ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1975

Seria: Mechanika z. 54 Nr kol. 438

Janina Marcinkowska, Jan Głowacki

Instytut Odlewnictwa Politechniki Śląskiej

ODLEWNICZE POWŁOKI ZE STOPÓW Ni-Cr-Si-B NA ŻELIWIE SZARYM

Streszczenie: W pracy podano wyniki badań nad odlewniczą technologią wytwarzania powłok ze stopów Ni-Cr-B-Si na odlewach żeliwnych Przedstawiono własności stosowanych stopów oraz własności użytkowe uzyskanych powłok.

1. Wstęp

Celem wykonanych badań było opracowanie technologii odlewniczych powłok ze stopów niklowo-chromowych z dodatkiem boru i krzemu na żeliwie oraz próba przedstawienia mechanizmu powstawania powłok. Wybór rodzajów stopów na powłoki podyktowany został założoną wysoką odpornością powłok na zużycie ścierne. Drugim przyjętym założeniem była metoda wykonania powłok, bezpośrednio w procesie zalewania, przez aktywację powierzchni formy specjalnych pokryciem [1,2].

W zakres pracy wchodziły badania nad doborem optymalnego składu materiału na powłoki oraz badania własności otrzymanych powłok, w zależności od materiału i technologii metalizowania. Wymagania jakie stawia się powłokom ochronnym, podobnie jak warunki ich pracy, nie są jednakowe. Różnymi warunkami eksploatacji uszlachetnionych odlewów tłumaczy się konieczność stosowania odmiennych rodzajów powłok [3,4], wykonanych z różnych materiałów metalicznych. Na szczególną uwagę, dzięki posiadanym własnościom zasługują stopy tzw. samotopnikujące zawierające 0,6-1,3% C, 1-5% Si; 2,75-4,75% B; 13-20% Cr oraz reszta nikiel [1,4,6].
Zjawisko samotopnikowania wymienionych stopów tłumaczy się redukującym działaniem boru i krzemu na warstwę trudnotopliwych tlenków, obecnych na powierzchni cząstek metalicznych. Tlenek boru i krzemu tworzą następnie niskotopliwe szkliwa, łatwo wymywane i usuwane przez zalewany metal. Dzięki takiemu działaniu powierzchnia cząstek metalicznych jest dobrze zwilżalna. Substancje szkliste powstają również na powierzchni wymienionych stopów podczas tarcia o inne powierzchnie, a ich obecność zmniejsza zużycie ścierne. Własności stopów Ni-Cr-Si-B zmieniają się istotnie w zależności od składu chemicznego, zwłaszcza zawartości boru i krzemu. Struktura stopów jest wielofazowa, jej interpretacja jest utrudniona ze wzglę-

du na brak odpowiednich wykresów równowagi fazowej. Ogólnie można powiedzieć, że osnową jest mieszanina roztworów stałych na osnowie niklu lub chromu. W osnowie roztworów stałych występują wydzielenia faz międzymetalicznych borków chromu Cr_2B i Cr_3B_2 o zawartości boru odpowiednio 9,45% i 11,1% oraz borków niklu Ni_3B i Ni_2B o zawartości boru 5,6% i 7,85%. Stopy niklowo-chromowe z borem charakteryzują się stosunkowo dużą twardością 35 ÷ 62 HRC, przy czym na twardość stopu decydujący wpływ ma bor. Zmiana stężenia boru o 0,5% powoduje zmianę twardości o około 5 jednostek HRC. Oprócz wysokiej twardości stopy te wykazują dużą odporność na zużycie ścierne, dobrą odporność korozyjną w warunkach działania pary wodnej, wody morskiej oraz innych środkowisk korozyjnych.

2. Wykonane badania

2.1. Stopy do aktywacji powierzchni form

Pierwszy etap badań poświęcony był opracowaniu stopów niklowo-chromowych z borem i krzemem, przeznaczonych na powłoki.

