

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

P. 3353/78

HUTNICTWO

**Z. 16
GLIWICE
1978**

SPIS TREŚCI

| | str |
|---|-----|
| 1. Wstęp | 3 |
| 2. Podstawy teoretyczne | 5 |
| 2. 1. Uwagi ogólne | 5 |
| 2. 2. Rozpuszczalność azotu w żelazie i jego stopach | 6 |
| 2. 3. Wpływ składu chemicznego na rozpuszczalność azotu w żelazie | 16 |
| 2. 4. Termodynamika tworzenia się azotków w ciekłym żelazie | 18 |
| 2. 5. Zagadnienie krystalizacji żeliwa | 20 |
| 3. Analiza danych literaturowych — przesłanki i teza pracy | 22 |
| 4. Badania własne | 24 |
| 4. 1. Cel i zakres badań doświadczalnych | 24 |
| 4. 2. Technologia przygotowania materiału do badań | 25 |
| 4. 3. Metody badawcze | 29 |
| 5. Wyniki badań | 37 |
| 5. 1. Struktura materiałów użytych do badań | 37 |
| 5. 2. Badania na mikroskopie telewizyjnym | 39 |
| 5. 3. Rentgenowska analiza izolatów | 43 |
| 5. 4. Mikroanaliza rentgenowska | 45 |
| 5. 5. Badania własności mechanicznych | 48 |
| 5. 6. Wyniki analizy przebiegu krystalizacji żeliwa metodą zdejmowania różniczkowych krzywych krzepnięcia | 49 |
| 6. Analiza wyników | 63 |
| 6. 1. Uwagi wstępne | 63 |
| 6. 2. Grafityzacja żeliwa | 63 |
| 6. 3. Kształtowanie struktury osnowy metalicznej | 69 |
| 6. 4. Ocena własności mechanicznych | 70 |
| 6. 5. Uwagi końcowe | 70 |
| 7. Wnioski | 72 |
| Literatura | 73 |
| Streszczenie | 77 |

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 587



EUGENIUSZ KRZEMIEN

P. 3353/78

ODDZIAŁYWANIE AZOTU
NA PROCES KRYSTALIZACJI
I STRUKTURĘ ŻELIWA
SFEROIDALNEGO
Z MIKRODODATKAMI
AZOTKOTWÓRCZYMI

PL ISSN 0324-802X

GLIWICE

1978

OPINIODAWCA
Prof. zw. dr hab. inż. Adam Gierek

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU

Maciej Michałowski

SEKRETARZ REDAKCJI

Jan Znamirowski

OPRACOWANIE EDYTORSKIE

Anna Biażkiewicz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 3,55 Ark. druk. 5 Papier offsetowy kl. V. 70x100 80, g
Oddano do druku 11 10 1978 Podpis. do druku 3.11.1978 Druk ukończ. w listop. 1978
Zam. 1191/78 W-24 Cena zł 9,-

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

P. 356/78

1. WSTĘP

Wśród odlewniczych stopów żelaza żeliwo sferoidalne zajmuje miejsce szczególne. Zachowując dobre własności odlewnicze, charakteryzuje się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi, a w przypadku ferrytycznej osnowy metalicznej również znaczną ciągliwością. Zespół tych cech utwarza możliwości stosowania ferrytycznego żeliwa sferoidalnego na odlewy pracujące w warunkach obciążeń dynamicznych oraz w złożonych stanach naprężeń.

Szerokie zastosowanie żeliwa sferoidalnego jest jednym z najbardziej opłacalnych kierunków wykorzystania tworzyw metalowych. Szczególne znaczenie ma technologia uzyskiwania struktury ferrytycznej żeliwa wprost w formie odlewniczej, dzięki wytwarzaniu ciekłego metalu o składzie chemicznym założonym z góry [1].

Podjęcie przed 30 laty produkcji żeliwa sferoidalnego wzbudziło duże zainteresowanie badaczy przede wszystkim procesami krystalizacji pierwotnej wysokowęglowych stopów żelaza. Zasadniczym przedmiotem badań stał się problem krystalizacji grafitu, gdyż zarówno postać jak i ilość oraz rozmieszczenie grafitu w osnowie metalicznej mają decydujący wpływ na własności mechaniczne żeliwa. Prowadzone od wielu lat badania, mające na celu wyjaśnienie mechanizmu grafityzacji, a szczególnie procesu sferoidyzacji grafitu, zgromadziły wiele materiału i pozwoliły wyjaśnić niektóre aspekty tego problemu. Tym niemniej pozostaje on dotychczas nie rozstrzygnięty i jest nadal najważniejszym problemem badawczym w metalurgii i odlewnictwie żeliwa.

Czynnikiem decydującym o własnościach odlewu jest jego mikrostruktura zależna od składu chemicznego żeliwa oraz od warunków jego krzepnięcia w zakresie eutektycznym i stygnięcia w zakresie eutektoidalnym. Sterując tymi parametrami, można np. uzyskać żeliwo sferoidalne z wydzieleniami cementytu eutektycznego i grafitu kulkowego w osnowie ferrytycznej, dzięki czemu odlewy z takiego żeliwa charakteryzują się wysoką odpornością na ścieranie, łatwością docierania się elementu w procesie tarcia oraz dobrą obrabialnością [2].

Na proces krystalizacji żeliwa, oprócz zasadniczego składu chemicznego, duży wpływ wywierają pierwiastki występujące w ilościach śladowych. Dużą rolę w tym względzie przypisuje się również gazom. Istnieje obszerna literatura dotycząca wpływu azotu na własności żeliwa szarego z grafitem płatkowym. Brak jest natomiast w literaturze nawet hipotez, które by w sposób przybliżony określały jego rolę w procesach sferoidyzacji grafitu. Nabiera to dużego znaczenia wobec faktu, że opracowano metody, pozwalające uzyskać żeliwo o zwiększonej zawartości azotu, który wydzielony np. w

postaci trudno topliwych azotków o dużej twardości na tle miękkiej ferrytycznej osnowy metalicznej przyczyni się do otrzymania odlewów o korzystnych własnościach, przedstawionych w pracach [2, 3]. Wyjaśnienie wpływu azotu i azotków na proces krystalizacji żeliwa może się więc okazać cennym uzupełnieniem w zakresie projektowania struktury i własności odlewów, co jest jednym z podstawowych zadań inżynierii materiałowej.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

2.1. Uwagi ogólne

Azot jako składnik stopowy może - w zależności od jego stężenia oraz stężenia innych pierwiastków - oddziaływać dodatnio lub niekorzystnie na strukturę i własności stopów żelaza. Badaniom w tym zakresie poświęcono wiele prac [4÷15], z których najważniejsze wyniki i wnioski przedstawiono w artykule [16]. Działanie azotu jest podobne do oddziaływania węgla, co wynika z podobieństwa układów równowagi faz Fe-C i Fe-N.

Azot jest pierwiastkiem, który zwiększa skłonność do krystalizacji żeliwa w układzie metastabilnym: w miarę zwiększenia zawartości azotu zwiększa się stopień przechłodzenia żeliwa względem równowagowej temperatury krystalizacji żeliwa w układzie stabilnym, a w stanie stałym zwiększona zostaje stabilność cementytu. W pracach [5, 8, 13] wykazano istotny wpływ azotu na liczbę i wymiary komórek eutektycznych, powstających przy krystalizacji żeliwa. I tak np. N. Volianik [13] zaobserwował w strukturze żeliwa, przedmuchiwanego azotem za pomocą lancy, zwiększenie liczby komórek eutektycznych z 14 do 40 na 1 cm^2 , przy zwiększeniu zawartości azotu z 0,002 do 0,02%. Zjawisko to mogłoby być tłumaczone również modyfikującym działaniem materiału lancy, zużywającej się przy wdmuchiwaniu azotu. Jednakże F.A. Mountford [5], który zwiększył zawartość azotu od 0,006 do 0,012% przez obróbkę żeliwa żelazocyjankiem sodu, także zaobserwował zwiększenie się liczby komórek eutektycznych z 11,0 do 22,5 na cm^2 .

Azot w żeliwie wpływa również w znaczny sposób na zmianę postaci wydzieleni grafitowych: ze zwiększeniem jego zawartości płatki grafitu stają się krótsze i grubsze a ich końce - bardziej zaokrąglone, przy czym zwarte wydzielenia grafitu pojawiają się także wówczas, gdy azot jest wprowadzany do żeliwa o małym stopniu nasycenia eutektycznego S_c [4, 5, 15, 17]. Postać grafitu w żeliwie, zawierającym powyżej 0,008% azotu, zbliżona jest niekiedy do grafitu pseudopłatkowego, który występuje w żeliwie sferoidyzowanym małą ilością magnezu, nie wystarczającą dla utworzenia grafitu kulkowego.

Zwiększenie zawartości azotu do około 0,015% w żeliwie wpływa na podwyższenie jego własności wytrzymałościowych, co jest zgodne z wynikami wszystkich badań. Przy zawartości większej niż 0,015% azot jest powodem występowania wad odlewniczych (pęcherze, rzadziliny), obniżających te własności. Przyczyną powstawania tych wad jest zmniejszanie się rozpuszczalności azotu w miarę obniżania się temperatury krzepnącego żeliwa, wzdzie-

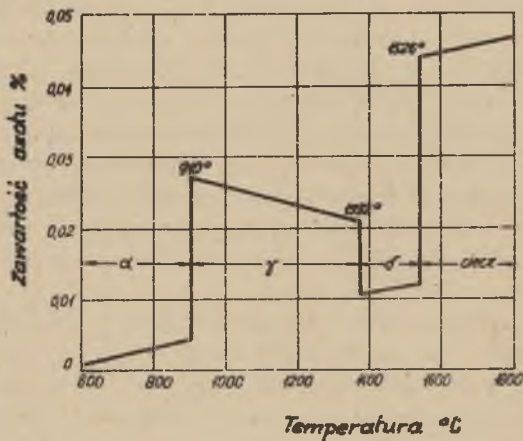
lanie się nadmiaru gazu z metalu, łączenie się jego atomów w cząsteczki, pozostające w odlewie w postaci pęcherzy (w warunkach powolnego krzepnięcia i braku możliwości odprowadzenia gazów z krzepnącego odlewu). Proce- sowi temu można zapobiec, wprowadzając do żeliwa pierwiastki tworzące trwa- łe azotki (np. Ti, Al).

Korzystny wpływ azotu na zmianę własności żeliwa wynika z jego oddzia- ływania na kształtowanie się struktury pierwotnej i wtórnej. I tak, wpływ na strukturę pierwotną polega na rozdrobnieniu komórek eutektycznych [5, 13] oraz na zmianie postaci wydzielań grafitowych [4, 5, 7, 15], natomiast wpływ azotu na strukturę wtórną żeliwa wyraża się zwiększeniem ilości i dyspersji perlitu [7, 17].

Dla uzyskania pełnego obrazu zjawisk, zachodzących przy krzepnięciu że- liwa zawierającego azot, przeanalizowano termodynamiczne aspekty procesu rozpuszczania azotu w żelazie i jego stopach, zjawisko przenoszenia masy w układach gaz - ciekły metal, jak również zagadnienie krystalizacji żeli- wa, uwzględniające proces zarodkowania i wzrostu kryształów grafitu, zwła- szcza kulkowego, w stopach Fe-C.

2.2. Rozpuszczalność azotu w żelazie i jego stopach

Azot w żelazie lub jego stopach może rozpuszczać się w roztworze sta- łym (wówczas oddziałuje na strukturę i własności w największym stopniu) lub występować w połączeniu z innymi pierwiastkami jako fazy międzymeta- liczne. Rozpuszczalność azotu w żelazie w stanie stałym zależy od wielu czynników, wśród których decydującą rolę odgrywa struktura krystaliczna żelaza i temperatura oraz rodzaj, skład i ciśnienie fazy gazowej, z którą



Rys. 1. Rozpuszczalność azotu w żelazie [18]

kontaktuje się żelazo. Jak wynika z rys. 1, rozpuszczalność ta przy ciśnieniu atmosferycznym zmienia się skokowo w temperaturach przemian fazowych.

W tabelicy 1 zestawiono rozpuszczalność azotu w żelazie w stanie stałym w zależności od jego struktury krystalicznej i temperatury, a obliczone doświadczalnie stałe równowagi procesu rozpuszczania się azotu w żelazie przedstawiają się następująco:

$$\lg K_{N,\alpha} = - \frac{3660}{T} + 0,42 \quad (1)$$

$$\lg K_{N,\gamma} = \frac{371}{T} - 1,907 \quad (2)$$

$$\lg K_{N,\delta} = - \frac{2770}{T} + 0,35 \quad (3)$$

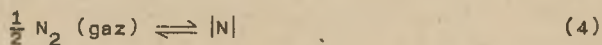
Tabela 1

Rozpuszczalność azotu w żelazie w stanie stałym

| Odmiana alotropowa żelaza | Temperatura w K. | Rozpuszczalność azotu w % |
|---------------------------|------------------|---------------------------|
| α | 1023 | 0,0004 |
| | 1163 | 0,002 |
| γ | 1173 | 0,0250 |
| | 1273 | 0,0235 |
| | 1573 | 0,0220 |
| | 1663 | 0,0210 |
| δ | 1693 | 0,0100 |
| | 1723 | 0,0110 |
| | 1773 | 0,0120 |

Natomiast w ciekłym żelazie rozpuszczalność azotu zwiększa się w porównaniu ze stanem stałym. O. Opravil i R.D. Pehlke - analizując wyniki 20 prac przeprowadzonych w okresie lat 1935-1960 - podają, że rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie przy temperaturze 1873 K może wynosić 0,045-±0,001%.

Rozpuszczanie azotu w ciekłym żelazie może zachodzić po zdysocjowaniu cząsteczek azotu, które przebiega wg równania:



Stała K_N tej reakcji wynosi

$$K_N = \frac{a_N}{p_{N_2}} = \frac{[N] f_N}{p_{N_2}} \quad (5)$$

gdzie:

- $|N|$ - stężenie azotu w żelazie, w % wag.,
- a_N - aktywność azotu,
- p_N - ciśnienie azotu w równowadze z ciekłym metalem, w MPa,
- f_N - współczynnik aktywności.

Obliczona w pracy [20] zmiana standardowej energii swobodnej tego procesu wynosi:

$$\Delta G^0 = 860 + 5,71 T \quad (6)$$

Jak wykazano [20, 21], przy małych wartościach entalpii rozpuszczania, rozpuszczalność jest tylko nieznacznie zależna od temperatury, lecz rośnie wraz z jej wzrostem.

W oparciu o prawo Sievertsa można założyć, że rozpuszczalność azotu jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego azotu nad metalem, co można opisać równaniem określającym rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie w postaci:

$$|N| = K_N \sqrt{\frac{p_{N_2}}{f_N}} \quad (7)$$

Dla czystego żelaza roztwór Fe-N spełnia prawo Henry'ego i wówczas współczynnik aktywności f_N jest równy jedności, zatem zgodnie z równaniem (7) otrzymuje się zależność

$$|N| = K_N \sqrt{p_{N_2}} \quad (8)$$

L.J. Lewi [19] podaje łączny wpływ temperatury i ciśnienia na rozpuszczalność azotu w postaci:

$$|N| = |N_0| \sqrt{p_{N_2}} \cdot e^{\frac{-Q}{2RT}} \quad (9)$$

gdzie:

- $|N_0|$, R - stałe,
- Q - ciepło rozpuszczania 1 mola azotu,
- T - temperatura bezwzględna, w K.

Liczba 2 w mianowniku wykładnika potęgowego wskazuje na to, że gaz wchodzi do roztworu w stanie zdysocjowanym, w postaci atomowej lub jonowej.

K i n e t y k a r o z p u s z c z a n i a a z o t u w c i e k ł y m ż e l a z i e

Szybkość rozpuszczania azotu w ciekłym żelazie była przedmiotem licznych prac badawczych [22+32] i zagadnienie to zostało stosunkowo dokład-

nie poznane. Pewne nieznaczne różnice w poglądach poszczególnych autorów, dotyczące współczynników rozpuszczania, wynikają ze stosowania przez nich odmiennych rodzajów techniki badawczej oraz używania ciekłego żelaza o różnym stopniu czystości. Liczni autorzy [22, 27+29] wykazali, że szybkość rozpuszczania azotu zwiększa się przy redukcyjnym charakterze mieszaniny gazowej, a maleje przy atmosferze utleniającej. G. Naeser [29] opisał mechanizm zmniejszania przez tlen stopnia szybkości absorpcji azotu przez żelazo, w wyniku tworzenia się błonki tlenków żelaza na powierzchni rozdziału gaz-metal. Również W.A. Fischer i A. Hofmann [27] wykazali, że tlen bardzo znacznie obniża szybkość absorpcji azotu.

W wyniku badań [22] ustalono liniową zależność zmiany w stopie stężenia azotu $\log(C_e - C)$ od czasu

$$\log \frac{C_e - C}{C_e - C_0} = k' t \quad (10)$$

gdzie:

C_e - stężenie równowagowe azotu w metalu przy danym ciśnieniu,

C - stężenie azotu po czasie t ,

k' - stała szybkości, zależna od fizykochemicznych własności metalu, warunków termodynamicznych i geometrii układu.

W praktyce topienia stopów żelaza stały kontakt metalu z powietrzem zawierającym ok. 80% azotu wskazywałby na to, że rozpuszczanie azotu w tym metalu powinno tak długo mieć miejsce, aż nie nastąpi nasycenie. Przypadek ten jednak nie zachodzi i normalnie zawartości azotu w stopie nie przekraczają 0,008%, czyli są one niższe od maksymalnej rozpuszczalności określonej stałą równowagi. Przyczyną tego jest fakt, że w metalu rozpuszczać się może jedynie azot atomowy a nie cząsteczkowy, posiadający większą objętość i małą aktywność w stosunku do żelaza.

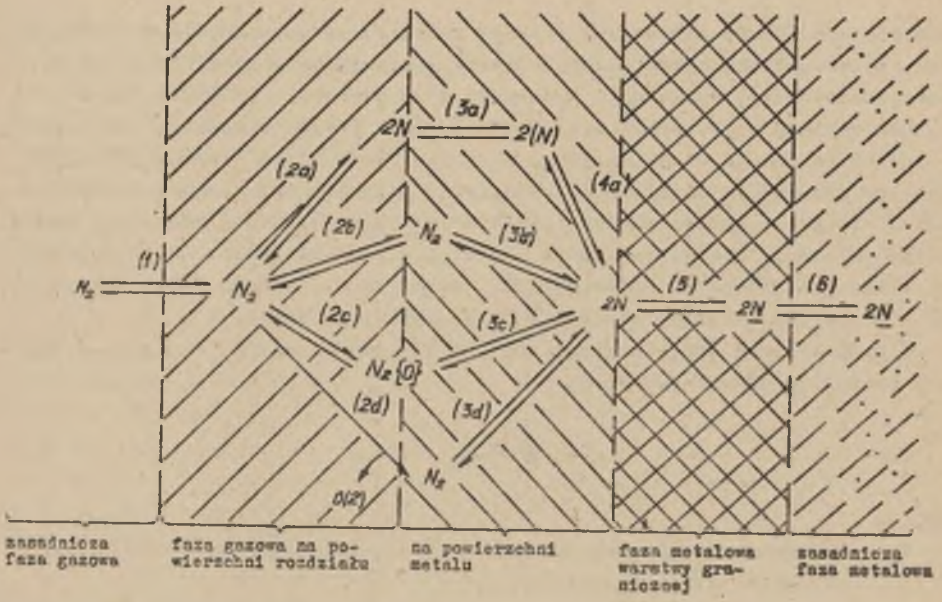
Cząsteczki N_2 są bardzo trwałe: w temperaturze $3500^\circ C$ przy ciśnieniu normalnym zaledwie 5% tych cząsteczek ulega dysocjacji, zaś wzrost temperatury do $8000^\circ C$ zwiększa ilość cząsteczek zdysocjowanych do 40% [19].

W celu opisanego zachowania się azotu w procesach metalurgii żelaza konieczna jest analiza możliwych modeli kinetyki procesu jego rozpuszczania w ciekłym metalu.

W interesujący sposób różnego rodzaju możliwości absorpcji i desorpcji azotu przez ciekłe żelazo przedstawił R.D. Pehlke i J.F. Elliott w wspomnianej już pracy [22] - rys. 2.

Jedną z bardziej prawdopodobnych możliwości absorpcji azotu przez powierzchnię rozdziału gaz - metal do ciekłego metalu jest tzw. "chemiczne sterowanie prędkością reakcji". Równanie szybkości absorpcji ma wówczas postać:

$$\frac{dn}{dt} = A(k_1 p_{N_2} - k_2 C_e^2) \quad (11)$$



Rys. 2. Różne możliwości absorpcji i desorpcji azotu przez ciekłe żelazo [22]

w stanie równowagi, kiedy

$$\frac{dn}{dt} = 0;$$

$$k_1 P_{N_2} = k_2 \cdot C_e^2 \quad (12)$$

i

$$K_N = \frac{k_1}{k_2} \quad (13)$$

gdzie:

- A - pole powierzchni metalu w cm^2 ,
- P_{N_2} - ciśnienie azotu nad powierzchnią metalu - MPa,
- k_1 - szybkość reakcji (4) zachodzącej w prawo,
- k_2 - szybkość reakcji (4) zachodzącej w lewo,
- K_N - stała reakcji (4).

Odmianą tego mechanizmu jest możliwość, kiedy najpierw dysocjuje cząsteczka azotu w fazie gazowej, a następnie na powierzchni metalu adsorbowane są już dwa atomy azotu. Ale, jak już wspomniano, dysocjacja ta ze względu na trwałość N_2 jest bardzo utrudniona. Zatem mechanizm ten (rys.2 - drogi 2a, 3a i 4a) praktycznie jest mało prawdopodobny.

Czynnikami hamującymi proces adsorpcji azotu są również powierzchniowo aktywne pierwiastki, w szczególności zaś tlen i siarka.

Tlen przy dużym ($> 0,02\%$ wag.) pokryciu powierzchni ciekłego metalu gazem desorbuje z metalu wówczas, gdy azot jest adsorbowany (drogi 2d i 3a na rys. 2).

Ciepło reakcji dla całkowitego procesu jest wtedy sumą ciepła aktywacji dla adsorpcji azotu na czystej (nie pokrytej przez tlen) powierzchni (Q_{N_2}) i równoważnego członu dla tlenu (Q_{O_2}). Równanie szybkości procesu można zatem napisać, jak następuje:

$$\frac{dn}{dt} \approx p_{N_2} \cdot k_{1p} \left(\frac{K}{\%O}\right) = p_{N_2} \left(\frac{K}{\%O}\right) \cdot \left[(k_o)_{1p} e^{-\frac{Q_{N_2} + Q_{O_2}}{RT}} \right] \quad (14)$$

gdzie:

$\frac{K}{\%O}$ - część powierzchni metalu nie pokrytej przez tlen,
 $k_{1p} \cdot (k_o)_{1p}$ - stałe szybkości reakcji.

Człon w nawiasie klamrowym po prawej stronie równania jest energią aktywacji procesu w powszechnie znanym wyrażeniu Arrheniouse'a.

Przy bardzo dużej zawartości tlenu cząsteczki azotu mogą być adsorbowane jedynie na warstwie tlenu i ewentualnie przeskakiwać na wolne miejsce powierzchni metalu; proces jest w tym przypadku bardzo powolny (drogi 2c i 3c na rys. 2).

Szybkość reakcji jest wtedy proporcjonalna do $\sqrt{p_{N_2}}$, a liczba wolnych miejsc na powierzchni metalu odwrotnie proporcjonalna do zawartości tlenu.

Dla procesu dyfuzji azotu z fazy gazowej do ciekłego metalu w obecności tlenu i z uwzględnieniem reakcji chemicznej równanie (10) po scałkowaniu, przy warunkach początkowych i brzegowych wynikających z rys. 2, przyjmie postać:

$$\log \left[\frac{C_e - C_o}{C_e - C} \right] = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{A}{V} \left[\frac{K}{\%O} \right] k_{2s} (t - t_o) \quad (15)$$

gdzie:

wielkość $\frac{A}{V}$ określa geometrię układu,
 V - objętość metalu, w cm^3 ,
 k_{2s} - prędkość reakcji (4) zachodzącej na powierzchni metalu.

Wszyscy autorzy [22, 27÷29, 35÷36] stwierdzają, że proces rozpuszczania azotu jest stymulowany zjawiskami dyfuzji i że reakcja powierzchniowa uzależniona jest od zawartości azotu i tlenu w fazie gazowej.

A n a l i z a p r o c e s ó w p r z e n o s z e n i a m a s y

Zbadanie rozpuszczalności azotu w żeliwie oraz wpływu azotków na proces krystalizacji żeliwa wymaga uzyskania zwiększonego stężenia azotu w ciekłym stopie o odpowiednim składzie chemicznym, co zależy od sposobu

wprowadzenia azotu do stopu. Wymaga to znajomości mechanizmu przenoszenia masy w układzie faza gazowa - ciekły metal (azot - ciekły stop Fe-C-Si-X).

