ZEŚŻYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

JAN ŁASKAWIEC

ODDZIAŁYWANIE ZJAWISK STRUKTURALNYCH NA PROCES UTLENIANIA STALI CHROMOWO-MANGANOWYCH W ATMOSFERZE POWIETRZA

P. 3353 88 HUTNICTWO



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 961

14

- Prof. dr Ball, int. Jan Westman - Doe dr ink Izabella Hyla

JAN ŁASKAWIEC

P. 3353 IFARY E 88 ODDZIAŁYWANIE ZJAWISK STRUKTURALNYCH NA PROCES UTLENIANIA STALI CHROMOWO-MANGANOWYCH W ATMOSFERZE POWIETRZA

Calebra Polyaction Calebra

PL 155N 0324-802X

Mar Lond

APRACOWANIE REDAKCYINE

Datal Wedawnichy Follochalki Sigaica) ul Kulawala 5, 44-100 Gliwice

NAME AND NEW WELLS AND, AN AND, STATE PARTIES OFFICE ALL WATER TO S Dadaow on Aruku 54.864 Product do direko 1.46.86 Druk ukuden, w ninyolu 1844 M-51 011040 -802.51 .

Sidad, lotogogio, write I openeve GLIWICE state that still of state 1988 constants

S

KOLEGIUM REDAKCYJNE

OPINIODAWCY Prof. dr hab inż. Ryszard Ciach Prof. zw. dr hab. inż. Adolf Maciejny

Nr 961

REDAKTOR NACZELNY **REDAKTOR DZIAŁU** SEKRETARZ REDAKCJI

- Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn — Doc. dr inż. Izabella Hyla - Mgr Elżbieta Stinzing

JAN LASKAWDE

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Kazimiera Rymarz

21AWISS STRUCTURALNYCH NA PROCES UTLEMANIA STALL CHROMOWO-MANGANOWYCH

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Dział Wydawnictw Politechniki Sląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakl. 150+85 Ark. wyd. 5.6 Ark. druk. 6,125 Papier offset. kl. Ill 70x100, 70 g Oddano do druku 14.05 88 Podpis. do druku 9.08.88 Druk ukończ. w sierpniu 1988 Zam. 456/88 C-24 Cena zł 112,-

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

P271

SPIS TRESCI

And a second sec	Str.
1. Wstep	7
2. Zjawiska zachodzące w osnowie stopów metali podczas utleniania .	10
3. Żaroodporne stale chromowo-manganowe produkowane w świecie	15
4. Wnioski wynikające z przeglądu piśmiennictwa	18
5. Założenia, teza i cel pracy	20
6. Program badań	22
7. Opracowanie składu chemicznego stali do badań	24
 Charakterystyka procesu utleniania i własności mechaniczne stali chromowo-manganowych 	31
 Analiza przebiegu dyfuzji w stalach Cr-Mn w warunkach selektyw- nego utleniania manganu 	42
 Badania stabilności strukturalnej warstwy powierzchniowej utle- nianych stali Cr-Mn 	53
 Ocena oddziaływania wydzielania węglików M₂₃C₆ na żaroodporność stali Cr-Mn 	62
2. Przebieg utleniania stali Cr-Mn w obszarze granic ziarn	68
 Wykorzystanie czynników strukturalnych w opracowaniu składu che- micznego żaroodpornych stali Cr-Mn 	71
4. Wnioski	76
iteratura	78
treszczenia	82

СОДЕРЖАНИЕ

CTD.

		- F -
1.	Вступление	7
2.	Явления происходящие в основе металлических сплавов во время окисления	10
З.	Жаростойкие хромомарганцевые стали произведённые в мире	15
4.	Выводы вытекающие из обозрения литературы	18
5.	Предпосылки, тезис и цель работы	20
6.	Программа исследований	22
7.	Разработка химического состава сталей для исследований	24
8.	Характеристика процесса окисления и механические свойства хро- момарганцевых сталей	51
9.	Анализ течения диффузии в Cr-Mn сталях в условиях седективного окисления марганца	12
10.	Исследования структурной стабильности поверхностного слоя Cr-Mn сталей в процессе их окисления	j3
11.	Оценка влияния выделения карбидов М ₂₃ С ₆ на окалиностойкость Cr-Mn сталей	52
12.	Течение экисления Cr-Mn сталей по границам зерен	8
13.	Использование структурных факторов до разработки жимического состава жаростойких Cr-Mn сталей	1
14.	Выводы 7	6
Лит	ература ?	8
Pear	юме	2

ul Kujawska L 41-107 meter

Resta Dayon Ara wya La are sone can reach a complex by Oddawa de device e al 10 Badada de brates areas Area antis C-10

sylamote a galachie Destroyer Prilitade of Station or Streamen

CONTENTS

Page .