Tablica 1

Skład chemiczny stopów Ni-Cr-Si-B

Nr stopu	Zawartość pierwiastków w stopie %					
	C	B	Si	Cr	Fe	Ni
1	0,15	0,97	5,01	15,24	3,27	75,36
2	0,33	1,48	7,98	15,24	8,12	76,85
3	0,32	2,72	5,95	14,75	4,01	72,25
4	0,13	0,66	5,18	18,04	3,50	71,69
5	0,12	1,40	5,58	20,64	3,05	69,21
6	0,36	2,40	5,20	19,32	3,39	69,33
7	0,12	1,90	5,63	14,93	11,78	66,34
8	0,24	1,72	6,80	14,23	23,01	54,00
9	0,08	3,45	5,80	17,92	2,83	70,00

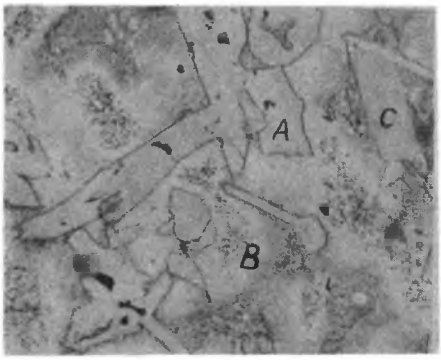
Wytopy stopów prowadzono w piecu indukcyjnym oraz w piecu próżniowym w tyglach magnezytowych. Stopy zalewano do form bentonitowych, kruszono i mielono do uzyskania ziarnistości poniżej 0,21 mm i 0,21 do 0,41 mm. Skład chemiczny stopów podano w tablicy 1. Dla stopów o podanym składzie przeprowadzono badania niektórych własności fizycznych i mechanicznych. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicy 2. Ze względu na złożoną budowę stopów przeprowadzono badania metalograficzne i rentgenowskie struktury oraz mikroanalizę rentgenowską. Na rys. 1 przedstawiono charakterystyczną strukturę tych stopów. Badania wykazały, że we wszystkich stopach występują borki chromu Cr_2B i Cr_3B_2 w osnowie roztworu stałego chromu w niklu.

Tablica 2

Własności mechaniczne i fizyczne stopów Ni-Cr-Si-B

Numer stopu	Zakres temperatur topnienia (°K)	Gęstość $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	średni współczynnik rozszerzalności liniowej $(20-700)10^{-6}$ $(\frac{1}{deg.})$	Twardość HRC	Zakres objętościowego zużycia $[V.10^{-3}\ mm^3]$
1	1353-1393	7,70	14,6	38	1017-1075
2	1313-1333	7,41	14,1	62	142-164
3	1273-1313	7,83	12,1	62	126-157
4	1353-1393	7,93	14,7	34	969-1089
5	1313-1353	7,68	13,7	49	520-670
6	1313-1353	7,84	13,1	53	156-171
7	1333-1373	7,86	14,0	35	785-887
8	1333-1373	7,86	14,0	59	364-463
9 x)	1313-1353	7,85	13,1	47	314-328

x) Dla stopu 9 wyznaczono wg (5) R_m = 29,7 kG/mm^2

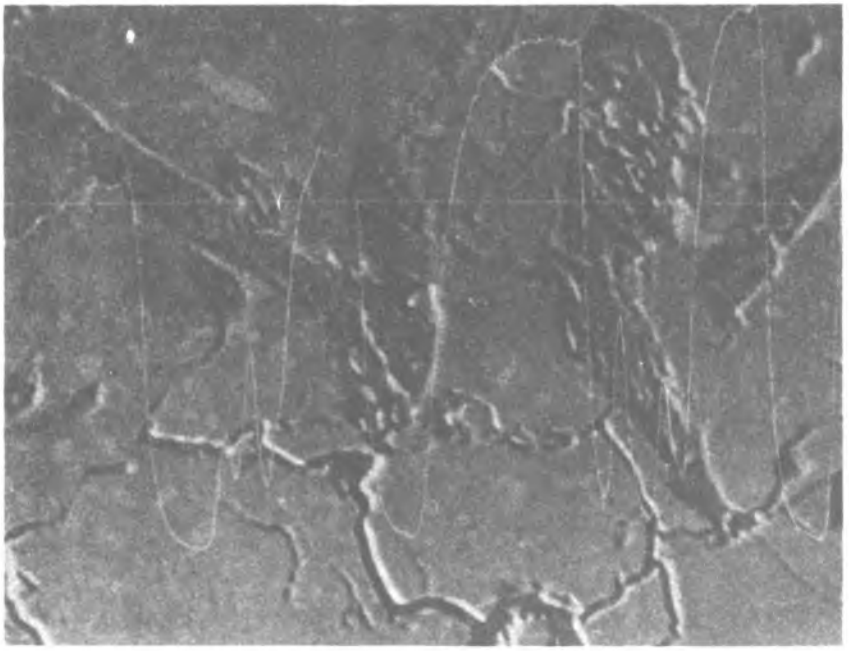


Rys. 1. pow. 500x. Struktura stopu 9. W osnowie roztworu stałego chromu w niklu wydzielenia borków chromu Cr_2B i Cr_3B_2, traw. elektrolitycznie