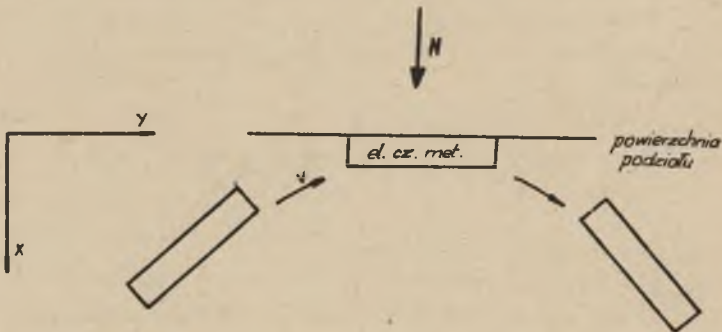
W wyniku reakcji zachodzących w procesie metalurgicznym występuje ruch ciekłego metalu. Może on być potęgowany przez mieszanie, spowodowane oddziaływaniem prądów wirowych, gdy topienie odbywa się w piecu indukcyjnym. Przenoszenie masy na drodze dyfuzji w tych warunkach jest procesem złożonym. Rozpuszczanie się azotu jest bowiem uwarunkowane obu zjawiskami: ruchem ciekłego metalu oraz procesem dyfuzji.

Problemy związane z przepływem masy w układach faza gazowa - ciecz, metody rozwiązania poszczególnych zagadnień i analizy uzyskanych wyników są podane w publikacjach [22, 33÷42]; wynika z nich, że skomplikowane problemy przenoszenia masy w procesach metalurgicznych mogą być sformułowane matematycznie, a ich rozwiązanie wymaga przyjęcia określonego modelu teoretycznego.

Model odnawianej powierzchni

Kontakt elementarnej cząstki metalu o umownie małych wymiarach z azotem znajdującym się w wolnym nie pokrytym przez tlen miejscu na powierzchni metalu zależy od czasu przebywania (ang. "life time") cząstki przy powierzchni. Przy stosunkowo długim czasie przebywania następuje przenikanie azotu prostopadle do kierunku przemieszczania się cząstki.

Na rys. 3 przedstawiono schemat przemieszczania się elementarnych cząstek metalu z głębi kąpiel do jej powierzchni.



Rys. 3. Schemat przemieszczania się elementarnych cząstek w metalu [33]

Ponieważ czas kontaktu elementarnej cząstki metalu z powierzchnią międzyfazową jest bardzo krótki, dla rozwiązania analizowanego problemu można przyjąć model układu półnieskończonego. Rozwiązanie problemu wymaga rozwiązania II prawa Ficka dla tego układu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (16)$$

gdzie:

D - współczynnik dyfuzji,

$0 \leq x < \infty$ oraz $0 < t \leq t_e$, t_e - czas przebywania cząstki przy powierzchni.

Zgodnie z przyjętym modelem (rys. 3) oraz przy uwzględnieniu warunków początkowych i brzegowych:

$$C_e = C_{e,0} \quad \text{dla} \quad x = 0$$

$$C_e = C_{e,Fe} \quad \text{dla} \quad x \rightarrow \infty$$

$$C_e = C_{e,Fe} \quad \text{dla} \quad t = 0$$

rozwiązaniem równania (16) jest wyrażenie

$$\frac{C_e - C_{e,Fe}}{C_{e,0} - C_{e,Fe}} = 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} \cdot dz \right) \quad (17)$$

Należy zaznaczyć, że rzeczywistą zmienną prawej strony równania (17) jest wyrażenie $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, a wyrażenie w nawiasie jest znane jako funkcje błędu i jest zazwyczaj podawane jako erf, gdzie:

$$\text{erf} [f(y)] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{f(y)} e^{-z^2} dz$$

Strumień dyfuzji substancji J_N (azotu) przez powierzchnię $x = 0$ może być wyrażony równaniem

$$J_N = -D \left(\frac{\partial C_N}{\partial x} \right)_{x=0} = (C_{e,0} - C_{e,Fe}) \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{0,5} \quad (18)$$

Jeżeli założymy, że proces dyfuzji zachodzi w czasie t_e , to wówczas średni strumień dyfuzji można wyrazić równaniem

$$J_{N\text{śr}} = \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} J_N dt = 2(C_{e,0} - C_{e,Fe}) \left(\frac{D}{\pi t_e} \right)^{0,5} \quad (19)$$

W celu zwiększenia intensywności rozpuszczania azotu w ciekłym metalu strumień dyfuzji winien być możliwie największy. Podstawowy zatem jest czynnik $(C_{e,0} - C_{e,Fe})$ określający różnicę stężeń azotu na granicy podziału faza gazowa - ciekły metal oraz w ciekłym metalu.

Opierając się na równaniu (18) oraz uwzględniając wyrażenie na współczynnik przenoszenia masy dla przypadku małych wartości stężenia substancji dyfundującej, można sformułować wyrażenie określające współczynnik przenoszenia masy dla przypadku azotowania ciekłego żelaza (model odnawianej powierzchni)

$$k_N = 2 \left(\frac{D}{\pi t_e} \right)^{0,5} \quad (20)$$

Analiza równań (18), (19) i (20) wykazuje, że zasadniczą sprawą jest znajomość parametru t_e , który wyraża czas kontaktu elementarnej cząstki ciekłego metalu z dyfundującą substancją.

Model pęcherza gazu

Pomiary napięcia powierzchniowego przeprowadzone przez P. Kozakiewicza [35] oraz przez F.A. Holdena i W.D. Kingera [36] wykazują, że pokrycie powierzchni ciekłego żelaza przez tlen jest stosunkowo duże i wynosi ponad 0,02% wag.; w połączeniu z faktem, że szybkość absorpcji jest proporcjonalna do $\sqrt{p_{N_2}}$, tłumaczy to w dostateczny sposób, dlaczego absorpcja azotu z fazy gazowej przez ciekłe żelazo nie osiąga stanu nasycenia.

Rozważając azotowanie ciekłego żelaza, w wyniku którego uzyskuje się wewnątrz cieczy pęcherze gazu zawierające również azot, mechanizm kinetyki rozpuszczania można przedstawić następująco (rys. 4). Czas kontaktu elementarnej cząstki cieczy t_e , zgodnie z oznaczeniami podanymi na tym rysunku można wyrazić równaniem

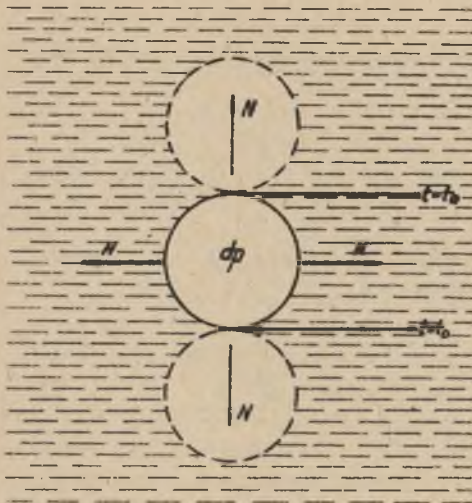
$$t_e = \frac{d_p}{v} \quad (21)$$

gdzie:

- d_p - średnica pęcherza, mm,
- v - szybkość przemieszczania pęcherza gazu, mm/s.

W przypadku, gdy szybkość przemieszczania się pęcherza gazu jest w przybliżeniu stała, założony model pozwala w stosunkowo łatwy i prosty sposób obliczyć współczynnik przenoszenia masy k_N w procesie azotowania ciekłego żelaza.

Szybkość przemieszczania się pęcherza gazu w warstwie ciekłego metalu określona jest wg P. Daviesa i J. Taylora [42] równaniem:



Rys. 4. Model dyfuzji azotu z pęcherza gazu, przemieszczającego się w ciekłym metalu [33]

$$v = 1,02 \left(\frac{d_p \cdot g}{2} \right)^{0,5} \quad (22)$$

gdzie: g - przyspieszenie ziemskie.

Dla kulistych pęcherzy, powstających np. przy dysocjacji związków chemicznych zawierających azot, szybkość przemieszczania ich w ciekłym żelazie opisać można równaniem [41]

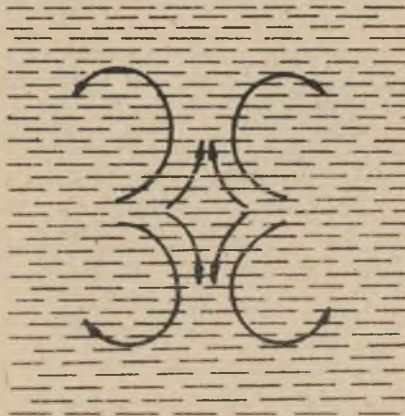
$$v = 0,8 g^{\frac{1}{2}} \cdot v_p^{\frac{1}{6}} \quad (23)$$

gdzie: $v_p = \frac{\pi d_p^3}{6}$ jest objętością pęcherza.

Przyjmując $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ oraz oznaczając przez x odległość pęcherza od miejsca jego powstania, powyższe równanie można zapisać następująco:

$$v = \frac{dx}{dt} = 25 \cdot v_p^{0,167} \quad (24)$$

Oczywiście, że w przypadku, gdy ciekły metal ulega mieszaniu, np. w wyniku oddziaływania prądów wirowych w piecu indukcyjnym, prędkość przemieszczania się pęcherzy odbiega od tej, którą można wyznaczyć z równania (24). Gdy pęcherz dojdzie do pewnego miejsca w górnej części cieczy, może być przez ruch cieczy (rys. 5) z powrotem skierowywany ku jej dolnej części. Wynika stąd, że czas kontaktu elementarnej cząstki cieczy z pęcherzem zawierającym azot będzie o wiele dłuższy niż podczas azotowania żelaza z fazy gazowej, znajdującej się nad powierzchnią metalu w stanie spoczynku. Stwarza to korzystniejsze warunki zwiększenia stopnia nasycenia ciekłego żelaza przez azot.



Rys. 5. Ruch ciekłego metalu w wyniku oddziaływania prądów wirowych

2.3. Wpływ składu chemicznego na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie

W warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia (zgodnie z zakresem niniejszej pracy) rozpuszczalność azotu w żelazie jest funkcją składu chemicznego stopu.

Wpływ pierwiastka stopowego X w pierwszej kolejności zależy od współzależności sił chemicznego wiązania między atomami Fe-X, Fe-N i X-N. Jeżeli siły te między atomami X i N są małe w porównaniu z siłami chemicznego wiązania Fe-X lub Fe-N, atomy azotu rozmieszczają się głównie w sieci atomów żelaza i rozpuszczalność azotu zmniejsza się ze wzrostem zawartości pierwiastka stopowego w żelazie. Odwrotnie, jeżeli siły wiązania chemicznego X-N są większe w porównaniu z siłami między Fe-N i Fe-X, rozpuszczalność azotu zwiększa się z podwyższeniem zawartości pierwiastka stopowego. Zachodzi to w stopach zawierających pierwiastki skłonne do tworzenia azotków trwałych w wysokiej temperaturze.

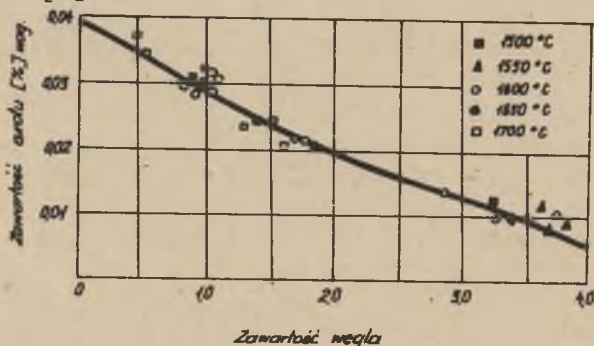
Wpływ pierwiastków stopowych na rozpuszczanie azotu w ciekłych stopach żelaza był przedmiotem dociekań wielu badaczy; najważniejsze wyniki i wnioski omówili O. Opravil i R.D. Pehlke w pracy [20].

Oddziaływanie pierwiastków, występujących najczęściej w stopach Fe-C, można pod tym względem scharakteryzować następująco:

Węgiel. Ze zwiększeniem zawartości węgla maleje rozpuszczalność azotu w żelazie. Przy zawartości węgla, równej 6,68%, azot nie rozpuszcza się w żelazie [46]. Współczynnik aktywności azotu w żelazie, przy zawartości węgla dochodzącej do 4,0%, został określony w pracach [19, 47]:

$$\lg f_N^{(C)} = (0,130 \div 0,135) (\% C) \quad (25)$$

Na rys. 6 pokazano zależność pomiędzy zawartością węgla i azotu w ciekłym żelazie [19].



Rys. 6. Wpływ węgla na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie w zakresie 1500-1700°C [19]

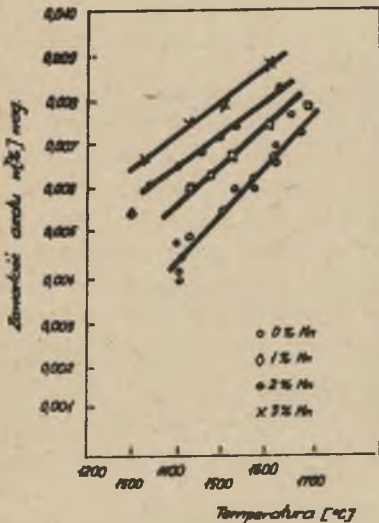
Krzem. W miarę zwiększania zawartości krzemu rozpuszczalność azotu w żelwie zmienia się wg krzywej przedstawionej na rys. 7; do zawartości 2% krzemu następuje zwiększenie rozpuszczalności azotu w żelwie, po czym, przy dalszym powiększeniu zawartości krzemu, obserwuje się jej szybki spadek. To ostatnie można wyjaśnić tworzeniem się azotku krzemu Si_3N_4 , który ma ograniczoną rozpuszczalność w żelwie [19].



Rys. 7. Wpływ krzemu na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelwie przy 1630°C [19]

W pracy [48] podano zależność współczynnika aktywności azotu w żelwie w funkcji zawartości krzemu (do 4% Si)

$$\lg f_N^{(Si)} = 0,048 \% Si \quad (26)$$



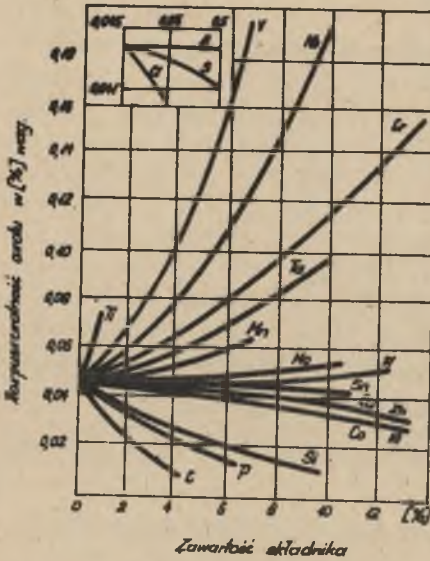
Rys. 8. Wpływ manganu na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelwie [20]

Mangan. W przeciwieństwie do krzemu mangan nieznacznie zwiększa rozpuszczalność azotu w ciekłym żelwie, co ukazuje rys. 8 [20].

Fosfor i siarka. Przyjmuje się, że wpływ fosforu i siarki w zakresie zawartości, w jakim te pierwiastki występują w stopach żelaza, nie ma większego znaczenia, chociaż stwierdzono, że fosfor nieznacznie zmniejsza rozpuszczalność azotu w żelwie [19].

Inne pierwiastki. Jeżeli chodzi o inne pierwiastki, które często występują w stopach żelaza, to można je zestawić pod względem wpływu na rozpuszczalność azotu w żelwie [19].

czalność azotu w tych stopach w dwa szeregi: zwiększających i zmniejszających tę rozpuszczalność. L.I. Lewi [19] zalicza do pierwiastków zwiększających rozpuszczalność azotu w żelazie (wg malejącego działania): Ti, V, Ni, Cr, Ta, Mn, Mo i W, natomiast do pierwiastków zmniejszających tę



rozpuszczalność (wg wzrastającego działania): Al (?), Cu, Zn, S, As, Co, Ni, Si, Al (?), P, O, C, Mg. Autor ten przedstawił wpływ powyższych pierwiastków w postaci graficznej (rys. 9). Miał on jednak wątpliwości co do wpływu aluminium na rozpuszczalność azotu: umieścił bowiem znak zapytania obok Al podanym w dwóch miejscach.

Analizę warunków równowagi układu aluminium - azot w ciekłym żelazie przeprowadzili D.B.Evans i R.D.Pehlke w pracy [31]. Wykazali oni, że rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie zwiększa się nieznacznie wraz z powiększeniem zawartości aluminium; efekt ten staje się bardziej widoczny w wyższych temperaturach. Podobny pogląd wysunął W. Rauterkue [50]. Natomiast inni autorzy [51] stwierdzają, że aluminium zmniejsza rozpuszczalność azotu w żelazie.

Rys. 9. Wpływ pierwiastków na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie [19]

Zależność współczynnika aktywności azotu od zawartości w żelazie aluminium do 8% przy 1973 K wyrażono wzorem [19]

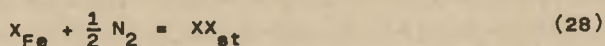
$$\lg f_N^{Al} = 0,09\% Al^2 + 0,008\% Al - 0,011. \quad (27)$$

2.4. Termodynamika tworzenia się azotków w ciekłym żelazie

Na temat tworzenia się azotków w ciekłym żelazie brak jest jednoznacznych poglądów. Termodynamiczna analiza tego procesu wymaga rozważania zmiany swobodnej energii stopu ΔG w zależności od temperatury i stężenia pierwiastka azotkotwórczego oraz ciśnienia cząstkowego azotu nad ciekłym stopem.

Podczas tworzenia się azotku faza ciekła jest w równowadze z fazą gazową nad kąpielą i $\Delta G = 0$.

Reakcje tworzenia azotku w ciekłym żelazie można przedstawić następująco:



Zmiany energii swobodnej omawianego procesu obliczone w pracy [53] dla azotków aluminium, tytanu i boru wynoszą:

$$\Delta G = -316300 + 133,5 T - 9,575 T \lg p_{N_2} - 19,15 T \lg \left(2 \frac{\%Al}{100}\right) \quad (29)$$

$$\Delta G = -350500 + 127,8 T - 9,575 T \lg p_{N_2} - 19,15 T \lg \left(\frac{\%Ti}{100}\right) \quad (30)$$

$$\Delta G = -254500 + 89,2 T - 9,575 T \lg p_{N_2} - 19,15 T \lg \left(5 \frac{\%B}{100}\right) \quad (31)$$

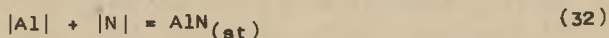
Przyjmując $p_{N_2} = 1$ atm nad powierzchnią ciekłego metalu, otrzymano następujące ilości Al , Ti , B niezbędne do utworzenia odpowiednich azotków (tabl. 2).

Tablica 2

Zawartość Al , Ti i B w żelazie niezbędne do utworzenia azotków

| Temperatura K | Zawartość w % | | |
|---------------|---------------|-------|-------|
| | Al | Ti | B |
| 2000 | 2,63 | 0,32 | 0,21 |
| 1900 | 0,95 | 0,11 | 0,09 |
| 1800 | 0,31 | 0,03 | 0,04 |
| 1600 | 0,09 | 0,009 | 0,014 |

Jak wykazano jednak w rozdziale 2.2, nie ma - praktycznie biorąc - możliwości absorpcji przez ciekłe żelazo azotu z fazy gazowej (wysoka trwałość cząsteczki N_2 , blokowanie absorpcji azotu przez tlen); dlatego, mimo obecności w stopie pierwiastków azotkotwórczych nawet w ilości większej od wartości podanych w tabl. 2, azotki się nie tworzą. Natomiast azot rozpuszczony w ciekłym żelazie wg reakcji (4) przy napotkaniu atomu pierwiastka azotkotwórczego, np. Al , będzie reagował zgodnie z równaniem:



Reakcja (32) jest określona przez stałą równowagi opisaną wyrażeniami:

$$K = \frac{a_{AlN}}{a_{Al} \cdot a_N} = \frac{1}{|Al| \cdot f_{Al} \cdot |N| \cdot f_N} \quad (33)$$

które wskazują na to, że zmiana zawartości azotu wymaga odwrotnie proporcjonalnej zawartości aluminium, natomiast zawartość aluminium potrzebna do utworzenia azotku wynika ze stechiometrii azotku.

W roztworze wieloskładnikowym, jakim jest stop żelaza, np. poddane procesowi azotowania żeliwo z dodatkiem Al, współczynnik aktywności f_{Al} może być określony przy zastosowaniu jednej z postaci równania Wagnera-Chipmana [43]

$$\lg f_{Al} = \sum_{i=Al}^{i=O} e_{Al}^i \%i + e_{Al}^N [\%N] \quad (34)$$

a dla azotu

$$\lg f_N = \sum_{i=C}^{i=Al} e_N^i \%i + e_N^N [\%N] \quad (35)$$

gdzie: e_{Al}^i , e_N^i - parametry oddziaływania składnika "i" na odpowiednio Al i N.

2.5. Zagadnienie krystalizacji żeliwa

Spośród wielu nie wyjaśnionych jeszcze całkowicie zagadnień dotyczących krystalizacji żeliwa, na specjalną uwagę zasługują zagadnienia procesów powstawania zarodków (zarodkowania) i wzrostu kryształów grafitu a zwłaszcza grafitu kulkowego w stopach Fe-C. Istotne wydaje się więc ustalenie wpływu rodzaju struktury i postaci zarodków na powstawanie grafitu kulkowego. Struktura i własności odlewów zależą od obecności w ciekłym żelwie zarodków, które sprzyjają tworzeniu się eutektyki grafit-austenit, obniżają jednocześnie skłonność do powstawania eutektyki austenit-cementyt.

Ze względu na złożoność problematyki oraz istniejące zasadnicze trudności w prowadzeniu badań, umożliwiającą analizę zjawisk i procesów zachodzących w trakcie krzepnięcia żeliwa, przedstawione w dalszej części poglądy mają charakter hipotez. Obszerne omówienie zamieścili Cz. Podrzucki i Cz. Kalata w pracy [58].

Uważa się, że wyjściową strukturą grafitu w stopach Fe-C jest zwarta struktura heksagonalna bloków płaskich warstw atomów C (niezależnie od rodzaju wydzielań grafitu). Wszelkie inne postacie grafitu są postaciami pochodnymi wtórnymi, określonymi przez warunki krystalizacji stopu.

W wyniku przeprowadzonej przez B. Luxa [59], N.G. Girszowicza [60] oraz autorów pracy [58] szerokiej analizy badań nad teorią powstawania grafitu

kulkowego można stwierdzić, że o krystalizacji tej postaci grafitu w żeliwie decydują następujące czynniki:

1. Obecność pierwiastków wpływających korzystnie na kuliasty kształt grafitu. Zalicza się do nich: Mg, Ce, Th, Co, Li, Na, K, Sr, Ba. Pierwiastki te wykazują pewne cechy wspólne:

- a) duże powinowactwo z siarką i tlenem, co pozwala na tworzenie trwałych produktów reakcji i znaczne zmniejszenie zawartości szkodliwych pierwiastków rozpuszczonych w żeliwie,
- b) małą rozpuszczalność w żeliwie,
- c) wyraźną tendencję do tworzenia wydzielań podczas krzepnięcia,
- d) prawdopodobne pewne powinowactwo z węglem a równocześnie małą rozpuszczalność w graficie.

2. Zwiększenie napięcia powierzchniowego ciekłego żeliwa, wynikające głównie z własności pierwiastków sferoidyzujących przedstawiionych w punkcie 1a. Należy jednak zaznaczyć, że niektóre pierwiastki (np. aluminium), mimo iż przez swe działanie odtleniające i odsiarczające wpływają na zwiększenie napięcia powierzchniowego, nie sprzyjają w ogóle sferoidyzacji grafitu; aluminium jest wymieniane [88] wśród pierwiastków sprzyjających krystalizacji grafitu płatkowego.

3. Silne przechłodzenie żeliwa.

J. Jacobs i współautorzy [62] podają trzy zasadnicze hipotezy mechanizmu zarodkowania grafitu kulkowego:

- a) zarodkowanie na węglkach o wiązaniach jonowych, które powstają przez wprowadzenie do ciekłego żeliwa modyfikatora o odpowiednim składzie chemicznym;
- b) zarodkowanie na wydzieleniach siarczków, tlenków lub azotków, które tworzą się w wyniku dodanego sferoidyzatora i (lub) modyfikatora do ciekłego stopu;
- c) zarodkowanie na pęcherzach gazu zawieszonych w ciekłym stopie.

Hipotezy te opierają się na założeniu, że krystalizacja grafitu zachodzi na zarodkach heterogenicznych, różniących się tylko charakterem.

