

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

FRANCISZEK BINCZYK

**CZYNNIKI KSZTAŁTUJĄCE STRUKTURĘ
WYSOKOALUMINIOWYCH STOPÓW
UKŁADU Fe-Al-C
I ANALIZA ZJAWISK DESTRUKCYJNYCH
PROWADZĄCYCH DO ICH SAMORZUTNEGO
ROZPADU**



P. 3353 / 91

HUTNICTWO

**Z. 40
GLIWICE
1991**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1107



P.3353 / 91

FRANCISZEK BINCZYK

**CZYNNIKI KSZTAŁTUJĄCE STRUKTURĘ
WYSOKOALUMINIOWYCH STOPÓW
UKŁADU Fe-Al-C
I ANALIZA ZJAWISK DESTRUKCYJNYCH
PROWADZĄCYCH DO ICH SAMORZUTNEGO
ROZPADU**

GLIWICE

1991

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. Ryszard Ciach
Prof. dr inż. Czesław Podrzucki

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn
REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr inż. Izabella Hyla
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Druk z makiet przygotowanych przez Autora

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 10 Ark. druk. 8,76 Papier offsetowy kl.III, 70x100, 70g
Oddano do druku 5.02.91 Podpis. do druku 5.02.91] Druk ukończ. w lutym 1991
Zam 15/91 Cena zł 8.500,—

Fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P148/91

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WPROWADZENIE	7
2. ZJAWISKO SAMORZUTNEGO ROZPADU ODLEWÓW I ELEMENTÓW W ŚWIETLE DANYCH LITERATUROWYCH	9
3. ANALIZA POGLĄDÓW NA TEMAT PRZYCZYŃ I MECHANIZMÓW SAMORZUTNEGO ROZPADU	14
4. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY STOPOW UKŁADU Fe-Al-C	22
4.1. Omówienie układów równowagi Fe-Al i Fe-Al-C	22
4.2. Własności fizykomechaniczne składników strukturalnych stopów układu Fe-Al-C	27
5. ZAŁOŻENIA, TEZA I CEL PRACY	32
6. BADANIA WŁASNE	35
6.1. Program badań	35
6.2. Metodyka badań	36
7. WYNIKI BADAŃ	45
7.1. Ocena istotności wpływu czynników technologicznych na kształtowanie struktury oraz na kinetykę samorzutnego rozpadu stopów układu Fe-Al-C	45
7.2. Model fizyczny pęknięcia i samorozpadu wysokoaluminio- wych stopów Fe-Al-C	73
7.3. Analiza zjawisk towarzyszących samorzutnemu rozpadowi odlewów	75
7.4. Mechanizm pęknięcia osnowy i samorzutnego rozpadowi odlewów	101
7.4.1. Krytyczna wartość naprężeń	101
7.4.2. Opis matematyczny zjawiska pęknięcia - rozkład naprężeń w osnowie metalowej	104
7.5. Wpływ parametrów topienia i krzepnięcia na morfologię węglika Al_2O_3 oraz ziarnistość produktów samorozpa- dowych	112
8. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA PROSZKOWYCH PRODUKTÓW PROCESU SAMORZUTNEGO ROZPADU W TECHNICIE	126
9. WNIOSKI	129
10. LITERATURA	132
STRESZCZENIE	138

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. ВВЕДЕНИЕ	7
2. ЯВЛЕНИЕ САМОРАСПАДА ОТЛИВОК И ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ	9
3. АНАЛИЗ РАССУЖДЕНИИ НА ТЕМУ ПРИЧИН И МЕХАНИЗМОВ САМОРАСПАДА	14
4. ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Al-C	22
4.1. Разбор диаграмм состояния Fe-Al и Fe-Al-C	22
4.2. Физикомеханические свойства структурных компонентов сплавов системы Fe-Al-C	27
5. ПРЕДПОСЫЛКИ, ТЕЗИСЫ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ	32
6. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
6.1. Программа исследований	35
6.2. Методика исследований	36
7. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
7.1. Оценка сущности влияния технологических факторов по структуру и кинетику самораспада сплавов системы Fe-Al-C	45
7.2. Физическая модель растрескивания и самораспада высокоалюминиевых сплавов Fe-Al-C	73
7.3. Анализ явлений сопутствующих самораспаду отливок	75
7.4. Механизм растескивания основы и самораспада отливок	101
7.4.1. Критическое значение напряжений	101
7.4.2. Математическое описание явления растрескивания - распределение напряжений в основе	104
7.5. Влияние параметров плавления и затвердевания на морфологию карбида Al_4C_3 и зернистость продуктов самораспада	112
8. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ПРОДУКТОВ САМОРАСПАДА В ТЕХНИКЕ	126
9. ВЫВОДЫ	129
10. ЛИТЕРАТУРА	132
РЕЗЮМЕ	138

CONTENTS

	Page
1. INTRODUCTION	7
2. THE PHENOMENON OF SELFDECOMPOSITION OF THE CASTINGS AND ELEMENTS IN LITERATURE	9
3. THE ANALYSIS OF OPINIONS ABOUT THE REASONS AND MECHANISM OF THE SELFDECOMPOSITION	14
4. THE STRUCTURAL CHARACTERISTIC OF Fe-Al-C ALLOYS	22
4.1. The discussion of Fe-Al and Fe-Al-C equilibrium systems	22
4.2. Physico-mechanical properties of structural components of the Fe-Al-C alloys	27
5. THE ASSUMPTIONS, THESIS AND AIM OF THE PAPER	32
6. EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS	35
6.1. The programme of investigations	35
6.2. The methods of investigations	36
7. RESULTS OF INVESTIGATIONS	45
7.1. The estimation of the technological factors influence on the structure and the selfdecomposition kinetics of Fe-Al-C alloys	45
7.2. The physical model of cracking and selfdecomposition of high-aluminium Fe-Al-C alloys	73
7.3. The analysis of phenomenas associated with the casts selfdecomposition	75
7.4. The mechanism of the matrix cracking and the casts selfdecomposition	101
7.4.1. The critical stresses of matrix destruction	101
7.4.2. The mathematical description of the cracking phenomenon - the stress field in matrix	104
7.5. The influence of melting and solidification parameters on the Al ₃ C ₂ carbide morphology and the seldecomposition products granulation	112
8. EXAMPLES OF THE APPLICATION OF THE POWDER PRODUCTS OF THE SELFDECOMPOSITION PROCESS IN TECHNICS	126
9. CONCLUSIONS	129
10. REFERENCES	132
SUMMARY	138

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

l_0	- długość próbki do wyznaczenia wartości modułu E, G i współczynnika Poissona [m],
d_0	- średnica próbki [m],
f_n	- częstotliwość rezonansowa dla drgań poprzecznych skrętnych [s^{-1}],
f_g	- częstotliwość rezonansowa dla drgań poprzecznych giętych [s^{-1}],
E	- moduł sprężystości wzdłużnej, Younga [MPa],
μ	- współczynnik Poissona (oznaczenie wg PN-65/H-83122 i BN-80/H-053-02)
HVO2	- twardość Vickersa, pod obciążeniem 2 kG (19,6 N)
HVO,02	- mikrotwardość Vickersa, pod obciążeniem 20 G (0,176 N)
c	- promień powierzchni pęknięcia [m],
a	- połowa przekątnej odcisku Vickersa [m],
K_{Ic}	- krytyczny współczynnik intensywności naprężeń [$MPa \cdot m^{1/2}$],
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}$	- składowe stanu naprężenia [MPa],
σ_1, σ_2	- naprężenia główne [MPa],
σ_0	- naprężenia odlewnicze [MPa],
c	- odkształcenie,
F	- współczynnik kształtu węglik Al_4C_3 ,
S	- powierzchnia węglik Al_4C_3 [m^2],
b_0	- szerokość węglik Al_4C_3 [m],
h_0	- długość węglik Al_4C_3 [m],
h'	- chwilowa głębokość przereagowania węglik Al_4C_3 [m],
L_i	- liczba węglików na $1 mm^2$,
t	- czas [s],
T_{odl}	- temperatura odlewania [K],
$T_{Al_4C_3}^p$	- temperatura początku wydzielania nadeutektycznego węglik Al_4C_3 [K],
$T_{Al_4C_3}^{max}$	- temperatura maksymalnej intensywności wydzielania Al_4C_3 [K],
T_E^p	- temperatura początku wydzielania eutektyki [K],
T_E^{max}	- temperatura maksymalnej intensywności wydzielania eutektyki [K],
T_{sol}	- temperatura końca krzepnięcia [K],
$\Delta T_1, \Delta T_2$	- zakresy temperatury [K],
$\bar{\mu}_p$	- liniowa szybkość krzepnięcia odlewu [$m \cdot s^{-1}$],
$\phi_{Al_4C_3}^p$	- udział powierzchniowy węglik nadeutektycznego [%],
ΣAl_4C_3	- sumaryczny udział powierzchniowy węglików eutektyktycznych i nadeutektycznych [%],
α	- współczynnik rozszerzalności liniowej [K^{-1}],
a_0	- parametr sieci krystalicznej [$10^{-10} \cdot m$] (Å),
m	- masa badanych próbek [kg],
ρ	- gęstość [kg/m^3],
np. %Al	- zawartość aluminium w stopie w % masowych,
np. %Alat	- zawartość aluminium w stopie w % atomowych.

1 WPROWADZENIE

Proszki metalowe, zyskujące coraz większą popularność i zainteresowanie, w związku z różnymi możliwościami zastosowania stały się materiałem poszukiwanym i coraz szerzej stosowanym.

Z powodu rosnącego zapotrzebowania na tego rodzaju produkt dąży się obecnie do obniżenia kosztów drogich technologii ich otrzymywania.

Podstawowym zagadnieniem projektowania własności wyrobów, wykonywanych w całości lub częściowo (np. warstwy ochronne) z proszków metalowych, jest nadanie wymaganej charakterystyki fizykochemicznej materiałowi wyjściowemu, z którego w dalszym etapie technologii te proszki są wytwarzane. Na przykład w tradycyjnej technologii rozpylenia ciekłego stopu w strumieniu gazów istotne znaczenie będzie miało zarówno odpowiednie przygotowanie ciekłego stopu (brak zanieczyszczeń), jak również zużycie czystych, pozbawionych tlenu, gazów rozpylających.

Znanych jest wiele metod wytwarzania proszków metalowych, opierających się na:

- rozdrabnianiu mechanicznym,
- rozdrabnianiu fizykochemicznym,
- oddziaływaniu reakcji chemicznych.

Istnieją przesłanki opracowania nowej, niekonwencjonalnej technologii wytwarzania proszków metalowych, wykorzystującej naturalne zjawisko zachodzące w niektórych odlewniczych stopach żelaza z aluminium [2-6]. Odlewnicy sygnalizują bowiem od dawna, że w odlewach wykonanych z wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C (np. PYROFERAL) zachodzi w trakcie ich eksploatacji niekorzystne zjawisko, które polega na stopniowym pękaniu i rozsypanych się ich na proszek. Mechanizm tego zjawiska nie został dotąd w pełni wyjaśniony. Jak się przypuszcza, powodem samorzutnego rozpadu są obecne w tych odlewach wydzielania węgla aluminium, które wykazując dużą aktywność chemiczną, intensywnie reagują z wodą z otaczającego środowiska. Produkty tej reakcji (głównie uwodnione tlenki $Al_2O_3 \cdot nH_2O$) destrukcyjnie oddziałują na osnowę metalową, co prowadzi do stopniowego pękania i samorozpadu odlewów na proszek o różnej granulacji.

Pełne poznanie mechanizmów samorozpadu, a zwłaszcza przyczyn i czynników na nie wpływających, umożliwi świadome sterowanie podstawowymi parametrami technologicznymi. Chodzi przede wszystkim o to, aby przez odpowiedni dobór składu chemicznego odlewów, warunków odlewania i krzepnięcia w formie odlewniczej doprowadzić do takiego ukształtowania wydzielen węgla Al_4C_3 ,

aby z jednej strony zahamować lub całkowicie wyeliminować to niekorzystne w odlewnictwie zjawisko, a z drugiej strony, w przypadku wykorzystania produktów samorozpadu sterować możliwością szybkiego uzyskania produktów o z góry założonym składzie chemicznym, fazowym i ziarnowym.

Ostatnio notuje się [7-11] duże zainteresowanie zarówno stopami jak i proszkami stopu żelazo-aluminium na bazie nadstruktury Fe-Al, głównie ze względu na korzystny zestaw własności użytkowych (wytrzymałość na rozciąganie, odporność na ścieranie, żaroodporność, własności magnetyczne itd.). Nowy produkt proszkowy otrzymany metodą samorozpadu można wykorzystać do otrzymywania metodą spiekania takich stopów, jak: **Alsiifer**, **Alfer**, **Alfenol**, które charakteryzują się specyficznym zestawem własności magnetycznych i elektrycznych [12].

Proszki samorozpadowe, w zależności od zawartości Al, mogą zawierać w swoim składzie różne związki, układu Fe-Al, przy czym główne składniki to fazy FeAl i FeAl₂. Wprowadzenie do stopu wyjściowego dodatków stopowych, takich np., jak: Cr, Ni, Co, Mo, V, W, B, znacznie rozszerza możliwości wykorzystania tych proszków w praktyce.

Ze względu na dużą zawartość aluminium samorozpadowe proszki Fe-Al wykorzystano jako substytut czystych proszków aluminium w mieszankach egzotermiczno-izolujących oraz jako środek do wytwarzania warstw ochronnych i odpornych na ścieranie (metodą natrysku cieplnego) na elementach ze stopów żelaza.

2. ZJAWISKO SAMRZUTNEGO ROZPADU ODLEWÓW I ELEMENTÓW W ŚWIETLE DANYCH LITERATUROWYCH

Odlewy z żeliwa PYROFERAL [11], cechujące się bardzo wysoką odpornością na utlenianie, nawet do 1200°C (w czym przewyższają żeliwo niklowo-chromowe) [3,5,6], mają tę niekorzystną cechę, że w trakcie eksploatacji ulegają pękaniu i samorozpadowi na proszek, zwłaszcza wtedy, gdy użytkowanie odlewów ma miejsce w środowisku wilgotnym.

Autorzy pracy [2] opisują szczegółowo technologie wytwarzania żeliwa PYROFERAL i jako pierwsi dzielą się spostrzeżeniami na temat zachowania się odlewów w trakcie ich eksploatacji. Stwierdzają oni, iż po pewnym czasie odlewy pęcznią, pękają, by ostatecznie rozsypać się na proszek. Okres ten może wystąpić po około 1 miesiącu lub później. Twierdzą, że procesowi towarzyszy wydzielanie się gazów, głównie acetylenu C_2H_2 . Stwierdzają oni również, iż w wyniku samorozpadu zawartość węgla zmniejsza się z 1,35% (w odlewie wyjściowym) do około 0,06% w produktach samorozpadowych. W przypadku odlewania żeliwa PYROFERAL do form wilgotnych, autorzy Ci zauważyli intensywne wydzielanie się wodoru, w ilości około 2 cm³ na 100g żeliwa. Nie podają oni jednak żadnych informacji na temat mechanizmu i przyczyn zjawiska samorozpadu, jak również nie podają informacji o sposobach przeciwdziałania temu zjawisku. Również w pracach [4,5,6] stwierdza się samorozpad wysokoalumiiniowych stopów żelaza z węglem. Opisując to zjawisko, autorzy zwracają uwagę na pęcznienie odlewów oraz na intensywne wydzielanie się gazów, co przypisują reakcji chemicznej węglika Al_4C_3 z H_2O , której produktem jest wodorotlenek alumiiniowy oraz metan. Reakcja ta opisana jest również w literaturze z zakresu chemii nieorganicznej [13].

W pracy [14] jest mowa o tym, że stopy żelaza zawierające od 25 do 50% wag. Al, zanieczyszczone węglem i krzemem, są szczególnie podatne na pęknięcie i samorzutny rozpad w atmosferze wilgotnego powietrza. Natomiast według Sakwy [15] wprowadzenie do żeliwa wysokoalumiiniowego 1,5% Cr względnie 0,7% Ti zwiększa trwałość węglika Al_4C_3 ; nie eliminuje to jednak całkowicie procesu samorozpadu.

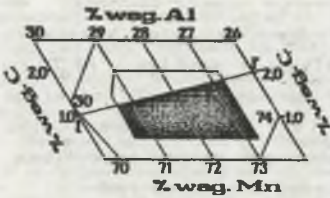
W pracach [16,17] stwierdza się, iż proces samorozpadu zachodzi nie tylko w przypadku odlewów zawierających węgiel Al_4C_3 , lecz również rozsypują się odlewy, w których występuje kompleksowy węgiel Fe_3AlC_x . Dotyczy to zwłaszcza odlewów stygnących z dużą intensywnością, np. w formie metalowej. W tych warunkach zdaniem autorów faza Fe_3Al (zawierająca około 13% Al) ulega zamrożeniu, a w obecności węgla zanika kosztem powstania węglika kompleksowego. Przyczyny samorozpadu tych odlewów dopatrują się ci autorzy w destrukcyjnym oddziaływaniu produktów reakcji chemicznej węglika

Fe_3AlC z H_2O . Jednakże wyniki badań przedstawione w pracach [18-23] wskazują jednoznacznie na to, że proces samorozpadu zachodzi jedynie wtedy, gdy odlew zawierający eutektyczne i nadeutektyczne węgliki Al_4C_3 jest eksploatowany w środowisku wilgotnym. Pojawienie się węgliku Al_4C_3 w strukturze odlewów stwierdzono przy zawartości 28% Al i powyżej 0,5% C. Odlewy zawierające poniżej 28% Al nie wykazują oznak samorozpadu, nawet po kilkuletniej eksploatacji w środowisku o wilgotności względnej około 100% [20,22,23]. Zeliwa o tym składzie chemicznym zostały opatentowane przez Podrzuckiego i współpracowników [24].

Zjawisko samorozpadu zaobserwowano również w odlewach żeliwnych, poddanych dyfuzyjnemu nasyceniu aluminium w proszkach [25]. W warstwie powierzchniowej odlewów, zawierających: 1,6; 2,6 i 3,6% C, stwierdzono występowanie po nasyceniu aluminium iglastych wydzielen, zidentyfikowanych rentgenograficznie jako węglik Al_4C_3 . Zdaniem autorów pracy [25] te właśnie wydzielenia były przyczyną rozsypywania się utworzonej w wyniku aluminiowania warstwy powierzchniowej, co miało miejsce szczególnie w warunkach podwyższonej wilgotności.

Hütter i współpracownicy [26] poddawali powierzchniowemu aluminiowaniu w ciekłym Al odlewy z syntetycznego żeliwa białego. Obróbkę prowadzono w kąpieli o temperaturze $800^{\circ}C$ w czasie 30 minut. Na podstawie rentgenograficznej analizy fazowej stwierdzono w warstwie powierzchniowej obecność głównie fazy Fe_2Al_5 oraz węgliku Al_4C_3 . Omawiając niekorzystny wpływ Al_4C_3 na trwałość otrzymanych warstw, autorzy ci sugerują, iż może on powstawać w sposób pośredni, w wyniku reakcji węgliku kompleksowego Fe_3AlC z fazą Fe_2Al_5 . Reakcja miałaby więc charakter perytektoidalny. Podobne zjawiska zaobserwowali autorzy patentu oraz opracowań [27,28,29], dotyczących technologii wytwarzania żeliwa ciągliwego perlitycznego z jednoczesnym aluminiowaniem powierzchniowym w ciekłym aluminium.

W patencie USA [31] autor opisuje zachowanie się stopów układu potrójnego Mn-Al-C, zawierających od 69 do 73,5% Mn i od 26 do 29,5% Al. Zawartość węgla w tym stopie, poprawiającego własności magnetyczne (są to stopy magnetycznie twarde), nie może być mniejsza od 0,6% i większa od $(1/3 \cdot Mn - 22,12)\%$. W praktyce stopy zawierają węgiel w ilości od 1,3 do 1,9%. Górna zawartość węgla nie może być przekroczona dlatego, że stopy te ulegają samoistnemu rozsypywaniu się. Przyczyny tego zjawiska autor dopatruje się w reakcji występującego w odlewach węgliku Al_4C_3 z H_2O . W celu uchronienia się przed tym niekorzystnym zjawiskiem zaleca się nieprzekraczanie dolnych zawartości aluminium i węgla, a także przegrzewanie ciekłego stopu do temperatury około $1500^{\circ}C$ i szybkie jego schłodzenie w formie odlewniczej. Spostrzeżenia autora patentu, dotyczące obszaru, w którym stwierdzono samorozpad odlewów, przedstawione zostały na rys.1. Stopy o składzie chemicznym z obszaru zakresowanego nie ulegają samorozpadowi. Z rys.1 wynika również wniosek praktyczny; mianowicie niewielka zmiana zawartości aluminium ma znacznie silniejszy wpływ na

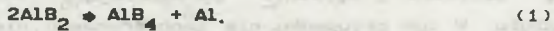


Rys.1. Skład chemiczny stopów Mn-Al-C nie ulegających samorozpadowi [31]

Fig.1. The range of chemical composition of Mn-Al-C alloys for which the self-decomposition is not observed [31]

istniejącą porowatość mają kontakt z wilgocią z otaczającego środowiska, co prowadzi po pewnym czasie do utraty przyczepności i rozpadu warstwy dyfuzyjnej.

W pracy [32] Lihl opisał przypadek samorozpadu stopów Al-B. Zachodzący po około 6-8 dniach samorozpad odlewów tłumaczy tym, że w temperaturze pokojowej heksagonalna sieć fazy AlB_2 jest nietrwała i ulega przebudowie na inną, bliżej nie określoną sieć krystaliczną. Rozpad fazy AlB_2 zdaniem autora, ma charakter eutektoidalny:



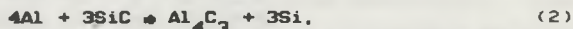
Przemianie tej towarzyszy zwiększenie objętości, co w wyniku pojawienia się naprężeń prowadzi do pęknięcia i rozpadu stopu. Inne dane literaturowe [33] wskazują na wysoką stabilność związku AlB_2 w temperaturze pokojowej. Badane stopy topione były w tyglu grafitowym, a następnie bardzo wysoko przegrzewane - nawet powyżej $1450^\circ C$. Wydaje się więc, iż w tych warunkach doszło do rozpuszczenia węgla w ciekłym aluminium i do utworzenia pierwotnych wydzielen Al_4C_3 , a w trakcie stygnięcia w kokili metalowej drobnej eutektyki $AlB_2 + Al_4C_3$, co potwierdzają prezentowane w pracy struktury. Obserwowany przyrost masy odlewów, ich pęcznienie związane było właśnie z reakcją pierwotnego węgla Al_4C_3 z H_2O , a nie jak podaje Lihl - ze zwiększeniem naprężeń wskutek przebudowy sieci krystalicznej.

Niekorzystne oddziaływanie węgla Al_4C_3 opisano również w licznych opracowaniach, dotyczących wytwarzania kompozytów typu aluminium-włókno węglowe [34-41]. Tak więc w pracy [34] podano, że w wyniku bezpośredniego kontaktu włókna węglowego z ciekłym aluminium o temperaturze $700-800^\circ C$ na powierzchni włókna powstaje cienka warstewka kryształów Al_4C_3 . Warstewka ta silnie wpływa na obniżenie zwilżalności włókna przez ciekłe aluminium, nawet w temperaturze powyżej $1000^\circ C$. Zła zwilżalność spowodowana obecnością na granicy rozdziału iglastego węgla Al_4C_3 jest główną

tworzenie się węgla Al_4C_3 , aniżeli względnie wysoka zmiana zawartości węgla.

W pracy Gürtlera i Sagela [30] zaprezentowano wyniki oddziaływania ciekłego aluminium oraz ciekłego stopu Al-Zn (2-20% Zn) na jakość uzyskanych warstw dyfuzyjnych na odlewach z żeliwa szarego. Odlewy poddano obróbce w kąpieli p temperaturze $730^\circ C$, w czasie około 3 minut. Uzyskane warstwy były złej jakości, głównie ze względu na zanik (po pewnym czasie) przyczepności do podłoża. Badania strukturalne uzyskanych warstw wykazują obecność na granicy warstwa-podłoże oraz w samej warstwie iglastych wydzielen - zdaniem autorów - najprawdopodobniej węgla Al_4C_3 . Węglik ten poprzez

przyczyną trudności otrzymywania metodą odlewniczą kompozytów o dobrej przyczepności włókien z osnową, a poza tym po pewnym czasie dochodzi do utraty spójności w wyniku samodzielnego rozsypanywania się warstewki zawierającej węglik Al_4C_3 . Niekorzystne oddziaływanie węglika Al_4C_3 w tego typu kompozytach można ograniczyć poprzez wprowadzenie do ciekłego aluminium krzemu w ilości do 12% [35]. W pracy [41] przedstawiono wyniki badań kompozytów aluminium-węglik krzemu uzyskanego drogą odlewniczą. Stwierdzono, iż w trakcie krzepnięcia dochodzi między innymi do reakcji:



Reakcja ta przebiega na granicy stop - węglik SiC z utworzeniem iglastych wydzielen Al_4C_3 , osłabiających przyczepność. Stwierdzono także fakt, że Al_4C_3 powoduje podwyższenie skłonności korozyjnej kompozytu. Powstawanie Al_4C_3 trwa aż do momentu uzyskania nasycenia osnowy w krzem. Autor proponuje przeciwdziałanie temu zjawisku poprzez celowe wprowadzenie do kąpieli krzemu. Podobny mechanizm niekorzystnego oddziaływania węglika Al_4C_3 na jakość kompozytu: włókno węglowe - aluminium opisano w pracy [40].

Przez mechaniczne wymieszanie proszku aluminium o granulacji powyżej 40 μm z proszkiem węgla o granulacji nieco powyżej 1 μm i wygrzewanie tak przygotowanej mieszanki w temperaturze od 500 do 550°C uzyskuje się [42,43] doskonałe materiały kompozytowe do pracy w podwyższonej temperaturze. W kompozytach tych w trakcie wygrzewania tworzy się drobnodispersyjny węglik Al_4C_3 o wymiarach do 2000Å. Węglik ten stanowi mocny szkielet, wybitnie podwyższający własności wytrzymałościowe kompozytu. W tym przypadku nie zaobserwowano niekorzystnego oddziaływania węglika Al_4C_3 . Można więc wysunąć wniosek, iż istnieje pewna graniczna wielkość wydzielen Al_4C_3 , poniżej której nie stwierdza się destrukcyjnego oddziaływania produktów reakcji Al_4C_3 z H_2O na osnowę metalową.

W pracy [44] zaobserwowano, że podczas topienia aluminium w tyglu grafitowym, w temperaturze powyżej 1000°C powstaje węglik Al_4C_3 , który ulega bardzo szybkiemu rozpadowi pod działaniem powietrza na wodorotlenek i metan. Proces ten prowadzi do przyspieszonego niszczenia tygla grafitowego.

Podobne zjawisko przyspieszonego niszczenia wanien elektrolizatorskich do otrzymywania aluminium opisano w pracy [45]. Obecność w ciekłym aluminium węglika Al_4C_3 wpływa dodatkowo na obniżenie wydajności prądowej.

Zjawisko samorozpadu uważane w cytowanych dotąd publikacjach za niekorzystne, może być wykorzystane celowo, jako metoda wytwarzania proszków metalowych. W patencie PRL [46] zastrzeżono sposób wytwarzania proszków metali mogących znaleźć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. Produkcja proszków według wynalazku, polega na wytopieniu stopu zawierającego węgiel i aluminium w ilościach zapewniających krystalizację pierwotnego węglika Al_4C_3 . Odlewy w formie płyt lub wałków są następnie poddawane działaniu atmosfery powietrza o wysokiej wartości wilgotności względnej. Uzyskane produkty samorozpadu poddaje się

wstępnemu wzbogaceniu oraz przesianiu w celu uzyskania proszków o różnej ziarnistości. Metodą tą można wytwarzać proszki metalowe na bazie żelaza i aluminium, z dodatkami innych pierwiastków stopowych, jak: Cr, Ni, Co, Mn, Mo, W, V, B, Si itp.

Reasumując opisane przypadki samorozpadu niektórych stopów metalu, można na to zjawisko spojrzeć z dwóch punktów widzenia:

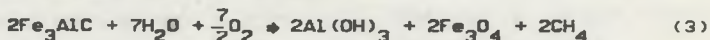
- użytkownika odlewów i innych elementów, które winny być trwałe;
- technologa wykorzystującego proszki metalowe, np. w celu poprawy jakości powierzchni odlewów i innych elementów oraz dla innych praktycznych celów.

W pierwszym przypadku znajomość zjawiska przebiegającego samorzutnie pozwoli na sterowanie czynnikami technologicznymi w taki sposób, aby proces został częściowo lub całkowicie wyeliminowany. W drugim natomiast przypadku będzie chodziło o intensyfikację zjawiska z możliwością kontroli w celu uzyskania produktów o określonych własnościach użytkowych.

3. ANALIZA POGLĄDÓW NA TEMAT PRZYCZYN I MECHANIZMÓW SAMORZUTNEGO ROZPADU

Analiza zaobserwowanych przypadków samorozpadu odlewów z wysokoalumiiniowych stopów Fe-Me-Al-C oraz innych elementów, zawierających węglík Al_4C_3 , nie daje jednoznacznej odpowiedzi na temat mechanizmów samego zjawiska oraz czynników bezpośrednio na nie wpływających. Większość autorów, którzy to zjawisko zaobserwowali jest zdania, iż pośrednią przyczyną samorozpadu odlewów jest destrukcyjne oddziaływanie na osnowę metalową produktów reakcji węglíka Al_4C_3 z H_2O . Autorzy prac [5,47] wskazują na fakt, że produkty reakcji wskutek zwiększonej objętości właściwej mogą powodować pęknięcie osnowy wzdłuż granic ziarn. W konsekwencji może to prowadzić do całkowitego rozsypania się odlewów po około 48 godzinach od momentu odlania. Zbliżone poglądy co do przyczyn samorozpadu odlewów z wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C prezentuje Bobro [48,49], który stwierdza, że bezpośrednią przyczyną tego zjawiska jest rozsadzające osnowę metalową oddziaływanie wodorotlenku $Al(OH)_3$, posiadające, zdaniem tego autora, wielokrotnie większą objętość właściwą od substratu, jakim jest Al_4C_3 .

W pracy [16] są prezentowane wyniki badań samorzutnego rozpadu stopów Fe-Al-C zawierających od 30 do 60% Al oraz około 1% C. Jej autorzy posługując się metodą rentgenograficznej analizy fazowej stwierdzili w badanych próbkach obecność całego szeregu faz, a w szczególności: roztworu stałego $\alpha(Fe,Al)$, nadstruktury Fe_3Al , nadstruktury FeAl, związków międzymetalicznych $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 oraz dwóch węglików: Fe_3AlC_x i Al_4C_3 . Bezpośrednią przyczyną rozpadu odlewów z badanych stopów jest, zdaniem autorów tego opracowania, wodorotlenek aluminium $Al(OH)_3$, o parametrach sieci krystalicznej znacznie przewyższających parametry sieci węglíka Al_4C_3 i osnowy metalowej. Stwierdzono także samorozpad odlewów zawierających węglík kompleksowy Fe_3AlC_x , którego reakcja według schematu:



proceedzi również do utworzenia produktów rozsadzających osnowę metalową. Powyższa reakcja chemiczna nie może jednak zajść z następujących zasadniczych powodów. Po pierwsze, węglík kompleksowy nie jest związkiem chemicznym, a jedynie roztworem stałym węgla w nadstrukturze Fe_3Al . Po drugie, zawartość węgla w tym związku mieści się w bardzo szerokich granicach i wynosi np. 0,65% [50], 3,9% [51], a nawet 4,0-5,7% [48]. Ponadto stopy Fe-Al-C, zawierające do około 28% Al, są bardzo stabilne, czego potwierdzeniem jest szereg publikacji na temat własności żeliwa średnio i wysokoalumiiniowego, w tym żeliwa o składzie odpowiadającym węglíkowi Fe_3AlC_x (12-15% Al; 0.5 do 4% C), a także np. żeliwa CZUGAL (około 24%

Al. (2% C) [17-21,48]. Badany stop zawierał 43% Al. Wydaje się więc termodynamicznie nieprawdopodobne, aby mógł w tym stopie utworzyć się węgiel Fe_3AlC_x wobec braku fazy Fe_3Al . Analiza danych zawartych w opracowaniu [16] oraz dokumentacja dotycząca struktury powstających pęknięć skłaniają raczej do przyjęcia założenia, iż przyczyną pęknięć są bardzo duże naprężenia cieplne i skurczowe, wyzwalamy się w wyniku intensywnego stygnięcia odlewów w formie metalowej. Ostateczny rozpad tych odlewów zachodzi w wyniku reakcji również obecnego w tych odlewach drobnego węgliku Al_4C_3 z H_2O . Rentgenograficzna analiza fazowa nie potwierdziła obecności w produktach samorozpadu wodorotlenku $Al(OH)_3$. Stwierdzono jedynie podniesienie się tła dyfraktogramu, co może sugerować obecność w proszku samorozpadowym fazy amorficznej. Ponownie przeprowadzona analiza po kilku dniach wykazała obecność refleksów dyfrakcyjnych od wodorotlenku aluminium. Wodorotlenek aluminium, jak wynika z literatury [13], w temperaturze pokojowej wykazuje cechy amorficzne. Po dłuższym czasie, względnie po wygrzaniu w temperaturze od 60 do 80°C, przechodzi w stan krystaliczny. Podsumowując wyniki swoich badań autorzy pracy [16] stwierdzają, że główną przyczyną samorozpadu odlewów jest niszczące oddziaływanie wodorotlenku $Al(OH)_3$. Autorzy pracy nie analizują wpływu składu fazowego osnowy metalowej oraz parametrów morfologii węgliku Al_4C_3 .

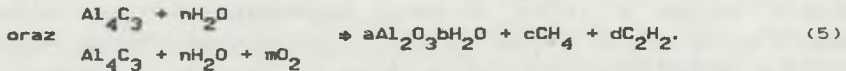
Brak dostatecznych danych na temat mechanizmów i przyczyn wywołujących samorozpad stopów z węglikiem Al_4C_3 , jak również sygnalizowana możliwość wykorzystania tego procesu w taniej i prostej technologii wytwarzania proszków metalowych, stanowiły impuls do podjęcia równoległych badań w tym kierunku w okresie od 1982 do 1989 roku w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach, Instytucie Technologii i Mechanizacji Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz w Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie. Autor niniejszej rozprawy zajmował się wraz ze współpracownikami zarówno problematyką związaną z rozpadem odlewów, jak również zagadnieniami krystalizacji i kształtowania struktury stopów ulegających samorozpadowi [18,20,21,52,53,54,55,56,57,58]. Tak więc między innymi w pracach [52,53] stwierdzono, iż proces samorozpadu zachodzi jedynie wtedy, gdy odlewy lub inne elementy zawierające w strukturze pierwotny węgiel Al_4C_3 w formie długich pałeczek i igieł są eksploatowane w środowisku wilgotnym. Odlewy nie rozsypują się natomiast w środowisku pozbawionym wody, np. w warunkach wysokiej próżni i w wysokiej temperaturze. Warunkiem koniecznym samorozpadu odlewów jest więc jednocześnie współdziałanie węgliku Al_4C_3 z wodą otaczającego środowiska.

Obserwowane podczas procesu samorozpadu towarzyszące mu zjawiska, jak: przyrost masy, pęcznienie, wydzielanie się gazów oraz nieznaczny wzrost temperatury (przy dużej masie odlewów) świadczą o tym, że na powierzchni odlewów przebiega reakcja chemiczna. W pracy [61] przedstawiono wyniki obliczeń wartości potencjału termodynamicznego ΔG_T^0 , analizując przy tym wszystkie możliwe reakcje chemiczne, jakie mogłyby wystąpić w omawianym

procesie samorozpadu. Opierając się na zależnościach i danych zawartych w pracach [59,60], obliczono ujemną wartość tego potencjału z zależności:

$$\Delta G_T^0 = \sum \Delta G_T^0 \text{ produktów} - \sum \Delta G_T^0 \text{ substratów.} \quad (4)$$

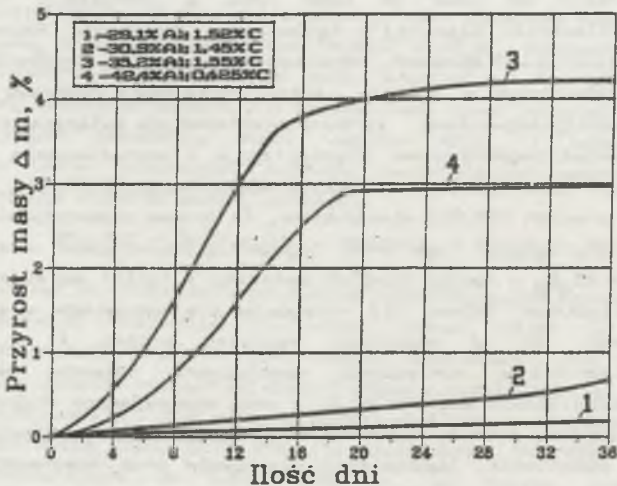
Śród wszystkich przebiegających reakcji maksymalne bezwzględne wartości ΔG_T^0 stwierdza się dla reakcji:



Są to więc reakcje o dużym prawdopodobieństwie wystąpienia. Potwierdzeniem tego mogą być wyniki analizy gazów wydzielających się podczas procesu samorozpadu. I tak, jak to podano w pracy [20,52], średni skład wydzielających się gazów (wynik z 10 próbek) jest następujący:

CH_4 - 95,8%; C_2H_2 - 2,25%; C_2H_4 - 0,95%; reszta - inne węglowodory.

Intensywność procesu samorozpadu, jak to przedstawiono w pracach [20,21], zależy w znacznym stopniu od wartości wilgotności względnej otaczającego środowiska. Przykładowo, próbka pobrana z odlewu zawierającego około 33% Al i 1,0% C w środowisku o wilgotności względnej około 35% uległa całkowitemu rozpadowi po 25 dniach, natomiast ta sama próbka, lecz w środowisku o wilgotności względnej około 100%, uległa rozpadowi już po niespełna 6 dniach. Widocznym efektem towarzyszącym samorozpadowi jest zwiększenie masy odlewów, a w momencie intensywnego przebiegu zjawiska - pęcznienie odlewów. W pracy [21] przedstawiono wyniki badań przyrostu masy odlewów o różnym składzie chemicznym (rys.2).



Rys.2. Wyniki pomiarów przyrostu masy próbek z odlewów o różnej zawartości Al i C [21]

Fig.2. The mass decrement kinetics during self-decomposition. Specimens with different content of Al and C [21]

Wynika stąd, iż dla odlewów o małej zawartości aluminium przyrost masy przebiega liniowo i po około 60 dniach jest on równy około 1,0%, natomiast przyrost masy dla próbki z odlewu zawierającego ponad 36% Al, po początkowo krótkim przebiegu liniowym (około 4 dni), ulega gwałtownemu przyspieszeniu. W efekcie już po około 10 dniach odlew ten całkowicie się rozpadł, natomiast w tym samym czasie pierwszy stop rozpadł się tylko w około 20 % (zewnętrzna część próbki). Przyjmując, że na powierzchni odlewów przebiega reakcja według schematu:



w pracach [20,21] przedstawiono wyniki obliczeń zmiany masy próbek Δm umieszczonych w pojemnikach o określonej zawartości wody, w stosunku do zawartości fazy węglkowej Al_4C_3 w strukturze próbek. Porównanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi przedstawiono w tabelicy 1.

Tabela 1

Porównanie wyników eksperymentalnych przyrostów masy z obliczeniami w oparciu o przebieg reakcji (6)

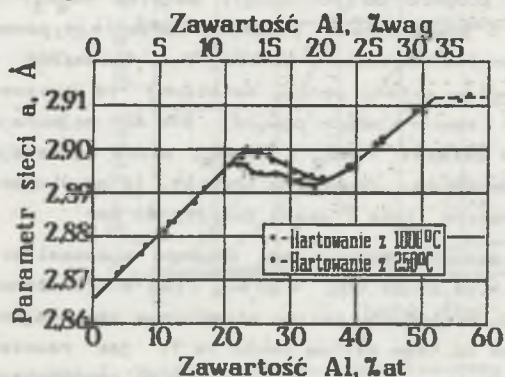
Wilgotność bezwzględna [%]	8	32	56	88	100
$\Delta m_{\text{teoret.}}$ [%]	0,35	1,29	2,25	3,54	4,06
$\Delta m_{\text{eksp.}}$ [%]	0,41	1,26	2,21	3,72	4,24

Próbki pobrano z odlewu zawierającego 35,2% Al i 0,85% C oraz około 7% udziału powierzchniowego fazy Al_4C_3 . Można więc przyjąć, że przyrost masy badanych próbek spowodowany jest wyżej przedstawioną reakcją chemiczną (6). Autorzy tej pracy stwierdzili również, że intensywność procesu samorozpadu zależy w znacznym stopniu od morfologii węgla Al_4C_3 , a zwłaszcza od zawartości węgla o powierzchni płaskiego przekroju ponad $900 \mu\text{m}^2$ oraz od wartości współczynnika kształtu F poniżej 0,4. Natomiast w pracy [21] wskazano na istotny wpływ składu osnowy metalowej na proces samorozpadu. Tak więc w odlewach zawierających powyżej 37% Al pojawiają się w strukturze wysokoaluminowe związki: FeAl_2 i Fe_2Al_6 , które wywierają silny wpływ na przyspieszenie samorozpadu. Zauważono również, iż powstające produkty samorozpadu zawierają znaczną ilość frakcji poniżej $40 \mu\text{m}$.

Odmienne poglądy na przebieg procesu samorozpadu odlewów wysokoaluminowych wyrażają autorzy prac [19,22,23,62,63]. W pracy [19] stwierdzono, że tendencję do samorozpadu wykazuje jedynie żeliwo aluminowe zawierające powyżej 28% Al i 1,0% C. Dodatek do tego żeliwa około 1% Ti jak również modyfikowanie za pomocą zaprawy Fe-B, przyspieszają samorozpad.

Stwierdzając, że próbki umieszczone w szczelnie zamkniętym ekzykatorze nie uległy rozpadowi, autorzy wysuwają wniosek, że reakcja Al_4C_3 z H_2O nie może być pośrednią przyczyną tego zjawiska. Następnie próbkę poddano wyżarzaniu w temperaturze około $1000^{\circ}C$ przez 100 i 500 h. Stwierdzając w próbkach jedynie niewielkie zmiany w postaci wydzielen Al_4C_3 (zauważono jedynie zjawisko koagulacji), autorzy wnioskuje, iż węglik Al_4C_3 jest fazą trwałą, nie ulegającą rozpadowi. Autorzy Ci w pracy [22] ponownie przeprowadzili badania szeregu rodzajów zeliwa wysokoalumiowego, zawierających od 28,5% do 30,2% Al i 0,9 do 1,08% C. W celu ustosunkowania się do hipotetycznego mechanizmu samorozpadu odlewów jako wyniku reakcji: węglik Al_4C_3 z H_2O , były to tym razem badania polegające na gwałtownym chłodzeniu w wodzie próbek, które uprzednio wyżarzano w temperaturze $1100^{\circ}C$. Zaznaczono przy tym, iż przyjęta metodyka jest mało precyzyjna - nastawiona jedynie na szybkie zniszczenie próbek. W produktach rozpadu próbki pobranej z odlewu zawierającego 30,5% Al stwierdzono obecność Al_2O_3 , przy czym powstawanie Al_2O_3 tłumaczy się reakcją H_2O z Al podczas gwałtownego chłodzenia próbek. Nie stwierdzając obecności związku $Al(OH)_3$ w produktach samorozpadu ponownie wykluczono możliwość samorozpadu w wyniku wzajemnego oddziaływania Al_4C_3 z H_2O , przypisując ten proces dużym naprężeniom powstałym w czasie gwałtownego chłodzenia próbki. W kolejnej pracy [23] Ci sami autorzy stawiają hipotezę, zgodnie z którą przyczyną samorozpadu zeliwa wysokoalumiowego są procesy porządkowania struktury, przebiegające w temperaturze otoczenia w różny sposób, w zależności od zawartości aluminium w odlewie. Ich zdaniem takie porządkowanie struktury może prowadzić do zmiany parametru sieci krystalicznej, zwiększenia naprężeń, a w efekcie do pęknięcia i rozpadu osnowy metalowej. Do rozważań nad proponowaną hipotezą przyjmują układ równowagi Fe-Al, opracowany przez Taylora [64], zakładając jednocześnie, że około 3,0% Al zostaje związane w Al_4C_3 , co wyklucza wpływ tego ostatniego na układ podwójny Fe-Al.

Na rys. 3 przedstawiony jest wykres zmiany wartości parametru stałej sieciowej układu Fe-Al wraz ze zwiększeniem zawartości Al [64].



Rys. 3. Zależność parametru stałej sieciowej stopów Fe-Al od zawartości aluminium [64]
 Fig. 3. Dependence of the lattice constant of Fe-Al alloys on the Al content [64]

Potwierdzenia wysunętej hipotezy autorzy pracy [23] dopatrują się w gwałtownym obniżeniu wielkości parametru sieci krystalicznej po przekroczeniu około 34% at. Al, przy czym minimum tego obniżenia występuje przy około 43% at. Al. Jest to więc zakres zawartości Al, w przedziale występowania związków Fe_3Al i $FeAl$. Natomiast, jak to stwierdzili również ci sami autorzy, stopy w tym zakresie zawartości aluminium nie ulegają samorozpadowi, lecz dopiero po przekroczeniu granicy 28% Al (tj. ponad 43% at. Al) obserwowane są pierwsze objawy zjawiska samorozpadu. Badania mające na celu udowodnienie postawionej hipotezy były kontynuowane w pracach [62,63]. Ustalono, że w stopach zawierających od 26,5 do 37% Al i od 0,62 do 1,70% C obecne są następujące fazy: Fe_3Al , $FeAl$ i węgiel Al_4C_3 . W produktach samorozpadu nie stwierdzono ani obecności węgla Al_4C_3 , ani wodorotlenku $Al(OH)_3$. W dalszej części badań przeprowadzono pomiary parametru stałej sieciowej fazy $FeAl$. Zauważono, że z upływem czasu wartość stałej sieciowej fazy $FeAl$ stale zwiększa się. Zwiększenie parametru sieci o $\Delta a = 0,292436$ nm wywołuje (jak obliczono) stan odkształcenia $\epsilon = 2,7 \cdot 10^{-3}$, co z kolei odpowiada makronapreżeniom sciskającym wynoszącym 600 MPa. Godny podkreślenia jest zaobserwowany przez autorów wpływ rozmiarów wydzielen pierwotnych Al_4C_3 na szybkość samorozpadu, przy czym zwiększenie zawartości Al w stopie wpływa na zwiększenie rozmiarów wydzielen węgla, co prowadzi do wyraźnego przyspieszenia zjawiska samorozpadu. Nawiązując dalej do postawionej wcześniej hipotezy, autorzy omawianych prac sugerują, że w badanych stopach występuje możliwość przemiany spinodalnej [62], efektem której jest podział roztworu na dwie fazy: nadstrukturę $FeAl$ i ferryt aluminiowy. W takim przypadku, zdaniem autorów, pojawia się możliwość wystąpienia znacznych naprężeń, które mogą inicjować i wspomagać reakcje rozpadu węgla Al_4C_3 . Potwierdzeniem tego miałyby być przeprowadzony eksperyment. Próbki po wyżarzaniu w temperaturze około 1000°C poddano mianowicie bardzo intensywnemu chłodzeniu do temperatury otoczenia. W tak chłodzonych próbkach miał miejsce również proces samorozpadu, a raczej ich pękanie. Z tego eksperymentu autorzy ci wyciągają kolejny wniosek, stwierdzając, że naprężenia międzyfazowe są czynnikiem powodującym samorozpad odlewów. Na dowód tego przytaczają wyniki analizy zawartości węgla, która w odlewie wynosiła 1,14 %, natomiast w produktach samorozpadu (próbka po szybkim chłodzeniu) 0,91%. W próbce tej, w wyniku badań rentgenograficznych stwierdzono, obok faz $FeAl$ i Al_4C_3 , obecność związku Fe_2Al_5 . Wydaje się, iż właśnie obecność tego związku o bardzo wysokiej kruchości wpłynęła na to, że po intensywnym stygnięciu doszło do bardzo szybkiego pęknięcia odlewów na drobne kawałki. W pracy tej przeprowadzono również eksperyment polegający na tym, że jedną z próbek wprasowano ciasno w stalowy pierścien. Gdy pozostałe próbki po 60 dniach uległy całkowitemu rozpadowi, próbka po wyjęciu z pierścienia nie wykazywała objawów samorozpadu. Z faktu tego wyciągnięto wniosek, że procesowi samorozpadu towarzyszy zwiększanie się objętości próbek, spowodowane

wspomnianymi już, bliżej jeszcze nie poznanymi przemianami fazowymi, zachodzącymi w stanie stałym. Tak więc, autorzy prac [19,21,22, 62,63] przyczyn samorozpadu wysokoalumiowych stopów Fe-Al-C nie dopatrują się w reakcji chemicznej Al_4C_3 z H_2O , a konsekwencji w destrukcyjnym oddziaływaniu na osnowę metalową produktów tej reakcji. Powołują się przy tym na wyniki rentgenograficznej analizy fazowej. Twierdzą także, że węglik Al_4C_3 jest trwałym składnikiem strukturalnym i po długotrwałym wyżarzeniu ulega jedynie koagulacji. Nie chodzi jednak o trwałość Al_4C_3 w podwyższonych temperaturach, lecz o jego skłonność do reakcji chemicznej z H_2O w temperaturze otoczenia. Stwierdza się natomiast, iż bezpośrednią przyczyną samorozpadu odlewów są naprężenia międzyfazowe, spowodowane przemianami w stanie stałym. Nasuwa się jednak pytanie: jakiego typu przemiany mogą zachodzić w odlewach w temperaturze otoczenia ($T=const$, $p=const$) bez udziału sił zewnętrznych? I kolejne pytanie; dlaczego przemiany te nie zachodzą w przypadku, gdy odlewy z tego żeliwa znajdują się w środowisku nie zawierającym wody, bądź też gdy w odlewach nie występuje węglik Al_4C_3 . W przypadku decydującego znaczenia naprężeń wewnętrznych, pojawiających się w wyniku przemian fazowych, niezależnie od rodzaju środowiska zewnętrznego (brak lub obecność H_2O) oraz czynników wewnętrznych (brak lub obecność Al_4C_3), stopy musiałyby ulegać samorozpadowi.