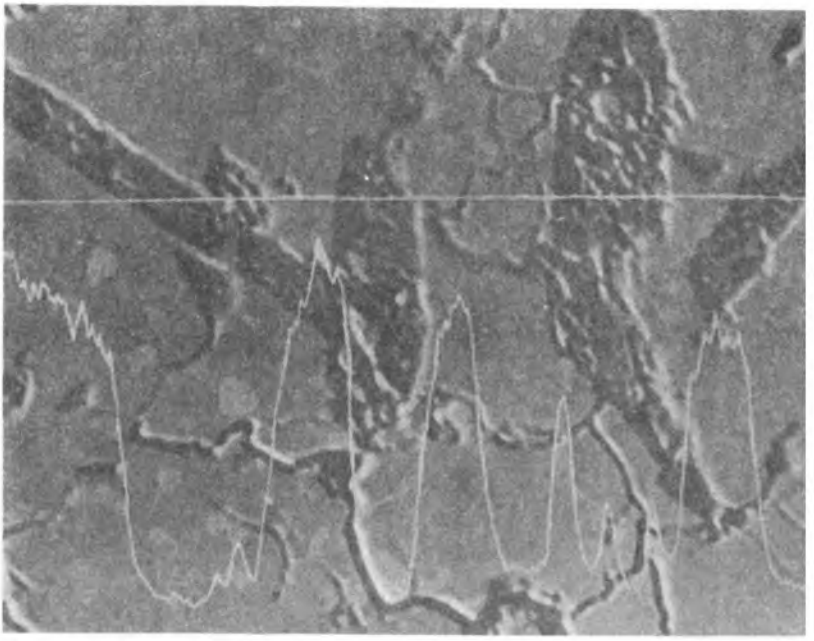
Badania strukturalne uzupełniono badaniami na mikroanalizatorze rentgenowskim. Na rys. 2 do 5 przedstawiono liniowy rozkład Cr, Ni, Si i Fe na tle analizowanej struktury a na rys. 6 i 7, odpowiadające im obrazy rentgenowskie rozmieszczenia Cr i Ni.

Z przeprowadzonej analizy można wnioskować o rozkładzie pierwiastków pomiędzy poszczególne fazy. Sądzić należy, że nikiel nie tworzy w stopie związków międzymetalicznych oraz praktycznie nie wchodzi w skład borków chromu. Chrom tworzy w stopach borki chromu Cr_2B i Cr_3B_2. Żelazo i krzem, nie tworzą żadnych faz międzymetalicznych oraz wykazują ograniczoną rozpuszczalność w borkach chromu. Pomiary mikrotwardości wykazały, że wydzielenia faz borkowych, osiągają twardość rzędu 1380-2700 kG/mm^2, oraz osnowy 467-630 kG/mm^2, Przykładowo zaznaczone na rys. 1 fazy wykazują mikrotwardość:

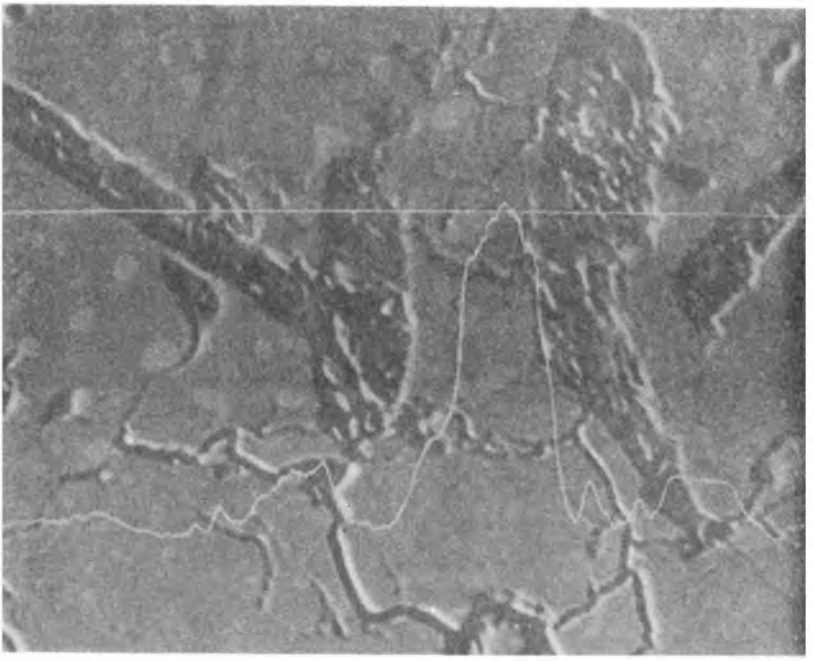
Rys. 2. pow. 500x. Rozkład liniowy chromu w stopie 9