		-
1.	Introduction	7
2.	Phenomena occurring in the matrix of metal alloys during the oxidation	10
3.	Heat-resisting chromium-manganese steels produced in the world .	15
4.	Conclusions following from the world literature survey	18
5.	Assumptions, thesis and the airs of the work	20
6.	Investigation programme	22
7.	Designing of the chemical composition of the steel for the in- vestigations	24
8.	Characteristic of the oxidation process and mechanical proper- ties of the chromium-manganese steel	31
9.	An analysis of the diffusion course in the Cr-Mn steels in the conditions of the selective manganese oxidation	42
10.	Investigations of the stability of the structural surface layer of the oxidized Cr-Mn steels	53
11.	An evaluation of the influence of the $M_{23}C_6$ carbide precipitation on the heat-resistance of the Cr-Mn steel	62
12.	Oxidation course of the Cr-Mn steel in the grain boundary re- gion	68
13.	Use of the structural factors in designing the chemical composi- tion of the heat-resisting Cr-Mn steel	71
14.	Conclusions	76
Lite	erature	78
Sumn	nary	82

anteri, Andre an opin min destance (regin beind Directorensies, static community and the second state of t

Introductioner, but an analytic burger

Phonomena occurring in the matrix of seval allows successful to a

The second second

- and a second second
- to characteristic the second of a second and second second second And a standard an entry and a standard and a standard
- and an appendix of the state of the state of the state of the coorillions of the selectre subghighter builders .

towned another instance of the off the destance in the second and

tion on the heat-issistance of the model and the second states . OW SWITCH ONDER OF THE CI-ME STORE IN the grain boundary co-

..... of the television of the second second to make

1. WSTEP then estadninde stall a tym observe [1] . Note to byd przyrzyca estate plana pressiant 2 - a w warstwic cowincrehalower swetanitycroyer stall

Korozyjne działanie środowiska gazowego na stopy nie ogranicza się tylko do reakcji chemicznych wywołujących zmiany na ich powierzchni. Z reakcjami tymi mogą być związane zjawiska strukturalne wewnątrz fazy metalicznej. Do najważniejszych zjawisk zachodzących w osnowie metalicznej, wpływających na mechanizm utleniania stopów, zalicza się [1], [2]: we se kinetyke wiledanie sinpo []].

- utlenianie wewnetrzne.

- przemiany fazowe (osnowy) w warstwie powierzchniowej stopu,

- wydzielanie faz wtórnych,

- utlenianie w obszarze granic ziarn.

Wpływ utleniania wewnętrznego na mechanizm powstawania zgorzelin jest stosunkowo dobrze poznany [1]. Jeżeli chodzi o pozostałe wymienione zjawiska, to są one rzadko analizowane w badaniach procesów utleniania stopów, jakkolwiek zwraca się uwagę na istotność ich oddziaływania na przebieg utleniania [1], [2]. Osobnym często rozpatrywanym problemem jest wpływ wtrąceń niemetalicznych na żaroodporność stopów.

Złożoność składu chemicznego i struktury stosowanych obecnie stopów do pracy w podwyższonych i wysokich temperaturach to czynniki zwiększające znaczenie oddziaływania zjawisk strukturalnych i dyfuzji na mechanizm i kinetykę utleniania danego stopu. Dotyczy to między innymi stali chromowo-manganowych. Własności żaroodporne stali Cr-Mn nie zostały przebadane dotychczas tak gruntownie, jak stali chromowo-niklowych [1].