Wojtysiak w pracy [65] przedstawia model procesu samorzutnego rozpadu stopów Fe-Al-C, wg którego zasadnicze znaczenie w procesie odgrywiają naprężenia międzyfazowe wywołane zjawiskami skurczowymi podczas stygnięcia odlewu (duża różnica w wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej węglika Al_4C_3 i ferrytu aluminowego). Wskutek tego przy chłodzeniu pojawiają się w węgliku naprężenia sciskające, a w otaczającej osnowie naprężenia rozciągające. Po umieszczeniu odlewów w atmosferze wilgotnego powietrza rozpoczyna się reakcja Al_4C_3 z H_2O , która prowadzi do utworzenia $Al(OH)_3$ w postaci żelu oraz produktów gazowych. Podczas tej reakcji, której przebieg jest równoznaczny ze stopniowym usuwaniem przeszkody hamującej swobodny skurcz osnowy, następuje powolne zmniejszanie się objętości zajmowanej przez węglik, co prowadzi do pojawienia się pęknięć i częściowej eliminacji naprężeń międzyfazowych. W następnym etapie powstałe mikropeknienia ułatwiają penetrację wody do wnętrza odlewu, z czym wiąże się dalszy przebieg reakcji, prowadzącej do całkowitego zniszczenia odlewu. Czynnikiem sprzyjającym temu procesowi jest również zjawisko adsorpcji wody na powierzchni $Al(OH)_3$, które dostarcza niezbędnego reagenta dla podtrzymania przebiegu reakcji.

W pracy [66] prezentowane są wyniki badań samorozpadu odlewanych kokiłowo oraz do form płaskowych stopów Fe-Al-C. Wsad przed stopieniem zawierał według założeń odpowiednio: 2, 4 i 6% C, natomiast nie podano rzeczywistych zawartości tego pierwiastka w stopach. Nie wdając się w analizę zjawiska stwierdzono, że wyżarzanie próbek w $800^{\circ}C$ w czasie 8 h

przyspiesza samorozpad odlewów o około 10 dni, natomiast zabieg modyfikacji za pomocą 1,0% wag. CaSi przyspiesza samorozpad o około 15 dni. Autorzy omawianej pracy opisują także bardzo interesujący przypadek braku w ogóle objawów samorozpadu odlewów z najwyższą zawartością węgla. Wydaje się, że przyczyną tego może być obecność wolnego węgla (grafitu) w próbce, nawet w obszarach węgliku Al_4C_3 . Na dowód tego autorzy prezentują wyniki rentgenowskiej analizy jakościowej. W produktach samorozpadu badanych odlewów stwierdzono obecność takich składników jak: Fe_3Al , $FeAl$ i Al_2O_3 , a także w jednym przypadku Fe_2O_3 . Ponadto autorzy tej pracy podkreślają bardzo silny wpływ wilgotności środowiska na intensywność zachodzącego zjawiska samorozpadu.

W opracowaniu [67] autor ustosunkowuje się krytycznie do dotychczasowych poglądów na temat mechanizmu samorozpadu odlewów i wysuwa własną hipotezę, tłumaczącą przebiegający proces. Zakłada, że przy stałej zawartości pierwotnego węgliku Al_4C_3 w odlewie oraz przy stałej jego aktywności chemicznej istnieje pewien optymalny stosunek łącznej powierzchni tych węglików do ich całkowitej objętości:

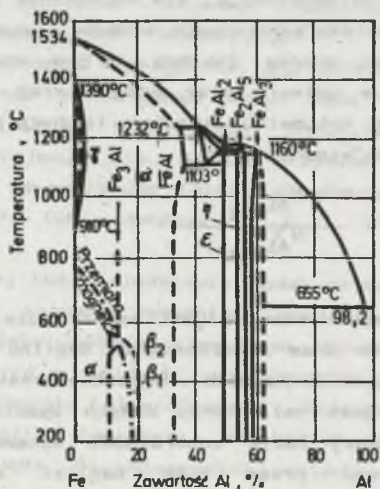
$$k = \frac{S_{Al_4C_3}}{V_{Al_4C_3}} \quad (7)$$

W przypadku gdy wartość tego wskaźnika jest bardzo duża, wówczas prawie jedyną przyczyną (z uwagi na duże rozdrobnienie węglika) samorozpadu są naprężenia wywołane oddziaływaniem na osnowę produktów reakcji Al_4C_3 z H_2O . Natomiast gdy wartość k jest mała (przy dużych wydzieleniach Al_4C_3), dominującą rolę w początkowej fazie samorozpadu wykazują naprężenia wywołane hamowaniem skurczu przez duże węgliki Al_4C_3 . Z całą pewnością można jednak potwierdzić istotny wpływ naprężeń odlewniczych (hamowanie skurczu) na możliwość wstępnego pęknięcia odlewów, a także fakt, że przy drobnych wydzieleniach Al_4C_3 utworzone produkty samorozpadu będą drobne, a przy dużych wydzieleniach Al_4C_3 utworzą się duże aglomeraty, które będą mogły się dalej rozpadać w wyniku reakcji chemicznej obecnych w nich drobnych węglików eutektycznych.

4. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY STOPÓW UKŁADU Fe-Al-C

4.1. Omówienie układów równowagi Fe-Al i Fe-Al-C

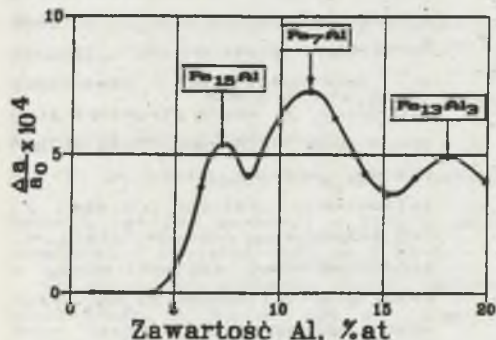
Zakres występowania składników struktury w stopach żelazo-aluminium ilustruje układ równowagi przedstawiony na rys. 4. Szczegółową analizę tego układu przedstawiono w pracach [64,68-75].



Rys. 4. Układ równowagi stopów Fe-Al [68]
Fig. 4. The Fe-Al equilibrium diagram [68]

Cechą charakterystyczną stopów Fe-Al jest występowanie roztworów stałych, związków międzymetalicznych ($FeAl_2$, Fe_2Al_5 i $FeAl_3$) oraz faz typu nadstruktur (Fe_3Al i $FeAl$). W pracy [62] Taylor stwierdza, że pewne formy uporządkowania roztworu α (Fe, Al) występują już w tych stopach nawet przy niewielkiej zawartości aluminium. W początkowym etapie atomy aluminium zastępują atomy żelaza w centralnych położeniach komórki elementarnej $Fe\alpha$, tworząc nadstrukturę $Fe_{15}Al$, a następnie Fe_7Al . Oba typy nadstruktury są jednak niestabilne. Przy około 18% at. Al powstaje nadstruktura $Fe_{13}Al_3$, w której centralne płaszczyzny elementarnych komórek obsadzone są przez atomy aluminium. Dalszy wzrost zawartości aluminium prowadzi najpierw do utworzenia nadstruktury Fe_3Al , w której maksymalne uporządkowanie osiągane jest przy 26,8% at. Al i poniżej 552 °C, a następnie przy około 31% at. Al, nadstruktury $Fe_{11}Al_5$. Ta ostatnia w miarę dalszego wzrostu zawartości aluminium ulega przebudowie w nadstrukturę $FeAl$ o pełnym uporządkowaniu.

Zbliżone rezultaty przyniosły badania Lihla i współpracowników [75]. Na podstawie badań rentgenograficznych stopów zawierających do 20% at. Al, wyznaczyli oni zmianę stosunku $\frac{\Delta a}{a_0}$, który ich zdaniem dla określonego typu nadstruktury przyjmuje wartość ekstremalną. Wyniki te przedstawiono na rys. 5.



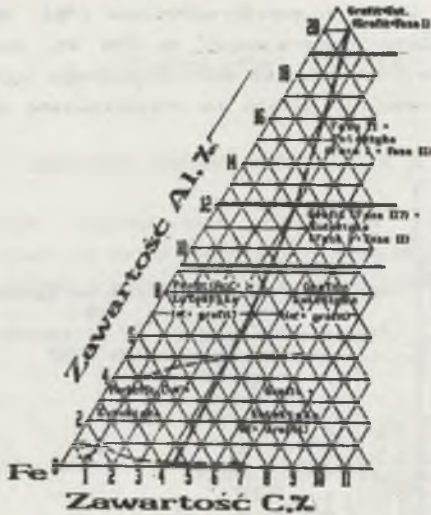
Rys. 5. Wpływ aluminium na zmianę stosunku $\frac{\Delta a}{a_0}$ [75]
 Fig. 5. The effect of Al content on the $\frac{\Delta a}{a_0}$ value [75]

Z pracy [70] wynika, że nadstruktura Fe_3Al występuje w stopach żelazo-aluminium w zakresie od 21 do 32% at. Al, zaś nadstruktura $FeAl$ pojawia się w strukturze stopów powyżej 40% at. Al. Związki międzymetaliczne pojawiają się w strukturze odpowiednio: Fe_2Al - powyżej 60% at. Al i Fe_2Al_5 - powyżej 68% at. Al.

Składniki strukturalne stopów żelazo-aluminium różnią się bardzo istotnie własnościami fizykochemicznymi i fizykomechanicznymi, a w szczególności twardością, wytrzymałością na rozciąganie i odpornością na pękanie [76]. Szczególnie interesującym zespołem własności, jak to wynika z badań przeprowadzonych przez Godecke i Korstera [7-9], cechują się stopy zawierające od 10 do 50% at. Al, a więc tworzące nadstruktury Fe_3Al i $FeAl$. Autorzy ci zajmowali się pomiarami makro- i mikrotwardości, współczynnika rozszerzalności cieplnej, współczynnika sprężystości podłużnej E i innych wielkości fizycznych.

Wprowadzenie węgla do wysokoalumiiniowych stopów żelazo-aluminium zmienia zasadniczo obraz strukturalny i własności fizykomechaniczne. Postać występowania węgla w tych stopach zależy od zawartości aluminium. Może on wydzielać się w formie grafitu, węgla kompleksowego Fe_3AlC_x lub węgla Al_4C_3 .

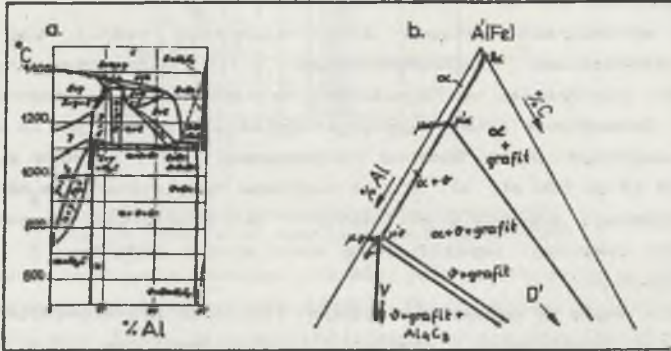
W pracy Keila i Jungwirtha [77] przedstawiono wyniki badań struktury stopów $Fe-Al-C$ zawierających do 22% Al i do 6% C (rys. 6.) Na podstawie obserwacji metalograficznych wprowadzono pojęcie fazy I i fazy II, które mogą występować w stopie oddzielnie względnie w formie eutektyki. Obecnie fazę I interpretuje się jako roztwór stały α , natomiast fazę II jako węgiel kompleksowy Fe_3AlC_x . W pracy tej pojawia się także po raz pierwszy znana "krzywa dwugarbna" przedstawiająca wpływ aluminium na grafityzację. Podano także, że w miarę zwiększania zawartości aluminium w



Rys. 6. Eksperymentalny obraz struktury stopów Fe-Al-C [77]
 Fig. 6. The experimental picture of the Fe-Al-C alloys structure

stopie zmniejsza się rozpuszczalność węgla, przy czym na każde 1% Al rozpuszczalność węgla w stanie stałym spada o około 0,16%

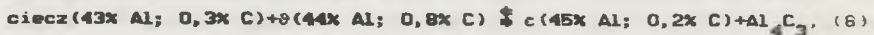
Vogel i Mäder [78] analizowali krzywe stygnięcia oraz zmiany struktury w stopach Fe-Al-C. Stwierdzili, iż w zależności od zawartości aluminium i węgla strukturę stopów mogą stanowić: trójskładnikowy roztwór stały α , trójskładnikowy roztwór stały γ , trójskładnikowy roztwór stały ϵ , trójskładnikowy roztwór stały ν oraz grafit i węglik Al_4C_3 . Przykłady opracowanych przez nich układów równowagi przedstawiono na rys. 7. Z rysunku tego wynika, iż w stopach zawierających od 10 do 28% Al występują grafit i



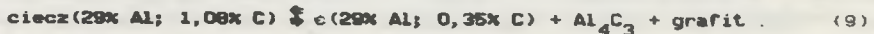
Rys. 7. Układ równowagi Fe-C-Al [78]
 a - dla 1,4% C; b - dla temperatury otoczenia
 Fig. 7. The Fe-Al-C equilibrium diagram for:
 a - 1,4% C, b - room temperature [78]

roztwór δ . Obecnie fazy te interpretuje się jako węglik kompleksowy Fe_3AlC_x . Autorzy ci twierdzą ponadto, że węglik Al_4C_3 może krystalizować z cieczy jako pierwotny bądź też w sposób pośredni:

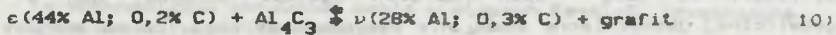
- w reakcji peritektycznej w 1135°C:



- w reakcji eutektycznej w 1120°C:



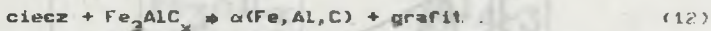
Przewidują ponadto możliwość przemiany węgla Al_4C_3 w stanie stałym (w $1115^\circ C$) według schematu:



W pracy [51] przedstawiono wyniki badań stopów Fe-Al-C zawierających 8 - 24% Al oraz do 2,5% C. Zasadniczym efektem tych badań było stwierdzenie, że krystalizacja grafitu w badanych stopach nie jest możliwa według schematu:

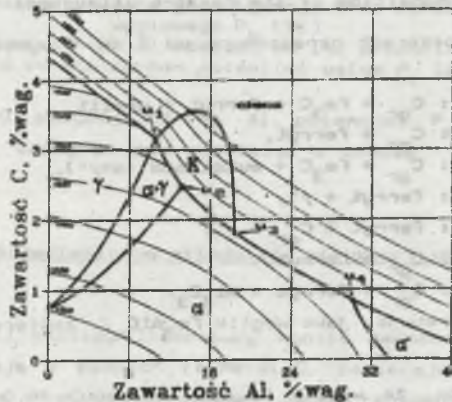


a jedynie według schematu:



Reakcja ta (12) zachodzi w $1285^\circ C$, a biorący udział w tej reakcji węgiel kompleksowy zawierać może do 3,9% C.

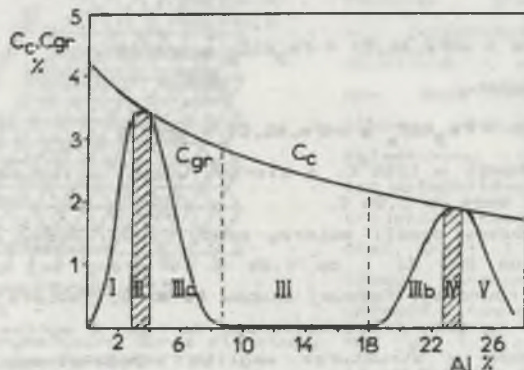
Do powyższych wniosków doszli autorzy pracy [79], którzy badali stopy zawierające od 24 do 26% Al i do 1,6% C. W pracy tej przedstawiono wyniki dan układu równowagi fazowej stopów Fe-Al-C, zawierających między innymi do 40% Al. Z wykresu przedstawionego na rys. 8 wynika, że autorzy potwierdzając obecność w strukturze węgla kompleksowego Fe_3AlC_x w zakresie od 8 do 18% Al, nie obserwują w stopach zawierających powyżej 28% Al - pierwotnego węgla Al_4C_3 .



Rys. 8. Projekcja układu Fe-Al-C (likwidus) od naroża żelaza [79]
Fig. 8. The cross-section of the three-dimensional Fe-Al-C equilibrium diagram (liquidus) from the iron corner [79]

Badaniami kształtowania się struktury stopów Fe-Al i Fe-Al-C szeroko zajmował się Bobro [48,49]. Między innymi tłumaczy on mechanizm powstawania nadstruktur w tych stopach na podstawie analizy elektroujemności, czynnika objętościowego oraz stosunku promieni atomowych aluminium i żelaza. Autor ten dowodzi, że przy pewnej zawartości aluminium niemożliwe jest tworzenie się substytucyjnych roztworów aluminium w żelazie.

Prowadziłyby to bowiem do wystąpienia w sieci krystalicznej dużych naprężeń i tym samym roztwory takie byłyby bardzo niestabilne. Bobro przewiduje, iż mały stan naprężeń wystąpi wówczas, gdy w sieci krystalicznej jednoimienne atomy nie sąsiadują ze sobą, co ma miejsce przy częściowym uporządkowaniu dla Fe_3Al i całkowitym - dla $FeAl$. W pracy [48] Bobro przedstawia znaną już z prac Keila [77] "krzywą dwugarbną", ilustrującą wpływ aluminium na strukturę i stopień grafityzacji. Wykres ten przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Wpływ aluminium na grafityzację oraz skład osnowy metalowej stopów Fe-Al-C [48]

Fig. 9. The effect of the Al content on the graphitization process and on the composition of the Fe-Al-C alloys matrix [48]

W poszczególnych obszarach oznaczonych od I do V występują następujące składniki strukturalne:

- I (0+3,2 % Al): C_{gr} + Fe_3C + ferryt + perlit,
- II (3,2+3,8 % Al): C_{gr} + ferryt,
- IIIa (3,8+9,8 % Al): C_{gr} + Fe_3C + eutektoid ($\alpha+\gamma'$),
- III (9,8+19,7% Al): ferryt + γ' ,
- IIIb (19,7+22,7% Al): ferryt + C_{gr} + γ' ,
- IV (22,7+24,0% Al): C_{gr} + ferryt,
- V (> 24 % Al): C_{gr} + ferryt + Al_4C_3 .

Fazy γ' Bobro interpretuje jako węgiel Fe_3AlC_x , zawierający od 4,0 do 5,7% C

W pracy [80] podano, że węgiel Fe_3AlC_x występuje w strukturze stopów Fe-Al-C jedynie do około 22,5% Al. Powyżej tej zawartości węgiel wydzielił się z fazy ciekłej w formie pierwotnego grafitu. Po przekroczeniu 28% Al, węgiel wydzielił się ponownie jako związek w węgliku Al_4C_3 .

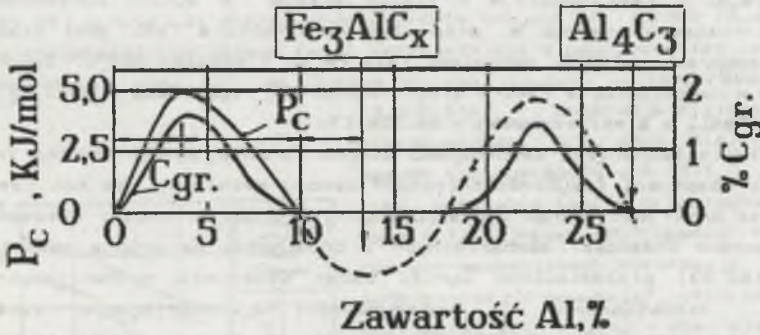
Jak wynika z badań [18,19], występowanie węgliku Al_4C_3 ma miejsce w stopach Fe-Al-C do około 60% Al. Mechanizm grafityzującego oddziaływania aluminium w stopach Fe-Al-C wyjaśnia Zukow w pracy [81]. Za miarę skłonności do grafityzacji przyjmuje tzw. potencjał węglowy P_c , obliczony z zależności:

$$P_c = R \cdot T \cdot \ln a_c, \quad (13)$$

gdzie:

a_c - termodynamiczna aktywność węgla w stopach Fe-Al-C, krzepnących jako białe (węgiel związany).

W przypadku gdy wartość $P_c > 0$, wówczas w stopie ciekłym istnieją sprzyjające warunki do wydzielania węgla w postaci grafitu; przy $P_c < 0$ warunki takie nie występują i wydzielanie węgla w postaci grafitu nie zachodzi. Wyniki swoich badań autor ten przedstawił na wykresie, łącznie ze znanym już wykresem Bobro, co przedstawia rys. 10.



Rys. 10. Wpływ aluminium na grafityzację oraz wartość potencjału węglowego P_c [B1]

Fig. 10. The effect of the Al content on the graphitization process and on the carbon potential value P_c [B1]

Jak wynika z rys. 10, powyżej 28% wag. Al, potencjał P_c przyjmuje wartość ujemną i węgiel zaczyna się wydzielac z cieczy w postaci związanej jako węglik Al_4C_3 .

4.2. Własności fizykomechaniczne składników struktury stopów układu Fe-Al-C

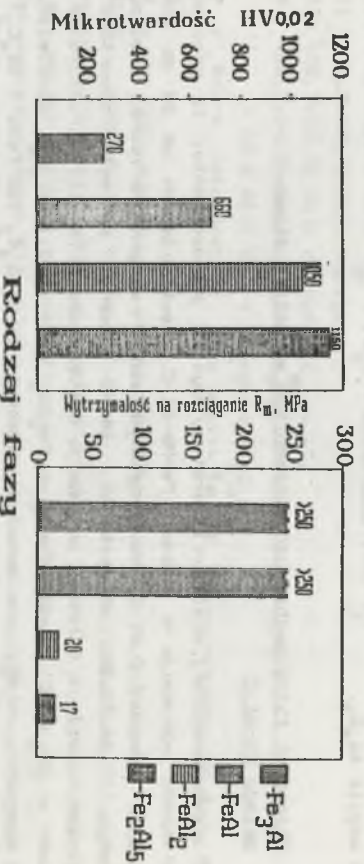
Z przeprowadzonej analizy literatury wynika jednoznacznie, iż procesy samorozpadu występują w stopach Fe-Mn-Al-C, zawierających od 28 do 60% Al oraz powyżej 0,3% C. Na podstawie badań rentgenograficznej analizy fazowej [52,54,62,68] stwierdzono, że w podanym zakresie zawartości aluminium i węgla w odlewach występują następujące składniki strukturalne: roztwór α (Fe,Al,C), FeAl, FeAl₂ i Fe₂Al₅ oraz węglik Al₄C₃, wydzielany jako pierwotny oraz jako składnik eutektyki ($\alpha + Al_4C_3$ lub FeAl + Al₄C₃). Wyjaśnienie zjawisk towarzyszących samorozpadowi tych stopów, a zwłaszcza poznanie jego mechanizmu wymaga znajomości podstawowych własności fizykochemicznych i fizykomechanicznych składników strukturalnych obecnych w stopie o określonej zawartości węgla i aluminium.

Właściwości składników osnovy metalowej

Osnowa metalowa stopów eutektycznych, zawierających około 28-29% Al składa się głównie z roztworu stałego α (dendrytyku) oraz fazy $FeAl$. Udział dendrytków roztworu α stopniowo zmniejsza się i przy zawartości około 36% Al osnowe stanowi w całości faza $FeAl$ [69,70,71]. Następnie, powyżej tej zawartości, pojawia się w strukturze związek $FeAl_2$, a powyżej 50% Al, w strukturze obserwuje się początek wydzielenia fazy Fe_2Al_5 [20,53,62]. W pracy [74] podano, że związek międzymetaliczny Fe_2Al_5 krystalizuje bezpośrednio z ciekłego stopu w temperaturze 1165°C, natomiast związek $FeAl_2$ powstaje w 1140°C w wyniku przemiany peritektoidalnej w stanie stałym, w reakcji związku Fe_2Al_5 z fazą α .

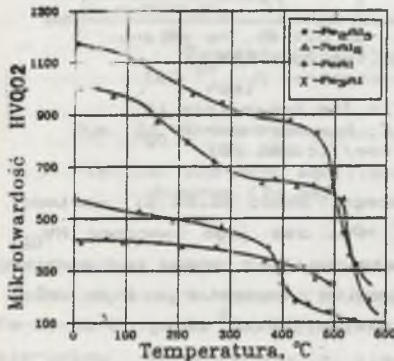
Fazy Fe_3Al i $FeAl$ powstają w stanie stałym w wyniku porządkowania struktury roztworu stałego α , przy czym nadstruktura $FeAl$ jest stabilna poniżej temperatury 700°C, natomiast faza Fe_3Al - poniżej 560°C. Zawartość aluminium w nadstrukturze $FeAl$ o sieci regularnej typu CsCl wynosi 32,57%, a w fazie $FeAl_2$ o sieci rombowej - 54,71% [74].

Wyjaśnienie mechanizmu samorozpadu stopów Fe-Al-C wymaga między innymi znajomości własności fizykomechanicznych osnovy metalowej. Na ten temat w literaturze brak jest jednak wyczerpujących informacji. Chodzi zwłaszcza o dane dotyczące własności mechanicznych i odporności na kruche pęknięcie. W pracach [62,63] przedstawiono wyniki badań własności mechanicznych, a zwłaszcza mikrotwardości i wytrzymałości na rozciąganie związków międzymetalicznych układu Fe-Al. Ze względu na bardzo dużą kruchość, zwłaszcza fazy $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 , próbki do badań wykonano na gotowo technika zasuszenia ciekłego stopu do rurki kwarcowej. W celu ujednorodnienia składu chemicznego próbki poddano wyżarzaniu homogenizacyjnemu w 1000°C w czasie 240h. Wyniki tych pomiarów dla wybranych składników strukturalnych przedstawiono na rys.11.



Rys. 11: Porównanie własności mechanicznych wybranych faz międzymetalicznych układu Fe-Al-C [82]
 Fig. 11: The comparison of mechanical properties of intermetallic phases of the Fe-Al system [82]

W pracy [84] wysoką kruchość związków $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 tłumaczy się złożoną budową krystaliczną, a zwłaszcza występowaniem w sieci krystalicznej równocześnie wiązań typu jonowego i kowalentnego, słabą siłą wiązania granic ziarn i podwyższoną gęstością dyslokacji. Podczas deformacji tych związków następuje gwałtowne zagęszczenie dyslokacji, co wyklucza (blokuje) możliwość powstawania pasm poślizgu. Pojawienie się nowych pasm poślizgu w wyniku oddziaływania sił zewnętrznych i zniekształcenia sieci jest ograniczone krystalograficznie. W efekcie bardzo szybko dochodzi do kruchego pęknięcia. Z danych przedstawionych w pracach [82,83,85] wynika, że mikrotwardość prawie wszystkich (oprócz Fe_3Al) składników strukturalnych układu Fe-Al zmniejsza się z podwyższeniem temperatury, co przestawia rys. 12. Jak wynika z tego rysunku, w temperaturze około $(0,3-0,5) \cdot T_{top}$ obserwuje się nagły spadek mikrotwardości, przy czym dla fazy $FeAl$, spadek ten występuje w $0,33 \cdot T_{top}$.



Rys. 12. Wpływ temperatury na mikrotwardość wybranych faz międzymetalicznych układu Fe-Al [82]

Fig. 12. The effect of temperature on the microhardness of the Fe-Al system intermetallic phases [82]

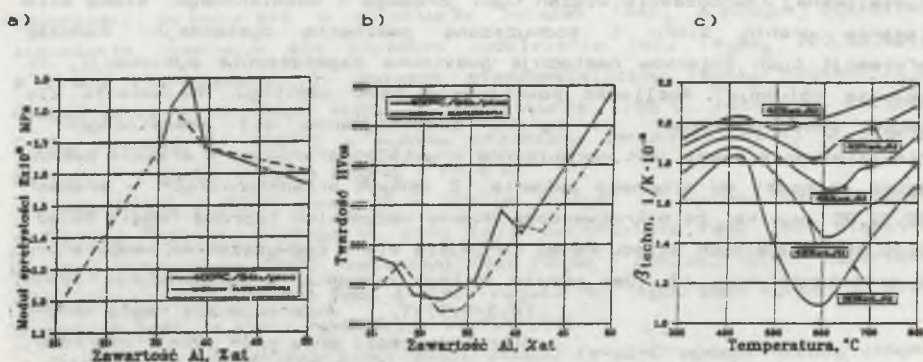
Na podstawie takich przebiegów krzywych $HV \approx f(T)$ Rjabow [82] wysuwa hipotezę o różnych mechanizmach deformacji zachodzących poniżej i powyżej T_{gr} , tzn. temperatury przejścia: stan kruchy - stan plastyczny.

Zdaniem tego autora, poniżej T_{gr} , w trakcie deformowania zachodzi proces hamowania inicjacji pasm poślizgu, stąd tendencja do kruchego pęknięcia. Natomiast powyżej temperatury T_{gr} wskutek osłabienia wiązań międzatomowych, przemieszczenie atomów w sieci krystalicznej zachodzi łatwiej. Rjabow stwierdza tym samym, iż poniżej T_{gr} stopy znajdują się w zakresie sprężystym, zaś powyżej T_{gr} w zakresie plastycznym.

W przypadku stopów układu Fe-Al-C ulegających samorozpadowi istotny z punktu widzenia pęknięcia będzie zakres temperatury poniżej $350^\circ C$. Ze względu na różnice wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej osnowy metalowej ($FeAl$) i Al_4C_3 będą bowiem powstawały naprężenia skurczowe, które wobec braku możliwości relaksacji (zakres sprężysty) będą już wstępnie deformowały sieć krystaliczną osnowy (wstępne naprężenia odlewnicze). Według danych [82] średnia wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej α w zakresie od 350 do $20^\circ C$, dla fazy $FeAl$ wynosi $18,9 \cdot 10^{-6} [1/K]$. Odpowiednio dla fazy $FeAl_2$ α wynosi $17,9 \cdot 10^{-6} [1/K]$, a dla fazy Fe_2Al_5 : $15,1 \cdot 10^{-6} [1/K]$.

Gödecke i Körster [7,8,9] badali własności fizyko mechaniczne stopów układu Fe-Al zawierających od 10 do 50% at. Al. Na rys. 13 przedstawiono uzyskane przez nich wyniki pomiaru modułu

sprężystości E oraz wyniki pomiarów twardości $HV_{0,02}$. Okazało się, że dla



Rys. 13. Wpływ aluminium w zakresie od 10 do 50% at. na zmianę:
a - modułu sprężystości E ; b - twardość $HV_{0,02}$;
c - współczynnik rozszerzalności cieplnej β_{tech} [9]

Fig. 13. The effect of the Al content (in the range from 10 to 50 at %) on the: a - elastic modulus E ; b - hardness $HV_{0,02}$; c - the thermal expansion coefficient [9]

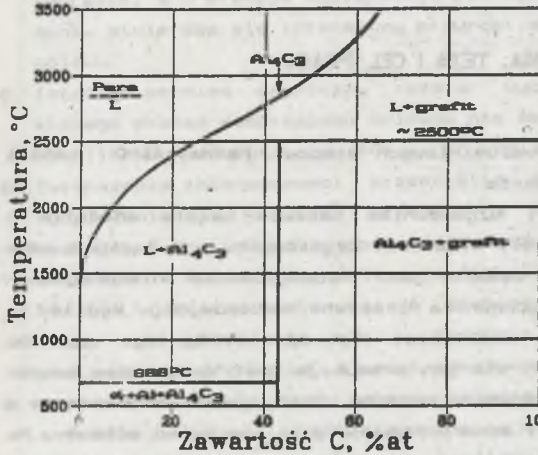
stopu na bazie związku $FeAl$, zawierającego około 32,5% Al, wartość modułu sprężystości E wynosi około $1,54 \cdot 10^5$ MPa, zaś jego twardość $HV_{0,02}$ około 600 (stan po odlaniu do formy metalowej). W pracy tej podano także, że wartość E zmniejsza się ze zwiększeniem temperatury i np. dla $400^\circ C$ wynosi około $1,42 \cdot 10^5$ MPa, a dla $600^\circ C$ około $1,29 \cdot 10^5$ MPa.

Własności węgla Al_4C_3

Według danych [86] w układzie aluminium-węgiel mogą występować dwa węgliki Al_4C_3 i Al_3C_2 , przy czym węgiel Al_4C_3 może występować jedynie powyżej $2000^\circ C$. Stwierdzenie to nie znajduje potwierdzenia w licznych publikacjach dotyczących własności i powstawania Al_4C_3 [12,74,88,89]. Według tych źródeł węgiel Al_4C_3 jest fazą stabilną i występuje w stopach w temperaturze otoczenia. W pracy [87] jest mowa o możliwości wystąpienia w stopach obok Al_4C_3 również węgla Al_9C_3 , lecz nie podano żadnego dowodu eksperymentalnego. Na rys. 14 przedstawiono układ równowagi aluminium - węgiel według [74,88]. W układzie tym występuje jedynie węgiel Al_4C_3 , krystalizujący w stopie w wyniku perytektycznej reakcji przy $2500^\circ C$.

W pracach [12,87] stwierdzono, że węgiel Al_4C_3 jest żółtym proszkiem krystalizującym w układzie ortorombowym o parametrach sieci $a=0,86$ nm i $\alpha=22^\circ 28'$.

Gęstość właściwa Al_4C_3 wynosi $2,95$ g/cm³. Topi się w $2100^\circ C$, jest trwały



Rys. 14. Układ równowagi Al-C [74,88]
 Fig. 14. The Al-C equilibrium diagram [74,88]

w próżni do 1200°C, powyżej 2200°C ulega sublimacji [87]. Wykazuje bardzo wysoka aktywność chemiczną. Łatwo reaguje z wodą z wydzieleniem CH₄. W pracy [88] podaje się, że Al₄C₃ topi się w temperaturze 2200°C. W pracy [90] podano, że średnia wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej α_{Al₄C₃} w zakresie od 25 do 750°C wynosi 2,5·10⁻⁶ 1/K, natomiast mikrotwardość węglików Al₄C₃ wynosi około 2700 HVO,02.

Według danych [91] węgiel Al₄C₃ krystalizuje w układzie heksagonalnym o parametrach sieci a₀=0,331nm i c₀=2,499nm. Gęstość wyznaczona metodą rentgenowską wynosi 2,99 g/cm³. Zbliżone wyniki przedstawiono w pracy [92],

gdzie podano także mikrotwardość dla Al₄C₃ równą 1600 HVO,02.

Jak wynika z badań [18,19,20,21,22], węgiel Al₄C₃ w stopach układu Fe-Me-Al-C (gdzie Me: Cr, Mn, Ni, Co, W, Mo, B, Si) wydziela się jako pierwotny bezpośrednio z ciekłej kąpieli bądź też jako eutektyczny (α(Fe, Al, C) + Al₄C₃ lub FeAl + Al₄C₃). W pierwszym przypadku występuje w strukturze w formie dużych pałeczek, natomiast w drugim przypadku w formie długich igieł. Węgiel Al₄C₃ może również krystalizować w warstwie powierzchniowej w trakcie dyfuzyjnego nasycenia elementów ze stopów żelaza w proszkach lub w ciekłym aluminium [26,27,28,29], a także może tworzyć się w trakcie wytwarzania kompozytów typu stopy aluminium - włókno węglowe.

Celowe otrzymywanie węgla Al₄C₃ polega najczęściej na redukcji czystego Al₂O₃ za pomocą grafitu w temperaturze 1400 do 1900°C. W tych warunkach Al₄C₃ jest redukowany poprzez stadia pośrednie tlenowęglików Al₄O₄C i Al₂OC [93]. Jak podaje to samo źródło literaturowe, węgiel Al₄C₃ może być również otrzymywany poprzez reakcję aluminium z CaC₂. Może także powstawać w elektrycznym piecu łukowym podczas topienia stopów aluminium, a także podczas redukcji glinianu sodowego węglem.

5. ZAŁOŻENIA, TEZA I CEL PRACY

Zjawisko samorozpadu wysokoalumiowych stopów $Fe(Mn)-Al-C$ można rozpatrywać z dwóch punktów widzenia.

Z punktu widzenia producenta i użytkownika odlewów będzie chodziło o zapewnienie maksymalnej stabilności własności użytkowych, w związku z czym proces samorozpadu traktowany będzie jako zdecydowanie niekorzystny. Natomiast dla producenta i użytkownika proszków metalowych będzie to proces korzystny, stwarzający możliwości łatwego i taniego sposobu wytwarzania proszków metalowych, których produkcja jest dotychczas bardzo kosztowna. Problem ten ma nieco szersze podłoże. Otóż, jak to stwierdzono w licznych opracowaniach, przypadki samorozpadu dotyczą nie tylko odlewów. Ma ono miejsce również dla elementów, w których w wyniku zastosowanej technologii wytwarzania dochodzi do ubocznego niekorzystnego zjawiska jakim jest powstawanie węgla Al_4C_3 . Rozsypywaniu się np. ulegały wyroby ze stopów Fe, poddane aluminiowaniu w kąpielach lub proszkach, kompozyty typu aluminium-włókno węglowe. Często także obserwowano przyspieszone niszczenie tygli grafitowych i wanien elektrolitycznych, w których znajdowało się ciekłe aluminium.

Wyjaśnienie zjawisk temu towarzyszących i poznanie mechanizmu oddziaływania na ten proces różnych czynników stworzyłoby producentom odlewów jak i proszków metalowych możliwości prawidłowego doboru czynników technologicznych bądź to w celu całkowitego wyeliminowania tego procesu, bądź też jego intensyfikacji z możliwością sterowania technologią wytwarzania proszków metalowych.

Dotychczasowe dane literaturowe, jak również wyniki wcześniejszych badań własnych wskazują na zasadność przyjęcia następujących faktów i założeń, stanowiących przesłanki do sformułowania tezy niniejszej pracy:

1. Proces samorozpadu odlewów lub innych elementów zachodzi wyłącznie wtedy, gdy w jego strukturze obecne będą nadeutektyczne i eutektyczne wydzielenia węgla Al_4C_3 , a odlew będzie eksploatowany w środowisku zawierającym wodę. Niespełnienie jednego z tych warunków eliminuje możliwość samorozpadu.
2. Zwiększenie zawartości węgla i aluminium w odlewach sprzyja krystalizacji (wydzielaniu) większej liczby i dużego węgla Al_4C_3 oraz osnowy metalowej, w której dominuje faza $FeAl$, a poza nią występują kruche związki międzymetaliczne $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 .
3. Widocznym efektem przebiegającego procesu samorozpadu jest przyrost masy

odlewów i ich pecznienie, a także wydzielanie się palnych gazów i nieznaczne podwyższenie temperatury odlewów.

4. W początkowym okresie samorozpadu zwiększenie masy zachowuje charakter liniowy, a towarzyszy temu stopniowe zwiększenie stałej sieciowej osnowy metalowej (np. na bazie fazy $FeAl$) oraz pojawienie się złożonego stanu naprężeń, a w efekcie wystąpienie pęknięć osnowy metalowej. Od tego momentu stwierdza się intensywny przyrost masy i przyspieszenie rozpadu odlewu.
5. Istnieje pewien graniczny rozmiar wydzieleni węglik Al_4C_3 , poniżej którego proces samorozpadu odlewów nie będzie zachodzić, o czym świadczy stabilność kompozytów zawierających węglik Al_4C_3 o rozmiarach $< 5 \mu m$.
6. Zwiększenie intensywności krzepnięcia i stygnięcia odlewów sprzyja wydzielaniu się węglik drobnego o wysokiej wartości współczynnika kształtu F , co wpływa na opóźnienie samorozpadu.
7. Zwiększenie temperatury odlewania (wartości stopnia przegrzania) stopów sprzyja wydzielaniu się węglik drobnego; zaś przy znacznej zawartości węgla - do wydzielania się w ferrycie grafitu. W każdym przypadku stwierdzono opóźnienie, a nawet zahamowanie samorozpadu odlewów.
8. W produktach samorozpadu odlewów krzepnących z małą intensywnością (np. w formie piaskowej) stwierdza się największy udział frakcji powyżej $125 \mu m$, natomiast w produktach samorozpadu odlewów krzepnących z dużą intensywnością (np. w formie miedzianej) - największy udział frakcji od 40 do $125 \mu m$.
9. Obserwacja przebiegu topienia stopów układu $Fe-Al-C$, zawierających powyżej $28\% Al$, wskazuje na to, że węglik Al_4C_3 wydziela się z ciekłej kąpieli już podczas topienia wsadu wyjściowego, czego dowodem jest nagłe gestnienie kąpieli i spadek jej lejności oraz tworzenie na powierzchni szybko krzepnącej skorupy (wyniki obserwacji przebiegu topienia w piecu indukcyjnym). W skorupie tej stwierdzono podwyższoną zawartość węgla i aluminium. Natomiast badania rentgenograficznej analizy fazowej wykazały obecność w próbce pobranej z utworzonej skorupy refleksów pochodzących od węglik Al_4C_3 .
10. Przy znacznym podwyższeniu temperatury ciekłego stopu skorupa ulega rozpuszczeniu, a jego lejność rośnie.

Na podstawie przesłanek 1 do 5 można sformułować tezę, iż

bezpośrednią przyczyną samorozpadu odlewów z wysokoaluminowych stopów $Fe-Al-C$ są naprężenia normalne, wywołane deformacją sieci krystalicznej osnowy metalowej przez produkty reakcji węglik Al_4C_3 z H_2O . Przebiegający od powierzchni w głąb powierzchni proces zostanie zapoczątkowany wtedy, gdy naprężenia te jak również istniejące już w odlewie naprężenia odlewnicze, przekroczą krytyczną wartość naprężeń, wynikających z odporności tej osnowy na kruche pęknięcie, wyrażone wartością krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} .

Węgiel duży, o współczynniku kształtu $F \neq 0$, będzie przyspieszać pęknięcie, z jednej strony poprzez szybsze zwiększenie objętości produktów reakcji przebiegającej na większej jednostkowej powierzchni, a z drugiej strony poprzez oddziaływanie długich wydzielen (traktowanych jako szczeliny o długości "2a") na zmniejszenie wartości $\sigma_{kr} \approx f(K_{Ic} / \sqrt{2a})$.

Istnieć będzie zatem pewny graniczny rozmiar (długość) węgla Al_4C_3 , poniżej którego (dla danej osnowy metalowej) nie zostanie przekroczona wartość σ_{kr} i reakcja chemiczna Al_4C_3 z H_2O zostanie zahamowana na powierzchni odlewu.

Na podstawie przesłanek, 6 do 10 można sformułować tezę, iż

sterując odpowiednio czynnikami technologicznymi, a zwłaszcza zawartościami węgla i aluminium oraz temperaturą odlewania i warunkami krzepnięcia i stygnięcia w formie odlewniczej, będzie można kształtować zarówno skład fazowy osnowy metalowej (zmiana wartości K_{Ic}), jak również cechy morfologii węgla Al_4C_3 . Można więc przypuszczać, że ciekłe stopy układu Fe-Al-C o składzie eutektycznym, przegrzane do wysokiej temperatury i odlane do formy zapewniającej intensywne odprowadzenie ciepła po zakrzepnięciu nie będą ulegały samorozpadowi. Natomiast ciekłe stopy układu Fe-Al-C, o składzie eutektycznym - a zwłaszcza nad-eutektycznym przegrzane do niskiej temperatury i odlane do formy wolno odprowadzającej ciepło, po zakrzepnięciu będą ulegały samorozpadowi, którego intensywność, a także skład chemiczny, fazowy i ziarnowy utworzonych produktów zależeć będą od warunków technologicznych kształtowania struktury.

Zgodnie z wyżej przedstawionymi tezami w niniejszej pracy skoncentrowano się na dwu podstawowych celach badawczych:

na wyjaśnieniu wpływu czynników technologicznych na kształtowanie struktury osnowy metalowej i cech morfologii węgla Al_4C_3 oraz mechanizmu zachodzącego samorozpadu, z uwzględnieniem możliwości sterowania tym procesem;

na stworzeniu podstaw teoretycznych i praktycznych nowej, niekonwencjonalnej technologii wytwarzania proszków metalowych o określonych własnościach fizykochemicznych i użytkowych.

6. BADANIA WŁASNE

6.1. Program badań

Rozwiązanie postawionego zadania wymaga uwzględnienia w obszarze badań takich zagadnień, jak:

- ocena istotności wpływu składu chemicznego i warunków odlewania stopów na kształtowanie się struktury i na kinetykę procesu samorozpadu wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C,
- obserwacja i analiza zjawisk przebiegających na powierzchni odlewu w trakcie samorozpadu,
- opracowanie mechanizmu procesu samorozpadu odlewów, zawierających węglik Al_4C_3 ,
- wskazanie technologicznych możliwości wykorzystania naturalnych zjawisk towarzyszących procesowi samorozpadu w nowej technologii wytwarzania proszków metalowych oraz ustalenie kierunków ich wykorzystanie w technice.

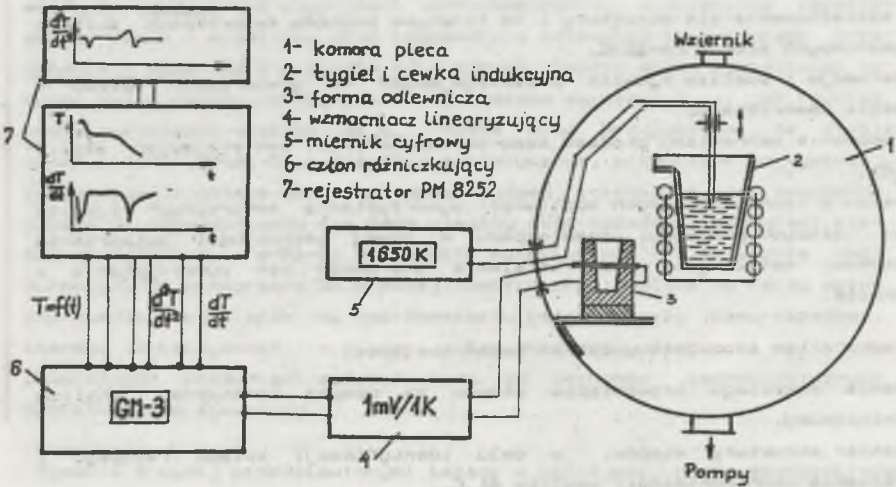
W związku z tym szczegółowy zakres badań obejmował:

- badania przebiegu krzepnięcia stopów za pomocą termicznej analizy różniczkowej,
- badania struktury stopów, w celu identyfikacji składu fazowego i określenia cech morfologii węgliku Al_4C_3 ,
- badania kinetyki samorozpadu, poprzez kontrolę zmiany masy i analize wydzielanych gazów,
- badania rentgenograficzne próbek w trakcie samorozpadu i produktów po samorozpadzie,
- obserwacje skaningowe zjawiska pęknięcia oraz badania rentgenowskie,
- obliczenia wartości i rozkładu naprężeń w mikroobszarach osnowy metalowej metodą elementów skończonych,
- obliczenia modelowe wartości naprężeń niszczących oraz obliczenia granicznych rozmiarów wydzielen węgliku Al_4C_3 , poniżej których samorozpad odlewów nie będzie zachodził.

Przeprowadzenie obliczeń przewidzianych szczegółowym zakresem badań wymaga znajomości niektórych wielkości fizykomechanicznych, a zwłaszcza wartości modułu sprężystości E , współczynnika Poissona μ i wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} . Wobec braku danych w literaturze na ten temat, przeprowadzono pomiary i obliczenia tych wielkości wykorzystując warsztat naukowy Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach.

6.2. Metodyka badań

Wytopy poszczególnych stopów przeprowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym typu VSG-02, firmy BALZERS, w tyglu alundowym o pojemności 1 kg. Komorę pieca wyposażono w dodatkowe oprzyrządowanie umożliwiające jednoczesną kontrolę temperatury kąpieli metalowej oraz rejestrację przebiegu krzywej stygnięcia stopu po odlaniu do formy odlewniczej. Schemat blokowy tak przygotowanego stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15. Schemat blokowy stanowiska do topienia oraz badania przebiegu krzepnięcia stopów metodą termicznej analizy różniczkowej
Fig. 15. The block diagram of the stand for melting and solidification processes studying by the DTA analysis

Do wytopu użyto następujących materiałów wsadowych:

- żelazo ARMCO (99,8% Fe),
- aluminium ARO (99,99% Al),
- syntetyczny stop Fe-C (4,83% C, reszta Fe),
- krzem MSi1 (99,8% Si).

Temperaturę ciekłego stopu kontrolowano za pomocą zanurzeniowego termoelementu PtRh10-Pt, umieszczonego w osłonce kwarcowej. Stop o żądanej temperaturze odlewano do formy umieszczonej obok tygla, która w zależności od wymaganej intensywności odprowadzenia ciepła była wykonana z miedzi, z masy formierskiej (ptasek kwarcowy 1K 10/20/30, bentonit - 5% wag., woda - 4% wag.) oraz z masy ceramicznej na bazie mikrosfer, wiązanej szkłem wodnym w ilości 7% wag. W formie badawczej zainstalowano drugi termoelement PtRh10-Pt, służący do rejestracji zmiany temperatury podczas krzepnięcia stopów

Rejestrację krzywych stygnięcia poszczególnych stopów przeprowadzono metodą termicznej analizy różniczkowej z równoczesnym zapisem wykresu krzywej stygnięcia zwykłej $T=f(t)$, różniczkowej $\frac{dT}{dt}$ i drugiej pochodnej $\frac{d^2T}{dt^2}$.

