w temperaturze 750°C aż do zaniku ferrytu delta

| Stopiwo                      | A2   | B1   | C1   | D2   | E1   | G   | H2  |
|------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Stan surowy % ferrytu delta  | 19,5 | 16,1 | 17,5 | 35,9 | 13,2 | 5,4 | 8,6 |
| Po sigmatyzacji % fazy sigma | 15,4 | 12,7 | 14,1 | 28,6 | 11,2 | 4,3 | 6,5 |

Zgłady próbek trawiono w identycznych warunkach odczynnikiem Murakami, a w osacie pomiarów utrzymywano stałą oszłość progową mikroskopu.

Większe ilości fazy sigma, utworzone z ferrytem delta w stosunku do ilości zmierzonych za pomocą zjawiska Mössbauera (tablica 9), wynikają ze zliczenia przez przyrząd również i węglików wydzielających się równolegle z fazą sigma.

Równocześnie ujawniono w poszczególnych stopiwach aglomerację wydzieleni fazy sigma i rozerwanie łańcuchów ferrytu delta po granicach ziarn austenitu (rys. 46, 47).

Szczególnie wyraźnie jest to widoczne podczas obserwacji techniką SEM (w elektronach wtórnych) w mikroanalizatorze rentgenowskim zglądów stopiw po sigmatyzacji i wytrawieniu elektrolitycznym fazy sigma (rys. 48).

Dla pełnego potwierdzenia wyników badań wykonanych za pomocą zjawiska Mössbauera, przeprowadzono obserwacje na mikroskopie elektronowym odpowiednio ścienionych folii po pomiarach mössbauerowskich. W każdym ze stopiw, w których widmo mössbauerowskie wskazywało obecność fazy sigma stwierdzono istnienie wydzieleni tej fazy o ilości i wielkości zależnej od składu chemicznego stopiwa (rys. 37). Równolegle z fazą sigma ujawniono wydzielenia węglików, szczególnie liczne w stopiwach z niobem i wanadem.

Uproszczoną metodą identyfikacji fazy sigma w stopiwach austenitycznych są badania mechaniczne. Jako jedyne z wszystkich znanych metod badania fazy sigma, umożliwiają one bezpośrednio powiązanie wyników badań stopiw z oceną ich przydatności dla określonych warunków eksploatacyjnych.

Pomiary udarności, twardości i próby rozciągania statycznego wykonano dla stopiw w stanie surowym po spawaniu, po symulowanym cyklu cieplnym spawania wielowarstwowego energią liniową łuku rzędu  $8 \div 10$  kJ/cm oraz po wygrzewaniu stopiw w temperaturze  $750^{\circ}\text{C}$  aż do całkowitej przemiany ferrytu delta na fazę sigma i austenit wtórny (rys. 39-44). Ze wzrostem zawartości w stopiwie w stanie surowym każdego z badanych pierwiastków nastąpił znaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności i twardości a równocześnie spadek udarności, wydłużenia i przewężenia próbek. Zmiany te wynikają głównie ze wzrostu zawartości ferrytu w stopiwach (tablica 8) oraz z umacniającego oddziaływania tych pierwiastków na strukturę austenityczno-ferrytyczną stopiwa.

Szczególnie duży spadek plastyczności pojawił się przy wzroście zawartości molibdenu, krzemu, wanadu i niobu.

Nagrzewanie próbek stopiw, zamocowanych sztywno w szczękach przyrządu, złożonym cyklem cieplnym symulującym oddziaływanie ciepła spawania (rys. 23) wywołało nieznaczny wzrost własności plastycznych statycznych i dynamicznych oraz niewielki spadek twardości. Wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności, poza stopiwaniami z wanadem, pozostała prawie na stałym poziomie z pewną tendencją do wzrostu, zwłaszcza przy większych zawartościach pierwiastków stopowych. Wywołane jest to wyzarczeniem odprężającym w czasie nagrzewania cyklem cieplnym. Równocześnie ilości powstającej fazy sigma są zbyt małe, by mogła ona wywrzeć wpływ na zmianę własności mechanicznych.

W wyniku wygrzewania badanych stopiw w temperaturze  $750^{\circ}\text{C}$ , w zależności od rodzaju i koncentracji pierwiastków stopowych, nastąpiły w nich wyraźne zmiany własności plastycznych i wytrzymałościowych. Znaczny spadek odporności na obciążenia dynamiczne aż do całkowitego skruszenia stwier-

dzono w stopiwach z krzemem, wanadem i niobem oraz w stopiwach zawierających większe ilości molibdenu i wolframu. Równocześnie w stopiwach tych nastąpił wyraźny spadek wydłużenia i przewężenia oraz poza stopiwaniami z wolframem, wzrost wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności.

Duże zmiany własności plastycznych i wytrzymałościowych stopiw typu 18-8 w wyniku sigmatyzacji wywołano są ujemnym wpływem kruchej i twardej fazy sigma, ale również pojawieniem się wydzieleni węglkowych w przypadku stopiw z wanadem i niobem oraz utwarzeniem austenitu głównie w stopiwach z krzemem.

Na decydującą rolę fazy sigma w obniżeniu udarności stopiw wskazują wyniki obserwacji skaningowych przełomów próbek udarnościowych. Dla przykładu stopiwo B1 (2,74% Si) ma w stanie surowym po spawaniu udarność 12,4 daJ/cm<sup>2</sup> i wykazuje przełom transkrystaliczny ciągły (rys. 49), natomiast po sigmatyzacji udarność stopiwa spada do 3,3 daJ/cm<sup>2</sup> a obraz skaningowy próbki ujawnia głównie przełom transkrystaliczny ciągły z gniazdami przełomu łupliwego w obszarach wydzieleni fazy sigma (rys. 50).

Z kolei próbki stopiwa A1 i C1 o zbliżonej lub nawet nieco wyższej zawartości fazy sigma (licząc % fazy sigma = 0,7x% ferrytu delta, tablica 8) niż w próbkach stopiw B1, D1 i E1 mają znacznie wyższą udarność - prawdopodobnie dzięki mniejszej skłonności Mo i W do tworzenia węglków i utwardzenia struktury stopiwa [15]. Podwyższanie wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności przez fazę sigma, zwłaszcza w stopiwach z Si, V, i Nb ma miejsce wyłącznie do jej zawartości w stopiwie około 30%. Próbka D3 (~ 30% fazy sigma), o wytrzymałości w stanie surowym po spawaniu 81,2 daN/mm<sup>2</sup>, po sigmatyzacji w temperaturze 750°C ma Rm=13,8 daN/mm<sup>2</sup> i A5=7=0. Obraz skaningowy przełomu próbki po rozciąganiu wykazał typowy przełom łupliwy transkrystaliczny z bardzo drobnymi odkształceniami (rys. 51).

W stopiwie elektrod ES 18-8 B zawierającym w stanie surowym po spawaniu około 4±6% ferrytu delta po sigmatyzacji nastąpił spadek wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności i twardości, wzrosły natomiast własności plastyczne przy obciążeniach dynamicznych i statycznych (rys. 44b).

Stopiwa z miedzią wykazały podobne zmiany własności mechanicznych. Jedynie udarność spadła do wartości ~ 9 daJ/cm<sup>2</sup>, wystarczającej jednak nawet przy dużych obciążeniach dynamicznych konstrukcji (rys. 44a). Wyniki te wskazują, że wyżarzanie odpuszczające stopiw 18-8 w większym stopniu poprawia własności plastyczne, niż obniża je obecna w małych ilościach faza sigma.

Stopiwa z kobaltem po wygrzewaniu odpuszczającym w temp. 750°C zachowały nadal wysoką udarność rzędu 12÷14 daJ/cm<sup>2</sup>.

## VII. WNIOSKI

Z badań nad określeniem wpływu pierwiastków stopowych na tworzenie się fazy sigma w stopiach austenityczno-ferrytycznych typu 18-8 wynika:

1. Największą skłonność do tworzenia fazy sigma z ferrytu delta mają stopiwa zawierające molibden a następnie krzem, wolfram, wanad i niob w kolejności malejącej intensywności.
2. Metodą Mössbauera ustalono, że w czasie wygrzewania stopiw w temp. około  $750^{\circ}\text{C}$  ferryt delta rozpada się w około 70% na fazę sigma i w około 30% na austenit wtórny. Rozpad ten rozpoczyna się zwykle, poza stopiwanami z miedzią, już po 30 s. Potwierdza to też [17-22] o możliwości pojawienia się fazy sigma w warstwach granicznych stopiw austenityczno-ferrytycznych typu 18-8 w stanie surowym po spawaniu.
3. Porównanie współczynników rozmieszczenia badanych pierwiastków  $K_{\delta}/K_{\gamma}$  i  $K_{\sigma}/K_{\gamma}$  sugeruje, że molibden i krzem mają większą a wolfram, wanad i niob mniejszą skłonność do tworzenia fazy sigma od chromu.
4. Największa szybkość tworzenia się fazy sigma w badanych stopiwach ma miejsce w temperaturze około  $750^{\circ}\text{C}$ , a przemiana ta przebiega tym intensywniej, im większa jest zawartość każdego z pierwiastków sigmatwórczych.
5. Celowym jest wprowadzenie do stopiw austenityczno-ferrytycznych typu 18-8 około 3% miedzi, która działa hamująco na tworzenie się fazy sigma, a równocześnie dzięki słabo austenitotwórczemu działaniu na strukturę nie wpływa w istotny sposób na zanik ferrytu delta.
6. Rozpad ferrytu delta na fazę sigma i austenit wtórny w stopiwie elektrod ES 18-8 B oraz w stopiwach z miedzią i wanadem zachodzi w zakresie temperatur od około  $500\pm 85^{\circ}\text{C}$ . Natomiast niob, krzem, molibden i wolfram, dodane do stopiwa rozszerzają ten zakres temperatur do około  $400\pm 95^{\circ}\text{C}$ , przy czym krzem tylko obniża dolną temperaturę graniczną.
7. Skłonność badanych pierwiastków do tworzenia ferrytu delta nie jest równoznaczna ze skłonnością do tworzenia fazy sigma, zwłaszcza molibden mając znacznie niższy współczynnik równoważnika chromu od wanadu i niobu wykazuje wyższą od nich skłonność do tworzenia fazy sigma.
8. W stopiwach typu 18-8, zawierających dodatkowo 2,5 i 4,66% kobaltu nawet po 500 godzinach wygrzewania w temp.  $750^{\circ}\text{C}$  nie pojawiła się faza sigma.

9. Pojawienie się małych ilości fazy sigma w warstwach graniowych nie obniża istotnie własności wytrzymałościowych i plastycznych złączy spawanych typu 18-8 w stanie surowym po spawaniu.
10. Faza sigma w stopiach typu 18-8, zawierających dodatkowo molibden, krzem, wolfram, wanad i niob powoduje spadek własności plastycznych statycznych i dynamicznych w stopniu zależnym od rodzaju i ilości tych pierwiastków sigmatwórczych.
11. Stopiwo elektrod ES 18-8 B jak i stopiwo 18-8 z miedzią o zawartości do około 5% ferrytu delta nie wykazują po sigmatyzacji wywołanej ciepłą obróbką odprężającą wyraźnego spadku własności plastycznych.



## VIII. LITERATURA

- [1] Rosendahl C.H. - Welding of austenitic stainless steels. Svetsaren, 1969, t. 5, nr 1-2, s. 2-15.
- [2] Thielsch H. - Physical metallurgy of austenitic stainless steels. Weld. Journal, 1950, t. 29, nr 4, s. 577-621.
- [3] Mrowec S., Werber T. - Nowoczesne tworzywa żaroodporne, WNT, Warszawa, 1968, s. 328-335.
- [4] Butnioki S. - Spawalność i kruchość stali, WNT, Warszawa, 1975.
- [5] Colombier L., Hochmann J. - Stale odporne na korozję i stale żaroodporne, Śląsk, Katowice, 1964.
- [6] Kachowski N.I. - Swarka wysokolegiowanych stali, Technika, Kijów, 1975.
- [7] Stress-corrosion cracking of austenitic chromium-nickel stainless steel. ASTM Special Technical Publication, Philadelphia 1960, nr 264.
- [8] Mechanical and physical properties of the austenitic chromium-nickel stainless steels at elevated temperatures, International Nickel 1966.
- [9] Mechanical and physical properties of the austenitic chromium-nickel stainless steels at subzero temperatures, International Nickel 1966.
- [10] Nakagawa R., Ootoguro Y., Trans. of NRIM. 1960, t. 2 nr 2, s. 63 - 68; 1961, t. 3, nr 2 s. 99-104; 1961, t. 3, nr 1, s. 9-15; 1962, t. 4, nr 1, s. 16-21; 1962, t. 4, nr 2, s. 64-69; 1962, t. 4, nr 3, s. 122-128; 1963, t. 5, nr 4, s. 129-134; 1963, t. 5, nr 5, s. 194-200.
- [11] Nakagawa R., Ootoguro Y., Kawabe Y., Trans. of NRIM. 1964, t. 6, nr 1, s. 7-12; 1964, t. 6, nr 2, s. 54-63; 1964, t. 6, nr 3, s. 126-132; 1966, t. 8, nr 2, s. 37-44; 1966, t. 8, nr 4, s. 121-127.
- [12] Morimoto I., Suzuki T., Hijikata M. - The effect of molybdenum, tungsten and vanadium on the anneal-hardening of cold worked 18 Cr-12 Ni stainless steel. Trans. of NRIM, 1966, t. 8, nr 6, s. 235-240.
- [13] Ito G., Ishihara T., Shimizu Y., Yanagawa Y. - Effects of additional elements on the susceptibility of austenitic stainless steels to stress corrosion cracking in high temperature water containing chloride. Trans. of NRIM, 1969, t. 11, nr 3, s. 176-182.
- [14] Matsushima S., Ishihara T. - Effects of alloying elements on stress corrosion cracking of 19 Cr - 9 Ni stainless steels in Mg Cl<sub>2</sub> solutions. Trans. of NRIM. 1972, t. 14, nr 3, s. 108-113.
- [15] Praca zbiorowa - Metaloznawstwo, Śląsk, Katowice 1973.
- [16] Chimuszin. F.F. - Żaroproczyne stali i spawy, Metalurgija, Moskwa, 1969.
- [17] Castro R., de Cadenet J.J. - Metalurgia spawania stali odpornych na korozję i żarowytrzymałych, WNT, Warszawa, 1972.
- [18] Westendorp O. - Die Anwendung von austenitischen Cr-Ni-Stählen für hohe Temperaturen, Journal de la Soudure, 1962, nr 2, s. 143-153.
- [19] Sadowski S. - Le comportement des aciers austenitiques et de leurs soudures dans le domaine des températures comprises entre 700 et 1200°C, Journal de la Soudure, 1965, nr 9, s. 311-324.