J.P. Sadocha i J.E. Gruzleski [64] sprowadzają rolę pierwiastków eferoidyzujących do ich działania oczyszczającego żeliwo od takich pierwiastków utrudniających krystalizację grafitu kulkowego jak tlen i siarka, i powiększającego napięcie powierzchniowe stopu. Uzykali oni grafit kulkowy bez przeprowadzania zabiegu sferoidyzacji w żeliwie o nadzwyczaj dużym stopniu czystości, wytopionym w próżni.

Zagadnienia krystalizacji grafitu w żeliwie były przedmiotem badań i rozważań teoretycznych wielu innych jeszcze autorów [63÷74, 98, 101], przy czym w pracach [65, 66, 69, 98, 101] sugeruje się, że zarodkami grafitu są azotki aluminium [65, 69, 98] i azotki boru [66, 98, 101] utworzone w ciekłym żeliwie.

3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH - PRZESŁANKI I TEZA PRACY

Z przytoczonych danych literaturowych wynika, że azot może w zależności od jego stężenia i obecności innych pierwiastków wpływać na strukturę i własności żeliwa w dosyć zróżnicowany sposób. Zwiększeniu stężenia azotu do około 0,015% w żeliwie towarzyszy na ogół podwyższenie własności wytrzymałościowych stopu. Wprowadzenie pierwiastków stopowych powoduje odpowiednią zmianę rozpuszczalności azotu w żeliwie.

Występowanie w ciekłym metalu pierwiastków tworzących trwałe azotki zapobiega przechodzeniu azotu do roztworu i zmienia oddziaływanie na strukturę i własności żeliwa. Zagadnienie to nie zostało jednak dotychczas szczegółowo poznane. Z dostępnych danych piśmiennictwa [98] wynika, że takie pierwiastki jak np. Al, posiadające duże zdolności odgazowujące, wiąże bardziej azot niż tlen, dzięki czemu w żeliwie tworzy się dużo drobnych wydzieleni trudno topliwych azotków, które mogą stać się aktywnymi zarodkami krystalizacji. Stwierdzono również [66, 101], że utworzone w ciekłym metalu azotki boru, charakteryzujące się podobnymi do grafitu parametrami sieci krystalicznej oraz zbliżonymi wartościami gęstości, mogą stanowić zarodki grafitu w żeliwie sferoidalnym.

Na podstawie dotychczasowych badań oraz przesłanek teoretycznych można zatem założyć, że przy danym składzie chemicznym żeliwa oddziaływanie azotu na strukturę zależy od możliwości utworzenia trwałych, trudno topliwych azotków, które podczas krzepnięcia stanowiąc będą zarodki grafitu, a w przypadku sferoidyzacji takiego żeliwa, np. za pomocą magnezu, krystalizujący grafit będzie przybierał postać kulkową.

Wyjaśnienia wymaga jednak problem oddziaływania tytanu w żeliwie nasyconym azotem. Pierwiastek ten wykazuje podobnie jak aluminium i bor duże powinowactwo z azotem, ale równocześnie jest pierwiastkiem silnie węglotwórczym.

Na podstawie przytoczonych przesłanek literaturowych oraz wywodów i założeń własnych sformułowano następującą tezę niniejszej rozprawy. Ponieważ w ciekłym żeliwie zawierającym azot oraz silnie azotkotwórcze pierwiastki utworzą się prawdopodobnie liczne dyspersyjne wydzielenia faz międzymetalicznych stanowiących dodatkowe heterogeniczne zarodki grafitu, przez co zwiększy się zdolność do grafityzacji takiego stopu podczas przemiany eutektycznej, wobec czego nawet przy małym stopniu nasycenia eutektycznego S_c żeliwo krzepnąć winno w układzie stabilnym. W celu udowodnienia tej tezy skoncentrowano się na badaniach żeliwa sferoidalnego będącego tworzywem o wyjątkowo korzystnych własnościach odlewniczych i użytkowych; po-

stanowiono w pracy również wykazać, że o postaci grafitu decyduje nie sieć krystaliczna zarodków, a inne czynniki, jak np. zwiększenie napięcia powierzchniowego w wyniku wprowadzenia magnezu do ciekłego stopu.

Zwiększenie zdolności żeliwa do grafityzacji zapewnić winno uzyskanie struktury ferrytycznej odlewu wprost w formie odlewniczej nawet przy niższej zawartości węgla i krzemu niż to jest normalnie wymagane. Żeliwo ferrytyczne z grafitem kulkowym o niskim stopniu nasycenia charakteryzuje się wysokimi własnościami mechanicznymi.

Jednocześnie można przyjąć, że dzięki występowaniu w ciekłym stopie jeszcze przed sferoidyzacją aktywnych zarodków grafitu żeliwo takie nie będzie wymagało przeprowadzenia zabiegu modyfikacji grafityzującej.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Cel i zakres badań doświadczalnych

Dla udowodnienia przyjętej tezy pracy podstawowym celem niniejszych badań i poprzedzających je studiów teoretycznych było prześledzenie procesu rozpuszczania się azotu w technicznym stopie żelaza, jakim jest żeliwo, określenie wpływu azotu i azotków na proces krystalizacji żeliwa oraz ustalenie wpływu azotków na strukturę i własności odlewów z żeliwa sferoidalnego ferrytycznego posiadającego korzystne skojarzenie własności wytrzymałościowych i plastycznych.

W zwykłym żeliwie sferoidalnym czynnikami warunkującymi otrzymanie żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytycznej w stanie surowym są [58, 61, 73, 100]:

- uzyskanie ciekłego metalu, charakteryzującego się odpowiednim składem chemicznym, a przede wszystkim wysoką zawartością węgla (ponad 3,5%) i krzemu (około 3,0%) oraz niską zawartością manganu ($< 0,2\%$);
- zabieg sferoidyzacji przeprowadzony w stosunkowo wysokiej temperaturze (najkorzystniejsza 1723-1753 K);
- zabieg modyfikacji grafityzującej;
- odlanie żeliwa do form, zapewniających odpowiednio powolne stygnięcie odlewów.

Zakładając, że azotki zwiększają zdolność żeliwa do grafityzacji podczas krzepnięcia, a jednocześnie biorąc pod uwagę fakt, że zarówno węgiel jak i krzem obniżają rozpuszczalność azotu w ciekłym metalu, w pierwszym etapie badań skoncentrowano się na ustaleniu parametrów procesu metalurgicznego zapewniającego maksymalne nasycenie stopu azotem i utworzenie azotków, a następnie uzyskanie struktury ferrytycznej żeliwa wprost w formie odlewniczej.

Drugi etap badań obejmował wykonanie zasadniczych wytopów, ocenę ich mikrostruktury przy zastosowaniu mikroskopii świetlnej, rentgenowskiej a analizy fazowej izolatów oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Przeprowadzono również ilościową ocenę faz z zastosowaniem mikroskopu telewizyjnego, przyjmując zgodnie z założeniami, że wystąpią istotne różnice parametrów rozkładu i ilości wydzielonego grafitu w stopach zawierających azotki w stosunku do żeliwa wyjściowego^{x)}.

^{x)} W niniejszej pracy za "wyjściowe" uważa się żeliwo bez zabiegu azotowania.

W końcowej fazie tego etapu przeprowadzono badania określające wpływ azotków na przebieg krystalizacji, stosując metodę analizy różniczkowej krzywych krzepnięcia żeliwa.

4.2. Technologia przygotowania materiału do badań

Do wytopów zastosowano następujące materiały: surówkę specjalną Sorel, żelazo "Armco", żelazokrzem Si75, zaprawę Fe-Si-Mg, modyfikator SiCa31, technicznie czyste aluminium, żelazo-bor, żelazo-tytan oraz dwucyjanodwuamid (DCD) - $C_2N_4H_4$. Skład chemiczny metalowych materiałów wsadowych stosowanych w badaniach podaje tabl. 3.

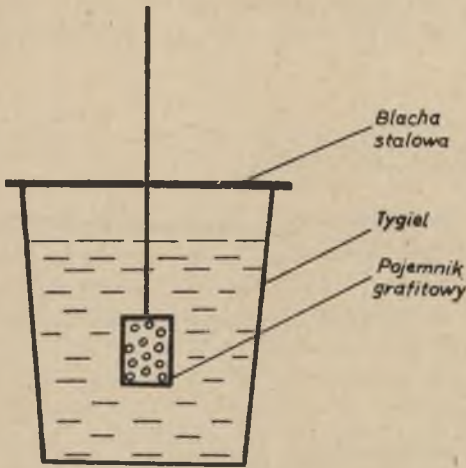
Tablica 3

Skład chemiczny metalowych materiałów wsadowych

| Materiał | Skład chemiczny, % wag. | | | | | | | |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-----|------|---------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Mg | Ca | Al/B/Ti |
| Surówka Sorel | 4,12 | 0,18 | 0,005 | 0,012 | 0,009 | - | - | - |
| Żelazo Armco | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,006 | 0,008 | - | - | - |
| Si75 | 0,02 | 75,59 | 0,25 | 0,024 | 0,002 | - | - | Al-1,73 |
| Fe-Si-Mg | - | 42,0 | - | - | - | 6,2 | - | - |
| Si-Ca31 | - | 61,0 | - | 0,030 | 0,015 | - | 32,5 | - |
| Fe-B | - | 7,65 | - | - | - | - | - | B-11,35 Al-10,07 |
| Fe-Ti | 0,14 | 3,53 | - | - | - | - | - | Al-4,31 Ti-25,01 |

Wytopy przeprowadzono w elektrycznym piecu indukcyjnym średniej częstotliwości (2,5 kHz) o pojemności 200 kg i kwaśnym wyłożeniu tygla. Azot wprowadzano w postaci dwucyjanodwuamidu (DCD), który w ilości 0,02% masy metalu umieszczano w pojemniku grafitowym i zanurzano w ciekłym żelazie, osłaniając powierzchnię metalu blachą stalową - rys. 10. W kontakcie z ciekłym żelazem DCD uległ dysocjacji, a wydzielający się wodór spalał się, co objawiało się powstawaniem płomienia. Zanik płomienia świadczył o zakończeniu procesu dysocjacji (trwającego około 40 s); wówczas wyjmowano pojemnik grafitowy, który nadawał się jeszcze do kilkakrotnego użycia.

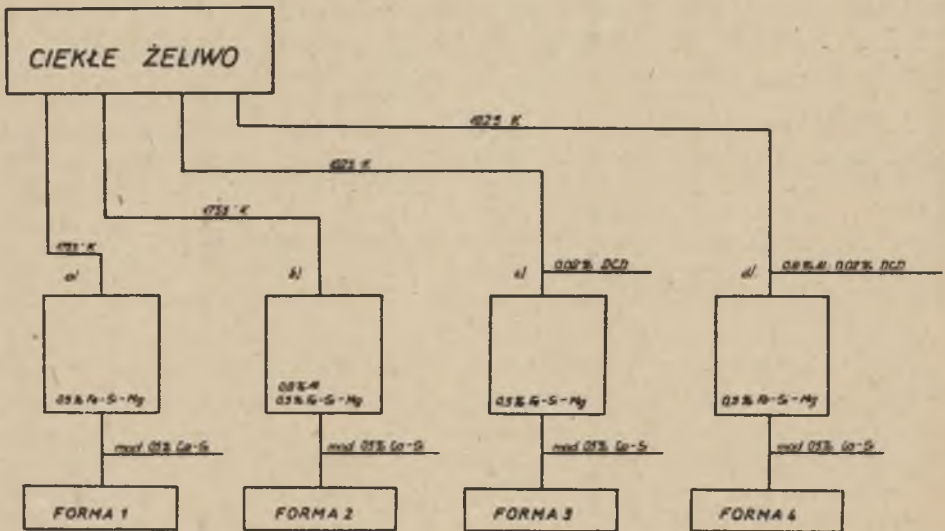
Wstępne wytopy wykazały, że korzystniejsze - z punktu widzenia ilości utworzonego azotku aluminium, boru lub tytanu - jest wprowadzenie najpierw azotu a potem pierwiastka azototwórczego. Stwierdzono również, że czas od momentu wprowadzenia azotu do momentu odlania żeliwa winien być



Rys. 10. Schemat wprowadzenia DCD do ciepłego żeliwa

jak najkrótszy. Fakt ten zadecydował o tym, że aczkolwiek początkowo azot wprowadzano przy temperaturze 1873 K, uzyskując wówczas najwyższe zawartości azotu w odlewach, w następnym etapie prób wprowadzono go przy temperaturze 1823 K. Stwierdzono przy tym, że w miarę obniżania się temperatury z 1873 K (wprowadzanie azotu i pierwiastka azototwórczego) do temperatury 1753 K (sferoidyzacja) następowało znaczne zmniejszenie zawartości azotu, w wyniku jego desorpcji oraz wypływanie azotków do żużla.

Zasadnicze wytopy (realizowane w dwu etapach) prowadzono więc wg schematu pokazanego na rys.11.



Rys. 11. Schemat technologii otrzymywania materiału do badań

Uwaga: w drugim etapie w punkcie (d) wprowadzono jako pierwiastki azototwórcze: aluminium, bor (w postaci Fe-B) i tytan (w postaci Fe-Ti) lub aluminium i bor równocześnie. Poza tym nie przeprowadzono zabiegu modyfikacji.

Obejmował on w I etapie roztopienie wsadu o składzie 90% surówki Sorel, 8% żelaza Armco, 2% Si75 i otrzymanie ciekłego żeliwa w temperaturze 1753 K oraz:

- a) spuszczenie 1/4 metalu do podgrzanej kadzi z umieszczonym na jej dnie sferoidyzatorem, ściągnięcie żużla, narzucenie na powierzchnię metalu modyfikatora, wymieszanie drągim drewnianym, ściągnięcie żużla i zalanie jednej formy;
- b) umieszczenie na dnie kadzi obok sferoidyzatora - przed spuszczeniem następnej 1/4 porcji żeliwa - porcji aluminium i odlanie drugiej formy po zabiegach jak w punkcie a);
- c) przegrzanie żeliwa do temperatury 1823 K, wprowadzenie pojemnika grafitowego z DCD; dalsze czynności jak w punkcie a);
- d) wprowadzenie do ostatniej porcji żeliwa w tygłu uzupełniającej części DCD oraz porcji aluminium (przy temperaturze 1753 K); dalsze czynności jak w punkcie a).

W drugim etapie w punkcie d) wprowadzano, jako pierwiastki azotkotwórcze bor (w postaci Fe-B) i tytan (w postaci Fe-Ti) lub aluminium i bor jednocześnie. Poza tym nie przeprowadzano zabiegu modyfikacji.

Na podstawie szczegółowej analizy wpływu pierwiastków na rozpuszczalność azotu w żelwie (rozd. 2.3) oraz w wyniku wstępnej fazy badań ustalono następujący skład chemiczny żeliwa wyjściowego:

C - $2.9 \pm 3.1\%$; Si - $2.4 \pm 2.6\%$; Mn < 0,05%; P < 0,06%; S < 0,02%; Mg - $0.03 \pm 0.07\%$.

Założona zawartość krzemu i magnezu powinna być uzyskana po zabiegu sferoidyzacji, dlatego żeliwo przed tym procesem powinno zawierać $1.0 \pm 1.2\%$ Si. Wcześniejsze badania [86, 104] oraz dane literaturowe [19, 53] pozwoliły ustalić zawartość dodawanych pierwiastków azotkotwórczych w przedziałach Al - $0.3 \pm 0.7\%$; B - $0.1 \pm 0.2\%$; Ti - $0.1 \pm 0.2\%$.

Ogółem przeprowadzono 23 wytopy.

Technologia wykonania wszystkich odlewów była taka sama i polegała na odlewaniu próbek w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 300 x 150 x 25 mm w suszonej formie piaskowo-łkowej. Otrzymane odlewy po oczyszczeniu poddawano obróbce mechanicznej, w wyniku której przygotowywano próbki do badań struktury i do określania własności mechanicznych. Całą serię badań przeprowadzono na próbkach z wytopów, których skład chemiczny zestawiono w tablicy 4. Symbole literowe w tej tablicy oznaczają odpowiednio:

A - żeliwo wyjściowe, B - żeliwo z azotem, C - żeliwo z aluminium, D - żeliwo z azotem i aluminium, E - żeliwo z azotem i borem, F - żeliwo z azotem i tytanem, G - żeliwo z azotem, aluminium i borem.

Tablica 4

Wyniki analizy chemicznej

| Ozna- czenie żeliwa | Zawartość pierwiastków w % | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Mg | N ^x ₂ | O ^x ₂ | Al | B | Ti |
| A1 | 3,20 | 2,31 | 0,02 | 0,003 | 0,006 | 0,051 | 0,0036 | 0,0036 | - | - | - |
| B1 | 3,09 | 2,43 | 0,02 | 0,010 | 0,006 | 0,063 | 0,0161 | 0,0032 | - | - | - |
| C1 | 2,89 | 2,48 | 0,03 | 0,011 | 0,008 | 0,07 | 0,0038 | 0,0050 | 0,6 | - | - |
| D1 | 2,88 | 2,38 | 0,03 | 0,010 | 0,008 | 0,036 | 0,0099 | 0,0029 | 0,66 | - | - |
| A2 | 2,86 | 1,51 | ≤1 | 0,025 | 0,009 | 0,048 | 0,004 | 0,0054 | - | - | - |
| B2 | 2,85 | 2,46 | ≤1 | 0,022 | 0,007 | 0,045 | 0,0170 | 0,0037 | - | - | - |
| C2 | 3,01 | 2,56 | ≤1 | 0,028 | 0,007 | 0,054 | 0,0053 | 0,0011 | 0,71 | - | - |
| D2 | 3,07 | 2,61 | ≤1 | 0,028 | 0,005 | 0,039 | 0,0099 | 0,0008 | 0,63 | - | - |
| E2 | 3,07 | 2,38 | ≤1 | 0,025 | 0,005 | 0,050 | 0,0120 | 0,0027 | - | 0,12 | - |
| F2 | 3,03 | 2,30 | ≤1 | 0,030 | 0,007 | 0,060 | 0,0096 | 0,0032 | - | - | 0,17 |
| G2 | 3,22 | 2,52 | ≤1 | 0,030 | 0,005 | 0,043 | 0,0097 | 0,0022 | 0,71 | 0,14 | - |

Uwaga: 1) Wytopy A1 - D1 były modyfikowane wapniokrzemem SiCa31 wprowadzanym w ilości 0,5%, natomiast w wtopach A2 - G2 nie przeprowadzono modyfikacji.

x) zawartości azotu i tlenu oznaczano za pomocą exhalografu EA1 firmy Balzers.

4.3. Metody badawcze

Celem rozwiązania podjętego zadania eksperymentalnego wykorzystano następujące metody badawcze i pomiarowe:

- obserwacja mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopu świetlnego,
- ilościowa analiza faz z zastosowaniem mikroskopu telewizyjnego,
- rentgenowska analiza izolatów z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego,
- mikroanaliza rentgenowska,
- pomiary R_m , A_5 i HB,
- analiza krystalizacji żeliwa metodą zdejmowania różniczkowych krzywych krzepnięcia.

W celu prowadzenia obserwacji metalograficznych za pomocą mikroskopu świetlnego MeF-2 firmy Reichert stosowano zgięty wycięty ze środka odlewów i trawiono następnie w nitalu. Badania wykonane na mikroskopie telewizyjnym "Quantimet 720" firmy Metals Research Cambridge miały za zadanie wyznaczenie rozkładu płaskiego i przestrzennego wydzieli grafitu oraz analizę procentowego udziału objętościowego składników strukturalnych. Parametry rozkładu płaskiego i przestrzennego wydzieli grafitu wyznaczano na próbkach nietrawionych, natomiast analizy procentowego objętościowego udziału składników strukturalnych dokonywano na próbkach trawionych nitałem. Ze względu na występowanie w próbkach B1, B2, E2 i F2 cementytu eutektycznego w celu jego oznaczenia trawienie przeprowadzono najpierw w pikryniania sodu, później dopiero po trawieniu nitałem określano ilości ferrytu i perlitu.

Za pomocą mikroskopu telewizyjnego Quantimet 720 wyznaczano:

- objętość względną grafitu V_v (wyrażoną przez udział powierzchni próbki zajmowanej przez grafit),
- liczbę wydzieli grafitu przypadających na 1 mm^2 powierzchni próbki, korzystając ze wzoru:

$$N_A = \frac{\sum_{i=1}^l n_{A,i}}{l \cdot A} \text{ mm}^{-2} \quad (36)$$

gdzie:

- l - liczba analizowanych pól,
- A - powierzchnia jednego analizowanego pola,
- $n_{A,i}$ - liczba wydzieli grafitu w poszczególnych polach.

Oznaczono ponadto długość właściwą granic grafitu z osnową ze wzoru:

$$L_a = \frac{\sum_{i=1}^l z_i \cdot m}{l \cdot A} \text{ mm/mm}^2 \quad (37)$$

gdzie:

- z_1 - obwód wydzielań grafitu w badanym polu (w punktach obrazu),
- m - miara jednego punktu obrazu, mm.

W oparciu o wyznaczone wielkości obliczono parametry płaskiej budowy żeliwa:

- liczbę sferoidów na 1 mm^2 osnowy żeliwa:

$$n_0 = \frac{N_A}{1 - V_V} \text{ mm}^{-2} \quad (38)$$

oraz

- powierzchnię właściwą grafitu

$$S_V = \frac{\pi}{4} L_a \text{ mm}^2/\text{mm}^3. \quad (39)$$

Ponadto dla próbek nie zawierających cementytu, tj. A1, A2, C1, C2, D1, D2 i G2, w których wydzielenia grafitu można uznać za polidispersyjny układ kul w przestrzeni, obliczono - stosując metodę trzech zliczeń Sałtykowa [102] - następujące parametry rozkładu przestrzennego grafitu:

- liczbę sferoidów grafitu w 1 mm^3 żeliwa

$$N_V = 6\pi^2 V_V \left(\frac{N_A}{S_V} \right)^3 \quad [\text{mm}^{-3}] \quad (40)$$

- średnią średnicę przestrzenną sferoidów grafitu

$$\bar{D} = \frac{N_A}{N_V} \text{ mm} \quad (41)$$

- odchylenie standardowe średnic

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{S_V}{\pi \cdot N_V} - (\bar{D})^2} \quad [\text{mm}] \quad (42)$$

- wskaźnik niejednorodności wielkości średnic

$$v_D = \frac{\sigma_D}{\bar{D}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (43)$$

- parametry rozkładu logarytmu normalnego średnic sferoidów grafitu

$$\sigma_{\ln D}^2 = \ln \left[1 + \left(\frac{\sigma_D}{\bar{D}} \right)^2 \right] \quad (44)$$

$$\overline{\ln D} = \ln \bar{D} - \frac{1}{2} \sigma_{\ln D}^2 \quad (45)$$

Następnie - stosując program zamieszczony w pracy [103] - obliczono licznosc sferoidow grafitu N_1 w i-tej klasie srednic wg wzoru:

$$N_1 = \frac{N_v \cdot \Delta}{D_1 \cdot \sigma_{\ln D} \sqrt{2\pi}} \exp \frac{(\ln D_1 - \overline{\ln D})^2}{2 \cdot \sigma_{\ln D}^2} \quad (46)$$

gdzie:

Δ - szerokosc przedzialu klasowego srednic mm,

D_1 - srednia srednica sferoidow w i-tej klasie srednic mm

- wykreślono za pomoca kalkulatora Hewlett-Packard HP 9810A krzywe rozkladu wielkosc srednic sferoidow grafitu. Dla wszystkich badanych probek dokonano rowniez analizy nierownomiernosci rozkladu wydzielien grafitu, stosujac metode pol przedstawiona w pracy [113]. Nierownomiernosc rozkladu wydzielien grafitu oceniano za pomoca wskaznika:

$$v_G = \frac{S(n_A)}{\bar{n}_A} \cdot 100\% \quad (47)$$

gdzie:

\bar{n}_A - srednia liczba wydzielien grafitu w analizowanym polu (na ekranie monitora mikroskopu telewizyjnego Quantimet 720),

$S(n_A)$ - empiryczne odchylenie standardowe liczby wydzielien w analizowanym polu.

Im mniejsza jest wartosc tego wskaznika, tym bardziej rownomiernie rozmieszczony jest grafit w osnowie metalicznej zeliwa.

Identyfikacji azotkow dokonywano metoda rentgenowskiej analizy fazowej izolatow, przy czym azotki ekstrahowano z osnowy metalicznej metoda Beeghly'ego [54]. W tym celu rozdrobnione wiorki zeliwa w ilosci 1 g umieszczano w kolbie reakcyjnej zawierajacej 3 ml bromu. Przez lejek dodawano 6 ml octanu metylu. Egzotermiczna reakcje zapoczatkowywano przez dodanie octanu metylu - $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$. Po jej zakonczeniu dodawano jeszcze 5 ml $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$. Otrzymany roztwor filtrowano, a pozostaly osad kilkakrotnie przeplykiwano octanem metylu, po czym suszono go na powietrzu w temperaturze $100-110^\circ\text{C}$ przez okolo 30 minut. Rentgenogramy wykonywano metoda dyfraktometryczna z zastosowaniem promieniowania monochromatycznego CuK_α na dyfraktometrze rentgenowskim JDX-7S produkcji firmy JEOL. Monochromatorem krystalicznym byl fluorek litu. Napiecie wzbudzenia wynosilo 35 kV, natenczenie 44 mA, szybkość przesuwu licznika $1^\circ/\text{min}$, zaś taśmy $10 \text{ mm}/\text{min}$. Wartości kątów 2θ wyznaczano na dyfraktogramach z dokładnością $\pm 0,1^\circ$. Na podstawie wartości kątów 2θ poszczególnym liniom na dyfraktogramach przypisywano w oparciu o tablice [115] odpowiadające im wartości odległości międzypłaszczyznowych

d_{hkl} . Do identyfikacji faz wykorzystano rentgenowskie diagramy wzorcowe wybrane z kartoteki ASTM [116].