Badania prowadzono przy użyciu zestawu aparatury firmy WLODAWER-RABUS (Austria) wyposażonej w:

- wzmacniacz linearyzujący PME (1 mV/1 K),
- moduł różniczkowania cyfrowego GM-3,
- rejestrator dwukanałowy PM 8252 (PHILIPS).

Na podstawie uzyskanych przebiegów krzywych krzepnięcia wyznaczono następujące wielkości charakterystyczne:

- T_{od1} - temperatura odlewania stopu,
- $T_{Al_4C_3}^P$ - temperatura początku krystalizacji pierwotnego węgla Al_4C_3 ,
- $T_{Al_4C_3}^{max}$ - temperatura, w której krystalizacja pierwotnego węgla Al_4C_3 przebiega z maksymalną intensywnością,
- T_C^P - temperatura początku wydzielania eutektyki (względnie dendrytów roztworu $\alpha(Fe, Al)$),
- T_C^{max} - temperatura maksymalnej intensywności krystalizacji eutektyki,
- $T_{FeAl_2}^{max}$ - temperatura maksymalnej intensywności krystalizacji fazy $FeAl_2$,
- t_3 - czas krzepnięcia stopu [s],
- t_2 - czas do momentu zapoczątkowania krystalizacji eutektyki [s],

Z poszczególnych odlewów pobierano próbki do badań metalograficznych przeprowadzonych na mikroskopie MeF-2 firmy REICHERT. Dla wybranych próbek dokonano pomiaru mikrotwardości składników struktury, stosując obciążenie 20 g.

Badania z zakresu metalografii ilościowej przeprowadzono przy użyciu telewizyjnego analizatora obrazu QUANTIMET-720 systemu 223, firmy CAMBRIDGE. Analizie poddano następujące wielkości:

- udziały powierzchniowe węgla nadeutektycznego $\sigma_{Al_4C_3}^P$ i sumę wydzielen węgla eutektycznego i nadeutektycznego ΣAl_4C_3 ,
- średnią powierzchnię \bar{S} wydzielen Al_4C_3 [w μm^2],
- średnią wartość wskaźnika kształtu \bar{F} [116]:

$$F = \frac{4 \cdot \pi \cdot \bar{S}}{L}, \quad (14)$$

gdzie: \bar{S} - średnia powierzchnia wydzielen węgla Al_4C_3 ,
 L - średnia wartość obwodu wydzielen węgla Al_4C_3 ,

- rozkład udziału powierzchniowego i częstości względnej w funkcji pola powierzchni płaskich przekrojów węgla Al_4C_3 ,
- rozkład udziału powierzchniowego i częstości względnej w funkcji wartości wskaźnika kształtu F ,
- średnią wartość pola powierzchni dla grupy węgla Al_4C_3 o określonej wartości wskaźnika kształtu F .

W metalografii ilościowej do oceny morfologii cząstek stosuje się

zawszechnie rozkłady, ujmujące zależności liczby cząstek w funkcji pola ich powierzchni. Wnioski opracowywane tylko na podstawie takich rozkładów mogą, w przypadku stopów Fe-Al-C, być niepełne, a także zupełnie nieprawdziwe. Może się bowiem zdarzyć (co właśnie ma miejsce dla stopów Fe-Al-C), że nawet bardzo duża liczba cząstek o małym polu powierzchni płaskiego przekroju, będzie miała niewielki wpływ na własności danego obiektu lub na zjawiska przebiegające na jego powierzchni, wobec niewielkiej liczby cząstek o dużym polu powierzchni. Ocenie ilościowej poddawano po 20 losowo wybranych miejsc na próbce, stosując okulary o powiększeniu 20x i 10x (dla próbek o bardzo dużych wydzieleniach węglików).

Badania z zakresu mikroanalizy rentgenowskiej prowadzono na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A, firmy JEOL. Celem tych badań było prowadzenie obserwacji skaningowej poszczególnych etapów samorozpadu, a także mikroanalizę wybranych obszarów w próbce.

Skład chemiczny stopów określano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej firmy PERKIN-ELMER (Al, Fe, Si, Cr itd.), natomiast zawartość C i S określano na analizatorze firmy LECO.

Rentgenowską analizę fazową oraz pomiary zmiany parametru sieci krystalicznej osnowy przeprowadzono za pomocą dyfraktometru typu JDX-7S, firmy JEOL, z pionowym układem ogniskowania i podwójnym układem szczelin Sollera. Źródłem promieniowania była anoda żelazna. Geometrie układu i warunki prądowo-napięciowe dobierano każdorazowo tak, aby uzyskane dyfraktogramy charakteryzowały się maksymalnym wyodrębnieniem refleksów dyfrakcyjnych. Poszczególne składniki strukturalne w badanych stopach identyfikowano metodą Hanawalta, polegającą na porównaniu (odczytanych z dyfraktogramów) wartości odległości międzypłaszczyznowych i natężeń refleksów dyfrakcyjnych z dyfraktogramami wzorcowymi, zamieszczonymi w kartach ASTM [91].

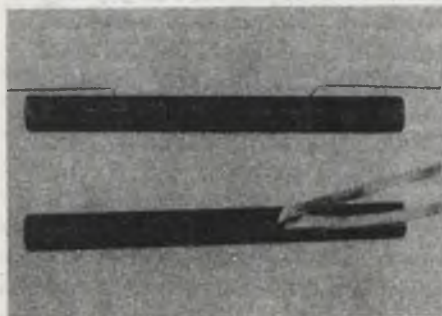
Wartość parametru stałej sieciowej fazy FeAl w próbce, ulegającej samorozpadowi, wyznaczano poprzez paraboliczną aproksymację wierzchołków linii dyfrakcyjnych przy zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów [94,95]. Wyznaczano położenie środków ciężkości następujących refleksów fazy FeAl: (200), (211) i (220), którym odpowiadają odległości międzypłaszczyznowe odpowiednio; 1,45Å, 1,18Å i 1,03Å.

W celu prawidłowego określenia poziomu tła intensywność mierzono w zakresie trzykrotnie większym od szerokości linii. Natężenie linii mierzono za pomocą krokowej pracy goniometru, stosując krok pomiarowy $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ i stały czas zliczania równy 80 s. Po obliczeniu położenia dla poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych wartości te aproksymowano na kąt $\theta = 90^\circ$ według funkcji $\cos 2\theta$.

Moduły sprężystości E i G podstawowych faz układu wyznaczano na urządzeniu typu ELASTOMAT 1024, firmy DR FÖRSTER (RFN). Zastosowana metoda "pręta w rezonansie" polega na wzbudzeniu drgań próbek o określonych wymiarach, do jednej z częstotliwości drgań własnych [96,97]. Badania

przeprowadzono na próbkach o wymiarach $\phi 10 \times 100 \pm 0,1$ mm. Ze względu na wysoką kruchość (szczególnie dla fazy $FeAl_2$ i Fe_2Al_5) próbki do badań wykonano na gotowo odlewając stop do kokili grafitowej. W celu ujednorodnienia składu chemicznego i fazowego próbki poddano wyżarzaniu homogenizującemu w 1323 K w czasie 240 h.

Ze względu na własności paramagnetyczne faz $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 zastosowano system wzbudzenia piezoelektrycznego. Drgania z generatora częstotliwości przekazywane były na próbkę poprzez cienki drut sprzegający, połączony z nią zgrzeiną w odległości 1/4 długości. Drugi taki sam drut połączony zgrzeiną w odległości 3/4 długości próbki przekazuje jej drgania do piezoelektrycznego odbiornika. W przypadku pomiaru drgań poprzecznych giętnych druty zgrzano równolegle do osi próbki, natomiast w przypadku pomiaru drgań poprzecznych skrętnych - prostopadle do osi próbki. Przygotowaną do badań próbkę przedstawiono na rys. 16.



Rys. 16. Próbkę do badań modułów E i G na elastomacie firmy FÖRSTER
Fig. 16. The specimen for Young and shear moduli measurements

Dla każdej próbki dokonano 6 odczytów częstotliwości rezonansowej f_g - dla drgań poprzecznych giętnych i f_s - dla drgań poprzecznych skrętnych.

Wartości modułów sprężystości E i G obliczano z zależności [97,98]:

$$E = \frac{4 \cdot 10^4 \cdot \pi^2 \cdot \rho}{m_p^4 \cdot d_o^2} \cdot (f_g)^2 \cdot 10^{-6}, \quad [\text{MPa}] \quad (15)$$

$$G = \frac{4 \cdot 10^2 \cdot \rho}{k^2} \cdot (f_s)^2 \cdot 10^{-6}, \quad [\text{MPa}] \quad (16)$$

gdzie:

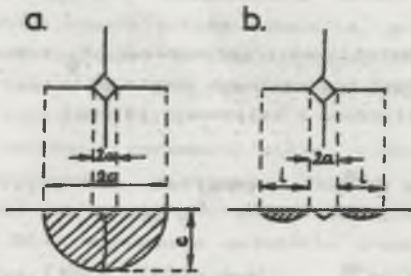
- l_o - długość próbki [m],
- d_o - średnica próbki [m],
- ρ - gęstość próbki [kg/m^3],
- k - rząd harmonicznej ($k=f$),
- m_p - stała wynikająca z teorii sprężystości dla $k=1$, $m_p=4,730$,
- f_g - częstotliwość rezonansowa dla drgań poprzecznych giętnych [s^{-1}],
- f_s - częstotliwość rezonansowa dla drgań poprzecznych skrętnych [s^{-1}].

Wartość współczynnika Poissona obliczano z zależności [115]:

$$\mu = \frac{E}{2 \cdot G} - 1. \quad (17)$$

Wysoka twardość i kruchość wysokoalumiiniowych związków takich, jak

FeAl, FeAl₂ i FeAl₃, stanowiących osnowę metalową stopów ulegających samorozpadowi, uniemożliwiły przygotowanie odpowiednich próbek do określenia odporności na pęknięcie, a zwłaszcza wyznaczenia wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic}, np. zgodnie z normą PN-87/H-04335 "Metoda badania odporności na pęknięcie w płaskim stanie odkształcenia", względnie metodą całki J (norma ASTM-E-813-81). Przybliżoną wartość K_{Ic} dla wyżej wymienionych związków wyznaczono więc, bazując na metodzie opracowanej dla materiałów bardzo twardych i kruchych (w tym szkiele i cermiki), a opisaną w literaturze [99,100,101]. Metoda ta polega na analizie sposobu pęknięcia oraz pomiarze długości pęknięć badanej próbki, wywołanych penetratorem Vickersa. Zalety tej metody to prostota, możliwość stosowania niewielkich próbek z tworzyw o bardzo wysokiej twardości i kruchości, uniemożliwiających przygotowanie próbek metodą obróbki skrawaniem. Istota metody polega na pomiarze wielkości pęknięcia utworzonego w obszarze wgniecenia (odcisku) penetratora, pod obciążeniem przekraczającym wartość krytyczną. W wyniku szeregu eksperymentów wykazano, że istnieje zależność pomiędzy odpornością na pęknięcie a długością pęknięcia we wstępnie wytworzonym karbie. Stwierdzono również na szeregu materiałach o różnej twardości, że możliwe są dwa rodzaje pęknięć na narożach odcisku penetratora Vickersa. Pierwszy z nich to tzw. szczelina powierzchniowa półkolistą, drugi rodzaj to pęknięcie o konfiguracji szczeliny Palmqvista. Schematycznie przedstawiono oba te pęknięcia na rys. 17.



Rys. 17. Geometria szczeliny przy odcisku Vickersa: a-powierzchniowej półkolistej, b - Palmqvista [101]
 Fig. 17. Geometries of: a- median, b- Palmqvist cracks around Vickers indentation [101]

Dla obu rodzajów pęknięć wyznaczano doświadczalnie następujące związki:
 - dla pęknięcia półkolistego, gdy $c/a \geq 2,5$

$$\frac{K_{Ic}^{0,6}}{HV \cdot \sqrt{a}} \cdot \left[\frac{HV}{E \cdot \delta} \right]^{0,4} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2}, \quad (18)$$

- dla pęknięcia typu Palmqvista, gdy $l/a < 2,5$

$$\frac{K_{Ic}^{0,6}}{HV \cdot \sqrt{a}} \cdot \left[\frac{HV}{E \cdot \delta} \right]^{0,4} = 0,035 \cdot \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2}, \quad (19)$$

gdzie:

- K_{IC} - krytyczny współczynnik intensywności naprężeń [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$],
- HV - twardość Vickersa [MPa],
- E - moduł Younga [MPa],
- a - połowa przekątnej odcisku Vickersa [m],
- l - długość pęknięcia [m],
- c - promień powierzchni pęknięcia [m],
- $\bar{\sigma}$ - współczynnik wiezów obciążenia wymuszającego (dla materiałów o: $\mu=0,2-0,3$ i $HV=1-70$ GPa, wartość $\bar{\sigma}=3$).

Przedstawione zależności eksperymentalne są słuszne dla materiałów polikrystalicznych, których twardość HV wynosi od 1000 do 70000 MPa, współczynnik Poissona μ od 0,2 do 0,3 oraz odporność na pęknięcie od 0,9 do 16 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

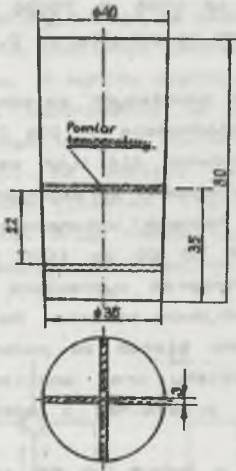
Gdy znana jest wartość modułu Younga, można z powyższych zależności (18,19) wyznaczyć wartość współczynnika K_{IC} , z dokładnością do 10% [99]. Próbki do badań o wymiarach $\phi 20 \times 20$ mm przygotowano dla tych samych stopów w taki sam sposób jak próbki do pomiarów własności sprężystych (E i G). Na poszczególnych próbkach (o różnym składzie fazowym) wykonano serie odcisków penetratorem Vickersa, pod obciążeniem od 20 do 1000 N (w zależności od twardości i kruchości). Twardość Vickersa wyznaczano pod obciążeniem, dla którego nie stwierdzano jeszcze objawów pęknięcia. Rodzaj pęknięcia (półkolisty lub Palmqvista) kwalifikowano biorąc za podstawę symetrię pęknięcia w poszczególnych narożach odcisku oraz analizując wartość stosunków c/a i l/a . Pomiar długości przekątnej i odcisku określano pod mikroskopem metalograficznym Mef-2.

W przypadkach, gdy pęknięcia występowały jedynie w jednym lub dwu narożach na obu kierunkach przekątnych, wówczas do obliczeń wartości c/a lub l/a przyjmowano większą wartość długości pęknięcia. Jeżeli natomiast na kierunku danej przekątnej pojawiały się pęknięcia na obu narożach, wówczas do obliczeń przyjmowano średnią długość pęknięcia l lub wartość promienia c. Wartość K_{IC} obliczano dla trzech obciążeń penetratora Vickersa, przy czym za ostateczny wynik przyjęto wartość średnią.

Kinetykę procesu samorzutnego rozpadu zachodzącego w badanych stopach Fe-Al-C rejestrowano, dokonując pomiarów masy próbek umieszczonych w środowisku o wilgotności względnej około 100%. Warunki takie zapewniono, umieszczając próbki w szczelnie zamkniętym eksykatorze z wodą na dnie. Wewnątrz eksykatora umieszczano higrometr włosowy w celu okresowego kontrolowania poziomu wilgotności. Stwierdzono przy tym, że po dokonaniu okresowego pomiaru masy wilgotność względna w temperaturze pokojowej ustalała się po około 20 minutach do wartości 100%. Specjalnego omówienia wymaga sposób przygotowania próbek do badań nad kinetyką samorozpadu. Podstawowym kryterium prawidłowości eksperymentów było uzyskanie próbek o jednakowej powierzchni reakcji Al_4C_3 z H_2O . Uzyskano to w ten sposób, że z odlewu wyjściowego wycinano krążki o grubości ~ 22 mm, które następnie

pocięto (piłą tarczową o grubości 3 mm) na 4 jednakowe elementy, co przedstawia rys. 18. Przygotowane w ten sposób próbki (4 elementy) miały masę równą średnio 116 g (w zależności od gęstości stopu) oraz powierzchnię całkowitą równą około 7000 mm².

Próbki po zważeniu z dokładnością do 0,0001 g umieszczano w pojemnikach z tworzywa sztucznego (również zważonych), a następnie w ekcykatorze. Po określonym czasie dokonywano pomiaru masy i obliczano wartości przyrostów względnych. Temperatura otoczenia w trakcie tych badań wynosiła od 293 K do 298 K (20-25°C).



Rys. 18. Sposób przygotowania próbek do badań kinetyki przyrostu masy
Fig. 18. Schematic sketch of the specimen preparation procedure for the mass gain kinetics investigations

W początkowym okresie należało uwzględnić nie tylko przyrosty masy wywołane reakcją chemiczną Al_4C_3 z H_2O , ale również osadzaniem się cząsteczek wody na powierzchniach próbek. Ma to bardzo istotne znaczenie z punktu widzenia mechanizmu procesu w chwili, gdy jego intensywność jest jeszcze niewielka.

Doswiadczalnie na próbkach z żelaza ARMCO o identycznej powierzchni i kształcie wykazano, że po około 24 h przetrzymywania próbek w ekcykatorze (wilgotność względna ~ 100%) masa wody osiadłej na próbkach ustala się i wynosi średnio 0,0165 g. Wartość tę uwzględniano każdorazowo przy obliczaniu przyrostu masy po określonym czasie.

W celu określenia kierunku i siły oddziaływania czynników technologicznych na przebieg krzepnięcia i kształtowanie się cech morfologii węgla Al_4C_3 , a tym samym na kinetykę samorozpadu, przeprowadzono eksperyment, wykorzystując metodę planowania dwupoziomowego ułamkowego 2^{5-2} [102,103].

Przyjęto następujące warunki eksperymentu:

liczba zmiennych: $s=5$,
liczba doświadczeń: $N=2^{5-3}=8$,
liczba stopni swobody: $n=N-s-1=2$,
wartość czynnika: $x_i = x_0 \pm \Delta x_i$.

Dla każdej cechy wynikowej obliczono współczynniki równania regresji:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot (x_1) + b_2 \cdot (x_2) + \dots + b_s \cdot (x_s) \quad (20)$$

oraz weryfikowano hipotezę, że żaden z rozpatrywanych czynników zmienności nie ma wpływu na cechę wynikową na poziomie istotności $\alpha=0,1$, poprzez obliczenie funkcji testowej:

$$F_i = \frac{|b_i| \cdot N}{s^2}, \quad (21)$$

gdzie:

b_i - współczynnik regresji dla i -tego czynnika,

s^2 - resztowa suma kwadratów,

N - liczba doświadczeń,

przy czym:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i \cdot y_i, \quad (22)$$

gdzie:

t_i - znak przed współczynnikiem,

y_i - wartość cechy wynikowej danego doświadczenia,

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (23)$$

gdzie:

\hat{y}_i - wartość obliczona cechy wynikowej,

y_i - wartość rzeczywista cechy wynikowej,

n - liczba stopni swobody.

Obliczoną z równania (21) wartość funkcji F_i dla każdego czynnika zmienności porównano z wartością funkcji testowej F_{tab} odczytaną z tablic rozkładu t-Studenta dla "n" stopni swobody i założonego poziomu istotności α . Jeżeli spełniona jest nierówność:

$$F_i > F_{tab}(n, \alpha), \quad (24)$$

wówczas jest podstawa do odrzucenia hipotezy, że i -ty czynnik nie wpływa na cechę wynikową, tzn., że w sposób istotny w sensie statystycznym oddziałuje na wartość cechy wynikowej. Natomiast jeżeli zachodzi zależność przeciwna:

$$F_i < F_{tab}(n, \alpha), \quad (25)$$

to nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy.

Uzyskane wartości współczynnika regresji b_i , a zwłaszcza wartość prawdopodobieństwa p , stanowi o sile oddziaływania badanej cechy na ceche wynikową. O kierunku oddziaływania stanowi znak przy współczynniku regresji i -tego czynnika.

7. WYNIKI BADAŃ

7.1. Ocena istotności wpływu czynników technologicznych na kształtowanie struktury oraz na kinetykę samorozpadu stopów układu Fe-Al-C

Dane literaturowe i wyniki badań własnych pozwalają stwierdzić, że nie wszystkie z omawianych czynników związanych z procesem samorozpadu, będą w jednakowym stopniu i tym samym kierunku oddziaływać na te zjawiska. Dlatego też badania nad wyjaśnieniem mechanizmu samorozpadu poprzedzono ustaleniem czynników odgrywających w tym procesie najistotniejszą rolę, przeprowadzając eksperyment oparty na planowaniu dwupoziomowym.

Jako cechy wejściowe, dla których spodziewano się istotnego oddziaływania na przebiegające procesy kształtowania struktury i zjawiska towarzyszące samorozpadowi, przyjęto następujące zmienne:

X_1 - wskaźnik określający tzw. średnią liniową szybkość krzepnięcia:

$$X_1 = \bar{\mu}_p = \frac{x}{t_3 - t_2}, \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (26)$$

gdzie:

x - sprowadzona grubość ścianki odlewu; w przypadku wałka równa $d/2$, [m],

t_3 - czas obniżenia się temperatury od T_{odl} do T_{sol} , [s],

t_2 - czas obniżenia się temperatury od T_{odl} do T_E^p (początek krzepnięcia osnowy metalowej), [s],

X_2 - zmienna odpowiadająca temperaturze odlewania stopu T_{odl} [K],

X_3 - zawartość węgla w stopach [%],

X_4 - zawartość aluminium w stopach [%],

X_5 - zawartość krzemu w stopach [%].

Przyjęcie liniowej szybkości krzepnięcia $\bar{\mu}_p$ [117] jako cechy wejściowej ma na celu ogólne uchwycenie wpływu (na strukturę i kinetykę samorozpadu) szybkości chłodzenia stopu, na którą w dużym stopniu wpływ wywiera rodzaj materiału formy odlewniczej. W wyniku wstępnych eksperymentów z żeliwem wysokoalumiiniowym ($\approx 31\% \text{ Al}$ i $1,1\% \text{ C}$), odlewany w zakresie temperatury 1723 do 1873 K, stwierdzono zależność pomiędzy wartością $\bar{\mu}_p$ obliczoną z krzywej stygnięcia, dla zakresu eutektycznego, a rodzajem formy odlewniczej. I tak próbka badawcza (rys.18) w formie płaskowej wiązanej bentonitem krzepnie w zakresie eutektycznym z wartością $\bar{\mu}_p$ od 7,0 do $8,5 \cdot 10^{-4} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$, a w formie na bazie mikrosfer wiązanych szkłem wodnym z wartością $\bar{\mu}_p$ od 3,0 do $3,8 \cdot 10^{-4} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$. Zbliżone rezultaty, dotyczące krzepnięcia zeroodpornych stopów ZS6K, przedstawiono w pracy [118]. Autor zdaje sobie sprawę z pewnego uproszczenia przyjmując

jako cechę wejściową liniową szybkość krzepnięcia $\overline{\mu}_p$, bowiem zasadniczym parametrem kształtującym strukturę stopu jest szybkość chłodzenia w trakcie odprowadzenia ciepła przegrzania, która decyduje o wartości przechłodzenia eutektycznego.

Wpływ krzemu (jako pierwiastka występującego w żelwie Pyroferal) postanowiono zbadać mając na uwadze dane [22], według których dodatek krzemu do żelwa wpływa na zmniejszenie wymiarów węglika Al_4C_3 , z równoczesną zmianą kształtu oraz oddziałuje na osnowę, co mogłoby mieć istotny wpływ na proces samorozpadu.

Plan eksperymentu przyjętego do badań przedstawiono w tabelicy 2, natomiast w tabelicy 3 przedstawiono wyniki obliczeń składu wsadu metalowego dla poszczególnych wytopów, które przeprowadzono w sposób przedstawiony w metodyce badań. Rzeczywiste wartości cech wejściowych po przeprowadzeniu analizy składu chemicznego wytopów i po przeprowadzeniu odczytu danych z przebiegu krzywych $T=f(t)$, dT/dt i d^2T/dt^2 przedstawiono w tabelicy 4.

Jako cechy wynikowe reprezentatywne dla przebiegu krzepnięcia stopów przyjęto następujące wielkości:

Tabela 2

Plan eksperymentu dwupoziomowego ułamkowego 2^{5-3}

Numer doswiadczenia	Cechy wejścia				
	x_1 μ_p $\left[\frac{m}{s} \cdot 10^{-4}\right]$	x_2 $T_{odl.}$ $[K]$	x_3 %C	x_4 %Al	x_5 %Si
Poziom podstawowy	~ 5,25	1798	1,1	34	0,75
Przedział zmian	~ 1,75	75	0,5	3	0,50
Poziom górny (+)	~ 7,0*	1873	1,6	37	1,25
Poziom dolny (-)	~ 3,5**	1723	0,6	31	0,25
1	-	-	-	-	-
2	-	+	-	+	-
3	-	+	+	-	+
4	-	-	+	+	+
5	+	+	-	-	+
6	+	-	-	+	+
7	+	-	+	-	-
8	+	+	+	+	-

* - Forma płaskowa,

** - Forma na bazie mikrosfer.

Tablica 3

Skład wsadu metalowego w [g]

Numer doświadczenia	Zelazo Arwco	Aluminium ARO	Stop Fe-C	Krzem MS11	Σ wsadu
1	386,6	222	89	2,4	700
2	343,6	265	89	2,4	700
3	228,0	222	238	12,0	700
4	185,0	265	238	12,0	700
5	377,0	222	89	12,0	700
6	334,0	265	89	12,0	700
7	237,6	222	238	2,4	700
8	194,6	265	238	2,4	700

Tablica 4

Rzeczywiste wartości cech wejściowych

Numer stopu	μ_p [$\frac{m}{s} \cdot 10^{-4}$]	$T_{odl.}$ [K]	%C	%Al	%Si
1	3,60	1773	0,52	30,9	0,27
2	3,88	1875	0,67	37,6	0,24
3	3,74	1873	1,51	32,0	1,15
4	3,76	1823	1,64	37,8	1,18
5	7,09	1873	0,64	31,0	1,14
6	7,60	1723	0,62	37,5	1,21
7	7,00	1725	1,46	31,9	0,27
8	7,79	1871	1,61	37,2	0,24

$T_{Al_4C_3}^{max}$ - temperatura powstawania węgla pierwotnego Al_4C_3 przy maksymalnej intensywności wydzielanego ciepła,

T_E^{max} - temperatura krzepnięcia eutektyki, przy maksymalnej intensywności wydzielanego ciepła,

T_{sol} - temperatura końca krzepnięcia badanych stopów.

$$\Delta T_1 = T_{Al_4C_3}^{max} - T_E^{max}$$

$$\Delta T_2 = T_{odl.} - T_{Al_4C_3}^{max}$$

Wybor wielkości $T_{Al_4C_3}^{max}$ i T_E^{max} jako cech wynikowych istotnie wpływających

na własności odlewów z żeliwa wysokoalumińowego wynika przede wszystkim z braku wyczerpujących danych na temat równowagowej temperatury krystalizacji węgla pierwotnego Al_4C_3 i eutektyki, dla określonego składu chemicznego. Z tego też względu nie ma możliwości obliczenia rzeczywistej wartości przechodzenia krystalizacji danej fazy względem temperatury równowagowej, która jak wiadomo jest głównym parametrem decydującym o przebiegu krystalizacji. Przyjmując jednak fakt, że wartość przechodzenia zależy między innymi od temperatury rzeczywistej krystalizacji określonej fazy (np. węgla pierwotnego Al_4C_3), można przez analizę wartości temperatury $T_{Al_4C_3}^{max}$ wnioskować o cechach morfologii tegoż węgla. Zwiększenie wartości temperatury $T_{Al_4C_3}^{max}$ (dla określonego składu chemicznego stopu) winno oddziaływać na morfologię węgla jak zmniejszenie wartości przechodzenia względem temperatury równowagowej, a więc zmniejszać liczbę i zwiększać rozmiary wydzielen węgla Al_4C_3 . Wybór temperatury $T_{Al_4C_3}^{max}$ i T_E^{max} znajduje uzasadnienie również w tym, iż w tych momentach wydzielanie danej fazy zachodzi z maksymalną intensywnością wydzielania ciepła, co pozwala na dokładne wyznaczenie wartości temperatury.

Wielkość ΔT_2 odpowiadać będzie zakresowi przegrzania stopu ponad temperaturę $T_{Al_4C_3}^{max}$, zaś wielkość ΔT_1 odpowiada zakresowi temperatury, w którym utworzone wydzielenia węgla Al_4C_3 mogą się swobodnie rozrastać względnie wypływać na powierzchnię kąpieli metalowej.

Jako cechy wynikowe oceny morfologii węgla przyjęto następujące wielkości:

ΣAl_4C_3 - całkowity udział powierzchniowy węgla eutektycznego i nadeutektycznego [%],

$\delta_{Al_4C_3}$ - udział powierzchniowy węgla nadeutektycznego [%],

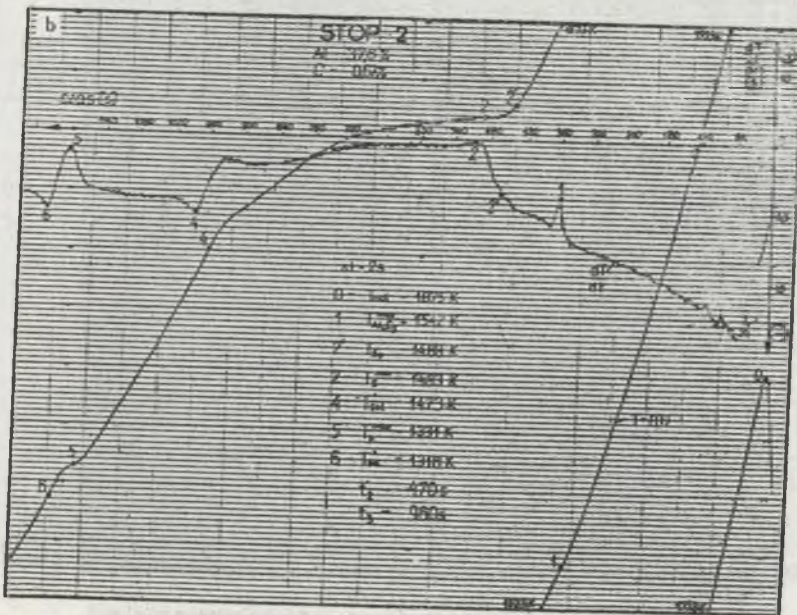
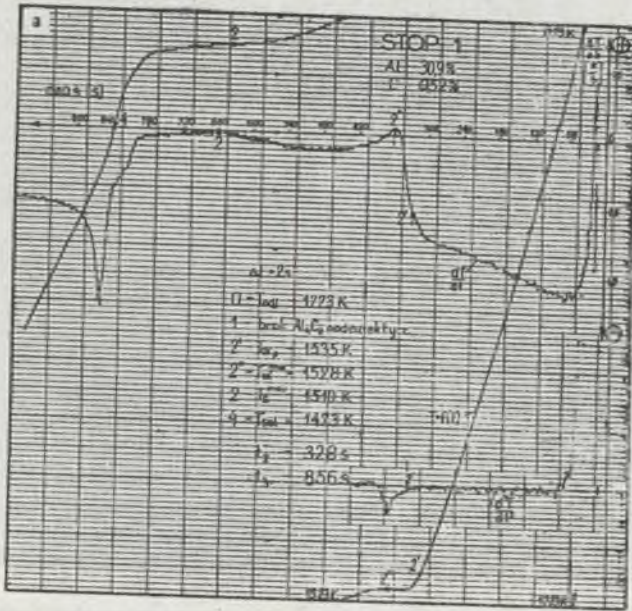
\bar{S} - średnia powierzchnia płaskiego przekroju węgla [μm^2],

\bar{F} - średnia wartość współczynnika kształtu węgla,

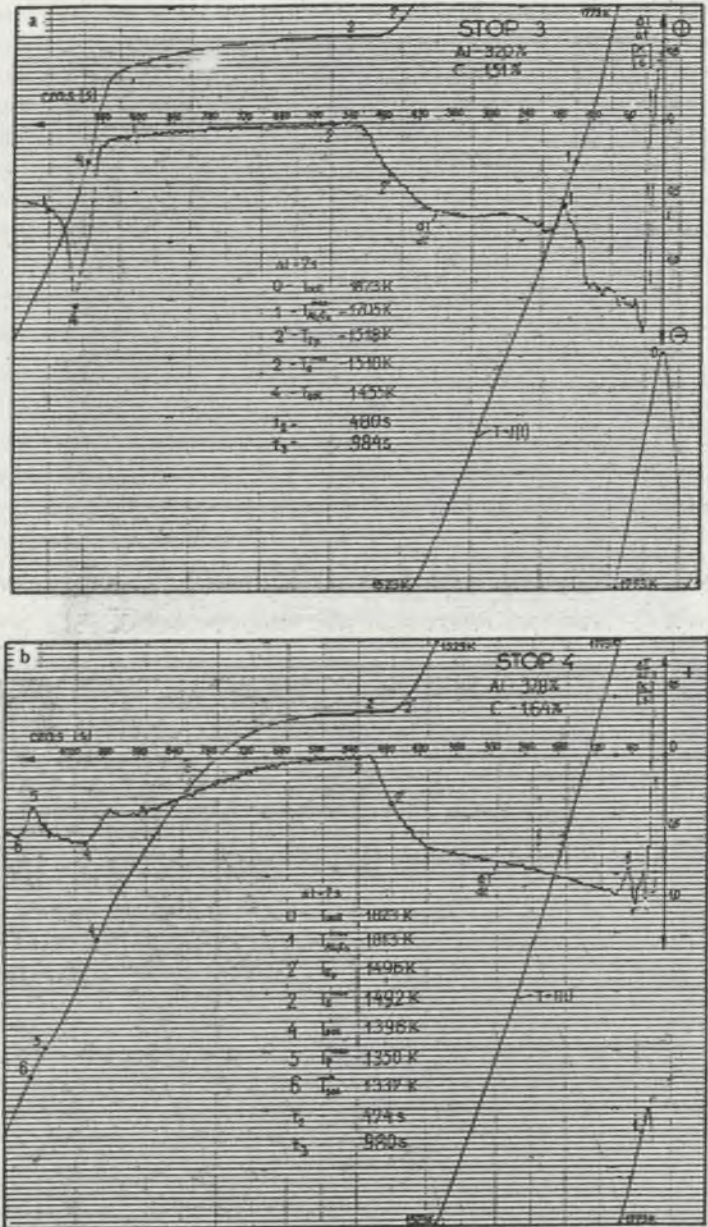
$\delta_F < 0,2$ - względny udział powierzchniowy węgla o wartości F poniżej 0,2.

Jako cechy wynikowe oceny kinetyki samorozpadu przyjęto wartości względnego przyrostu masy próbek w poszczególnych doświadczeniach po upływie 24, 48, 72 i 96 godzin przebywania próbek w środowisku o wilgotności względnej około 100%.

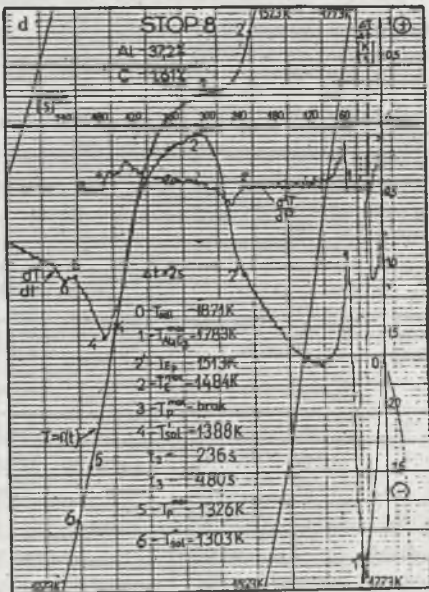
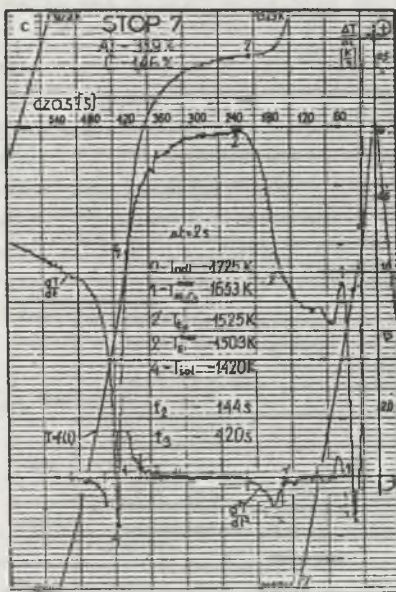
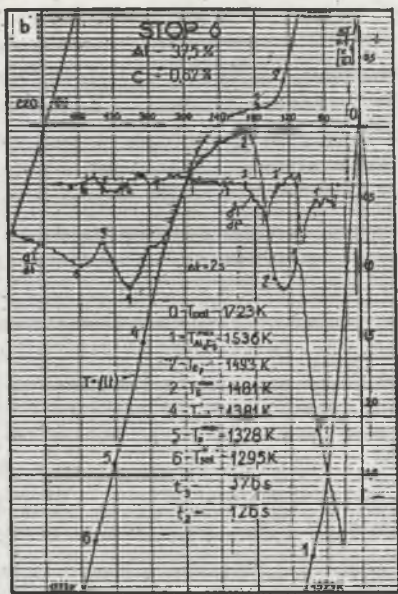
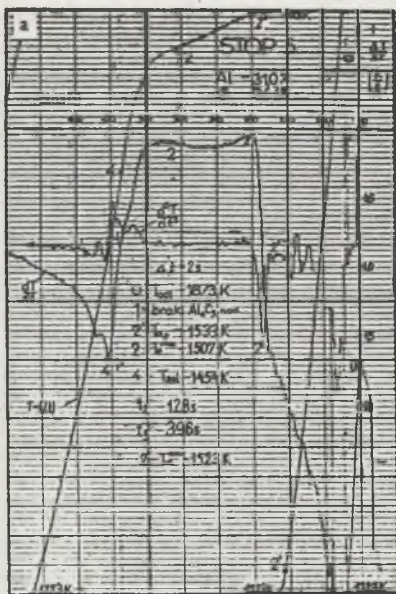
Podstawa wyznaczenia wartości cech wynikowych przebiegu krzepnięcia stopów były wykresy krzywych stygnięcia $T=f(t)$, krzywych różniczkowych dT/dt i d^2T/dt^2 przedstawione na rys. 19-21.



Rys. 19. Wykres analizy termicznej i różniczkowej dla:
a - stop 1, b - stop 2
Fig. 19. The TA and DTA plots for the:
a - alloy No 1, b - alloy No 2



Rys. 20. Wykres analizy termicznej i różniczkowej dla:
 a - stop 3, b - stop 4
 Fig. 20. The TA and DTA plots for the:
 a - alloy No 3, b - alloy No 4



Rys. 21. Wykres analizy termicznej i różniczkowej dla:
a - stop 5, b - stop 6, c - stop 7, d - stop 8
Fig. 21. The TA and DTA plots for the:
a - alloy No 5, b - alloy No 6, c - alloy No 7, d - alloy No 8

Wyprzedzenie krzywej różniczkowej dT/dt względem krzywej stygnięcia $T=f(t)$ wynika z mechanizmu równoczesnego zapisu sygnałów w rejestratorach dwuliniowych typu PM8252 (firmy Philips). Położenie p. 2' na krzywej dT/dt i $T=f(t)$, odpowiadającego początkowi wydzielania eutektyki T_{Ep} , wyznaczono na podstawie przebiegu drugiej pochodnej d^2T/dt^2 . Wskutek zapoczątkowania wydzielania ciepła następuje przegięcie w przebiegu d^2T/dt^2 w stronę wyższych dodatnich wartości przyspieszenia.

Uzyskane wykresy wskazują już na istotny wpływ rozpatrywanych cech wejściowych na przebieg krzepnięcia, a zwłaszcza na moment wydzielania z ciekłego stopu nadeutektycznego (pierwotnego) węgla Al_4C_3 , z największą intensywnością, co odpowiada temperaturze $T_{Al_4C_3}^{max}$.

W stopach nr 1 i 5, a więc zawierających najmniej węgla i aluminium, w ogóle nie stwierdzono na krzywej różniczkowej maksimów wskazujących na wydzielanie się ciepła w wyniku krystalizacji węgla pierwotnego. Natomiast w przypadku stopów nr 2, 4, 6 i 8, a więc zawierających najwięcej aluminium, stwierdzono zmiany w przebiegu dT/dt , wskazujące na tworzenie się dodatkowej fazy, już w stanie stałym (reakcja perytektoidalna).

Za właściwą temperaturę końca krzepnięcia tych stopów należy przyjąć temperaturę T_{sol}^* , natomiast wartość T_{sol}^{**} należy traktować jako temperaturę końca reakcji perytektoidalnej prowadzącej do powstania fazy międzymetalicznej $FeAl_2$.

Przekroczenie temperatury odlewania (w stosunku do założonej) w przypadku stopu Nr 1 wyniknęło z przyczyn technicznych, natomiast w przypadku stopu Nr 4 należało podwyższyć jego temperaturę w celu stopienia utworzonej na powierzchni skorupy i umożliwienia odlania do formy badawczej.

Wartości cech wynikowych reprezentatywnych dla procesu krzepnięcia przedstawiono w tabelicy 5.

Tabela 5

Dane odczytane z wykresów analizy termicznej $T=f(t)$ i różniczkowej dT/dt

Numer stopu	$T_{Al_4C_3}^{max}$ [K]	T_E^{max} [K]	$T_{PFeAl_2}^{max}$ [K]	T_{sol}^{**} [K]	ΔT_1 [K]	ΔT_2 [K]	t_2 [s]	t_3 [s]
1	--	1510	-	1473	0	263	328	856
2	1542	1483	1331	1316	59	330	470	960
3	1705	1510	-	1455	195	168	480	984
4	1813	1492	1350	1337	321	10	474	980
5	--	1507	-	1454	0	366	128	396
6	1536	1481	1328	1295	55	187	126	376
7	1653	1503	-	1420	150	72	144	420
8	1783	1484	1326	1303	299	88	236	480
$\Delta T_1 = T_{Al_4C_3}^{max} - T_E^{max}$; $\Delta T_2 = T_{odl} - T_{Al_4C_3}^{max}$								

Wstępną analizę wpływu rozpatrywanych cech wejściowych prowadzono dla poziomu istotności $\alpha=1$, natomiast ostateczną ocenę dla założonego poziomu istotności $\alpha=0,1$. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono w tabelicy 6.

Z przeprowadzonej oceny wynika że:

- na wartość temperatury wydzielenia się węgla $T_{Al_4C_3}^{max}$ istotnie wpływają jedynie węgiel i aluminium, przy czym ze zwiększeniem ich zawartości w stopie temperatura wydzielenia się węgla pierwotnego również zwiększa się,
- na wartość temperatury T_E^{max} istotnie oddziałują, według wpływu malejącego: aluminium, wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia, węgiel, krzem; przy czym dwie pierwsze zmienne powodują zmniejszenie się tej temperatury;
- na wartość temperatury T_{sol} istotnie oddziałują jedynie aluminium i wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia, przy czym obie zmienne zmniejszają wartość tej temperatury;
- na wartość zakresu temperatury ΔT_1 istotnie oddziałują węgiel i aluminium, przy czym wartość zakresu ΔT_1 rośnie ze zwiększeniem zawartości tych pierwiastków w stopie;
- na wartość zakresu temperatury ΔT_2 istotnie oddziałują temperatura odlewania i węgiel. Zwiększenie temperatury odlewania powiększa ten zakres, natomiast zwiększenie zawartości węgla zmniejsza wartość ΔT_2 .

Wyniki obserwacji metalograficznych oraz badań metalografii ilościowej przedstawiono na rys. 22-29.

Stopy 1, 3, 5 i 7 charakteryzują się jednofazową osnową metalową, natomiast stopy 2, 4, 6 i 8 - osnową dwufazową. Badania rentgenograficzne stopów 7 i 8, przedstawione na rys. 30 oraz w tabelicy 7, wykazały, iż w stopie 7 obok węgla Al_4C_3 , osnowę metalową stanowi faza $FeAl$, natomiast dla stopu 8 stwierdzono obecność węgla Al_4C_3 oraz osnowę metalową składającą się z $FeAl$ i $FeAl_2$ (na zdjęciach metalograficznych faza jasna). Potwierdzeniem tego są wyniki pomiarów mikrotwardości.

I tak dla stopu 7:

- osnowa ($FeAl$): 518 do 574 HV0,02
- węgiel Al_4C_3 : 1700 do 1920 HV0,02

dla stopu 8:

- $FeAl$ (faza ciemna): 538 do 595 HV0,02
- $FeAl_2$ (faza jasna): 955 do 1014 HV0,02
- węgiel Al_4C_3 : 1750 do 1875 HV0,02.

Ocenę wpływu cech wejściowych na cechy morfologii węgla Al_4C_3 przeprowadzono wykorzystując wyniki metalografii ilościowej, przedstawione w tab. 8 i tab. 9 oraz dane zawarte na rys. 22-29, które ilustrują:

- rozkłady udziału powierzchniowego i względnego udziału (częstosci) węgla Al_4C_3 w funkcji pola ich płaskich przekrojów,
- rozkłady udziału powierzchniowego i względnego udziału (częstosci) węgla Al_4C_3 w funkcji wartości wskaźnika kształtu F ,
- ilościową ocenę morfologii węgla Al_4C_3 .