- [20] Jolly P., Hochmann J. - Structure development of an austeno-ferritic stainless steel by holding between 600 and 1150°C, Le. Mem. Scient., 1973, t. 70, nr 2, s. 117-124.
- [21] Morizot C., Vignes A. - Study of nickel-cobalt-chromium-molybdenum diagram from the point of view predicting the emergence of the sigma phase in superrefractory alloys, Le. Mem. Scient., 1973, t. 70, nr 12, s. 837-874.
- [22] Mathern G., Lefevre J., Tricot R. - Sigma phase formation in austeno-ferritic stainless steels and its influence on the mechanical properties. Le. Mem. Scient., 1974, t. 71, nr 12, s. 841-851.
- [23] De Long W.T. - Ferrite in austenitic stainless steel weld metal, Weld. Journal, 1974, t. 53, nr 7, s. 273-286.
- [24] Goodwin G.M., Cole N.C., Slaughter G.M. - A study of ferrite morphology in austenitic stainless steel weldments, Weld. Journal, 1972, t. 51, nr 9, s. 425-429.
- [25] Williams N.T. - Influence of welding cycles on the ferrite content of type 321 austenitic steel, Brit. Weld. Journal, 1965, t. 12, nr 9, s. 435-441.
- [26] Schaeffler A.L. - Constitution Diagram for stainless steel weld metal. Met. Progress. 1949, t. 56, nr 5, s. 680-680 B.
- [27] De Long W.T., Ostrom G., Szumachowski E. - Measurement and calculation of ferrite in stainless steel weld metal, Weld. Journal, 1956, t. 35, nr 11, s. 526-533.
- [28] Teild A.L., Bloom F.K., Linnert G.E. - The effect of variations in chromium-nickel ratio and molybdenum content of austenitic electrodes on properties of armatur weldments MIRC. Report nr 3034, 1943.
- [29] Potak J.M., Sagaliewicz E.A. - Strukturalna diagramma niskouglerodistych nierzawiejuszczych staliej primientielno k litomu i napiawlienniemu pri swarkie metala. Awtomat. Swarka, 1972, t. 230, nr 5, s. 10-13.
- [30] Henry O.H., Claussen G.E., Linnert G.E. - Welding Metallurgy. AWS. New York, 1969.
- [31] Ferree Jr., J.A. - Free machining austenitic stainless steel. US. Patent. 3, - 460, 939. 1969.
- [32] Guiraldeng P. - Ferrite and austenite forming tendencies of the principal alloying elements in 18 Cr - 10 Ni stainless steels. Rev. de Met. Mem. Scient., 1967, t. 64, nr 11, s. 907-939.
- [33] Hull F.C. - Delta ferrite and martensite formation in stainless steels, Weld. Journal, 1973, t. 52, nr 5, s. 193s-203x.
- [34] Carlini A., Girardi V., Traverso G. - Riv. Ital. della Saldatura, 1972, nr 6, s. 353.
- [35] Mc Dougall P.G. - Measurement of delta ferrite in stainless steel welds. Weld. Res. Abroad. 1975, t. 21, nr 7, s. 2-7.
- [36] Gunia R.B., Ratz G.A. - The measurement of delta ferrite in austenitic stainless steels. WRC Bulletin, 1968, nr 132.
- [37] IIW. Dec. IIC-423-73 - Recommended method for the metallographic determination of delta ferrite in Cr-Ni austenitic weld metal by means of normal optical microscopy.
- [38] Carlini A., Girardi V., Traverso G., - The effect of etching media on metallographic ferrite determination in weld metal specimens. IIW. Doc. II-C-386-72.
- [39] De Long W.T. - Calibration procedure for instruments to measure the delta ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. Weld. Journal, 1973, t. 38, nr 2, s. 69-72.
- [40] De Long W.T. - Measurement of ferrite in austenitic stainless steel weld metal. IIW. Doc. IIC-375-72.

- [41] De Long W.T. - NBS Standards for calibration of Magne Gages (and others instruments) for % ferrite in austenitic stainless steel weld metal, IIW. Doc. IIC-372-72.
- [42] Recommended standard method for determination of the ferrite number in weld metal deposited by Cr-Ni stainless electrodes. IIW. Doc. IIC-445-74.
- [43] WRC Development program for standard weld metal sample preparation procedures. IIW. Doc. IIC-427-74.
- [44] Long C.J., De Long W.T. - The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. IIW. Doc. IIC-424-74.
- [45] Nemoto T., Watanabe K., Asakura S. - The relation between crack sensitivity and ferrite content in austenitic stainless steel weld metal. IIW. Doc. IIC-308/69.
- [46] On the measurement of ferrite content in deposited metal of austenitic stainless steel. IIW. Doc. IIC-311/70.
- [47] New ferrite content meter from Germany. Canadian Weld. a. Fabr. 1975, t. 66, nr 3, s. 22-23.
- [48] Ferrite in austenitic stainless steel weld metal Round Robin testing program 1971-1972. IIW. Doc. IIC-385/72.
- [49] Final report on the cooperative testing program (1971-1972) on the measurement of ferrite in austenitic stainless steel weld metal. Weld. in the World, 1974, t. 12, nr 1-2, s. 17-48.
- [50] Meijer H.A. - Quantitative analysis of ferrite in austenitic stainless steel. Brit. Weld. Journal, 1966, t. 13, nr 1, s. 12-17.
- [51] Dietrich H. - Zur Bestimmung des Ferritgehaltes in austenitischen Schweissgut, Schweiss. und Schn., 1966, nr 11, s. 552-557.
- [52] Ettwig H.H. - Mössbaueruntersuchungen über die  $\delta$ -Phase binärer Eisenlegierungen. Arch. Eisenhüttenw., 1972, t. 43, s. 271-274.
- [53] Enjyo T., Nasu S. - Mössbauer effect and its application to material research. Trans. of. JWRI, 1974, t. 3, nr 2, s. 17-25.
- [54] Chrisman B.L., Tumillilo T.A. - Computer analysis of Mössbauer spectra. Computer Phys., 1971, t. 2, s. 322.
- [55] Schwartzendruber L.J., Bennett L.H., Schoefer W.A., De Long W.T., Campbell H.C. - Mössbauer-effect examination of ferrite in stainless steel welds and castings. Weld. Journal, 1974, t. 53, nr 1, s. 1-12.
- [56] Borland J.C. - Generalized theory of super-solidus cracking in welds and castings. Ibid. 1960, nr 7, s. 508-512.
- [57] Borland J.C. - Hot cracking in welds, Brit. Weld. Journal, 1960, nr 7, s. 558-559.
- [58] Borland J.C., Younger R.N. - Some aspects of cracking in welded Cr-Ni austenitic steels - a survey of literature, Brit. Weld. Journal, 1960 nr 7, s. 22-59.
- [59] Piowar S. Kontrola procesów spawalniczych, WNT, Warszawa, 1975.
- [60] Hull F.C. - Effect of delta ferrite on the hot cracking of stainless steel. Weld. Journal, 1967, t. 46, nr 9, s. 399s-409s.
- [61] Polagary S. - The influence of silicon content on cracking in austenitic stainless steel weld metal with particular reference to 18 Cr-8 Ni steel, Svetsaren, 1970, t. 6, nr 1-2, s. 13.
- [62] Lundin C.D., De Long W.T., Spond D.F. - Ferrite-fissuring relationship in austenitic stainless steel weld metals, Weld. Journal, 1975, t. 54, nr 8, s. 241s-246s.
- [63] Campbell H.C. - The ferrite problem is it tempest in a teapot? Weld. Journal, 1975, t. 54, nr 12, s. 867-871.

- [64] Polgary S. - Resistance to intercrystalline corrosion in stainless steel weld metal, Svetsaren 1972, t. 8, nr 1-2, s. 2-12.
- [65] Pinnow K.E., Moskowitz A. - Corrosion resistance of stainless steel weldments, Weld. Journal, 1970, t. 49, nr 6, s. 278-284.
- [66] Mompean L. - The influence of delta ferrite content in austenitic weld metal on its corrosion properties. IIV. Doc. IIC-402-73.
- [67] Morizot C., Honnorat Y. - Mechanizm wydzielenia się fazy sigma w stopach żaroodpornych, Mem, Sci. Rev. Metall. 1972, nr 10, s. 751-760. T-74/75. IMŻ.
- [68] Malewskij J.B., Miedowar B.I. - Wtorocznyje karbidy i obrazowanie sigma - fazy w swarnych szwach stabilnoaustenitnoj stalej typu 25-20, Awtomat. Swarka. 1957, t. 10, nr 5, s. 86-94.
- [69] Blenkinsop P.A., Nutting J. - Precipitation of the sigma phase in an austenitic steel. J. Iron Steel. Inst. 1967, t. 205, nr 9, s. 953-958.
- [70] Miedowar B.I., Pinczuk N.I. - Ochropcziwanije austenitnych swarnych szwow typu 25-20. Awtomat. Swarka, 1962, t. 15, nr 10, s. 46-49.
- [71] Malewskij J.B., Miedowar B.I. - Wlijanije ohłodnoj dieformacji na priewraszczeniye  $\gamma \rightarrow \sigma$  w swarnych szwach na stalej typu 25-20, Awtomat. Swarka. 1959, t. 12, nr 7, s. 40-45.
- [72] Miedowar B.I., Malewskij J.B. - Wlijanije rozmiarow ziern na priewraszczeniye  $\gamma \rightarrow \sigma$  w austenitnoj stalej typu 25-20 i swarnych szwach, Awtomat. Swarka, 1957, t. 10, nr 6, s. 35-41.
- [73] Beckitt F.R. - The formation of sigma-phase from delta-ferrite in a stainless steel. J. Iron Steel. Inst. 1969, t. 207, nr 5, s. 632-637.
- [74] Creamer E.L., Rozalsky I., Leonard R. - Embrittlement of type 347 stainless steel weldments by sigma phase. Weld. Journal. 1969, t. 48, nr 6, s. 239s-243s.
- [75] Opravil O. - Erfassung von Gehalt und chemischer Zusammensetzung der -Phase in austenitischen Chrom - Nickel - Stählen mit rd. 18% Cr, 8% Ni und 2 bis 10% Mo. Arch. Eisenhütten. 1974, t. 45, nr 4, s. 257-261.
- [76] Karasik N.J., Szliepianowa N.E. - Wlijanie fierritnoj sostawlajusz-kej na obrazowanie sigma - fazy w naplawliennom mietale. Awtomat. Swarka, 1960, t. 13, nr 3 s. 46-50.
- [77] Ziemzin W.N., Piwnik E.M., Jaroszkina N.A. - Żaroprocność austenitno-ferritno naplawlennowo mietala, Awtomat, Swarka, 1960, t. 13, nr 3, s. 37-45.
- [78] Karasik N.J., Szliepianowa N.E. - Rientgienografiozeskoje issledowanije fazowych prewraszczeniij w austenitno-ferritnom naplawlennom mietalie typu 1H25N13. Awtomat. Swarka, 1962, t. 15, nr 3, 13-18.
- [79] Karasik N.J., Szliepianowa N.E. - Chimiezskij sostaw i skorost obrazowanija sigma- fazy w naplawlennom mietalie 1H25N13, Awtomat Swarka, 1964, t. 17 nr 2, s. 38-42.
- [80] Kachowskij N.I., Fartusznyj W.G., Partlessa G.V. - Obrazowanie sigma - fazy w swarnych sojedinenijach iz wysokolegirowannych chromomargancielowych stalej, Awtomat, Swarka, 1968, t. 21, nr 1, s. 6-9.
- [81] Hull F.C. - Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. Weld. Journal, 1973, t. 52, nr 3, s. 114s-120s.
- [82] Malone M.O. - Sigma and 885°F embrittlement of chromium-nickel stainless steel weld metals. Weld. Journal, 1967, t. 46, nr 6, s. 241s-253s.
- [83] Albritton O.W., Kadlecsek P.E. - Microstructural variations in welded austenitic stainless steel caused by heating at 1350°F. Weld. Journal, 1968, t. 47, nr 2, s. 73a-81a.
- [84] Sorokin N.A., Uljanin J.A. - Struktura i swojstwa nierżawiejuszozlich stalej z molibdenom, Mietalowied., Term. Obrab. Miel. nr 12, s. 27-30.

- [85] Szaszin D.M. - Wlijanije liegdirujuszozich elementow na mechaniczeskije swojstwa swarnych sojedinenij stalej typa 18-8, rabotajuszozich doigowremiennu w usłowijach nagrewa w oblasti tiemperatur 350-650°C. Awtomat. Swarka, 1961, t. 14, nr 11, s. 27-34.
- [86] Van Nassan L., de Visser A. - Welding new steels for the chemical industry. Weld. Des. a. Fabr. 1967, t. 49, nr 2, s. 60-62.
- [87] Procedure for depositing weld metal with a view to chemical analysis. IIW. Doc. IIC-417-73.
- [88] Myśliwiec M. - Ciepłno-mechaniczne podstawy spawalnictwa, WNT, Warszawa, 1972.
- [89] Measuring of the delta-ferrite content using the magnetic scales VUZ-MUI calibrated with VUZ-SOP standarts. IIW. Doc. IIC-247-67.
- [90] Bojarski Z. - Mikroanalizator rentgenowski. Śląsk, Katowice, 1971.

WPLYW PIERWIASTKÓW STOPOWYCH NA TWORZENIE SIĘ FAZY SIGMA  
W STOPIWACH AUSTENITYCZNO-FERRYTYCZNYCH TYPU 18-8

S t r e s z o z e n i e

Celem badań było określenie wpływu pierwiastków stopowych takich jak molibden, krzem, wolfram, niob i miedź, występujących w stopiwaach austenityczno-ferrytycznych typu 18-8, na tworzenie się fazy sigma, obniżającej własności mechaniczne i odporność korozyjną stopiw.

Badania stopiw o różnej zawartości każdego z tych pierwiastków wykonano elektrodami otulonymi, a ich skład regulowano odpowiednim doborem składników otuliny.

Określono metodą magnetyczną, metalograficzną i analityczną zawartość ferrytu delta w stopiwaach, a następnie wyznaczono kinetykę tworzenia się fazy sigma w temperaturach 500, 650, 750 i 850°C. Stwierdzono, że największa szybkość tworzenia się fazy sigma z ferrytu delta we wszystkich badanych stopiwaach na miejsce w temperaturze około 750°C, a największą skłonność do tworzenia się fazy sigma ujawniają stopiwa zawierające molibden a następnie krzem, wolfram, wanad i niob w kolejności malejącej intensywności. Miedź natomiast działa hamująco na tworzenie się fazy sigma.

Równocześnie stwierdzono, że krzem, niob, molibden i wolfram rozszerzają zakres temperatur fazy sigma do około 400-950°C.

Za pomocą mikroskopii elektronowej i zjawiska Mössbauera wykazano, że już pod wpływem ciepła spawania pojawia się w warstwach graniowych złączy spawanych austenityczno-ferrytycznych typu 18-8 faza sigma.

Z kolei przeprowadzone badania Mössbauerowskie kinetyki tworzenia się fazy sigma przy wygrzewaniu stopiw typu 18-8 w temperaturze 750°C ujawniły, że ferryt delta rozpada się w około 70% na fazę sigma i w około 30% na austenit wtórny, a rozpad ten rozpoczyna się zwykle, poza stopiwaami z miedzią, już po 30 sekundach.

Na podstawie badań mechanicznych stopiw stwierdzono, że pojawienie się małych ilości fazy sigma w warstwach graniowych nie obniża istotnie własności wytrzymałościowych i plastycznych złączy spawanych ze stali typu 18-8.

W stopiwaach zawierających dodatkowo molibden, krzem, wolfram, wanad i niob następuje spadek własności plastycznych zarówno statycznych i dynamicznych, w stopniu zależnym od rodzaju i ilości tych pierwiastków.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ФАЗЫ СИГМА  
В АУСТЕНИТО-ФЕРРИТНОМ НАПЛАВЛЕННОМ МЕТАЛЛЕ ТИПА 18-8

Р е з ю м е

Целью исследований являлось определение влияния легирующих элементов таких как молибден, кремний, вольфрам, ниобий, а также медь, выступающих в аустенито-ферритном наплавленном металле типа 18-8, на образование фазы сигма занижающей механические свойства и противостояние коррозии наплавленно-го металла.

Наплавленный металл получали из различных электродов, которых покрытие было регулировано для получения различного содержания каждого из элементов.

Количество феррита дельта в наплавленном металле определялась магнитным, металлографическим и аналитическим методами, а затем была определена кинетика образования фазы сигма при температурах 500, 650, 750 и 850°C. Было установлено, что самая большая скорость образования фазы сигма из феррита дельта во всех исследуемых наплавленных металлах имеет место при температуре около 750°C, а самая большая склонность к образованию фазы сигма выступает в наплавленном металле содержащем молибден, затем кремний, вольфрам, ванадий и ниобий в порядке убывающей интенсивности.