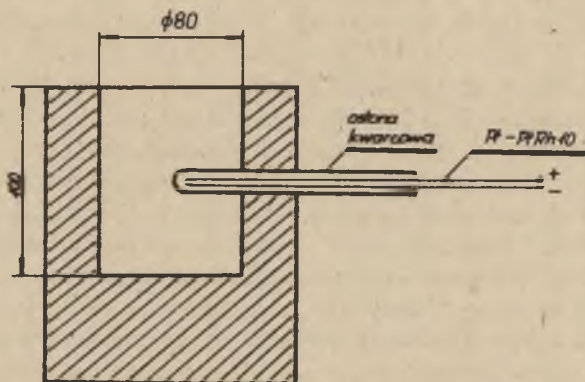
Dla ujawnienia rozmieszczenia pierwiastków stopowych w poszczególnych fazach wykonano badanie na mikroanalizatorze rentgenowym JxA-50A o zdolności rozdzielczej wynoszącej $1 \mu\text{m}$, przy napięciu przyspieszającym 10 kV. Określano rozkład powierzchniowy i liniowy następujących pierwiastków: N, Al, B, Ti i C.

Pomiary własności mechanicznych obejmowały:

- statyczną próbę rozciągania, przeprowadzaną na maszynie wytrzymałościowej firmy Mohr-Federhoff z wyznaczeniem wytrzymałości na rozciąganie R_m w MPa i wydłużenia względnego A_5 w %;
- pomiary twardości metodą Brinella na twardościomierzu Briviskop, z zastosowaniem kulki o średnicy 2,5 mm, przy obciążeniu 1839 N i czasie trwania nacisku 30 s.

W celu określenia wpływu azotu oraz ewentualnie utworzonych azotków Al, B i Ti na proces krystalizacji żeliwa sferoidalnego przeprowadzono w ostatniej fazie wytopów analizę tego procesu metodą zdejmowania różniczkowych krzywych krzepnięcia. Przebieg krystalizacji żeliwa badano na próbce przedstawionej na rys. 12 przy wykorzystaniu aparatury firmy Wlodawer-Rabue (Szwajcaria) typ GM-3 (rys. 13), według zasad opisanych w literaturze [106÷109, 117]. Zmiana temperatury krzepącego żeliwa objawia się wydzielaniem ciepła, które dzieli się na:

- a) ciepło jawne Q_j , tj. ciepło, które zostaje odprowadzane przez formę odlewniczą,
- b) ciepło utajone Q_u , tj. ciepło wydzielane dodatkowo z odlewu w wyniku zachodzącego procesu krystalizacji i innych przemian.



Rys. 12. Schemat próbki do badań przebiegu krystalizacji żeliwa [117]



Rys. 13. Zestaw aparatury do rejestracji różniczkowych krzywych krzepnięcia [117]

Na krzywej $T = f(t)$ można wyodrębnić kilka odcinków, w których:

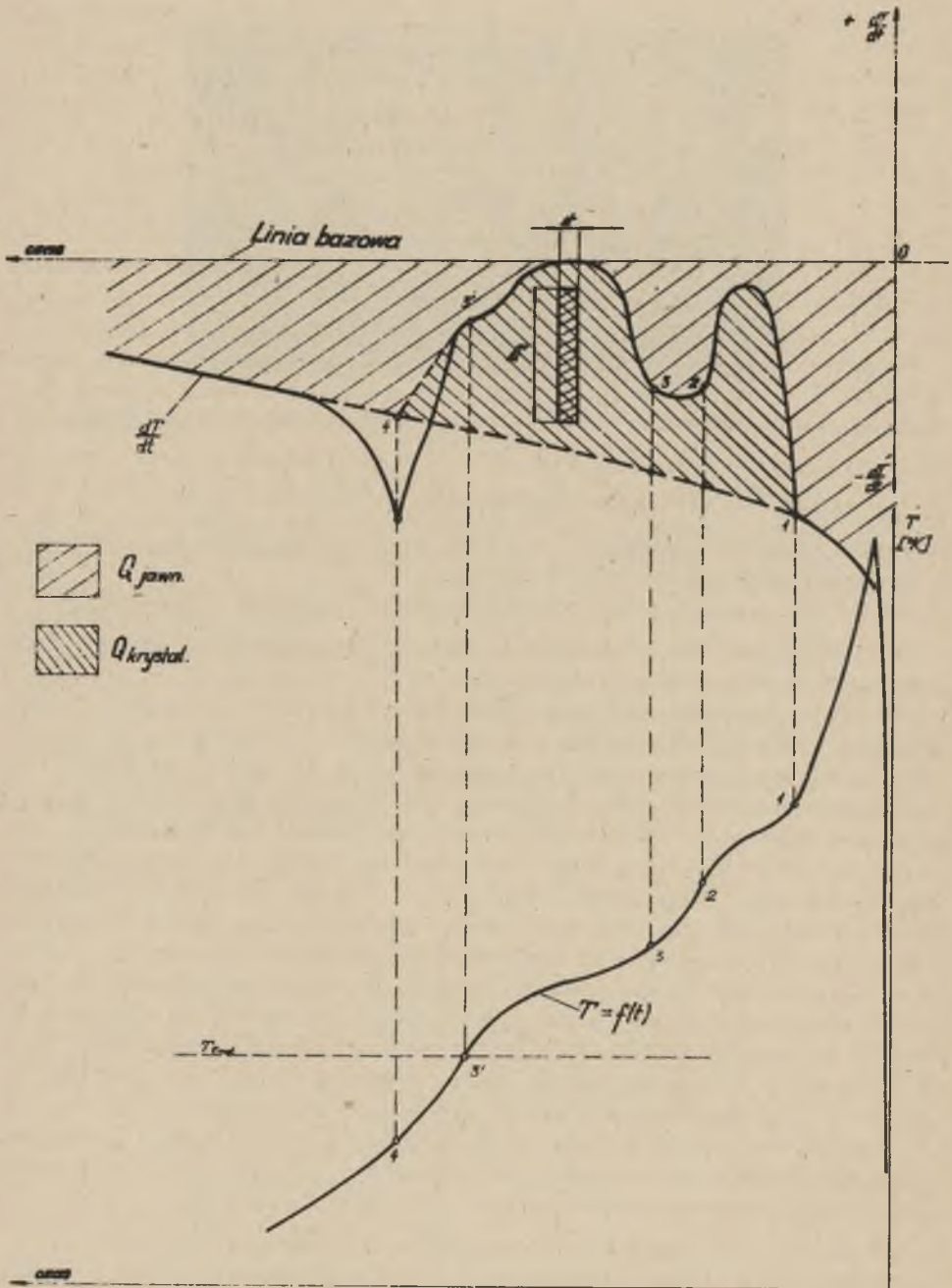
- zmiana (spadek) temperatury nie jest zakłócona doprowadzeniem, względnie dodatkowym odprowadzeniem ciepła,
- zmiana temperatury wynika z wydzielania się ciepła np. krystalizacji.

W pierwszym przypadku pochodna $\frac{dT}{dt}$ będzie, wg krzywej parabolicznej, zmniejszać asymptotycznie do wartości zerowej.

W drugim natomiast na krzywej $\frac{dT}{dt}$ występują gwałtowne załamania. Typowy przebieg krzywej $\frac{dT}{dt}$ dla żeliwa sferoidalnego jest przedstawiony na rys.14. Na rysunku tym pole pomiędzy linią bazową (ustaloną przez aparaturę) a linią zerową wyznacza całkowite ciepło, jakie zostało wydzielone z odlewu i odprowadzane przez formę odlewniczą. Linia bazowa odpowiada zerowej wartości pochodnej $\frac{dT}{dt}$, linia zerowa natomiast odpowiada przebiegowi pochodnej w przypadku, gdyby spadek temperatury w układzie odlew-forma zachodził bez zakłóceń, tzn. bez dodatkowego wydzielania się ciepła. Taki przypadek zachodzi w zakresie od temperatury zalewania do temperatury likwidus, po zakończeniu krzepnięcia do początku przemiany eutektoidalnej i po zakończeniu przemiany do temperatury otoczenia. Linia zerowa pokrywa się więc z przebiegiem pochodnej do chwili zapoczątkowania krystalizacji T_{11k} a następnie - początkowo jest styczna, a w dalszym ciągu pokrywa się z pochodną $\frac{dT}{dt}$ po zakrzepnięciu ostatniej porcji ciekłego żeliwa.

Pole zawarte pomiędzy linią zerową a krzywą $\frac{dT}{dt}$ w zakresie 1 do 4 jest całkowitym ciepłem krystalizacji. Ciepło to w przypadku żeliwa sferoidalnego podeutektycznego dzieli się na:

- zakres 1 do 2 - ciepło krystalizacji dendrytów austenitu Q_{DA} ,
- zakres 2 do 3 - ciepło krystalizacji grafitu przedeutektycznego + ciepło krystalizacji eutektyki (początek) i ciepło krystalizacji dendrytów austenitu (koniec),
- zakres 3 do 4 - ciepło krystalizacji eutektyki Q_E .



rys. 14. Krzywa krzepnięcia oraz jej pochodna dla zeliwa sferoidalnego podeutektycznego

W tym ostatnim zakresie żeliwo sferoidalne w pewnych warunkach uzależnionych od składu chemicznego, stopnia modyfikacji, grubości ścianki odlewu itp. może krystalizować częściowo w układzie metastabilnym i wówczas zostaje przekroczona równowagowa temperatura krystalizacji eutektyki w układzie metastabilnym T_{Emst} . Punkt przecięcia krzywej $T = f(t)$ z tą temperaturą (3) odniesiony na krzywą $\frac{dT}{dt}$ dzieli zakres 3 do 4 na dwa; 3 - 3 i 3' - 4. Z wielkości poszczególnych pól można sądzić o stopniu eutektyczności żeliwa. Im bardziej podeutektyczne jest żeliwo, tym większy jest udział pola odpowiadającego krystalizacji dendrytów austenitu. Dla żeliwa o składzie eutektycznym pole austenitu będzie równe zeru, a dla żeliwa nadeutektycznego pojawia się pole odpowiadające ciepłu krystalizacji grafitu pierwotnego. Ciepło krystalizacji wydzielone w zakresie 2 do 4 określone jest warunkami krystalizacji stopu, które z kolei determinowane są składem chemicznym żeliwa, intensywnością odprowadzania ciepła przez formę odlewniczą, rodzajem i ilością zarodków krystalizacji. Dlatego zakres ten w przypadku krystalizacji żeliwa częściowo w układzie metastabilnym dzieli pole na dwa; 3 - 3' - pole odpowiadające ciepłu krystalizacji eutektyki grafitowej Q_{Est} i pole 3' - 4 odpowiadające ciepłu krystalizacji eutektyki cementytowej Q_{Emst} .

Ilość ciepła krystalizacji poszczególnych składników struktury przyjęto w oparciu o dane z pracy [107]. I tak:

- dla dendrytów austenitu $Q_{DA} = 184219$ J/kg,
- dla grafitu pierwotnego $Q_g = 366455$ J/kg,
- dla eutektyki grafitowej $Q_{Est} = 259582$ J/kg,
- dla eutektyki cementytowej $Q_{Emst} = 125604$ J/kg,
- ciepło właściwe dla zakresu krystalizacji, przy $T = const$ $C_p = 874,4$ J/kg K.

Natomiast jednostkowe ciepło krystalizacji obliczono w następujący sposób

$$Q_{jed.} = C_p \cdot \Delta T \cdot \frac{t}{\Delta t}$$

Z rys. 15, obrazującego wycinek taśmy, na której aparatura rejestruje krzywe krzepnięcia wyznaczono wielkości: Δt , ΔT i t . I tak:

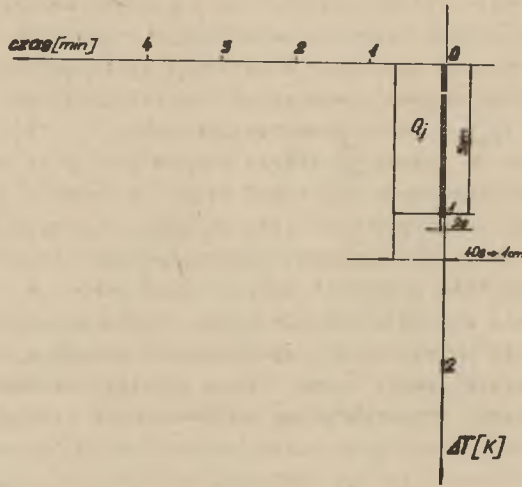
$$\Delta t = 2s$$

$$\Delta T = 1K \implies 3 \text{ cm}$$

$$t = 40s \implies 1 \text{ cm}$$

Zatem

$$Q_{jed.} = \frac{1K}{2s} \cdot 837,4 \text{ [J/kg.K]} \cdot 40[s] = 16748 \text{ [J/kg]}$$



Rys. 15. Sposób wyznaczenia jednostkowego ciepła krystalizacji

a ponieważ

$$Q_{jed}^* \Rightarrow 3 \text{ cm}^2,$$

to

$$1 \text{ cm}^2 \Rightarrow 5583 \text{ J/kg}.$$

5. WYNIKI BADAŃ

Badania przeprowadzone na próbkach za wtępnych wytopów dały obszerny materiał, umożliwiającą ukierunkowanie dalszych doświadczeń. Przy zawartościach około 3,5% C i około 3% Si uzyskiwano wprawdzie żeliwo sferoidalne o osnowie ferrytycznej, ale o zbyt małej zawartości azotu ($0,009 \pm 0,011\%$); po wprowadzeniu do takiego żeliwa aluminium zawartość azotu spadała do $0,005 \pm 0,006\%$. Metody zastosowane do identyfikacji azotków nie wykazywały ich występowania w tych rodzajach żeliwa.

Obniżając zawartość węgla i krzemu, stwierdzono - zgodnie z przewidywaniem - że nasycenie żeliwa azotem zwiększało się, jednocześnie jednak zwiększał się udział perlitu w osnowie metalicznej, pojawiały się też wydzielenia cementytu eutektycznego. Jeśli do żeliwa o zawartości około 3% C i około 2,5% Si oraz $0,013+0,016\% N_2$ wprowadzono aluminium w ilości $0,3 \pm 0,7\%$, w otrzymanych odlewach ponownie zwiększał się udział ferrytu w osnowie metalicznej, a w analizowanych próbkach wykrywano obecność AlN.

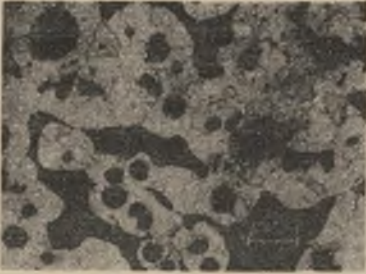
Z powyższych powodów wyniki doświadczeń zamieszczone w pracy dotyczą jedynie badań wytopów z zasadniczych etapów.

5.1. Struktura materiałów użytych do badań

Obserwacje mikrostruktur w badanych rodzajach żeliwa wykazały, że przy zachowaniu identycznych warunków wytapiania, sferoidyzacji i odlewania oraz przy praktycznie takiej samej zawartości pierwiastków podstawowych, tj. C, Si, Mn, P, S i Mg, wprowadzenie do ciekłego metalu azotu, aluminium oraz równocześnie azotu i pierwiastka azotkotwórczego (aluminium, boru i tytanu) wywiera zasadniczy wpływ na strukturę odlewów.

Stwierdzono, że próbki z wytopów A1 i A2, nie zawierające azotu i aluminium, mają osnowę perlityczno-ferrytyczną, przedstawioną na rys. 16 i 17. Z kolei w stopach B1 i B2 zawierających w swym składzie azot pojawiają się w osnowie metalicznej wydzielenia cementytu eutektycznego (rys. 18 i 19).

W stopach C1 i C2, do których - obok pierwiastków składu podstawowego - zostało wprowadzone aluminium, stwierdzono osnowę o przeważającym udziale ferrytu i bez wydzielenia cementytu - rys. 20, 21. Istotną zmianę osnowy tego żeliwa spowodowało równoczesne wprowadzenie do żeliwa azotu i aluminium.



Rys. 16. Struktura zeliwa A1



Rys. 17. Struktura zeliwa A2



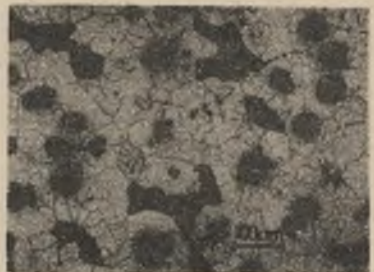
Rys. 18. Struktura zeliwa B1



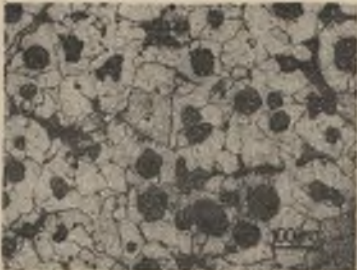
Rys. 19. Struktura zeliwa B2



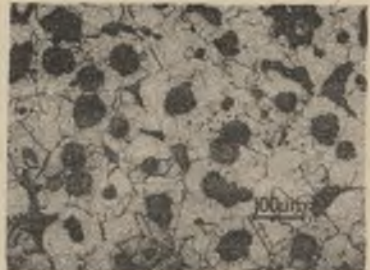
Rys. 20. Struktura zeliwa C1



Rys. 21. Struktura zeliwa C2



Rys. 22. Struktura zeliwa D1

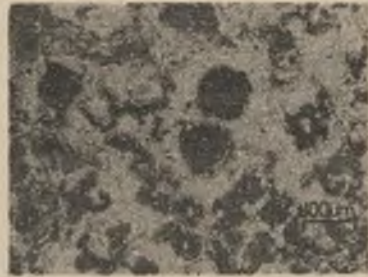


Rys. 23. Struktura zeliwa D2

Zdjęcia (rys. 22 i 23) ukazują w tym przypadku osnowę metaliczną, składającą się niemal wyłącznie z ferrytu, bez wydzieleni cementytu i tylko z niewielką ilością perlitu. Wprowadzenie do stopu G2 boru obok azotu i aluminium wpłynęło na zwiększenie się udziału perlitu w strukturze. Jednocześnie obok większej ilości wydzieleni grafitu sferoidalnego występuje grafit zwarty (rys. 24).



Rys. 24. Struktura żeliwa G2



Rys. 25. Struktura żeliwa E2

Krystalizację większej ilości grafitu zwartego spowodowało równoczesne wprowadzenie do żeliwa azotu i boru (próbka E2), który ponadto przyczynił się do krzepnięcia żeliwa w układzie metastabilnym (rys. 25).



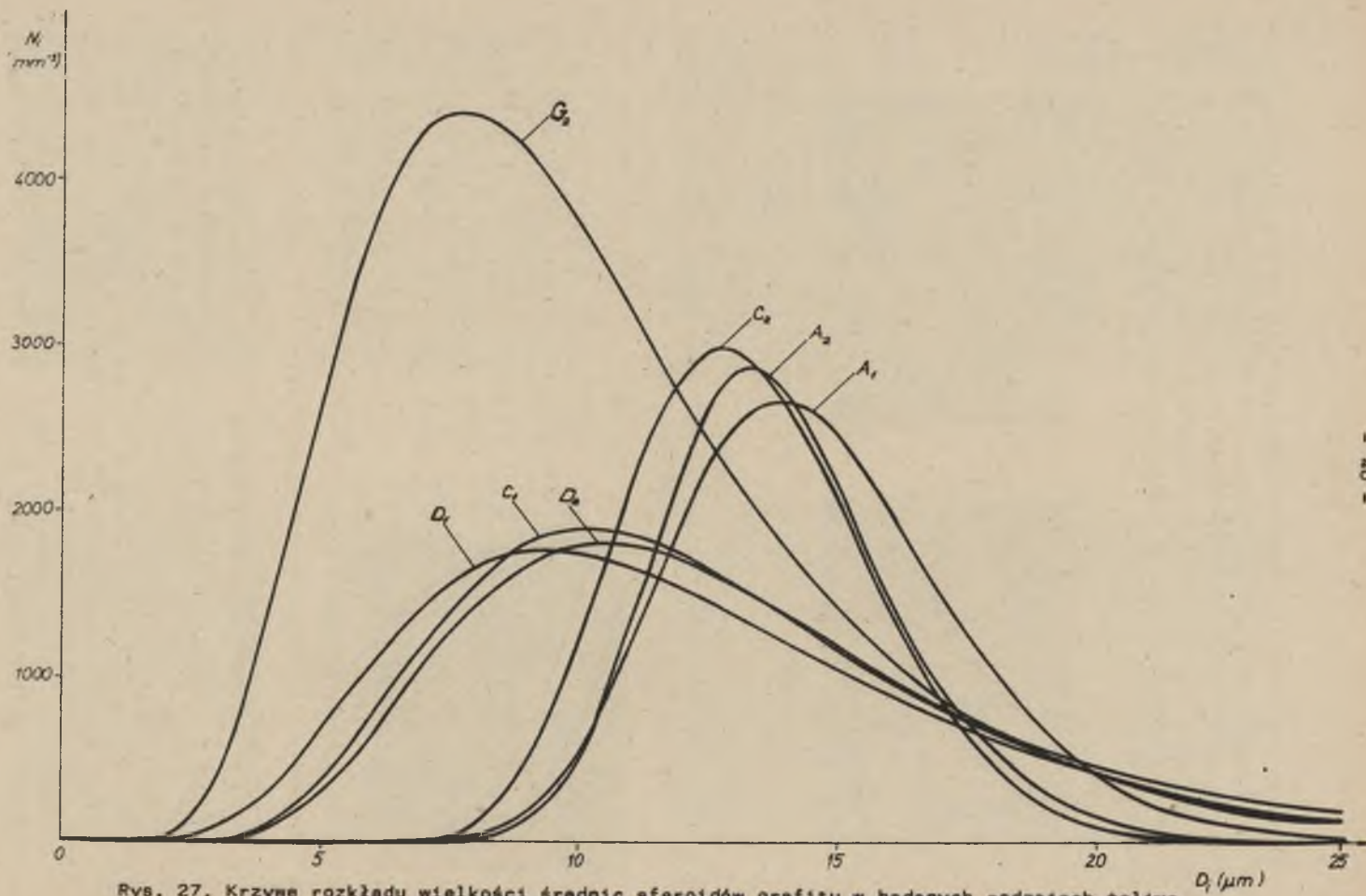
Rys. 26. Struktura żeliwa F2

Wpływ jednoczesnego wprowadzenia do żeliwa F2 azotu i tytanu przedstawia rys. 26. Struktura ta odznacza się dużą ilością wydzieleni węglików na tle osnowy perlitycznej. Ponadto grafit przybrał postać zwartą i krętkową przy małej liczbie wydzieleni kulkowych.

5.2. Badania na mikroskopie telewizyjnym

Zastosowanie mikroskopu telewizyjnego umożliwiło określenie udziału składników struktury, tj. perlitu, ferrytu, grafitu oraz cementytu eutektycznego (wyniki z tych pomiarów ujmują tabl. 5), jak również wyznaczenie parametrów płaskiego i przestrzennego rozmieszczenia grafitu zestawionych w tabl. 6 i zilustrowanych na rys. 27.

Przeprowadzenie zabiegu modyfikacji spowodowało we wszystkich rodzajach żeliwa - zgodnie z przewidywaniem:



Rys. 27. Krzywe rozkładu wielkości średnic sferoidów grafitu w badanych rodzajach żeliwa

- a) zwiększenie liczby zarodków krystalizacji grafitu, o czym świadczy zarówno zwiększenie liczby sferoidów na 1 mm^2 osnowy żeliwa (n_0 wynosi 559,1 i 442,8 odpowiednio dla A1 i A2, 563,4 i 522,9 dla C1 i C2 oraz 591,4 i 568,1 dla D1 i D2) jak i zwiększenie liczby sferoidów w 1 mm^3 żeliwa (N_V wynosi 35314,6 i 30221,7 odpowiednio dla A1 i A2, 40609,7 i 36347,3 dla C1 i C2 oraz 41988,5 i 39683,5 dla D1 i D2),
- b) zwiększenie objętości względnej grafitu (V_V wynosi 6,63 i 4,64% odpowiednio dla A1 i A2, 7,18 i 5,33% dla C1 i C2 oraz 8,78 i 7,58 dla D1 i D2),
- c) zmniejszenie niejednorodności rozmieszczenia grafitu (wskaznik V_G wynosi 17,8 i 20,37% odpowiednio dla A1 i A2, 14,74 i 19,23% dla C1 i C2 oraz 12,79 i 16,15% dla D1 i D2).