Poszczególne numery klas wielkości powierzchni węgla Al_4C_3 odpowiadają

Tablica 6

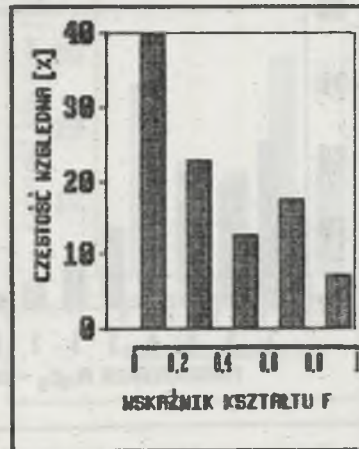
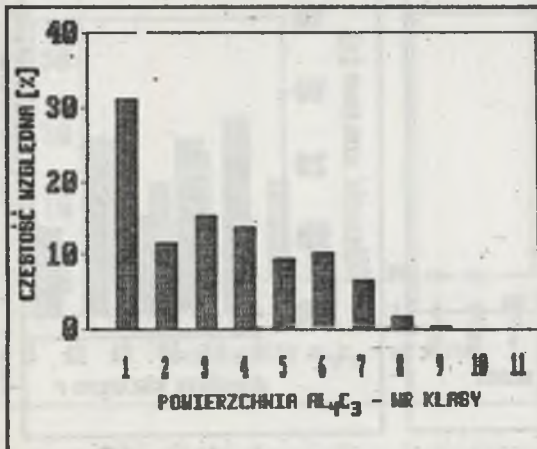
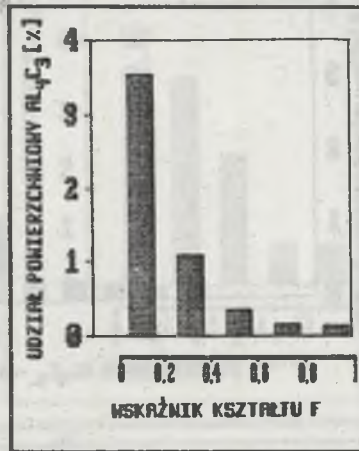
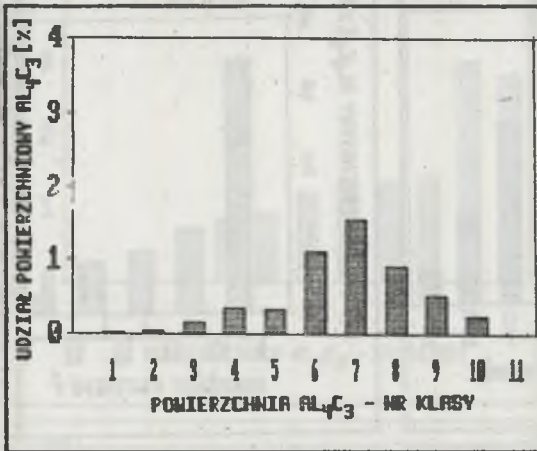
Wyniki analizy regresji wielokrotnej. Ocena wpływu cech wejściowych na wybrane parametry krzepnięcia badanych stopów

Etap oceny	Cecha wejścia	Cecha wynikowa									
		$T_{Al_4C_3}^{max}$		T_E^{max}		T_{sol}		ΔT_1		ΔT_2	
		b_i	p	b_i	p	b_i	p	b_i	p	b_i	p
Ocena wstępna $\alpha=1,0$	b_0	1001,5		1625,7		2146,2		-617,94		-1028,0	
	$\overline{\mu}_p$	-4,67	0,641	-1,562	0,063	-7,616	0,113	-3,95	0,694	4,685	0,038
	T_{odl}	0,0706	0,807	8,617E-05	0,995	0,0113	0,903	0,0600	0,836	0,910	0,092
	%C	223,8	0,021	4,124	0,120	1,912	0,874	222,50	0,021	-215,48	0,03
	%Al	8,08	0,250	-3,703	0,004	-21,812	0,006	12,20	0,139	-6,683	0,376
	%Si	8,5	0,821	3,246	0,177	7,902	0,539	7,920	0,834	-8,35	0,849
Ocena końcowa $\alpha=0,1$	b_0	1111,4		1625,8		2170,7		-524,3		-1128,0	
	$\overline{\mu}_p$			-1,563	0,017	-7,725	-0,011				
	T_{odl}									0,853	0,016
	%C	225,5	<0,001	4,126	0,047			223,9	<0,001	-222,01	<0,001
	%Al	8,00	0,077	-3,703	<0,001	-21,686	<0,001	12,113	0,018		
	%Si			3,246	0,087			3,246	0,087		
Wpływa:	↓	%C, %Al		%Al, $\overline{\mu}_p$, %C, %Si		%Al, $\overline{\mu}_p$		%C, %Al		%C, T_{odl}	
Nie wpływa		%Si, T_{odl} , $\overline{\mu}_p$		T_{odl}		T_{odl} , %C, %Si		%Si, T_{odl} , $\overline{\mu}_p$		%Si, $\overline{\mu}_p$, %Al	

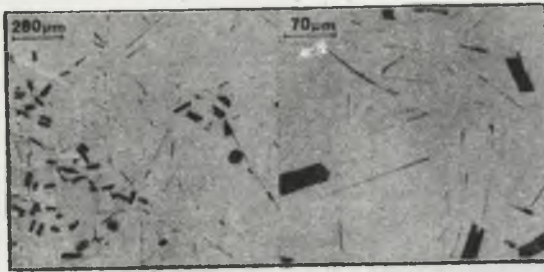
- 40 -



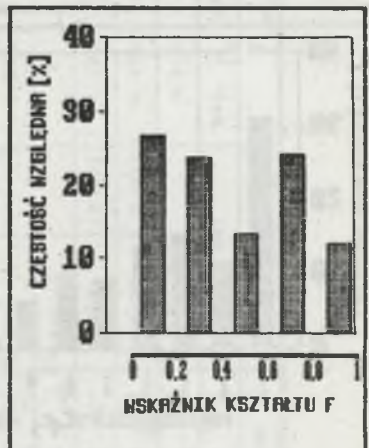
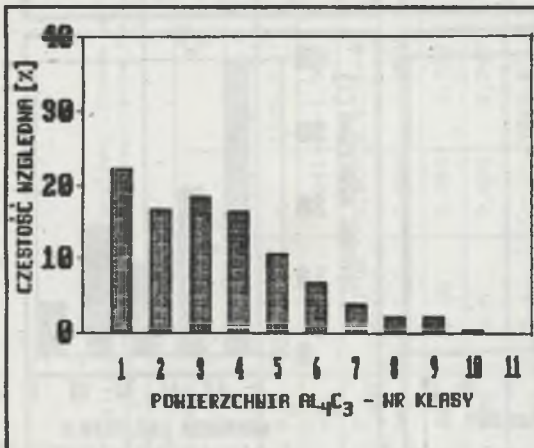
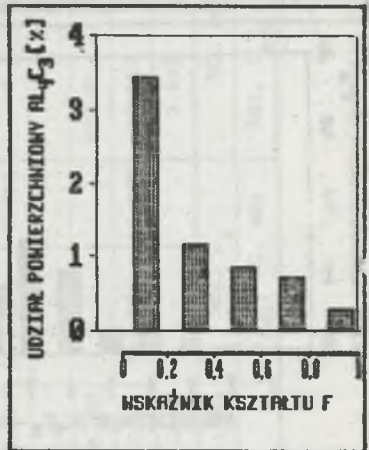
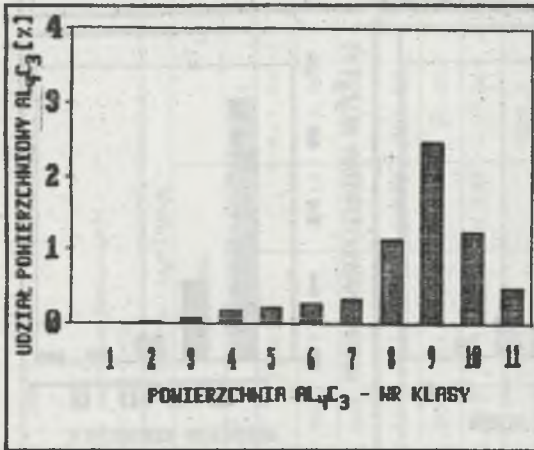
$\Sigma Al_4C_3 = 5,25 [\%]$
 $Al_4C_{3P} = 0 [\%]$
 $\bar{S} = 104,12 [\mu m^2]$
 $\bar{F} = 0,344$
 $L_w = 377 [1/mm^2]$



Rys. 22. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 1
 Fig. 22. Results of the quantitative metallographic analysis
 for the alloy No 1



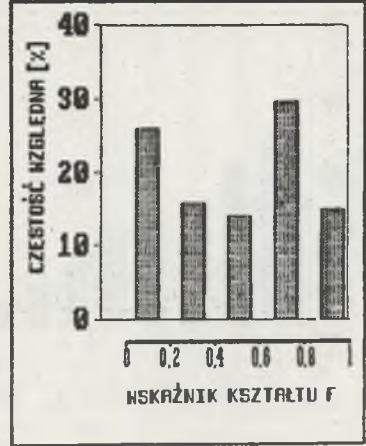
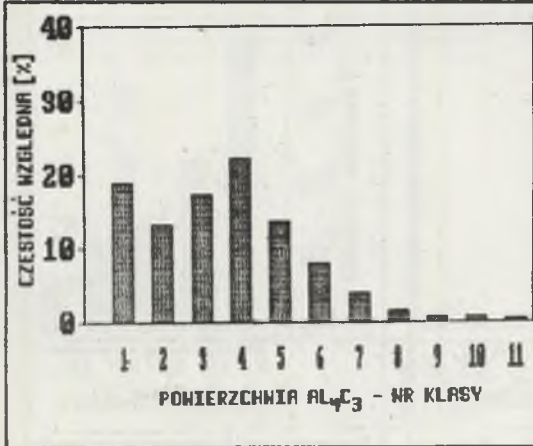
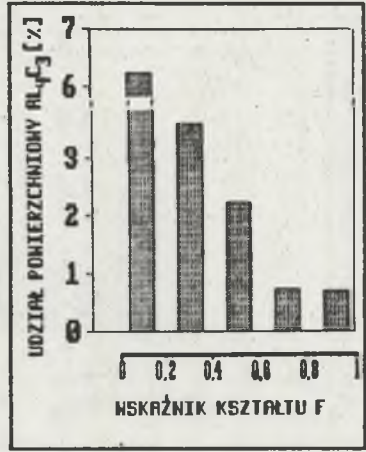
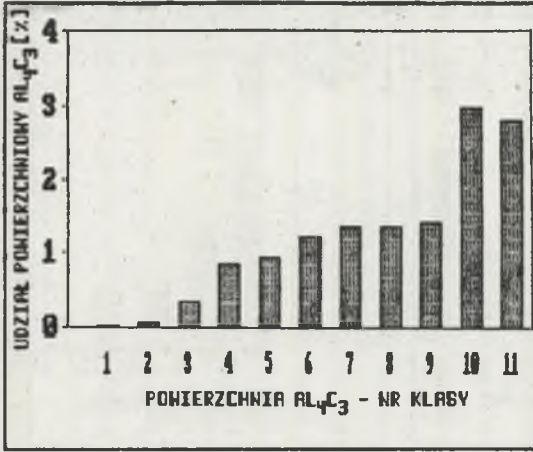
$$\begin{aligned} \Sigma \text{Al}_4\text{C}_3 &= 648 [\%] \\ \text{Al}_4\text{C}_3 &= 1,07 [\%] \\ \bar{S} &= 125,32 [\mu\text{m}^2] \\ \bar{F} &= 0,436 \\ L_w &= 517 [1/\text{mm}^2] \end{aligned}$$



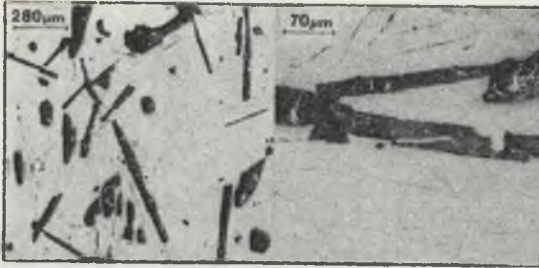
Rys. 23. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 2
 Fig. 23. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 2



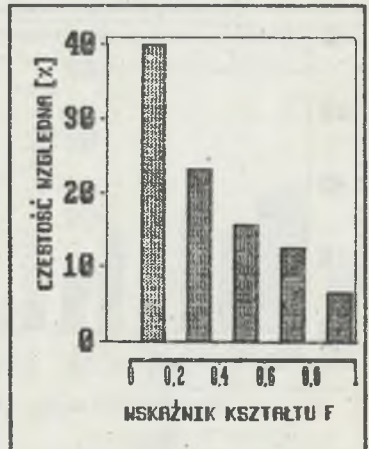
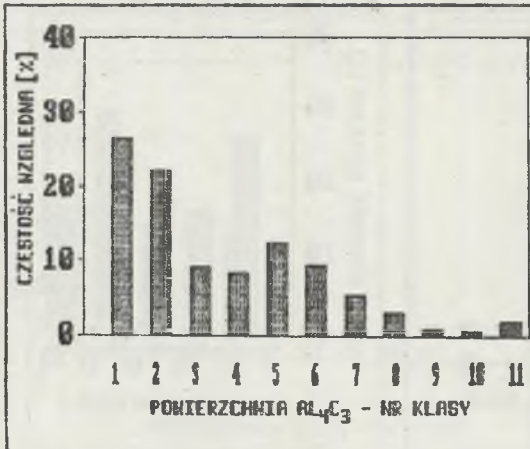
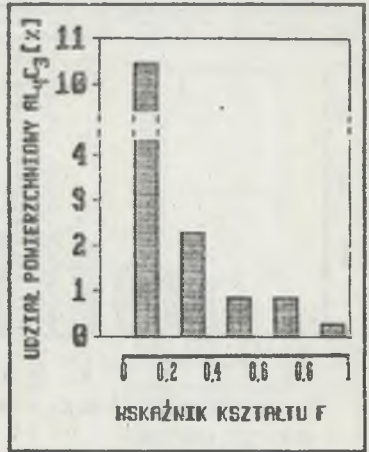
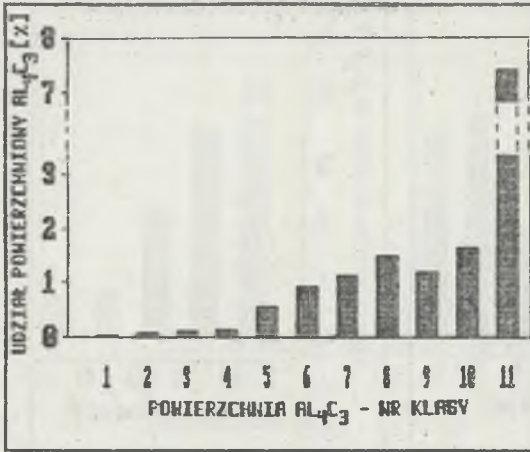
ΣAl_4C_3	= 1342 [%]
Al_4C_{3P}	= 648 [%]
\bar{S}	= 139,24 [μm^2]
\bar{F}	= 0,498
L_W	= 1288 [$1/mm^2$]



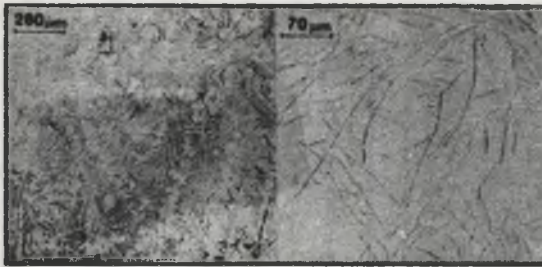
Rys. 24. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 3
 Fig. 24. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 3



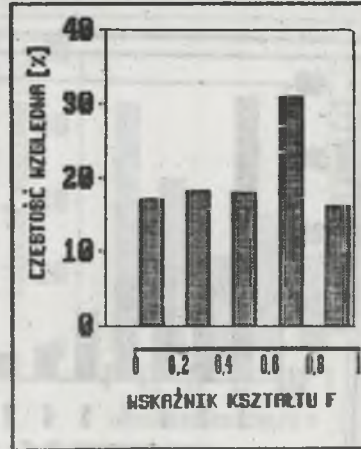
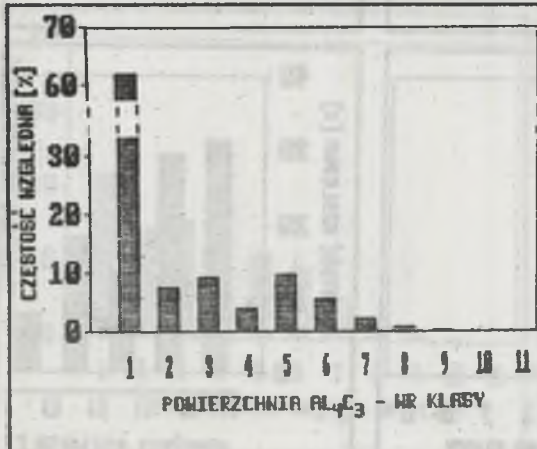
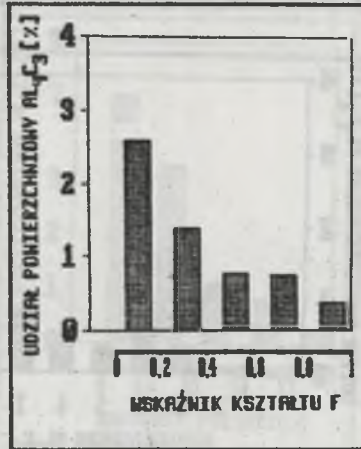
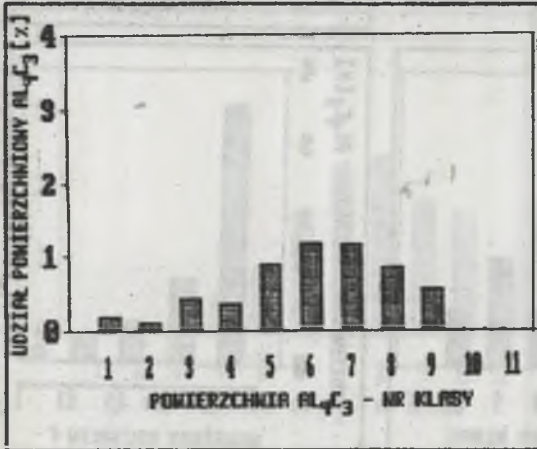
ΣAl_4C_3	= 14,72 [%]
Al_4C_{3P}	= 8,41 [%]
\bar{S}	= 187,16 [μm^2]
\bar{F}	= 0,325
L_W	= 786 [$1/mm^2$]



rys. 25. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 4
 Fig. 25. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 4



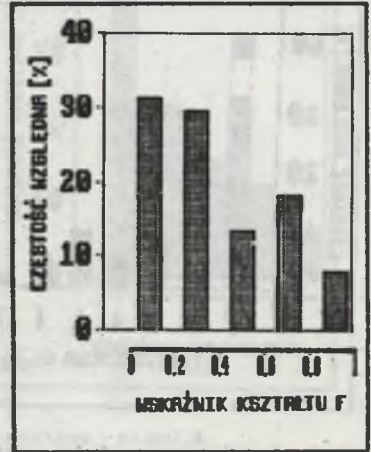
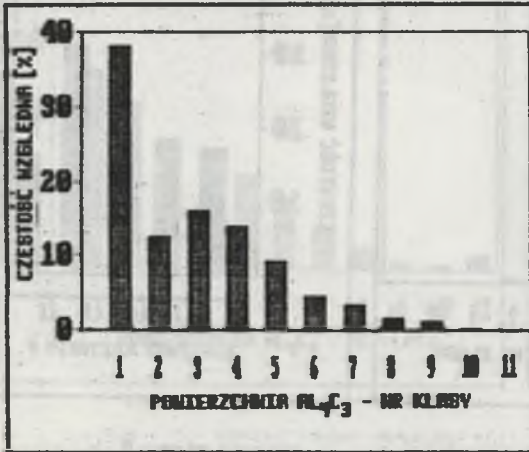
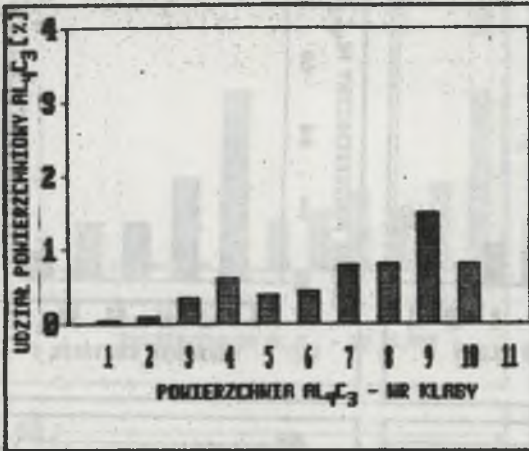
$$\begin{aligned} \Sigma Al_4C_3 &= 5.82 [\%] \\ Al_4C_{3p} &= 0 [\%] \\ \bar{S} &= 3245 [\mu m^2] \\ \bar{F} &= 0.526 \\ L_w &= 1793 [1/mm^2] \end{aligned}$$



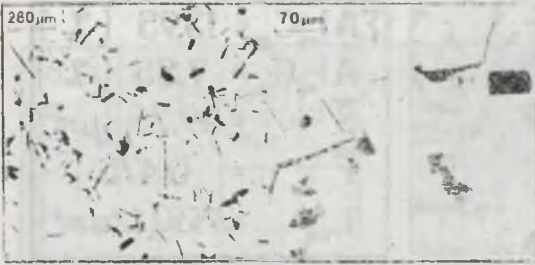
Rys. 26. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 5
 Fig. 26. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 5



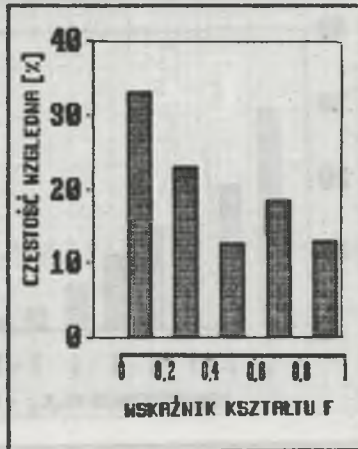
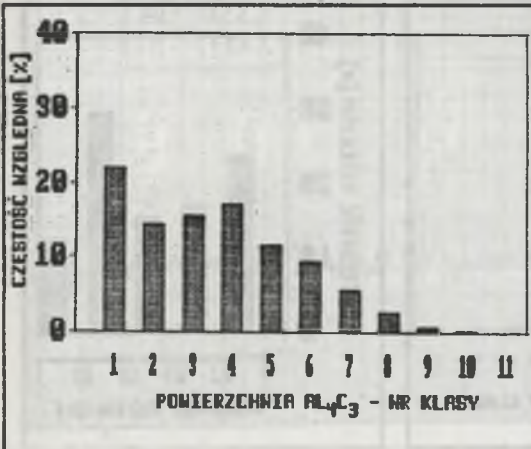
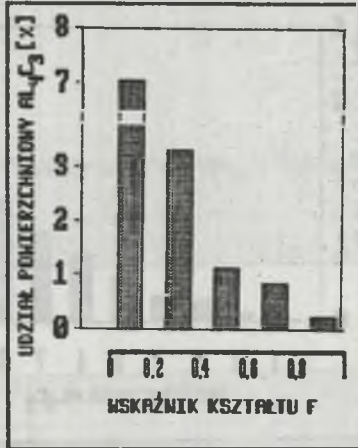
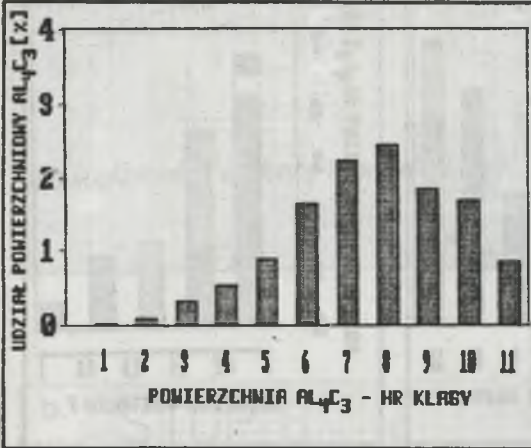
$$\begin{aligned} \Sigma Al_4C_3 &= 5,85 [\%] \\ Al_4C_{3p} &= 0,61 [\%] \\ \bar{S} &= 88,35 [\mu m^2] \\ \bar{F} &= 0,385 \\ L_w &= 662 [1/mm^2] \end{aligned}$$



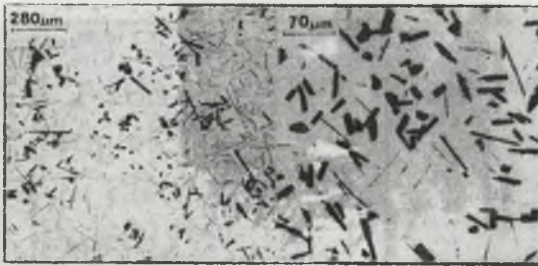
Rys. 27. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 6
 Fig. 27. Results of the quantitative metallographic analysis
 for the alloy No 6



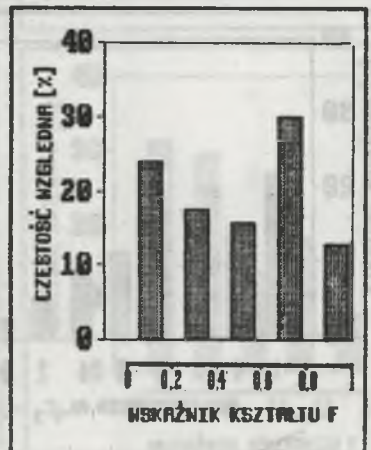
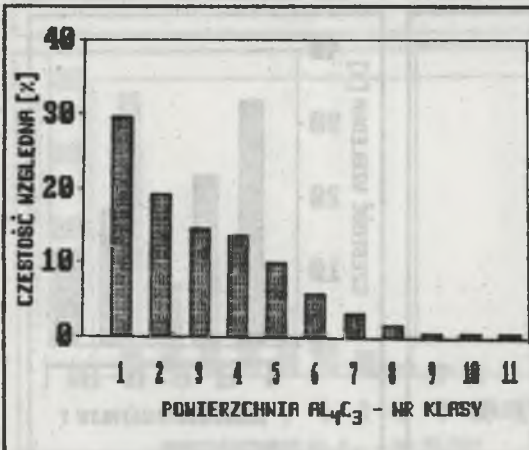
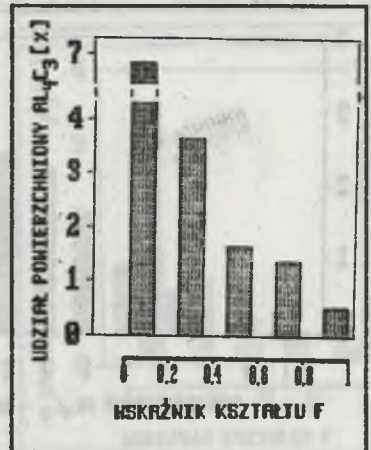
$$\begin{aligned} \Sigma Al_4C_3 &= 12,57 [\%] \\ Al_4C_{3p} &= 4,68 [\%] \\ \bar{S} &= 66,24 [\mu m^2] \\ \bar{F} &= 0,415 \\ L_w &= 1897 [1/mm^2] \end{aligned}$$



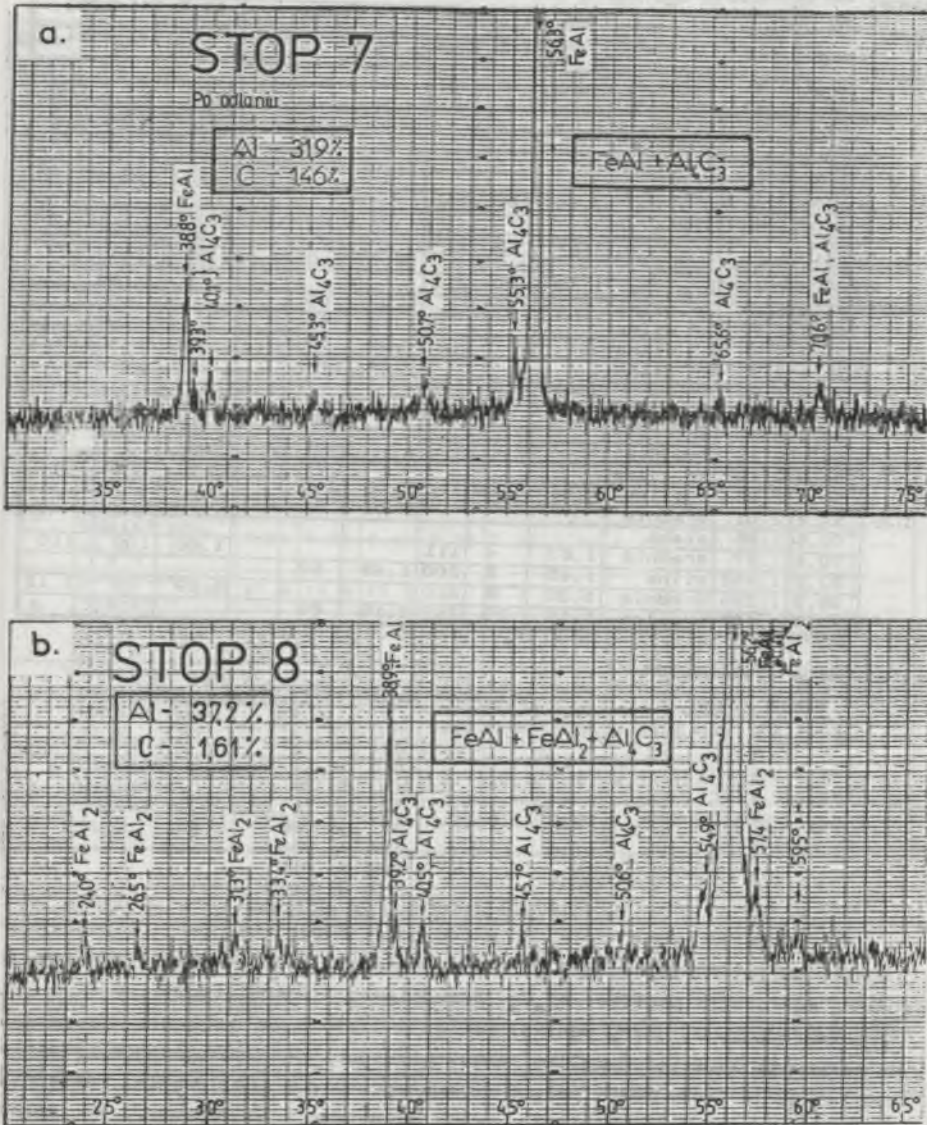
Rys. 28. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 7
 Fig. 28. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 7.



$\Sigma Al_4C_3 =$	13,95 [%]
$Al_4C_{3P} =$	7,55 [%]
$\bar{S} =$	49,28 [μm^2]
$\bar{F} =$	0,475
$L_w =$	2830 [$1/mm^2$]



Rys. 29. Wyniki badań metalografii ilościowej stopu 8
 Fig. 29. Results of the quantitative metallographic analysis for the alloy No 8



Rys. 30. Dyfraktogram stopu 7 (a) i stopu 8 (b) w stanie po odlewni
 Fig. 30. The X-ray diffraction of the alloy No 7 (a) and No 8 (b) after casting

Tablica 7

Wyniki rentgenograficznej analizy fazowej dla stopów 7 i 8

NUMER STOPU	Wartości pomiarowe			Dane tablicowe - rodzaj fazy											
	2θ [deg]	d [Å]	I	FeAl [1/1257]			FeAl ₂			Al ₄ C ₃ [11/829]					
				d [Å]	I/I ₁	hkl	d [Å]	I/I ₀	hkl	d [Å]	I/I ₀	hkl			
7	38,8	2,91	silna	2,89	12	100									
	39,3	2,88	średnia							2,86	16	101			
	40,1	2,82	silna							2,80	80	012			
	45,3	2,51	średnia							2,49	20	015			
	50,7	2,26	sr. silna							2,24	60	107			
	55,3	2,06	silna							2,07	20	00.12			
	56,3	2,05	b. silna	2,04	100	110									
	65,6	1,78	ślaba							1,77	8	01.11			
	70,6	1,67	średnia	1,67	4	111				1,66	100	110			
	92,9	1,335	ślaba							1,33	10	027			
109,6	1,185	b. silna	1,18	20	211										
8	24,0	4,65	sr. silna				4,67	80							
	26,5	4,22	sr. silna				4,21	40							
	31,3	3,58	sr. silna				3,58	60							
	33,4	3,36	sr. silna				3,32	20							
	38,9	2,90	silna	2,89	12	100									
	40,5	2,80	sr. silna							2,80	80	012			
	45,7	2,49	sr. silna					20		2,49	20	015			
	50,6	2,26	średnia					60		2,24	60	107			
	54,9	2,10	sr. silna					80		2,07	20	00.12			
	56,2	2,05	b. silna	2,04	100	110	2,05	100							
	57,4	2,01	średnia				2,01	60							
	59,5	1,95	ślaba												
	70,4	1,67	średnia	1,67	4	111				1,66	100	110			
83,6	1,452	silna	1,45	8	200	1,46	60								
96,3	1,299	średnia	1,30	3	210				1,29	20	11.12				
109,5	1,185	b. silna	1,18	20	211	1,18	60								

następującym wielkościom:

Numer klasy	Wielkość powierzchni Al ₄ C ₃ [μm ²]
1	< 2,3
2	2,3 do 5,5
3	5,5 do 13
4	13 do 30
5	30 do 71
6	71 do 166
7	166 do 384
8	384 do 910
9	910 do 2133
10	2133 do 5000
11	> 5000

Wyniki obliczeń niezbędnych do oceny istotności wpływu cech wejściowych na cechy morfologii węgla Al₄C₃, przedstawiono w tablicy 10.

Z przeprowadzonej oceny wynika, że:

- na całkowitą zawartość węgla eutektycznego i nadeutektycznego istotnie oddziałują w kolejności wpływu malejącego: zawartość węgla, wskaźnik liniowy szybkości krzepnięcia oraz zawartość aluminium. W miarę zwiększenia zawartości węgla i aluminium zwiększa się udział węgla eutektycznego i nadeutektycznego;

Tablica 8

Rozkłady częstości względnej oraz udziału powierzchniowego węgla Al_4C_3 w funkcji pola powierzchni ich płaskiego przekroju

Numer stopu	Parametr	Numer klasy wielkości powierzchni Al_4C_3										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Częstość względna [%]	31,0	11,5	15,3	13,8	9,4	10,2	6,6	1,7	0,4	0,1	--
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,03	0,04	0,15	0,35	0,32	1,12	1,55	0,93	0,52	0,25	--
2	Częstość względna [%]	22,0	16,7	18,4	16,3	10,8	6,72	4,0	2,3	2,2	0,5	0,1
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,01	0,03	0,07	0,18	0,23	0,27	0,34	1,13	2,48	1,25	0,49
3	Częstość względna [%]	18,7	13,1	17,2	22,1	13,6	7,9	3,9	1,6	0,7	0,7	0,5
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,03	0,07	0,35	0,85	0,94	1,23	1,36	1,35	1,42	3,00	2,82
4	Częstość względna [%]	26,4	22,0	9,3	8,3	12,4	9,5	5,4	3,1	0,9	0,6	2,1
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,03	0,08	0,11	0,15	0,55	0,92	1,14	1,49	1,18	1,64	7,43
5	Częstość względna [%]	61,7	7,3	9,0	3,8	9,4	9,7	5,4	0,7	0,2	--	--
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,21	0,11	0,45	0,35	0,38	0,89	1,18	0,85	0,58	--	--
6	Częstość względna [%]	37,9	12,4	15,9	13,7	9,3	4,5	3,3	1,5	1,2	0,3	--
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,04	0,09	0,36	0,62	0,39	0,45	0,79	0,82	1,48	0,81	--
7	Częstość względna [%]	21,9	14,5	15,6	17,1	11,7	9,5	5,8	2,7	0,8	0,3	0,1
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,03	0,09	0,32	0,54	0,90	1,64	2,24	2,45	1,83	1,68	0,85
8	Częstość względna [%]	29,4	19,3	14,7	13,7	10,0	5,9	3,3	1,8	0,7	0,6	0,6
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,04	0,13	0,28	0,35	0,62	0,93	1,21	1,63	1,75	3,16	3,85

- na względny udział węgla nadeutektycznego (pierwotnego) istotnie oddziałują jedynie zawartość węgla i aluminium, powiększając ze zwiększeniem zawartości, udział węgla nadeutektycznego;
- na wartość średniej powierzchni węgla \bar{S} istotny wpływ wywierają: wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia, temperatura odlewania oraz zawartość aluminium, przy czym dwie pierwsze zmienne powodują zmniejszenie średniej powierzchni węgla, natomiast aluminium wpływa na jego zwiększenie;
- na średnią wartość współczynnika kształtu \bar{F} istotny wpływ wykazują: temperatura odlewania, zawartość aluminium i wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia, przy czym aluminium oddziałuje w kierunku zmniejszenia średniej wartości \bar{F} , natomiast temperatura odlewania i wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia powiększają wartość \bar{F} ;

Tablica 9

Rozkłady częstości względnej oraz udziału powierzchniowego węgla Al_4C_3 w funkcji wartości wskaźnika kształtu F

Numer stopu	Parametr	Wskaźnik kształtu F				
		0 + 0,2	0,2 + 0,4	0,4 + 0,6	0,6 + 0,8	0,8 + 1
1	Częstość względna [%]	39,8	22,9	12,8	17,5	7,2
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	3,53	1,09	0,35	0,15	0,13
2	Częstość względna [%]	26,7	23,7	13,4	24,1	12,1
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	3,44	1,17	0,35	0,73	0,29
3	Częstość względna [%]	25,8	15,7	14,1	29,5	14,9
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	6,24	3,58	2,21	0,71	0,68
4	Częstość względna [%]	41,3	23,5	15,8	12,8	6,6
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	10,5	2,28	0,84	0,84	0,27
5	Częstość względna [%]	17,0	18,1	18,0	30,8	16,1
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	2,57	1,38	0,76	0,74	0,37
6	Częstość względna [%]	31,2	29,4	13,3	18,2	7,9
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	3,52	1,15	0,56	0,42	0,20
7	Częstość względna [%]	33,0	22,9	12,8	18,4	12,9
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	7,03	3,29	1,14	0,86	0,25
8	Częstość względna [%]	23,9	17,6	15,7	29,9	12,9
	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	6,80	3,62	1,63	1,38	0,52

- na względny udział powierzchniowy węgla o wartości F poniżej 0,2 istotny wpływ wywierają temperatura odlewania i wskaźnik liniowej szybkości krzepnięcia, przy czym obie zmienne powiększają udział węgla o $F < 0,2$.

Rezultatem reakcji chemicznej przypowierzchniowego węgla Al_4C_3 z H_2O jest stopniowy przyrost masy próbek, spowodowany powstawaniem nowego związku $Al(OH)_3$. Wyniki pomiarów względnego przyrostu masy próbek z badanych stopów przedstawiono w tablicy 11 oraz na rys. 31.

Tablica 10

Wyniki analizy regresji wielokrotnej. Ocena wpływu cech wejściowych na zawartość, udziały powierzchniowe i morfologię węgla Al_4C_3

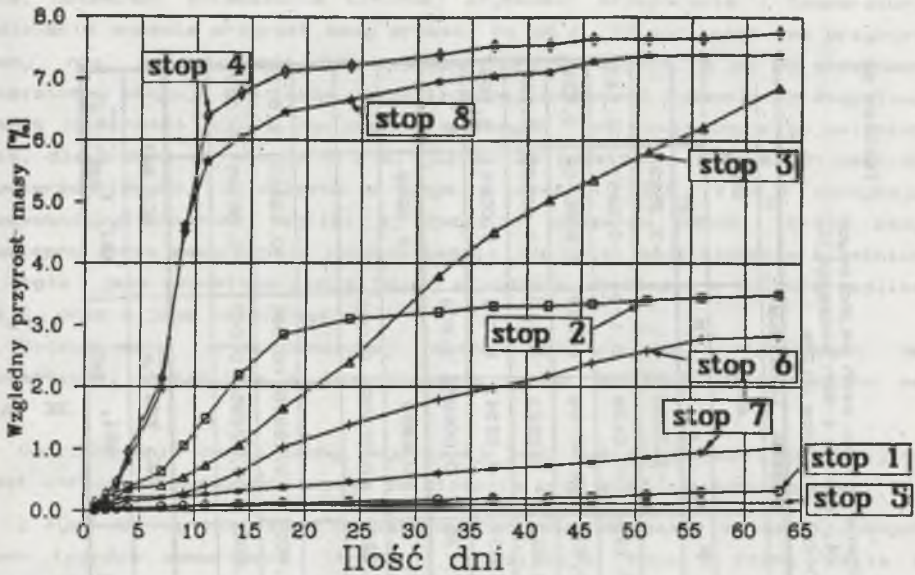
Etap oceny	Cecha wejścia	Cecha wynikowa									
		ΣAl_4C_4		θAl_4C_3 -nadeut.		S		T		θAl_4C_3 o $0 < F < 0,2$	
		b_i	p	b_i	p	b_i	p	b_i	p	b_i	p
Ocena wstępna $\alpha=1,0$	b_0	0,9106		-95,085		331,33		-0,9465		232,54	
	$\bar{\mu}_p$	-0,1109	0,028	0,0389	0,909	-23,85	<0,001	0,02316	0,180	-3,121	0,226
	T_{odl}	-0,00031	0,632	0,015	0,709	-0,194	0,01	0,00086	0,118	-0,1089	0,177
	%C	8,2856	<0,001	44,276	0,013	24,70	0,01	-0,00309	0,948	0,669	0,931
	%Al	0,0288	0,123	1,365	0,225	5,97	0,004	-0,00911	0,295	1,095	0,410
	%Si	0,0836	0,372	0,334	0,953	27,81	0,08	0,00835	0,862	0,3576	0,964
Ocena końcowa $\alpha=0,1$	b_0	0,3898		-69,935		331,33		-0,9411		257,66	
	$\bar{\mu}_p$	-0,1081	0,003			-23,85	<0,001	0,0223	0,047	-2,914	0,096
	T_{odl}					-0,194	0,01	0,00086	0,020	-0,1021	0,056
	%C	8,281	<0,001	44,233	<0,001	24,70	0,01				
	%Al	0,0288	0,052	1,449	0,018	5,97	0,004	-0,00911	0,096		
	%Si					27,81	0,08				
Wpływa:	↓	%C, $\bar{\mu}_p$, %Al		%C, %Al		$\bar{\mu}_p$, %Al, T_{odl}		%C, %Si		T_{odl} , $\bar{\mu}_p$, %Al	
Nie wpływa		T_{odl} , %Si		%Si, $\bar{\mu}_p$, T_{odl}		----		%Si, %C		%Si, %C, %Al	

Tablica 11

Wyniki pomiarów i obliczeń względnych przyrostów masy badanych próbek, w [%]

11. dni	Numer stopu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Masa początkowa próbek [g]							
	118,2454	112,2453	122,2435	114,5225	121,4236	111,5482	119,7045	110,4237
1	0,011	0,035	0,078	0,110	0,006	0,025	0,081	0,085
2	0,023	0,115	0,185	0,268	0,018	0,054	0,102	0,210
3	0,035	0,188	0,310	0,460	0,027	0,108	0,185	0,405
4	0,049	0,383	0,352	0,953	0,036	0,165	0,215	0,790
7	0,065	0,634	0,405	2,135	0,042	0,201	0,220	1,973
9	0,078	1,043	0,533	4,538	0,064	0,276	0,233	4,62
11	0,087	1,495	0,735	6,398	0,073	0,385	0,257	5,65
14	0,105	2,20	1,06	6,76	0,078	0,611	0,311	6,04
18	0,124	2,655	1,655	7,12	0,084	1,02	0,377	6,46
24	0,146	3,11	2,41	7,22	0,091	1,38	0,468	6,67
32	0,176	3,21	3,80	7,40	0,100	1,80	0,600	6,97
37	0,192	3,31	4,51	7,54	0,102	1,99	0,670	7,06
42	0,208	3,32	5,04	7,568	0,105	2,18	0,73	7,12
46	0,213	3,35	5,36	7,65	0,109	2,39	0,78	7,28
51	0,253	3,41	5,81	7,65	0,115	2,59	0,86	7,38
56	0,292	3,45	6,21	7,66	0,120	2,78	0,94	7,39
63	0,317	3,50	6,87	7,76	0,124	2,83	1,01	7,40
120	0,62	-----	-----	-----	0,162	3,32	2,96	-----
365	0,94	-----	-----	-----	0,184	-----	-----	-----
1095	1,74	-----	-----	-----	0,195	-----	-----	-----

Z przeprowadzonych badań wynika, że kinetyka zmiany masy w poszczególnych próbkach jest różna. Z największą intensywnością zwiększa się masa próbek ze stopów 4 i 8, a następnie 3 i 7. Z najmniejszą intensywnością przebiega przyrost masy w przypadku próbek ze stopów 1 i 5. Próbki te praktycznie nie reagowały ze środowiskiem nawet po upływie 1 roku, przy czym w próbce ze stopu 5 symptomy rozpadu wystąpiły jedynie na samej powierzchni. W przypadku zaś wszystkich próbek stwierdzono w początkowym okresie liniowy przyrost masy, przy czym dla próbek ze stopów 4 i 8 okres ten był bardzo krótki (około 48 h). Po okresie liniowego przyrostu masy



Rys. 31. Wyniki pomiarów względnych przyrostów masy Δm dla stopów 1 do 8
Fig. 31. The mass increment Δm measurements results for alloys from No 1 to No 8

obserwuje się przegięcie na krzywej $\Delta m = f(t)$, co oznacza, że proces przyrostu masy ulega znacznemu przyspieszeniu. Po pewnym czasie (z wyjątkiem próbek ze stopów 1 i 5) proces stabilizuje się. Prawdopodobnie w tym czasie powolny przyrost masy spowodowany jest reakcją drobnych eutektycznych węglików Al_4C_3 , obecnych we wstępnie utworzonych produktach samorozpadu z H_2O z otaczającego środowiska.

Okres, w którym przyrost masy przebiega w sposób liniowy, jest najistotniejszy dla samorozpadu odlewów. W tym bowiem okresie, w wyniku reakcji przypowierzchniowego węgla Al_4C_3 z H_2O i zwiększenia objętości produktów tej reakcji w mikroobszarach osnowy metalowej dochodzi do pierwszych pęknięć, po czym, wskutek powstawania nowych powierzchni reakcji, proces samorozpadu ulega znacznemu przyspieszeniu.

Aby prawidłowo przeprowadzić ocenę oddziaływania cech wejściowych na kinetykę przyrostu masy przyjęto, że obliczenia będą prowadzone dla okresu, w którym przyrost ten przebiega liniowo. Do obliczeń przyjęto więc wartości przyrostu masy badanych próbek po 24, 48, 72 i 96 godzinach ich ekspozycji w środowisku o wilgotności względnej około 100%. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 12, z której wynika, że na względny przyrost masy po 24 godzinach w sposób istotny oddziałuje zawartość węgla i aluminium, a także liniowa szybkość krzepnięcia i temperatura odlewania.

Tablica 12

Wyniki analizy regresji wielokrotnej. Ocena wpływu cech wejściowych na względne przyrosty masy próbek po 24, 48, 72 i 96h ekspozycji w atmosferze o wilgotności względnej 100%

Etap oceny	Cecha wejścia	Cecha wynikowa							
		Δm_{24}		Δm_{48}		Δm_{72}		Δm_{96}	
		b_i	p	b_i	p	b_i	p	b_i	p
Ocena wstępna $\alpha=1,0$	b_0	0,04522		-0,32854		-1,23397		-3,3553	
	$\overline{\mu}_p$	-0,00324	0,093	-0,01013	0,120	-0,0138	0,170	-0,0257	0,543
	T_{odl}	-7,441E-05	0,143	-2,218E-05	0,863	2,977E-04	0,263	7,806E-04	0,531
	%C	0,0735	0,003	0,13235	0,012	0,2523	0,010	0,41233	0,092
	%A1	0,002404	0,063	0,01145	0,037	0,02047	0,034	0,05841	0,106
	%S1	-0,00069	0,883	0,00583	0,732	0,00695	0,809		
Ocena końcowa $\alpha=0,1$	b_0	0,0453		-0,36539		-0,6963		-2,0949	
	$\overline{\mu}_p$	-0,00327	0,003	-0,00993	0,022	-0,01658	0,068		
	T_{odl}	-7,465E-05	0,064						
	%C	0,07345	<0,001	0,13202	<0,001	0,25878	<0,001	0,42817	0,012
	%A1	0,0024	0,019	0,01448	0,002	0,02095	0,007	0,05795	0,020
	%S1								
Wpływa:	↓	%C, %A1, $\overline{\mu}_p, T_{odl}$		%C, %A1		%C, %A1, $\overline{\mu}_p$		%C, %A1	
Nie wpływa		%S1		%S1, T_{odl}		%S1, T_{odl}		%S1, $T_{odl}, \overline{\mu}_p$	

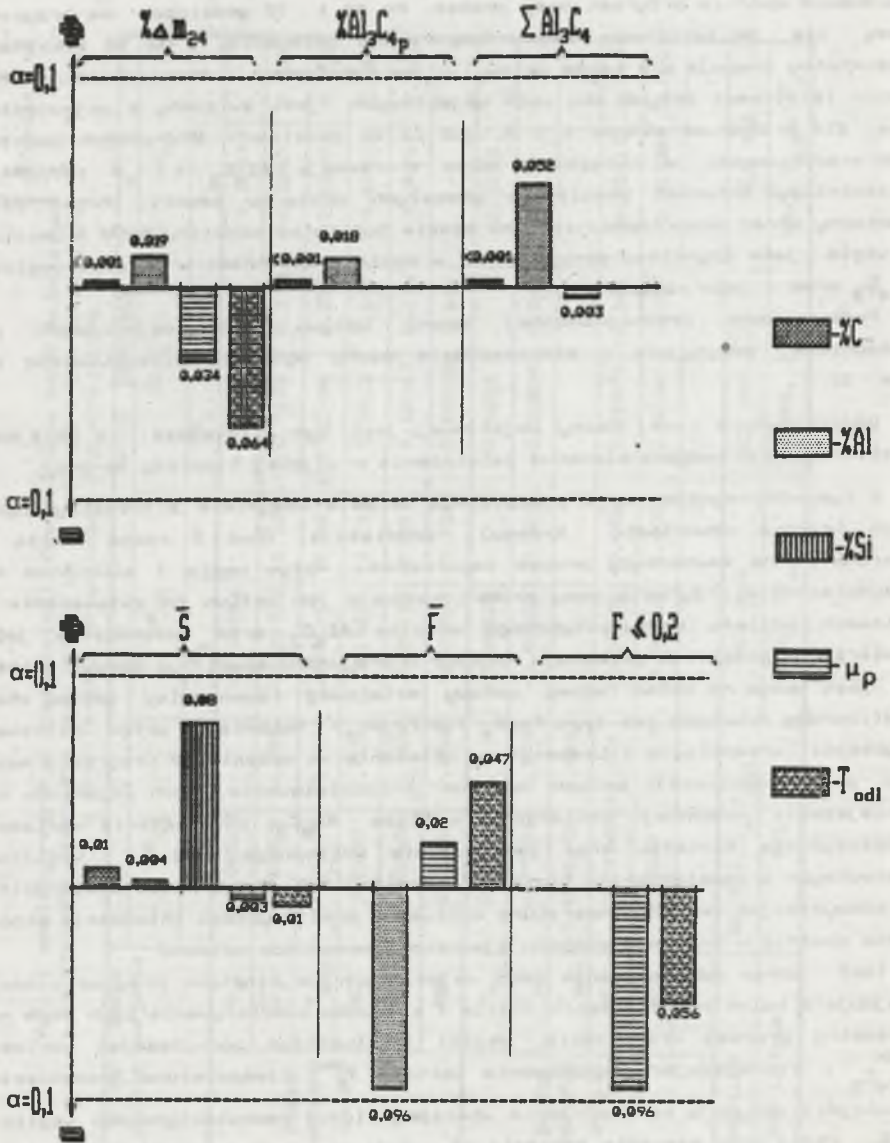
Ze zwiększeniem zawartości aluminium i węgla przyrost masy intensyfikuje się, natomiast zwiększenie liniowej szybkości krzepnięcia i temperatury odlewania opóźnia przyrost masy próbek. Po 48 i 72 godzinach na przyrost masy nie ma istotnego wpływu temperatura odlewania, a po 96 godzinach nieistotny okazuje się także wpływ liniowej szybkości krzepnięcia. Stopniowy zanik istotności wpływu obu cech wejściowych jest związany z pojawieniem się, dla próbek ze stopów 4 i 8, już po 24 godzinach, pierwszych pęknięć powierzchniowych, w związku z czym w reakcji Al_4C_3 z H_2O zaczynają uczestniczyć również węgliki z głębszych obszarów próbki. Przez cały następny okres samorozpadu istotne będzie już tylko oddziaływanie aluminium i węgla jako czynników decydujących w ogóle o obecności w odlewie węgliku Al_4C_3 oraz o jego rozmiarach.

Podsumowanie przeprowadzonej oceny wpływu cech wejściowych na zasadnicze, decydujące o samorozpadzie cechy wynikowe przedstawiono na rys. 32.

Oddziaływanie danej cechy wejściowej jest tym silniejsze, im mniejsze jest wartość prawdopodobieństwa zaistnienia przyjętej hipotezy zerowej.