Медь оказывает тормозящее воздействие на образование фазы сигма. Одновременно было установлено, что кремний, ниобий, молибден и вольфрам расширяют диапазон температур фазы сигма до около 400-950°C. При помощи электронной микроскопии и явления Мессбауэра было доказано, что под влиянием тепла сварки в корневых слоях сварных соединений при аустенито-ферритной структуре стали типа 18-8 появляется фаза сигма.

Проведенные в последствии мессбауэровские исследования кинетики образования фазы сигма при прогреве наплавленного металла типа 18-8 при температуре 750°C показали, что феррит дельта распадается в около 70% на фазу сигма и в 30% на вторичный аустенит и этот распад начинается, кроме металла содержащего медь, уже спустя 30 секунд. На основании механических исследований наплавленного металла было установлено, что появление небольших количеств фазы сигма в корне сварного шва не является причиной существенного занижения механических и пластических свойств сварных соединений из стали типа 18-8. Наплавленный металл содержащий дополнительно молибден, кремний, вольфрам, ванадий и ниобий проявляет падение пластических свойств как статических, так и динамических, в степени зависящей от вида и количества этих элементов.

THE INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE SIGMA PHASE FORMATION  
IN AUSTENITIC-FERRITIC 18 Cr - 8 Ni TYPE STEEL WELD METALS

S u m m a r y

The purpose of study has been to determine the influence of alloying elements such as molybdenum, silicon, tungsten, vanadium, niobium and copper appearing in austenitic-ferritic 18 Cr - 8 Ni type steel weld metals on the sigma phase formation decreasing mechanical properties and corrosion resistance of weld metals. The investigations of weld metals possessing different content each of these alloying elements has been made manual metal arc electrodes and their composition has been controlled by suitable selection of covering compounds.

Ferrite content in weld metals has been defined by means magnetic, metallographic and empirical formulas methods and kinetics of sigma phase formation at temperatures 500, 650, 750 and 850°C has been stated.

It has been confirmed that the highest speed of sigma phase formation from delta ferrite at all weld metals tested took place at temperature about 750°C and the highest susceptibility to sigma phase formation indicated weld metals containing molybdenum and then silicon, tungsten, vanadium, niobium in succession of decreasing intensity.

On the other hand copper represses sigma phase formation. It has been concluded simultaneously that silicon, niobium, molybdenum and tungsten widens temperature range of sigma phase to about 400-950°C.

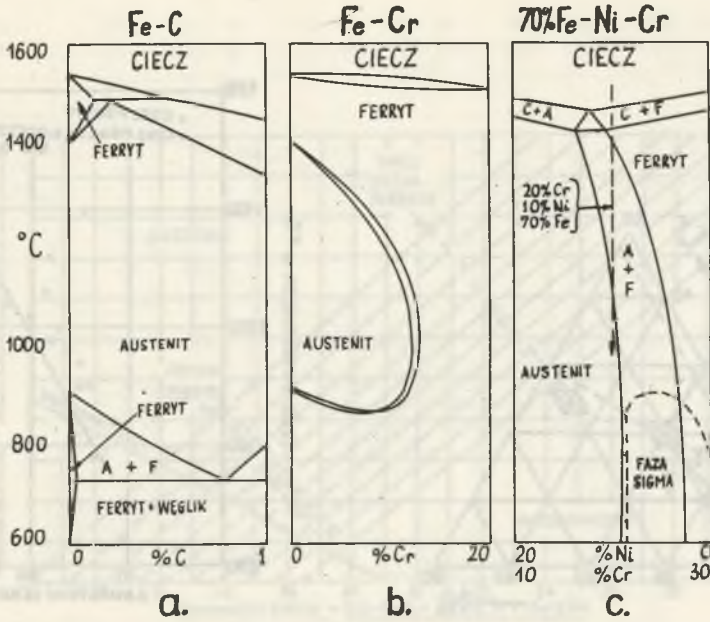
By means electron microscopy and Mössbauer effect has been shown that just under influence of welding heat input the sigma phase appears in root beads of welded joints of austenitic-ferritic 18 Cr - 8 Ni type steels.

A study of kinetics of sigma phase formation by means Mössbauer effect on aging weld metals 18 Cr - 8 Ni type at temperature 750°C has shown that ferrite decomposes on sigma phase at about 70% and on secondary austenite at about 30% and decomposition normally starts, beyond of weld metals containing copper, just after 30 seconds.

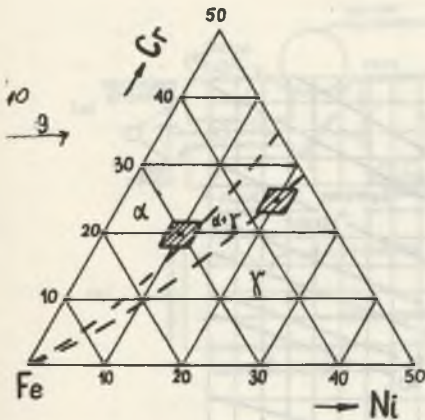
On the base mechanical tests of weld metals has been concluded that appearing of a low quantities of sigma phase in root beads does not decrease significantly strength and plastic properties welded joints of 18 Cr - 8 Ni type steels.

Weld metals containing additional quantities of molybdenum, silicon, tungsten, vanadium and niobium has shown decrease plastic properties as well as static and dynamic tested in degree depended of kind and quantities these elements.

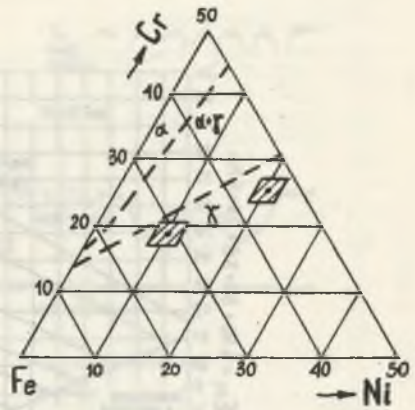




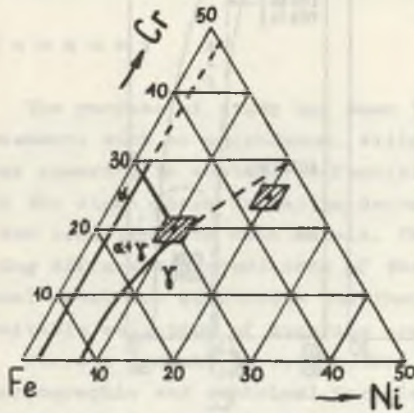
Rys. 1. Wykresy równowagi faz dla układu [23]  
 a - Fe-C, b - Fe-Cr, c - 70% Fe - 30% Ni + Cr



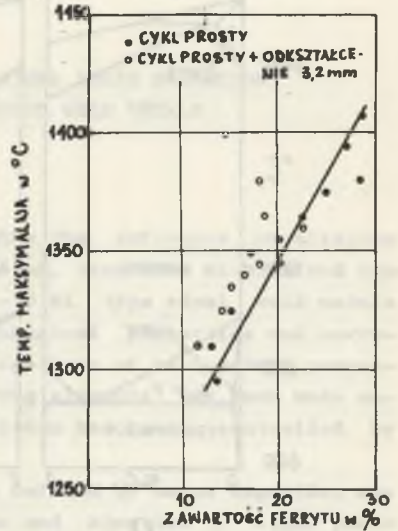
Rys. 2. Wykres potrójny równowagi fazowej dla układu Fe-Cr-Ni w temperaturze 1400°C [18]



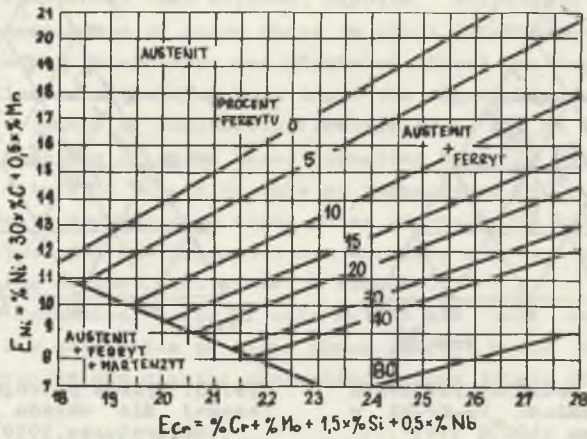
Rys. 3. Wykres potrójny równowagi fazowej dla układu Fe-Cr-Ni w temperaturze 1050°C [18]



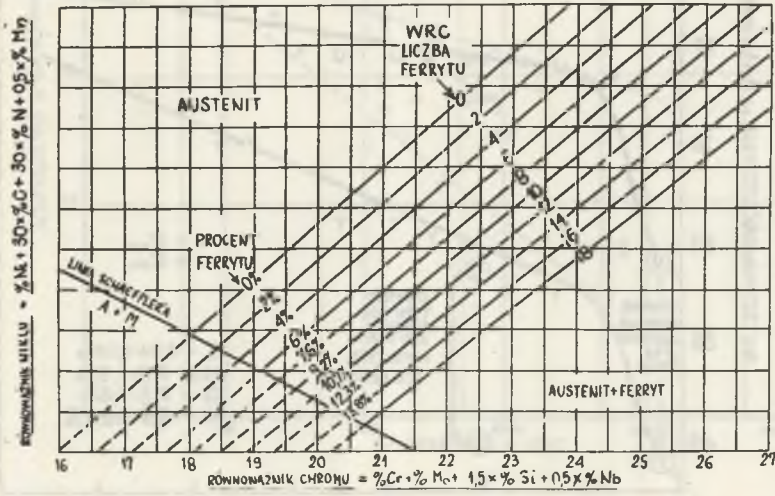
Rys. 4. Wykres potrójny równowagi fazowej dla układu Fe-Cr-Ni w temperaturze 750°C [18]



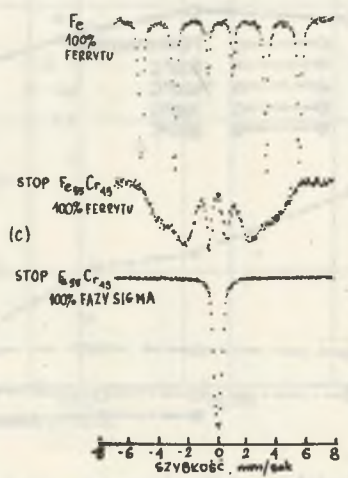
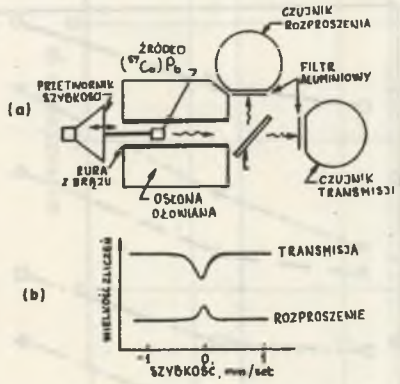
Rys. 5. Wpływ temperatury maksymalnej cyklu cieplnego i odkształcenia na zawartość ferrytu w stali typu 321 (18-8 Ti) [25]



Rys. 6. Rozszerzona postać środkowej części wykresu Schaefflera [23]

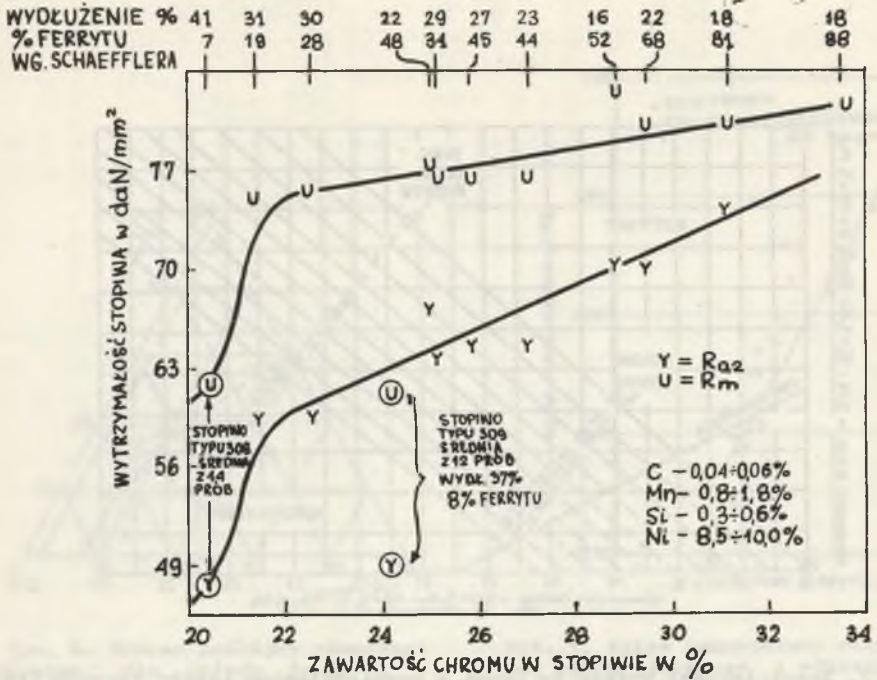


Rys. 7. Znowelizowany wykres De Longa z uwzględnieniem Liczby Ferrytu (FN) [23]

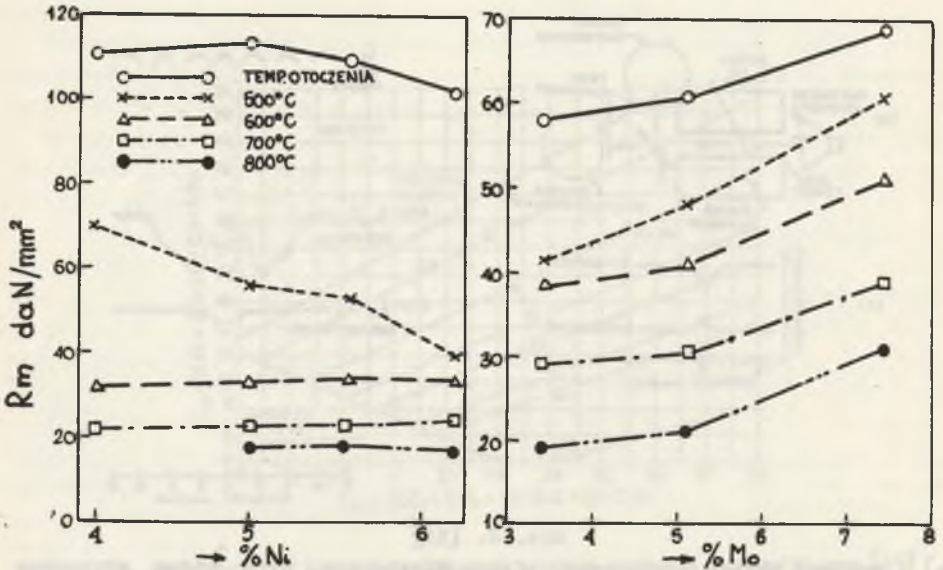


Rys. 3. [55]

