

Adam Stoszko, Leopold Staszczak
Instytut Technologii i Mechanizacji
Odlewnictwa AGH - Kraków

WPLYW PROCESÓW ODWĘGLANIA I UTLENIANIA NA ZMIANĘ SEGREGACJI PIERWIASTKÓW W ODLEWACH WLEWNIC

Streszczenie. Tematem pracy są badania procesów zachodzących w tworzywie wlewnicy w czasie jej eksploatacji. Zbadano i omówiono głównie procesy odwęglenia i utleniania oraz związki zachodzące między nimi. Zasygnalizowano także ich wpływ na inne zjawiska zachodzące w tworzywie takie jak segregacja pierwiastków czy występowanie porowatości.

Wprowadzenie

W odlewach żeliwnych pracujących w podwyższonych temperaturach zachodzą zmiany w makro- i mikrostrukturze, a przez to ulegają obniżeniu właściwości mechaniczne tworzywa. Wielkość i charakter tych zmian zależy przede wszystkim od:

- właściwości fizykochemicznych tworzywa w stanie wyjściowym oraz
- warunków pracy odlewu (temperatura, czas, rodzaj ośrodka).

Czynniki związane z eksploatacją wywierają największy wpływ na trwałość odlewu. Stąd zagadnieniem bardzo ważnym jest dokładne poznanie charakteru i stopnia zmian struktury w czasie eksploatacji. Ma to szczególnie duże znaczenie przy jednostronnym nagrzewaniu i chłodzeniu odlewu w pewnym interwale temperatur. Przykładem tak pracujących odlewów są wlewnice, których ściany wewnętrzne, po zalaniu wlewnicy ciekłą stalą nagrzewają się do temperatury 850-950°C, a ściany zewnętrzne do temperatury około 650°C. Dlatego też mechanizm i kinetyka zmian struktury na przekroju poprzecznym ściany wlewnicy jest różna i zmienna w czasie.

Podczas eksploatacji wlewnicy zachodzą w tworzywie głównie procesy: grafityzacji cementytu, odwęglenia, utleniania powierzchni międzyfazowych grafit - osnowa oraz przemiany fazowe $Fe\alpha \rightleftharpoons Fe\gamma$ [1-5].

Procesy te powodują pęcznienie tworzywa wlewnicowego. Ze względu na dużą złożoność i współzależność wymienionych procesów ich mechanizm i kinetyka są bardzo skomplikowane.

Proces grafityzacji, poprzedzający utlenianie, rozluźnia strukturę i przez to ułatwia przenikanie gazów w głąb odlewu [4,6]. Utlenianie, głównie wewnętrzne, wywiera największy wpływ na rośnięcie tworzywa wlewnicowe-

go, czyli na zmianę wymiarów, szczególnie wewnętrznych ścian wlewnicy [2, 6, 7]. W zależności od kinetyki procesu utleniania zewnętrznego i wewnętrznego zmienia się intensywność procesu odwęglania stref w pobliżu powierzchni roboczej wlewnicy. Proces utleniania znacznie uintensywnia się od momentu wyjęcia wlewnicy z wlewnicy i chłodzenia jej wodą [8, 9]. Najmniejszą odporność na utlenianie penetracyjne mają tworzywa o osnowie ferrytycznej z grubym grafitem płatkowym, ponieważ wzdłuż tych wydzielen następuje przenikanie tlenu w głąb ściany wlewnicy. Powstanie zgorzeliny na powierzchni wlewnicy zmienia warunki wymiany ciepła, jednakże właściwości ochronne zgorzeliny są znikome ze względu na jej łuszczenie się w wyniku powtarzających się udarów cieplnych.

Proces utleniania tworzywa surowkowego związany jest ściśle z procesami grafityzacji i odwęglania. W pierwszej kolejności ulegają utlenianiu te wydzielenia grafitu, do których jest łatwy dostęp powietrza. W późniejszym okresie następuje utlenianie osnowy metalicznej, a produkty tego procesu wydzielane są w miejscach po byłych płatkach grafitu [15], przy czym posiadają one prawie dwukrotnie większą objętość aniżeli fazy wyjściowe [3]. W zależności od składu chemicznego tworzywa, temperatury i stężenia tlenu w czasie eksploatacji wlewnicy następuje przemieszczanie się jonów żelaza, krzemu i manganu do obszarów po byłych płatkach grafitu, to jest do miejsc o największym stężeniu tlenu [10, 11, 15]. Rośnięciu tworzywa, szczególnie przez utlenianie, sprzyjają nieduże zawartości krzemu i manganu [3]. W wyniku działania tych zjawisk oraz przemian perlit + grafit \rightleftharpoons ferryt + grafit zachodzi proces narastania mikropor wokół płatek grafitu [2, 4, 5]. Proces ten jest nieodwracalny [2] i znaczenie jego zwiększa się w miarę wzrostu ilości cykli cieplnych w zakresie temperatur krytycznych. Zjawiska te zachodzące w strukturze wlewnicy powodują powstanie i rozbudowanie siatek pęknięć, co w konsekwencji prowadzi do wycofania wlewnicy z eksploatacji.