Z rys. 32. wynika, że w początkowym okresie wszystkie z rozpatrywanych cech (oprócz zawartości krzemu) oddziałują, choć z różną siłą i kierunkiem na zachodzący proces samorozpadu. Wpływ węgla i aluminium na przyspieszenie przyrostu masy próbek wynika z ich wpływu na zwiększenie w odlewach udziału nadeutektycznego węgliku Al_4C_3 oraz zwiększenie jego powierzchni płaskiego przekroju. Ponadto w przypadku aluminium bardzo istotny jest wpływ na skład fazowy osnowy metalowej (ewentualny udział obok $FeAl$, bardzo kruchych faz typu $FeAl_2$ lub Fe_2Al_5). Natomiast wpływ liniowej szybkości krzepnięcia i temperatury odlewania na opóźnienie przyrostu masy (np. po 24 godzinach) próbek wynika z oddziaływania tych czynników na zmniejszenie średniej powierzchni węgliku Al_4C_3 , powiększenie wartości współczynnika kształtu oraz zmniejszenie względnego udziału węglików pierwotnych o współczynniku kształtu F poniżej 0,2. Można więc stwierdzić, iż podwyższając celowo temperaturę odlewania oraz szybkość chłodzenia stopu można opóźnić w znacznym stopniu zjawisko samorozpadu odlewów.

Taki obraz oddziaływania cech wejściowych na kinetykę przyrostu masy znajduje z kolei potwierdzenie w sile i kierunku oddziaływania tych cech na parametry procesu krzepnięcia. Węgiel i aluminium podwyższając wartość $T_{Al_4C_3}^{max}$ i zmniejszając jednocześnie wartość T_F^{max} (temperatura krzepnięcia eutektyki) wpływają na utworzenie większej ilości nadeutektycznego węgliku Al_4C_3 , który przy szerokim zakresie ΔT_2 może się swobodnie rozrastać. Przy niskiej temperaturze odlewania stopu i małej szybkości chłodzenia prowadzi to do tego, że w strukturze odlewów po zakrzepnięciu występują węgliki duże o stosunkowo małej wartości współczynnika F . Odwrotnie, przy mniejszej zawartości węgla i aluminium oraz przy wysokiej temperaturze odlewania i dużej liniowej szybkości krzepnięcia odlewów zwiększa się w nich udział



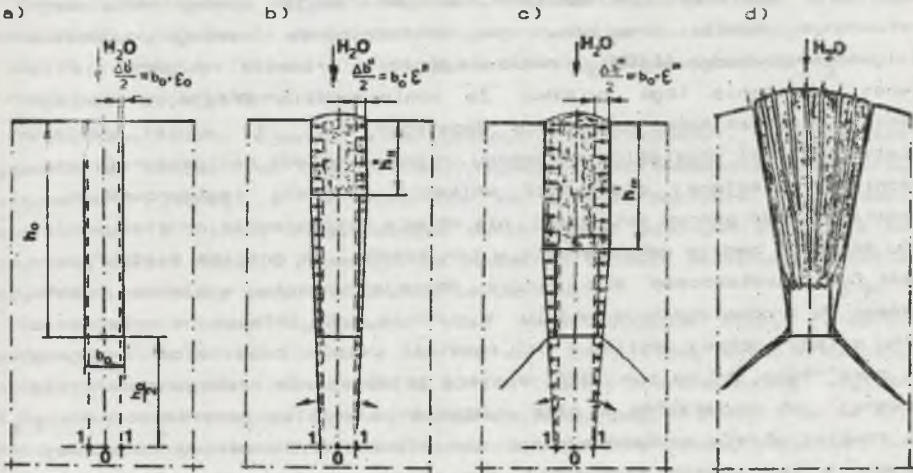
Rys. 32. Porównanie siły i kierunku oddziaływania cech wejściowych na względny przyrost masy Δm i wybrane cechy morfologii Al_4C_3

Fig. 32. The comparison of the interaction intensity and direction of the input features on the chosen features of the Al_4C_3 morphology and the mass increment Δm

węgliku drobnego o dużej wartości współczynnika kształtu F .

7.2. Model fizyczny pęknięcia i samorzutnego rozpadu wysokoalumińowych stopów Fe-Al-C

Zgodnie z pierwszą tezą pracy bezpośrednią przyczyną pęknięcia i samorozpadu odlewów z wysokoalumińowych stopów Fe-Al-C są naprężenia o wartości ponadkrytycznej, które są spowodowane zarówno zjawiskami skurczowymi i cieplnymi, występującymi w czasie stygnięcia odlewu, jak i deformującym osnowę metalową oddziaływaniem produktów reakcji Al_4C_3 z H_2O . Opierając się na przesłankach literaturowych oraz na wstępnych wynikach badań własnych na temat procesu samorozpadu tych stopów, można zaproponować następujący model fizyczny procesu pęknięcia (rys. 33).



Rys. 33. Model fizyczny procesu pęknięcia osnowy metalowej stopu Fe-Al-C
Fig. 33. The physical model of the Fe-Al-C alloys matrix cracking process

Na rys. 33 poszczególne symbole oznaczają:

- h_0 - głębokość zalegania węgliku Al_4C_3 ,
- b_0 - szerokość płaskiego przekroju węgliku Al_4C_3 ,
- h_0'' , h_0''' - bieżące głębokości zalegania związku $Al(OH)_3$,
- $\Delta b_0''$, $\Delta b_0'''$, $\Delta b_0''''$ - bieżące wartości przemieszczenia osnowy w wyniku zwiększenia objętości fazy $Al(OH)_3$,
- c_0 , c'' , c'''' - wartości odkształcenia osnowy po odłaniu oraz w poszczególnych etapach analizowanego mechanizmu.

Zgodnie z wynikami z poprzedniego rozdziału przyjęto, że w początkowym okresie samorozpadu, gdy przyrost masy przebiega w sposób liniowy, decydującą rolę w tym procesie odgrywa jedynie węgiel duży o współczynniku kształtu F poniżej 0,2. Morfologię tego węgliku opisuje jego średnia, powierzchnia i wartość współczynnika F . W przyjętym modelu fizycznym w pierwszym okresie samorozpadu odkształcenie osnowy metalowej jest

powodowane oddziaływaniem naprężeń odlewniczych σ_0 , wynikających z hamowania skurczu (znaczna różnica wartości współczynników skurczu $\alpha_{FeAl} \approx 16,5 \cdot 10^{-6} 1/K$ i $\alpha_{Al_4C_3} \approx 2,5 \cdot 10^{-6} 1/K$) osnowy przez węglík Al_4C_3 oraz ze zróżnicowanej intensywności stygnięcia poszczególnych obszarów odlewu. Naprężenia te pojawiają się w odlewach poniżej 623 K (350°C), tj. po przekroczeniu granicy: stan plastyczny - stan sprężysty [9,48,49].

Kształt węglika Al_4C_3 pozwala przyjąć założenie, iż wywołane zjawiskami skurczowymi i cieplnymi odkształcenia osnowy rozkładają się będą równomiernie na całej głębokości zalegania węglików (etap "a" na rys. 33). Od chwili rozpoczęcia się na powierzchni odlewów reakcji chemicznej Al_4C_3 z H_2O , nowo powstający produkt tej reakcji (związek $Al(OH)_3$) będzie powstawał (zalegał) coraz głębiej. Ze względu na większą objętość właściwą tego produktu w obszarze tym dochodzi do deformacji osnowy metalowej. W rozważanym modelu przyjęto, że odkształcenia osnowy, wywołane oddziaływaniem związku $Al(OH)_3$, rozkładają się, również równomiernie na głębokości zalegania tego związku. Za koniecznością przyjęcia takiego założenia upraszczającego przemawia dodatkowo fakt, że wyniki pomiaru odkształcenia sieci krystalicznej osnowy, uzyskane metodą rentgenograficzną, są średnią z określonej głębokości wnikania promieni rentgenowskich.

Pozostała część osnowy metalowej, nie objęta bezpośrednio oddziaływaniem związku $Al(OH)_3$, będzie odkształcana w ten sposób, że granica międzyfazowa $FeAl \leftrightarrow Al_4C_3$ przemieszczać się będzie doznając obrotu względem punktu zbliżonego do środka symetrii modelu. W punkcie tym, leżącym na przecięciu kierunku ściany bocznej węglika i osi symetrii układu, odkształcenie osnowy wynosi zero (etap "b" na rys. 33). W miarę przebiegania reakcji chemicznej skierowanej od powierzchni w głąb wydzielenia węglika przemieszczać się będzie również strefa powiększającego się odkształcenia osnowy metalowej. Powstające w ten sposób naprężenia sumują się z obecnymi już w danej strefie naprężeniami odlewniczymi, dając w efekcie złożony stan naprężeń. Największa koncentracja tych naprężeń występować będzie w obszarach osnowy przy ostrych narożach węglika. Gdy maksymalna wartość naprężeń przekroczy wartość krytyczną, dojdzie do pęknięcia osnowy w obszarach o największej koncentracji naprężeń (etap "c" na rys. 33).

W momencie pęknięcia i oderwania się części osnowy metalowej w rozsadzającym osnowę związku $Al(OH)_3$ dojdzie do odciążenia, efektem czego będzie gwałtowne zwiększenie objętości i przyjęcie kształtu klina (etap "d" na rys. 33).

Na podstawie danych [62,63] można przyjąć, że początek pęknięcia wystąpi po przekroczeniu naprężeń normalnych około 600 MPa, dla odlewu o osnowie metalowej na bazie fazy $FeAl$ (~ 33,5% do 35% Al i około 1,0% C).

Zgodnie z przyjętym fizycznym modelem pęknięcia i samorzutnego rozpadu odlewów z wysokoalumiiniowych stopów $Fe-Al-C$ rozmiary ziarn utworzonych produktów będą proporcjonalne do średniej powierzchni węglika Al_4C_3 . Tak

więc w przypadku węgla dużego o współczynniku kształtu $F_{\text{d}}=0$ należy spodziewać się produktów samorozpadu o dużym udziale frakcji powyżej 125 μm . Natomiast odlewy zawierające węgiel drobny, o współczynniku kształtu $F_{\text{d}}=1$, będą się rozszypywały na produkty proszkowe o większym udziale frakcji od 40 do 125 μm .

W celu potwierdzenia słuszności przyjętego modelu fizycznego w następnym rozdziale przesłędzone zostaną zjawiska towarzyszące procesowi samorzutnego rozpadu, a zwłaszcza poddany zostanie ocenie związek pomiędzy cechami morfologii węgla Al_4C_3 a szybkością samorzutnego rozpadu próbek.

7.3. Analiza zjawisk towarzyszących samorzutnemu rozpadowi odlewów

Ocena istotności wpływu czynników technologicznych na zjawisko samorozpadu wykazała, że decydujące w tym procesie są dwa elementy:

- udział i cechy morfologii pierwotnego i eutektycznego węgla Al_4C_3 ,
- rodzaj osnowy metalowej stopu.

Prawidłowa ocena zjawisk towarzyszących samorozpadowi, a zwłaszcza wyjaśnienie mechanizmu tego procesu, wymaga przeprowadzenia badań przy utrzymaniu jednego z ww elementów na stałym poziomie. Prześlanki literaturowe, a także dotychczasowe wyniki badań własnych skłaniają ku temu, aby dalsze badania prowadzić na stopach o osnowie metalowej na bazie fazy FeAl (korzystny zespół własności użytkowych).

Do dalszych badań wytypowano więc nadeutektyczne stopy Fe-Al-C , zawierające od 35 do 37% Al i od 1,0 do 1,2% C. Taki skład chemiczny pozwala na uzyskanie w odlewie od 12 do 14% (udział powierzchniowy) węgla Al_4C_3 , co z kolei pociąga za sobą związanie przez węgiel około 3 do 4% Al. Końcowa zawartość aluminium winna zapewnić uzyskanie osnowy metalowej na bazie fazy FeAl .

Zróznicowanie cech morfologii węgla Al_4C_3 uzyskano odlewając stopy - o temperaturze około 1823 i 1923 K do formy miedzianej, piaskowej i ceramicznej na bazie mikrosfer.

Stopy wytapiano według technologii opisanej w metodyce badań.

Skład wsadu metalowego dla każdego wytopu był następujący:

- żelazo ARMCO - 236 g,
- aluminium ARO - 218 g,
- surowka SOREL - 146 g.

Użyto surowki zawierającej 4,23% C; 1,5% Si; 0,009% Mn; reszta Fe.

W ten sposób uzyskano sześć stopów przyjmując oznakowanie: 1.1.1 (forma Cu), 1.1.3 (forma piaskowa), 1.1.4 (forma na bazie mikrosfer) - dla $T_{\text{odl}} \sim 1923$ K i 1.2.1 (forma Cu), 1.2.3 (forma piaskowa) i 1.2.4 (forma na bazie mikrosfer) - dla $T_{\text{odl}} \sim 1823$ K.

W przypadku każdego stopu rejestrowano krzywą stygnięcia $T=f(t)$ i różniczkowa dT/dt .

Wyniki analizy chemicznej uzyskanych stopów zamieszczono w tablicy 13.

Tablica 13
Wyniki analizy składu chemicznego - II seria wytopów

Numer stopu	Zawartość [%]					
	C	Al	Si	Mn	P	S
1.1.1	1,25	35,8	0,22	0,06	0,035	0,012
1.1.3	1,20	36,2	0,21	0,05	0,030	0,014
1.1.4	0,97	36,1	0,25	0,06	0,035	0,013
1.2.1	0,95	35,7	0,23	0,04	0,035	0,015
1.2.3	1,10	35,2	0,21	0,05	0,032	0,012
1.2.4	0,94	34,2	0,20	0,05	0,030	0,012

Próbki z poszczególnych stopów poddano badaniom w zakresach: kinetyki samorozpadu (zmiana przyrostu $\Delta m=f(t)$), metalografii ilościowej, oceny składu fazowego z równoczesnym pomiarem odkształcenia sieci krystalicznej osnowy, mikroanalizy rentgenowskiej, a także mikroskopowej i skaningowej obserwacji przebiegu zjawiska samorozpadu.

Nie stwierdzono istotnych różnic w składzie produktów gazowych wydzielających się podczas samorozpadu wszystkich badanych stopów. Analizy wykonane w Stacji Ratownictwa Górniczego w Bytomiu, wykazały następujący skład gazów:

CH_4 - 91,7 do 96%; C_2H_2 - 2,0 do 2,74%; C_2H_4 - 0,5 do 1,43%;
 C_2H_6 - 0,55 do 1,5%; C_3H_8 - 0,20 do 0,85%; inne węglowodory - do 0,5%.

Wyniki pomiarów zmiany masy próbek podczas samorozpadu przedstawiono w tablicy 14 oraz na rys. 34.

Największą intensywnością przyrostu masy charakteryzowały się próbki ze stopów 1.1.4 i 1.2.4, a więc pobrane z odlewów krzepnących najwolniej, ze średnią liniową szybkością krzepnięcia $\bar{\mu} \approx 3,5 \cdot 10^{-4} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$.

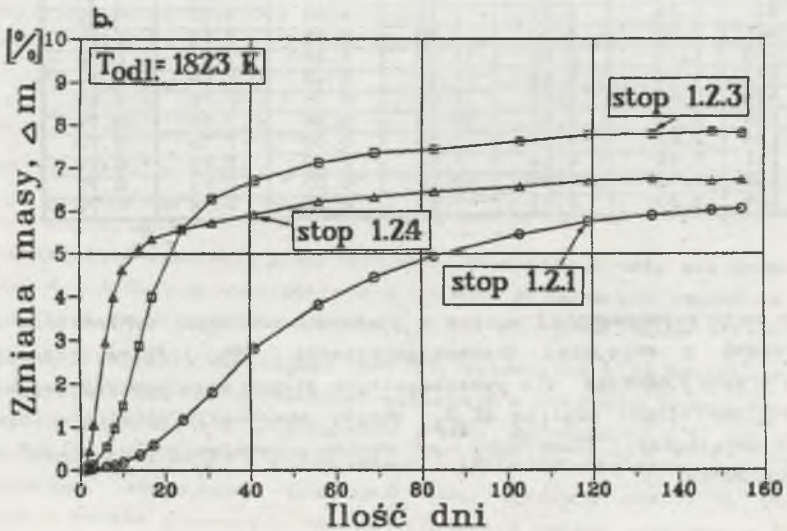
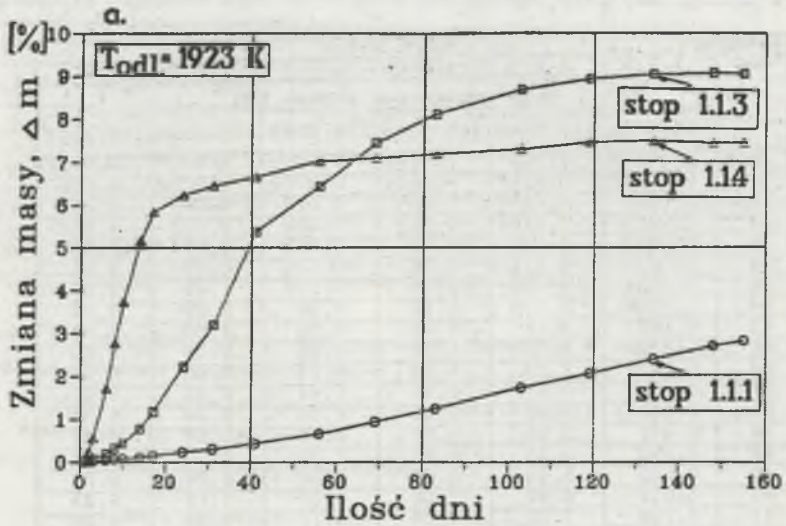
Gwałtowne przegięcia na krzywej $\Delta m=f(t)$, świadczące o pojawieniu się na powierzchni pierwszych oznak pęknięcia, występują w przypadku próbki ze stopu 1.1.4 po 48 godzinach, a w przypadku próbki ze stopu 1.2.4 już po 24 godzinach eksponowania ich w środowisku o wilgotności względnej około 100%. Nieco mniejszą intensywność przyrostu masy wykazują próbki z odlewów wykonanych w formie piaskowej, zaś najmniejszą - odlewy wykonane w formie miedzianej. Próbka ze stopu 1.1.1 po 62 dniach uległa rozpadowi w około 20% (objętościowo), natomiast próbka ze stopu 1.2.1 - w 60%. Po okresie szybkiego przyrostu masy przebieg wykresu $\Delta m=f(t)$ wskazuje na stabilizację procesu. Dla próbek ze stopów 1.1.3 i 1.2.3 obserwuje się w tym okresie przekroczenie wartości maksymalnego przyrostu masy dla stopów 1.1.4 i

Tablica 14

Wyniki pomiarów i obliczeń względnych przyrostów masy badanych próbek [%]

Ilość dni	Numer stopu					
	1.1.1	1.1.3	1.1.4	1.2.1	1.2.3	1.2.4
	Masa początkowa próbek [g]					
	116,4776	116,5207	116,1847	115,6243	116,1569	116,2943
0,5	0,00216	0,0061	0,0282	0,0026	0,0067	0,0412
1	0,00586	0,0122	0,0604	0,0069	0,0196	0,106
2	0,0126	0,0382	0,254	0,016	0,061	0,43
3	0,0212	0,0768	0,558	0,035	0,137	1,05
6	0,0497	0,195	1,72	0,083	0,53	2,96
8	0,0676	0,311	2,78	0,125	0,97	4,04
10	0,0834	0,438	3,74	0,176	1,49	4,63
14	0,1208	0,775	5,18	0,36	2,88	5,11
17	0,1637	1,18	5,84	0,58	4,00	5,34
21	0,2037	1,79	6,12	0,89	5,03	5,50
24	0,2401	2,23	6,23	1,17	5,58	5,56
27	0,2721	2,67	6,36	1,44	5,97	5,66
31	0,3061	3,21	6,45	1,80	6,28	5,72
36	0,371	3,88	6,57	2,30	6,52	5,81
41	0,432	5,38	6,67	2,82	6,70	5,93
48	0,520	5,44	6,83	3,32	6,84	6,03
56	0,672	6,42	7,02	3,82	7,12	6,23
62	0,788	7,00	7,06	4,12	7,22	6,26
69	0,945	7,45	7,09	4,45	7,35	6,32
76	1,09	7,82	7,16	4,72	7,43	6,40
83	1,25	8,12	7,19	4,95	7,43	6,44
92	1,51	8,50	7,29	5,25	7,52	6,55
103	1,73	8,68	7,30	5,46	7,61	6,56
112	1,94	8,84	7,42	5,49	7,68	6,64
119	2,07	8,93	7,46	5,76	7,76	6,69
126	2,20	8,97	7,50	5,84	7,80	6,74
134	2,41	9,05	7,49	5,91	7,78	6,72
141	2,58	9,04	7,51	5,98	7,79	6,74
148	2,72	9,07	7,54	6,03	7,84	6,73
155	2,83	9,07	7,53	6,06	7,84	6,72

1.2.4, co najprawdopodobniej wynika z większej zdolności wchłaniania wody przez proszek o mniejszej drobnoziarnistości. Tak istotne różnice w przebiegu krzywej $\Delta m=f(t)$ dla poszczególnych stopów mogą wynikać jedynie z różnic cech morfologii węgla Al_4C_3 . Wyniki obserwacji metalograficznych oraz badań metalografii ilościowej tych stopów przedstawiono w tabl. 15 i 16 oraz na rys. 35-40.



Rys. 34. Zmiana masy próbek w czasie samorozpadu:

a - $T_{0d1} = 1923 \text{ K}$; b - $T_{0d1} = 1823 \text{ K}$

Fig. 34. The change of mass specimen in self-decomposition time

a - $T_{cast} = 1923 \text{ K}$; b - $T_{cast} = 1823 \text{ K}$

Tablica 15

Rozkłady częstości względnej oraz udziału powierzchniowego nadeutektycznego węgla Al_4C_3 w funkcji pola powierzchni ich płaskich przekrojów

Numer stopu	Parametr	Numer klasy wielkości powierzchni Al_4C_3										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.1.1	Częstość względna [%]	7,5	10,2	11,8	13,0	18,7	20,5	14,9	3,0	0,4	--	--
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,01	0,02	0,05	0,15	0,47	1,21	1,81	0,88	0,24	--	--
1.1.3	Częstość względna [%]	--	9,3	11,2	14,2	11,4	11,7	13,3	16,0	9,0	2,9	1,0
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	--	0,01	0,02	0,10	0,19	0,25	0,81	1,54	2,08	1,20	0,42
1.1.4	Częstość względna [%]	--	--	6,0	13,7	19,7	19,3	14,1	9,7	7,9	5,7	3,9
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	--	--	0,01	0,02	0,07	0,18	0,39	0,52	1,01	1,59	3,49
1.2.1	Częstość względna [%]	13,0	14,1	15,6	13,4	10,9	11,3	13,3	6,3	1,4	0,7	--
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	0,01	0,02	0,05	0,08	0,15	0,38	0,99	1,04	0,55	0,06	--
1.2.3	Częstość względna [%]	--	7,2	12,8	13,0	11,9	12,4	12,9	12,6	8,4	6,6	2,2
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	--	0,01	0,04	0,05	0,10	0,15	0,35	0,98	1,69	1,72	0,79
1.2.4	Częstość względna [%]	--	--	6,2	13,7	17,9	14,8	11,4	12,1	10,1	6,6	7,2
	Udział pow. Al_4C_3 [%]	--	--	0,01	0,02	0,04	0,08	0,17	0,32	0,72	1,10	4,05

Tablica 16

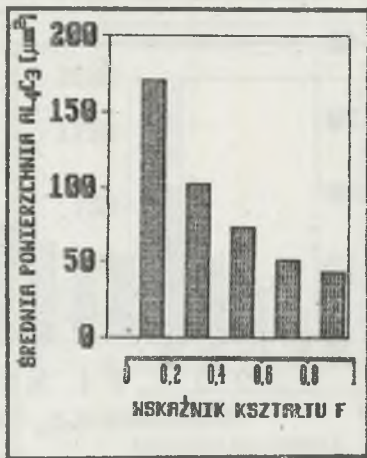
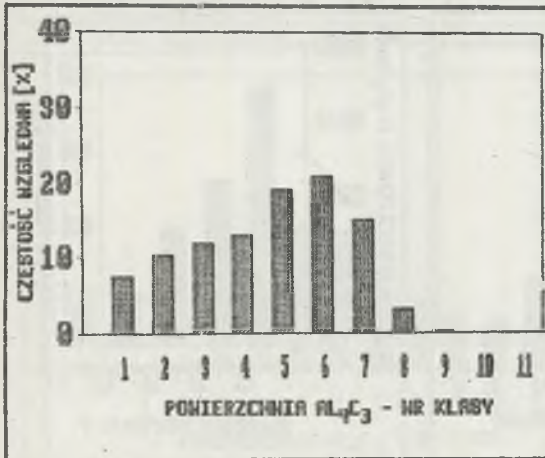
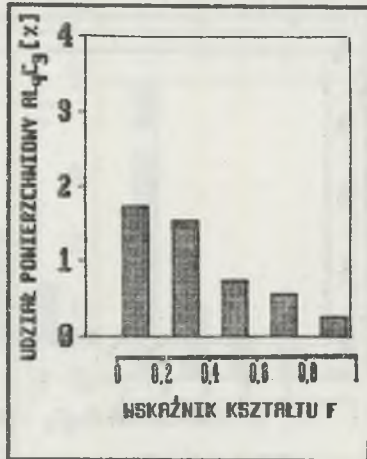
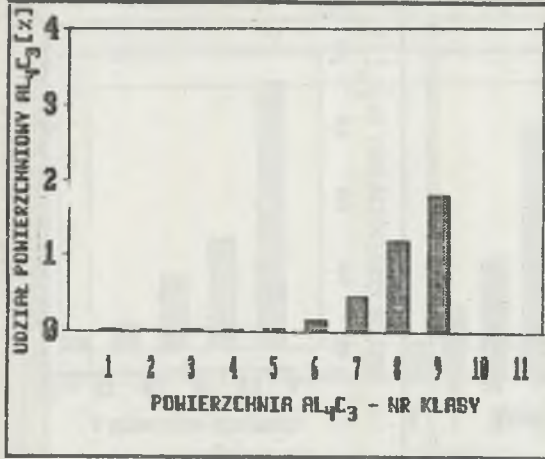
Rozkłady udziału powierzchniowego i średniej powierzchni nadeutektycznego węgla Al_4C_3 w funkcji wartości wskaźnika kształtu F

Numer stopu	Parametr	Wskaźnik kształtu F				
		0 + 0,2	0,2 + 0,4	0,4 + 0,6	0,6 + 0,8	0,8 + 1
1.1.1	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	1,72	1,54	0,75	0,57	0,26
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	170	102	73	51	44
1.1.3	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	3,61	1,48	0,97	0,38	0,18
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	525	330	233	105	75
1.1.4	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	4,94	1,09	0,65	0,46	0,14
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	1970	505	365	280	140
1.2.1	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	1,50	0,89	0,48	0,35	0,11
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	240	107	72	55	40
1.2.3	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	3,79	1,39	0,54	0,13	0,03
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	695	240	120	40	15
1.2.4	Udział powierzchni Al_4C_3 [%]	4,79	0,88	0,45	0,30	0,09
	Średnia powierzchn Al_4C_3 [μm^2]	3140	720	340	360	135

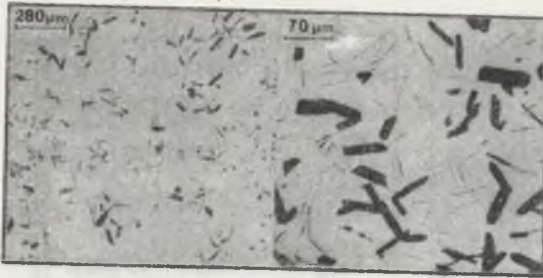
Z rysunków tych wynika, że zwiększenie szybkości chłodzenia odlewów (forma miedziana) sprzyja krystalizacji węgla drobnego, o zwiększającym się udziale powierzchniowym węgla o wartości współczynnika kształtu $F \rightarrow 1$. Wolne chłodzenie odlewu (forma na bazie mikrosfer) sprzyja krystalizacji węgla dużego o zwiększającym się udziale powierzchniowym węgla o wartości $F \rightarrow 0$, a więc w kształcie płaskiego przekroju zbliżonego do długich pałeczek. Znaczny jest również wpływ temperatury odlewania na cechy morfologii węgla Al_4C_3 . Zwiększenie temperatury odlewania stopu wpływa na zwiększenie udziału powierzchniowego węgla Al_4C_3 (eutektycznego i nadeutektycznego) i zmniejszenie jego rozmiarów. Sprzyja także zwiększeniu udziału powierzchniowego węgla o współczynniku $F \rightarrow 1$. Odwrotny wpływ wykazuje zmniejszenie temperatury odlewania stopu. Wyniki te potwierdza przeprowadzona analiza oceny istotności wpływu czynników technologicznych na kształtowanie się cech morfologii węgla Al_4C_3 (p.7.1).



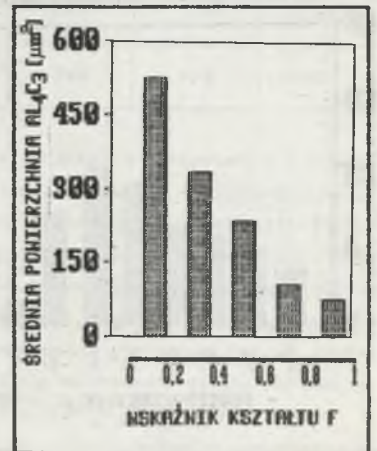
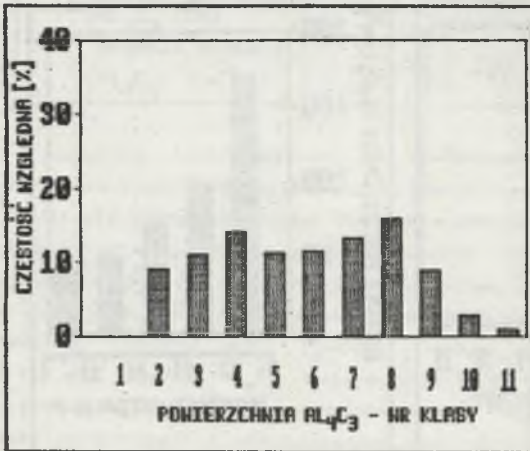
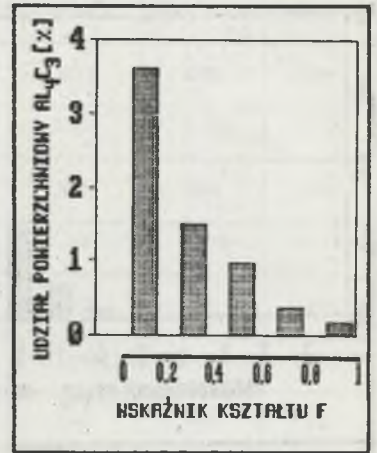
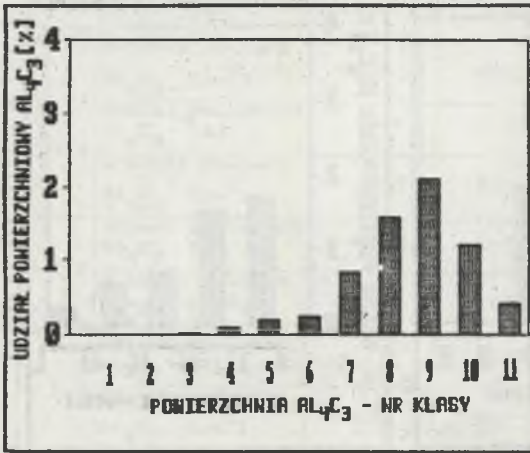
$\Sigma Al_4C_3 = 15,35 [\%]$
 $Al_4C_3 = 4,84 [\%]$
 $\bar{S} = 92,38 [\mu m^2]$
 $\bar{F} = 0,456$
 $L_W = 523 [1/mm^2]$



Rys. 35. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu 1.1.1
 Fig. 35. The results of the quantitative metallographic analysis for the alloy 1.1.1



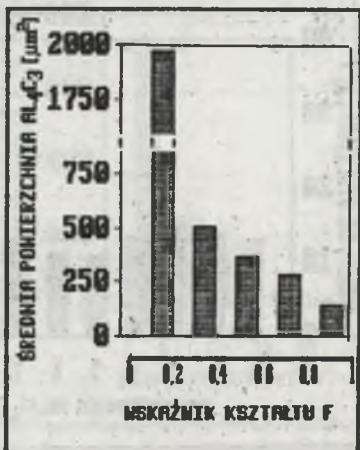
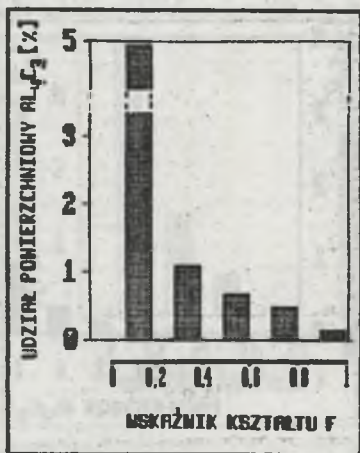
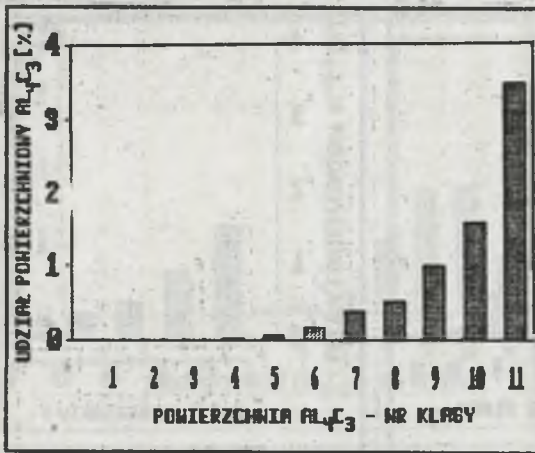
ΣAl_4C_3	= 14,15 [%]
Al_4C_{3P}	= 6,62 [%]
\bar{S}	= 291,55 [μm^2]
\bar{F}	= 0,416
L_w	= 227 [$1/mm^2$]



Rys. 36. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu 1.1.3
 Fig. 36 . The results of the quantitative metallographic analysis for the alloy 1.1.3



ΣAl_4C_3	= 12,25 [%]
Al_4C_{3P}	= 7,28 [%]
\bar{S}	= 81946 [μm^2]
\bar{F}	= 0,017
L_w	= 89 [$1/mm^2$]



Rys. 37. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu 1.1.4
 Fig. 37. The results of the quantitative metallographic analysis for the alloy 1.1.4



$\Sigma \text{Al}_4\text{C}_3$	= 12,08 [%]
$\text{Al}_4\text{C}_3^{\text{SP}}$	= 3,33 [%]
\bar{S}	= 112,95 [μm^2]
F	= 0,436
L_w	= 295 [$1/\text{mm}^2$]

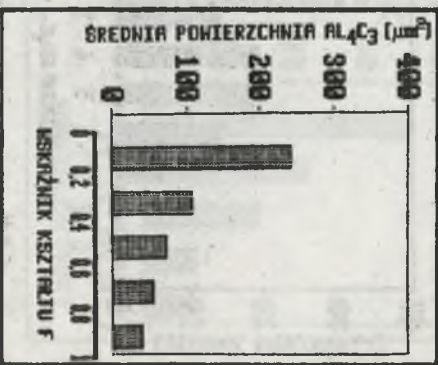
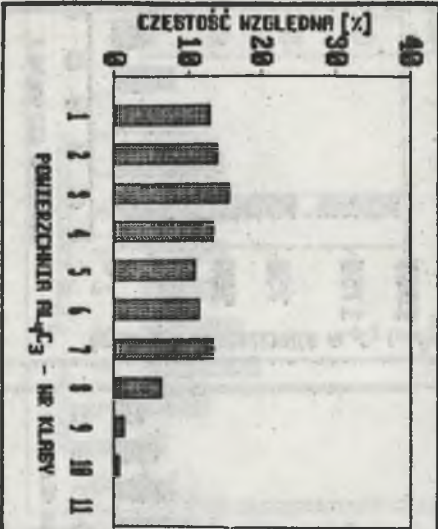
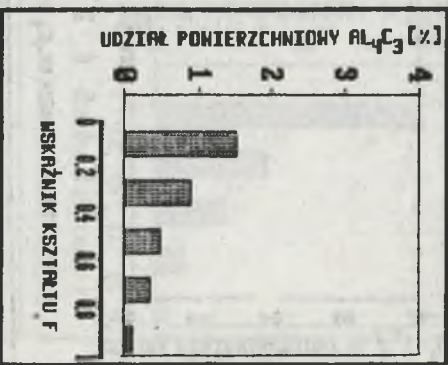
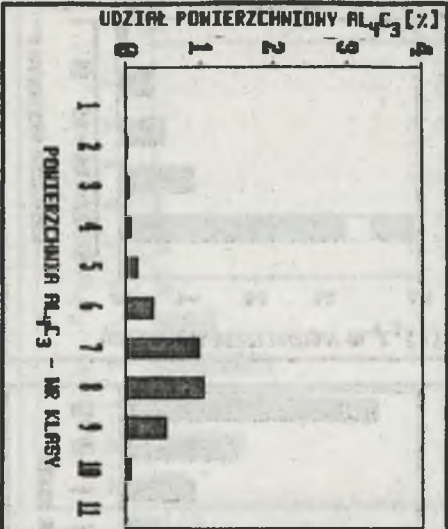
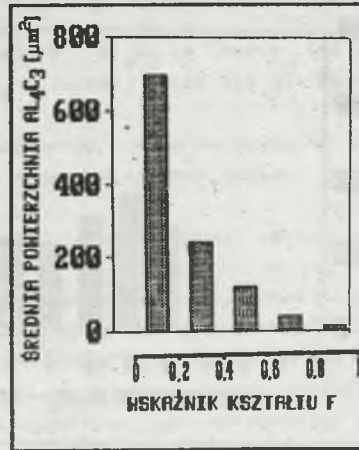
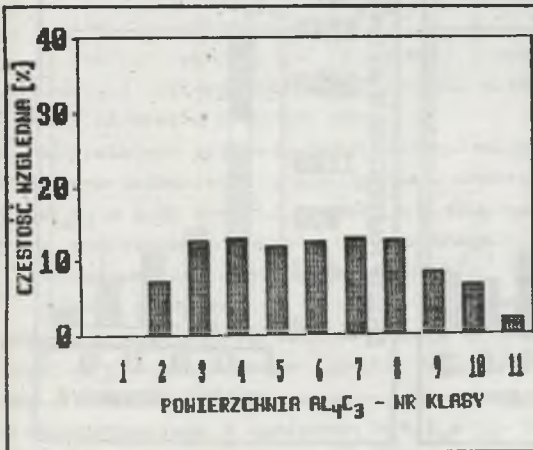
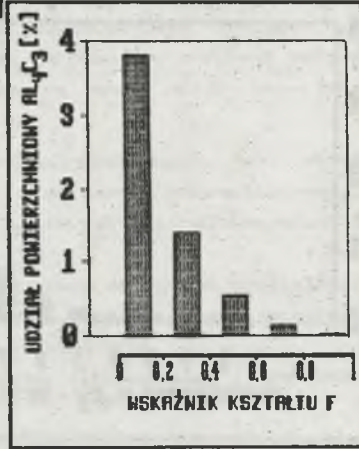
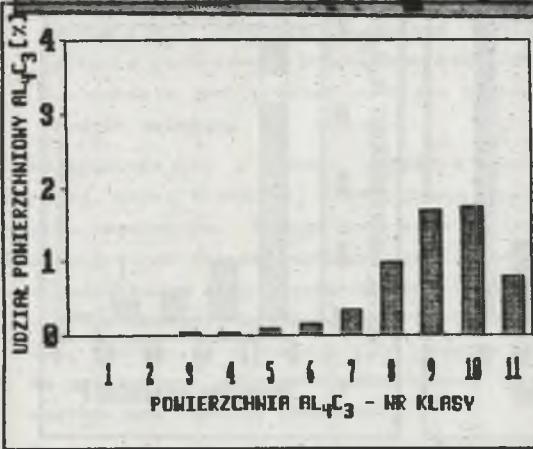


Fig. 38. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu 1.2.1 for the alloy 1.2.1



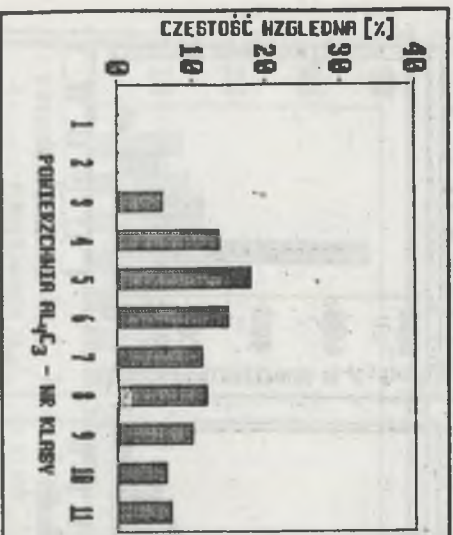
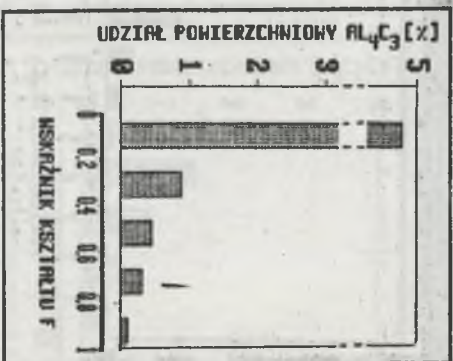
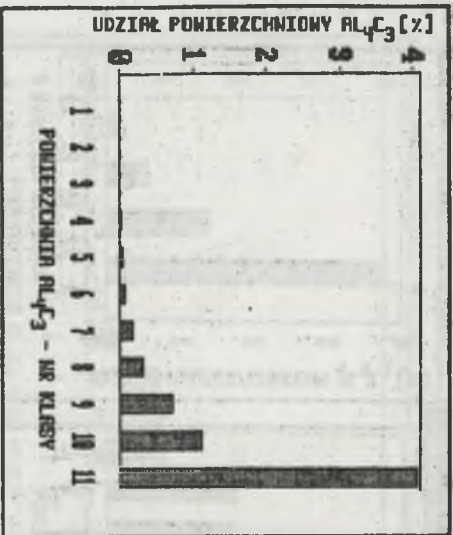
$\Sigma Al_4C_3 = 13,03 [\%]$
 $Al_4C_{3p} = 5,88 [\%]$
 $\bar{S} = 397,29 [\mu m^2]$
 $\bar{F} = 0,400$
 $L_w = 148 [1/mm^2]$



Rys. 39. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu 1.2.3
 Fig. 39. The results of the quantitative metallographic analysis for the alloy 1.2.3



$\Sigma \text{Al}_4\text{C}_3 = 11,78 \text{ [\%]}$
 $\text{Al}_4\text{C}_{3P} = 6,51 \text{ [\%]}$
 $\bar{S} = 1305,75 \text{ [\mu m}^2\text{]}$
 $\bar{F} = 0,413$
 $L_w = 50 \text{ [1/mm}^2\text{]}$



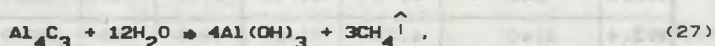
Rys. 40. Wyniki badań metalografii ilościowej dla stopu I.2.4
 Fig. 40. The results of the quantitative metallographic analysis
 for the alloy I.2.4

Analiza przebiegu zmiany masy $\Delta m = f(t)$ poszczególnych próbek wskazuje na to, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy cechami morfologii węglika Al_4C_3 a intensywnością zachodzącego procesu samorozpadu przebiegającego w trzech zasadniczych okresach:

- 1 - w okresie powolnego, liniowego przyrostu masy, spowodowanego reakcją przypowierzchniowego węglika Al_4C_3 z H_2O i stopniowym powstawaniem związku $Al(OH)_3$;
- 2 - w okresie szybkiego, nieliniowego przyrostu masy, spowodowanego reakcją chemiczną spontanicznie przebiegającą na odkrytych podpowierzchniowych wydzieleniach węglika Al_4C_3 , w wyniku intensywnego pęknięcia osnowy metalowej i ułatwionej tym samym migracji wody;
- 3 - w okresie ustabilizowanego przyrostu masy, spowodowanego reakcją chemiczną z H_2O drobnych wydzielen węglika eutektycznego obecnych we wstępnie utworzonych produktach samorozpadu. Nieznaczny przyrost masy w tym okresie jest również wywołany pochłanianiem wody przez utworzony proszek metalowy.

Najistotniejszy z punktu widzenia mechanizmu samorozpadu jest okres pierwszy, który w dalszej części pracy zostanie dokładnie przeanalizowany. Analiza tego okresu wymaga przyjęcia następujących założeń, wynikających z obserwacji oraz dotychczasowych wyników badań:

1. W początkowym etapie samorozpadu decydującą rolę odgrywają wydzielenia węglika dużego o współczynniku kształtu $F \gg 0$. Zarejestrowany przyrost masy Δm wynika z reakcji tych właśnie wydzielen z H_2O .
2. Na powierzchni odlewów (pozbawionych "naskórka odlewniczego") zachodzi następująca reakcja chemiczna:



z której wynika, że z jednej cząsteczki Al_4C_3 o masie 144 g powstają cztery cząsteczki związku $Al(OH)_3$ o łącznej masie 312 g. Daje to 2,16-krotny przyrost masy.

3. Wydzielające się gazy (węglowodory) mają możliwość ujscia na zewnątrz.
4. Główne składniki biorące udział w procesie mają następującą gęstość: $Al_4C_3 \approx 2,95 \text{ g/cm}^3$ i $Al(OH)_3 \approx 2,40 \text{ g/cm}^3$.
5. W analizowanym etapie samorzutnego rozpadu początkowa, całkowita powierzchnia próbki wynosi 7000 mm^2 .

Zgodnie z założeniem 1 w pierwszym okresie samorozpadu decydującą rolę odgrywają wydzielenia węglika dużego o współczynniku kształtu $F \ll 0,2$. Z obserwacji mikroskopowych wynika, że płaskie przekroje tych wydzielen mają kształt wydłużonych prostokątów, natomiast w układzie przestrzennym kształt prostopadkościanu o wymiarach $h_o \gg l_o \gg b_o$. Dla wydzielen tych korzystając z danych zawartych na rys. 35-40 obliczono średnie wymiary płaskich przekrojów z zależności (14). Po uwzględnieniu, że obwód wydzielenia $L = 2 \cdot \overline{b}_o + 2 \cdot \overline{h}_o$, zależność ma postać:

$$F = \frac{4 \cdot \pi \cdot S}{(2 \cdot \bar{h}_0 + 2 \cdot \bar{b}_0)^2} \quad (28)$$

gdzie:

- \bar{h}_0 - średnia długość płaskiego przekroju węgla [mm],
- \bar{b}_0 - średnia szerokość płaskiego przekroju węgla [mm],
- S - średnia powierzchnia płaskiego przekroju węgla [mm²],
- F - wartość współczynnika kształtu równa 0,2.

Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabelicy 17.

Tabela 17

Wyniki obliczeń wymiarów płaskich przekrojów wydzielań węgla o $F < 0,2$ przypadających na 1 mm² pola powierzchni próbki

Numer stopu	Średnia powierzchnia wydzielań Al_4C_3 [mm ²] · 10 ⁻⁶	Udział		Częstość		Wymiary	
		[%] bezwzg.	[%] wzgl.	[%]	Liczba na 1mm ⁻²	\bar{h}_0 [mm] · 10 ⁻³	\bar{b}_0 [mm] · 10 ⁻³
1.1.1	170	1,72	35,53	19,3	101	48,1	3,5
1.1.3	525	3,61	34,53	22,0	50	84,6	6,2
1.1.4	1970	4,34	67,85	28,1	25	164,0	12,0
1.2.1	240	1,50	45,04	22,7	67	57,2	4,2
1.2.3	695	3,79	64,45	27,0	40	97,4	7,0
1.2.4	3140	4,79	73,51	30,5	15	207,0	15,2

Na podstawie wyników zestawionych w tabelicy 17 obliczono z kolei wartości bezwzględnego przyrostu masy przypadającego na jednostkę powierzchni. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabl. 18 i tabl. 19 oraz na rys. 41.

Przyjmując, zgodnie z założeniem 2, że przereagowanie określonej ilości masy węgla Al_4C_3 pociąga za sobą 2,16-krotny wzrost masy w wyniku powstania produktów reakcji $Al(OH)_3$, można obliczyć bieżącą wartość głębokości przereagowania Al_4C_3 (na długości węgla) z zależności:

$$\Delta m' = \frac{\Delta m}{2,16} = \rho_{Al_4C_3} \cdot V_{Al_4C_3} \quad (29)$$

gdzie:

- $\Delta m'$ - masa Al_4C_3 , który przereagował z H_2O , [mg/mm²],
- Δm - wartość jednostkowego przyrostu masy [mg/mm²] (z tab. 19),
- $\rho_{Al_4C_3}$ - gęstość węgla [mg/mm³],
- $V_{Al_4C_3}$ - chwilowa objętość przereagowanego węgla Al_4C_3 [mm³ na 1mm² pow.]

$$\theta_{Al_4C_3} = \bar{S} \cdot h' \cdot L_i$$

(30)

gdzie:

\bar{S} - średnia powierzchnia płaskiego przekroju węgla [mm²],

L_i - liczba wydzielen węgla o \bar{S} , przypadająca na 1mm² powierzchni próbki.

h' - chwilowa głębokość przereagowania [mm].