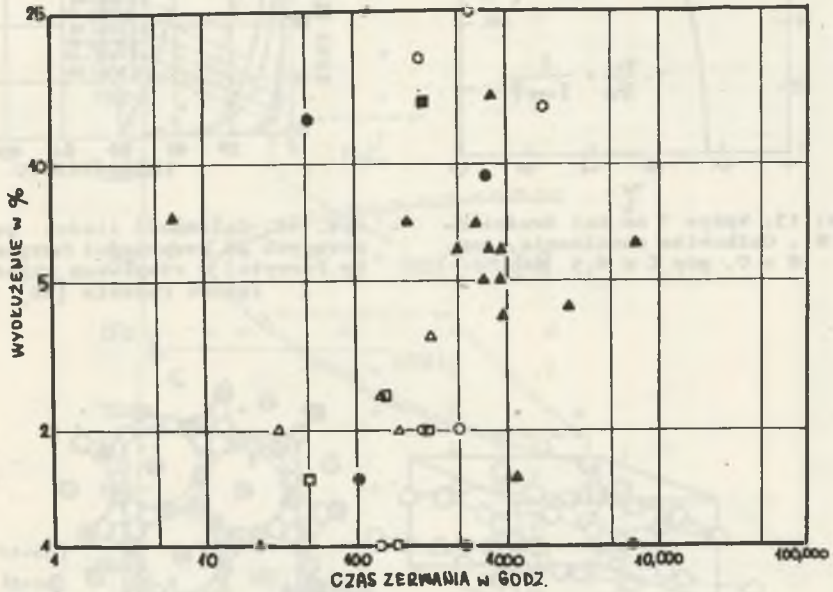
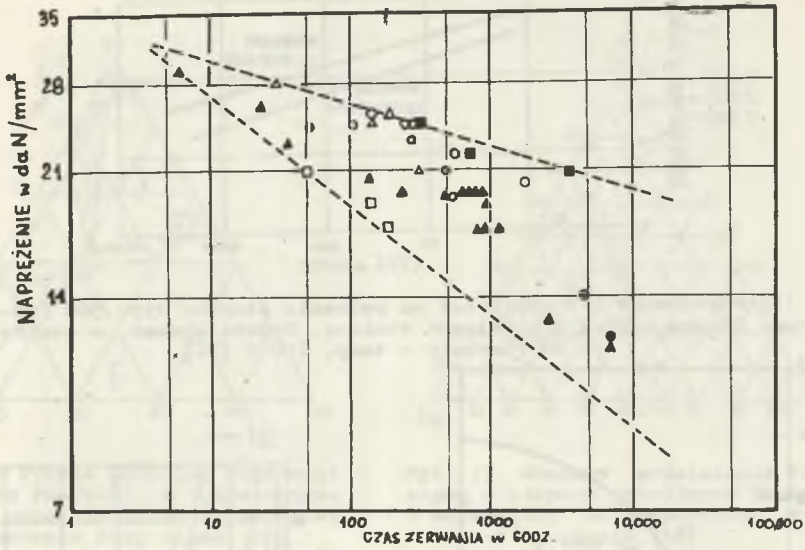
a) - schemat układu pomiarowego efektu Mössbauera, b) - widma otrzymane przez transmisję i przez rozproszenie, c) - doświadczalne widmo transmisyjne Mössbauera dla czystego Fe, stopu 55% Fe i 45% Cr i tego stopu po signatyzacji w 775 C/10 h



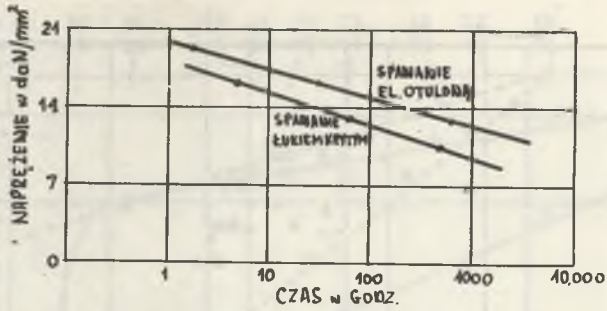
Rys. 9. Wpływ chromu na zawartość ferrytu, wytrzymałość i plastyczność stopiwa ułożonego elektrodami otulonymi [23]



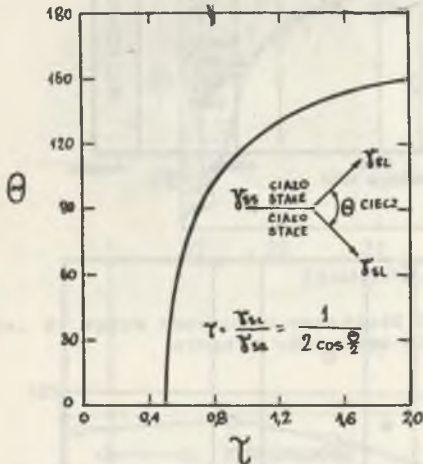
Rys. 10. Wpływ niklu i molibdenu na wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze otoczenia i temperaturach podwyższonych stopiwa typu 302 (18-8) [10]



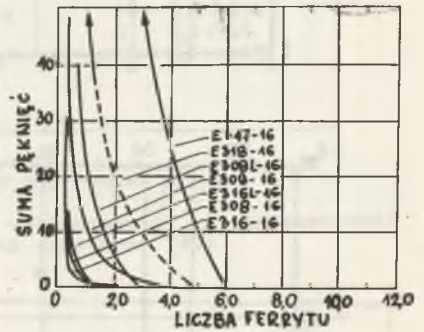
Rys. 11. Wytrzymałość na pełzanie (a) i plastyczność (b) stopiów austenitycznych typu 347 (18-10 Nb) w temperaturze 650°C. Każdy z symboli na wykresach reprezentuje różne źródła informacji [24]



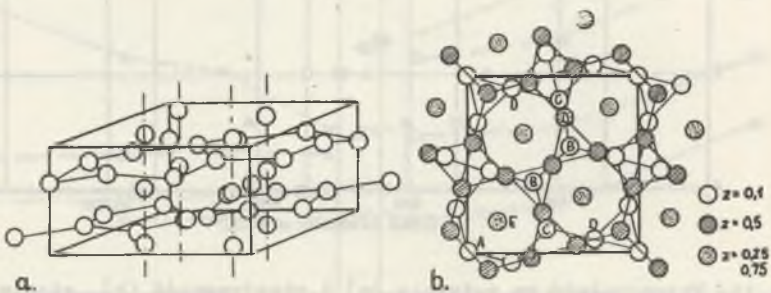
Rys. 12. Porównanie wytrzymałości na peźnienie stopiwa typu 308 (20-10) ułożonego łożkiem krytym i elektrodą otuloną. Próbki badano w stanie surowym po spawaniu w temp. 650°C [24]



Rys. 13. Wpływ  $\tau$  na kąt dwusieczny  $\theta$ . Całkowite zawilżenie, tzn.  $\theta = 0$ , gdy  $\tau \leq 0,5$  [60]

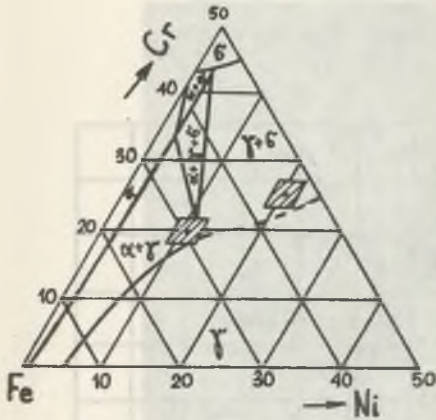


Rys. 14. Zależność ilości pęknięć gorących od zawartości ferrytu (liczby ferrytu) w stopiach układanych łożkowo ręcznie [62]

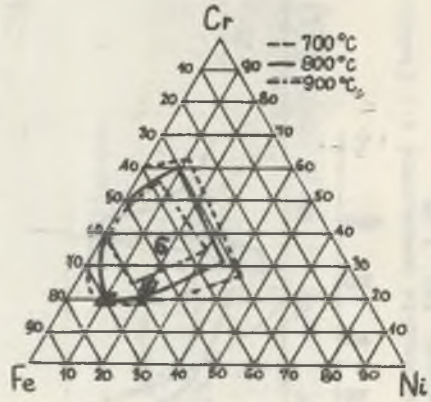


Rys. 15. Struktura sieciowa faz sigma [15]

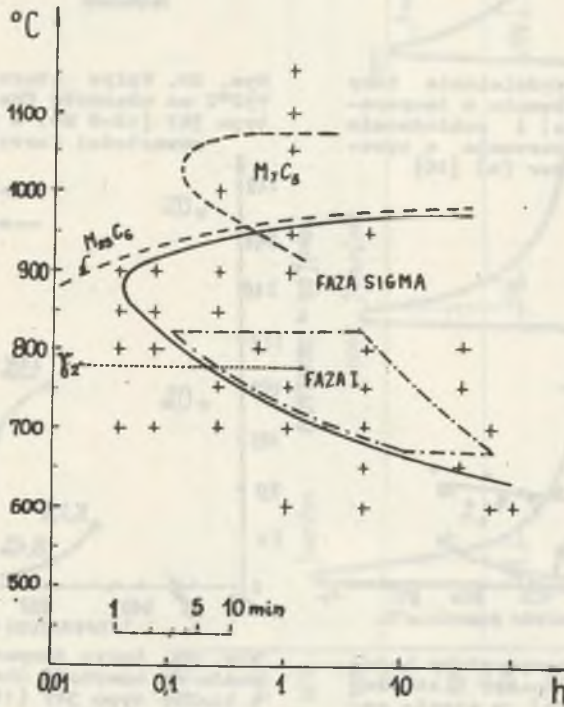
a - komórka sieciowa tetragonalna, b - projekcja rozmieszczenia atomów



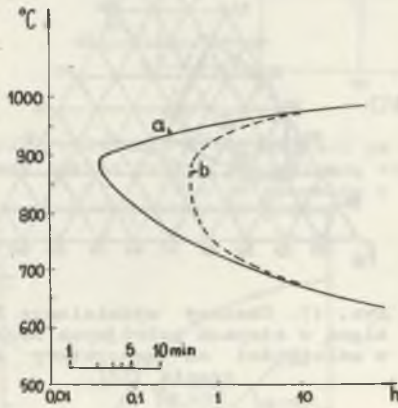
Rys. 16. Wykres potrójny równowagi faz stopu Fe-Cr-Ni w temperaturze 800°C z uwzględnieniem obszarów wydzielenia fazy sigma [18]



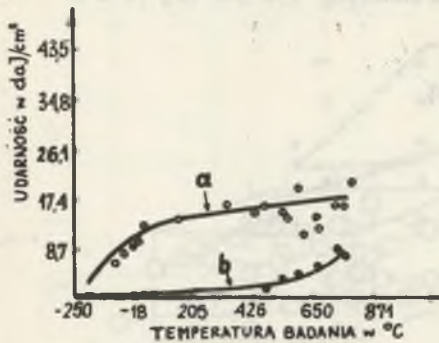
Rys. 17. Obszary wydzielenia fazy sigma w stopach potrójnych Fe-Cr-Ni w zależności od temperatury starzenia [18]



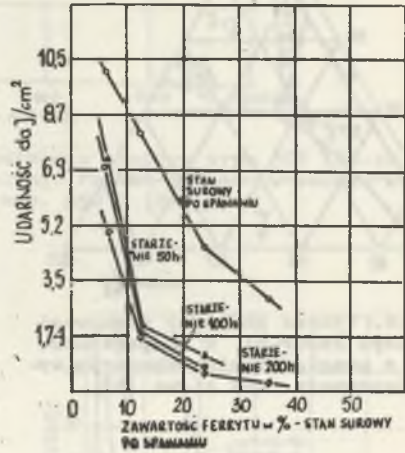
Rys. 18. Wykres temperatura - czas wydzielenie dla stali austenityczno-ferrytycznej 20% Cr, 8% Ni, 2% Mo [20]



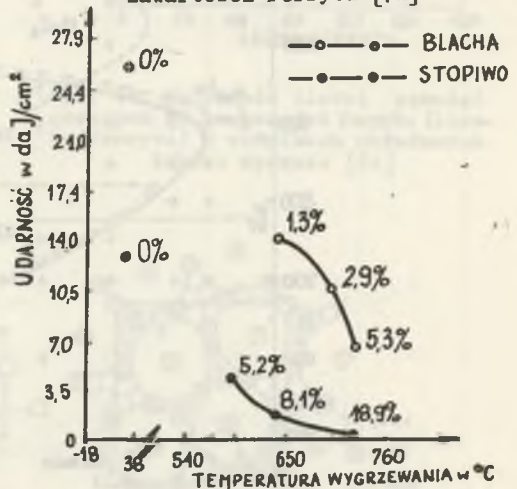
Rys. 19. Krzywe wydzielania fazy sigma przy nagrzewaniu z temperatury otoczenia (a) i schładzaniu do temperatury starzenia z wysokich temperatur (b) [20]



Rys. 21. Wpływ temperatury badania na udarność Charpy V stopiwa typu 347 (18-8 Nb) w stanie surowym po spawaniu (a) i po sigma-tyzacji przez 3 miesiące w temp. 750°C (b) [74]

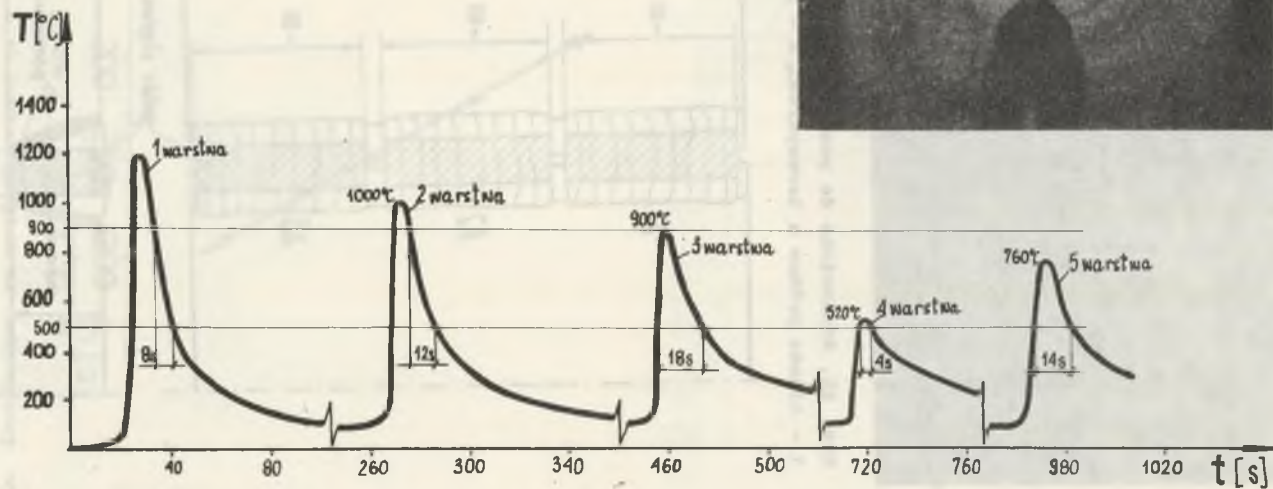


Rys. 20. Wpływ starzenia w temp. 750°C na udarność Charpy V stopiwa typu 347 (18-8 Nb) w zależności od zawartości ferrytu [72]



Rys. 22. Wpływ temperatury wygrzewania na udarność Charpy V stopiwa i blachy typu 347 (18-8 Nb) i zawartość fazy sigma po wygrzewaniu przez 3 miesiące [74]