W zależności od składu chemicznego stale Cr-Mn wykazują zróżnicowaną odporność na wysokotemperaturową korozję gazową wskutek odmienności w budowie tworzących się na ich powierzchni zgorzelin. Obniżona w porównaniu ze stalami Cr-Ni żaroodporność stali chromowo-mangazowych związana jest z obecnością w zgorzelinie dużych ilości tlenków manganu i żelaza [3]. Tlenki te nie chronią przed szybkim utlenianiem stopu. Przy zawartości chromu w osnowie metalicznej powyżej 17% wag. w heterofazowych zgorzelinach stali Cr-Mn pojawia się warstewka Cr₂O₂ [3]. Powoduje to wzrost ich żaroodporności, która na ogół nie dorównuje jednak żaroodporności stali chromowo-niklowych. Na żarooopornych stalach Cr-Ni zgorzelina składa się bowiem głównie z fazy Cr₂O₃ [1], podczas gdy na stalach chromowo-manganowych cienka warstewka Cr₂0, tworzy się wewnątrz grubej heterofazowej zgorzeliny zbudowanej z faz spinelowych i tlenków mieszanych, wykazujących słabe własności ochronne przed utlenianiem. Wytworzenie w miejsce warstewki Cr₂0, cienkiej warstewki &-Al₂O₃ powoduje, że żaroodporność stali Cr-Mn staje

- 8 -

się porównywalna z żaroodpornością stali Cr-Ni. Możliwe to jest przez wprowadzenie glinu do stali chromowo-manganowych w ilości minimum 2,7% wag. [3].

Podczas utleniania stali Cr-Mn zachodzi znaczne zubożenie warstwy powierzchniowej stopu w mangan, przy niewielkich zmianach zawartości pozostałych składników stali w tym obszarze [4], [5]. Może to być przyczyną wystąpienia przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ w warstwie powierzchniowej austenitycznych stali Cr-Mn i dalszego ich utleniania na podłożu ferrytycznym. Nowa faza ma inną objętość niż faza pierwotna, wskutek czego zgorzelina narażona jest na destrukcyjne działanie naprężeń związanych ze zmianą objętości podłoża [6].

Zmiana stężenia składników w warstwie powierzchniowej stopu może wywołać również utratę trwałości jednych faz zgorzeliny na korzyść innych, co wpływa na kinetykę utleniania stopu [2].

Podczas utleniania stali chromowo+niklowych selektywnie utlenia się chrom. Prowadzi to do zubcżenia powierzchni stopu w ten pierwiastek. Nie zachodzi jednak w trakcie utleniania stali Cr-Ni przemiana $g^{0} \rightarrow \infty$ w warstwie wierzchniej [1].

Austenit w stalach chromowo-manganowych jest bardziej podatny na procesy wydzieleniowe niż austenit chromowo-niklowy [7]. Wydzielanie węglików M₂₃C₆ w stalach Cr-Mn powoduje obniżenie zawartości między innymi chromu w osnowie metalicznej [7], co doprowadzić może do zwiększenia się szybkości utleniania [2], [8]. W żaroodpornych stalach Cr-Ni zawartość węgla nie jest tak duża jak w stalach Cr-Mn. Nie przekracza ona poza stalą H18N25S2 wartości 0,2% wag. [9], wskutek czego wpływ wydzielania faz wtórnych na żaroodporność tych stali powinien być mniejszy.

Na utlenianie stali Cr-Mn może mieć wpływ tworzenie się, po wprowadzeniu do nich innych dodatków stopowych, odmiennych co do składu chemicznego i struktury tlenków w obszarach przygranicznych i na powierzchniach ziarn [10], [11]. Nie analizuje się tego zjawiska podczas utleniania stali chromowo-niklowych [1], [12].

Przytoczone dane wskazują, że proces utleniania stali Cr-Mn w atmosferze powietrza wykazuje istotne różnice w odniesieniu do przebiegu utleniania stali Cr-Ni. W szczególności wyjaśnienia wymaga wpływ osnowy metalicznej i zachodzących w niej zjawisk strukturalnych na przebieg utleniania stali chromowo-manganowych, zwłaszcza że stale te mogą stanowić potencjalny zamiennik żaroodpornych austenitycznych stali chromowo-niklowych. Ze względu na małą ilość publikacji i brak jednoznacznych danych w tym zakresie podjęto własne badania objęte tematem rozprawy.