Tablica 5

Wyniki objętościowego udziału składników strukturalnych

| Oznaczenie żeliwa | Udział objętościowy składników strukturalnych % | | | |
|-------------------|---|--------|--------|----------|
| | Grafit | Perlit | Ferryt | Cementyt |
| A1 | 6,63 | 22,37 | 71 | - |
| B1 | 6,42 | 36,64 | 48,57 | 8,40 |
| C1 | 7,18 | 18,46 | 74,36 | - |
| D1 | 8,78 | 10,09 | 81,13 | - |
| A2 | 4,64 | 57,44 | 25,12 | 12,80 |
| B2 | 4,62 | 43,90 | 36,50 | 14,98 |
| C2 | 5,33 | 33,67 | 61,0 | - |
| D2 | 7,58 | 17,09 | 75,33 | - |
| E2 | 6,29 | 38,19 | 49,12 | 6,40 |
| F2 | 4,72 | 48,14 | 35,10 | 12,04 |
| G2 | 8,40 | 29,11 | 62,49 | - |

Podobne w skutkach do zabiegu modyfikacji oddziaływanie spowodowało wprowadzenie aluminium do azotowanego żeliwa, a szczególnie równocześnie aluminium i boru. Nastąpiło znaczne zwiększenie objętości względnej grafitu w próbce żeliwa G2 (z aluminium i borem) i D2 (z aluminium) w porównaniu z próbką żeliwa A2 (żeliwo wyjściowe bez modyfikacji); V_V wynosi 8,40, 7,58 i 4,64% odpowiednio dla G2, D2 i A2. Równocześnie stwierdzono w tych przypadkach:

- a) zwiększenie liczby zarodków krystalizacji grafitu (n_0 wynosi 929,1, 561,1 i 442,8 odpowiednio dla G2, D2 i A2 oraz N_V 81790,9, 39683,5 i 30221,7 odpowiednio dla G2, D2 i A2),

Tablica 6

Parametry płaskiego i przestrzennego rozmieszczenia grafitu

| Oznaczenie żeliwa | Wskaźnik niejednorodności rozmieszczenia grafitu V_G % | Ułamek powierzchni grafitu, objętość względna \bar{A}_G V_V % | Powierzchnia wł. grafitu S_V mm ⁻¹ | Liczba sferoidów na 1 mm ² zglądu | Liczba sferoidów na 1 mm ² osnowy $n_0 = \frac{N_A}{1-V_V}$ mm ⁻² | Liczba sferoidów na 1 mm ³ żeliwa N_V mm ⁻³ | Średnia średnica przestrz. sferoidów \bar{D} mmx10 ⁻³ | Odchylenie stand. średnic mmx10 ⁻³ | Wskaźnik niejednorodności wielkości średnic sferoidów | Parametry rozkładu logarytmu normalnego | |
|-------------------|---|--|--|--|--|--|---|--|---|---|--------------------|
| | | | | | | | | | | $\sigma_{\ln D}^2$ | $\overline{\ln D}$ |
| A1 | 17,8 | 6,63 | 25,1 | 522,0 | 559,1 | 35314,65 | 14,8 | 2,8 | 18,9 | 0,0348 | 2,6759 |
| A2 | 20,37 | 4,64 | 18,99 | 422,3 | 442,8 | 30221,7 | 14,0 | 2,2 | 15,7 | 0,0240 | 2,6252 |
| C1 | 14,74 | 7,18 | 24,65 | 523,0 | 563,4 | 40609,7 | 12,9 | 5,2 | 40,3 | 0,1526 | 2,4792 |
| C2 | 19,23 | 5,33 | 21,92 | 495,0 | 522,9 | 36347,3 | 13,6 | 2,5 | 18,4 | 0,0344 | 2,5942 |
| D1 | 12,79 | 8,78 | 27,00 | 541,7 | 591,4 | 41988,5 | 12,9 | 6,2 | 48,1 | 0,2068 | 2,4539 |
| D2 | 16,15 | 7,58 | 25,39 | 525,0 | 568,1 | 39683,5 | 13,2 | 5,3 | 40,1 | 0,1515 | 2,5067 |
| G2 | 8,87 | 8,40 | 33,47 | 851,1 | 929,1 | 81790,9 | 10,4 | 4,7 | 45,2 | 0,1848 | 2,2500 |

- b) bardzo jednorodne rozmieszczenie grafitu (V_G wynosi 8,87, 16,15 i 20,37% odpowiednio dla G2, D2 i A2),
- c) małą średnią średnicę przestrzenną sferoidów (\bar{D} wynosi 10,4, 13,2 i 14,0 mm $\times 10^{-3}$ odpowiednio dla G2, D2 i A2).

5.3. Rentgenowska analiza izolatów

Rentgenowską analizę fazową wydzielen występujących w badanych rozdajach żeliwa przeprowadzono na izolatach otrzymanych z próbek D2, E2, F2 i G2 - wyniki zestawiono w tabl. 7 i 10. Na ich podstawie stwierdzono, że zasadniczą fazą występującą w izolatach był grafit, oprócz tego w próbce D2 zidentyfikowano wydzielenia AlN w próbce E2 - BN, a w próbce G2 - (A1, B) N. W próbce F2 stwierdzono występowanie węglików TiC, natomiast nie ujawniono fazy TiN.

Tablica 7

Skład fazowy izolatu próbki żeliwa D2

| Lp. | Wielkości mierzone | | Wielkości wzorcowe | | | |
|-----|--|--|--------------------|-------|-------------|-------|
| | względne natężenie linii dyfrakcyjnej $I_{wzgl.}$ | odległość międzypłaszczyznowa d_A | C grafit | | AlN | |
| | | | $I_{wzgl.}$ | d_A | $I_{wzgl.}$ | d_A |
| 1 | 100 | 3,38 | 100 | 3,38 | | |
| 2 | 15 | 2,70 | | | 100 | 2,70 |
| 3 | 15 | 2,47 | | | 60 | 2,49 |
| 4 | 10 | 2,37 | | | 70 | 2,42 |
| 5 | 10 | 2,13 | 5 | 2,12 | | |
| 6 | 15 | 2,01 | 10 | 2,02 | | |
| 7 | 5 | 1,82 | | | 20 | 1,829 |
| 8 | 20 | 1,67 | 10 | 1,69 | | |
| 9 | 5 | 1,41 | | | 20 | 1,414 |
| 10 | 5 | 1,32 | | | 18 | 1,320 |
| 11 | 20 | 1,229 | 18 | 1,227 | | |
| 12 | 3 | 1,198 | | | 4 | 1,186 |
| 13 | 5 | 1,15 | 9 | 1,150 | | |

Tablica 8

Skład fazowy izolatu próbki żeliwa E2

| Lp. | Wielkości mierzone | | Wielkości wzorcowe | | | |
|-----|--|--|--------------------|-------|-------------|-------|
| | względne natężenie linii dyfrakcyjnej $I_{wzgl.}$ | odległość międzypłaszczyznowa d_A | C grafit | | BN | |
| | | | $I_{wzgl.}$ | d_A | $I_{wzgl.}$ | d_A |
| 1 | 100 | 3,37 | 100 | 3,38 | 10 | 3,36 |
| 2 | 10 | 2,97 | | | 10 | 2,98 |
| 3 | 20 | 2,69 | | | 50 | 2,68 |
| 4 | 5 | 2,57 | | | 10 | 2,56 |
| 5 | 10 | 2,44 | | | 10 | 2,43 |
| 6 | 5 | 2,19 | | | 50 | 2,20 |
| 7 | 5 | 2,14 | 5 | 2,12 | | |
| 8 | 10 | 2,09 | | | 50 | 2,07 |
| 9 | 10 | 2,03 | 10 | 2,02 | | |
| 10 | 10 | 1,97 | | | 50 | 1,95 |
| 11 | 5 | 1,68 | 10 | 1,69 | 20 | 1,69 |
| 12 | 10 | 1,56 | | | 20 | 1,54 |

Tablica 9

Skład fazowy izolatu próbki żeliwa F2

| Lp. | Wielkości mierzone | | Wielkości wzorcowe | | | |
|-----|--|--|--------------------|-------|-------------|-------|
| | względne natężenie linii dyfrakcyjnej $I_{wzgl.}$ | odległość międzypłaszczyznowa d_A | C grafit | | TiC | |
| | | | $I_{wzgl.}$ | d_A | $I_{wzgl.}$ | d_A |
| 1 | 100 | 3,37 | 100 | 3,38 | | |
| 2 | 10 | 2,49 | | | 75 | 2,49 |
| 3 | 30 | 2,15 | | | 100 | 2,15 |
| 4 | 5 | 2,13 | 5 | 2,12 | | |
| 5 | 5 | 2,01 | 10 | 2,02 | | |
| 6 | 20 | 1,68 | 10 | 1,69 | | |
| 7 | 10 | 1,52 | | | 50 | 1,52 |
| 8 | 5 | 1,30 | | | 25 | 1,30 |
| 9 | 5 | 1,23 | 18 | 1,22 | 10 | 1,24 |

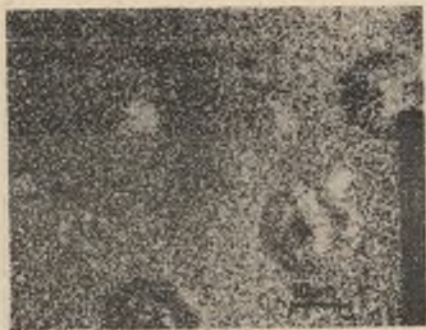
Tablica 10

Skład fazowy izolatu próbki żeliwa G2

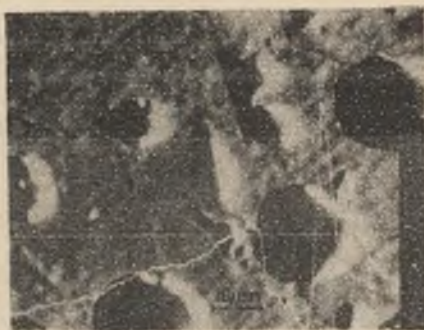
| Lp. | Wielkości mierzone | | Wielkości wzorcowe | | | | | |
|-----|--|--|--------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | względne natężenie linii dyfrakcyjnej $I_{wzgl.}$ | odległość międzypłaszczyznowa d_A | C grafit | | AlN | | BN | |
| | | | $I_{wzgl.}$ | d_A | $I_{wzgl.}$ | d_A | $I_{wzgl.}$ | d_A |
| 1 | 100 | 3,38 | 100 | 3,38 | | | 20 | 3,36 |
| 2 | 20 | 3,24 | | | | | 100 | 3,22 |
| 3 | 5 | 2,98 | | | | | 10 | 2,98 |
| 4 | 5 | 2,70 | | | 100 | 2,70 | 50 | 2,68 |
| 5 | 5 | 2,56 | | | | | 10 | 2,56 |
| 6 | 10 | 2,49 | | | 60 | 2,49 | | |
| 7 | 25 | 2,39 | | | 70 | 2,372 | | |
| 8 | 5 | 2,20 | | | | | 50 | 2,20 |
| 9 | 10 | 2,13 | 5 | 2,12 | | | | |
| 10 | 20 | 2,06 | | | | | 50 | 2,07 |
| 11 | 20 | 2,01 | 10 | 2,02 | | | | |
| 12 | 10 | 1,95 | | | | | 50 | 1,95 |
| 13 | 5 | 1,91 | | | | | 10 | 1,90 |
| 14 | 10 | 1,82 | | | 20 | 1,829 | | |
| 15 | 5 | 1,78 | | | | | 10 | 1,76 |
| 16 | 10 | 1,69 | 10 | 1,69 | | | 20 | 1,69 |
| 17 | 5 | 1,54 | | | 30 | 1,557 | 20 | 1,54 |
| 18 | 5 | 1,40 | | | 20 | 1,414 | 10 | 1,40 |
| 19 | 5 | 1,33 | | | 18 | 1,320 | 10 | 1,33 |
| 20 | 15 | 1,21 | 18 | 1,22 | | | | |
| 21 | 5 | 1,16 | | | 4 | 1,186 | 10 | 1,17 |
| 22 | 5 | 1,15 | 9 | 1,15 | | | | |
| 23 | 2 | 1,12 | 1 | 1,12 | | | | |

5.4. Mikroanaliza rentgenowska

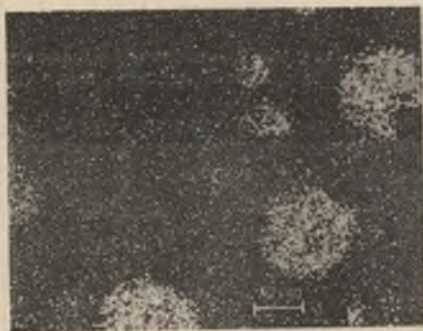
Dla potwierdzenia wyników badań dyfrakcji rentgenowskiej w próbkach żeliwa D2, E2 i F2 przeprowadzono analizę względną zawartości aluminium i azotu w próbce D2, boru i azotu w próbce żeliwa E2 oraz tytanu, azotu i węgla w próbce żeliwa F2, z wykorzystaniem promieniowania $K_{\alpha}Al$, $K_{\alpha}N$, $K_{\alpha}B$, $K_{\alpha}Ti$ i $K_{\alpha}C$. Badano rozkład powierzchniowy ww. pierwiastków oraz rozkład względny wzdłuż wybranej linii. W niektórych wydzieleniach grafitu próbki żeliwa D2 stwierdzono zwiększone stężenie zarówno aluminium jak i azotu



Rys. 28. Obraz powierzchniowego rozmieszczenia aluminium



Rys. 29. Zmiana stężenia aluminium wzdłuż linii cięcia



Rys. 30. Obraz powierzchniowego rozmieszczenia azotu



Rys. 31. Zmiana stężenia azotu wzdłuż linii cięcia

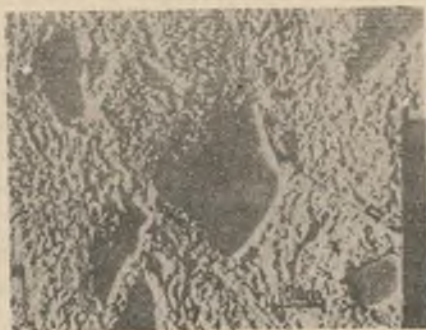
(rys. 28 i 31), co potwierdza odpowiednie wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (patrz tabl. 8) odnośnie do występowania azotków aluminium w graficie. Wykresy względnego stężenia Al i N są pokazane na tle sygnału elektronów odbitych (tzw. kompozycja). Natężenie tego sygnału zależy głównie od średniej liczby atomowej analizowanych pierwiastków w obserwowanym obszarze, a rozkład powierzchniowy tego natężenia można interpretować jako rozkład średniej liczby atomowej tych pierwiastków na analizowanej powierzchni. Brak odpowiednich wzorców stechiometrycznych związków azotu stabilnych w warunkach pracy mikroanalizatora uniemożliwił ilościową analizę azotu. Niemniej jednak pomiary natężenia promieniowania K_{α} azotu wskazują, że jego stężenie w graficie jest znacznie większe niż w osnowie metalicznej.

W próbce E2 ujawniono w pewnych wydzieleniach grafitu podwyższone stężenie boru (rys. 32). Ze względu na ograniczone możliwości stosowanej aparatury nie uzyskano informacji co do względnej zawartości azotu w tych wydzieleniach. Przyczyną tych trudności jest konieczność zastosowania aparatury o zmienionej konstrukcji, gdyż dotychczas stosowana uniemożliwia

równoczesną analizę zawartości boru i azotu w tym samym wybranym mikroobszarze. Jednakże otrzymane metodą dyfrakcji rentgenowskiej linie odpowiadające azotowi boru w izolatach wskazują, że badane wydzielenia mogą być azotkami boru.



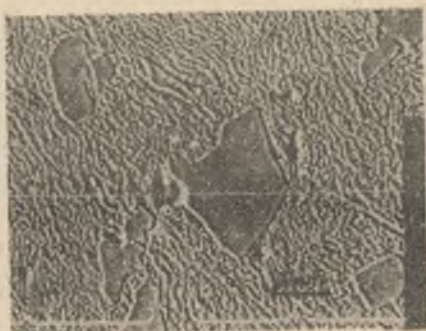
Rys. 32. Zmiana stężenia boru wzdłuż linii cięcia



Rys. 33. Obraz elektronów wtórnych - SEI (próbka F2)



Rys. 34. Obraz powierzchniowego rozmieszczenia tytanu



Rys. 35. Zmiana stężenia tytanu wzdłuż linii cięcia



Rys. 36. Zmiana stężenia azotu, tlenu i węgla wzdłuż linii cięcia

Przeprowadzona w próbce F2 analiza rozmieszczenia tytanu, azotu i węgla wykazała występowanie mikroobszarów o podwyższonej zawartości Ti i C (rys. 33-36), co w zestawieniu z wynikami badań dyfrakcji rentgenowskiej wskazuje na to, że w żeliwie tym występują węgliki tytanu. Natomiast nie stwierdzono zwiększonego stężenia tytanu i azotu w wydzieleniach grafitu.

5.5. Badania własności mechanicznych

Wartości średnie z 5 pomiarów własności mechanicznych obejmujących do-
rzną wytrzymałość na rozciąganie R_m (MPa), wydłużenie względne A_5 (%) i
twardość HB ujmuje tabl. 11. Widać, że żeliwo wyjściowe A1 i A2 (bez azo-
tu oraz aluminium, boru bądź tytanu) wykazuje wytrzymałość odpowiednio 482
oraz 514 MPa. Wprowadzenie azotu do takiego żeliwa spowodowało pojawienie
się wydzielen cementytu eutektycznego, co znacznie obniżyło wartości R_m
(343 i 285 MPa odpowiednio dla B1 i B2), a przede wszystkim przyczyniło
się do zdecydowanego pogorszenia własności plastycznych (wartość A_5 w obu
przypadkach wynosi 0%). Również twardość uległa zmianie. I tak w przypad-
ku żeliwa B1 wynosiła ona 207 HB i w przypadku żeliwa B2 - 241 HB, pod-
czas gdy twardość żeliwa wyjściowego wynosiła 199 HB. W przypadku obecno-
ści azotu i aluminium w żelwie uzyskano stosunkowo wysokie wartości R_m
(470 MPa dla stopu D1 i 490 MPa dla stopu D2, przy wydłużeniu A_5 wynoszą-
cym odpowiednio 12,2% i 10,3%). Korzystne połączenie tych dwu wskaźników
własności mechanicznych uzyskano również w przypadku żeliwa E2 (z azotem
i borem) i G2 (z azotem, aluminium i borem). Duża natomiast ilość wydzie-
lonych węglików w żelwie F2 (z azotem i tytanem) spowodowała trudności z
przygotowaniem próbek wytrzymałościowych, dlatego żeliwo to nie było pod-
dane statycznej próbie rozciągania. Potwierdzeniem występowania węglików
w żelwie F2 jest największa twardość wynosząca około 255 HB.

Tablica 11

Średnie wartości podstawowych własności mechanicznych badanych próbek

| Oznaczenie żeliwa | $P_{m, \acute{s}r}$ MPa | $A_{5, \acute{s}r}$ % | HB, $\acute{s}r$ |
|----------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
| A1 | 482 | 5,0 | 195 |
| B1 | 343 | 0 | 207 |
| C1 | 442 | 4,4 | 180 |
| D1 | 470 | 12,2 | 202 |
| A2 | 514 | 2,5 | 215 |
| B2 | 285 | 0 | 241 |
| C2 | 450 | 9,5 | 187 |
| D2 | 495 | 10,3 | 203 |
| E2 | 577 | 4,0 | 195 |
| F2 | - | - | 255 |
| G2 | 559 | 4,5 | 199 |

Z zestawionych w tabl. 11 danych wynika, że przy założonym w bada-
niach podstawowym składzie chemicznym zwiększenie zawartości azotu do po-
ziomu około 0,0150% zmniejsza wartości R_m i A_5 oraz podwyższa wartość HB,

natomiast jeżeli jednocześnie wprowadzi się azot i aluminium, azot i bor lub azot, aluminium i bor uzyska się korzystne własności mechaniczne.

5.6. Wyniki analizy przebiegu krystalizacji żeliwa metoda zdejmowania różniczkowych krzywych krzepnięcia

Na podstawie uzyskanych przebiegów krzepnięcia żeliwa $T = f(t)$ oraz pochodnej $\frac{dT}{dt}$ zamieszczonych na rys. 37 do 44, wykonano obliczenia składu fazowego w trakcie krystalizacji pierwotnej.

Wyniki obliczeń dotyczą momentu zakończenia krystalizacji (od T_{lik} do T_{sol}). Należy zaznaczyć, że podczas dalszego stygnięcia odlewu skład fazowy ulega zmianie w wyniku zmiennej rozpuszczalności węgla w austenicie oraz przemiany eutektoidalnej, co jednak nie ma wpływu na sumaryczną końcową zawartość węgla w żeliwie. Bilans węgla przeprowadzony w danym momencie, tuż po zakończeniu krystalizacji, powinien dać identyczny wynik jak analiza chemiczna, wykonana na próbce pobranej z odlewu w temperaturze otoczenia. Jak już wspomniano w rozdziale 4.2 niniejszej pracy, w obliczeniach tych wykorzystano znane z literatury [107] wartości ciepła tworzenia dla:

- dendrytów austenitu $Q_{DA} = 184219$ J/kg,
- grafitu pierwotnego $Q_g = 366455$ J/kg,
- eutektyki grafitowej $Q_{Est} = 259582$ J/kg,
- eutektyki cementytowej $Q_{Emst} = 125604$ J/kg,
- ciepło właściwe dla zakresu krystalizacji, przy $T = const.$ $C_p = 874,4$ J/kg K.

Poniżej przedstawiono tok obliczeń dla żeliwa A1, dla którego z rys. 37 wyznaczono drogą planimetrowania wartości ciepła wydzielonego w trakcie tworzenia się poszczególnych składników fazowych (tabl. 12 i 13). I tak:

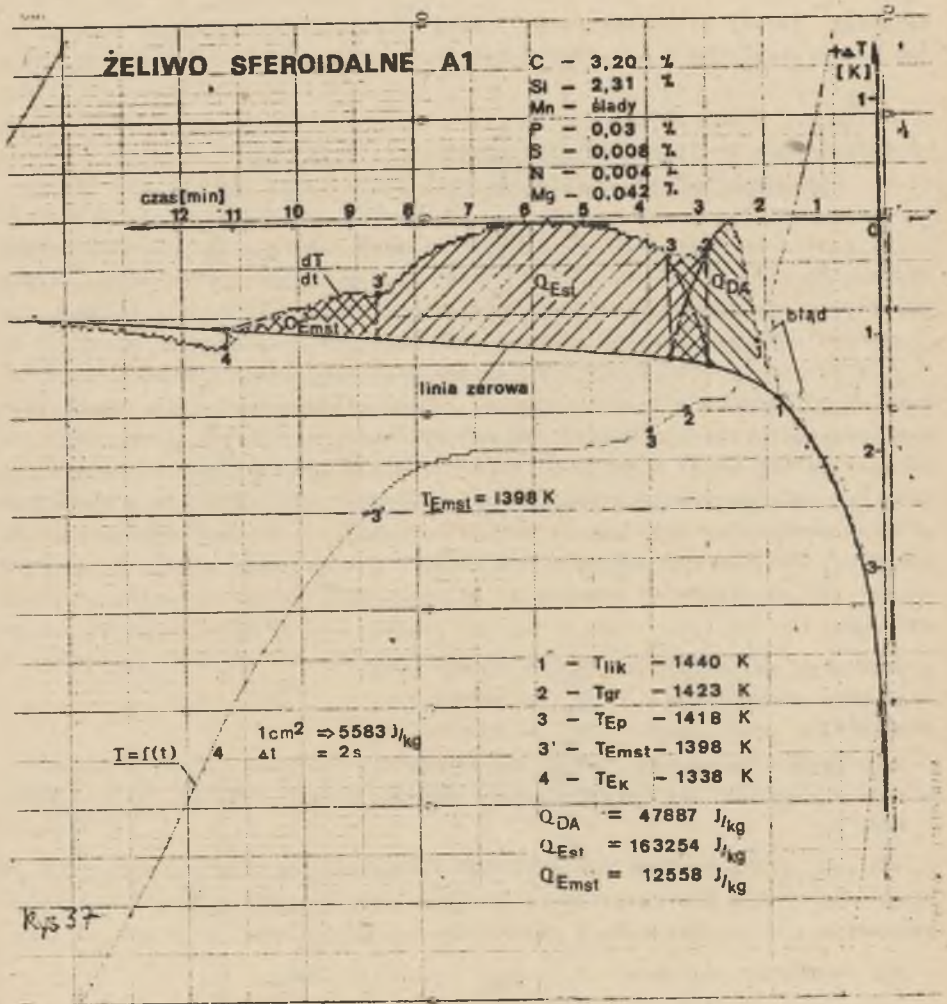
- dla dendrytów austenitu $Q_{DA_w} = 47887$ J/kg,
- dla eutektyki grafitowej $Q_{Est_w} = 163254$ J/kg,
- dla eutektyki cementytowej $Q_{Emst_w} = 12558$ J/kg.