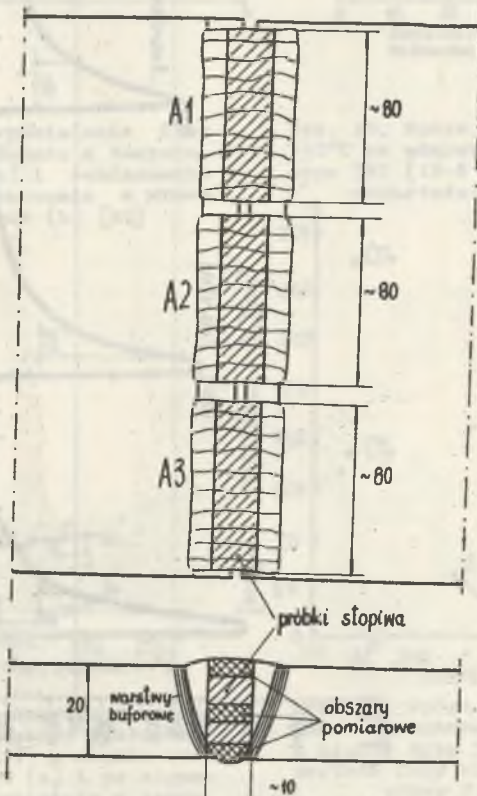




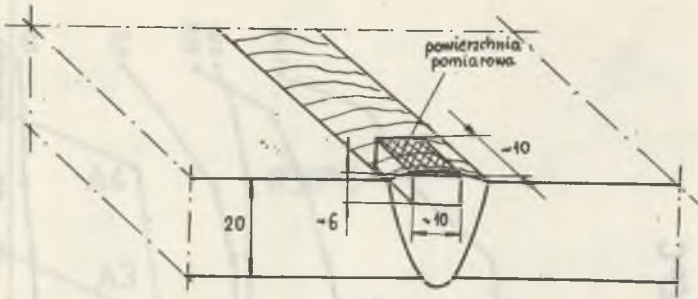
Rys. 23. Złożony cykl cieplny spawania wielowarstwowego zarejestrowany w punkcie pomiarowym 1.1 (tablica 7) wraz ze zgięciem makro złącza próbnego w miejscu pomiaru. Pow. 5,0x



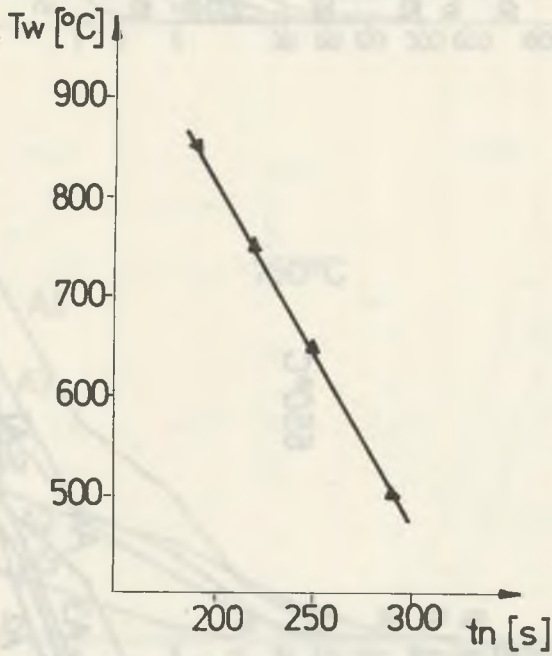
Rys. 24. Stanowisko do pomiarów cykli cieplnych  
1 - złącza próbne z termoparami, 2 - rejestrator



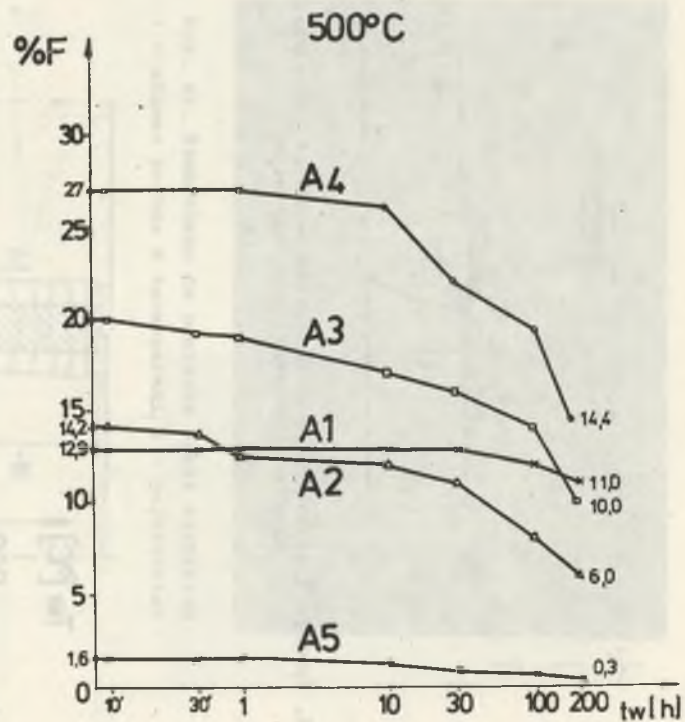
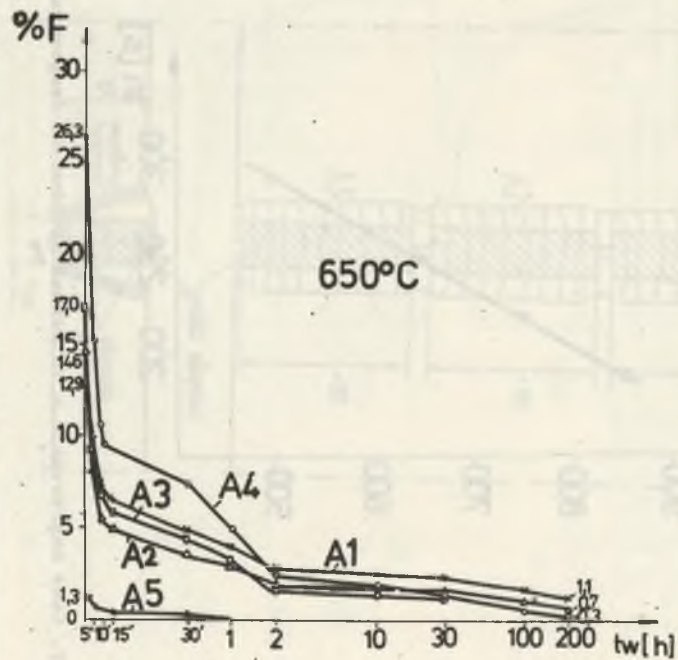
Rys. 25. Schemat złącza próbnego stopiwa A1, A2, A3 do pomiaru zawartości ferrytu delta



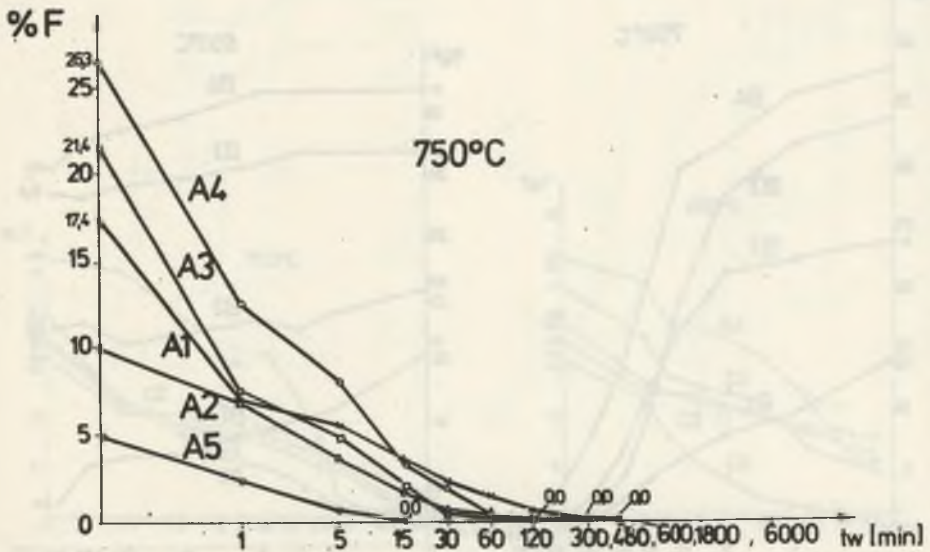
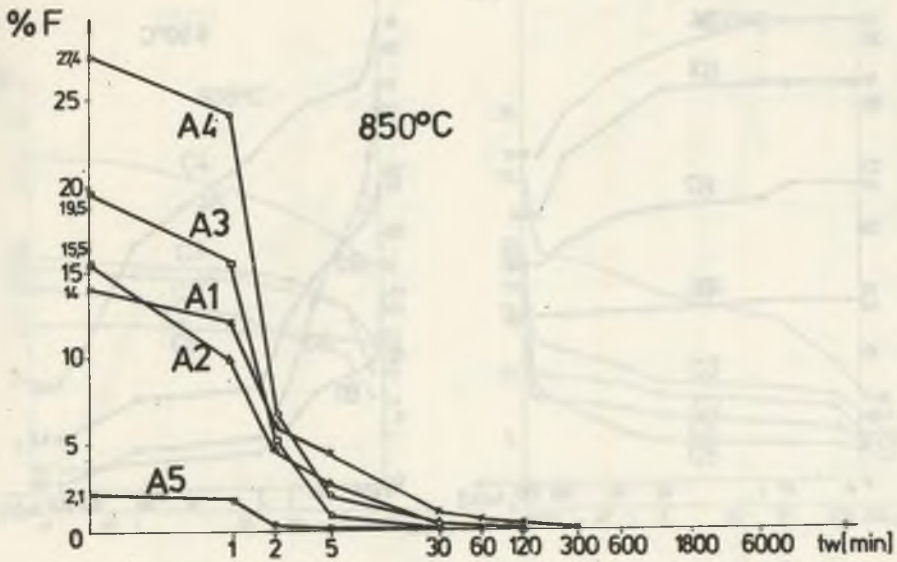
Rys. 26. Wymiary i położenie w złączu próbnym próbki stopiwa do pomiaru kinetyki tworzenia się fazy sigma



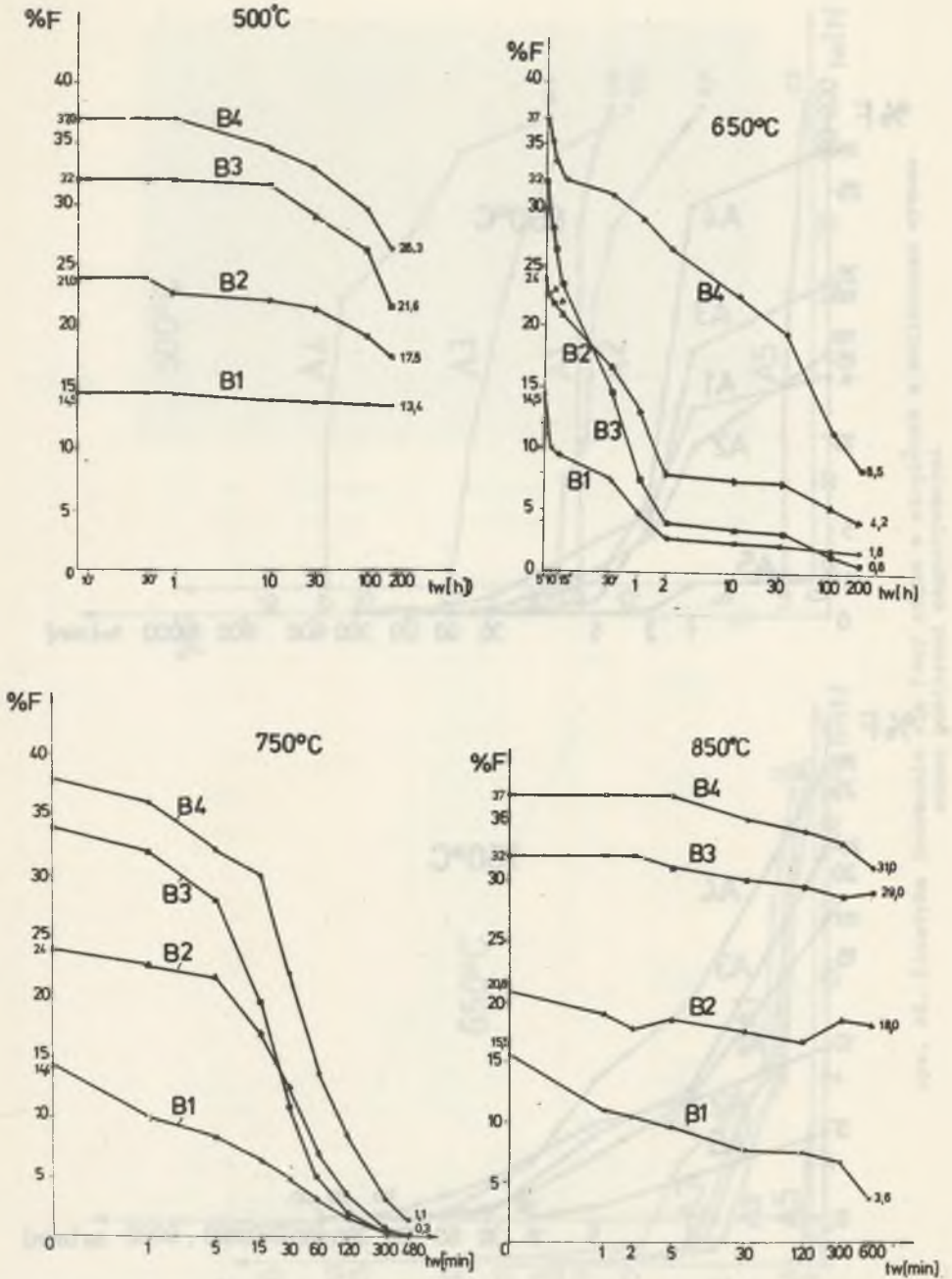
Rys. 27. Czas nagrzewania -  $t_n$  próbek stopiwa do temperatury wygrzewania -  $T_w$



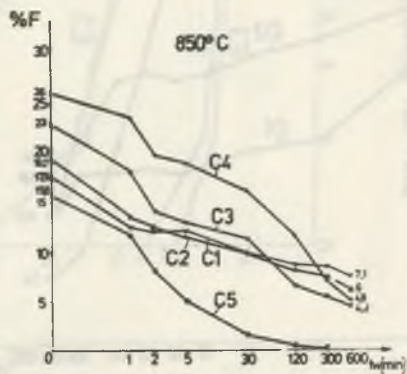
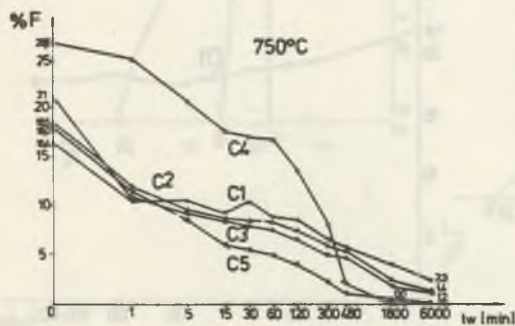
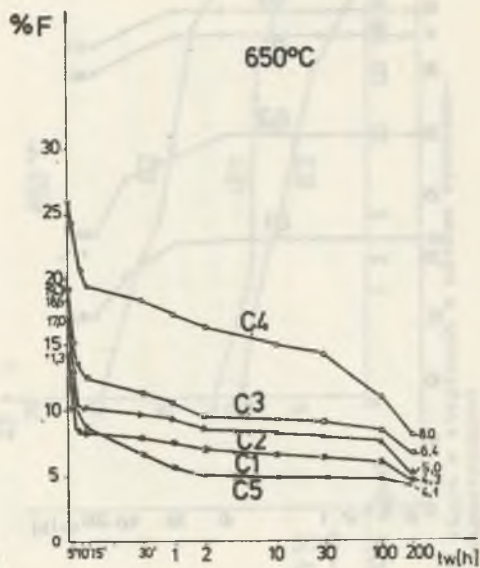
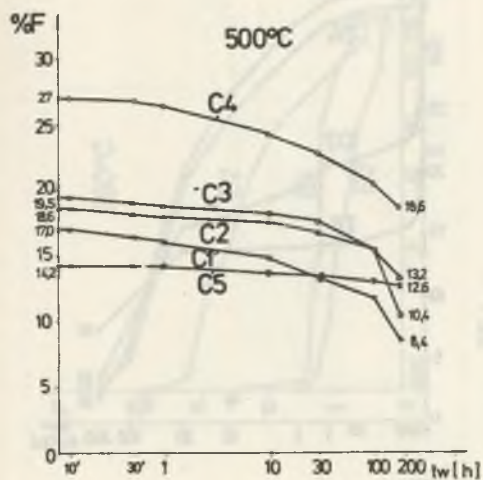
Rys. 28. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiwach z molibdenem wyznaczona pomiarami magnetycznymi