Tablica 18

Wyniki pomiarów bezwzględnego przyrostu masy w [mg] stopów do analizy kinetyki pierwszego etapu samorozpadu

Czas [h]	Numer stopu					
	1.1.1	1.1.3	1.1.4	1.2.1	1.2.3	1.2.4
5*	1,25	3,56	16,40	1,50	3,89	23,90
12	2,52	7,12	32,82	3,00	7,78	47,90
24	6,83	14,23	70,24	7,98	22,91	123,62
48	14,64	44,61	294,54	18,50	70,85	500,10
72	27,74	89,54	648,26	40,45	159,12	1221,10
144	57,96	227,08	1999,30	96,00	618,0	3442,29
192	78,72	362,12	3252,42	144,52	1127,90	4698,30
240	97,72	510,25	4343,66	203,50	1726,10	5384,42
336	140,77	903,27	6018,87	412,78	3345,32	5942,66

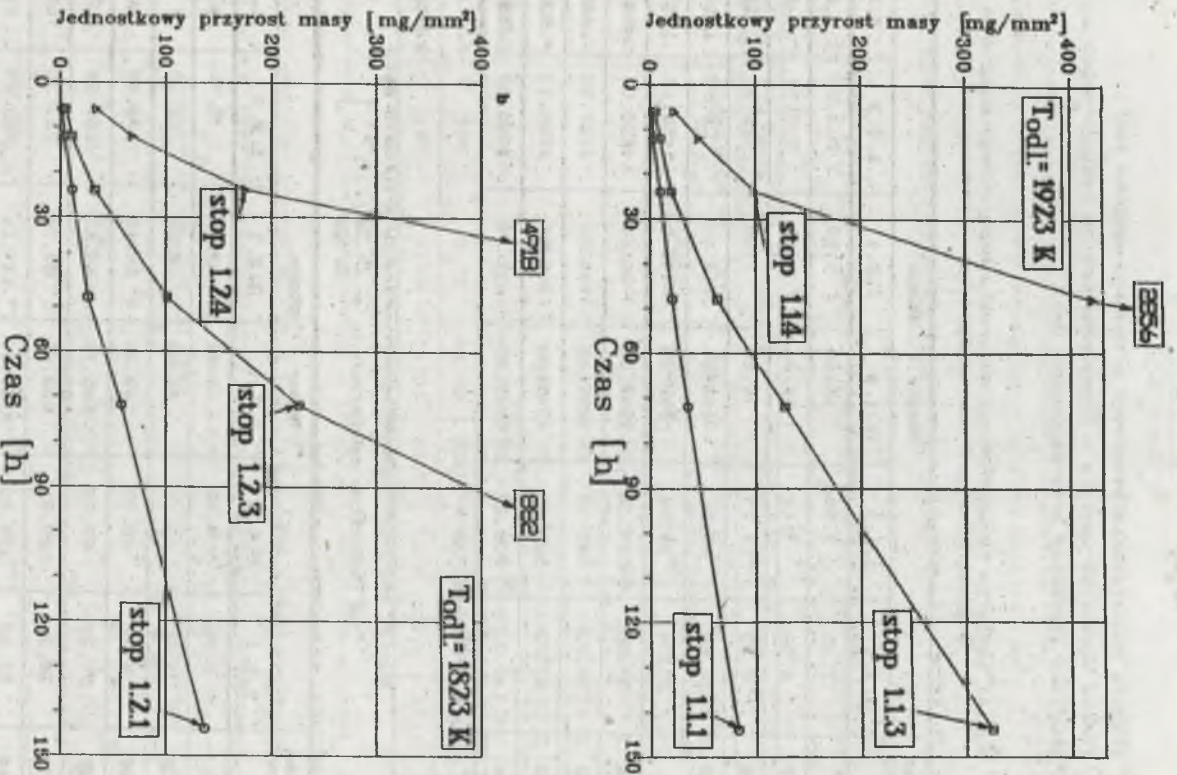
* - odczyt z wykresu $\Delta m = f(t)$

Tablica 19

Wyniki obliczeń bezwzględnej wartości przyrostu masy

na jednostkę powierzchni, w $\left[\frac{\text{mg}}{\text{mm}^2} \cdot 10^{-4} \right]$

Czas [h]	Numer stopu					
	1.1.1	1.1.3	1.1.4	1.2.1	1.2.3	1.2.4
6	1,78	5,08	23,42	2,14	5,56	34,14
12	3,60	10,17	46,88	4,28	11,10	68,43
24	9,76	20,33	100,34	11,40	32,44	176,60
48	20,91	63,73	420,71	26,43	101,21	714,43
72	35,34	127,91	926,08	57,79	227,30	1774,30
144	82,80	324,40	2856,14	137,14	882,35	4918,00
192	112,46	517,31	4646,31	206,46	1611,30	6712,00
240	138,76	723,93	6205,23	290,71	2466,00	7692,00
336	201,10	1290,38	8598,39	589,70	4779,00	8489,50



Rys. 41. Wpływ czasu samorozpadu na jednostkowy przyrost masy badanych

próbek dla: a - $T_{odi} = 1823\text{ K}$; b - $T_{odi} = 1923\text{ K}$

Fig. 41. The mass increment of investigated specimens vs. the self-decomposition time: a - $T_{cast} = 1823\text{ K}$; b - $T_{cast} = 1823\text{ K}$

Po przeliczeniu z (29) i (30) można obliczyć bieżącą głębokość przereagowania z zależności:

$$h' = \frac{\Delta m}{2,16 \cdot \rho_{Al_4C_3} \cdot L_1 \cdot E} \quad (\text{mm}) \quad (31)$$

Wyniki obliczeń chwilowej głębokości przereagowania h' przedstawiono w tabelicy 20 oraz na rys. 42.

Tabelica 20

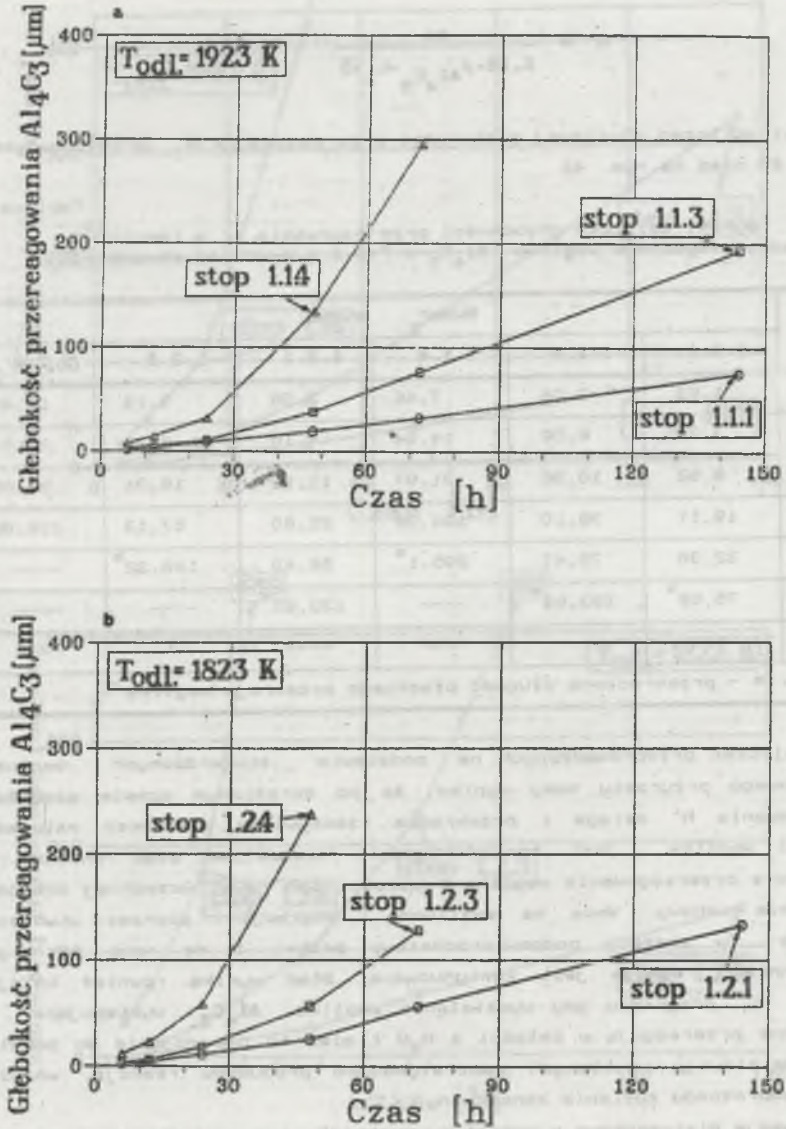
Wyniki obliczeń głębokości przereagowania h' w $(\text{mm} \cdot 10^{-3})$ dla nadeutektycznego węgla Al_4C_3 o $F < 0,2$ i średniej długości \bar{h}_0

Czas [h]	Numer stopu					
	1.1.1	1.1.3	1.1.4	1.2.1	1.2.3	1.2.4
8	1,63	3,04	7,46	2,08	3,14	11,40
17	3,29	6,08	14,94	4,18	6,28	22,80
24	8,92	10,96	31,97	11,13	18,31	56,65
48	19,11	38,10	134,06	25,60	57,13	238,06
72	32,30	76,47	295,1 [*]	56,40	128,32 [*]	---
144	75,68 [*]	193,94 [*]	---	133,85 [*]	---	---
192	---	---	---	---	---	---

Uwaga: * - przekroczona długość płaskiego przekroju węgla \bar{h}_0

Z obliczeń przeprowadzonych na podstawie stwierdzonych wartości jednostkowego przyrostu masy wynika, że po określonym czasie głębokość przereagowania h' osiąga i przekracza rzeczywistą głębokość zaleganie (długość) węgla. Jest to praktycznie niemożliwe, stąd wniosek, że w momencie przereagowania węgla w całości lub nawet wcześniej dochodzi do pęknięcia osnowy. Woda ma możliwość migracji poprzez utworzone pęknięcia w obszary podpowierzchniowe próbki i na nowo odkrytych powierzchniach reakcja jest kontynuowana. Stąd wynika również kolejny wniosek: w przypadku gdy wydzielenia węgla Al_4C_3 występujące na powierzchni przereagują w całości z H_2O i mimo to nie dojdzie do pęknięć osnowy metalowej, wywołanych oddziaływaniem produktów reakcji, wówczas proces samorozpadu zostanie zahamowany.

Obserwacje mikroskopowe w początkowym okresie samorozpadu, t.j. w okresie do momentu wystąpienia pierwszych objawów pęknięcia, nie wykazują istotnych zmian na powierzchni próbek. Zarejestrowanie tych zmian jest możliwe wtedy, gdy próbki poddaje się okresowej rentgenograficznej analizie fazowej. W wyniku destrukcyjnego oddziaływania nowo powstającego związku $Al(OH)_3$ w mikroobszarach osnowy metalowej dochodzi do lokalnych deformacji sieci



Rys. 42. Wpływ czasu samorozpadu na zmianę głębokości przereagowania $Al_4C_3 \rightarrow Al(OH)_3$ dla próbek odlewanych z: a - $T_{odl} \approx 1923 K$; b - $T_{odl} \approx 1823 K$
Fig. 42. Changes of the carbides reaction depth vs. the self-decomposition time: a - $T_{cast} \approx 1923 K$; b - $T_{cast} \approx 1823 K$

krystalicznej, czego mierzalnym efektem jest zwiększenie wartości parametru stałej sieciowej a_0 . Jest to szczególnie istotne w pierwszym okresie procesu samorozpadu. Pomiaru takie przeprowadzono na próbkach 1.1.1 i 1.1.4, zawierających węglik Al_4C_3 o krańcowo odmiennych charakterystykach morfologicznych wydzielen. Pomiaru wartości stałej sieciowej prowadzono na próbkach surowych (do momentu pomiaru próbki przechowywano w warunkach wysokiej próżni) oraz po 24, 48, 72 i 144 godzinach przebywania w atmosferze o wilgotności względnej 100%. Dokonano także pomiarów wartości stałej sieciowej produktów proszkowych, uzyskanych po około 30 dniach samorozpadu. Na rys. 43 przedstawiono dla porównania dyfraktogram próbki ze stopu 1.1.4 - po odlaniu oraz dyfraktogram produktów samorozpadu tej próbki po około 30 dniach.

Korzystając z uzyskanych dyfraktogramów, w tablicy 21 przedstawiono wyniki identyfikacji składu fazowego badanych próbek, przy wykorzystaniu dyfraktogramów wzorcowych. Z danych tych wynika, że w stosunku do stanu po odlaniu w proszku samorozpadowym nie stwierdza się obecności węglików Al_4C_3 , pojawiają się natomiast na dyfraktogramie refleksy dyfrakcyjne od wodorotlenku $Al(OH)_3$ oraz uwodnionego tlenku $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Osnowę metalową próbek żeliwa 1.1.1 i 1.1.4 stanowi faza $FeAl$. W wyniku oddziaływania destrukcyjnego związku $Al(OH)_3$ sieć krystaliczna tej fazy ulega zniekształceniu.

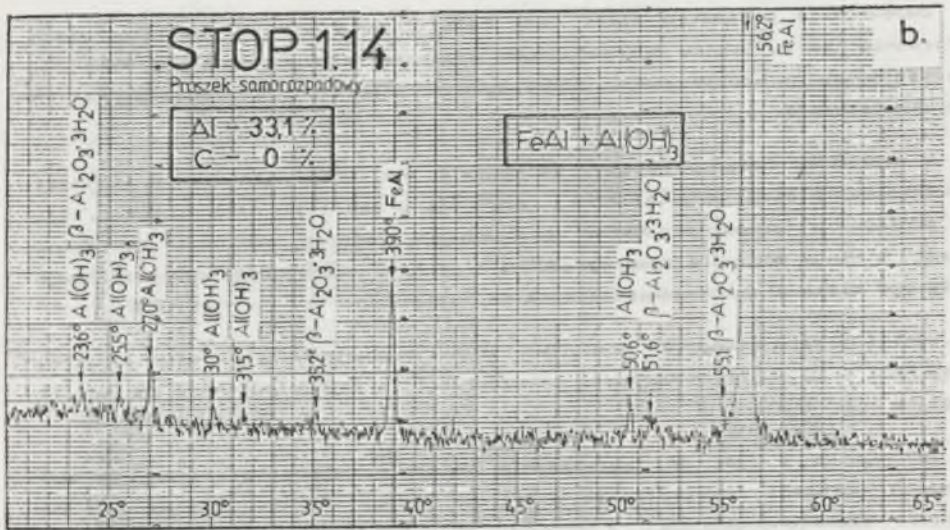
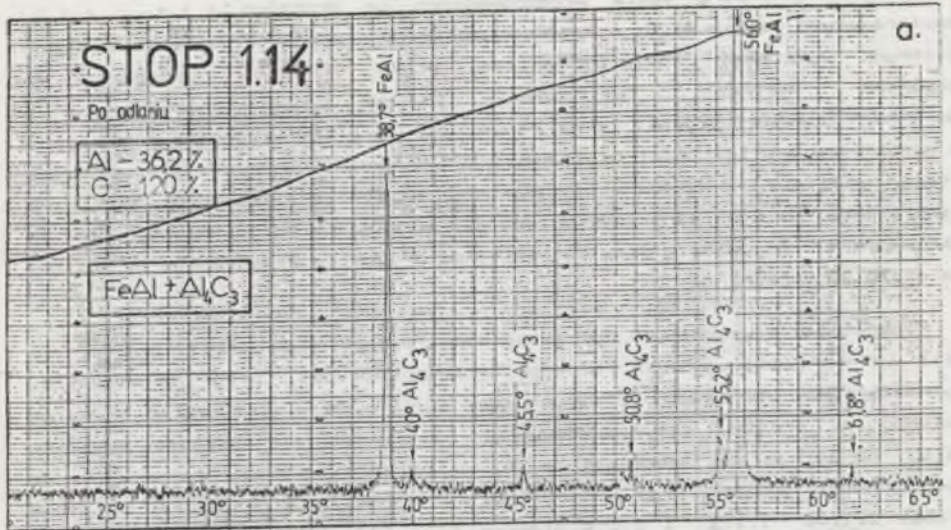
Zwiększenie parametru sieci fazy $FeAl$ objawia się na dyfraktogramach przesunięciem refleksów dyfrakcyjnych w stronę niższych wartości kąta 2θ , co świadczy o dominującym oddziaływaniu naprężeń I rodzaju na to zniekształcenie.

W przypadku badanych stopów zaistniała możliwość wyznaczenia wartości odkształcenia sieci krystalicznej fazy $FeAl$ przed i po samorozpadzie, tj. po odciążeniu osnowy produktów proszkowych. Różnica wartości parametru sieci w danym momencie samorozpadu i w proszku - produkcie samorozpadowym może być miarą stopnia odkształcenia tej sieci.

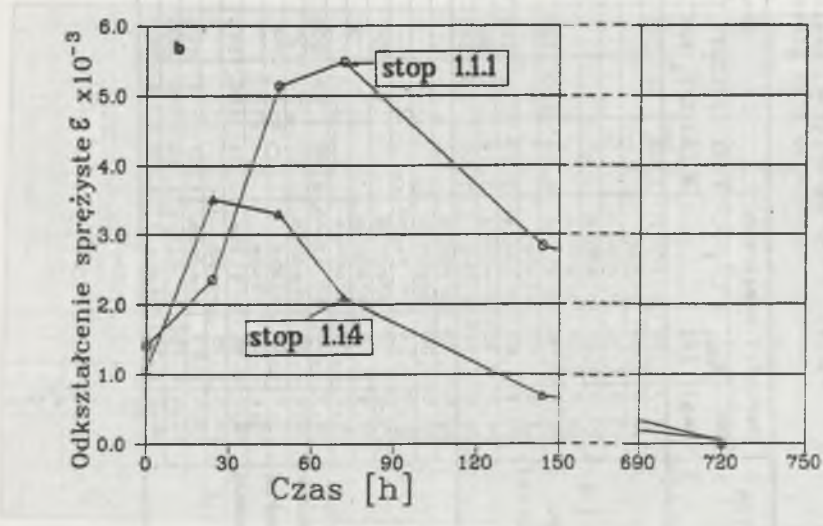
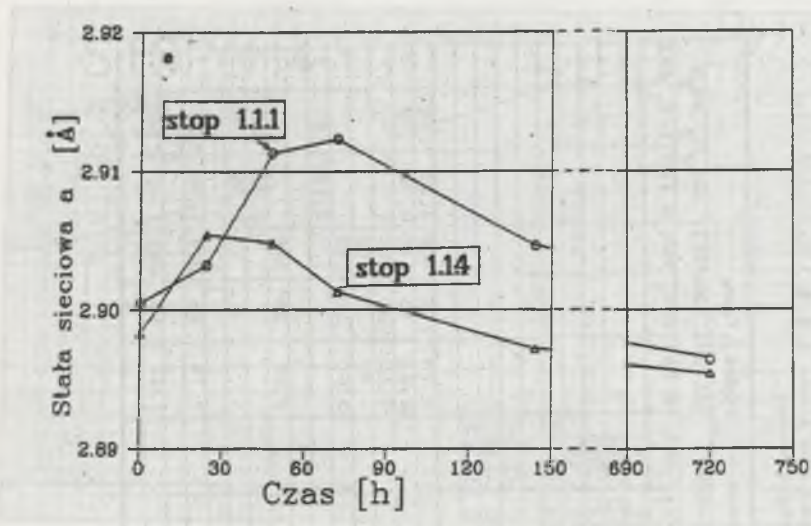
Wyniki przeprowadzonych pomiarów zmiany parametrów sieci krystalicznej fazy $FeAl$ oraz obliczeń wartości odkształcenia c przedstawiono w tablicy 22 oraz na rys. 44.

Jak wynika z rys. 44, zwiększenie parametru stałej sieciowej, a tym samym i wartości odkształcenia sieci ϵ , osiąga wartość maksymalną po upływie określonego czasu. Z powyższego można wnioskować, że w pewnym momencie okresu samorozpadu naprężenia w osnowie metalowej osiągają wartość przekraczającą wartość naprężeń krytycznych (niszczących), w związku z czym dochodzi do pęknięcia osnowy a następnie do jej odciążenia.

W celu prześledzenia zachodzącego procesu pęknięcia przygotowano próbki



Rys. 43. Dyfraktogram próbki ze stopu 1.1.4:
a - po odlaniu; b - produkty samorozpadu po 30 dniach
Fig. 43. The X-ray diffraction of the 1.1.4 alloy:
a - after casting; b - the self-decomposition after 30 days



Rys. 44. Wpływ czasu samorozpadu na zmianę wartości parametru sieci (a) oraz wartość odkształcenia fazy FeAl (b)
Fig. 44. The variation of the lattice constant of the FeAl phase (a) and the deformation (b) as a function of the self-decomposition time

Tablica 22

Wyniki pomiarów zmiany stałej sieciowej fazy FeAl oraz obliczeń wartości odkształceń sieci c , dla stopów 1.1.1 i 1.1.4

Numer stopu	Parametr	Czas pomiaru, po odlaniu [h]					
		Po odlaniu	24	48	72	144	720*
1.1.1	a_i [Å]	2,9005	2,9032	2,9113	2,9123	2,9046	2,8964
	$c = \frac{\Delta a}{a_0}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	----
1.1.4	a_i [Å]	2,8983	2,9054	2,9048	2,9013	2,8972	2,8952
	$c = \frac{\Delta a}{a_0}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-3}$	----

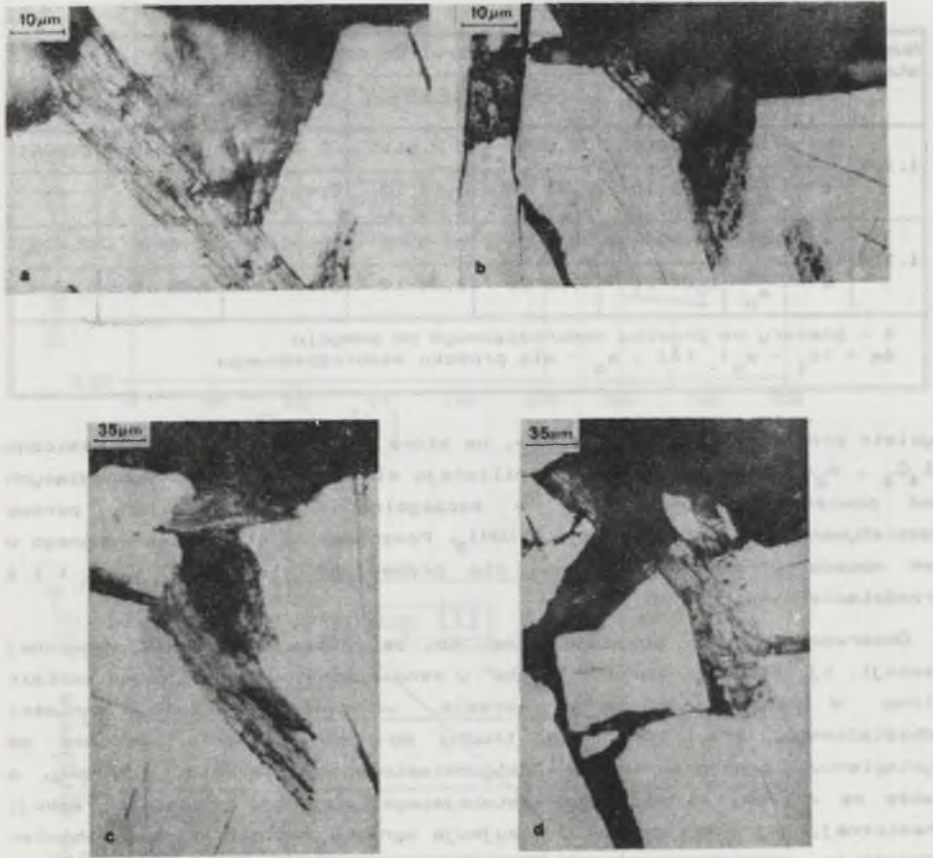
* - pomiary na proszku samorozpadowym po odmyciu
 $\Delta a = (a_i - a_0)$ [Å]; a_0 - dla proszku samorozpadowego

wycięte prostopadle do powierzchni, na której zachodziła reakcja chemiczna $Al_4C_3 + H_2O$. Obserwacje takie umożliwiają śledzenie zjawisk, zachodzących pod powierzchnią próbki, a w szczególności rozklinowujące osnowe oddziaływania produktów reakcji $Al(OH)_3$. Poszczególne etapy obserwowanego w ten sposób procesu samorozpadu dla próbek ze stopów 1.1.1 i 1.1.4 przedstawiono na rys. 45.

Obserwacje te wskazują na to, że powstający produkt omówionej reakcji, tj. $Al(OH)_3$, niejako "wnika" w osnowę metalową, przyjmując kształt klina. W początkowym jednak okresie, wskutek zbyt małej wartości odkształcenia, efekt ten jest trudny do zaobserwowania. Dopiero po wystąpieniu pęknięcia wskutek natychmiastowego odciążenia osnowy, a także ze względu na możliwość łatwiejszego, dalszego przebiegu reakcji chemicznej, jej stałe produkty przyjmują wyraźny kształt klinowy. Wskutek odciążenia również związku $Al(OH)_3$ uwidaczniają się w nim liczne warstwowe pęknięcia, przez które woda może migrować w głąb próbki.

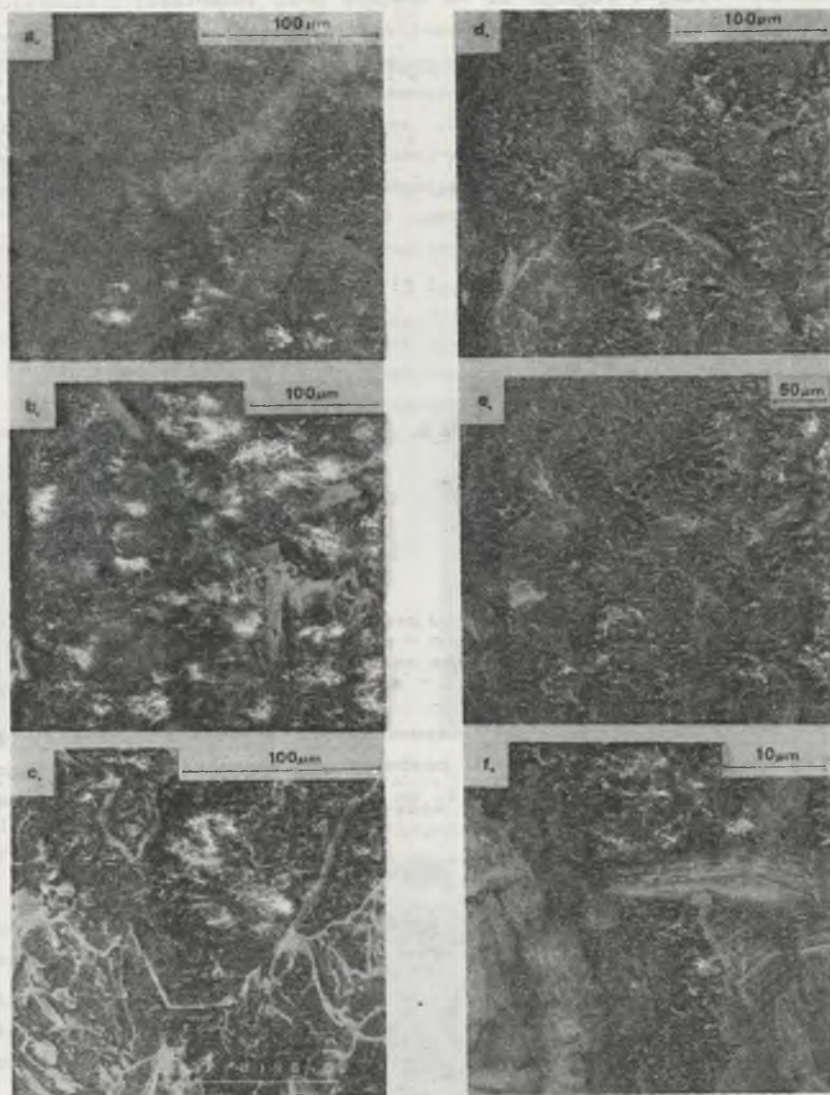
Moment pojawienia się pierwszych pęknięć rozpoczyna drugi okres samorozpadu odlewów. Przez powierzchniowe pęknięcia osnowy dochodzi do migracji wody do głębszych partii odlewu; woda może również przedostawać się poprzez przerwy ciągłości na granicy osnowa- $Al(OH)_3$ i osnowa- Al_4C_3 , a także, jak już wspomniano, poprzez warstwowe pęknięcia w $Al(OH)_3$. Stąd właśnie bardzo intensywny przyrost masy odlewu i przyspieszony samorozpad w tym etapie procesu. Taki przebieg procesu samorozpadu dla próbki ze stopu 1.1.4 udokumentowano obrazami skaningowymi (rys. 46).

Trzeci okres samorozpadu przebiega już ze znacznie mniejszą intensywnością. Przyrost masy próbek w tym okresie jest wywołany najprawdopodobniej reakcją chemiczną drobnych wydzieleni węglaka eutektycznego z H_2O , obecnych w produktach samorozpadu utworzonych w



Rys. 45. Struktura podpowierzchniowej warstwy próbki na zglądzie prostopadłym do powierzchni reakcji chemicznej:
a - próbka 1.1.1 po 144 h; b - próbka 1.1.1 po 240 h;
c - próbka 1.1.4 po 48 h; d - próbka 1.1.4 po 144 h

Fig. 45. The structure of the surface layer perpendicular to the surface of the chemical reaction:
a - specimen 1.1.1 after 144 h; b - specimen 1.1.1 after 240 h;
c - specimen 1.1.4 after 48 h; d - specimen 1.1.4 after 144 h

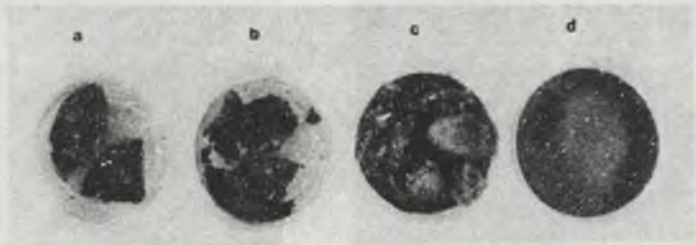


Rys. 46. Obrazy skaningowe kolejnych etapów samorozpadu próbki ze stopu 1.1.4: a - po 24 h; b - po 48 h; c - po 144 h; d - po 240 h; e - produkty samorozpadu o granulacji 40-63 μm; f - frakcja wodorotlenkowa o granulacji poniżej 20 μm

Fig. 46. Secondary electrons images of the self-decomposition for the alloy 1.1.4: a - 24 h; b - 48 h; c - 144 h; d - 240 h; e - self-decomposition products with the grain size 40-63 μm; f - hydroxide fraction with the grain size less than 20 μm

drugim okresie. Taki przebieg kinetyki procesu samorozpadu jest szczególnie wyraźny w przypadku odlewów, zawierających w osnowie metalowej bardzo kruche związki $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 , co ma miejsce przy zawartości aluminium powyżej 38%. Już przy niewielkiej wartości naprężeń normalnych osnowa metalowa ulega wtedy kruchemu pękaniu na ziarna o znacznej ziarnistości. Stwierdzono przypadek wstępnego rozpadu odlewu na większe aglomeraty ziarn już bezpośrednio po odlaniu, ponieważ naprężenia odlewnicze (skurczowe i cieplne) przekroczyły wartość σ_{kr} (dla osnowy na bazie fazy $FeAl_2$). Aglomeraty te rozsypywały się następnie na produkty o ostatecznej ziarnistości według opisanego mechanizmu.

Kolejne etapy procesu samorozpadu na przykładzie próbki ze stopu 1.2.1 ilustruje rys. 47.



Rys. 47. Etapy samorozpadu próbki ze stopu 1.2.1:
a - po odlaniu; b - 10 po dniach; c - po 30 dniach; d - po 120 dniach
Fig. 47. The sequence of steps of the self-decomposition for the alloy:
a - after casting; b - after 10 days; c - after 30 days; d - after 120 days

Proces samorozpadu, jak już wspomniano, przebiega szczególnie intensywnie na powierzchniach odlewu pozbawionych naskórka. Dowodem tego może być przykład próbki ze stopu 1.2.1, co ilustruje rys. 48.



Fig. 48. Próbkę ze stopu 1.2.1 po 30 dniach przebywania w środowisku o wilgotności względnej 50% i w temperaturze pokojowej
Fig. 48. The alloy 1.2.1 after 30 days of exposition in the environment with humidity 50% and the room temperature

7.4. Mechanizm pęknięcia osnowy i samorzutnego rozpadu odlewów

7.4.1. Krytyczna wartość naprężeń

Krytyczna wartość naprężeń rozciągających, przy której zachodzi pęknięcie osnowy metalowej zależec będzie przede wszystkim od składu fazowego tej osnowy. Miara odporności na pęknięcie jest między innymi tzw, krytyczny współczynnik intensywności naprężenia K_{Ic} .

Pomiaru wartości współczynnika K_{Ic} dla stopów o zróżnicowanej zawartości aluminium, na bazie podstawowych faz występujących w osnowie stopów Fe-Al, tj. Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 , dokonano w sposób opisany w rozdziale 6.2 niniejszej pracy. Przykłady uzyskanych odcisków w próbie twardości metodą Vickersa przedstawiono na rys. 51.



Rys. 49. Przykłady odcisków w próbie twardości metodą Vickersa dla obliczeń wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężenia K_{Ic}

Fig. 49. The examples of Vickers imprints for calculations of the critical stress intensity factor K_{Ic}

Wyniki pomiarów i obliczeń krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} , przedstawiono w tabelicy 23.

Dla tych samych stopów przeprowadzono również pomiary i obliczenia modułów sprężystości E i G i współczynnika Poissona μ . Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabelicy 24.

Jak już wspomniano w rozdziale 7.1 i 7.3, w pierwszym okresie samorozpadu, gdy przyrost masy jest jeszcze liniowy, decydującą rolę w reakcji z H_2O odgrywają powierzchnie wydzielen węgla o wartości współczynnika kształtu $F \approx 0$, a w szczególności średnia powierzchnia płaskich przekrojów tych wydzielen. Wyniki obliczeń wymiarów tych wydzielen, które w układzie przestrzennym mają kształt płyt, o jednym wymiarze znacznie mniejszym od dwóch pozostałych, przedstawiono w tabelicy 17. Prostopadłościenny kształt węgla nadeutektycznego o współczynniku kształtu $F < 0,2$ potwierdzają wyniki obserwacji metalografii świetlnej i skaningowej.

Na podstawie dotychczasowych wyników badań należy stwierdzić, że

Tablica 23

Wyniki pomiarów i obliczeń krytycznego współczynnika intensywności naprężenia K_{Ic} dla stopów o układzie Fe-Al o różnym składzie fazowym

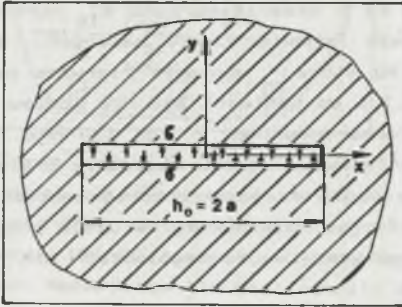
Rodzaj stopu (faza)	HVO, 020 [MPa]	obciążenie pomiar, [N]	Dane pomiarowe $\times 10^{-3}$					K_{Ic} [MPa $\cdot m^{\frac{1}{2}}$]	K_{Ic} [MPa $\cdot m^{\frac{1}{2}}$]
			a [m]	l [m]	c [m]	$\frac{l}{a}$	$\frac{c}{a}$		
12,64% wag. Al Fe ₃ Al + α (Fe, Al)	3200	400	0,246	brak pęknięć					14,9
		600	0,300	0,025	0,325	0,08	1,08	15,00	
		1000	0,381	0,040	0,421	0,105	1,105	14,79	
29,1% wag. Al FeAl + α (Fe, Al)	4950	200	0,140	0,092	0,232	0,66	1,66	5,21	5,25
		400	0,200	0,176	0,376	0,88	1,88	5,38	
		600	0,240	0,275	0,515	1,15	2,15	5,16	
32,85% wag. Al FeAl	6500	200	0,130	0,155	0,285	1,19	2,19	4,56	4,46
		600	0,217	0,435	0,652	2,00	3,00	4,61	
		1000	0,290	0,695	0,985	2,40	3,40	4,21	
48,51% wag. Al FeAl ₂	10200	100	0,074	0,279	0,353	3,77	4,77	1,49	1,67
		200	0,115	0,465	0,500	4,04	5,04	1,71	
		400	0,167	0,744	0,911	4,46	5,46	1,83	
54,4% wag. Al Fe ₂ Al ₅	11300	50	0,054	0,248	0,302	4,59	5,59	1,02	1,09
		100	0,099	0,527	0,626	5,32	6,32	1,16	
		200	odpryski wokół odcisku, brak możliwości pomiaru						

Tablica 24

wyniki pomiarów i obliczeń modułu sprężystości podłużnej E, poprzecznej G i współczynnika Poissona μ

Rodzaj stopu	Próbka do badań			Wyniki pomiarów częstotliwości rezonan.		E [MPa]	G [MPa]	μ
	l_{e3} [m]	d_{o-3} [m]	ρ [kg/m ³]	f_g [s ⁻¹]	f_s [s ⁻¹]			
13,64% Al Fe ₃ Al	100,1	9,8	0,00654	3720	14148	$1,19 \cdot 10^5$	$0,25 \cdot 10^5$	0,14
29,5% Al FeAl + α (FeAl)	100,1	9,8	0,00546	4695	17085	$1,58 \cdot 10^5$	$0,64 \cdot 10^5$	0,24
32,85% Al FeAl	100,0	9,9	0,00538	4675	17034	$1,57 \cdot 10^5$	$0,63 \cdot 10^5$	0,24
48,51% Al FeAl ₂	100,2	10,1	0,00436	4596	16649	$1,17 \cdot 10^5$	$0,48 \cdot 10^5$	0,21
55,72% Al Fe ₂ Al ₅	100,1	9,9	0,00418	4408	16045	$1,05 \cdot 10^5$	$0,43 \cdot 10^5$	0,21

przyczyną powstawania naprężeń jest tworząca się faza $Al(OH)_3$, powiększająca swoją objętość kosztem węgla Al_4C_3 . Na podstawie zbudowanego modelu fizycznego do ilościowego opisu procesu samorozpadu przyjęto model matematyczny, opisujący zachowanie się materiału ze szczeliną w przestrzeni sprężystej, będącej źródłem naprężeń (rys. 50) [104].



Rys. 50. Model obliczeniowy węgla Al_4C_3

Fig. 50. The computable model of the Al_4C_3 carbide

Ze względu na to, że proces samorozpadu przemieszcza się od powierzchni w głąb odlewu oraz z uwagi na kształt i konfigurację wydzielen węgla nadeutektycznego decydujących o procesie dekohezji badanych stopów (głównie w pierwszym okresie samorozpadu, gdy przyrost masy jest liniowy), przyjęto w pierwszym przybliżeniu, że naprężenie krytyczne można wyznaczyć z zależności [104]:

$$\sigma_{kr} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{2 \cdot a}} \quad (32)$$

gdzie: - w miejsce wymiaru $2a$ podstawiono średnią długość wydzielenia węgla h_0 przedstawioną w tabelicy 17.

Traktując więc naprężenia σ , działające na brzeg szczeliny, jako naprężenia w wyniku rozpierającego oddziaływania na osnowę metalową nowo tworzącego się związku $Al(OH)_3$, można z zależności (32) obliczyć krytyczną ich wartość. Badane stopy 1.1.1 do 1.2.4 mają osnowę metalową na bazie fazy $FeAl$, dla której, jak to wynika z tabelicy 23, wartość K_{Ic} wynosi $4,46 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Dotyczy to stopów zawierających około 36% Al , co przy uwzględnieniu około 3,5% Al , wiązanych w węglu Al_4C_3 , daje ostateczną zawartość w osnowie około 32,5% Al .

Korzystając z danych zawartych w tabelicy 17, obliczono z zależności (32) krytyczną wartość naprężenia σ_{kr} dla poszczególnych badanych stopów, po przekroczeniu której dojdzie do zapoczątkowania pęknięcia osnowy metalowej i przyspieszenia samorozpadu stopów, tj. do początku drugiego okresu samorzutnego rozpadu.

Wartość σ_{kr} wynosi :

- dla stopu 1.1.1 - ok. 644 MPa,
- dla stopu 1.1.3 - ok. 484 MPa,

- dla stopu 1.1.4 - ok. 384 MPa,
- dla stopu 1.2.1 - ok. 589 MPa,
- dla stopu 1.2.3' - ok. 202 MPa,
- dla stopu 1.2.4 - ok. 310 MPa.

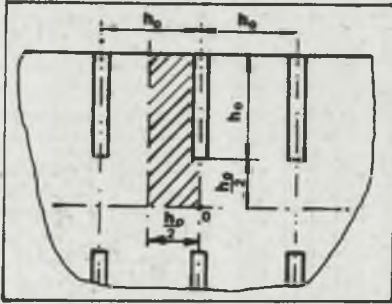
W stopach Fe-Al-C zawierających ponad 38% Al, w osnowie metalowej pojawia się obok fazy FeAl bardzo kruchy związek międzymetaliczny $FeAl_2$, dla którego wyznaczona (tablica 23) średnia wartość K_{Ic} wynosi $1,67 MPa \cdot m^{1/2}$. Zakładając, że to faza pojawia się w badanych stopach, wartość krytyczna naprężenia, przy której wystąpią pierwsze pęknięcia osnowy, zmniejszy się dla odlewu 1.1.1 do wartości 240 MPa (odlew z formy miedzianej), a dla odlewu 1.1.4 (forma piaskowa) - do 130 MPa. W takim przypadku, już podczas stygnięcia odlewów, w wyniku hamowania przez węglík Al_4C_3 skurczu osnowy metalowej może dojść do przekroczenia wartości σ_{kr} i do wstępnego już pęknięcia odlewów w formie odlewniczej. W wielu przypadkach zjawisko takie obserwowano w praktyce, w szczególności dla odlewów stygnących w formach płaskowych.

Obliczona na podstawie przyjętego modelu (rys. 50) wartość σ_{kr} będzie się z pewnością różniła od wartości rzeczywistej. Wynikać to będzie przede wszystkim z niedoskonałości przyjętego modelu fizycznego: z pominięcia np. oddziaływania sił kohezji na styku osnowy metalowej z Al_4C_3 w obszarach nie podlegających jeszcze reakcji chemicznej, a także z wzajemnego oddziaływania pól naprężenia w poszczególnych obszarach wokół wydzieleni węgla Al_4C_3 reagujących z H_2O .

7.4.2. Opis matematyczny zjawiska pęknięcia - rozkład naprężeń w osnowie metalowej

Uzyskane wartości naprężenia krytycznego obliczonego na podstawie modelu przedstawionego na rys. 50, poddano weryfikacji, obliczając rozkłady odkształceń i naprężeń w obszarach osnowy metalowej objętej destrukcyjnym oddziaływaniem produktów reakcji chemicznej Al_4C_3 z H_2O . Obliczenia te, traktowane jako przykładowe, przeprowadzono dla odlewu ze stopu 1.1.1 wykonanego w formie miedzianej.

Na podstawie opisanego w rozdziale 7.2 modelu fizycznego procesu samorozpadu, wyników badań oceny morfologii węglików Al_4C_3 i kinetyki przyrostu masy badanego odlewu, przyjęto matematyczny model opisujący pole odkształceń i naprężeń w określonych etapach tego procesu. Analiza obrazu strukturalnego przedstawionego na rys. 35 pozwala przyjąć, że wydzielenia węgla nadeutektycznego o współczynniku kształtu poniżej 0,2 są rozłożone w osnowie metalowej w miarę równomiernie. Obliczenia można zatem ograniczyć do obszaru ograniczonego płaszczyznami symetrycznie oddzielającymi sąsiednie wydzielenia węgla Al_4C_3 (rys. 51).



Rys. 51. Sposób wydzielenia obszaru obliczeniowego
Fig. 51. The manner of choice of the computable area

Do obliczeń rozkładu odkształcenia i naprężenia przyjęto liniowo-sprężysty model materiału w płaskim stanie odkształcenia, zaś obliczenia przeprowadzono przy zastosowaniu metody elementów skończonych [105,106] na minikomputerze IBM PC, wykorzystując program MEST opracowany w Zakładzie Wytrzymałości Materiałów IIM Politechniki Śląskiej w Katowicach.

Do obliczeń wykorzystano dane dla odlewu ze stopu 1.1.1, zawarte w tabelicy 20 i tabelicy 22, a w szczególności wartości odkształcenia osnowy metalowej i głębokości przereagowania węgla Al_4C_3 w trzech etapach samorozpadu:

- w stanie po odlaniu (I): $c_I = 1,41 \cdot 10^{-3}$; $h_I^0 = 0 \mu m$;
- po 48 godzinach (II): $c_{II} = 5,14 \cdot 10^{-3}$; $h_{II}^0 = 19,1 \mu m$;
- po 72 godzinach (III): $c_{III} = 5,49 \cdot 10^{-3}$; $h_{III}^0 = 32,3 \mu m$.

Ponadto do obliczeń przyjęto następujące dane z tabelicy 24:

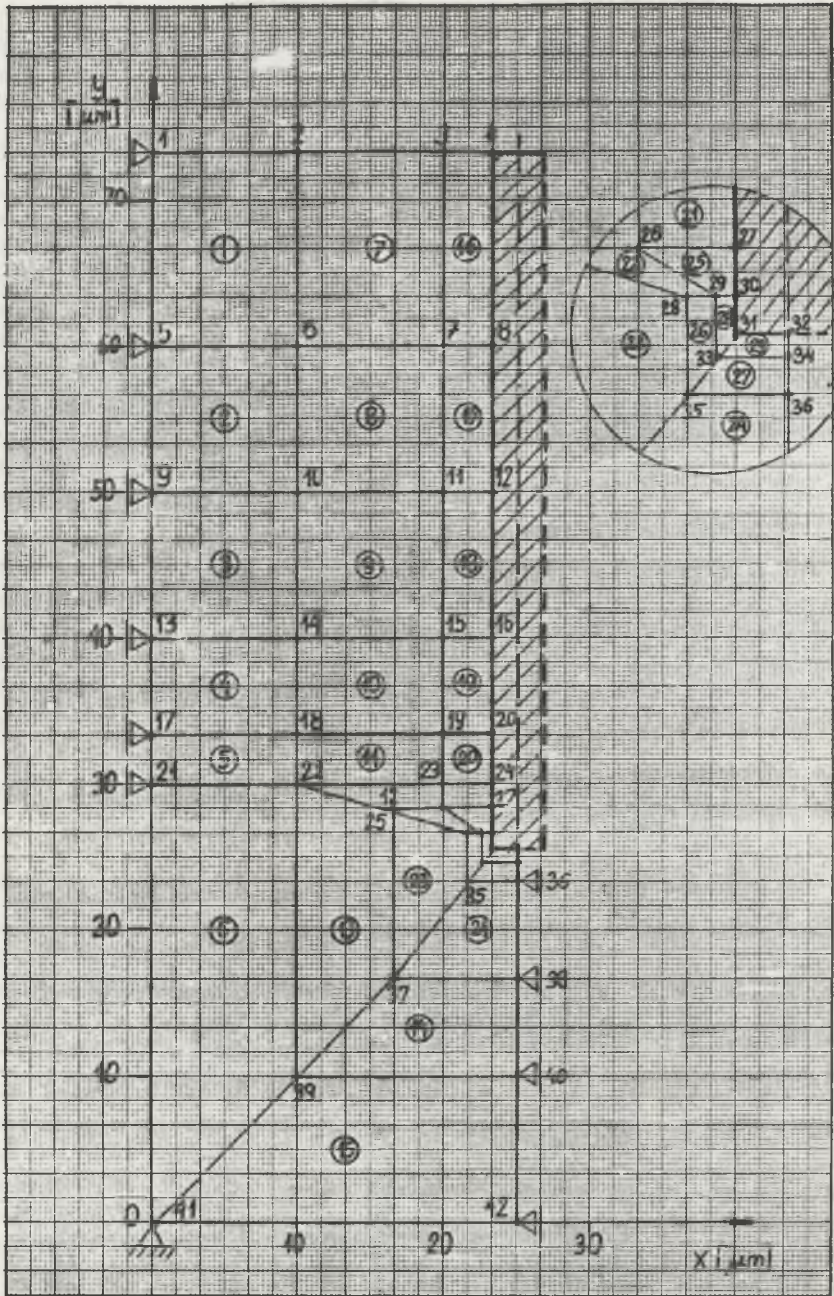
- moduł sprężystości $E_{FeAl} \approx 1,57 \cdot 10^5$ MPa,
- współczynnik Poissona $\mu_{FeAl} \approx 0,24$.

Obszar obliczeniowy podzielono na 29 elementów czterowęzłowych oraz 42 węzły (rys. 52).

W pierwszym etapie oddziaływanie naprężeń odlewniczych uwzględniono w modelu przez nadanie odpowiednich stałych przemieszczeń początkowych węzłom leżącym na granicy faz osnowa-węgiel Al_4C_3 , o numerach: 4, 8, 12, 16, 20, 24, 27, 30 i 31. Założono przy tym, że przemieszczenie to zachodzi jedynie w kierunku poziomym. Wartość tego przemieszczenia wynosi więc:

$$\frac{\Delta b_0}{2} = c_I \cdot \frac{b_0}{2} = 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3,54}{2} = 0,0025 \mu m$$

Dla etapów II i III przemieszczenia poszczególnych węzłów wyznaczono zgodnie z przyjętym modelem fizycznym (rys. 33). Węzłom leżącym na granicy fazowej: osnowa- $Al(OH)_3$ nadano przemieszczenia stałe, wynikające z wartości odkształcenia, zaś węzłom pozostałym, t.j. leżącym na granicy fazowej: osnowa- Al_4C_3 (obszar poniżej frontu reakcji chemicznej), nadano przemieszczenia, wynikające z obrotu tej granicy fazowej wokół punktu zbliżonego do środka symetrii (punkt 1 na rys. 33, zbliżony do środka symetrii układu "0").