1. Obliczenia udziału dendrytów austenitu

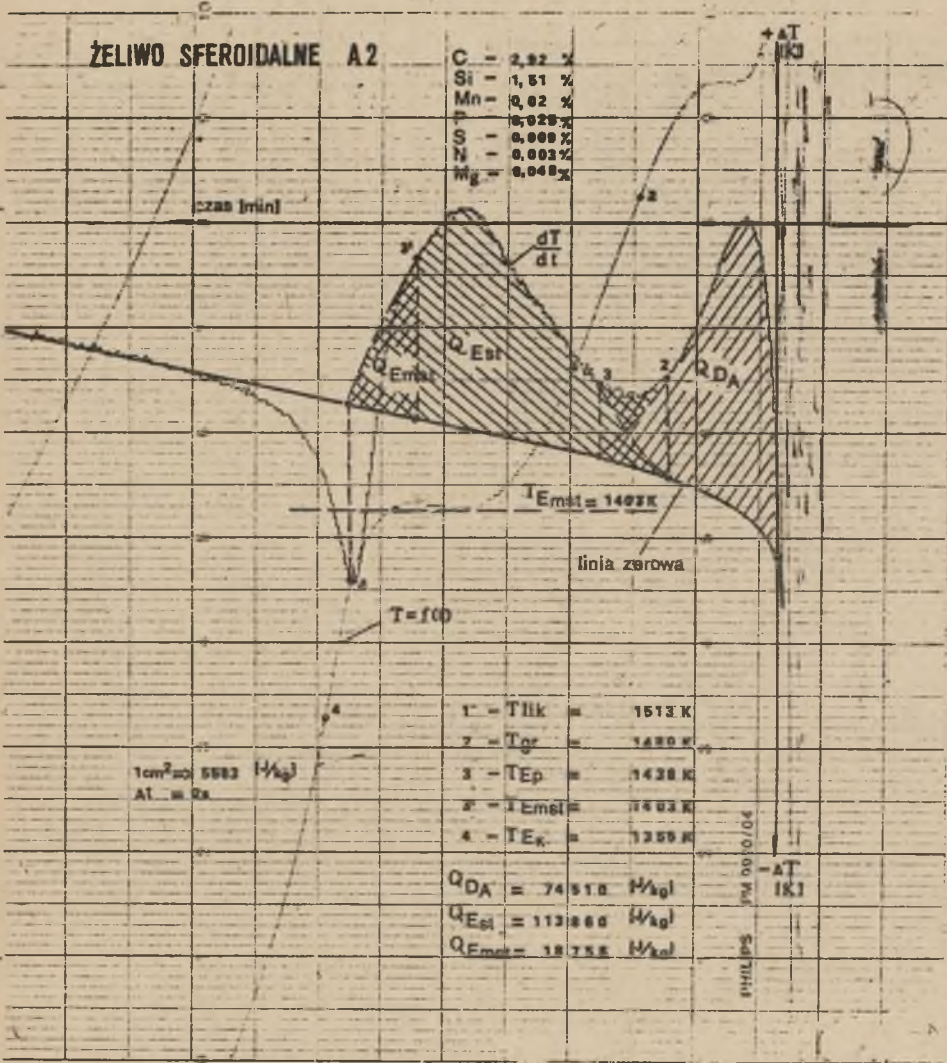
$$Q_{DA_w} = Q_{DA} \cdot x_{DA}$$

stąd

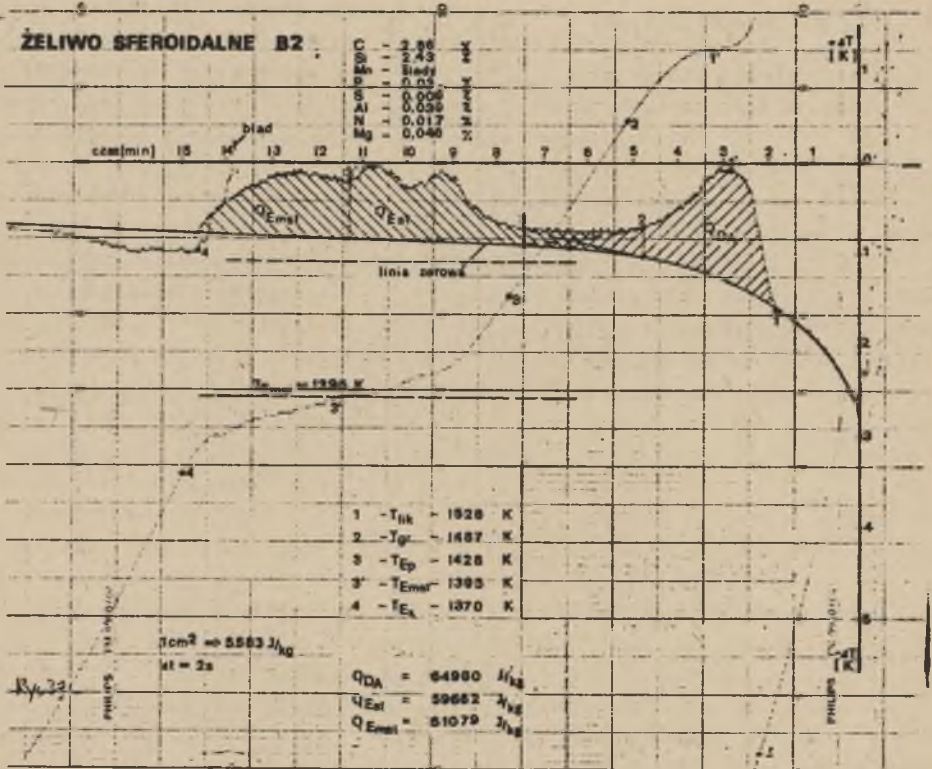
$$x_{DA} = \frac{Q_{DA_w}}{Q_{DA}} = \frac{47887}{184219} \cdot 100 = 26,0 (\%)$$



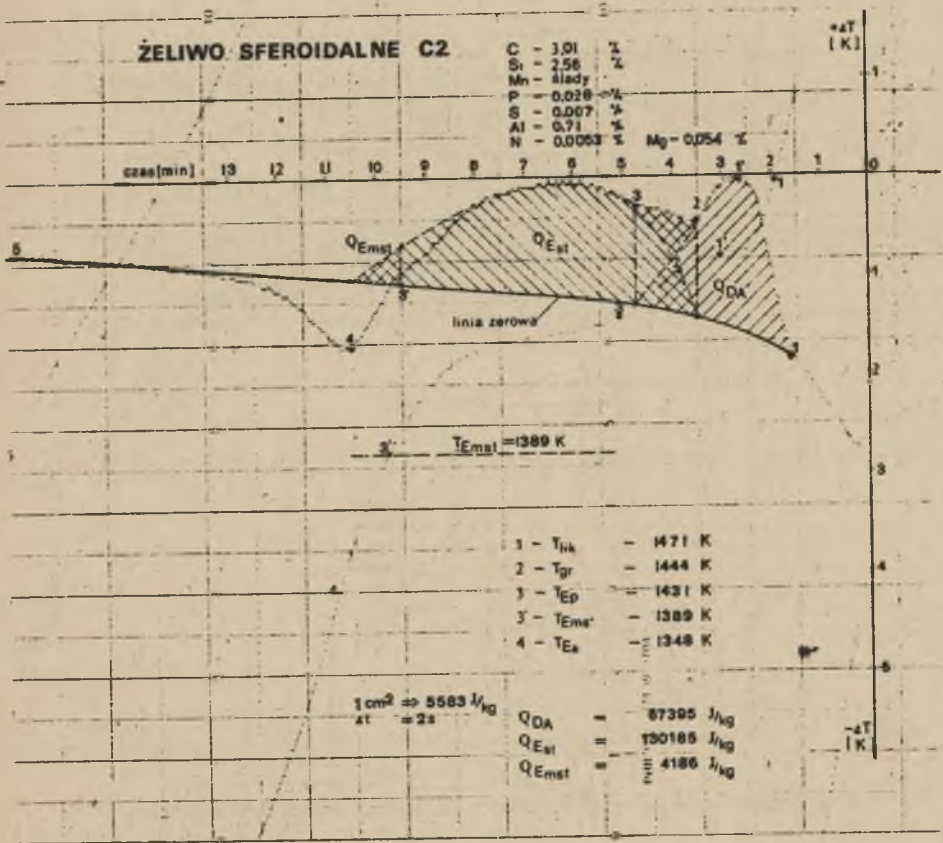
Rys. 37. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa A1



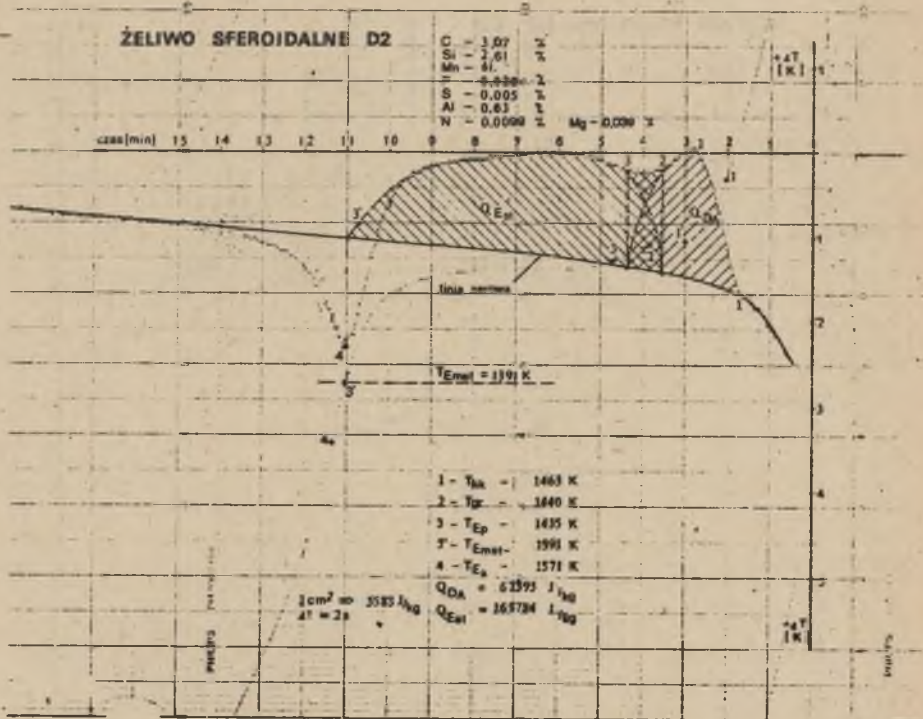
Rys. 38. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa A2



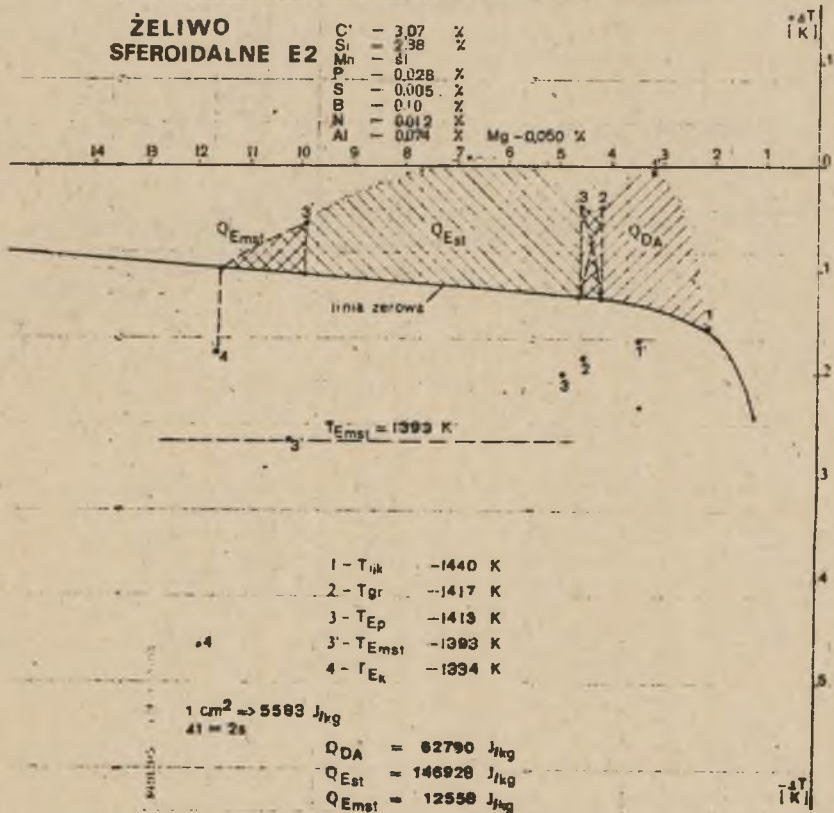
Rys. 39. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa B2



Rys. 40. Przebieg różničkowej krzywej krzepnięcia zeliwa C2



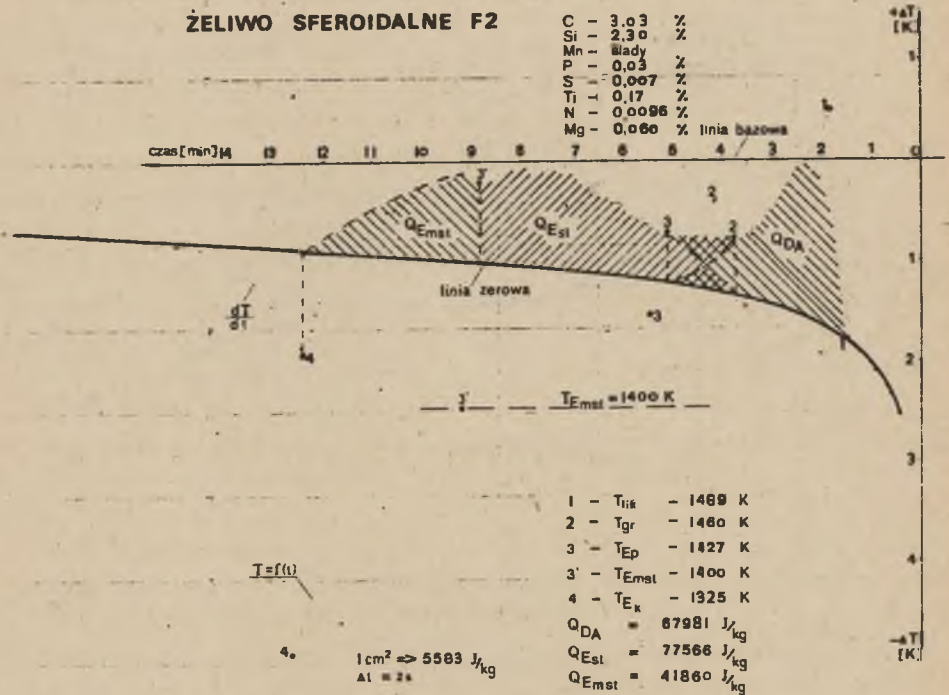
Rys. 41. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa D2



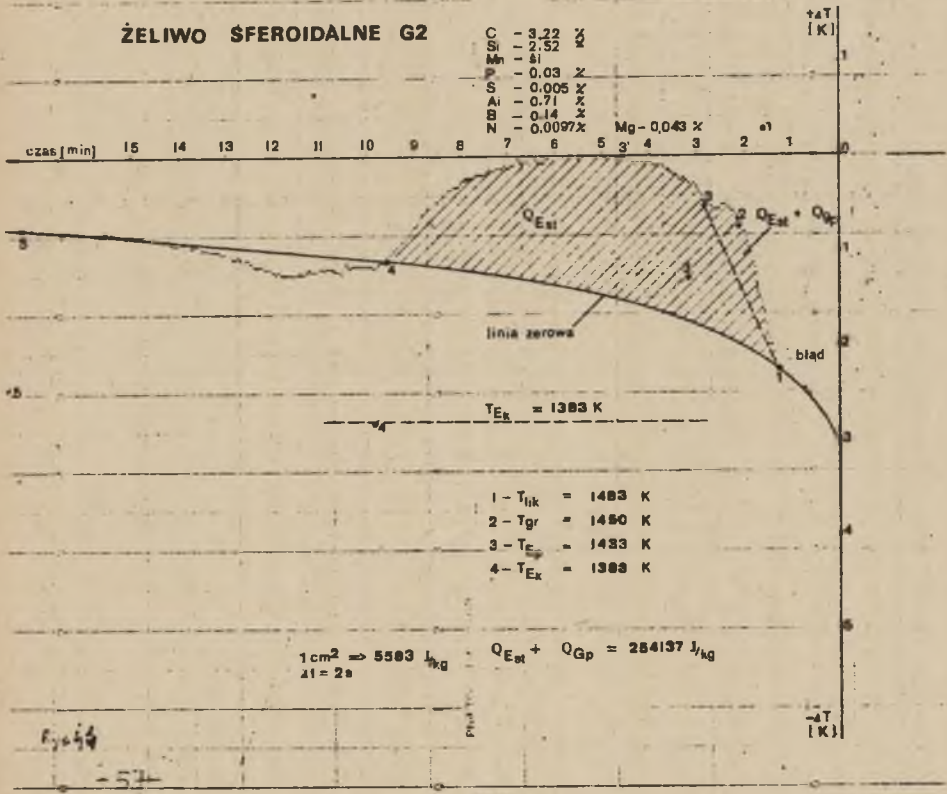
Rys. 42. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa E2

ŻELIWO SFEROIDALNE F2

C - 3.03 %
 Si - 2.30 %
 Mn - ślady
 P - 0.03 %
 S - 0.007 %
 Ti - 0.17 %
 N - 0.0096 %
 Mg - 0.060 % linia bazowa



Rys. 43. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa F2



Rys. 44. Przebieg różniczkowej krzywej krzepnięcia żeliwa G2

Tablica 12

Dane pomocnicze do obliczeń składu fazowego żeliwa tuż po zakończeniu krystalizacji

| Oznaczenie żeliwa | Rodzaj dodatku | Zawartość % | | S _C % | Eutektyka grafitowa | | | | Eutektyka cementytowa | | | | Udział eutektyki % | |
|-------------------|----------------|-------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------|--------|------------------------|---------------------|-----------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | Si | P | | C' _{eut.} % | C' _E % | skład eutektyki | | C _{eut.} % | C _E % | skład eutektyki | | grafitowej X _{Est} | cementytowej X _{Emt} |
| | | | | | | | austenit | grafit | | | austenit | cementyt | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| A1 | SiCa31 | 2,31 | 0,03 | 0,884 | 3,63 | 1,81 | 98,15 | 1,85 | 3,68 | 1,84 | 62,4 | 37,6 | 63,6 | 10,1 |
| A2 | bez dodatku | 1,51 | 0,025 | 0,80 | 3,75 | 1,86 | 98,08 | 1,92 | 3,80 | 1,89 | 60 | 40 | 44,3 | 15,1 |
| B2 | N | 2,43 | 0,022 | 0,816 | 3,50 | 1,76 | 98,22 | 1,78 | 3,55 | 1,79 | 63,8 | 36,2 | 23,23 | 41,11 |
| C2 | Al | 2,56 | 0,028 | 0,87 | 3,30 | 1,80 | 98,47 | 1,53 | 3,35 | 1,83 | 68,6 | 31,4 | 54,3 | 3,3 |
| D2 | N + Al | 2,61 | 0,028 | 0,98 | 3,30 | 1,79 | 98,46 | 1,54 | 3,35 | 1,82 | 68,5 | 31,5 | 64,6 | - |
| E2 | N + B | 2,38 | 0,025 | 0,877 | 3,51 | 1,77 | 98,23 | 1,77 | 3,56 | 1,80 | 63,9 | 36,1 | 56,0 | 10,0 |
| F2 | N + Ti | 2,30 | 0,03 | 0,87 | 3,54 | 1,78 | 98,21 | 1,79 | 3,59 | 1,81 | 63,4 | 36,0 | 29,8 | 33,3 |
| G2 | N+Al+B | 2,52 | 0,03 | 1,038 | 3,31 | 1,80 | 98,47 | 1,53 | 3,36 | 1,83 | 68,4 | 31,6 | 99,87 | - |

Uwaga: Zawartość węgla w eutektyce C'_{eut} i C'_{E} w austenicie C_E i C'_E liczone z zależności

$$C_{eut} = 4,30 - 0,31 Si - 0,33 P - 0,22 Al$$

$$C_E = 2,06 - 0,11 Si - 0,35 P + 0,08 Al$$

$$C'_{eut} = 4,25 - 0,31 Si - 0,33 P - 0,22 Al$$

$$C'_E = 2,03 - 0,11 Si - 0,35 P + 0,08 Al$$

Wyniki obliczeń składu fazowego tuż po zakończeniu krystalizacji

| Oznaczenie żeliwa | Rodzaj dodatku | Ciepło krystalizacji kJ/kg | | | | Udział składników fazowych % | | | | | Bilans węgla % | | | |
|-------------------|----------------|----------------------------|------------|-------------|----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------|---------------------|-----------|---------------------------|---------|------------|-------------|
| | | Q_{DAw} | Q_{Estw} | Q_{Emstw} | $Q_{Estw} + Q_{GpW}$ | Dendryty austenitu | Eutektyka cementytowa | | Eutektyka grafitowa | | Grafit pierwotny x_{Gp} | grafitu | $C_{obl.}$ | $C_{anal.}$ |
| | | | | | | | x_A | x_{Fe_3C} | x'_A | x'_{Gr} | | | | |
| A1 | SiCa31 | 47887 | 163254 | 12558 | - | 26,3 | 6,25 | 3,85 | 62,43 | 1,17 | - | 1,17 | 3,15 | 3,20 |
| A2 | bez dodatku | 74510 | 113860 | 18756 | - | 40,6 | 9,1 | 6,0 | 43,45 | 0,85 | - | 0,85 | 2,98 | 2,92 |
| B2 | N | 64980 | 59662 | 51079 | - | 35,66 | 26,20 | 14,9 | 22,82 | 0,41 | - | 0,41 | 2,90 | 2,86 |
| C2 | Al | 67395 | 130185 | 4186 | - | 42,4 | 2,3 | 1,0 | 53,47 | 0,83 | - | 0,83 | 2,76 | 3,01 |
| D2 | N+Al | 67395 | 169784 | - | - | 35,4 | - | - | 63,60 | 1,00 | - | 1,00 | 2,78 | 3,07 |
| E2 | N+B | 62790 | 146928 | 12558 | - | 34,0 | 6,4 | 3,6 | 55,01 | 0,99 | - | 0,99 | 2,91 | 3,07 |
| F2 | N+Ti | 67981 | 77566 | 41660 | - | 36,9 | 21,1 | 12,2 | 29,27 | 0,53 | - | 0,53 | 2,90 | 3,03 |
| G2 | N+Al+B | - | - | - | 254137 | - | - | - | 98,48 | 1,52 | 0,13 | 1,65 | 3,41 | 3,22 |

Ze względu na przebieg reakcji eutektycznej w zakresie stabilnym i metastabilnym początkowo z cieczy wydziela się: austenit + grafit, a następnie po przekroczeniu temperatury $T_{Emst} = 1395 \text{ K}$ obliczonej z zależności:

$$T_{Emst} = 1418 - 10 \text{ Si} - 30 \text{ P} + 30 \text{ Cr} = 1398 \text{ K}$$

wydziela się eutektyka cementytowa (austenit + Fe_3C).

2. Obliczenia udziału eutektyki grafitowej (X_{Est}) i cementytowej (X_{Emst})

$$Q_{Est_w} = X_{Est} \cdot Q_{Est} \quad \text{stąd} \quad X_{Est} = \frac{Q_{Est_w}}{Q_{Est}} \cdot 100 (\%)$$

$$Q_{Emst_w} = X_{Emst} \cdot Q_{Emst} \quad \text{stąd} \quad X_{Emst} = \frac{Q_{Emst_w}}{Q_{Emst}} \cdot 100 (\%)$$

$$X_{Est} = \frac{163254}{259582} \cdot 100 = 63,0 (\%)$$

$$X_{Emst} = \frac{12558}{125604} \cdot 100 = 10,0 (\%)$$

Sprawdzenie obliczeń

$$X_{DA} + X_{Est} + X_{Emst} = 100 (\%)$$

$$26,0 + 63,0 + 10,0 = 99,0 (\%).$$

Zakładając, że w trakcie planimetrowania popełniono jednakowy błąd, można sprowadzić sumaryczną wartość do 100%, uzyskane wyniki pomnożyć przez współczynnik $\frac{100}{99,0} = 1,010$ i tak:

$$X_{DA} = 26,0 \cdot 1,010 = 26,3 (\%)$$

$$X_{Est} = 63,0 \cdot 1,010 = 63,6 (\%)$$

$$X_{Emst} = 10,0 \cdot 1,010 = 10,1 (\%)$$
$$\sum = 100,00 (\%)$$

3. Obliczenia udziału cementytu

Obliczenia przeprowadzono w oparciu o zależność

$$X_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{C_{eut} - C_E}{6,67 - C_E} \cdot 100 (\%),$$

gdzie:

C_{eut} - zawartość węgla w eutektyce,

C_E - zawartość węgla w austenicie.