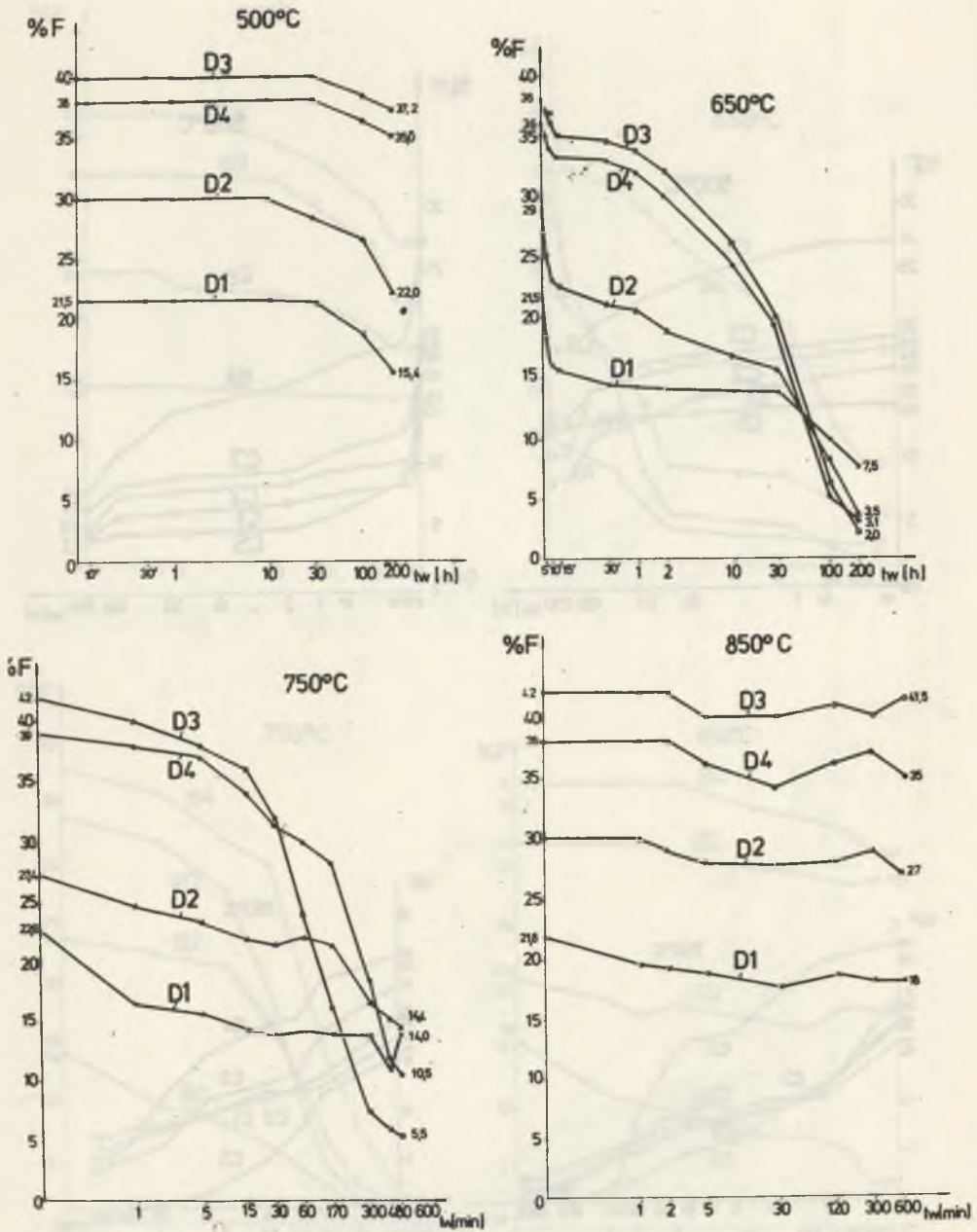
Rys. 28. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiach z molibdenem wyznaczona pomiarami magnetycznymi



Rys. 29. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiach z krzemem wyznaczona pomiarami magnetycznymi

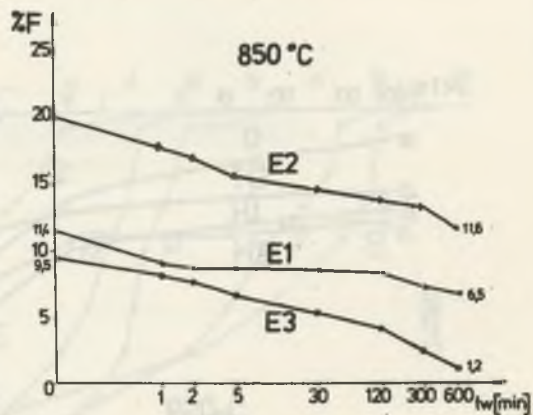
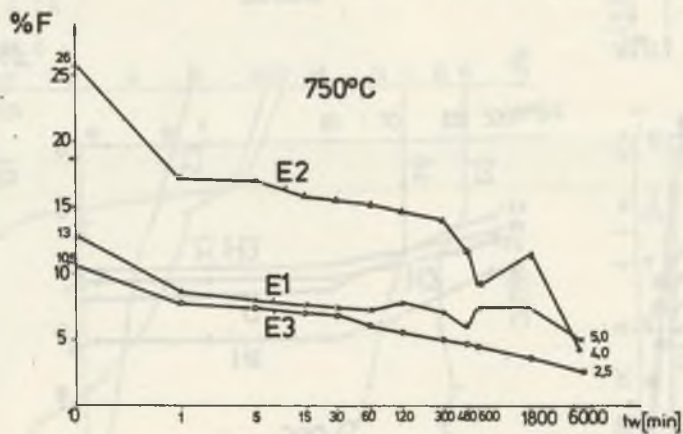
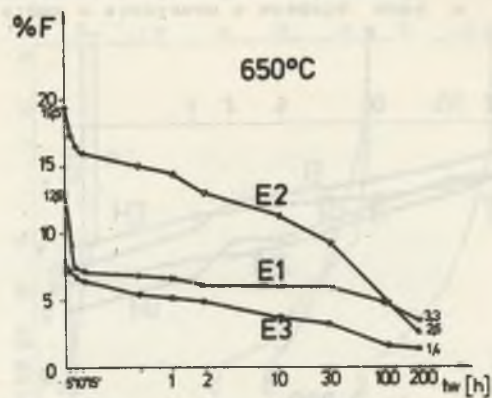
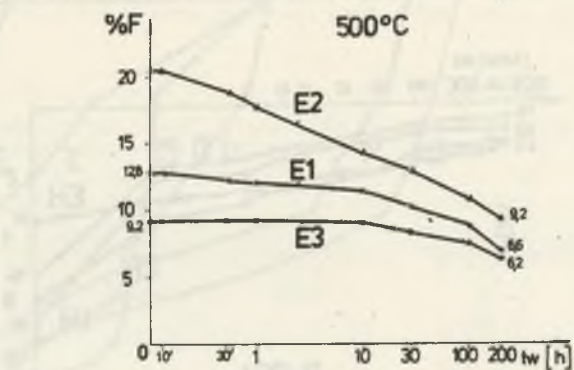


Rys. 30. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiach z wolframem wyznaczona pomiarami magnetycznymi

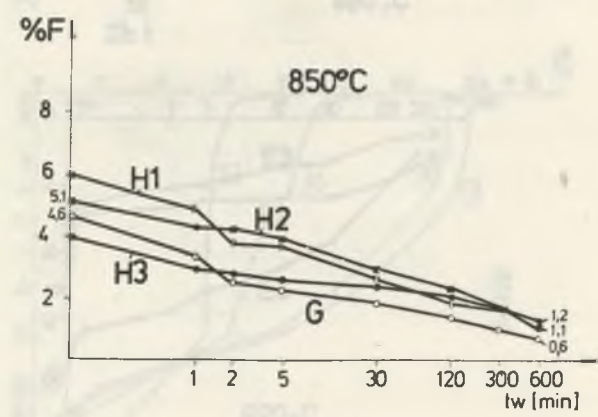
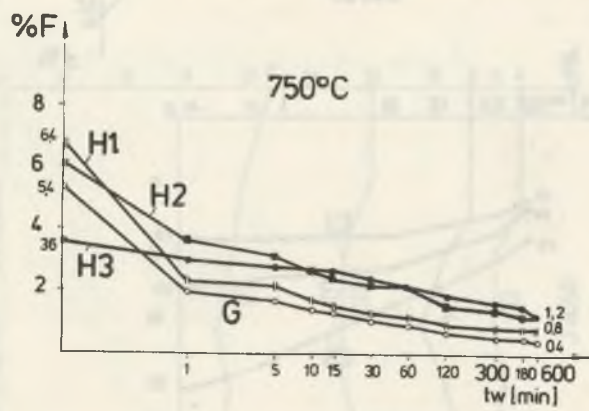
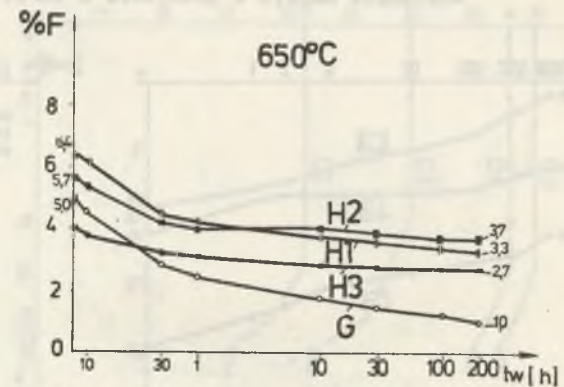
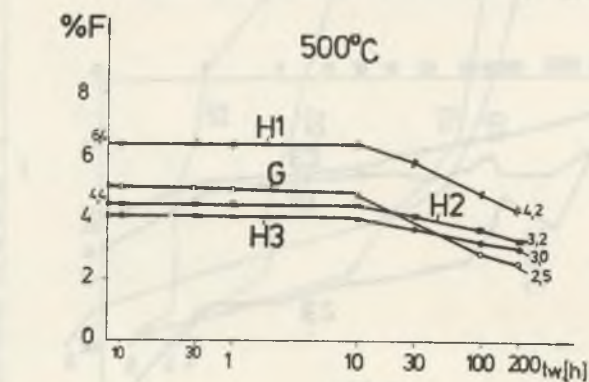


Rys. 31. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiwaach z wanadem wyznaczone pomiarami magnetycznymi

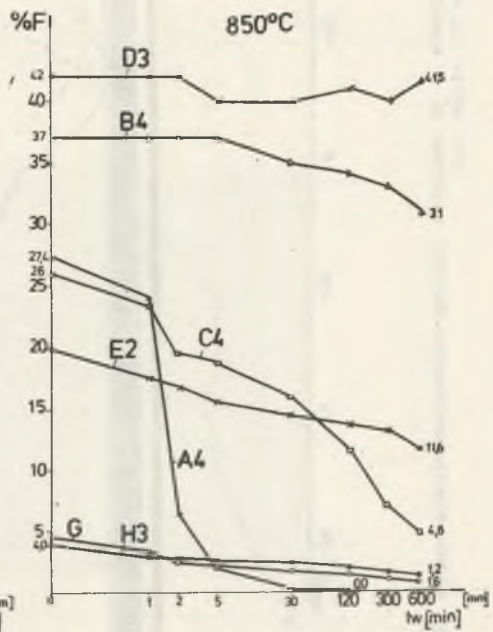
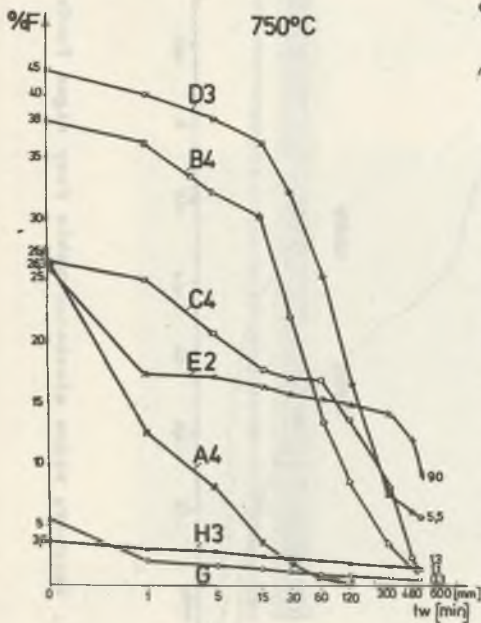
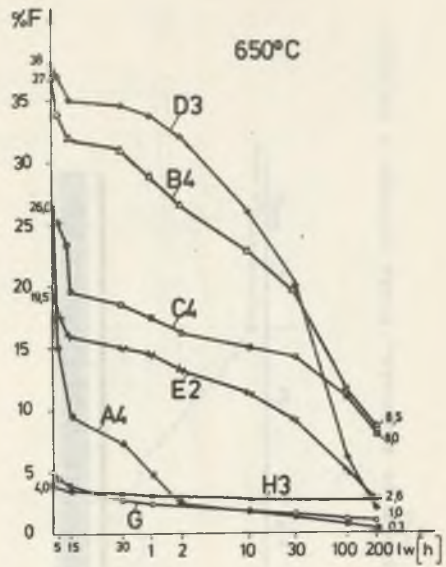
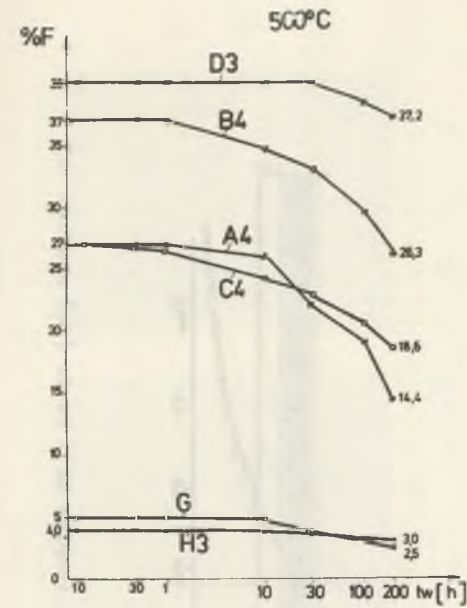




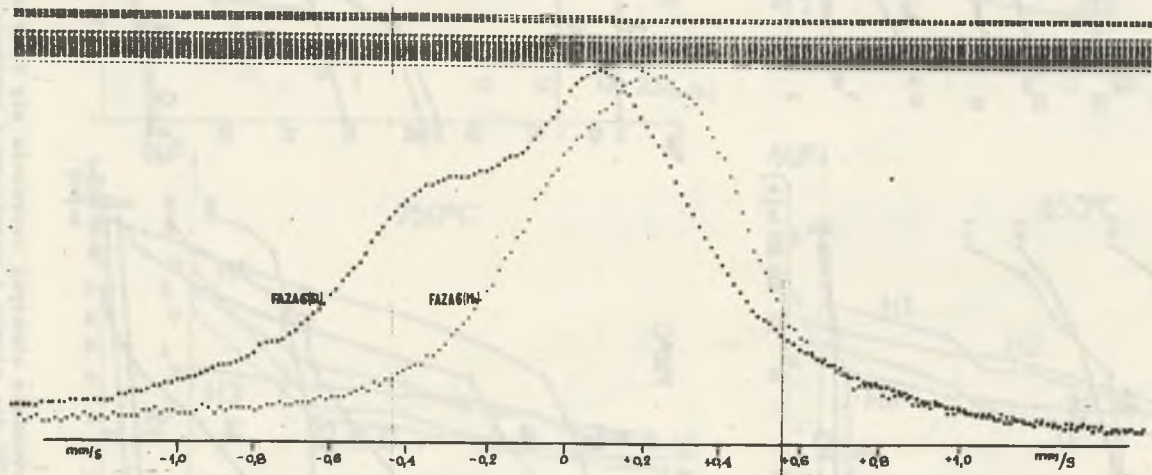
Rys. 32. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiach z niobem wyznaczona pomiarami magnetycznymi