Badania własne

M e t o d y k a b a d a ń. Badania przeprowadzono na wlewnicach typu W1470 o ciężarze około 15,5 tony, wykonanych z surowki wielkopiecowej w Hucie im. Lenina. Średni skład chemiczny surowki przedstawiał się następująco: 4,2% C_{całk.}, 1,0% Si, 0,5% Mn, 0,13% Pi, 0,04% S, a współczynnik nasycenia eutektycznego wynosił średnio 1,07.

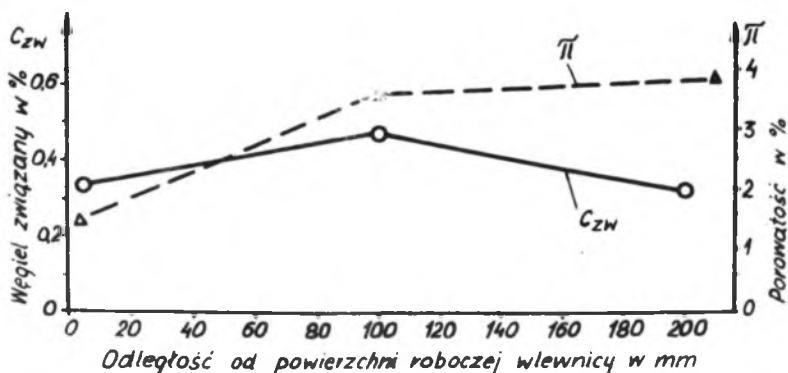
Badania metaloznawcze przeprowadzono wzdłuż wysokości i na przekroju poprzecznym ściany wlewnicy na próbkach pobranych z jednej wlewnicy w stanie wyjściowym oraz na 18 wlewnicach, wycofanych z eksploatacji wskutek pęknięć poziomych. Przeprowadzono badania makro- i mikroskopowe, składu chemicznego (analiza mokra), twardości, wytrzymałości na rozciąganie, rentgenowską analizę fazową, porowatości poprzez określenie gęstości rzeczywistej i pozornej [12, 13] oraz segregacji żelaza, krzemu i manganu przy

użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego oraz trawienia zasadowym pikryniem sodu [14].

Badania przeprowadzono w połowie wysokości wlewnic, gdzie, jak wskazuje praktyka, najczęściej powstają pęknięcia będące przyczyną wycofania wlewnic z eksploatacji. Grubość ściany wlewnicy w tym miejscu wynosi około 210 mm. W czasie pracy na powierzchni wlewnicy powstaje zgorzelina, która ulega kruszeniu i odpadaniu. Z tego względu omówiono zjawiska związane głównie z procesem utleniania wewnętrznego tworzywa.

A n a l i z a w y n i k ó w b a d a ń.

W stanie wyjściowym tworzywo wlewnicowe wykazuje bardzo dużą niejednorodność chemiczną i strukturalną na przekroju ściany wlewnicy (rys. 1), a przez to znacznie zróżnicowane właściwości mechaniczne. Obserwuje się, wbrew na ogół przyjętym poglądom, zwiększoną koncentrację węgla związanego w środkowej części ściany wlewnicy.



Rys. 1. Zmiana koncentracji węgla związanego oraz porowatości na przekroju poprzecznym ściany w połowie wysokości wlewnicy w stanie wyjściowym

Z tego względu struktura osnowy metalicznej zmienia się od ferrytyczno-perlitycznej przy powierzchni roboczej i zewnętrznej wlewnicy, do prawie czysto perlitycznej w środku ściany. Podobnie wydzielienia płatków grafitu są bardzo zróżnicowane na całym przekroju ściany wlewnicy. Należy zaznaczyć, że grube ($40 \div 70 \mu\text{m}$) i duże (około $1000 \mu\text{m}$) wydzielienia grafitu spotykano również w pobliżu powierzchni roboczej wlewnicy.