Ponieważ

$$C_{eut} = 4,3 - 0,31 Si - 0,33 P = 4,3 - 0,31 \cdot 2,31 - 0,33 \cdot 0,03 = 3,58\%$$

$$C_E = 2,06 - 0,11 Si - 0,35 P = 2,06 - 0,11 \cdot 2,31 - 0,35 \cdot 0,03 = 1,78\%$$

to

$$X_{Fe_3C} = \frac{3,58 - 1,78}{6,67 - 1,78} \cdot 100 = 36,0\%$$

Udział austenitu w eutektyce cementytowej wynosi więc

$$X_{Aust} = 100 - 36,0 = 64,0\%$$

Ze względu na to, że udział eutektyki cementytowej w analizowanym żelazie wynosi 10,1 (%), ostatecznie ilości cementytu i austenitu wynoszą:

$$X_{Fe_3C} = 10,1 \cdot 0,360 = 3,63\%$$

$$X_{Aust} = 10,1 \cdot 0,640 = 6,46\%$$

4. Obliczenie udziału grafitu

Udział grafitu w eutektyce grafitowej obliczono z zależności

$$X_{Gr} = \frac{C'_{eut} - C'_E}{100 - C'_E} \cdot 100\%$$

gdzie:

C'_{eut} - zawartość węgla w eutektyce grafitowej,

C'_E - zawartość węgla w austenicie.

Ponieważ

$$C'_{eut} = 4,25 - 0,31 Si - 0,33 P = 3,53\%$$

$$C'_E = 2,03 - 0,11 Si - 0,35 P = 1,77\%$$

to

$$X_{Gr} = \frac{3,53 - 1,77}{100 - 1,77} \cdot 100 = 1,80\%$$

Udział austenitu natomiast w eutektyce grafitowej

$$X'_{Aust} = 100 - 1,80 = 98,20\%$$

W analizowanym żeliwie udział eutektyki grafitowej wynosi 63,6%, czyli ostatecznie

$$X'_{Gr} = 63,6 \cdot 0,0180 = 1,14\%$$

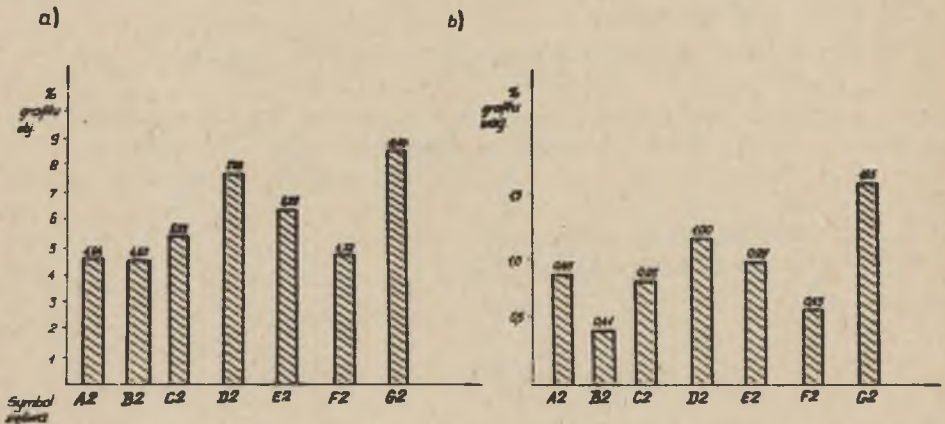
1

$$X'_{Aust} = 63,6 \cdot 0,9820 = 62,45\%$$

Całkowita ilość węgla w poszczególnych składnikach fazowych wynosi:

$$\begin{aligned} C_{obl} &= C_{Est} + C_{Emst} + C_{DA} = (C_{Gr} + C_{AEst}) + (C_{Fe_3C} + C_{AEmst}) + C_{DA} = \\ &= C_{Gr} + X_{Aust} \cdot C_{E'} + C_{Fe_3C} + X_{Aust} + C_E + X_D \cdot C_{E'} = \\ &= 1,14 + \frac{62,45 \cdot 1,80}{100} + \frac{3,63 \cdot 6,67}{100} + \frac{6,40 \cdot 1,78}{100} + \frac{26,3 \cdot 1,77}{100} = 3,09\% \end{aligned}$$

Obliczenia wg tego samego łoku, przeprowadzone dla pozostałych rodzajów żeliwa, zestawiono w tabl. 12 i 13, a na rys. 45 przedstawiono porównanie zawartości grafitu z pomiaru na analizatorze telewizyjnym i obliczeń z krzywych krzepnięcia.



Rys. 45. Wyniki zawartości grafitu z pomiaru na analizatorze telewizyjnym 720 (a) i obliczeń z krzywych krzepnięcia (b)

6. ANALIZA WYNIKÓW

6.1. Uwagi wstępne

Przeprowadzone badania wstępne wykazały, że nasycenie azotem żeliwa sferoidalnego jest bardziej utrudnione niż zwykłego żeliwa szarego. Mimo stosowania we wcześniejszych badaniach własnych [4], a także przez autorów [12], jak i w niniejszej pracy identycznej metody wprowadzania azotu do ciekłego żeliwa o podobnym podstawowym składzie chemicznym (około 3,5% C, około 3% Si), uzyskiwano znacznie wyższą zawartość azotu w żeliwie szarym ($> 0,015\% \text{ N}$) niż w żeliwie sferoidalnym ($0,009 \pm 0,011\% \text{ N}$). Potwierdza to sugestia L.I. Lewiego [19], że magnez jest pierwiastkiem zmniejszającym w dużym stopniu rozpuszczalność azotu w żeliwie. Zawartość azotu w granicach $0,013 \pm 0,016\%$ otrzymywano w żeliwie, w którym zawartość węgla i krzemu wynosiła odpowiednio około 3% i około 2,5%.

Zgodnie z ustalonym tematem i przyjętą tezą pracy, w badaniach zasadniczych skoncentrowano się na określeniu oddziaływania pierwiastków azotokotwórczych, wprowadzonych do ciekłego żeliwa nasyconego azotem, na proces krystalizacji żeliwa sferoidalnego oraz na kształtowanie się struktury osnowy metalicznej w trakcie dalszego stygnięcia. Uzyskane dane wskazują, że szczególnie intensywny wpływ na proces powstawania zarodków grafitu w badanych rodzajach żeliwa wywiera równoczesna obecność azotu i aluminium w ciekłym stopie. Obecność tych pierwiastków w kąpeli metalowej zwiększa tendencję do krzepnięcia żeliwa w układzie stabilnym. Działania te wzmacnia dodatek boru. Natomiast oddziaływanie tytanu jest przeciwne.

Szczegółowa analiza wyników badań pozwala na ogólne określenie wpływu analizowanych pierwiastków azotokotwórczych na zdolność żeliwa do grafityzacji, na kształtowanie struktury jego osnowy metalicznej i na własności mechaniczne odlewów z żeliwa sferoidalnego.

6.2. Grafityzacja żeliwa

Żeliwo sferoidalne o zwiększonej zawartości azotu po wprowadzeniu aluminium, boru a szczególnie jednocześnie i aluminium i boru wykazuje dużą zdolność do grafityzacji, co potwierdza tezę pracy o tworzeniu się azotków aluminium i boru, które stanowią zarodki grafityzacji. Oddziaływania takiego nie zapewnia natomiast dodanie tytanu do ciekłego żeliwa nasyconego azotem, mimo że - tak podają źródła literaturowe, np. [76, 93] - war-

tości ciepła tworzenia AlN, BN i TiN są zbliżone (odpowiednio. $320290,2 \pm 8774$, $254138,8 \pm 4187$ oraz $337037,4 \pm 1256$ J/mol).

Żeliwo wytopione w piecu indukcyjnym stanowi układ termodynamiczny, który poddany jest intensywnemu mieszaniu w wyniku wymiany energii cieplnej jak również wskutek oddziaływania prądów wirowych. Układ ten to w zasadzie bezładnie poruszające się atomy następujących pierwiastków: Fe, C, Si, Mn, P, S i O oraz celowo wprowadzonego N, przy czym azot w postaci atomowej można np. uzyskać dzięki dysocjacji dodanego związku chemicznego azotu (jak to przedstawiono na rys. 4). W przypadku obecności w takim stopie pierwiastków azotkotwórczych interesująca staje się odpowiedź na pytanie: jakie mogą być możliwości spotkania się i reagowania atomów azotu z atomami tych pierwiastków? Reagowanie azotu z ciekłym stopem zależy od zawartości poszczególnych pierwiastków oraz od wartości ciepła tworzenia się poszczególnych azotków. W analizowanej temperaturze (1829 K) azot rozpuszcza się w żelazie nie tworząc z nim azotków; może natomiast tworzyć azotki z manganem, krzemem i aluminium. Zawartość Mn jest mała (poniżej 0,02%), a zawartość Si wynosiła około 1% a Al - około 0,7%. Z tego też względu możliwość spotkania atomów azotu z atomami Si i Al jest zbliżona. Biorąc jednak pod uwagę ponad dwukrotnie mniejszą wartość ciepła tworzenia AlN ($320290,2 \pm 8374$ J/mol) w stosunku do Si_3N_4 ($751530,6 \pm 4187$) [93], wydaje się, że istnieją bardziej sprzyjające warunki dla utworzenia AlN. Również przy założeniu nie zmienionych warunków, takich jak temperatura, ciśnienie itp. zmianie ulega tylko stężenie atomów N i Al; prawdopodobieństwo spotkania się atomów azotu i aluminium w ciekłym stopie zależy jedynie od stężenia początkowego azotu i aluminium. Zatem w analizowanym przypadku azot rozpuszczony w ciekłym żelazie będzie reagował przy napotkaniu atomu aluminium zgodnie z reakcją (32), której stała równowagi określa wyrażenie (33) - rozdz. 2.4. Ponieważ spośród występujących w żelazie pierwiastków zarówno węgiel jak i krzem podwyższają aktywność Al w ciekłym stopie, stężenie aluminium konieczne do utworzenia azotku będzie niższe, niż to wynika z równania (32).

Biorąc zatem pod uwagę ww. warunki, a w szczególności mniejszą wartość energii tworzenia AlN w stosunku do Si_3N_4 , uzależnienie spotkania się atomów azotu i aluminium od stężenia początkowego tych dwu pierwiastków jak również podwyższanie aktywności aluminium w ciekłym stopie przez węgiel i krzem, można przyjąć, że po nasyceniu żeliwa azotem utworzą się stałe cząsteczki AlN (temperatura dysocjacji azotku aluminium wynosi 2673 K [93] - jest więc znacznie wyższa od temperatury analizowanego stopu), skoro tylko w żelazie znajdzie się wystarczająca ilość aluminium.

Ze względu na to, że dla AlN gęstość właściwa $\rho = 3,28$ g/cm³ jest ponad dwukrotnie mniejsza od gęstości ciekłego żeliwa, wydzielenia azotku będą wpływały ku powierzchni stopu. Wypłynięcie wszystkich cząsteczek AlN może nastąpić po jakimś czasie, oczywiście w przypadku, gdy ciecz będzie w stanie bezruchu. W piecu indukcyjnym, wskutek ruchu cieczy spowodowanym oddziaływaniem prądów wirowych, czas ten będzie znacznie dłuższy.

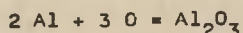
Rozważenia wymaga też możliwość reagowania aluminium z tlenem znajdującym się w ciekłym żeliwie. Termodynamiczną analizę tworzenia się Al_2O_3 można przy tym przedstawić w sposób podobny do tego, który dokonano w rozdz. 2.4 dla AlN (wzory (32) do (35)), czerpiąc z danych literaturowych [41, 110] wartości parametru oddziaływania - tabl. 14.

Tablica 14

Wartości parametrów oddziaływania w ciekłych stopach żelaza

| e_1^1 | Al | C | Si | Mn | P | S | N | O |
|---------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Al | 0,049 | 0,119 | 0,055 | 0,012 | 0,050 | 0,047 | 0,008 | -1,677 |
| N | 0,006 | 0,13 | 0,068 | -0,020 | 0,045 | 0,013 | 0,0 | -0,16 |
| O | -1,00 | -0,45 | -0,131 | -0,020 | -0,147 | -0,133 | -0,182 | -0,20 |

W oparciu o te dane stwierdzono, że reakcja (32) zachodzi w kierunku tworzenia się AlN w ciekłym żeliwie, przy % N > 0,00618, pod czas gdy reakcja



zachodzi w kierunku tworzenia się Al_2O_3 w ciekłym żeliwie przy % O > 0,00412. Jak wynika z tabl. 4, zawartość azotu w próbkach żeliwa D1 i D2, do którego wprowadzono aluminium, jest znacznie większa od zawartości niezbędnej po to, aby reakcja (32) zachodziła w prawo, tj. w kierunku syntezy AlN. Natomiast zawartość tlenu jest niewystarczająca dla tworzenia się Al_2O_3 . Wynika z tego, że tlen nie stanowi bariery dla tworzenia się AlN wówczas, kiedy azot jest wprowadzany do ciekłego stopu w postaci atomowej. Podobny pogląd przedstawili P.W. Czernogorow i L.S. Wałkowiczew [65].

Możliwości tworzenia się azotków boru w ciekłym żeliwie, przy założonej zawartości boru równej 0,1-0,2%, będą również większe, w porównaniu z Si_3N_4 , ze względu na 5-krotnie mniejszą wartość ciepła tworzenia BN. Jeżeli natomiast idzie o tworzenie się azotków tytanu w ciekłym żeliwie, to należy brać pod uwagę fakt, że tytan - w przeciwieństwie do aluminium i boru - jest pierwiastkiem silnie węglilotwórczym. A ponieważ zawartość węgla (około 3% wag.) jest niewspółmiernie większa od zawartości azotu (około 0,016% wag.), praktycznie rzecz biorąc w ciekłym żeliwie tworzyć się będą wyłącznie węgliki tytanu. Dodatkowo przemawia za tym prawie dwukrotnie niższa wartość tworzenia TiC ($183800,5 \pm 1674$ J/mol) w porównaniu z TiN ($337037,4 \pm 1256$ J/mol) [93].

Po odlaniu żeliwa do formy odlewniczej rozpoczyna się proces krzepnięcia i stygnięcia.

Z uwagi na temat niniejszej pracy interesująca jest przede wszystkim krystalizacja eutektyki oraz krystalizacja podczas przemiany eutektoidalnej. Jeżeli stopień przeschłodzenia żeliwa względem równowagowej temperatury krystalizacji eutektyki w układzie stabilnym (T_{st}) nie będzie większy od maksymalnego $T_{max} = T_{st} - T_{mst}$, czyli krystalizacja eutektyki zachodzi w przedziale między równowagowymi temperaturami krystalizacji eutektyki w układzie stabilnym (T_{st}) i metastabilnym (T_{mst}), następować będzie bezpośrednie wydzielanie się grafitu z ciekłego roztworu.

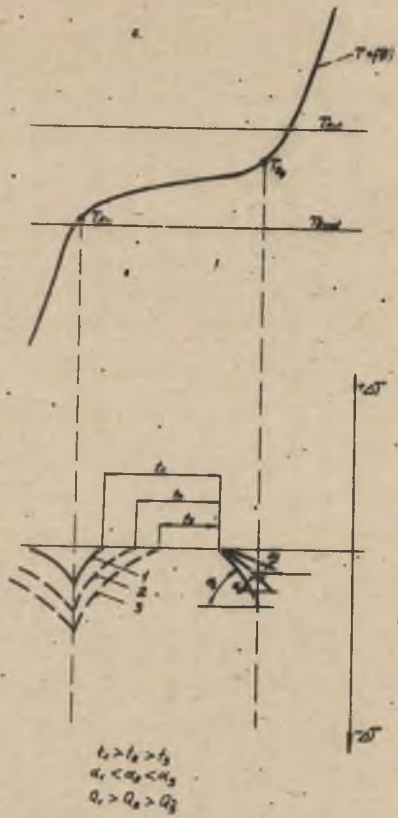
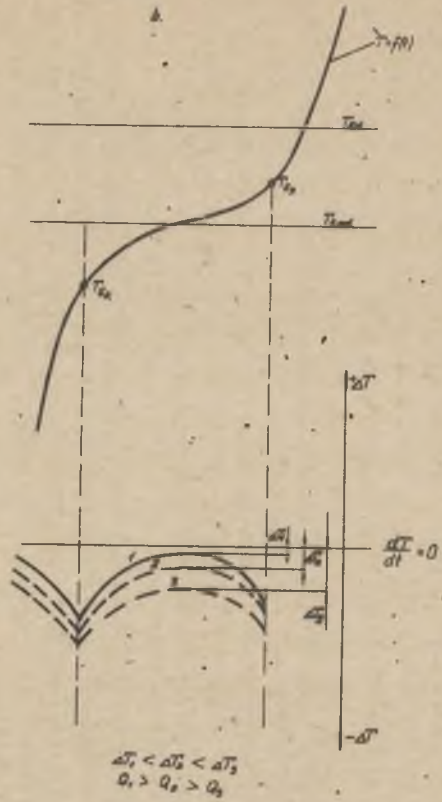
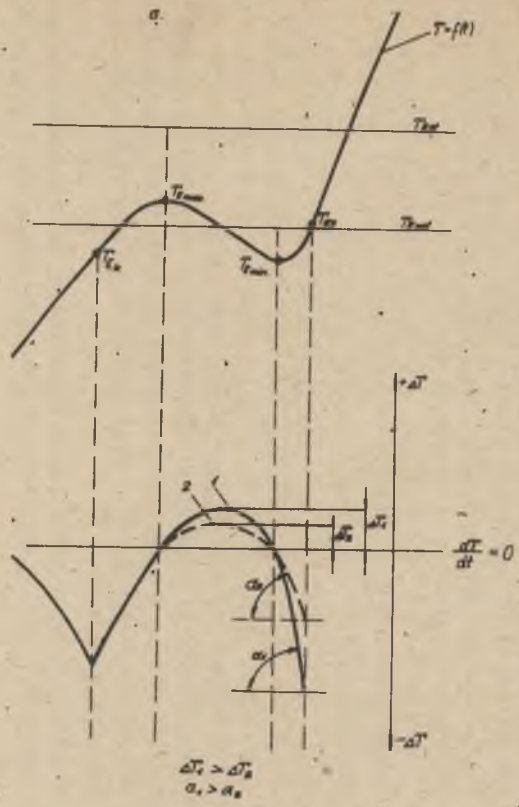
Decyduje o tym zespół czynników, które E. Fraś omówił w pracy [118]. Podstawowym warunkiem rozpoczęcia procesu krystalizacji jest pojawienie się w ciekłym metalu zarodków, na których narastają dalsze atomy węgla wydzielającego się z cieczy. W zarodki grafitu mogą się przekształcić zarówno embryony fluktuacyjne grafitu jak i nie rozpuszczone w ciekłym metalu cząsteczki grafitu oraz innych niektórych wydzieleni niemetalicznych. Na podstawie opracowanego materiału doświadczalnego oraz powyższej analizy można stwierdzić, że wprowadzenie aluminium i boru do ciekłego żeliwa nasyconego azotem spowoduje utworzenie AlN i BN, które to azotki w procesie krystalizacji eutektyki stanowią zarodki grafitu. Poza tym nadmiar aluminium, który nie zdołał połączyć się w azotki - ze względu na to, że pierwiastek ten podwyższa termodynamiczną aktywność węgla - przyczyni się do intensyfikacji jego wydzielania w postaci wolnej - grafitu. Świadczą o tym przede wszystkim wyniki identyfikacji azotków w izolatach (tabl. 7 i 10) oraz zwiększone stężenie aluminium, boru i azotu w wydzieleniach grafitu (rys. 28-32) jak również parametry płaskiego i przestrzennego rozmieszczenia grafitu (tabl. 6, rys. 27). Grafityzujący efekt azotków można potwierdzić, analizując wyniki różniczkowych krzywych krzepnięcia (rys. 37-44 oraz tabl. 12 i 13). W oparciu o przeprowadzone obliczenia oraz przebiegi krzywych $T = f(t)$ i $\frac{dT}{dt}$ zaproponowano model oddziaływania rozpatrywanych pierwiastków na proces krystalizacji żeliwa przedstawiony na rys. 46.

Uzyskane przebiegi $T = f(t)$ można podzielić na trzy grupy:

- a) nie wykazujące efektu modyfikacji,
- b) z częściowym efektem modyfikacji,
- c) z pełnym efektem modyfikacji.

W pierwszym przypadku, w wyniku braku heterogenicznych zarodków krystalizacji, następuje duży spadek temperatury ciekłego żeliwa (w krańcowym przypadku nawet poniżej równowagowej temperatury krystalizacji eutektyki w układzie metastabilnym T_{Emst}) aż do momentu zapoczątkowania krystalizacji poprzez homogeniczne zarodki grafitu; w wyniku wydzielania się dużych ilości ciepła krystalizacji następuje podwyższenie temperatury aż do T_{Emax} (moment wyrównania się ilości ciepła odprowadzonego przez formę z ilością ciepła wydzielonego).

Taki przebieg krzywej $T = f(t)$ stwierdzono dla żeliwa wyjściowego niemodyfikowanego (A2) oraz żeliwa z dodatkiem boru i azotu (E2), w tym



Rys. 46. Modele krystalizacji żeliwa

ostatnim przypadku początkowe obniżenie temperatury poniżej T_{Emst} może być spowodowane oddziaływaniem nadmiaru boru, który nie zdołał się związać w azotki BN. Różnica temperatury pomiędzy T_{Emax} a T_{Epmn} zależna od zdolności do zarodkowania jest szczególnie widoczna na krzywej $\frac{dT}{dt}$.

W momencie osiągnięcia temperatury T_{Epmn} tworzą się pierwsze zarodki krystalizacji i następuje podwyższenie temperatury, pochodna przecina linię zerową i przechodzi w zakres wartości dodatnich.

Można więc stwierdzić, że im wyższa wartość $+\Delta T$ na krzywej $\frac{dT}{dt}$, tym niższą zdolność do zarodkowania heterogenicznego posiada żeliwo.

Idąc dalej, im wyższa jest wielkość pola pomiędzy krzywą $\frac{dT}{dt}$ a linią zerową, tym niższy efekt modyfikujący wprowadzonego mikrodotadku.

A zatem efekt modyfikujący w żeliwie (1) będzie niższy od takiego efektu w żeliwie (2). O działaniu mikrodotadku świadczy również wartość kąta α (kąt pomiędzy osią czasu a styczną do $\frac{dT}{dt}$ przed zapoczątkowaniem krystalizacji). Im wartość α będzie wyższa, tym słabszy będzie efekt modyfikujący.

Krzywa (b) na rys. 46 charakterystyczna jest dla żeliwa, w którym zachodzi częściowy efekt modyfikacji.

W początkowej fazie krystalizacji liczba heterogenicznych zarodków jest mała i wydzielone wskutek tego ciepło jest za małe, aby zahamować spadek temperatury, spowodowany odprowadzeniem ciepła przez formę.

W taki sposób przebiegał proces krystalizacji dla żeliwa z dodatkiem azotu (B2), aluminium (C2) oraz tytanu i azotu (F2). Wskutek małej wartości wydzielonego ciepła krystalizacji temperatura ciekłego żeliwa stale się obniża, co w pewnych przypadkach może prowadzić do przekroczenia równowagowej temperatury T_{Emst} (wyliczonej dla danego żeliwa w oparciu o jego skład chemiczny), a tym samym do częściowej krystalizacji żeliwa w układzie metastabilnym z utworzeniem eutektyki cementytowej.

Pochodna $\frac{dT}{dt}$ takiej krzywej nie przechodzi w zakres wartości dodatnich, a nawet nie osiąga wartości zerowej, świadczącej o stałej wartości temperatury w zakresie krystalizacji eutektycznej.

Można więc stwierdzić, że im wyższa jest wielkość ujemna ΔT , tym słabszy jest efekt modyfikujący wprowadzonego mikrodotadku. Całkowite ciepło krystalizacji w tym przypadku będzie wynosić

$$Q_{kr1} > Q_{kr2} > Q_{kr3}$$

Na rys. 46 (c) przedstawiony jest przebieg krzywej $T = f(t)$ oraz $\frac{dT}{dt}$ dla żeliwa po prawidłowo przeprowadzonej modyfikacji. W tym przypadku żeliwo krzepnie całkowicie w układzie stabilnym, co wynika z dużej ilości wydzielonego ciepła krystalizacji równoważącego wartość ciepła odprowadzonego przez formę odlewniczą.