Rys. 3. pow. 500x. Rozkład liniowy niklu w stopie 9



Rys. 4. pow. 500 x. Rozkład liniowy żelaza w stopie 9



Rys. 5. pow.500x. Rozkład liniowy krzemu w stopie 9

Rys. 6. pow. 500x. Obraz rentgenowski rozmieszczenia chromu w stopie 9

Rys. 7. pow. 500x. Obraz rentgenowski rozmieszczenia niklu w stopie 9

$$A : \mu HV_5 = 2521 \ kG/mm^2;$$
$$B : \mu HV_5 = 519 \ kG/mm^2;$$
$$C : \mu HV_5 = 1186 \ kG/mm^2.$$

2.2. Sposób wytwarzania powłok

Przykładowo przedstawiono wyniki prób nad wytwarzaniem powłok oraz badania własności tych powłok ze stopu 9. Stop ten rozdrobniono metodą rozpylania w atmosferze argonu do ziarnistości poniżej 0,21 mm i 0,21 do 0,42 mm. W badaniach stosowano modele o wartościach sprowadzonej grubości ścianki równych: 0,3; 0,6; 1,0; i 1,3 cm. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego układu wlewowego uzyskano stałą prędkość wpływającego do formy metalu. Doświadczenia prowadzono w formach piaskowych. Formy wilgotne powlekano pokryciem cyrkonitowym, a następnie suszono. Na tak przygotowaną powierzchnię wnęki formy nakładano gęstwę (aktywne pokrycie) składającą się ze stopu Ni-Cr-Si-B oraz spoiwa i powtórnie formę suszono. Aktywowano dolne powierzchnie wnęk formy pokryciem w ilości 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 g/cm^2. Formy zalewano żeliwem syntetycznym Z120, przegrzanym do temperatur 1573°K, 1673°K, 1773°K. Odlewy po osiągnięciu temperatury otoczenia wybijano z form, czyszczono i piaskowano.

2.3. Własności powłok

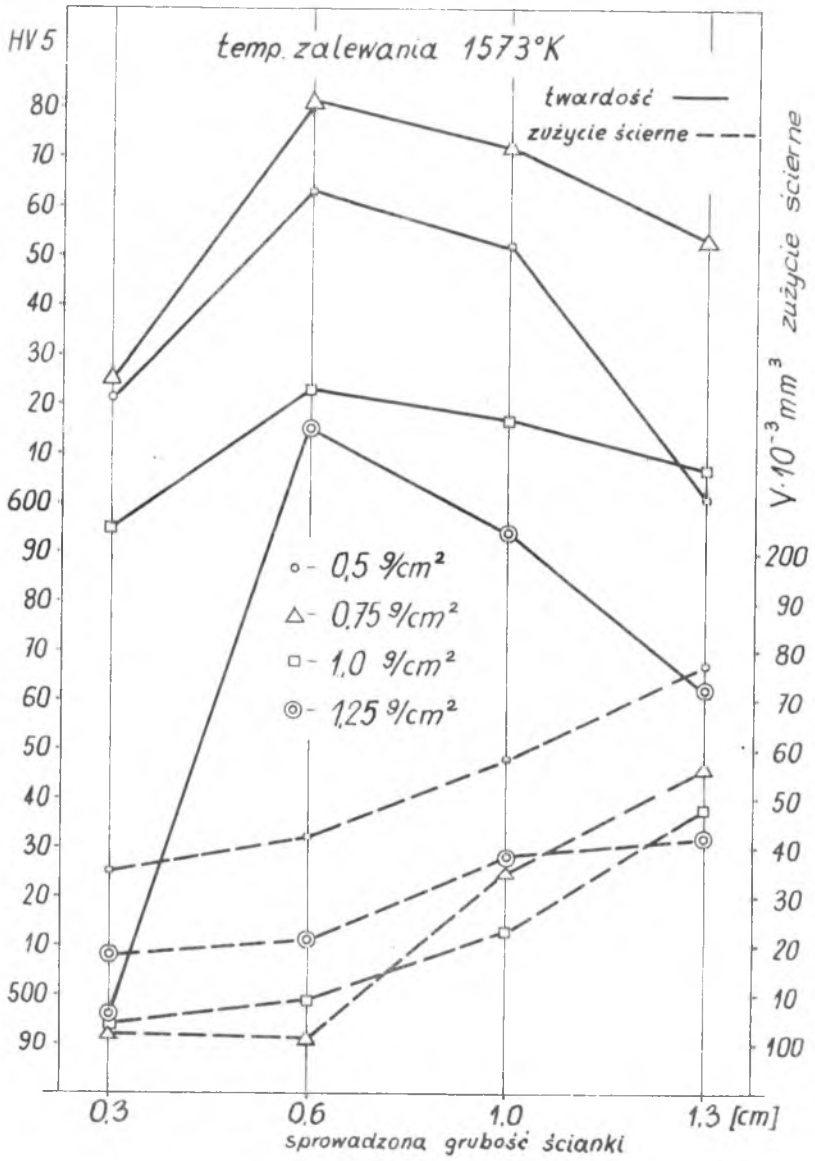
Powłoka posiada strukturę wielofazową, w której można wyróżnić kilka warstw charakterystycznych. W celu identyfikacji wydzieleń faz międzymetalicznych przeprowadzono rentgenowskie badania strukturalne.