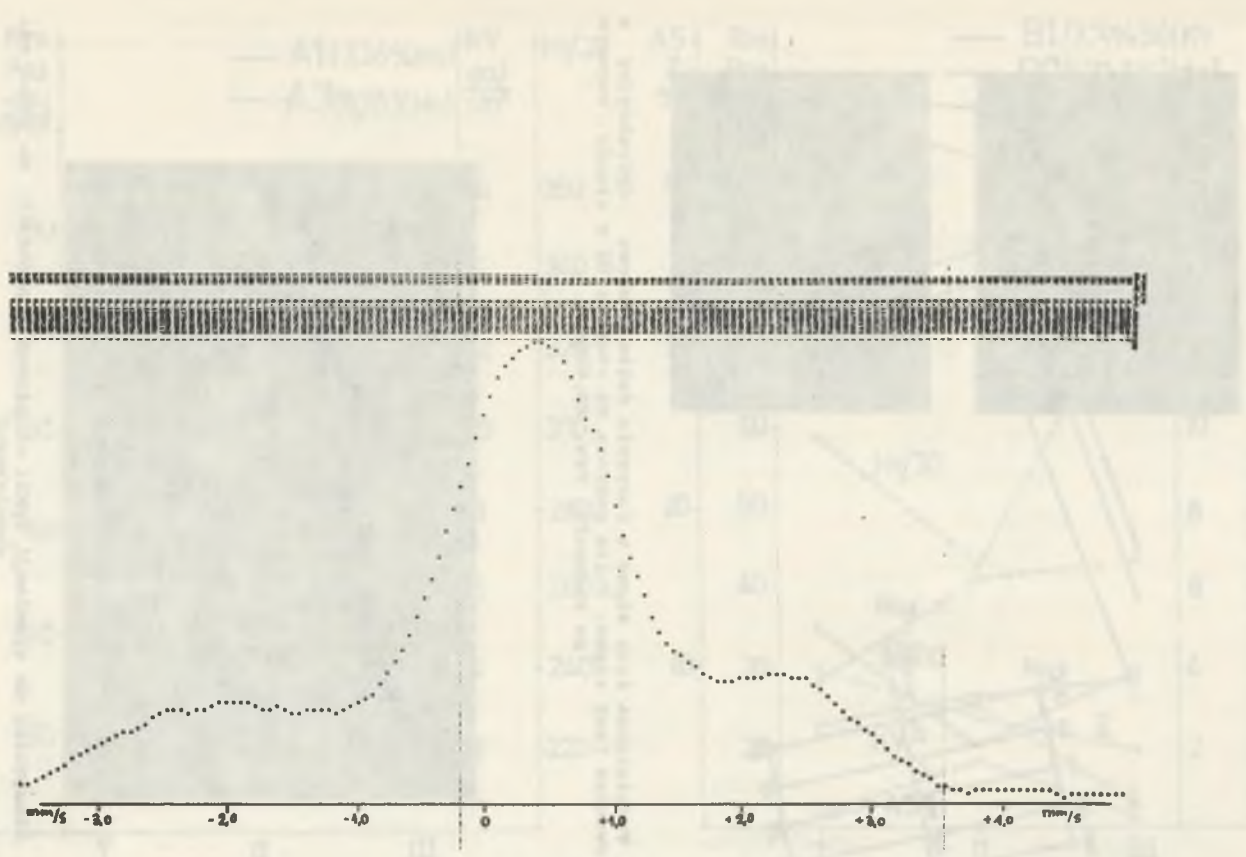
Rys. 33. Kinetyka tworzenia się fazy sigma w stopiach z miedzią oraz w stopiwie elektrod ES 18-8 B (G) wyznaczona pomiarami magnetycznymi



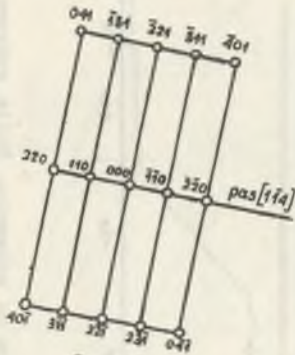
Rys. 34. Porównanie kinetyki tworzenia się fazy sigma w zakresie temperatur 500-850°C dla stopów o największej szybkości rozpadu ferrytu delta



Rys. 35. Wzorcowe widma móssbauerowskie fazy sigma Fe-Cr (Si) stopiwa B2 i Fe-Cr (Mo) stopiwa A3



Rys. 36. Widmo mössbauerowskie próbki stopiwa B2 w stanie surowym po spawaniu. Folia pobrana w odległości około 10 mm od lica

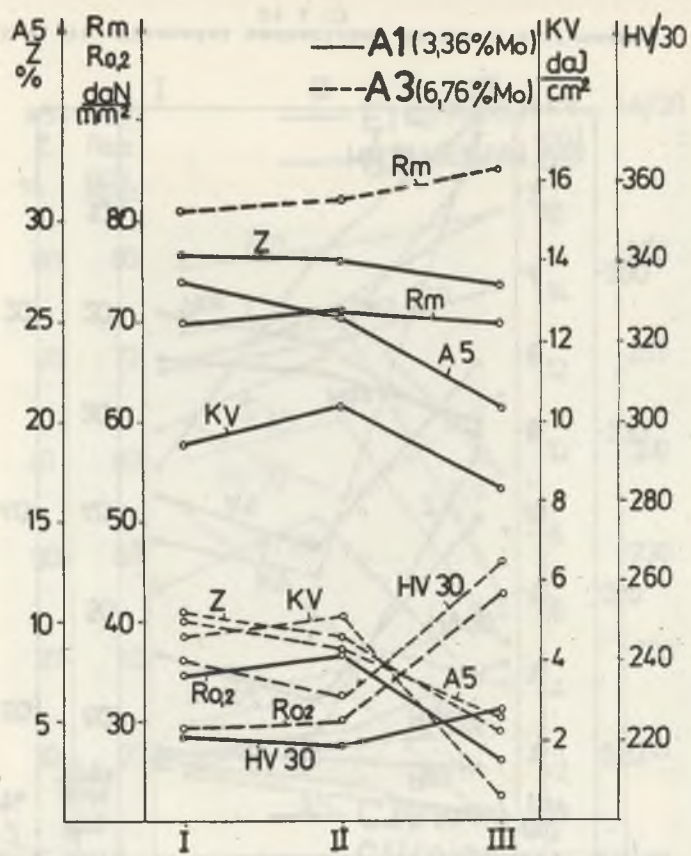


Rys. 37. Wydzielania fazy sigma w ferrycie delta i obraz dyfrakcyjny z rozszyfrowaniem fazy sigma. Folia pobrana ze stopiwa B2 w stanie surowym po spawaniu. Pow. 20.000x

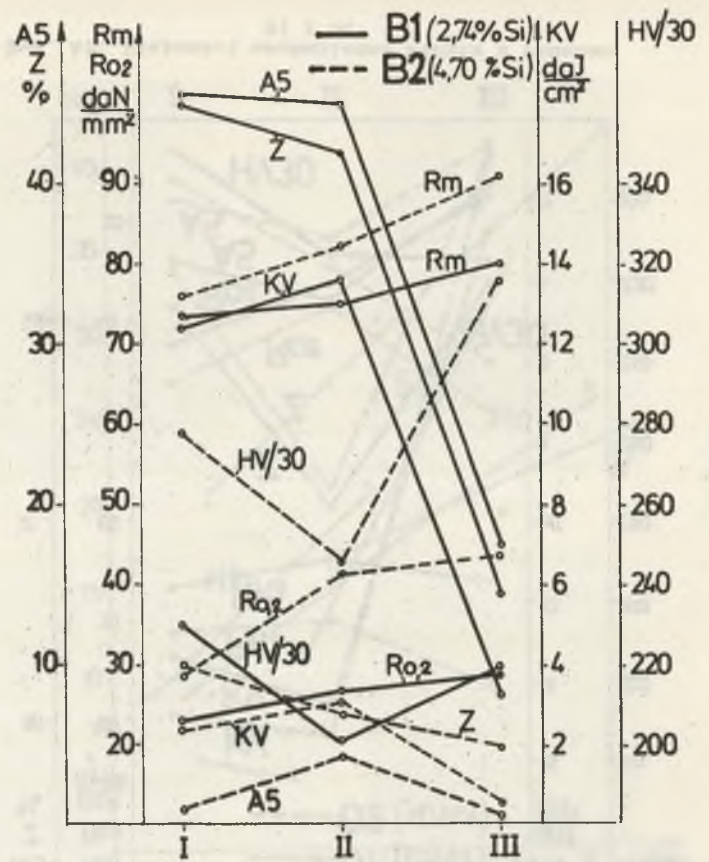


Rys. 38. Stanowisko do symulacji cykli cieplnych w próbkach do badań mechanicznych

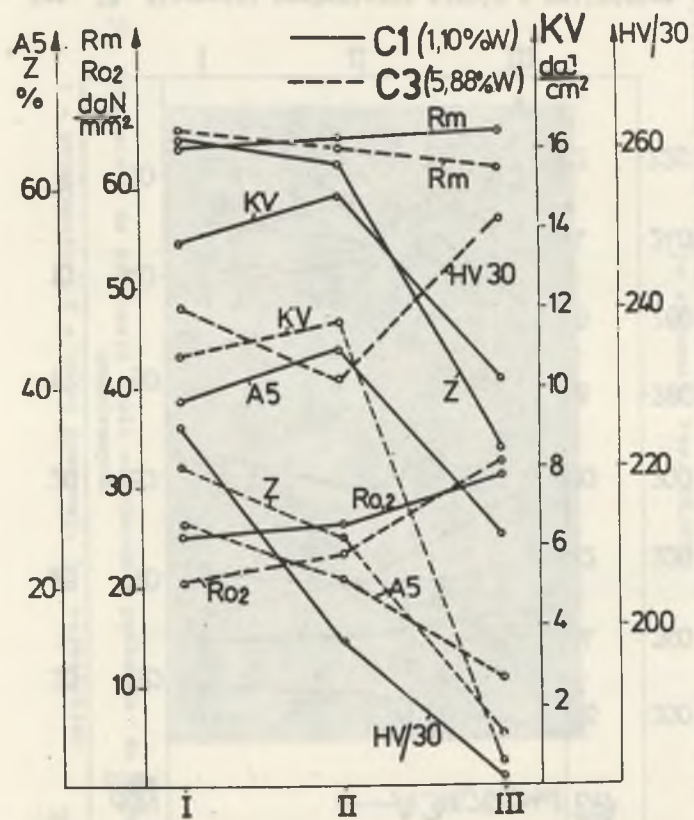
1 - programator, 2 - układ grzewczy, 3 - rejestrator



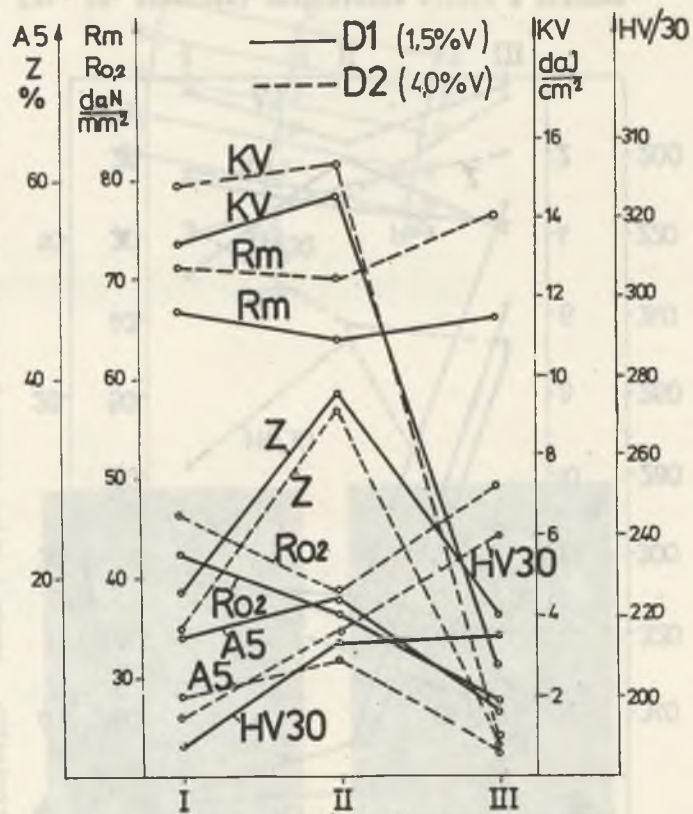
Rys. 39. Własności mechaniczne stopiów z molibdenem A1 i A3