Rys. 52. Podział obszaru obliczeniowego na elementy czterowzłowe
Fig. 52. The partition of the computable area for the four-nodes elements

Wyniki obliczeń przemieszczeń węzłów leżących na granicy faz w poszczególnych rozpatrywanych trzech etapach samorozpadu zestawiono w tabelicy 25.

Tabelica 25

Wartości obliczeniowe przemieszczeń węzłów na granicy faz w trzech etapach procesu samorozpadu odlewu ze stopu 1.1.1

Numer węzła	Przemieszczenie węzłów $\frac{\Delta b_i}{2}$ [μm]		
	Etap I	Etap II	Etap III
	$c_I = 1,41 \cdot 10^{-3}$	$c_{II} = 5,14 \cdot 10^{-3}$	$c_{III} = 5,49 \cdot 10^{-3}$
4	0,0025	0,009098	0,009717
8	0,0025	0,009098	0,009717
12	0,0025	0,009098	0,009717
16	0,0025	0,007278	0,009717
20	0,0025	0,006066	0,008089
24	0,0025	0,005459	0,007288
27	0,0025	0,005150	0,006875
30	0,0025	0,004858	0,006486
31	0,0025	0,004604	0,006146

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na określenie wartości maksymalnych naprężeń głównych oraz na zlokalizowanie obszarów o największej koncentracji tych naprężeń. Wyniki rozkładu naprężeń głównych σ_1 i σ_2 w obszarze obliczeniowym, w trzech kolejnych rozpatrywanych etapach samorozpadu przedstawiono na rys. 53 i 54.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż największa koncentracja naprężeń występuje u wierzchołka węglika, tj. w elemencie 29 obszaru obliczeniowego. Wyniki obliczeń tych naprężeń w poszczególnych rozpatrywanych etapach samorozpadu przedstawiono w tabelicy 26.

Jak wynika z tej tabelicy, maksymalne naprężenia główne σ_1 występują w elemencie 29 w węźle 31 ($x=23,56 \mu\text{m}$ i $y=25,15 \mu\text{m}$) i wynoszą:

w etapie I - $\sigma_1^{\text{max}} = 240,1 \text{ MPa}$,

w etapie II - $\sigma_1^{\text{max}} = 457,0 \text{ MPa}$,

w etapie III - $\sigma_1^{\text{max}} = 602 \text{ MPa}$.

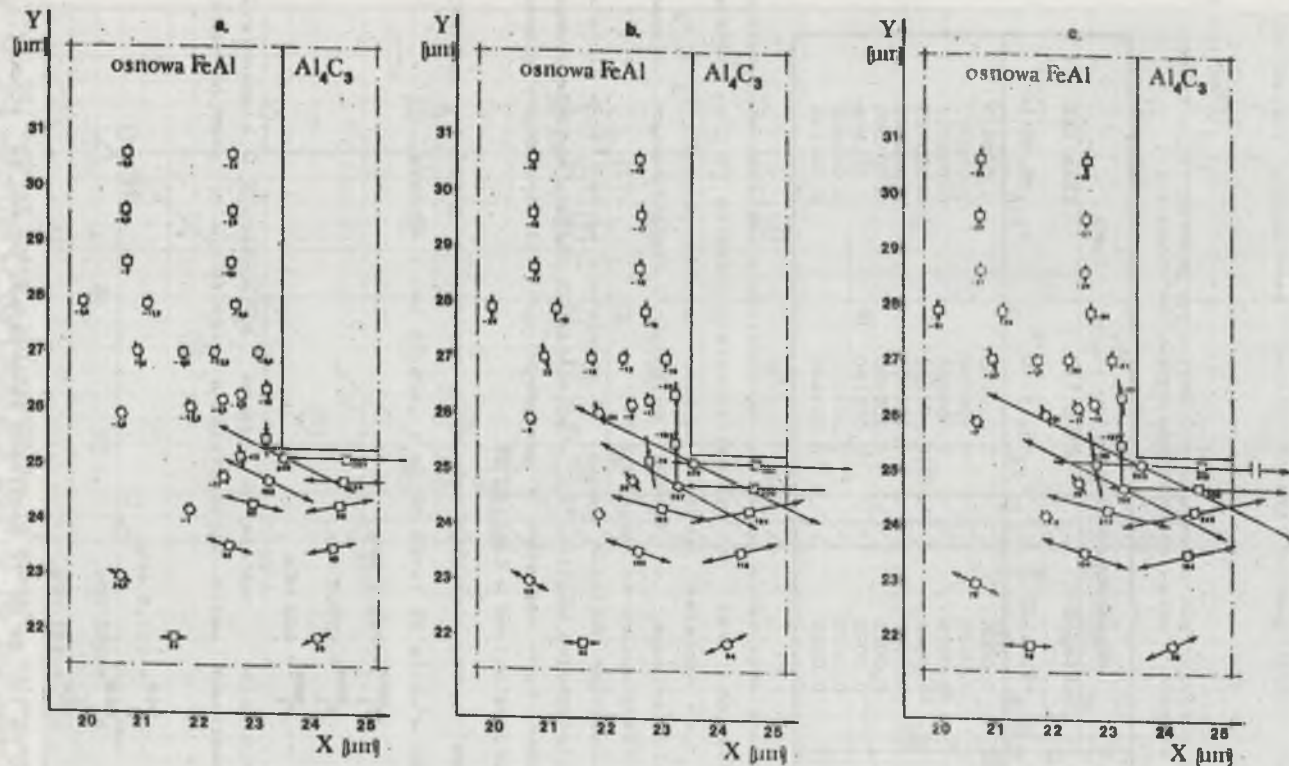
Natomiast minimalne naprężenia główne σ_2 występują w elemencie 28 również w okolicach węzła 31 (współrzędne $x=23,15 \mu\text{m}$ i $y=25,48 \mu\text{m}$) i wynoszą:

w etapie I - $\sigma_2^{\text{min}} = -197,5 \text{ MPa}$,

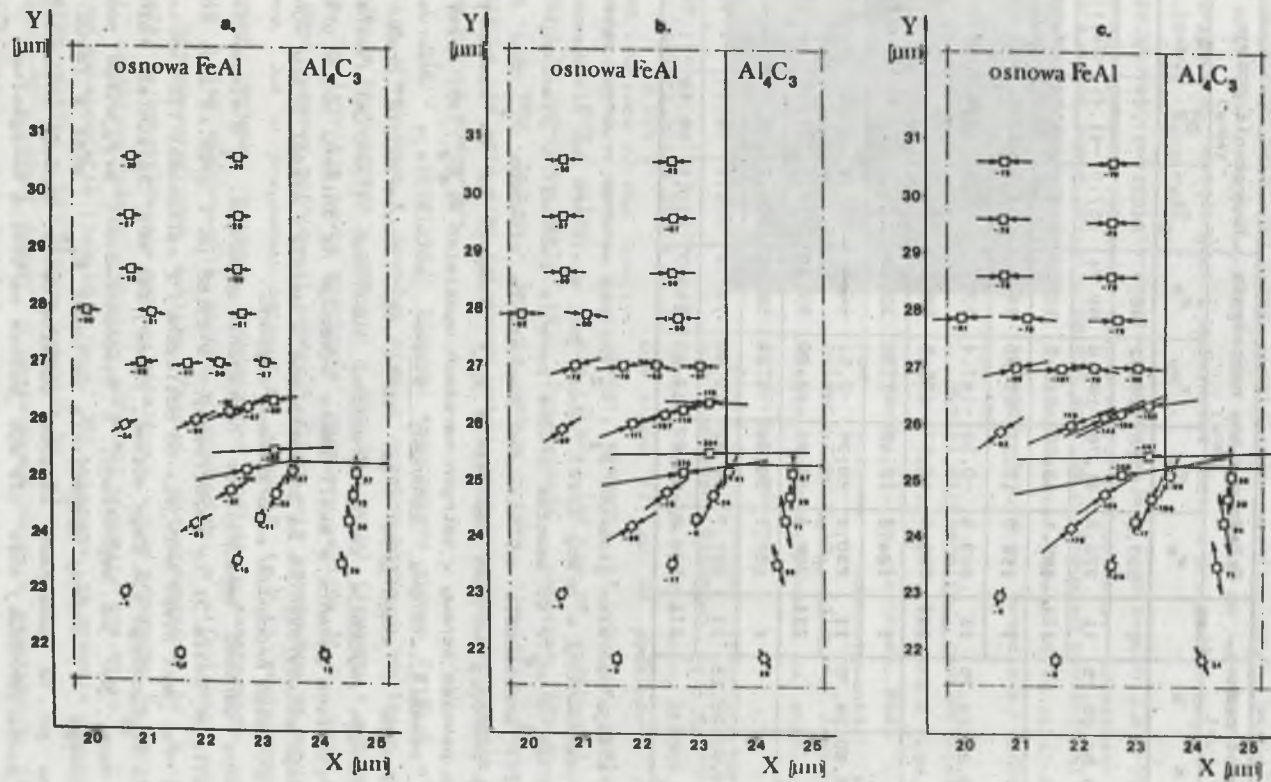
w etapie II - $\sigma_2^{\text{min}} = -333 \text{ MPa}$,

w etapie III - $\sigma_2^{\text{min}} = -441 \text{ MPa}$.

Ze względu na to, że po 72 godzinach samorozpadu odlewu ze stopu 1.1.1 stwierdza się spadek odkształcenia osnowy metalowej, można przyjąć, że wyznaczone w elemencie nr 29 naprężenia osiągają wartość maksymalną.



Rys. 53. Rozkład naprężeń głównych σ , w obszarze obliczeniowym:
 a - stan po odlaniu; b - po 48 godzinach; c - po 72 godzinach
 Fig. 53. The stress pattern σ , in the computable area:
 a - after casting; b - after 48 h; c - after 72 h



Rys. 54. Rozkład naprężeń głównych σ_1 w obszarze obliczeniowym:
 a - stan po odlaniu; b - po 48 godzinach; c - po 72 godzinach
 Fig. 54. The stress pattern distribution σ_1 in the computable area:
 a - after casting; b - after 48 h; c - after 72 h

Tablica 26

Wyniki obliczeń składowych stanu naprężenia naprężeń głównych w elemencie nr 29 u wierzchołka węglika, w poszczególnych etapach samorozpadu

Numer węzła	Współrzędne [μm]		Etap	Składowe stanu naprężenia [MPa]				Naprężenia główne [MPa]		
	x	y		σ_x	σ_y	τ_{xy}	σ_z	σ_1	σ_2	Kąt [deg]
31	23,56	25,15	I	197,2	5,68	-100,3	48,7	240,1	-37,19	-23,16
			II	373,8	41,78	-185,9	99,74	457,0	-41,41	-24,11
			III	495,1	42,29	-245,5	129,0	602,6	-65,24	-23,66
33	23,24	24,75	I	116,0	-13,37	-80,90	24,63	154,9	-52,26	-25,68
			II	223,5	-0,39	-147,4	53,35	296,6	-75,59	-26,39
			III	296,2	-10,67	-195,6	68,52	391,4	-105,9	-25,95
34	24,60	24,75	I	124,2	12,46	-1,38	32,79	124,2	12,45	-0,71
			II	230,1	20,35	-2,51	60,1	210,1	20,32	-0,69
			III	308,4	27,91	-2,99	80,70	308,4	27,88	-0,61
32	24,69	25,15	I	207,1	36,88	-4,24	58,55	207,2	36,77	-1,43
			II	381,7	66,82	-10,96	107,6	382,1	66,44	-1,99
			III	509,8	88,87	-12,87	143,7	510,2	88,48	-1,75

Wzajemna relacja naprężeń głównych σ_1 i σ_2 spełnia warunek kruchej pęknięcia stopów przedstawiony w pracy [119]. Otóż, gdy spełnione są nierówności: $\sigma_1 > \sigma_2$ i $3\sigma_1 + \sigma_2 > 0$, wówczas kruche pęknięcie zachodzi w płaszczyznach (łupliwości) prostopadle do kierunku naprężenia głównego σ_1 , gdy jego wartość przekroczy wartość naprężenia σ_{kr} . Prowadzi to do wystąpienia pierwszych pęknięć osnowy w ostrych narożach wydzielen Al_4C_3 . Takie przebieg kruchej pęknięcia osnowy badanych stopów potwierdzają obserwacje metalograficzne i skaningowe (rys. 45 i 46). Powierzchnie produktów samorozpadowych wykazują cechy przełomu łupliwego trankrystalicznego. Przebieg zjawiska pęknięcia w skali makro wskazuje na znikomy wpływ granic ziarn, czego potwierdzeniem są prezentowane w dalszej części pracy wyniki składu ziarnowego produktów samorozpadu.

Obliczona wartość maksymalnego naprężenia głównego σ_1 w elemencie nr 29, w okolicach węzła 31 (o współrzędnych $x=23,56 \mu m$ i $y=25,15 \mu m$), równa około 603 MPa, jest nieco mniejsza od obliczonej z zależności (32) wartości naprężenia krytycznego dla tego odlewu, równej 644 MPa. Zaistniałe różnice wynikać mogą, jak już wspomniano, z niedoskonałości przyjętego modelu obliczeniowego i metody wyznaczania wartości K_{Ic} oraz z faktu, że wyznaczona po 72 godzinach wartość odkształcenia osnowy metalowej w warstwie powierzchniowej może nie być jeszcze wartością maksymalną.

Wartość maksymalna naprężenia głównego, oznaczonego σ_1^{\max} , występującego u wierzchołka węglika w stanie po odlaniu, a będąca rezultatem hamowania skurczu osnowy metalowej przez wydzielenia węglika Al_4C_3 , wynosi około 240 MPa. Jak z tego wynika, jest ona zbliżona do wartości naprężenia krytycznego σ_{kr} obliczonych z zależności (32), w przypadku gdy w odlewie pojawi się faza $FeAl_2$.

Znajduje to swe potwierdzenie w obserwacjach i opisanych już przypadkach wstępnego pęknięcia odlewów bezpośrednio po odlaniu, zwłaszcza odlewów zawierających ponad 38% Al i od 0,6 do 1,0% C. Przykład powierzchni próbki ze stopu zawierającego 38,7% Al i 0,82% C, odlanej do formy miedzianej przedstawia rys. 55.



Rys. 55. Powierzchnia próbki ze stopu zawierającego 38,7% Al i 0,82% C

Fig. 55. Surface of the specimen composed of 38,7% Al and 0,82% C alloy

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej obszaru 1 (35,2% Al) i obszaru 2 (49,25% Al) wskazują, iż są to fazy $FeAl$ i $FeAl_2$. Pod wpływem oddziaływania naprężeń odlewniczych $\sigma_0 > \sigma_{kr}$ (dla tej fazy) próbka uległa kruchemu pęknięciu w stanie bezpośrednio po odlaniu.

Stwierdzono również nieznaczną koncentrację naprężeń głównych σ_1 i σ_2 w obszarze osnowy, leżącym przy granicy $Al(OH)_3$ i Al_4C_3 . Dla etapu II (po 48 godzinach) jest to obszar elementu 17 (okolice węzła 12), a dla etapu III (po 72 godzinach), obszar elementu 18 (okolice węzła 16). Zwiększenie naprężeń głównych jest rzędu kilku MPa. Jednak - jak się wydaje - taka niewielka koncentracja naprężenia nie może mieć istotnego wpływu na ewentualne powodzenie pęknięć osnowy w tych obszarach.

Z wielu obserwacji procesu samorozpadu stopów Fe-Al-C o różnym składzie chemicznym i fazowym oraz z przeprowadzonych obliczeń wartości naprężenia krytycznego w oparciu o przyjęty model fizyczny i matematyczny wynika, że istnieją pewne graniczne rozmiary węglika Al_4C_3 , przy których (dla danej osnowy metalowej) samorozpad zostanie zahamowany na powierzchni odlewów. Już w przypadku odlewu ze stopu 5 (p. 7.1) stwierdzono brak wyraźnych objawów pęknięcia powierzchni odlewu i samorozpadu, nawet po upływie 3 lat ekspozycji próbki w środowisku o wilgotności względnej 100%. Rentgenograficzna analiza fazowa, przeprowadzona po 2 latach, wykazała, że odkształcenie osnowy metalowej, w tym przypadku na bazie fazy $FeAl$ i częściowo roztworu stałego $\alpha(Fe,Al)$ wynosiło $\epsilon = 4,98 \cdot 10^{-3}$. Z kolei, stosując metalografię ilościową (rys. 30) wykazano, że średnia powierzchnia wydzielen węglika w tej próbce wynosiła $32 \mu m^2$.

Zgodnie z wynikami badań w początkowym okresie samorozpadu (liniowy przyrost masy) rolę decydującą odgrywiają wydzielenia węglika Al_4C_3 o

współczynnika kształtu $F \leq 0,2$. Tak więc obliczone z zależności (28) rozmiary tych węglików są następujące: szerokość $b_0 = 1,5 \mu\text{m}$ i długość $h_0 = 21,3 \mu\text{m}$.

Z kolei (patrz tab. 24) wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} dla stopu o składzie chemicznym, zbliżonym do stopu 5, wynosi średnio $5,25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Tak więc krytyczna wartość naprężeń dla stopu 5, obliczona z zależności (32), wyniesie około 1100 MPa.

Porównując zatem maksymalną, utrzymującą się dla próbki ze stopu 5 wartość odkształcenia powierzchniowego osnowy metalowej równą $4,98 \cdot 10^{-3}$ z wartością odkształcenia powierzchniowego osnowy próbki ze stopu 1.1.1 (tablica 22), która po przereagowaniu węgla (na głębokości do około 22 μm) wynosi około $5,14 \cdot 10^{-3}$, można przyjąć, że dla stopu 5 są to maksymalne wartości odkształcenia. Wynikają one bowiem z oddziaływania związku $\text{Al}(\text{OH})_3$, utworzonego z całej objętości wydzielen węgla powierzchniowego Al_4C_3 . Z drugiej strony, przy odkształceniu równym $5,14 \cdot 10^{-3}$ w próbce 1.1.1, maksymalna wartość naprężenia głównego σ_1 przy wierzchołku węgla wynosi około 457 MPa. A więc jest to wartość znacznie mniejsza od naprężenia krytycznego - w tym przypadku 1100 MPa, wymaganego do zapoczątkowania pęknięć na powierzchni odlewu.

Podobne zachowanie się odlewów ze stopów Fe-Al-C o składzie eutektycznym i lekko nadeutektycznym (od 28 do 29,5% Al) zaobserwowali Podrzucki i Wołtyśiak w swoich pracach [19,22,23], w których jest mowa o próbkach metalograficznych zachowujących lustrzaną powierzchnię nawet po kilku latach.

Również autor patentu [31] stwierdza, że podgrzanie stopu Mn-Al-C do wysokiej temperatury, ponad 1773 K, zapobiega samorozpadowi odlewów, co niewątpliwie wiąże się z uzyskaniem bardzo drobnych wydzielen węgla Al_4C_3 o współczynniku kształtu $F \rightarrow 1$.

Można więc stwierdzić, że stopy Fe-Al-C zawierające 28 - 29,5% Al i do 1,0% C, przegrzane do temperatury ponad 1923 K, będą zawierały węgiel eutektyczny i nadeutektyczny o powierzchni wydzielen nie przekraczającej $35 \mu\text{m}^2$. Wymiary tych wydzielen, mimo przebiegu reakcji na powierzchni odlewów, nie zapewnią przekroczenia krytycznej wartości naprężeń, wskutek czego proces samorozpadu zostanie zatrzymany na powierzchni odlewu. W tym zakresie wartości aluminium znajdują się także stopy objęte zgłoszeniem patentowym PRL [24].

7.5. Wpływ parametrów topienia i krzepnięcia na morfologię węgla Al_4C_3 oraz ziarnistość produktów samorozpadowych

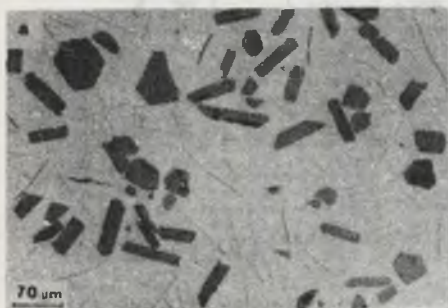
Wysokoaluminowe stopy Fe-Al-C uzyskać można w ten sposób, że najpierw w tyglu pieca (np. indukcyjnego) wytapia się wstępnie stop Fe-C o określonej zawartości węgla, a następnie uzupełnia się ciekłą kapiel stałym aluminium lub miesza z aluminium uprzednio roztopionym. Można też wstępnie przygotować stop Fe-Al, a następnie dopiero wprowadzić do kapieli węgiel zawarty w surowce lub nawęglac wprowadzonym na powierzchnię nawęglaczem.

Można także wszystkie te składniki wsadu przetapiać równocześnie.

W pracy [62] przedkłada się technologię wytwarzania żeliwa w sokoaluminowego, polegającą na wytopieniu najpierw zeprawy żelazo-aluminiowej, a następnie wprowadzeniu materiałów wysokowęglowych.

W każdej z tych technologii obserwowano podczas przetapiania składnikowo-wsadu podobne zjawisko nagłego gęstnienia kąpieli w trakcie dozowania aluminium bądź węgla. Na powierzchni kąpieli tworzy się gęsta, szybko krzepnąca skorupa, uniemożliwiająca spust stopu do kadzi odlewniczej. Zjawisko to jest szczególnie widoczne podczas wprowadzania aluminium do stopu zawierającego już ostateczną ilość węgla. W miarę dozowania aluminium do kąpieli jej gęstość zwiększa się - na powierzchni tworzy się trudno topliwa skorupa żużlowa. Analiza jej składu chemicznego i fazowego wykazała znacznie zwiększoną w niej - w stosunku do kąpieli - zawartość węgla i aluminium oraz obecność węglika Al_4C_3 . Potwierdzeniem tego mogą być wyniki obserwacji metalograficznych próbek, pobranych z odlewu zakrzepłego w tygielku, pieca indukcyjnego (rys. 56).

W próbie pobranej z powierzchni odlewu stwierdzono 42,2% Al i 1,08% C. W próbce natomiast z obszaru środkowego - 34,2% Al i 1,08% C. Ta węglkowa skorupa ściągnięta z lustra kąpieli uległa po krótkim



Rys. 56. Struktura odlewu $\phi 38 \times 80$ mm ze stopu Fe-Al-C (35% Al; 1,1% C), FeAl i Al_4C_3 :

a - środek odlewu; b - powierzchnia odlewu

Fig. 56. The structure of the Fe-Al-C alloy specimen (35% Al; 1,1% C):

FeAl and Al_4C_3 :

a - the cast center; b - the cast surface

czasie samorzutnemu rozpadowi.

Zjawisko spontanicznego powstawania i wypływania na powierzchnie węglika Al_4C_3 można wytłumaczyć tym, że powyżej 28% Al, w kąpieli istnieją warunki do krystalizacji węglika nadeutektycznego.

Najnowsze teorie budowy stopów w stanie ciekłym [107,120] wskazują na możliwość występowania w kąpieli tzw. stanów bliskiego uporządkowania (embrionów fluktuacyjnych), które składem chemicznym i rozłożeniem atomów odpowiadają budowie danej fazy w stanie stałym. Liczba embrionów fluktuacyjnych zwiększa się ze zmniejszeniem temperatury kąpieli oraz ze

-wzwiększeniem zawartości składników tworzących daną fazę.

A więc w ciekłym stopie Fe-Al-C zawierającym ponad 28% Al dalsze sukcesywne dozowanie aluminium prowadzi do lokalnego wzbogacenia cieczy w ten składnik oraz obniżenia jej temperatury, co w warunkach topienia w piecu indukcyjnym ma miejsce przy powierzchni. W wyniku lokalnego przechłodzenia kąpieli dochodzi do przekroczenia równowagowej temperatury krystalizacji Al_4C_3 (dla określonej zawartości Al i C) i na istniejących embrionach fluktuacyjnych, pełniących rolę zarodków dochodzi do krystalizacji pierwotnego węgla Al_4C_3 . Węgiel Al_4C_3 o małej gęstości właściwej wypływa na powierzchnię, tworząc szybko krzepnącą skorupę. Obserwowano nawet przypadek całkowitego przejścia stopu ze stanu ciekłego w stan stały (sytki). Ponowne stopienie wymagało wtedy bardzo znacznego podwyższenia temperatury i energicznego mieszania, co jest niewątpliwie związane z rozpuszczaniem się w kąpieli nadeutektycznego węgla Al_4C_3 (rozpadem na kompleksy warstwowe).

Takie zachowanie się wysokoalumiiniowych ciekłych stopów, zawierających nadeutektyczny węgiel Al_4C_3 , można porównać z procesem wydzielania i rozpuszczania grafitu w żeliwie nadeutektycznym. Silnie anizotropowy (warstwowy) charakter budowy grafitu sprawia, że podczas topienia wsadu metalowego i przegrzewania ciekłego żeliwa z łatwością ulegają zrywaniu słabe wiązania molekularne pomiędzy poszczególnymi warstwami, zaś wewnątrz poszczególnych płaskich warstw istnieją silne wiązania kowalენტne, jeszcze w temperaturze do 2000°C [107]. W tak wysokiej temperaturze stwierdzono obecność cząstek grafitu o wymiarach od 10 do 10000 Å [108], a więc od skali atomowej do submikroskopowej. Cząstki te mogą więc pełnić rolę zarodków grafitu, między innymi poprzez wzajemne łączenie się w większe aglomeraty.

Węgiel Al_4C_3 krystalizuje również w układzie heksagonalnym o budowie warstwowej.

Potwierdzeniem tego mogą być wyniki obserwacji mikroskopowych (rys. 45) i skaningowych (rys. 46) prowadzonych w trakcie samorozpadu odlewów. Wskutek oddziaływania na te węgliki dużego naprężenia sciskającego dochodzi do ich warstwowego pęknięcia, co uwidacznia się w momencie pęknięcia osnowy i jej natychmiastowego odciążenia.

Już w wyniku wstępnej oceny istotności wpływu czynników technologicznych na przebieg procesu krzepnięcia wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C wskazano na związek pomiędzy temperaturą odlewania i szybkością chłodzenia odlewów a najistotniejszymi z punktu widzenia samorozpadu cechami morfologii Al_4C_3 . W celu pełniejszego wyjaśnienia wzajemnych zależności stopy od 1.1.1 do 1.2.4 przeanalizowano pod względem przebiegu procesu krzepnięcia, poddając je termicznej analizie różniczkowej (ATD) (rys. 57 i 58).

Uzyskane dane, charakteryzujące przebieg krzepnięcia badanych stopów, przedstawiono w tabelicy 27.

Tablica 27

Wyniki analizy termicznej i różniczkowej stopów -
II seria wytopów oraz stopów wg [54,109]

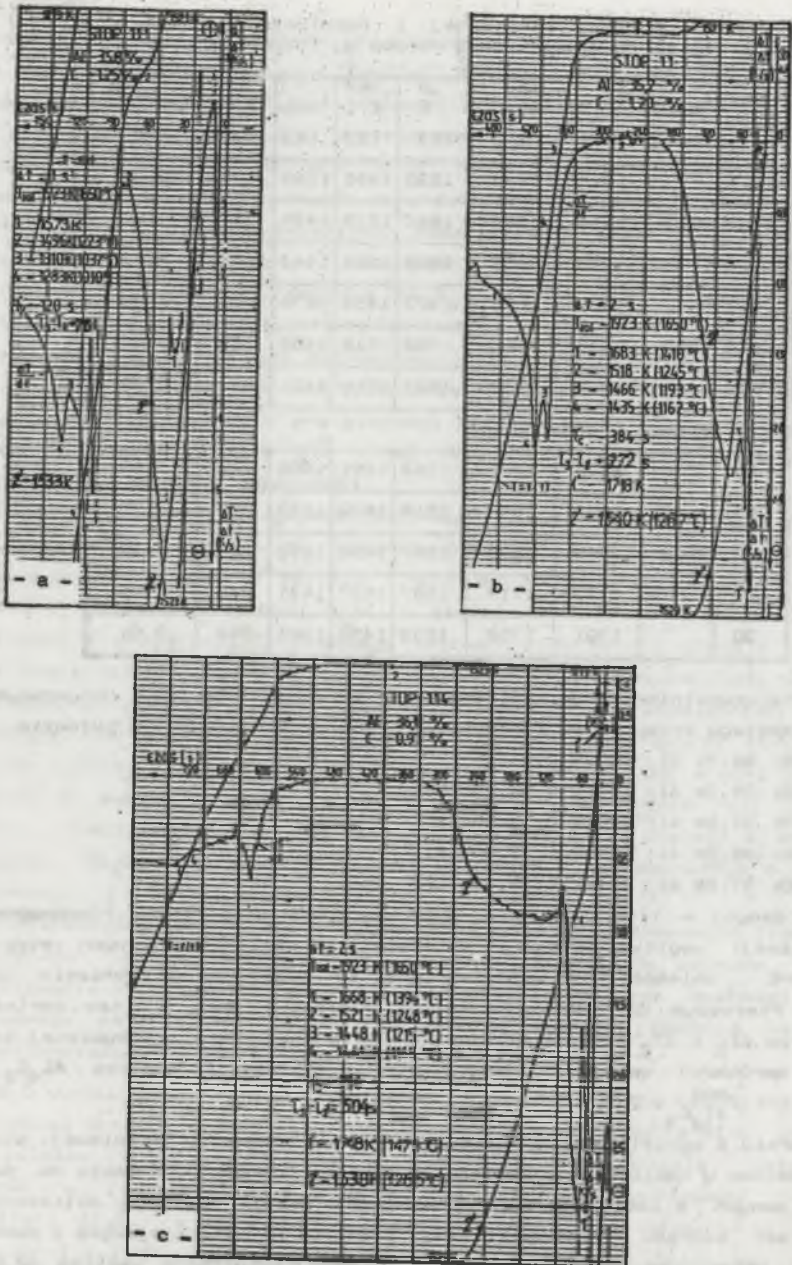
Numer stopu	T _{odl.} [K]	T _{Al₄C₃} ^P [K]	T _{Al₄C₃} ^{max} [K]	T _E ^P [K]	T _E ^{max} [K]	T _{sol} [K]	t _{3-t₂} [s]	μ _p · 10 ⁻⁴ [m·s ⁻¹]
1.1.1	1823	1690*	1673	1533	1496	1283	76	25,00
1.1.3		1718	1683	1540	1518	1435	272	7,00
1.1.4		1746	1668	1538	1521	1441	504	3,77
1.2.1	1823	1665*	1658	1473	1456	1278	72	26,30
1.2.3		1678	1660	1556	1516	1455	256	7,42
1.2.4		1703	1663	1523	1516	1461	488	3,88
* - wartość prawdopodobna								
10	1873	1838	1791	1553	1481	1406	248	7,66
50		1863	1847	1516	1449	1373	264	7,20
70		1848	1826	1557	1486	1452	260	7,30
20		1773	1717	1587	1537	1431	245	7,75
30		1791	1758	1533	1432	1361	268	7,01

Dane te uzupełniono wynikami uzyskanymi w pracach [54,109], dotyczącymi badań przebiegu krzepnięcia i samorozpadu stopów Fe-Al-C-Mn, o składzie:

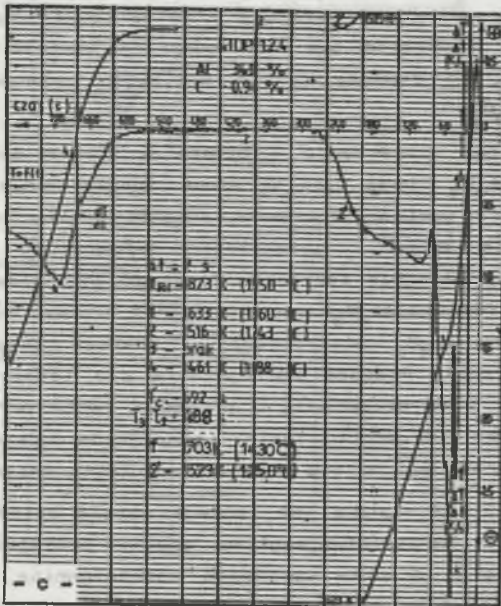
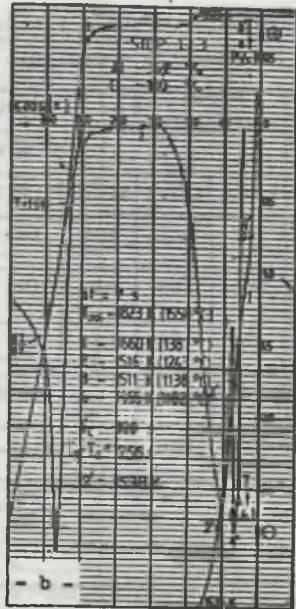
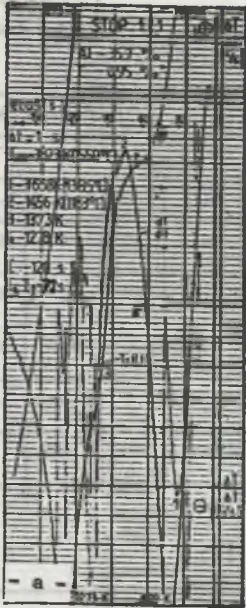
- stop 10: 36,7% Al; 0,93% C;
- stop 50: 38,0% Al; 1,11% C; 8,65% Mo;
- stop 70: 37,5% Al; 0,92% C; 4,85% W;
- stop 20: 36,0% Al; 0,84% C; 9,40% Ni;
- stop 30: 37,0% Al; 1,14% C; 9,75% Cr.

Brak danych w literaturze na temat wartości temperatury równowagowej krystalizacji węgla Al₄C₃ i eutektyki w wieloskładnikowych stopach Fe-Al-Mn-C uniemożliwia właściwą analizę przebiegu krzepnięcia tych stopów. Pierwszym uproszczeniem w tym względzie jest analiza wartości parametrów ΔT₁ i ΔT₂ obliczonych na podstawie znajomości rzeczywistej (dla danych warunków) wartości temperatury krystalizacji węgla Al₄C₃ i eutektyki (T_{Al₄C₃}^{max} i T_E^{max}).

W oparciu o wyniki badań z wykorzystaniem metalografii ilościowej, które przedstawiono w tablicy 15 i tablicy 16 oraz na rys. 35-40, a także na podstawie danych z tablicy 27, przeanalizowano związki pomiędzy obliczonymi wartościami zakresu temperatury ΔT₁ i ΔT₂ a najistotniejszymi z punktu widzenia samorozpadu, cechami morfologii nadeutektycznego węgla Al₄C₃. Zestawienie tych wielkości przedstawiono w tablicy 28 oraz na rys. 59 i 60, dla odlewów krzepnących w formie piaskowej ($\bar{\mu}_p \approx 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).



Rys. 57. Wykres analizy termicznej $T=f(t)$ i analizy różniczkowej:
 a - stop 1.1.1; b - stop 1.1.3; c - stop 1.1.4
 Fig. 57. The TA and DTA curves for the:
 a - alloy 1.1.1; b - alloy 1.1.3; c - alloy 1.1.4



Rys. 58. Wykres analizy termicznej $T=f(t)$ i analizy różniczkowej:

a - stop 1.2.1; b - stop 1.2.3; c - stop 1.2.4

Fig. 58. The TA and DIA curves for the:

a - alloy 1.2.1; b - alloy 1.2.3; c - alloy 1.2.4

Tablica 28

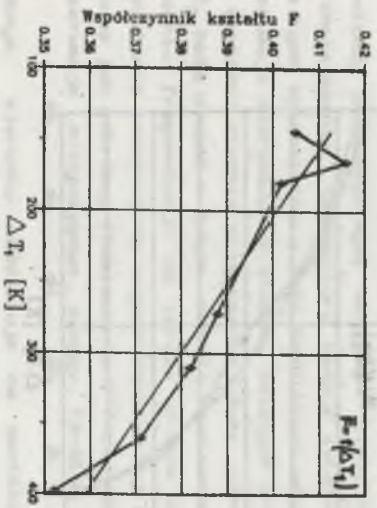
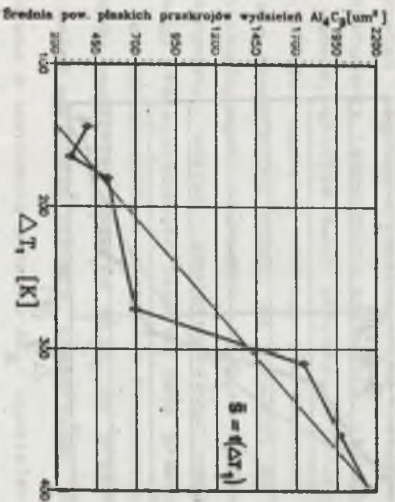
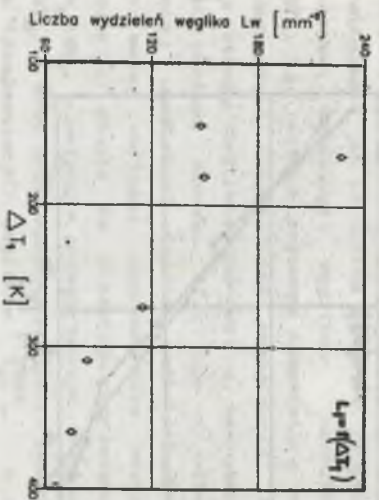
Zestawienie wartości zakresów temperatury ΔT_1 i ΔT_2 z wartościami parametrów morfologii nadeutektycznego węgla Al_4C_3

Parametr	Forma miedziana		Forma piaskowa								Mikrosfery	
	Numer stopu											
	1.1.1	1.2.1	1.1.3	1.2.3	10	20	30	50	70	1.1.4	1.2.4	
ΔT_1	177	202	165	144	310	180	272	398	360	147	147	
ΔT_2	250	165	240	163	82	156	115	26	47	255	160	
$\bar{S} [\mu m^2]$	92	112	291	397	1745	525	693	2150	1965	819	1308	
F	0,452	0,441	0,416	0,405	0,382	0,402	0,388	0,352	0,37	0,418	0,415	
$l_w [mm^{-2}]$	523	295	227	148	84	150	115	66	75	50	53	
gdzie: $\Delta T_1 = T_{Al_4C_3}^{max} - T_E^{max} \quad [K]$												
$\Delta T_2 = T_{odl} - T_{Al_4C_3}^{max} \quad [K]$												

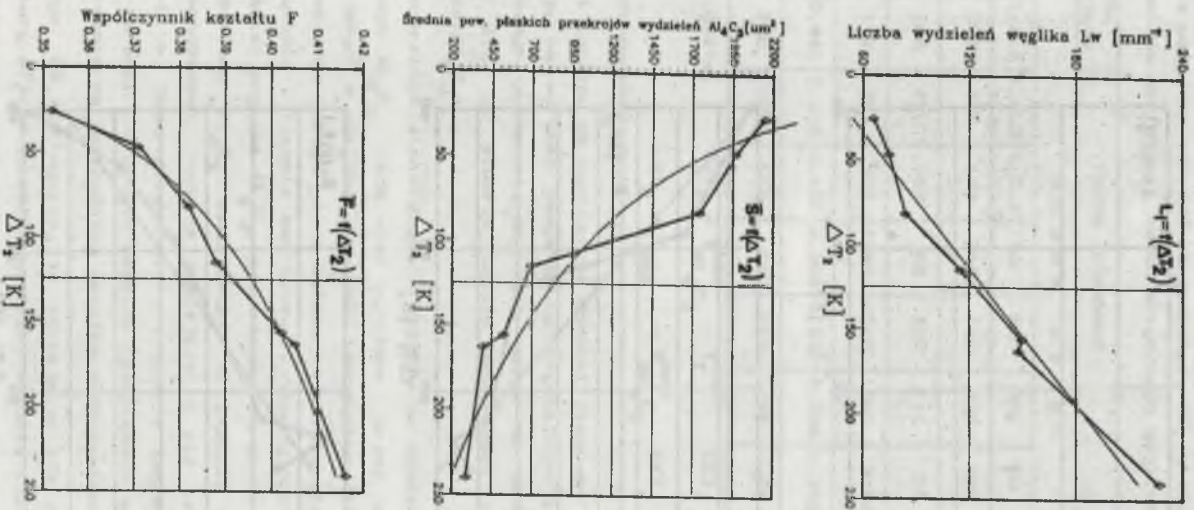
Z tablicy 27 i tablicy 28 wynika, że dodatki stopowe (Ni, Cr, Mo, W) bardzo istotnie wpływają na wartość temperatury krystalizacji węgla Al_4C_3 i eutektyki. Tym samym uwidacznia się ich wpływ na wartość analizowanych wielkości ΔT_1 i ΔT_2 , co stwarza dalsze możliwości sterowania cechami morfologii węgla Al_4C_3 .

W ujęciu generalnym stwierdzone różnice w ocenie cech morfologii węgla pierwotnego Al_4C_3 będą więc wyrażone przez wpływ bardzo wielu czynników decydujących o wartości zakresów temperatury ΔT_1 i ΔT_2 . Czynniki te podczas topienia stopu i zwiększania temperatury kąpieli będą decydowały o obecności i liczbie embrionów fluktuacyjnych (zarodków Al_4C_3) oraz drobnych cząstek węgla Al_4C_3 , pochodzących z procesu rozpuszczania i fragmentacji wydzielen Al_4C_3 utworzonych w trakcie topienia (według opisanego już mechanizmu). Podczas zmniejszania się temperatury ciekłej kąpieli czynniki te będą decydowały o procesie łączenia się embrionów fluktuacyjnych w zarodki i drobnych cząstek (kompleksów warstwowych) Al_4C_3 , w coraz większe rozmiarami aglomeraty węgla nadeutektycznego.

Wprawdzie z rys. 59 nie wynika, że istnieje ścisła zależność pomiędzy zakresem temperatury ΔT_1 a udziałem węgla, średnią powierzchnią płaskich przekrojów wydzielen oraz średnią wartością współczynnika F, to jednak można przewidzieć z dość dużym prawdopodobieństwem, że w miarę zwiększenia tego zakresu temperatury, a więc wydłużania czasu przebywania wydzielen węgla nadeutektycznego w kąpieli ich rozmiary powinny być większe, a ich kształty zbliżone do wydłużonych pałeczek. W zakresie temperatury ΔT_1



Rys. 59. Zależność pomiędzy zakresem temperatury ΔT_1 , a wybranymi cechami morfologii węglikow Al_4C_3
 Fig. 59. The effect of the temperatures range ΔT_1 on the Al_4C_3 carbides morphology



Rys. 60. Zależność pomiedzy zakresem temperatury ΔT_2 a wybranymi cechami morfologii węglików Al_4C_3 carbides morphology

zachodzą równocześnie dwa procesy - wzrost węglików oraz ich wypływanie na powierzchnię kąpieli. Ten ostatni proces może być przyczyną zupełnego braku zależności pomiędzy zakresem ΔT_1 a liczbą węglików nadeutektycznych.

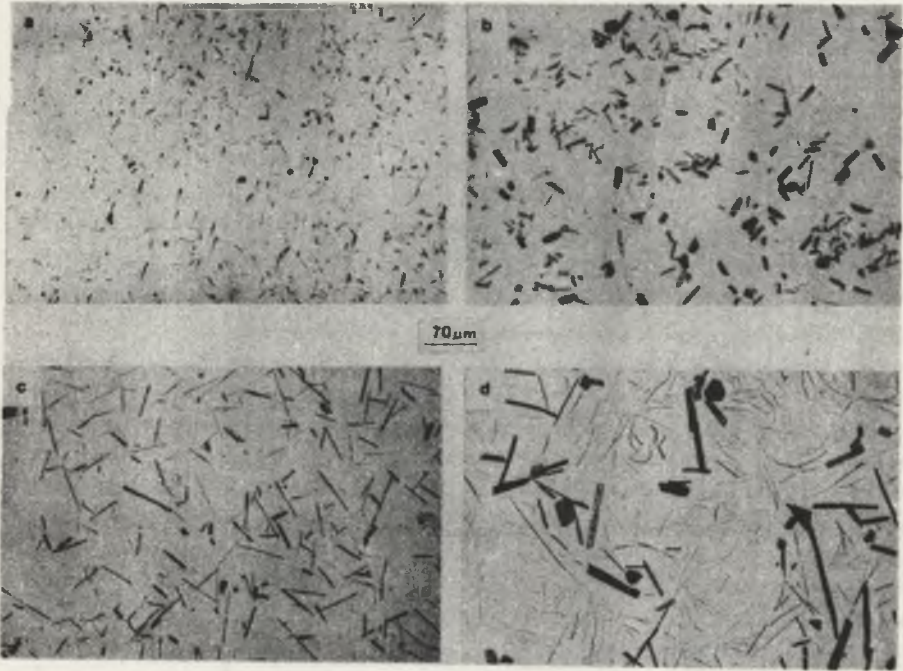
Istnieje natomiast, jak to wynika z rys. 60, bezpośredni związek pomiędzy omawianymi cechami morfologii węglików nadeutektycznych a zakresem temperatury ΔT_2 , tj. różnicą pomiędzy temperaturą odlewania (w przypadku badanych stopów równa temperaturze przegrzania) a temperaturą, w której wydzielanie z cieczy węglików zachodzi z maksymalną intensywnością. Im mniejsza jest wartość zakresu ΔT_2 , tym w odlewie po zakrzepnięciu występuje mniej wydzieleni węgla nadeutektycznego Al_4C_3 o dużych rozmiarach i małej wartości współczynnika kształtu F . Są to więc wydzielania duże i długie na przekroju poprzecznym i w kształcie płyt o wymiarach $a \gg b_0$, w układzie przestrzennym. Przy dużej wartości zakresu temperatury ΔT_2 , a więc przy dużym przegrzaniu ponad temperaturę początku rozpuszczania (fragmentacji) węglików $T_{Al_4C_3}^{max}$ w odlewie występuje dużo drobnych wydzieleni węgla o współczynniku kształtu $F \rightarrow 1$.

Takie oddziaływanie temperatury odlewania na cechy morfologii węglików jest, jak się wydaje, wynikiem dwóch procesów. Pierwszy proces to rozpuszczanie węgla w ciekłej kąpieli, którego intensywność zwiększa się w miarę zwiększania się temperatury stopu, co prowadzi do zwiększenia się liczby embryonów fluktuacyjnych (zarodków Al_4C_3). Stąd w odlewie stwierdza się większy sumaryczny udział powierzchniowy węgla eutektycznego i nadeutektycznego. Potwierdzeniem tego są dane przedstawione na rys. 35-40. Drugi proces to rozpuszczanie i stopniowa fragmentacja utworzonych podczas topienia wsadu wydzieleni węgla Al_4C_3 po przekroczeniu temperatury $T_{Al_4C_3}^{max}$. Przy małej wartości stopnia przegrzania ponad tę temperaturę (co jest równoznaczne z wartością zakresu ΔT_2) wydzielania węgla Al_4C_3 na podobieństwo grafitu tylko częściowo ulegną rozpuszczeniu, tracąc początkowo wiązania pomiędzy poszczególnymi warstwami sieci heksagonalnej. A więc w momencie zmniejszania temperatury będzie istniała możliwość ponownego łączenia się tych aglomeratów w duże kompleksy węglkowe. Potwierdzeniem tego są obserwacje mikroskopowe stopów, odlanych przy małej wartości ΔT_2 . Przy dużej wartości stopnia przegrzania (duża wartość ΔT_2) wydzielania węgla Al_4C_3 będą ulegać w dużym stopniu rozpuszczeniu w kąpieli, a także w dużym stopniu fragmentacji na bardzo drobne cząstki, które podczas ponownego obniżania temperatury najprawdopodobniej spełniają rolę zarodków Al_4C_3 (podobnie jak embryony fluktuacyjne). Potwierdzeniem tego mogą być również obserwacje mikroskopowe stopów Fe-Al-C odlanych z wysokiej temperatury.

W podobnym kierunku oddziałuje na morfologię wydzieleni węgla Al_4C_3 szybkość chłodzenia, której wskaźnikiem może być np. liniowa szybkość krzepnięcia $\bar{\mu}_p$. Przy wolno przebiegającym krzepnięciu będą istniały dogodne warunki do wzrostu kompleksów względnie zarodków Al_4C_3 .

odwrotnie - przy intensywnym spadku temperatury warunki takie będą ograniczone.

Powyższe wnioski znajdują potwierdzenie w obserwacjach mikroskopowych stopu Fe-Al-C, zawierającego 33,5% Al i 1,12% C, odlanego z 1973 K i 1823 K do formy miedzianej i piaskowej (rys.61).



Rys. 61. Struktura odlewów ze stopu Fe-Al-C (33,5%Al i 1,12%C), FeAl i Al₄C₃:

$T_{odl} \approx 1973 \text{ K}$;	a - forma Cu	$(\mu_p \approx 21,4 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$;
	b - forma piaskowa	$(\mu_p \approx 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$
$T_{odl} \approx 1823 \text{ K}$;	c - forma Cu	$(\mu_p \approx 25,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$;
	d - forma piaskowa	$(\mu_p \approx 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$

Fig.61. The structure of the Fe-Al-C alloy casting (33,5% Al; 1,12% C), FeAl and Al₄C₃:

$T_{cast} \approx 1973 \text{ K}$;	a - Cu mould	$(\mu_p \approx 21,4 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$;
	b - sand mould	$(\mu_p \approx 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$
$T_{cast} \approx 1823 \text{ K}$;	c - Cu mould	$(\mu_p \approx 25,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$;
	d - sand mould	$(\mu_p \approx 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$

Ostatecznym efektem samorozpadu wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C jest proszek metalowy składający się z frakcji o różnej ziarnistości. W celu udzielenia prawidłowej odpowiedzi na pytanie: czy istnieje związek pomiędzy składem ziarnowym otrzymanych produktów proszkowych a cechami morfologii

węgliku Al_4C_3 przeprowadzono analizę składu ziarnowego (zgodnie z normą PN-70/H-04933) za pomocą zestawu sit firmy FRITSCH - typ 03502. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 29 i na rys.62.