Z przeprowadzonych badań wynika, że głównymi składnikami strukturalnymi powłoki są borek chromu CrB, węgliki $(Cr,Fe)_7C_3$ i $(Fe,Cr)_3C$ w osnowie austenitu wysokostopowego. Mikroanaliza rentgenowska potwierdziła występowanie w powłoce faz borkowych i węglikowych oraz zmienny skład chemiczny powłoki, spowodowany dyfuzją żelaza i węgla w kierunku powłoki oraz chromu, niklu i krzemu w kierunku żeliwa. Badania metalograficzne i strukturalne uzupełniono pomiarem mikrotwardości składników fazowych powłoki. Pomiar grubości powłok, wykonano przy pomocy lupy z podziałką milimetrową przy pow. 5x na przekrojach poprzecznych próbek trawionych. Wyniki pomiarów grubości w zależności od temperatury zalewania, udziału aktywnego pokrycia na jednostkę powierzchni formy i sprowadzonej grubości ścianki przedstawiono w tablicy 3. Twardość żeliwa wynosiła 220 + 240 HB. Wyniki badań twardości oraz ścieralności powłok przedstawiają rys. 8 do 10. Dla porównania ścieralność żeliwa stosowanego do badań (wartość objętościowego zużycia) wynosiła 1400 + 1800 ($V.10^{-3}$ mm^3).