Krajowe żaroodporne stałe Cr-Mn z glinem zawierają, w celu zapewnienia stabilności austenitu, stosunkowo duże zawartości węgla, wynoszące minimum około 0,45% wag. [3], [13]. Duże zawartości węgla nie zawsze są wskazane, np. przy pracy stali chromowo-manganowych w atmosferach zawierają-

simple) warevewly or Al. R. poweduja, in anouspersent stall from duals

cych wodór, a ponadto pogarszają własności technologiczne. Wskutek tego w prowadzonych badaniach dążono do opracowania żaroodpornych austenitycznych stali Cr-Mn o mniejszej zawartości węgla niż w stalach chromowo-manganowych z glinem [13].

- 9 -

interpretation of the second of the second sec

- Income an inclusion analysis of the intervention of the address of the addre

A set an and a set and

 V réfere l'instancia de capital réference la traini particularity del referencia aquiste la presentation advantati biolo desandorableció estreparatoria contractante desanante de companyados particularitatione contractante esta contractante desanante de companyados particularitatione contractante esta contractante desanante de companyados particularitatione contractante esta contractante de la contractante de la companyados particularitatione esta contractante de la contractante de la companyados particularitatione de la contractante de la contra

server a reacher with a the first interpret and the interpret and the provident

The bound of the second secon

cych woddr, e proadto popararaje wienentet technologiorne jan no provadantych Badadiach datoro do upracreania farmolgornech anne starr Sarok d motafatti rewarrodor wella oct e stalach chro wych = gliame (11) +

- 1 -

2. ZJAWISKA ZACHODZACE W OSNOWIE STOPÓW METALI PODCZAS UTLENIANIA

W zależności od składu fazowego zgorzeliny rozróżnia się utlenianie selektywne lub preferencyjne. Proces utleniania selektywnego zachodzi wówczas, gdy na powierzchni stopu tworzy się warstwa produktu reakcji zbudowana wyłącznie ze związku jednego tylko składnika stopu z utleniaczem. Gdy natomiast składniki materiału metalicznego przechodzą do warstwy produktu w ilościach nierównoważnych wyjściowemu składowi stopu, zachodzi wówczas proces utleniania preferencyjnego. Konsekwencją omawianego zjawiska jest zubożenie warstwy powierzchniowej stopu w utleniany składnik i wzrost w niej stężenia pozostałych składników.

Zmiany składu chemicznego w warstwie powierzchniowej stopu mogą być przyczyną przemian fazowych w podłożu metalicznym. Przebiegowi przemiany fazowej w warstwie powierzchniowej stopu towarzyszą następujące zjawiska związanę z żaroodpornością [1], [6], [14-16]:

- dalsze utlenianie stopu zachodzi na podłożu o innej strukturze, niż struktura wyjściowa stopu,
- destrukcyjne działanie na zgorzelinę naprężeń związanych ze zmianą objętości podłoża metalicznego,
- w warunkach cyklicznej zmiany temperatury może wystąpić niestabilność termodynamiczna nowej fazy w funkcji temperatury, co potęguje intensywność oddziaływania zmiany objętości osnowy i osłabienie więzi zgorzeliny z osnową stopu,
- w nowej fazie może wystąpić ziarno o innej tendencji do rozrostu, wpływając przez to, wskutek ruchu granic ziarn, na przyczepność zgorzeliny,
- tworzenie się nierówności na powierzchni stopu wpływające na przyczepność zgorzeliny do podłoża.

Tworzenie się powierzchniowej warstwy nowej fazy, wywołane selektywnym lub preferencyjnym utlenianiem, obserwuje się w wielu stopach. Przykładowo preferencyjne utlenianie chromu w stopach Fe-Cr przy zubożeniu powierzchni stopu w chrom do zawartości mniejszej od około 13% wag. może powodować w zakresie temperatur występowania austenitu chromowego przemianę fazową $\alpha - \cdot$. Należy zaznaczyć, że istnieją jedynie pośrednie dowody występowania takich przemian fazowych, przejawiające się w postaci zakłóceń kinetyki reakcji utleniania oraz zmian zachodzących na powierzchni rdzenia [1]. Przemianę $\alpha - \cdot$ również w sposób pośredni wykazano w pracy [17], przeprowadzając obliczenia profili stężenia chromu w warstwie wierzchniej utlenianych stopów Fe - 27,4%, 37,4% i 59,9% Cr w oparciu o numeryczne rozwiązania drugiego prawa Ficka. W stopach Fe-Ni o różnym składzie chemicznym (zaw. Ni od 5 do 30%), wskutek ubożenia powierzchni osnowy metalicznej w selektywnie utleniane żelazo, ze wzrostem temperatury maleje, a następnie zanika faza α i obszar dwufazowy $\alpha - \beta$. W zakresie istnienia obydwóch faz, przy tym samym wzbogaceniu powierzchni stopu w nikiel, zawartość tych faz jest funkcją temperatury. W powierzchniowej strefie stopu powinny zatem wystąpić naprężenia mechaniczne wywołane kontrakcją sieci krystalicznej wskutek przemiany fazowej [1].