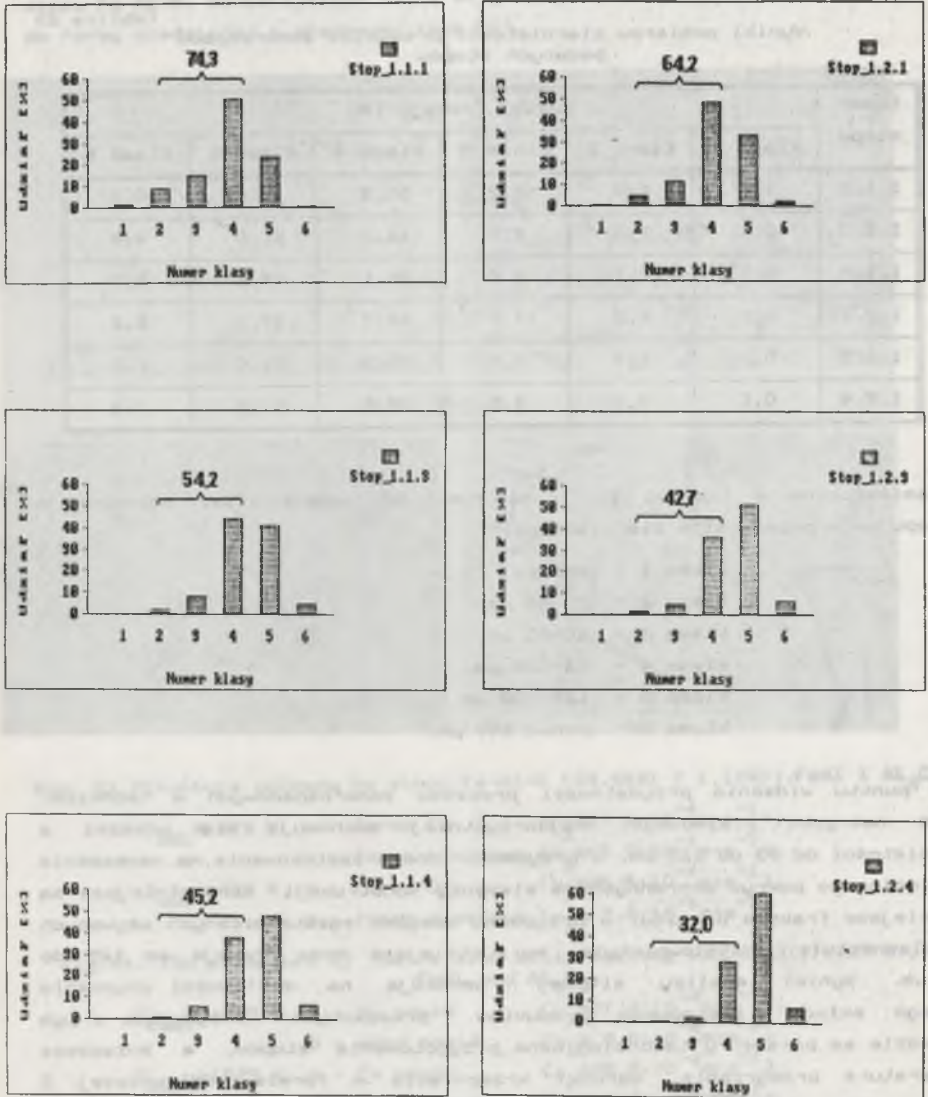
Tablica 29
Wyniki pomiarów ziarnistości produktów samorozpadu badanych stopów

Numer stopu	Udział frakcji [%]					
	Klasa 1	Klasa 2	Klasa 3	Klasa 4	Klasa 5	Klasa 6
1.1.1	1,6	8,8	15,2	50,3	23,8	0,3
1.1.3	0,2	2,0	8,0	44,2	41,0	4,6
1.1.4	0,1	1,1	6,0	38,1	48,1	6,7
1.2.1	0,5	4,5	11,5	48,2	33,1	2,2
1.2.3	0,1	1,7	4,5	36,5	51,0	6,2
1.2.4	0,1	0,9	2,5	28,6	60,8	7,2

Zamieszczone w tabelicy 29 i na rys. 62 numery klas, odpowiadają następującym przedziałom ziarnistości:

- klasa 1 - poniżej 20 μm ,
- klasa 2 - 20-40 μm ,
- klasa 3 - 40-63 μm ,
- klasa 4 - 63-125 μm ,
- klasa 5 - 125-200 μm ,
- klasa 6 - ponad 200 μm .

Z punktu widzenia przydatności proszków samorozpadowych w technice, np. do natrysku plazmowego, najkorzystniej zachowują się proszki o ziarnistości od 63 do 125 μm . W przypadku innego zastosowania, np. nanoszenia płomieniowego pokryw ochronnych na elementy konstrukcji korzystniejsze są drobniejsze frakcje proszku: w przypadku zasypek egzotermicznych używanych w odlewnictwie i stalownictwie, korzystniejsze będą frakcje od 125 do 250 μm . Wyniki analizy sitowej wskazują na możliwości uzyskania różnego składu ziarnowego produktów proszkowych. Decydujące w tym względzie są parametry technologiczne przygotowania stopów, a zwłaszcza temperatura przegrzania, warunki krzepnięcia w formie odlewniczej. Z kolei, jak wykazano, warunki te determinują cechy morfologii wydzieleni węgliku Al_4C_3 . A więc ostatecznie można stwierdzić, że dla stopów o zbliżonym składzie fazowym osnowy metalowej cechy morfologii nadeutektycznego węgliku Al_4C_3 decydują o składzie ziarnowym produktów samorozpadowych. Tak więc w przypadku stopów 1.1.1 i 1.1.2 uzyskano największy udział w produktach samorozpadowych frakcji o



Rys. 62. Porównanie składu ziarnowego produktów samorozpadowych badanych stopów
Fig. 62. The results of the self-decomposition products granulation analysis.

ziarnistości 40-125 μm , natomiast dla stopów 1.1.4 i 1.2.4 uzyskano największy udział frakcji powyżej 125 μm . Wyniki wcześniejszych badań, przedstawione w pracach [54,110], wskazują ponadto na duże znaczenie zawartości aluminium w stopie, a zwłaszcza jego składu fazowego, na skład ziarnowy produktów samorozpadowych. Szczególnie obecność fazy FeAl_2 , która pojawia się w odlewach ze stopów Fe-Al-C powyżej 38% Al, wpływa zarówno na przyspieszenie samorozpadu (niska odporność na kruche pękanie), jak również na uzyskanie produktów o znacznym udziale frakcji drobnej, tj. ziarnistości 40-125 μm , a także frakcji poniżej 20 μm .



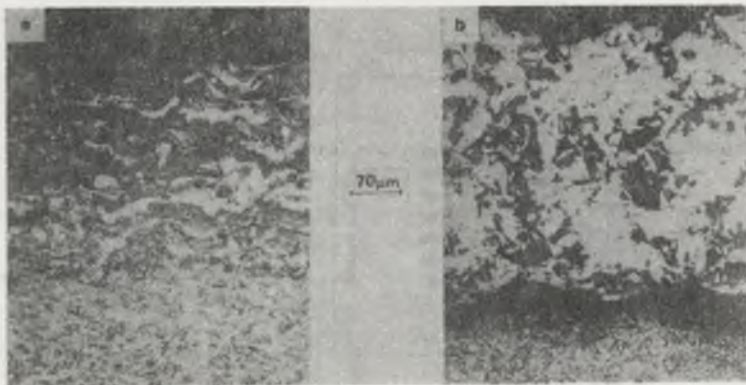
8. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA PROSZKOWYCH PRODUKTÓW PROCESU SAMORZUTNEGO ROZPADU W TECHNICIE

Szczegółowy opis technologii wytwarzania proszków metalowych na podstawie zjawiska samorozpadu odlewów przedstawiono w pracach [54-57,110,111].

Dla jednego z wytworzonych przemysłowo produktów proszkowych, zawierającego od 34 do 38% Al, przyjęto nazwę ALFER-35. Proszek ten został już wdrożony w technologii wytwarzania zasypek izolacyjno-egzotermicznych, stosowanych w odlewnictwie i stalownictwie [111].

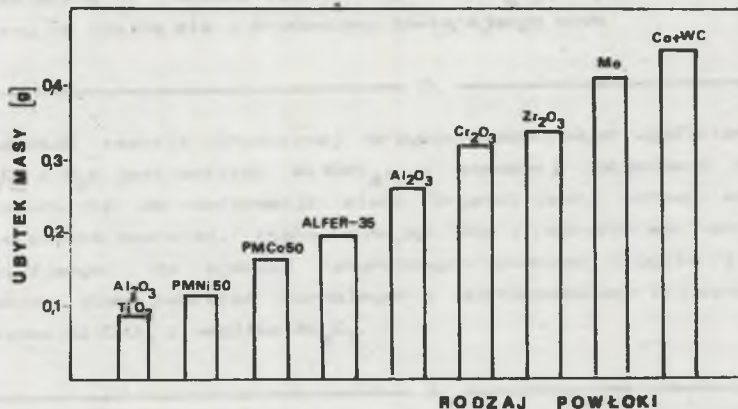
Przeprowadzone badania wstępne wskazują na kilka kierunków praktycznego wykorzystania proszków żelazo-aluminiowych, również z dodatkami chromu, niklu, manganu, molibdenu, wolframu, wanadu, boru i krzemu [110]. Zastosowanie tych proszków jest uzależnione przede wszystkim od ich składu chemicznego i ziarnowego. W stopach zawierających około 35% Al skład chemiczny produktów samorozpadowych odpowiada stechiometrycznie fazie FeAl. W stopach zawierających powyżej 45% Al występują już natomiast związki międzymetaliczne $FeAl_2$ i Fe_2Al_5 .

Proszki o składzie stechiometrycznym i podstechiometrycznym mają szczególnie korzystną kombinację własności mechanicznych, a zwłaszcza stosunkowo wysoką wytrzymałość na rozciąganie, dość znaczną twardość i dobrą odporność na korozję w wysokiej temperaturze. Powłoki wytworzone z tych proszków metodą natrysku cieplnego wykazują dużą przyczepność do podłoża (stal 45), powyżej 25 MPa. Przykłady struktury powłok, uzyskanych po natrysku płomieniowym i plazmowym, przy użyciu proszku ALFER-35, przedstawiono na rys. 63 [54].



Rys. 63. Struktura powłoki na stali 45 z proszku ALFER-35:
a - natrysk płomieniowy; b - natrysk plazmowy [54]
Fig. 63. The surface structure after thermal spraying:
a - flame spraying; b - plasma spraying [54]

Powłoki otrzymane metodą natrysku cieplnego zachowują się szczególnie korzystnie wówczas, gdy proszki metalowe zawierają oprócz aluminium i żelaza także chrom, wolfram, molibden i węgiel. Wyniki badań porównawczych odporności na zużycie strumieniowo-scierne różnych powłok, w tym z proszku ALFER-35, przedstawiono na rys. 64 [110,111].



Rys. 64. Porównanie wartości zużycia próbek przy scieraniu strumieniowo-sciernym z różnymi powłokami ochronnymi [110,111]

Fig. 64. The comparison of the wear value for specimens with different protective layers during the stream abrasion [110,111]

Dobre wyniki uzyskano również w przypadku powłok z proszków samorozpadowych Fe-Al-Cr-W o składzie zbliżonym do stechiometrycznego, z dodatkiem około 2% SiC, napawanych na stal 45 [112,113].

Proszki drugiej - nadstechiometrycznej grupy, zawierające ponad 45% Al, będą mogły być stosowane wszędzie tam, gdzie mogą zastąpić czysty proszek aluminium, w tym między innymi:

- jako nośnik aluminium w mieszankach do dyfuzyjnego aluminowania elementów ze stopów Fe, Ni i innych,
- jako zamiennik sproszkowanego cynku lub aluminium w nowoczesnych powłokach ochronnych, szczególnie tam, gdzie chodzić będzie o zabezpieczenie przed oddziaływaniem wysokiej temperatury,
- jako zamiennik sproszkowanego aluminium w mieszankach egzotermicznych, stosowanych w odlewnictwie, stalownictwie i spawalnictwie,
- jako składnik masy, używanej do wytwarzania kształtek izolacyjnych, stosowanych jako nadstawki do wlewnic.

Szczególnie pozytywne wyniki uzyskano już, stosując samorozpadowy proszek żelazo-aluminiowy jako zamiennik czystego proszku aluminiowego w zasypkach izolacyjno-egzotermicznych [114]. Technologia wytwarzania tych zasypki została wdrożona w 1989 r. w Przedsiębiorstwie Dostaw Materiałów Odlewni-

czych w Tychach. Wprowadzony, w miejsce czystego aluminium, proszek ALFER-35 korzystnie opóźnia reakcję egzotemiczną, a ponadto wpływa na polepszenie własności izolacyjnych tych zasypek, a także eliminuje niekorzystne wydzielanie dymów podczas odlewania staliwa lub żeliwa.



... (The following text is extremely faint and largely illegible due to low contrast and blurring. It appears to be a continuation of the technical report, possibly describing the experimental setup or further results.)

9. WNIOSKI

1.

Proces pękania, rozkruszania i samorozpadu odlewów z wysokoalumiiniowych stopów Fe-Al-C zachodzi tylko wówczas, gdy w ich strukturze znajdują się eutektyczny i nadeutektyczny węgiel Al_4C_3 oraz pod warunkiem, że odlewy te znajdują się w środowisku zawierającym wodę.

2.

Produktem reakcji chemicznej przypowierzchniowych wydzieleni węgla Al_4C_3 z H_2O jest związek $Al(OH)_3$, o znacznej objętości właściwej. Prowadzi to do deformacji sieci krystalicznej osnowy metalowej i powstawania naprężeń, które sumując się z naprężeniami odlewniczymi wynikającymi ze zjawisk skurczowych podczas stygnięcia wywołują złożony stan naprężeń normalnych w mikroobszarach tej osnowy wokół związku $Al(OH)_3$ i węgla Al_4C_3 .

3.

Proces prowadzący do całkowitego samorozpadu odlewów przebiega z różną intensywnością, w zależności od której można go podzielić na trzy okresy:

- **okres pierwszy**, w którym stwierdza się liniowy przyrost masy odlewów i liniowe zwiększenie wartości odkształcenia osnowy metalowej. Okres ten kończy się pojawieniem pierwszych pęknięć osnowy;
- **okres drugi**, w którym następuje nagłe przyspieszenie przyrostu masy w wyniku odsłonięcia powierzchni głębiej zalegających węglików, co spowodowane jest spontanicznym pękaniem osnowy od powierzchni w głąb odlewu;
- **okres trzeci**, w którym przyrost masy ulega spowolnieniu i jest jedynie wynikiem reakcji chemicznej drobnych wydzieleni węgla eutektycznego obecnych we wstępnie utworzonych produktach samorozpadu.

4.

Przeprowadzona analiza oceny wpływu wybranych wskaźników struktury na proces samorozpadu wykazała, że dwa z nich są decydujące: skład fazowy osnowy metalowej i cechy morfologii węgla Al_4C_3 . Wykazano ponadto, że w pierwszym okresie samorozpadu decydującą rolę odgrywają wydzielenia węgla nadeutektycznego o współczynniku kształtu $F \leq 0,2$, przy czym istotna jest przy tym średnia powierzchnia płaskich przekrojów tych wydzieleni.

5.

Stwierdzono, że węgiel nadeutektyczny Al_4C_3 może powstać już w trakcie topienia stopów w obszarach kąpieli o niższej temperaturze, co w warunkach wytapiania w piecu indukcyjnym ma miejsce pod jej powierzchnią. Ponowne rozpuszczenie węglików wymaga wtedy znacznego przegrzania kąpieli i energicznego mieszania.

6.

Podwyższenie temperatury ciekłej kąpieli ponad temperaturę $T_{Al_4C_3}^{max}$ (dla danych zawartości aluminium i węgla), co jest równoważne zakresowi temperatury ΔT_2 , prowadzi do stopniowej fragmentacji i rozpuszczania w kąpieli wydzielen węglika Al_4C_3 . Przy dużej wartości stopnia przegrzania proces ten przebiega bardzo intensywnie; zwiększa się także rozpuszczalność węgla w ciekłej kąpieli. Prowadzi to do tego, że podczas zmniejszania temperatury kąpieli (co zachodzić może z różną intensywnością) nierozpuszczone całkowicie drobne cząstki (kompleksy warstwowe) Al_4C_3 pełnią rolę zarodków. W efekcie, w odlewie po zakrzepnięciu występuje bardzo dużo drobnych wydzielen węglika Al_4C_3 o współczynniku kształtu $F \rightarrow 1$. Przy małej natomiast wartości stopnia przegrzania ΔT_2 proces fragmentacji i rozpuszczania wydzielen węglika, utworzonych podczas topienia, zajdzie tylko częściowo i w związku z tym w strukturze odlewu po zakrzepnięciu występuje niewiele, lecz za to dużych wydzielen węglika o współczynniku kształtu $F \rightarrow 0$.

7.

Duża szybkość chłodzenia stopu sprzyja krystalizacji węglika Al_4C_3 o współczynniku kształtu $F \rightarrow 1$, natomiast przy małej szybkości chłodzenia stopu uzyskuje się wydzielenia węglika o $F \rightarrow 0$.

8.

Brak wyraźnej zależności pomiędzy wskaźnikiem ΔT_1 (różnica temperatury $T_{Al_4C_3}^{max}$ i temperatury T_E^{max}) a cechami morfologii węglika - zwłaszcza liczbą wydzielen węglika - wynika z faktu wypływania tych wydzielen na powierzchnie kąpieli wskutek ich małej gestosci.

9.

Stwierdzono zależność między składem ziarnowym produktów samorozpadu a średnią powierzchnią płaskiego przekroju węglika Al_4C_3 , przy czym ze zwiększeniem tej powierzchni zwiększa się udział frakcji o wymiarze ponad $125 \mu m$ w produktach samorzutnego rozpadu.

10.

W określonych warunkach proces samorzutnego rozpadu może zostać zahamowany na powierzchni odlewów, co ma miejsce w przypadku stopów o składzie podeutektycznym, eutektycznym i lekko nadeutektycznym (od 28 do 29,0% Al i od 0,5 do 1,0% C), przegrzanych do temperatury ponad 1923 K i krzepnących w formie metalowej lub płaskowej. Krystalizujące w takich warunkach wydzielenia węgla Al_4C_3 mają średnią powierzchnię płaskich przekrojów poniżej $35 \mu m^2$, co z kolei przy współczynniku kształtu $F < 0,2$, dla tego składu chemicznego i fazowego stopu ($K_{Ic} \approx 5,25 MPa \cdot m^{1/2}$), daje wartość naprężenia krytycznego równego 1100 MPa, która w praktyce nie powinna zostać przekroczona.

11.

Na podstawie modelu fizycznego i matematycznego pęknięcia wykazano metodą elementów skończonych, że największa koncentracja niszczącego naprężenia rozciągającego występuje w ostrych narożach wydzielen węgla, a pęknięcia tworzą się w kierunku prostopadłym do kierunku naprężenia głównego σ_1 (maksymalne naprężenie rozciągające). Wzajemne relacje pomiędzy naprężeniami głównymi σ_1 i σ_2 spełniają warunek kruche pęknięcia, co potwierdzają obserwacje metalograficzne i obrazy skaningowe.

12.

Wartość rozciągającego naprężenia krytycznego dla stopu o określonym składzie fazowym osnowy, po przekroczeniu którego dochodzi do jej pęknięcia, zależy z jednej strony od wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężenia K_{Ic} osnowy, oraz z drugiej - od cech morfologii wydzielen węgla Al_4C_3 , a głównie od średniej wartości długości tych wydzielen. Węglik małe, o współczynniku kształtu $F \rightarrow 1$, sprzyjają zwiększeniu wartości naprężenia krytycznego, wydzielenia duże, o współczynniku kształtu $F \rightarrow 0$, zmniejszają natomiast krytyczną wartość naprężenia σ_{kr} . Obliczenia przeprowadzone dla stopu 1.1.1 wykazały dość dużą zgodność wyników obliczeń modelowych z wynikami eksperymentalnymi (chodzi o wartość naprężeń wywołujących pęknięcie osnowy metalowej).

13.

Obecność w odlewach kruchych związków międzymetalicznych, np. $FeAl_2$, o bardzo małej wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} , znacznie zmniejsza wartość naprężenia krytycznego, nawet do wartości poniżej naprężeń odlewniczych. Prowadzi to do wstępnego pęknięcia odlewów jeszcze w formie odlewniczej i ich fragmentacji na większe aglomeraty, które ulegają następnie samorozpadaowi według opisanego mechanizmu. Ma to miejsce w przypadku stopów Fe-Al-C, zawierających ponad 36% Al i od 0,5 do 1,0% C.

10. LITERATURA

- [1]. Pluchař J., Vyklický M.: Patent ČSRS, nr 84598.
- [2]. Eminger Z.: Beitrag zur Frage der Herstellung von Gusstücken aus Eisen-Aluminium-Legierung "Pyroferal". Freiburger Forschungshefte, B-24-1, 3-Giessereitang, Akademie-Verlag, Berlin 1957, ss. 121-144.
- [3]. Eminger Z.: Příspěvek k otázce výroby odlitku z Pyroferalu. Slévarensví 1955, z. 10, ss. 309-317.
- [4]. Vyklický M., Tuma H.: Kristalisace technických slitin Fe-Al-C v oblasti tuheho roztoku. Hutnickie Listy 1959, nr 2, ss. 118-127.
- [5]. Pluchař J., Vyklický M.: Úsporné zaruvzdorné slitiny pro teploty nad 800°C. Slévarensví 1954, z. 4, s. 9.
- [6]. Dworzak R., Jaworski R.: Rosńicie żeliwa aluminowego. Przegląd Mechaniczny 1955, nr 3, ss. 112-115.
- [7]. Köster W., Gödecke T.: Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 At-%Al. Zeitschrift für Metallkunde 1981, z. 10, ss. 111-114.
- [8]. Köster W., Gödecke T.: Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 At-%Al. Zeitschrift für Metallkunde 1982, z. 2, ss. 111-114.
- [9]. Köster W., Gödecke T.: Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 At-%Al. Zeitschrift für Metallkunde 1982, z. 8, ss. 502-510.
- [10]. Crimp M.A., Vedula K.: Effect of Boron on the Tensile Properties of B2 FeAl. Materials Science and Engineering 1986, nr 78, ss. 193-200.
- [11]. Baker I., Gaydos D.J.: Flow and Fracture of FeAl. Materials Science and Engineering 1987, nr 96, ss. 147-158.
- [12]. Fiedorczenko I.M.: Encyklopedia nieorganicznych materiałów. Kijew 1977
- [13]. Trzebiatowski W.: Chemia nieorganiczna. PWN, Warszawa 1965, s. 418.
- [14]. Piwowarsky L.: Hochfestiges Gusseisen (Grauguss). Springer-Verlag, Berlin (Göttingen), Heidelberg 1951, s. 782.
- [15]. Sakwa W.: Żeliwo. "Śląsk", Katowice 1974.
- [16]. Gierek J., Stencel K., Smarzech K., Jarczyk J.: Własności stopów żelazo-aluminium o zawartości powyżej 30% Al. Archiwum Hutnictwa, 1977, t. XXII, z. 1, ss. 27-36.
- [17]. Gierek J., Stencel K., Smarzech K., Jarczyk J.: Badania nad samorzutnym rozpadem stopów Fe-Al-C w atmosferze powietrza i temperaturze pokojowej. Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń 1977, z. 1, ss. 47-53.
- [18]. Binczyk F., Krzemień E., Zając T., Szymshal J.: Zjawiska zachodzące podczas krystalizacji i eksploatacji odlewów z żelaza żelazo-aluminowego. Problem Międzyresortowy I-22. IIM Katowice 1983, sprawozdanie.
- [19]. Podrzucki Cz., Ostrowski R., Wojtyśiak A.: Badania trwałości fazy węglkowej w żelazie wysokoaluminowym. Problem Międzyresortowy I-22, AGH, Kraków-Katowice 1981, sprawozdanie
- [20]. Binczyk F., Zając T., Szymshal J., Krzemień E.: Badania procesu samorzutnego rozsypanywania się odlewów z żelaza wysokoaluminowego. Problem Międzyresortowy I-22. IIM, Katowice 1984, sprawozdanie.
- [21]. Binczyk F., Krzemień E., Szymshal J.: Badania mechanizmu samorozpadu żelaza wysokoaluminowego. Problem Międzyresortowy I-22. Katowice 1985, sprawozdanie.

- [22]. Podrzucki Cz., Wojtysiak A.: Badania trwałości fazy węglkowej w żeliwie wysokoaluminowym. Problem Międzyresortowy I-22, AGH-Kraków, Katowice 1982, sprawozdanie.
- [23]. Podrzucki Cz., Wojtysiak A.: Trwałość fazy węglkowej w wysokoaluminowym żeliwie. Problem Międzyresortowy I-22. AGH-Kraków, Katowice 1983, sprawozdanie.
- [24]. Podrzucki Cz., Wojtysiak A.: Patent PRL (zgłoszenie). "Żeliwo aluminiowe FERALIT zawierające od 26 do 29% Al".
- [25]. Bancloh W., Böhe W.: Archiv. für das Eisenhüttenwesen 1939, nr. 7, s. 154.
- [26]. Hütter L.J., Stadelmaier H.H., Fraker A.C., Hardy R.G.: Über den Aufbau der Legierungsschichten bei der Reaktion von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit flüssigem Aluminium. Zeitschrift für Metallkunde. 1959, z. 10, ss. 625-627.
- [27]. Gierek A., Bajka L.: Aluminowanie żeliwa ciągłego z jednoczesną obróbką cieplną. Przegląd Mechaniczny 1975, nr 7, ss. 221-224.
- [28]. Gierek A., Bajka L.: Patent PRL nr 69244.
- [29]. Bajka L.: Mechanizm tworzenia dyfuzyjnych powłok aluminiowych na żeliwie białym podeutektycznym. II Międzynarodowa Konferencja Obróbki Powierzchniowej Wyrobów ze Stopów Fe. Katowice 1973, IIM.
- [30]. Gürtler G., Sagel K.: Wachstumsschichten bei der Reaktion von festen Eisen mit Schmelzen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen. Zeitschrift für Metallkunde 1955, z. 10, ss. 738-741.
- [31]. Yamamoto H.: Magnet alloys. Patent nr 3661567. Osaka-Japonia-USA 1972
- [32]. Lihl F., Jenitschek P.: Über den Zerfall des hexagonalen Aluminiumborides AlB_2 . Zeitschrift für Metallkunde 1953, z. 9, ss. 414-417.
- [33]. Samsonow G.W.: Boridy. Atomizdat. Moskwa 1975, s. 307.
- [34]. Olszówka A., Przdziorno J.: Wpływ struktury powierzchni rozdziału na wybrane własności materiałów kompozytowych. Problem Międzyresortowy I-22. IIM Katowice 1983, sprawozdanie.
- [35]. Portnoj K.J., Zablöckij A.A.: Wlijanije sostawa matricy na wzajemnoje-stwiye kompozitow ugle-aluminija. Met. i Term. Obrab. Miet. 1980, nr 11, ss. 29-31.
- [36]. Metcalfe A.G.: Composite Materials. Vol 1, Interfaces in Metall Matrix Composites. Academic Press, New York 1974.
- [37]. Sokołowska E.M., Guzej L.S.: Fizykochemia kompozycyjnych materiałów. Izd. Moskowskogo Uniwersiteta, Moskwa 1978.
- [38]. Pampuch R., Janas St.: Badania reakcji między włóknami węglowymi a osnową metaliczną. Praca n-b. AGH-Kraków, nie publikowana.
- [39]. Myalska-Olszówka A.: Rola węgla tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókno węglowe-stop aluminium. Praca doktorska, IIM, Katowice 1988.
- [40]. Portnoj K.J., Timofiejewa N.J., Zablöckij A.A.: Wlijanije sodierżanija karbidnoj fazy na swojstwa ugle-aluminija. Poroszkowaja Metalurgija 1981, nr 2, ss. 45-49.
- [41]. Lloyd D.J., Lagace H., McLeod A.: Microstructural Aspects of Aluminium-Silicon Carbide Particulate Composites Produced by a Casting Method. Materials Science and Engineering 1989, Vol. 107, ss. 73-80.
- [42]. Matwiejew B.J. i inni: Issledowanije struktury spława Al-3C. Izd. AN SSSR, Metalły 1981, nr 2, ss. 237-239
- [43]. Kuchařowa K., Orłowā A.: Creep in an Aluminium Alloy Strengthened by Al_4C_3 Particles. Materials Science and Engineering, 1988, Vol. 102, nr 2, ss. 201-211.
- [44]. Schippers M.: Mikroskopische Untersuchung der Verbindung Al_4C_3 im Gefüge von Gussproben aus Al 99,99 und Al 99,5, Zeitschrift für Metallkunde, 1960, z. 5, ss. 256-258.

- [45]. Odegard R.: On the formation and dissolution of aluminium carbide in aluminium cells, *Aluminium* 1988, nr.1, s.25.
- [46]. Gierek A., Gierek J., Stencel K., Jarczyk J., Smarżoch K.: Patent PRL nr 104579. Sposób wytwarzania proszków ze stopów Fe-Al.
- [47]. Milman B.S., Aleksandrow N.N.: Structure and properties of heat-resistant aluminium - containing cast iron inoculated with cerium. *Foundry Trade Journal* 1969, v. 126, nr 2741, ss. 943-947.
- [48]. Bobro Ju.G.: *Aluminiowy czuguny*. Izd. Charkowsko Uniwersiteta im. A. Gorkowa, Charkow 1964.
- [49]. Bobro Ju.G.: *Legirowannyje czuguny*. Izd. *Mietalurgija*, Moskwa 1976.
- [50]. Stadelmaier H.H., Hütter L.J., Kothari N.C.: Über ternäre Karbide der T-Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan mit Gallium. *Zeitschrift für Metallkunde* 1960, z. 1, ss. 41-45.
- [51]. Löhberg K., Ueberschaer A.: Über ein weiteres Übergangsgleichgewicht in der Eisenecke des Systems Eisen-Kohlenstoff-Aluminium. *Giessereiforschung* 1969, z.4, ss. 171-173.
- [52]. Binczyk F., Krzemień E., Zajac T., Szyszal J.: Hipoteza samorzutnego rozsypania się żeliwa wysokoalumiowego. *Zeszyty Naukowe Pol. Rzeszowskiej. PAN, Rzeszow* 1985, nr 25, ss. 49-59.
- [53]. Gierek A., Binczyk F., Gierek J., Pucka G.: Okreslenie wpływu Al_2O_3 zawartego w strukturze odlewu oraz zawartości wilgoci w powietrzu na szybkość samorozpadu stopów Fe-Al-C. CPBR 13.02 z. 04.02.01.50.20. IIM Katowice-Radom 1986, sprawozdanie.
- [54]. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Gierek J., Mikuszewski T.: Technologia wytwarzania proszków samorozpadowych stopów Fe-Al-C i Fe-Me-Al-C. CPBR 13.02, z. 04.02.01.50.20. IIM Katowice-Radom 1987, sprawozdanie.
- [55]. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Mikuszewski T.: Technologia otrzymywania proszków metalowych metodą samorozpadu oraz wstępne wyniki wykorzystania ich w natrysku plazmowym. VII Konferencja Metalurgii Proszków w Polsce. PAN-SITPH, Kraków 1988, ss. 29-39.
- [56]. Binczyk F., Gierek A., Mikuszewski T., Pucka G.: Otrzymywanie, własności i zastosowanie metalowych proszków samorozpadowych. *Eksploatacja Maszyn* 1988, nr 2-3, ss. 21-23.
- [57]. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Białyżył K., Mikuszewski T.: Samorozpadowe proszki metalowe - technologia otrzymywania, własności i zastosowanie. *Inżynieria Materiałowa* 1989, z. 2, ss. 51-57.
- [58]. Gierek A., Mikuszewski T., Gierek J., Binczyk F.: Wpływ warunków krzepnięcia na przebieg samorozpadu żeliw wysokoalumiowych. *Inżynieria Materiałowa* 1989, z. 4, ss. 102-106.
- [59]. Praca zbiorowa: *Poradnik fizykochemiczny*. WNT, Warszawa 1979.
- [60]. Ruzianow E.P., Guljanicki B.S.: *Równowiesnyje przewrasczeniija metalurgicznych reakcji*. *Mietalurgija*, Moskwa 1975.
- [61]. Jaromin K.: *Analiza termodynamiczna procesu samorozpadu żeliwa wysokoalumiowego*. Praca dyplomowa. IIM, Katowice 1984.
- [62]. Podrzućki Cz., Wojtyśiak A.: *Badania trwałości odlewów wykonanych z żeliwa wysokoalumiowego - wyniki badań rentgenograficznych, mechanicznych i odlewniczych*. Problem Międzyresortowy I-22. AGH Kraków - IIM, Katowice 1984, sprawozdanie.
- [63]. Podrzućki Cz., Wojtyśiak A.: *Badania własności eksploatacyjnych i przyczyn samorzutnego rozsypania się odlewów z żeliwa wysokoalumiowego*. Problem Międzyresortowy I-22, AGH Kraków - IIM Katowice 1989, sprawozdanie.
- [64]. Taylor A.: *X-Ray Metallography - Type and Analogous Structures*. New York-London 1961.
- [65]. Wojtyśiak A.: Mechanizm samorzutnego rozpadu stopów Fe-Al-C, *Metalurgia* 90 "Teoria Procesów Odlewniczych" PAN, Kraków, 1990, ss.43-63.

- [66]. Gierek A., Riese A.: Poster 3. VIII Internationale Pulver metallurgische Tagung der DDR. Dresden 24-26.VII.1985.
- [67]. Gierek A.: Analiza przyczyn samorozpadu niektórych wysokoalumiowych stopów żelaza z aluminium. Inżynieria Materiałowa, 1987, nr 4, ss. 109-112.
- [68]. Hansen M., Anderko K.: Constitution of Binary Alloys. Mc Graw Hill Book Co, New York-Toronto-London 1958, s. 106.
- [69]. Schunk F.A.: Constitution of Binary Alloys. Second Supplement (pierwotnie z angielsko "Struktury dwójnych spawów"). Metalurgia, Moskwa 1978, s. 58.
- [70]. Kubaschewski O.: Iron-Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin-New York-London-Düsseldorf 1982.
- [71]. Mondolfo L.F.: Struktura i svojstwa aluminowych spawów. Metalurgia, Moskwa 1979.
- [72]. Rjabow W.R.: Swarka pławieniem aluminia so staliju. Naukowa Dumka, Kijew 1969.
- [73]. Woł A. Je.: Strojenije i svojstwa dwójnych metalicznych sistem. Fizmatgiz. Moskwa 1959.
- [74]. Borabasz O.M., Kowal Ju.N.: Kristaliczeskaja struktura metaliow i spawów. Naukowa Dumka, Kijew 1985.
- [75]. Lihl F., Ebel H., Doninger D.: Abweichungen von der statistischen Atomverteilung in Eisen-Aluminium-Legierungen mit bis zu 20 At.% Al. Zeitschrift für Metallkunde 1970, z. 7, ss. 508-511.
- [76]. Sawickij Je. M., Tieriechowa W.F., Burow J.W.: Wlijanie riedkich metaliow na miechaniczeskije svojstwa zelezo-aluminowych spawów. Metallovedienije i Termiczeskaja Obrabotka Metaliow 1959, nr 3, ss. 35-43.
- [77]. Keil O., Jungwirth O.: Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Aluminium-Kohlenstoff-Legierungen. Archiv. für das Eisenhüttenwesen 1930, z. 4, ss. 221-224.
- [78]. Vogel R., Mäder H.: Das System Eisen-Aluminium-Kohlenstoff. Archiv. für das Eisenhüttenwesen 1936, z. 7, ss. 333-340.
- [79]. Schürmann E., Schweinick J.: Untersuchung der Schmelzgleichgewichte von eisenreichen Kohlenstoffhaltigen Dreistoffsystem Fe-C-X₁, mit X₁=Al, Cu, Ni und Cr. Giessereiforschung 1986, z. 4, ss. 125-132.
- [80]. Aleksandrow N.N., Kłoczniow N.J.: Tiechnologija poluczenija i svojstwa zarostijkich czugunow. Maszynostrojenije, Moskwa 1964.
- [81]. Zukow A.A.: Geometriczeskaja termodynamika spawów zeleza. Metalurgia, Moskwa 1973, ss. 26-39.
- [82]. Rjabow W.R.: Alitrowanije stali. Metalurgia. Moskwa 1973, ss. 26-39.
- [83]. Rjabow W.R.: Primienienije bimetalicznych i armirowannych stallie-aluminowych sojedinenij. Metalurgia, Moskwa 1975, ss. 23-26.
- [84]. Kornilow J.J.: Intermetalliczeskije sojedinenije (tłum. angielski). Metalurgia, Moskwa 1970.
- [85]. Wiestbruk D.H.: Miechaniczeskije svojstwa metalicznych sojedinenij. Metalurgizdat 1962.
- [86]. Kosołapowa T. Ja.: Karbidy. Izd. Metalurgia, Moskwa 1968.
- [87]. Schenck H., Kaiser H.: Untersuchungen über die Aktivität des Kohlenstoffs. Archiv. für das Eisenhüttenwesen 1960, 31 Jahrgang, z. 4, s. 227.
- [88]. Sinelnikowa W.S., Podiegrin W.A., Rieczkin W.N.: Aluminidy. Naukowa Dumka, Kijew 1965, s. 156.
- [89]. Jeroszeinkowa J.G., Zacharow A.M., Olieniewa W.G.: Diagramy sozoznienija metalicznych sistem, Itogi Nauki i Tiechnik (WINITI) 1981, wyp. 25, s. 333.

- [90]. Appen A., Petzold A.: *Hitzebeständige Korrosions-Wärme und Verschleisschutzschichten*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980, s. 139.
- [91]. Karty ASTM. Powder Diffraction File. Philadelphia 1977.
- [92]. Kosołapowa T. Ja.: *Swojstwa, połuczenije i primienienije tugopławkich sojedinenij. Miatallurgija*, Moskwa 1986, s. 240.
- [93]. Stolorz St.: *Wysokotopliwe związki i fazy. "Śląsk"*, Katowice 1974, s. 246.
- [94]. Mirkin L. J.: *Sprawocznik po ríentgienostrukturnomu analizu polikri-stałków*, Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit., Moskwa 1961.
- [95]. Bojarski Z., Bóld T.: *Rentgenograficzne metody wyznaczenia zniekształceń sieciowych i wielkości bloków materiałów polikrystalicznych*. Prace Instytutu Hutnictwa 1970, nr 22, ss. 115-127.
- [96]. Hyla I.: *Tworzywa sztuczne - laboratorium*. Skrypt Pol. Śl., nr 1056, Gliwice 1982.
- [97]. Hajka J.: *Wpływ zbrojenia oraz technologia otrzymywania kompozytu o własnościach tłumiących*. Praca dyplomowa, IIM, Katowice 1979.
- [98]. Instrukcja Instytutu Dr Förster: *Opracowanie metod pomiaru stałych i tłumienia za pomocą Elastometru 1.024*.
- [99]. Evans A. G., Charles E. A.: *Fracture Toughness Determinations by Indentation*, Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes 1976, v. 59, nr. 7-8, s. 371.
- [100]. Niihara K., Morena R., Hasselman D. P. H.: *Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the Indentation method with low crack-to-indent ratios*. Journal of Materials Science Letters 1982, nr 1, ss. 13-16.
- [101]. Niihara K., Morena R., Hasselman D. P. H.: *Further Reply to "Comment on Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System"*. Communications of the American Ceramic Society, 1982, nr 7, ss. 116-117.
- [102]. Mańczak K.: *Technika planowania eksperymentu*. WNT, Warszawa 1976.
- [103]. Nalimow W. M., Czernowa W. A.: *Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych*. WNT, Warszawa 1989.
- [104]. Liebowitz H.: *Fracture, t. 2*. Academic Press. New York and London 1968.
- [105]. Markiewicz J.: *Określenie pola naprężeń w próbce do badań odporności na pęknięcie CT metodą elementów skończonych*. Praca dyplomowa. IIM, Katowice 1987.
- [106]. Szmietler J.: *Metody elementów skończonych*. "Arkady", Warszawa 1973.
- [107]. Fras E.: *Krystalizacja zeliwa*. Skrypt AGH nr 811, Kraków 1983, s. 31.
- [108]. Zukow A. A., Szeźnoj R. L., Girszowicz N. G.: *Soviet Research work on the liquid state of cast iron*. International Cast Metals Journal 1976, nr 1, s. 11.
- [109]. Gwiazda M.: *Wpływ wybranych dodatków stopowych na przebieg krzepnięcia stopów Fe-Me-Al-C, morfologie węgla Al_4C_3 oraz własności produktów samorozpadowych*. Praca dyplomowa. IIM, Katowice 1989.
- [110]. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Gierek J., Mikuszewski T.: *Dokumentacja technologiczna wytwarzania proszków samorozpadowych*. CPBR 13.02 zad. 04.02.01.50.20, IIM Katowice-Radom 1988.
- [111]. Gierek A., Binczyk F., Pucka G., Gierek J., Mikuszewski T.: *Wyniki badań ścieralności i przyczepności warstw po natrysku plazmowym i płomieniowym. Wyniki badań porównawczych*. CPBR 13.02, zad. 04.02.01.50.20, IIM Katowice-Radom 1989.
- [112]. Gierek A., Binczyk F., Gierek J., Pucka G.: *Optymalizacja składu chemicznego stopów Fe-Mn-Al-C i samorozpadowych oraz procesu metalurgicznego w celu uzyskania proszków przeznaczonych do natrysku cieplnego*. CPBR 2.4, cel A 1.3.7, IIM Katowice-Politechnika Warszawska 1988.

- [113]. Gierak A., Binczyk F., Pucka G., Gierak J.: Określenie parametrów technologicznych natryskiwania cieplnego proszków ze stopów austenityczno-węglkowych oraz samorozpadowych CPBR 2.4, cel A 1.3.7, IIM Katowice-Politechnika Warszawska 1989.
- [114]. Primus M.: Zastosowanie proszku samorozpadowego ALFER- 35 jako substytutu proszku Al w zasypkach egzotermicznych i izolacyjnych. Praca dyplomowa, IIM, Katowice 1988.
- [115]. Jakubowicz A., Orłos Z.: Wytrzymałość materiałów. WNT, Warszawa 1978.
- [116]. Underwood E.E.: Quantitative Stereology, Addison Wesley Publishing Company, 1970.
- [117]. Longa W.: Krzepnięcie odlewów w formach piaskowych. "Śląsk", Katowice 1973.
- [118]. Pucka G. i inni: Badanie wpływu zmiennych warunków krzepnięcia na gęstość i mikroporowatość stopu ZS6K, Sprawozdanie CPBR 02.07, Katowice 1986.
- [119]. Maciejny A.: Kruchość metali. "Śląsk", Katowice, 1973, s.23.
- [120]. Głównia J.: Budowa metali w stanie ciekłym, Krzepnięcie Metali i Stopów Nr 7, "Krystalizacja i własności kompozytów odlewniczych". PAN Katowice 1984, ss.17-35.

CZYNNIKI KSZTAŁTUJĄCE STRUKTURĘ WYSOKOALUMINIOWYCH STOPÓW UKŁADU Fe-Al-C
I ANALIZA ZJAWISK DESTRUKCYJNYCH PROWADZĄCYCH DO ICH SAMORZUTNEGO ROZPADU

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

Praca obejmuje badania wpływu czynników technologicznych na kształtowanie się podczas krzepnięcia struktury odlewów ze stopów Fe-Al-C oraz wpływu cech morfologii węgla Al_4C_3 i rodzaju osnowy metalowej na przebieg zjawisk towarzyszących procesowi samorozpadu tych odlewów w temperaturze otoczenia.

Stwierdzono, że proces samorozpadu jest spowodowany destrukcyjnym oddziaływaniem na osnowę metalową produktów reakcji chemicznej wydzielen węgla Al_4C_3 z H_2O . Produkty tej reakcji wskutek znacznie większej objętości właściwej deformują sieć krystaliczną osnowy w warstwie przypowierzchniowej odlewów. Wskutek tego zjawiska oraz występowania naprężeń odlewniczych dochodzi do pojawienia się złożonego stanu naprężeń w tych obszarach osnowy. Początek pękania występuje wówczas, gdy wartość naprężenia niszczonego przekroczy wartość naprężenia krytycznego wynikającego z własności osnowy, a zwłaszcza jej odporności na kruche pęknięcie.

Szybkość samorozpadu zależy przede wszystkim od cech morfologii węgla Al_4C_3 i zwiększa się, gdy:

- zwiększa się względny udział wydzielen węgla nadeutektycznego,
- zwiększa się średnia powierzchnia płaskiego przekroju węgla Al_4C_4 ,
- zmniejsza się wartość współczynnika kształtu F ,
- zwiększa się względny udział wydzielen węgla o współczynniku $F < 0,2$.

Cechy morfologii węgla Al_4C_3 zależą od składu chemicznego stopu oraz sposobu krzepnięcia odlewów, a zwłaszcza od:

- zawartości węgla i aluminium,
- szybkości chłodzenia odlewu w formie odlewniczej,
- temperatury przegrzania stopu (w badaniach była równoznaczna z temperaturą odlewania).

Zwiększenie zawartości aluminium i węgla wpływa na zwiększenie udziału wydzielen węgla nadeutektycznego oraz wydzielen dużych o współczynniku kształtu $F \approx 0$.

Zwiększenie szybkości chłodzenia i temperatury przegrzania stopu sprzyja krystalizacji wydzielen drobnych węgla, dla których $F \approx 1$.

Obliczono ponadto krytyczną długość wydzielen węgla Al_4C_3 , poniżej której dla danej osnowy metalicznej, proces samorozpadu zostanie zakończony na powierzchni odlewów.

Podano podstawy nowej technologii wytwarzania proszków metalowych oraz kierunki ich wykorzystania w technice, a także przykłady konkretnego zastosowania w krajowym przemyśle.

THE FACTORS WHICH DETERMINE THE STRUCTURE OF THE Fe-Al-C ALLOYS
WITH HIGH CONTENT OF ALUMINIUM AND THE ANALYSIS OF THE PHENOMENAS
LEADING TO THEIR SELFDECOMPOSITION

S u m m a r y

The paper presents investigations of the influence of some technological factors on the structure of the Fe-Al-C alloys formed during solidification. The influence of Al_4C_3 carbide and matrix morphology on the phenomena associated with the alloys selfdecomposition processes in the room temperature has been also considered.

It has been found that the products of chemical reaction of Al_4C_3 with water are responsible for the selfdecomposition process.

The products of this reaction deform the surface layer on account of higher specific volume then the volume Al_4C_3 .

This phenomenon as well as casting stresses influence on the appearance of the complex stress state in that area. The initial crack occurs when the stress value exceeds the critical stress which depends mainly on the matrix fracture toughness.

The selfdecomposition rate depends on the Al_4C_3 carbides morphology and increases if:

- the relative content of supereutectic carbide grows up,
- the average surface of carbide increases,
- the value F shape coefficient falls down,
- the relative content of carbide with the shape coefficient $F < 0,2$ increases.

The morphology of Al_4C_3 carbide depends on the alloy chemical composition as well as on the solidification process and in particular on:

- carbon and aluminium content.
- cooling rate,
- casting temperature.

The increase of aluminium and carbon content influence on increasing of the share supereutectic carbide and great carbide with the shape coefficient $F \rightarrow 0$. The increase of the cooling rate and casting temperature leade to the crystallization of small carbide with the shape coefficient $F \rightarrow 0$.

The critical lenght of Al_4C_3 carbide has been computed. Below this value the seldecomposition process is stoped on the casting surface. The background of the new technology of the metallic powders production has been presented as well as their applications in technics with some exemples.

ФАКТОРЫ ФОРМИРУЮЩЕ СТРУКТУРУ ВЫСОКОАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
Fe-Al-C И АНАЛИЗ ДЕСТРУКТИВНЫХ ЯВЛЕНИЯ ВЕДУЩИХ К СОМОРОСПАДУ

Р е з ю м е

Работа посвящена изучению влияния технологических факторов на формирование, во время затвердевания, структуры отливок из сплавов Fe-Al-C и влияния морфологию карбида Al_4C_3 , а также типа металлической основы на ход явлений, во время самораспада отливок в комнатной температуре.

Установлено, что самораспад отливок истекает из деструктивного влияния на металлическую основу, продуктов химической реакции карбида Al_4C_3 и H_2O . Продукты реакции имеющие большой объем деформируют кристаллическую решётку основы в поверхностном слое отливки. В результате этого, а также наличия литейных напряжений в металлической основе образуется сложное состояние напряжений.

Когда эти напряжения перерастут значение критических напряжений, начинается процесс растрескивания металлической основы.

Значение критических напряжений зависит от фазового состава металлической основы. Скорость самораспада зависит прежде всего от морфологии карбида Al_4C_3 и растёт когда:

- увеличивается относительный объём сверхэвтектического карбида Al_4C_3 ,
- увеличивается средняя поверхность карбида,
- уменьшается значение коэффициента формы Φ ,
- увеличивается относительное участие карбида для которого $\Phi=0,2$.

Особенности морфологии карбида Al_4C_3 зависят от химического состава сплава и способу затвердевания отливок, а особенно от:

- содержания углерода и алюминия,
- скорости охлаждения отливки,
- температуры перегрева сплава.

Увеличение содержания углерода и алюминия влияет на увеличение участия больших карбидов для которых $F \neq 0$.

Увеличение интенсивности затвердевания и температуры литья приводит к образованию мелких карбидов, для которых $F \neq 1$.

Вычислено также критическую длину карбида Al_4C_3 ниже которой, для данной металлической основы процесс самораспада закончатся на поверхности отливки.

Представлено основы новой технологии образования металлических порошков и направления использования их в технике, а также примеры конкретных применений в промышленности.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3353/91/40