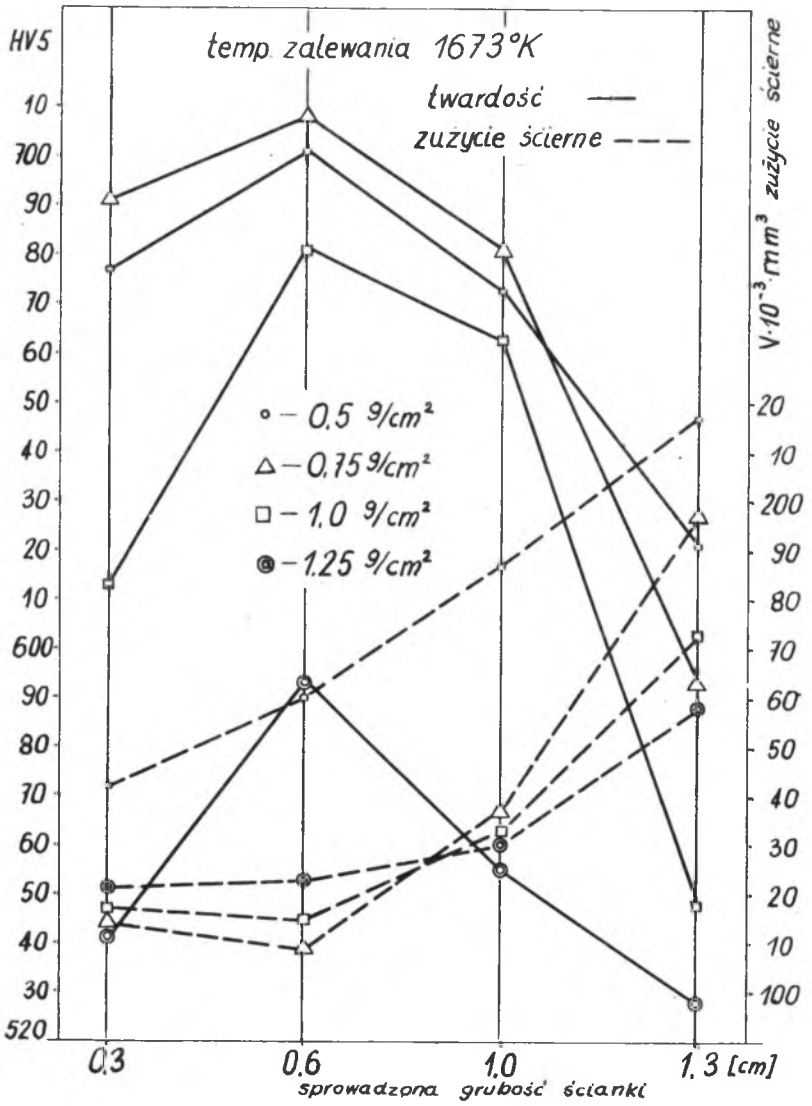
Tablica 3

Grubość powłoki na żeliwie (mm)

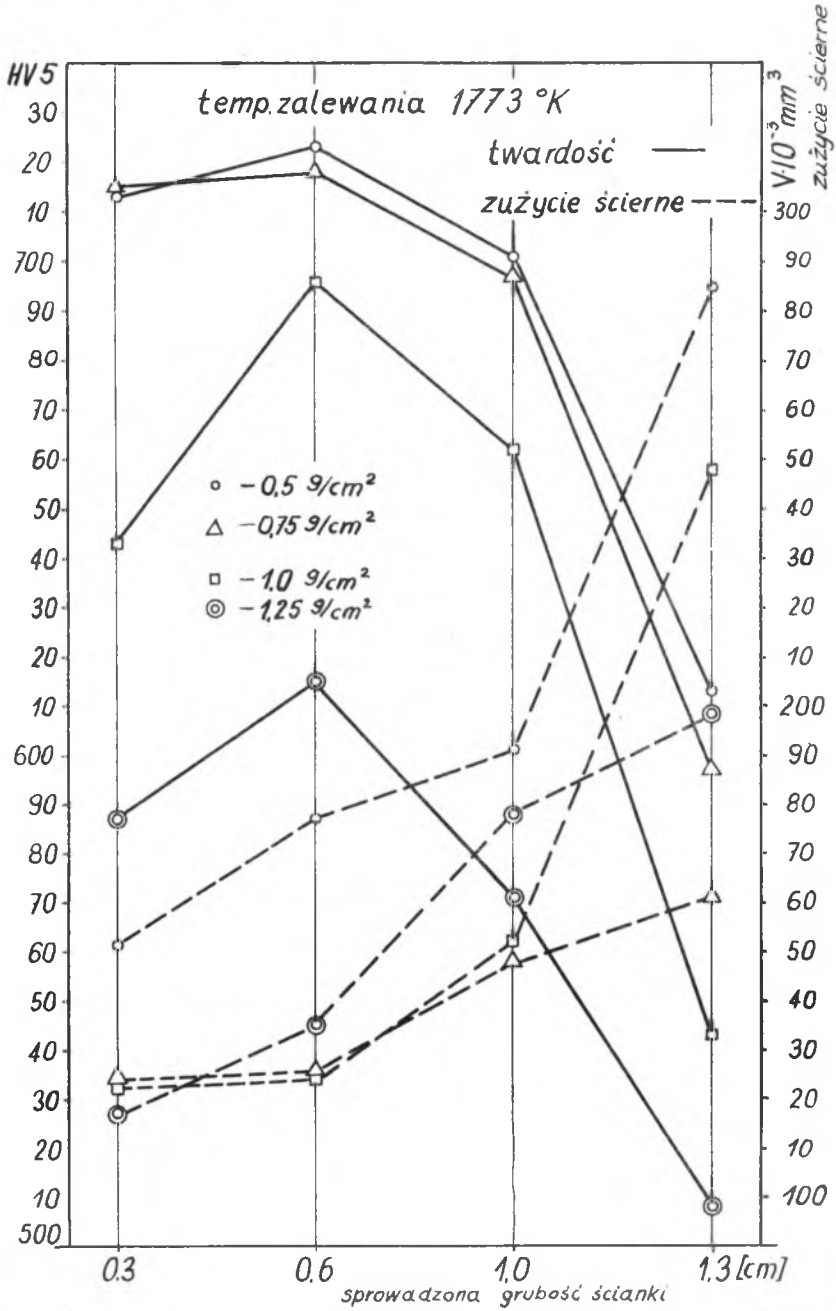
Sprowadzona grubość ścianki (cm)	Temperatura zalewania (^{o}K)											
	1573°K				1673°K				1773°K			
	m - udział aktywnego pokrycia na jednostkę powierzchni (g/cm^2)											
	0,5	0,75	1,0	1,25	0,5	0,75	1,0	1,25	0,50	0,75	1,00	1,25
0,3	1,40	1.50	1,55	1,40	1,80	1,50	1,40	2,20	1,60	1,70	2,70	2,60
0,6	1,20	2,10	1,70	2,40	1,20	1,80	2,00	2,50	1,10	1,20	1,60	2,10
1,0	1,15	1,70	2,15	2,80	1,40	1,80	2,11	2,00	1,10	1,003	1,25	1,80
1,3	0,85	1,25	1,50	2,40	1,20	1,40	1,70	1,70	0,80	0,80	1,00	1,40