Oprócz wymienionych składników strukturalnych obserwowano także wydzielenia eutektyki fosforowej oraz znaczną ilość wtrąceń niemetalicznych. Porowatość ($\bar{\pi}^1$) tworzywa surówkowego przedstawia rys. 1.

$$1) \quad \bar{\pi} = \frac{\rho_{rz} - \rho_p}{\rho_{rz}} \cdot 100\%$$

$\bar{\pi}$ - porowatość, ρ_{rz} - gęstość rzeczywista w G/cm^3 ,
 ρ_p - gęstość pozorną w G/cm^3 .

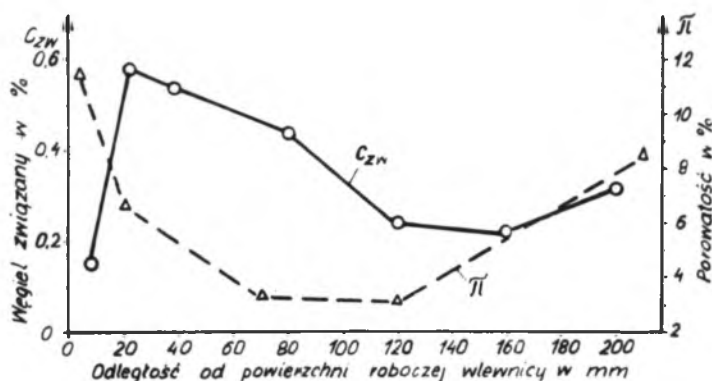
W tworzywie w stanie wyjściowym różnice w koncentracji krzemu i manganu w obszarach pomiędzy płatkami grafitu są nieduże i związane ściśle z występującymi składnikami strukturalnymi (rys. 2). W środkowej części ściany wlewnicy wydzielania perlitu posiadały podwyższoną zawartość manganu (o około 0,2% Mn), a obniżoną zawartość krzemu (o około 0,3% Si) w porównaniu z obszarami w pobliżu powierzchni roboczej i zewnętrznej wlewnicy.



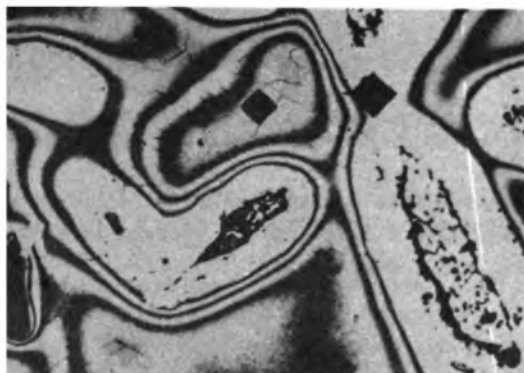
Rys. 2. Mikrostruktura tworzywa w stanie wyjściowym. Powiększenie 150 x. Trawiono zasadowym pikrynianem sodu na gorąco

We wlewnicy po eksploatacji makro- (rys. 3) mikrostruktura i właściwości mechaniczne w porównaniu ze stanem wyjściowym ulegają znacznym zmianom na przekroju poprzecznym ściany wlewnicy. Przy powierzchni roboczej wlewnicy obserwuje się strefę silnie odwęgloną i utlenioną o grubości około 18 mm. Badania mikroskopowe wykazały, że w strefie tej występuje osnowa metaliczna, prawie czysto ferrytyczna z licznymi wydzieleniami faz tlenkowych, najczęściej w miejscach po byłych płatkach grafitu (rys. 4). Po utlenieniu grafitu następuje proces utleniania osnowy metalicznej z wydzieleniem w temperaturze powyżej 560°C wustytu (FeO), który może być, w wyniku procesów dyfuzyjnych, redukowany przez jony węgla, krzemu i manganu [1]. W konsekwencji tego procesu powstają mieszaniny faz tlenkowych bogatych w krzem, mangan, żelazo (około 7,5% Si, 8,5% Mn i 75% Fe) oraz ferryt (rys. 4) o bardzo dużej czystości (zawartość krzemu 0,1% Si, manganu 0,1% Mn).

Zjawisko wydzielenia ferrytu w miejscach byłych płatków grafitu trudno wytłumaczyć samym procesem redukcji tlenków żelaza. Możliwe, że odgrywa tutaj większą rolę przemiana eutektoidalna wustytu w temperaturze 560°C, w wyniku której następuje jak gdyby "odkładanie" żelaza. Jednakże na obecnym etapie badań jednoznaczne określenie mechanizmu tego procesu jest niemożliwe.