W procesie wysokotemperaturowego utleniania austenitycznych stali Cr-Mn tworzy się podzgorzelinowa warstwa ferrytu, zubożonego w mangan [4], [5]. Nie jest zbadany przebieg przemiany — α w funkcji temperatury w warstwie powierzchniowej stali chromowo-manganowych. Warstwę ferrytu proponuje się wykorzystać do poprawy żaroodporności poprzez wstępne utlenianie stali Cr-Mn i następnie usunięcie zgorzeliny [4]. Po powstaniu fazy α tworzenie zgorzeliny zachodzi na stopie różniącym się od wyjściowego składem chemicznym i fazowym, zaś proces utleniania kontrolowany jest przez szybkość dyfuzji w warstwie ferrytu. Ponieważ zawartość chromu w tej warstwie pozostaje duża, a koncentracja manganu obniżającego żaroodporność znacznie się zmniejsza, to odporność na utlenianie fazy α będzie większa niż stali Cr-Mn o składzie wyjściowym [4].

Wpływ wydzielania faz na obniżenie żaroodporności stopu wynika [2], [5], [18], [20]:

- ze związania pierwiastka chemicznego zapewniającego żaroodporność stopu przez pierwiastek tworzący z nim fazy wtórne, a tym samym zmniejszenia jego zawartości w osnowie metalicznej,
- z odmiennych własności chemicznych wydzieleń w porównaniu z osnową stopu, a w tym różnej odporności na utlenianie, mogącej zwiększyć podatność stopu na selektywne utlenianie,
- z przechodzenia dodatku stopowego stabilizującego strukturę osnowy do wydzieleń, co może być przyczyną obniżenia jej stabilności.

Dwa pierwsze czynniki występują między innymi podczas utleniania wysokowęglowych stopów Ni - 30 Cr (stopy EP616B), stosowanych w ZSRR na przylgnie zaworów wydechowych do silników spalinowych. Struktura tego stopu składa się z roztworu stałego austenitu bogatego w nikiel oraz eutektyki węglików chromu. Różnice w zawartości chromu pomiędzy osnową a węglikami dochodzą do kilkudziesięciu procent wagowych, przy czym zawartość chromu w osnowie stopu jest około 1,7 razy mniejsza w porównaniu z zawartością chromu mierzoną w objętościowej analizie chemicznej (około 30% wag.) [18].

Wpływ wydzielania faz wtórnych na żaroodporność obserwuje się również w przypadku azotków powstałych w procesie wewnętrznego azotowania stali stopowych [19]. Powodują one znaczne obniżenie żaroodporności stali typu 5H17G17, 1H18N9T i 5H12G18J2 wskutek zubożenia osnowy metalicznej w chrom, zaś w przypadku ostatniej stali również w glin [20].

- 11 -

Przytoczone dane potwierdzają, że ze wzrostem ilości fazy wiążącej pierwiastek zapewniający żaroodporność stopu obniża się jego zawartość w osnowie metalicznej, a tym samym maleje jej odporność na utlenianie. Jednakże w literaturze nie znaleziono informacji na temat ilościowych zależności pomiędzy udziałem objętościowym a odpornością na utlenianie stopów.

Czynnikiem oddziałującym na proces utleniania stopów są również granice ziarn. W obszarze granic ziarn większe jest stężenie wakansów niż wewnątrz ziarn [21]. Większa jest także wynikła ze zdefektowania liczba nienasyconych wiązań. Wartość średniej częstości przeskoków dyfundujących atomów jest wyższa od odpowiedniej wartości w objętości ziarna. Jednocześnie energia aktywacji dyfuzji międzyziarnistej Eg jest znacznie mniejsza od energii aktywacji dyfuzji objętościowej E [22]. Wartość Eg/E mieści się dla różnych stopów i dyfundujących pierwiastków w przedziale 0,35-0,7 [23]. W miarę wzrostu temperatury współczynnik dyfuzji po granicach ziarn rośnie wolniej od współczynnika dyfuzji sieciowej. Pomiary współczynników dyfuzji międzyziarnowej są znacznie trudniejsze od pomiarów dyfuzji sieciowej i zostały wykonane z powodzeniem jedynie dla niektórych metali [24].