Taki przebieg krzywych krzepnięcia stwierdzono dla żeliwa wyjściowego modyfikowanego, żeliwa z dodatkiem aluminium i azotu oraz aluminium, boru i azotu.

Jednakże i w tym przypadku można na krzywych zaobserwować pewne różnice, a głównie:

- zmianę długości odcinka krzywej $\frac{dT}{dt}$ o wartości zerowej,
- różną wartość kąta α nachylenia pochodnej przed zapoczątkowaniem krystalizacji do osi czasu.

Krzywa (1) dotyczy żeliwa z dodatkiem aluminium, boru i azotu, krzywa (2) - żeliwa z dodatkiem aluminium i azotu, a krzywa (3) - żeliwa wyjątkowo modyfikowanego dodatkiem SiCa31.

Jak wynika z rysunku, czas przebiegu pochodnej wzdłuż linii zerowej jest

$$t_1 > t_2 > t_3$$

a kąt

$$\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$$

Odpowiednio długi czas krystalizacji wzdłuż linii zerowej prowadzi do wydzielania większej ilości całkowitego ciepła krystalizacji w zakresie eutektycznym, czyli

$$Q_{kr1} > Q_{kr2} > Q_{kr3}$$

Na podstawie powyższego można stwierdzić, że zapewnienie żeliwu zawartości około 3% C i około 2,5% Si sferoidyzowanemu, np. zaprawą Fe-Si-Mg, krystalizacji w układzie stabilnym jest możliwe na drodze wprowadzania do ciekłego metalu azotu i pierwiastka azotkotwórczego (Al, B) i eliminację tym samym zabiegu modyfikacji wapniokrzemem lub żelazo-krzemem. Azotki zwiększają zdolność żeliwa do grafityzacji; spełniają bowiem rolę heterogenicznych zarodków grafitu.

6.3. Kształtowanie struktury osnowy metalicznej

Przeprowadzone badania strukturalne żeliwa ujawniły pewne prawidłowości zróżnicowania udziału poszczególnych składników strukturalnych w ich strukturze, co uwarunkowane było dodawaniem do ciekłego metalu takich pierwiastków jak N, Al, B i Ti. Wprowadzenie azotu przyczynia się do zmniejszenia udziału ferrytu w osnowie metalicznej, zwiększenia udziału perlitu oraz pojawienia się wydzielań cementytu preeutektoidalnego. Z kolei, gdy obok azotu dodano tytan, udział ferrytu i perlitu pozostał prawie nie zmieniony, jednak wystąpiły przy tym również wydzielenia węgla TiC (rys. 26).

Występowanie w strukturze żeliwa z azotem i borem (rys. 25) cementytu preeutektoidalnego można wytłumaczyć niepełnym związaniem boru z azotem

obydwa te pierwiastki, występując w roztworze (w postaci niezwiązanej), zwiększają w dużym stopniu skłonność żeliwa do krystalizacji eutektyki w układzie metastabilnym. Prawdopodobnie przyjęte w pracy zawartości boru, rzędu 0,12%, przekraczają wartość dopuszczalną, poniżej której zwiększenie zawartości boru w żelwie z azotem przyczynia się do zwiększenia zdolności żeliwa do grafityzacji podczas krzepnięcia.

Autorzy [111] stwierdzają, że minimalna skłonność żeliwa z azotem i borem do zabielenń odpowiada zawartości boru niewiele przewyższającej wartość, wynikającą ze stechiometrii azotku boru BN.

Największy udział ferrytu w osnowie metalicznej uzyskuje się po dodaniu do żeliwa azotu i aluminium. Według mechanizmu ferrytyzacji bezpośredniej, przedstawionego przez Cz. Podruckiego i Cz. Kalatę [58], wydzielanie ferrytu i grafitu rozpoczyna się na powierzchni międzyfazowej grafit-austenit, gdyż:

- a) wydzielenie nowej fazy na istniejących już powierzchniach wymaga najmniejszej energii międzyfazowej;
- b) w miejscu tym istnieje najsilniejsza tendencja do wydzielania ferrytu w związku z najmniejszym stężeniem węgla w austenicie.

Warunki te zostały zapewnione dzięki stworzeniu możliwości zwiększonej grafityzacji bezpośredniej na heterogenicznych zarodkach, którymi są powstałe w ciekłym metalu azotki AlN.

6.4. Ocena własności mechanicznych

Ujawnione różnice struktury w poszczególnych rodzajach żeliwa wywierają istotny wpływ na ich własności mechaniczne. W żelwie sferoidalnym z azotem o zawartości około 3% C i około 2,5% Si zmniejsza się zarówno wytrzymałość na rozciąganie jak i własności plastyczne (tabl. 11), co wynika z faktu, że azot zwiększa skłonność żeliwa do zabielenń. Natomiast związanie azotu w azotki przez wprowadzenie do ciekłego metalu aluminium lub boru przyczynia się do korzystnej zmiany własności mechanicznych analizowanego żeliwa sferoidalnego. Dzieje się tak ze względu na wpływ azotków na zdolność żeliwa do grafityzacji i na kształtowanie się opisanej wyżej (rozd. 6.2 i 6.3) struktury osnowy metalicznej.

6.5. Uwagi końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań możliwa jest jakościowa i ilościowa ocena procesu krystalizacji żeliwa sferoidalnego wytwarzanego klasyczną metodą oraz żeliwa sferoidalnego, do którego przed zabiegiem sferoidyzacji wprowadzono azot i pierwiastki azotkotwórcze.

Zgodnie z danymi literaturowymi [58, 73, 100], aby ciekłe żeliwo o odpowiednim składzie chemicznym, poddane sferoidyzacji krzepło w układzie stabilnym, musi być poddane zabiegowi modyfikacji grafityzującej.

Przez zabieg ten rozumie się wprowadzenie do ciekłego metalu tuż przed jego odlaniem pewnych substancji (modyfikatorów), które w istotny sposób zwiększają skłonność żeliwa do zarodkowania grafitu. Cechą charakterystyczną modyfikacji jest zmniejszenie się uzyskanych efektów w czasie przy nieznacznej zmianie składu chemicznego.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy wykazały, że dzięki wprowadzeniu do ciekłego żeliwa nasyconego azotem aluminium, a szczególnie równocześnie aluminium i boru możliwe jest uzyskanie zwiększonej liczby heterogenicznych zarodków grafitu, co pozwala na wyeliminowanie zabiegu modyfikacji grafityzującej. Wprowadzone pierwiastki aluminium i bor można zatem traktować jako nowo opracowane modyfikatory żeliwa sferoidalnego.

7. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Wprowadzenie do ciekłego żeliwa dwucyjanodwuamidu $C_2N_4H_4$ pozwala uzyskać zwiększone stężenie azotu w roztworze stałym, jednak zabieg modyfikacji magnezem celem sferoidyzacji grafitu zmniejsza rozpuszczalność azotu w żeliwie.
2. Azot zwiększa skłonność żeliwa sferoidalnego do krystalizacji w układzie metastabilnym, szczególnie przy małym stopniu nasycenia eutektycznego S_c .
3. Równoczesne wprowadzenie do ciekłego żeliwa azotu oraz aluminium i boru prowadzi do utworzenia trwałych azotków AlN i BN, które stają się heterogenicznymi zarodkami krystalizacji grafitu.
4. Tytan w żeliwie o nawet podwyższonej zawartości azotu wykazuje większe powinowactwo z węglem niż z azotem i w czasie krystalizacji tworzy TiC.
5. Znaczna liczba heterogenicznych zarodków krystalizacji grafitu w ciekłym żeliwie zawierającym AlN i BN sprzyja grafityzacji pierwotnej i uzyskaniu stopu o zwiększonym udziale ferrytu w osnowie metalicznej.
6. Równoczesne wprowadzenie do ciekłego żeliwa około 0,015% N oraz 0,3 ± 0,8% Al i 0,1 ± 0,2% B zapewnia uzyskanie po sferoidyzacji magnezem żeliwa szarego z grafitem kulkowym bez konieczności przeprowadzenia zabiegu modyfikacji grafityzującej za pomocą klasycznych modyfikatorów (żelazokrzemu, wapniokrzemu).

LITERATURA

- [1] Gierek A., Krzemień E. - Tendencje rozwojowe współczesnej technologii odlewniczej. Konferencja Naukowa, Częstochowa 1972.
- [2] Binczyk F. - Rozprawa doktorska. Politechnika Śląska, Katowice 1975.
- [3] Gierek A., Krzemień E. - PAN - Oddział w Krakowie, Prace Komisji Metal.-Odl., Metalurgia 23, 1975.
- [4] Krzemień E., Młynarczyk J. - Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Hutnictwo nr 11, Gliwice 1977.
- [5] Mountford F.A. - The Brit. Foundryman, nr 4, s. 141, 1966
- [6] Henke F. - Giesserei - Praxis, nr 12, s. 215, 1968.
- [7] Kosziel W.P., Paliestin S.M. - Lit. Proizw. nr 4, s. 11, 1971.
- [8] Lewi L.I. i inni - Izv. Wyssh. Ucz. Zaw. Czornaja Mietał. nr 1, s. 152, 1968.
- [9] Lewi L.I., Sieriebiakow I.G. - Izv. Wyssh. Ucz. Zaw. Czornaja Mietał. nr 5, s. 132, 167.
- [10] Hughes I.C. - Mod. Cast., nr 1, Suppl, New Technol. s. 121, 1969.
- [11] Kniew L. i inni - Referat na Sympozjum odl. Warna - Sofia 1974.
- [12] Hostinsky Z., Reznicek M., Kveton R. - Referat na 32 MKO, Warszawa 1965.
- [13] Volianik M. - Fonderie, nr 207, s. 183, 1963.
- [14] Fresher J., Kubisch Ch. - Berg - und Hüttenmännische. Monatshefte nr 11, s. 369, 1963.
- [15] Lewi L.I. - Lit. Proizw., nr 10, s. 32, 1962.
- [16] Krzemień E. - Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Hutnictwo nr 8, Gliwice 1976.
- [17] Dawson J.V., Smith W.L., Bach B.B. - B.C.I.R.A.J. nr 4, s. 540, 1953.
- [18] Malkiewicz T. - Metaloznawstwo stopów żelaza. PWN, Warszawa 1976.
- [19] Lewi L.I. - Azot w czugunie dla otlivok. Izd. Meezynostrojenije, Moskwa 1964.
- [20] Opravil O., Pehlke R.D. - AFS Transactions. T. 77, s. 415, 1969.
- [21] Pehlke R.D., Elliott J.F. - Transactions TMS-AIME. T. 218, s. 1088, 1960.
- [22] Pehlke R.D., Elliott J.F. - Transactions TMS-AIME. T. 227, s. 844, 1963.
- [23] Gomersall D.W., McLean A., Ward R.G. - Transactions TMS-AIME. T. 242, s. 1309, 1968.
- [24] Opravil O., Pehlke R.D. - AFS Cast Metals Research Journal, nr 12, s. 197, 1969.
- [25] Humbert J. - Sc. D. Thesis, Department of Metallurgy Massachusetts Institute of Technology, 1958.
- [26] Kootz T. - Stahl u. Eisen, T. 79, s. 135, 1959.
- [27] Fischer W.A., Hoffmann A. - Arch. Eisenhüttenw. T. 31, s. 215, 1960.
- [28] Beck H. - Stahl u. Eisen. T. 71, s. 1189, 1951.
- [29] Naeser G., Scholz W. - Stahl u. Eisen. T. 79, s. 137, 1959.

- [30] Turnock P.H., Pehlke R.D. - Trans. Met. Soc. AIME, T. 236, s. 1540 1966.
- [31] Evans D.B., Pehlke R.D. - Trans. Met. Soc. AIME. T. 230, s. 1651 1964.
- [32] Pehlke R.D., Opravil O., Burgess P.B. - AFS Transactions, t. 78, s. 401, 1970.
- [33] Richardson F.D. - Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. T. 2. Academic Press, London 1974.
- [34] Machlin E.S. - Trans. Met. Soc. AIME. T. 218, s. 314, 1960.
- [35] Kozakiewicz P. - Surface Phenomena of Metals Society of Chemical Industry Monograph 28, s. 223, 1968.
- [36] Holden F.A., Kingery W.D. - J. Phys. Chem. t. 59, s. 557, 1955.
- [37] Bradshaw A.V. i Chatterjee A. - Chem. Engng. Sci. T. 26, s.767, 1971.
- [38] Davenport W.G. i inni - Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy. Inst. Min. Metall, Londyn 1967, s. 233.
- [39] Sosnowski R. - Zeszyty Naukowe Pol. Śl. - Hutnictwo, z. 10, 1976.
- [40] Szekely J., Themelis N.J. - Rate Phenomena in Process Metallurgy. Nowy Jork 1971.
- [41] Mamro K., Anioła A., Rzeszowski M. - Metalurgia i odlewnictwo. T. 2, Z. 3, PWN, Kraków - Warszawa 1976.
- [42] Hills A.W. - Heat and mass transfer in process metallurgy. London 1967.
- [43] Wagner E. - Thermodynamics of alloys. -Cambridge 1952.
- [44] Chipman J., Flondis T.P. - Acta Metallurg. Nowy Jork 3, s.456, 1955.
- [45] Wilder T., Elliott J. - Elektrochem. Soc. 197, s. 628, 1960.
- [46] Łakomski W.J., Jawojski W.J. - Gazy w czugunach. Kijów 1960.
- [47] Uda M., Pehlke R.D. - AFS Cast Metals Research Journal, nr 3, s. 30, 1974.
- [48] Uda M., Pehlke R.D. - Trans. Amer. Foundrymans. T. 79, s. 577, 1971.
- [49] Morozow A.N. - Wodorod i azot w stali. Izd. Metalurgia, Moskwa 1968.
- [50] Rauterkus W. - Giesserei, z. 5, s. 211, 1951.
- [51] Praszkin M.F., Konowałow A.T. - Lit. Proizw. nr 4, 1961.
- [52] Elliot J., Gleiser M., Hamokrishna - Thermochemistry for steelmaking USA, Mass. r. 1, 1960, r. 2, 1963.
- [53] Badier E.I., Daszlewskij W.J. - Lit. Proizw. nr 11, s. 30, 1974.
- [54] Pehlke R.D., Wada H. - AFS Transactions. T. 80, s. 287, 1972.
- [55] Awierin W.W. i inni - Azot w metalach. Izd. Metalurgia, Moskwa 1976.
- [56] Mamro K. - Tablice parametrów oddziaływania w wieloskładnikowych stopach żelaza. Skrypty uczelniane, nr 467, AGH, Kraków 1975.
- [57] Sosnowski R., Latusek J. - Hutnik 10, 1977.
- [58] Podrzucki Cz., Kalata Cz. - Metalurgia i Odlewnictwo Żeliwa. Wyd. Śląsk Katowice 1976.
- [59] Lux B. - Cast Metal Res. J. T. 8, nr 1, s. 25, 1972.
- [60] Girszowicz N.G. - Kristalizacja i swoistwa czuguna w otlivkach. Izd. Maszynostrojenije, Moskwa - Leningrad 1966.
- [61] Sakwa W. - Żeliwo. Wyd. Śląsk, Katowice 1974.
- [62] Jacobs i wsp. - Metals technology. T. 1, cz. 11, 1974.
- [63] Swinden D.J., Wilford C.F. - The Brit. Foundryman, nr 5. s. 118, 1976.

- [64] Sadocha J.P., Gruzelski J.E. - The metallurgy of cast iron. Delta Publishing Company, Vavey 1975.
- [65] Czernogorow P.W., Woźkiewicz L.S. - Lit. Proizw. nr s. 6, 1977.
- [66] Lewi L.J. i wsp. - Lit. Proizw. nr 10, s. 10, 1975.
- [67] Lewi L.J. i wsp. - Lit. Proizw. nr 2, s. 18, 1976.
- [68] Warrick R.J. - AFS Cast Metals Research Journal, r. 2, nr 3, s. 97 1966.
- [69] Hunter M.J., Chodwick G.A. - Journal of the Iron and Steel Institute nr 9, s. 707, 1972.
- [70] Nieswaag H., Zwithoff A.J. - Referat nr 37 MKO, Brighton, wrzesień 1970.
- [71] Poyet P., Ponchon J. - Fonderie. T. 277, s. 183, 1969.
- [72] Szpunar E. - Rola tlenu, azotu, wodoru i siarki w procesie krystalizacji grafitu sferoidalnego w żeliwach szarych. IMP, Warszawa 1974.
- [73] Piaskowski J., Jankowski A. - Żeliwo sferoidalne. Wyd.Naukowo-Techn. Warszawa 1974.
- [74] Milman B.S. i wsp. - Lit. Proizw. nr 5, 1976.
- [75] Agiejew N.W., Jawoiskij W.I. - Kinetyka i termodynamika wzajemnej interakcji gazów z ciekłymi metalmi. Izd. Nauka, Moskwa 1974.
- [76] Samsonow G.W. - Niemetaliczeskije nitridy. Izd. Metalurgija, Moskwa 1969.
- [77] Fast J.D. - Wzajemnej interakcje metali z gazami - tłumaczenie z angielskiego na rosyjski. Izd. Metalurgija, Moskwa 1975.
- [78] Bogdanow S.N. i inni - Izw. Wys. Uczebnych Zaw. Czornaja Metalurgija, nr 2, s. 61, 1976.
- [79] Weiss W. - Giessereiforschung 28, nr 2, s. 53, 1976.
- [80] Rabinowicz A.W. i inni - Metalurgija i koksochemia. Kijów 1976.
- [81] Bold T., Schwedler A., Wrzeńska E. - Prace Inst. Hutniczych nr 4, s. 139, 1973.
- [82] Wrzeńska E. - Prace Inst. Hutniczych nr 3, s. 141, 1972.
- [83] Jeziorska W. - Hutnik, nr 5, s. 216, 1976.
- [84] Sofroni L., Riposan I., Dragan I. - Giesser - Prax. nr 9-10, s. 125, 1976.
- [85] Loger M.T. - Fonderie. T. 31, nr 354, s. 107, 1976.
- [86] Krzemień E., Szymaszal J., Bogucki P. - Zeszyty Naukowe Pol. Śl., Hutnictwo z. 11, Gliwice 1978.
- [87] Nizieliskij P.J., Ryskina S.G. - Izw. Wys. Ucz. Zaw. - Czornaja Metalurgija, nr 1, s. 56, 1970.
- [88] Grigorienko G.M. i inni - Dokłady Akademii Nauk ZSRR. T. 194, nr 4, s. 881, 1970.
- [89] Jerezow G.S., Kowaljenko A.M. - Izwiestie Akademii Nauk ZSRR, Metalurgija, nr 2, s. 79, 1972
- [90] Höner K.E. - Giesserei. T. 62, s. 136, 1975.
- [91] Chrapow A.J., Sielanin I.F. - Izw. Wys. Ucz. Zaw. - Czornaja Metalurgija, nr 4, s. 127, 1968.
- [92] Hannerz N.E. - Metal Science Journal, T. 2, s. 148, 1968.
- [93] Stolarz S. - Wysokotopliwe związki i fazy. Wydaw. Śląsk. Katowice 1974.
- [94] Di Stefano V., Marini P. - Arch. Eisenhüttenwesen. T. 46, nr 8, s. 503, 1975.
- [95] Schirmann E., Kunze H.D. - Arch. Eisenhüttenwesen. T. 38, nr 8, s. 585, 1967.

- [96] Blincw W.W. i inni - Izw. Wys. Uctiebnych Zaw. Czornaja Mieteallurgia, nr 9, s. 70-71, 1976.
- [97] Elliot J., Gleiser M., Hamakrishna V. - Thermochemistry for steel-morhing USA, Moss, nr 1, 1963, rozdz. 1960.
- [98] Badier E.J. i inni - Lit. proizvodstvo nr 3, s. 31, 1971.
- [99] Neuman F., Schenck H., Patterson W. - Giesserei Techn. Wissen Bei-hefte nr 23, s. 1217, 1959.
- [100] Karsay S.I. - Ductile Iron, Quebec Iron and Titanium Corporation.
- [101] Percheron J.C., Septier L. - Revue de Metallurgie, nr 5, 1971.
- [102] Ryś J. - Wstęp do metalografii ilościowej. Wyd. Śląsk, 1970.
- [103] Cwajna J. - Praca dyplomowa magisterska Pol. Śl., Katowice 1975.
- [104] Żyła P. - Praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem E. Krzemienia, Pol. Śl., Katowice 1977.
- [105] Majer K. - Praca dyplomowa magisterska, wykonana pod kierunkiem E. Krzemienia, Pol. Śl., Katowice 1978.
- [106] Czech A., Rabus D. - Materiały 40MKO, Moskwa 1973.
- [107] Rabus D., Pölten St. - Giesserei - Rundschon nr 9 i 12, 1972.
- [108] Strizik P., Krems W. - Giesserei - Rundschon nr 12, 1973.
- [109] Rabus D., Pölten St., Wutzl K. - Giesserei - Rundschon nr 6, 1975.
- [110] Kulikow J. - Raskislieniye mieteallów, Mieteallurgia, 1976.
- [111] Kleckin G.J., Tuchim E.B. - Lit. Proizw. nr 2, s. 5, 1978.
- [112] Lewi L.J., Klechin G.J., Sobol H.L. - Lit. Proizw. nr 10, s. 11, 1975.
- [113] Cwajna J. i inni - Materiały IX Konferencji Metaloznawczej PAN, Kra-ków 1977.
- [114] Ryś J., Wienczek K. - Materiały Konferencji PAN, Krynica 1974.
- [115] X-Rax Enussion Line Wavelength and 2θ Tables, Jeol, 1972.
- [116] Kartoteka American Society for Testing Materials, Filadelfia 1956.
- [117] F. Binczyk - Prace IIM, 1977- nie publikowane.
- [118] E. Fraś - Krystalizacja żeliwa. Skrypty uczelniane, nr 611, AGH, Kra-ków 1977.

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

Przeprowadzono badania nad wpływem azotu na proces krystalizacji żeliwa sferoidalnego, szczególnie w przypadku występowania w ciekłym stopie pierwiastków azotkotwórczych. W oparciu o badania strukturalne, mikroanalizy i pomiary za pomocą analizatora telewizyjnego "Quantimet 720" oraz analizę różniczkowych krzywych krzepnięcia wykazano, że azot występujący w ciekłym żeliwie w obecności aluminium i boru tworzy azotki - AlN i BN, które stanowią heterogeniczne zarodki grafitu. Azotki te sprzyjają krystalizacji żeliwa w układzie stabilnym, nawet przy niskim stopniu nasycenia eutektycznego.

Zwiększenie zdolności żeliwa do grafityzacji przez wprowadzenie do nasyczonego azotem ciekłego stopu aluminium, boru lub szczególnie obu tych pierwiastków równocześnie eliminuje konieczność zabiegu modyfikacji grafityzującej żelazokrzemem lub wapniokrzemem.

Wprowadzone pierwiastki aluminium i bor można zatem traktować jako nowo opracowane modyfikatory żeliwa sferoidalnego.

Резюме

Проведены исследования влияния азота на процесс кристаллизации чугуна с шаровидным графитом, особенно в случае существования в жидком сплаве нитридообразующих элементов. На основании структурных и микроаналитических исследований, измерений проведённых с помощью телевизионного анализатора "Квантимаг 720" и анализ дифференциальных кривых затвердевания доказано, что азот находящийся в жидком чугуне образует в присутствии алюминия и бора нитриды AlN и BN , будущие гетерогенными зародышами графита. Эти нитриды способствуют кристаллизации чугуна в стабильной системе, даже при низком уровне эвтектического насыщения.

Увеличение графитизационной способности чугуна, путём введения в насыщенный азотом жидкий сплав - алюминия, бора или, особенно, обеих этих элементов (одновременно) элиминирует необходимость приёма графитизирующей модификации ферросилицием или силикокальцием. Тогда применённые элементы, алюминий и бор, можно считать новоразработанными модификаторами чугуна с шаровидным графитом.

S u m m a r y

Investigations have been carried out on crystallization effects of nodular cast iron particularly in presence of nitride - raising elements. It has been shown basing on structural, microanalytical and measurements by the Quantimet 720 teleanalyser investigations as well as on liquidus curves analysis that nitrogen present in liquid cast iron raises AlN and BN nitrides when accompanied by aluminium and boron which are heterogeneous graphite nuclei. They forward iron crystallization even at low eutectic saturations. Increasing iron graphitizing abilities by introducing to the nitrogen-saturated liquid alloy aluminium, boron or, particularly both, relieves graphitizing modification by ferrosilicon or calcium silicon. Hence, aluminium and boron may be regarded as new nodular cast iron modifiers.

P 3353/78/16

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

Gliwice — Księgarnia Techniczna, ul. Konstytucji 14b;

Gliwice — Punkt sprzedaży Studenckiej Spółdzielni Pracy, ul. Wrocławska 4/6;

Katowice — Księgarnia nr 004, ul. Warszawska 11;

Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Zwirki i Wigury 33;

Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22;

Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2;

Rybnik — Księgarnia nr 126, Rynek 1;

Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw PAN, Pałac Kultury i Nauki

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