Rys. 40. Własności mechaniczne stopiów z krzemem B1 i B2

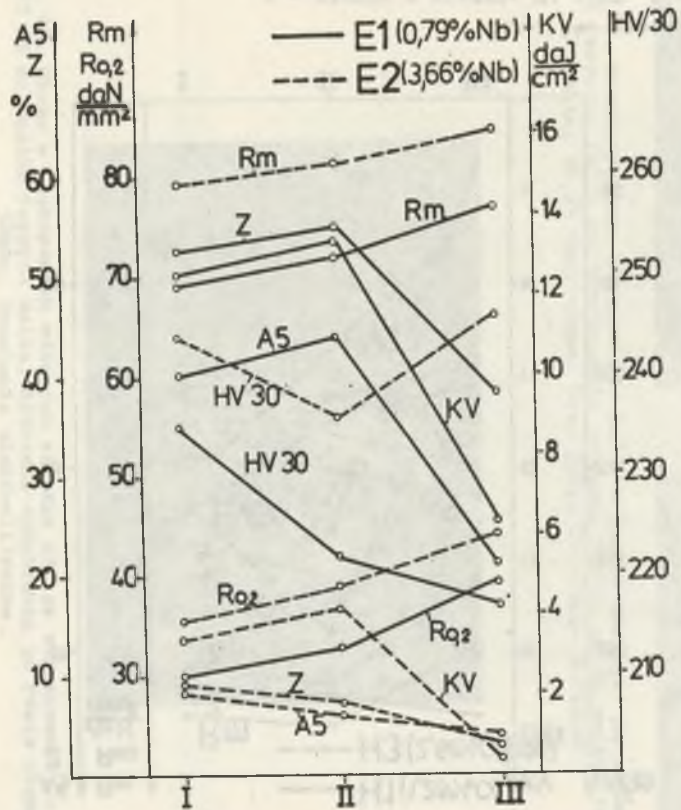


Rys. 41. Własności mechaniczne stopów z wolframem C1 i C3

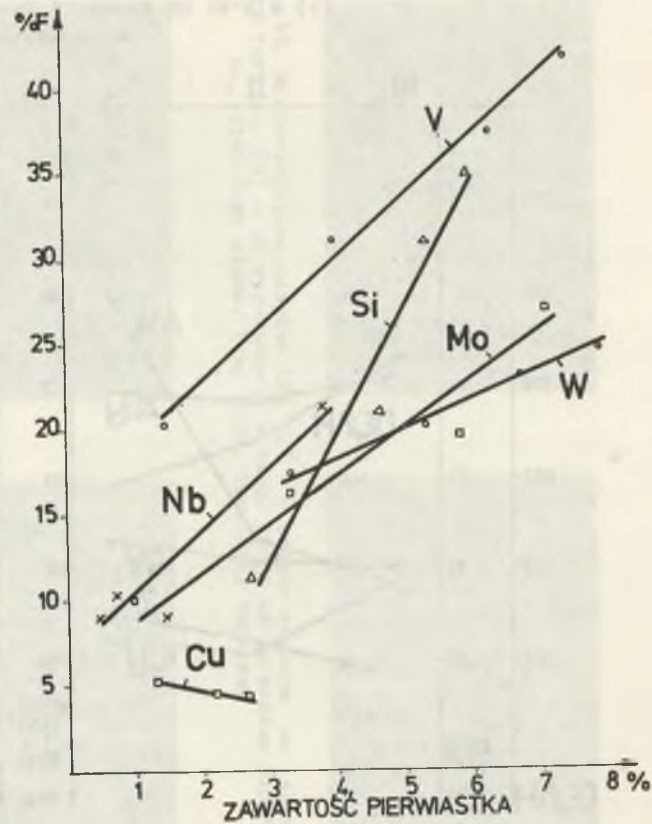


Rys. 42. Własności mechaniczne stopów z wanadem D1 i D2



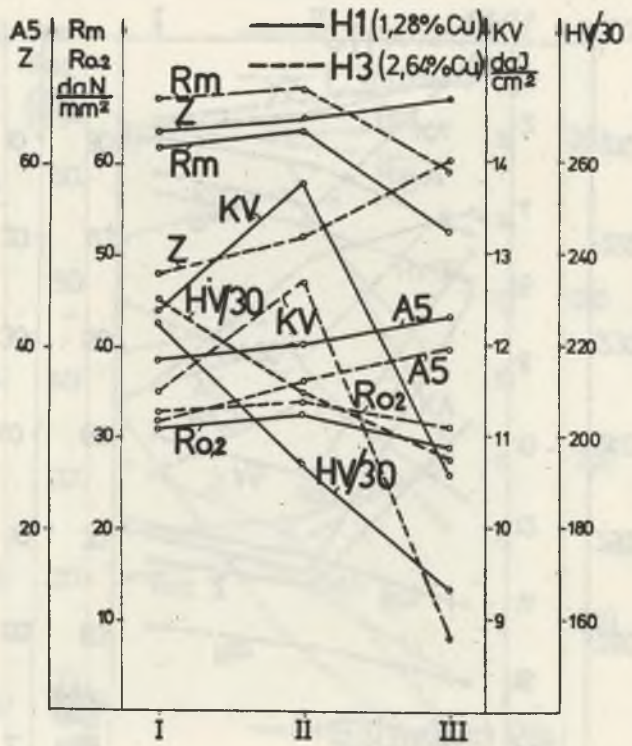


Rys. 43. Własności mechaniczne stopiów z niobem E1 i E2

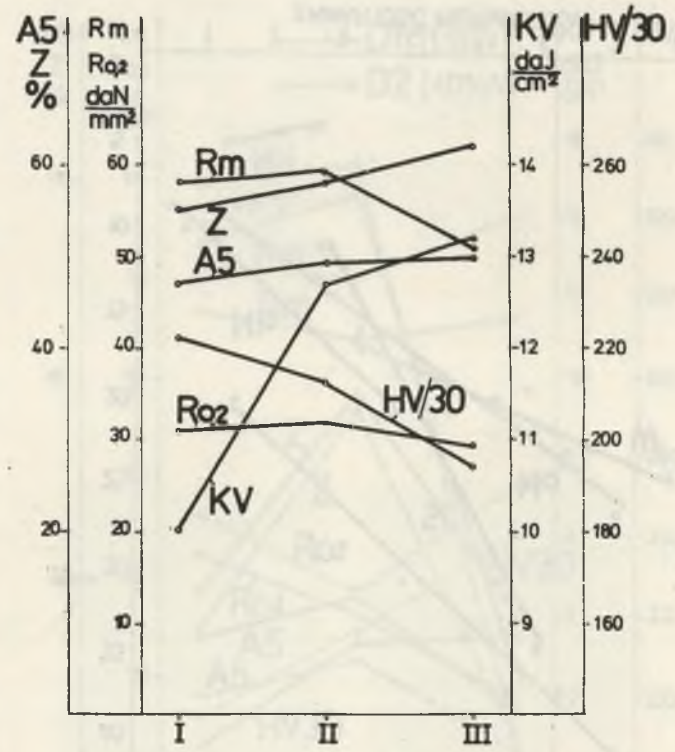


Rys. 45. Wpływ zawartości Mo, Si, W, V, Nb i Cu na ilość ferrytu delta w stopiach typu 18-8 (tablica 8)

a

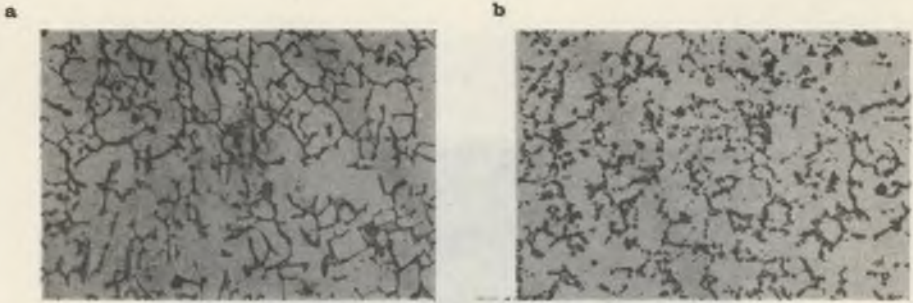


b

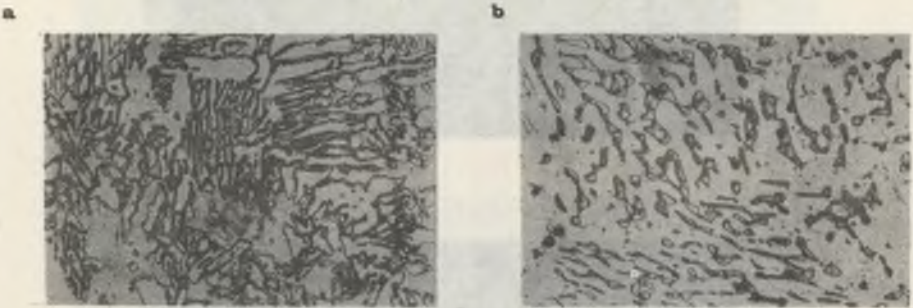


Rys. 44. Własności mechaniczne

a - stopiw z miedzią H1 i H3, b - stopiwa elektrod ES 18-8 B (G)



Rys. 46. Mikrostruktura stopiwa A2: (a) - w stanie surowym po spawaniu, 19,5% ferrytu, (b) - po wygrzewaniu w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta, 15,4% fazy sigma. Pow. 750x. Trawienie Murakami

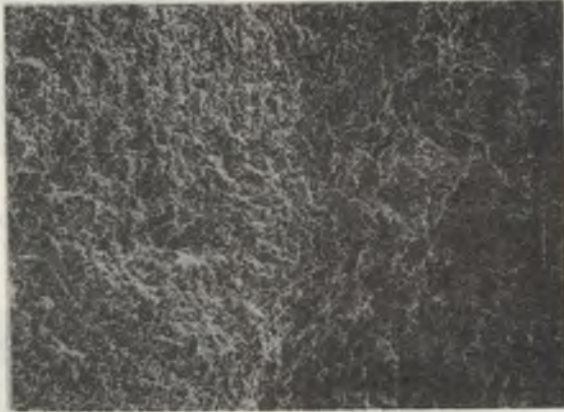


Rys. 47. Mikrostruktura stopiwa D2: (a) - w stanie surowym po spawaniu, 35,9% ferrytu, (b) - po wygrzewaniu w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta, 28,6% fazy sigma. Pow. 750x. Trawienie Murakami

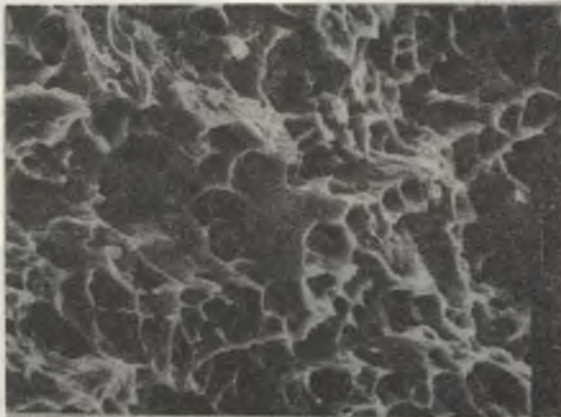


Rys. 48. Obraz w elektronach wtórnych stopiwa A2 po wygrzewaniu w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta. Widoczne wgłębienia po fazie sigma. Pow. 3000x. Trawienie elektrolityczne

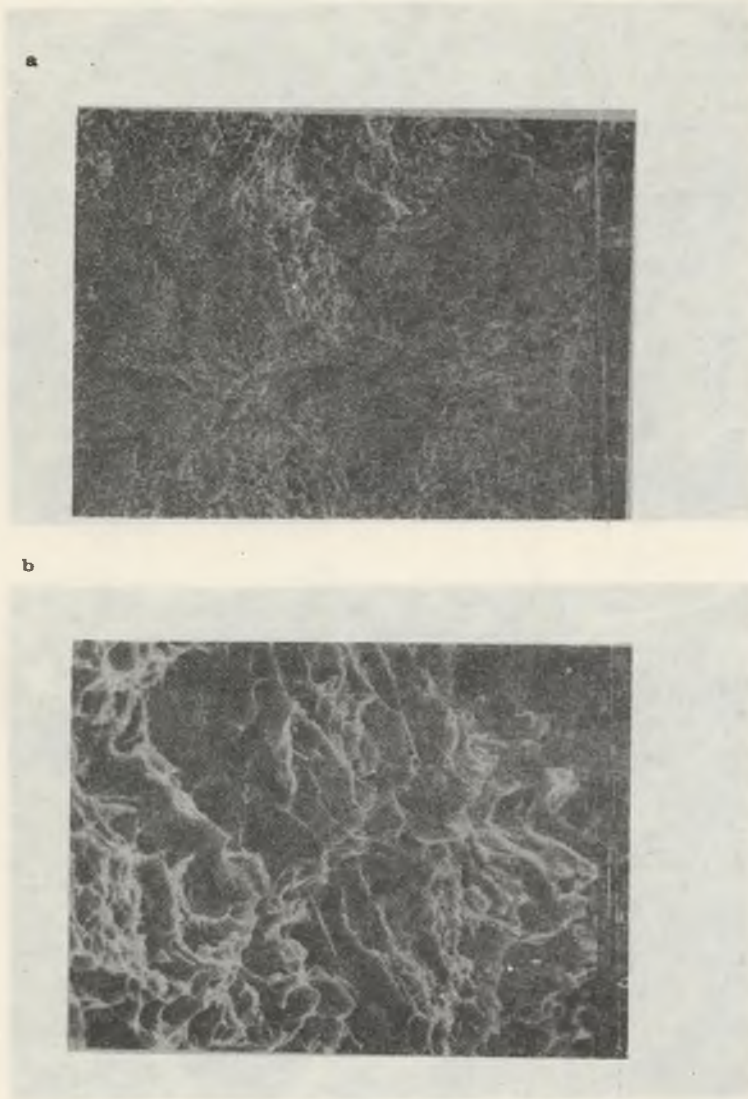
a



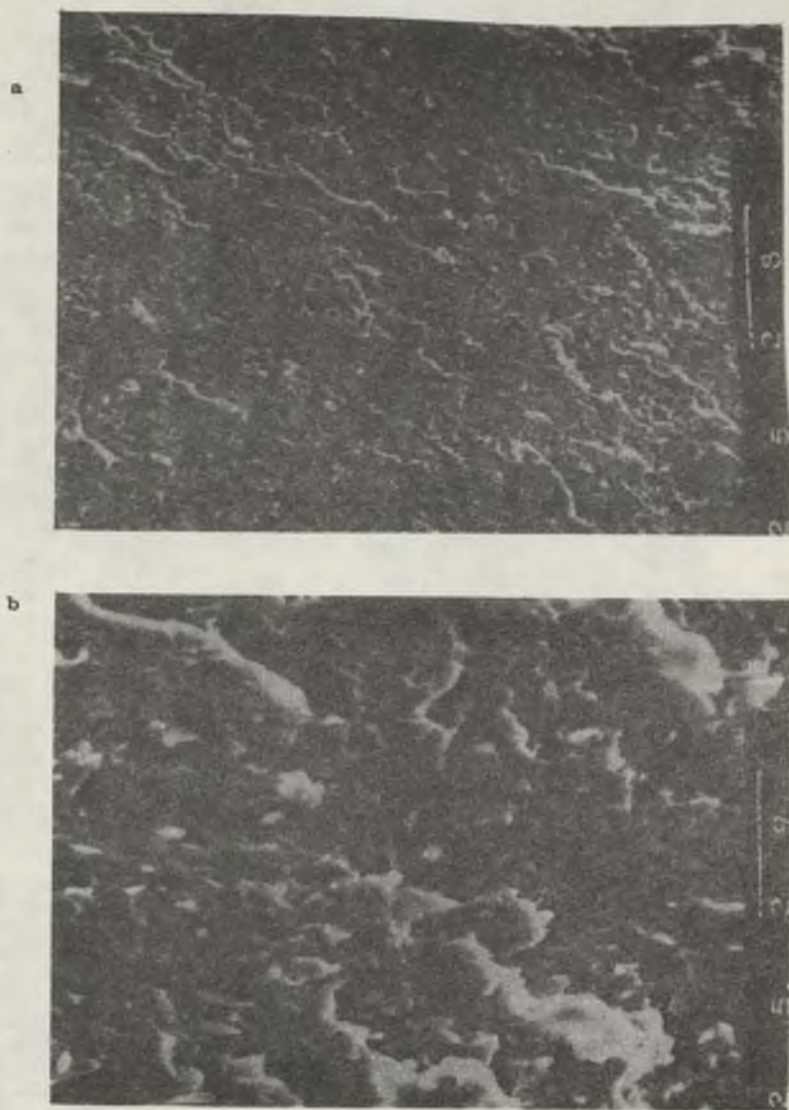
b



Rys. 49. Przełom transkryształiczny ciągliwy odkształcony plastycznie próbki udarnościowej stopiwa B1 w stanie surowym po spawaniu. Mikr. skaningowy  
(a) - pow. 300x, (b) - pow. 3000x



Rys. 50. Przełom transkryształiczny ciągliwy z gniazdami przełomu łupliwego próbki udarnościowej stopiwa B1 po wygrzewaniu w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta. Mikr. skaningowy  
(a) - pow. 300x, (b) - pow. 3000x



Rys. 51. Przełom transkrystaliczny łupliwy z udziałem pęknięć ciągliwych próbki rozciąganej statycznie stopiwa D3 po sigmatyzacji w temp. 750°C aż do zaniku ferrytu delta. Mikr. skaningowy  
(a) - pow. 200x, (b) - pow. 2000x

P 3361 / 77 / 58

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻ-  
NA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- Gliwice — Księgarnia Techniczna, ul. M. Strzody 14b;  
Gliwice — Punkt sprzedaży Studenckiej Spółdzielni Pracy, ul. Wrocławska 4/6;  
Katowice — Księgarnia nr 004, ul. Warszawska 11;  
Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33;  
Bytom — Księgarnia nr 048, pl. Kościuszki 4;  
Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22;  
Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2;  
Rybnik — Księgarnia nr 126, Rynek 1;  
Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7;  
Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288;  
Zawlercie — Księgarnia nr 250, ul. 3 Maja 11;  
Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw PAN, Pałac Kultury i Nauki.

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.