Transport materii przez granice ziarn zależy od średnicy dyfundujących atomów i zmniejsza się z ich wzrostem [25], [26]. Pierwiastek wykazujący w stopie największą szybkość dyfuzji sieciowej nie zawsze najszybciej dyfunduje wzdłuż granic ziarn i odwrotnie. Jednocześnie skład zgorzelin dla wielu stopów determinowany jest przez dyfuzję [1], [2], [24], [27-28]. Zatem rodzaj powstałych tlenków, ze względu na wspomniane różnice w szybkości dyfuzji oraz różnice w powinowactwie chemicznym do utleniacza poszczególnych składników stopu, nie musi być identyczny na powierzchniach i granicach ziarn. Zjawiska te w zależności od wielkości ziarna mogą mieć wpływ na budowę zgorzeliny, a tym samym żaroodporność stopu. Potwierdzają to wyniki prowadzonych do tej pory nielicznych badań nad oddziaływaniem granic ziarn na żaroodporność stopów [29-35]. Zgodnie z tymi danymi o roli granic ziarn w procesie utleniania stopów decydują następujące dwa czynniki:

a) Migracja granic ziarn

Proces ten umożliwia tworzenie zarodków powodujących przyspieszenie wzrostu zgorzeliny. Przykładowo dla stali zawierającej 18% wag. Cr stwierdzono, że drobnoziarniste próbki (średnia średnica ziarna równa 10 μ m) skłonne są do szybkiego rozrostu ziarn podczas utleniania, wskutek czego budowa powstałych na nich zgorzelin różni się od budowy zgorzelin na próbkach gruboziarnistych (średnią średnicę ziarna 1600 μ m uzyskano poprzez wygrzewanie stopu w temperaturze 1473 K w próżni) [29]. W początkowym stadium utleniania, kiedy rozmiar ziarna próbek drobnoziarnistych był jeszcze mały, na powierzchni stopu tworzyła się warstewka tlenkowa zbudowana z Cr_2O_3 i MnCr $_2O_3$. Heterofazowe zarodki o składzie fazowym przyspieszającym proces utleniania zaczęły pojawiać się w miarę rozrostu ziarna. Zbudowane były one z kryształów α -Fe $_2O_3$ (w części zewnętrznej) oraz ze spineli na bazie chromu

equineers storede Mi - 30 Cr (store ITS188), sine

i żelaza (w części wewnętrznej). Na gruboziarnistych próbkach w czasie całego cyklu badań zgorzelina była zbudowana z Cr₂0₃ i MnCr₂0₃.

b) Wielkość ziarna

Wielkość ziarna oddziałuje na budowę zgorzelin. Dla stopów Fe – 18% Cr stwierdzono [30], [32], że po utlenianiu próbek z dużym ziarnem (średnia średnica ziarna 800 µm) tworzyła się w 1373 K zgorzelina zbudowana z wewnętrznej warstwy Cr₂0₃ i zewnętrznej warstwy α -Fe₂0₃. Na próbkach drobnoziarnistych (średnia średnica ziarna 20 µm) zgorzelina zbudowana jest z α -Fe₂0₃ i (Fe,Cr)₃0₄ [30]. W 1273 K gruboziarniste próbki posiadały zgorzelinę zbudowaną z Cr₂0₃ oraz niedużych ilości α -Fe₂0₃ na jej zewnętrznej powierzchni. Drobnoziarniste próbki charakteryzowały się zgorzeliną składającą się z zewnętrznej warstwy tlenku żelaza i wewnętrznej warstwy tlenków Fe i Cr.

Wielkość ziarna wpływa na kinetykę utleniania. Utlenianie stopu drobnoziarnistego przebiega szybciej niż gruboziarnistego i zachodzi z pewnym odstępstwem od prawa parabolicznego, przy czym początek tego odstępstwa jak i wzrost szybkości utlenienia zbiega się z początkiem rozrostu ziarn. Zależności takie stwierdzono dla stopów Fe-Cr [32], natomiast dla stopów Ni-Cr wykazano, że ze wzrostem średniej średnicy ziarna od około 30 µm do 148 µm stała szybkości utleniania przy 1073 K zwiększa się prawie czterokrotnie [31].