Rys. 8. Zależność twardości i zużycia ściernego od wartości sprowadzonej grubości ścianki i udziału aktywnego pokrycia, dla temperatury zalewania 1573 °K



Rys. 9. Zależność twardości i zużycia ściernego od wartości sprowadzonej grubości ścianki i udziału aktywnego pokrycia dla temperatury zalewania 1673 °K



Rys. 10. Zależność twardości i zużycia ściernego od wartości sprowadzonej grubości ścianki i udziału aktywnego pokrycia dla temperatury zalewania 1773 °K

3. Analiza wyników

Z przeprowadzonych badań wynika, że badane stopy Ni-Cr-Si-B pozwalają na otrzymanie powłok metodą odlewniczą. Struktura wymienionych stopów jest wielofazowa; w osnowie roztworu stałego o sieci A1 występują wydzielenia borków chromu Cr_2B i Cr_3B_2. W badanych stopach nie zauważono obecności faz krzemowych. Obserwuje się zmianę kształtu i twardości wydzieleń faz międzymetalicznych ze zmianą składu chemicznego. Ogólnie można stwierdzić, że wydzielenia faz borkowych mają kształt płytek. Dodatek chromu w ilości 10-20% korzystnie wpływa na własności użytkowe powłok otrzymanych ze stopów Ni-Cr-Si-B. W badanych stopach nie stwierdzono obecności węglików chromu. Tworzą się prawdopodobnie złożone fazy typu $Cr_2(BC)$ i $Cr_3(BC)_2$. Nie kwestionowany jest wpływ boru na własności użytkowe powłok ze stopów. Bor tworzy w stopach borki chromu o stosunkowo dużej twardości w miękkiej osnowie, które wydzielając się z cieczy tworzą szkielet twardych faz. Na podstawie badań własnych oraz prac [6,7] można sądzić, że w badanych stopach nie występują przemiany fazowe.

W wytworzonej powłoce wyróżnić można kilka warstw. Na podstawie obserwacji zgładów stwierdzono, że w warstwie zewnętrznej występują fazy międzymetaliczne, prawdopodobnie borki chromu CrB, a głębiej wydzielenia węglików. Następna warstwa wyróżnia się brakiem charakterystycznych wydzieleń węglikowych i borkowych. Dopiero na granicy powłoki i żeliwa obserwuje się występowanie węglików i austenitu oraz produktów jego rozpadu, tj. strukturę martenzytyczno-bainityczną, a głębiej strukturę właściwą dla żeliwa szarego. Zakładając odpowiednią wartość sprowadzonej grubości ścianki, temperaturę zalewania oraz udział aktywnego pokrycia formy można określić własności powłoki, tj. twardość, odporność na zużycie i grubość (tabl. 3 oraz rys. 8 do 10). W przypadku zachowania stałego udziału aktywnego pokrycia np. 0,5 g/cm^2 następuje zwiększenie twardości powłoki ze wzrostem temperatury zalewania oraz zmniejszenie odporności na zużycie. Ogólnie można przyjąć, że ze wzrostem udziału aktywnego pokrycia w zakresie 0,75 do 1,25 g/cm^2 twardość powłok zmniejsza się niezależnie od temperatury zalewania i sprowadzonej grubości ścianki odlewu. Największą odporność na zużycie osiąga się przy udziale aktywnego pokrycia w ilości 0,75 g/cm^2. Zależności te można tłumaczyć dyfuzją węgla z żeliwa do powłoki i zmianą jej składu fazowego. Istniejące w aktywnym pokryciu borki chromu Cr_2B i Cr_3B_2, ubożejąc w chrom, są przyczyną powstania nowej fazy borkowej, mianowicie CrB wykazującego równomierne rozmieszczenie. Wraz z borkiem CrB w powłoce występują węgliki $(Cr, Fe)_7C_3$ i $(Fe,Cr)_3C$.