Rys. 3. Zmiana koncentracji węgla związanego oraz porowatości na przekroju ściany wlewnicy po eksploatacji



Rys. 4. Mikrostruktura tworzywa surówkowego po eksploatacji w pobliżu powierzchni roboczej wlewnicy. Powiększenie 150 x. Trawiono zasadowym pikrynianem sodu na gorąco

Tuż za strefą odwęgloną występuje obszar o zawartości węgla związanego około 0,5%. Osnowa metaliczna składa się z perlitu, który powstał w wyniku rozpuszczenia się grafitu w austenicie w wysokich temperaturach. Obszary zewnętrzne ściany wlewnicy wykazują strukturę prawie ferytyczną ze skoagulowanym cementytem w perlicie w pobliżu wydzieleni eutektyki fosforowej.

Stwierdzono, że utlenianie i odwęglanie tworzywa wlewnicowego zachodzi również od strony zewnętrznej, przy czym intensywność tych procesów jest znacznie większa przy powierzchni roboczej wlewnicy. Procesy dyfuzyjne, związane z odwęglaniem i utlenianiem tworzywa przy powierzchni roboczej wlewnicy, ze względu na wysoką temperaturę mają charakter objętościowy (rys. 4), a przy powierzchni zewnętrznej wlewnicy, gdzie temperatura może dochodzić do 650°C, większego znaczenia nabiera dyfuzja wzdłuż płatków grafitu i granic ziarn ferrytu (rys. 5).



Rys. 5. Mikrostruktura tworzywa po eksploatacji od strony zewnętrznej wlewnicy. Powiększenie 150 x. Trawiono zasadowym pikrynianem sodu na gorąco

Wraz ze zmianami, jakie zaszły w makro- i mikrostrukturze ulega zmianie porowatość tworzywa i jest ona tym większa im metal został silniej wewnętrznie utleniony i odwęglony.

Wnioski

Procesy odwęglania i utleniania są ze sobą ściśle związane i są najważniejszymi procesami, jakie zachodzą w czasie eksploatacji wlewnicy.

W strefie odwęglonej (grubość 18 mm) w miejscach po byłych płatkach grafitu wydzielają się fazy tlenkowe bogate w krzem, mangan, żelazo oraz ferryt.

Utlenianie ściany wlewnicy zachodzi od strony wewnętrznej jak i zewnętrznej i powoduje zmianę segregacji krzemu, manganu, żelaza.

Obszary silnie odwęglone i utlenione wykazują największą porowatość tworzywa.

LITERATURA

1. Wagner C.P.: Termodynamika spławow, Moskwa, 1957.
2. Baranow A.A., Bunin K.P.: Mietałkofizyka, AN Ukrainńskiej SSR, Kijów, 1966.
3. Żuk N.P.: Kurs korozii i zaszczity mietałłow, Moskwa, 1968
4. Baranow A.A., Mowczan W.T.: Mietałkofizyka, AN Ukrainńskiej SSR, Kijów, 1968.
5. Gilbert N.G.: BCIRA J, 12, 1, 1964.
6. Palmer K.D.: Iron a Steel, 44, 1, 1971.
7. Tichonow G.F.: Tierm. Obrab. Miet. 8, 1962.
8. Stahl u. Eisen 89, 26, 1969.
9. Mikołajczyk N.I.: Litiejnoje proizwostwo, 37, 7, 1959.
10. Pelhan C.: 39 MKO, Filadelfia, 1972, ref. 4.
11. Baranow A.A., Glebowa E.D., Jaremienko A.F.: Litiejnoje proizwostwo 9, 1974.
12. Czaplński A.: Archiwum Górnictwa PAN, X, 2, 1965.
13. Czaplński A., Lasoń M.: Archiwum Górnictwa PAN, X, 1, 1965.
14. Krupkowski A., Dukiet-Zawadzka B.: PAN Prace Komisji Metalurgiczno-Odlewniczej, Metalurgia 13, 1970.
15. Stoszko A.: Praca doktorska, Wydział Odlewnictwa AGH, 1974.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ
НА ИЗМЕНЕНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ОТЛИВКАХ ИЗЛОЖНИЦ

Р е з ю м е

В работе рассматривались процессы происходящие в металле изложницы во время её эксплуатации.

Были исследованы и описаны прежде всего процессы обезуглероживания и окисления а также связи существующие между ними. Подчеркивается также их влияние на другие явления происходящие в металле такие как сегрегация элементов или выступание пористости.

THE INFLUENCE OF THE DE-CARBONIZING AND OXIDATION PROCESSES
ON THE CHANGE OF SEGREGATION OF ELEMENTS IN INGOT MOULD CASTINGS

S u m m a r y

The subject of the elaboration are the investigations of the processes occurring in ingot mould material during its exploitation. The main processes of decarbonizing and oxidation have been investigated and discussed as well as their interrelations. Their influence on other phenomena occurring in the material such as segregation of elements occurrence of porosity have also been shown.