Na podstawie przeprowadzonych badań mechanizm powstawania powłoki można przedstawić następująco:

Tworzenie powłok ze stopów Ni-Cr-Si-B na żeliwie polega na stapianiu aktywnego pokrycia, krzepnięciu warstwy stopowej i kolejnych procesach dyfuzyjnych. Po zalaniu formy przegrzanym metalem zachodzą równocześnie procesy intensywnego nagrzewania gęstwy (aktywnego pokrycia) aż do jej sto-

pienia i szybkiego chłodzenia ciekłego metalu podstawowego (żeliwa). Struga ciekłego metalu po wpłynięciu do wnęki formy wywołuje topienie oraz rozpuszczanie cząstek metalicznych gęstwy, a tym samym przechodzenie składników stopowych z aktywnego pokrycia do zalewanego metalu. Wskutek zmiany składu chemicznego metalu zalewanego i dużej szybkości odprowadzenia ciepła, w pewnej odległości od powierzchni formy krzepnie cienka warstwa stopowa - przepona z wydzielonymi w niej fazami CrB i $(Cr,Fe)_7C_3$.

Od tego momentu następuje proces krystalizacji w dwóch kierunkach, bardzo szybki od przepony do krawędzi powłoki oraz wolniejszy w stronę żeliwa. Wydaje się natomiast, że drugorzędny wpływ posiada infiltracja ciekłego żeliwa.

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono:

Opracowana technologia pozwala na otrzymanie twardych i odpornych na zużycie warstw ze stopów Ni-Cr-Si-B wytwarzanych na odlewach żeliwnych metodą aktywacji powierzchni formy.

Otrzymane powłoki odznaczają się bardzo dobrą odpornością na zużycie ścierne (100÷200 $[V \cdot 10^{-3}\ mm^3]$) w porównaniu z żeliwem szarym (1500 ÷ 2000 $[V \cdot 10^{-3}\ mm^3]$) oraz wysoką twardością 500 ÷ 700 HV5 (żeliwo szare: 220÷240 HB).

W badanych granicach wartości sprowadzonej grubości ścianki 0,3÷1,3 cm istnieje możliwość sterowania procesem uszlachetniania powierzchni odlewów przez zmianę temperatury zalewania oraz udziału aktywnego pokrycia formy.

Mechanizm powstawania powłok polega na stapianiu aktywnego pokrycia formy i przebiegu procesów dyfuzyjnych.

LITERATURA

1. Sakwa W., Marcinkowska J.: Zeszyty Naukowe Pol.Śl., Mechanika 48, Gliwice, 1973, 67.
2. Sakwa W., Piłkowski Zb.: Archiwum Hutnictwa 2, 1967, 189.
3. Appen A.A.: Żaroodporne powłoki nieorganiczne. WNT, Warszawa, 1970.
4. Liwszyc Ł.S., Grinberg M.A., Kurkumieli E.T.: Osnowy legirowania napławlennowo mietałła-obraziwnyj Iznos. Maszinostrojenije, Moskwa, 1969.
5. Balicki S., Dyszy St., Organa W.: Rudy i Metale Nieżelazne 6, 1974, 32
6. Marcinkowska J., Głowacki J.: Zeszyty Naukowe Pol.Śl., Mechanika 50, Gliwice 1973, 93.
7. Jeremiejew W.B., Wasiliew W.G., Subbotowski W.P., Pawłowa T.A., Pawżenko W.A.: Awtomaticzeskaja Swarka 6, 1971, 70.

ЛИТЕЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВОВ Ni-Cr-Si-B
НА СЕРОМ ЧУГУНЕ

Р е з ю м е

В работе даются результаты исследований в области литейной технологии произведения покрытий из сплавов Ni-Cr-Si-B на чугунных отливках. Представлены свойства применяемых сплавов и эксплуатационные свойства полученных покрытий.

FOUNDRY COATINGS FROM THE Ni-Cr-Si-B ALLOYS ON GREY CAST IRON

S u m m a r y

Results of test in the casting technology of the manufacture of coatings from the Ni-Cr-Si-B alloys on cast iron castings have been given. The properties of the alloys used as well as the useful properties of the obtained coatings have been presented.