Jak wynika z podanych rozważań, dotychczasowe badania nad rolą granic ziarn w procesie utleniania stopów koncentrowały się głównie na ocenie wpływu wielkości i rozrostu ziarna na kinetykę utleniania i budowę zgorzelin na stopach. I chociaż wpływ granic ziarn na proces utleniania jest wyraźnie wykazany, sporadycznie spotyka się próby określenia mechanizmu wpływu wielkości ziarna na budowę zgorzeliny, a tym samym na szybkość utleniania stopu. Nie przeprowadza się w tym celu badań identyfikacji tlenków tworzących się na powierzchni ziarn oraz tlenków powstałych w obszarze granic ziarn. Próbę taką podjął Hales [35]. Stwierdził on wyraźny wpływ wielkości ziarna osnowy metalicznej na kinetykę wysokotemperaturowego utleniania stali chromowo-niklowych wcześniej poddanych wyżarzaniu w próżni. Stale te po utlenieniu w mieszaninie $CO_2 - 2$ % CO w zakresie temperatur 850-1050 K posiadają zgorzelinę dwuwarstwową. Zewnętrzną warstewkę stanowi tlenek Fe_3O_4 . Tlenek wewnętrzny jest tlenkiem mieszanym żelaza i chromu z niewielkimi ilościami. niklu.

Wskutek tworzenia się na granicach ziarn warstwy składającej się z tlenku o bardzo dużej zawartości chromu krzywe kinetyki utleniania stali Cr-Ni ulegają odchyleniu od zależności parabolicznej. Ponieważ faza powstająca na granicach ziarn skutecznie hamuje proces utleniania, to szybkość reakcji utleniania jest ściśle zależna od wielkości ziarna [35].

Przedstawione rozważania potwierdzają, że agresywne działanie środowiska qazowego nie ogranicza się do reakcji chemicznych wywołujących zmiany na powierzchni stopu. Strefa przypowierzchniowa materiału, która została zaburzona zjawiskami zachodzącymi w fazie metalicznej, może rozciągać się w zależności od takich czynników, jak: temperatura, rodzaj materiału, skład środowiska i czas przebywania w nim stopu na odległość od kiIkunastu płaszczyzn sieciowych, aż do kilku milimetrów. Zmiany w strukturze i składzie chemicznym strefy przypowierzchniowej stopu oraz w składzie fazowym w całej objętości materiału prowadzą do zmian jego własności użytkowych, pogarszając je. Dotyczy to przede wszystkim własności mechanicznych i odporności na korozyjne działanie środowiska [1]. Jednakże należy sądzić, iż poprzez poznanie dotycho

mywania stopów żaroodpornych wskutek celowego doboru takich dodatków stopowych, które ograniczają bądź hamują niekorzystne zjawiska zachodzące w osnowie stopu, preferują zaś zjawiska mające wpływ na poprawę żaroodporności.

mechanizmu omawianych zjawisk możliwa bedzie modernizacja technologii otrzy-

and an entropy of the second s

Interval arguments of a start and and interval (1), and an argument of a start and a

 int is addressed on address of a second of a second of a second is a first according to the second of a secon

3. ŻAROODPORNE STALE CHROMOWO-MANGANOWE PRODUKOWANE W ŚWIECIE

Własności żaroodporne stali chromowo-manganowych nie zostały przebadane dotychczas tak gruntownie jak stali chromowo-niklowych [1]. Stale Cr-Mn o zawartości około 20% wag. chromu (np. stale H22G14 i H211G9) utleniają się w temperaturze 1273 K znacznie szybciej od stali H18N9. Natomiast w temperaturze zaledwie o sto stopni wyższej najszybciej utlenia się stal chromowo-niklowa (rys. 1) [36]. Należy jednak stwierdzić, że w temperaturze 1373 K żaroodporność wszystkich wymienionych gatunków stali jest niska.



Rys. 1. Szybkość utleniania stali Cr-Mn i Cr-Ni a) temperatura utleniania 1273 K, b) temperatura utleniania 1373 K [36] Oznaczenia: 1 - stal H22G14, 2 - stal H21G9, 3 - stal H18N9

Fig. 1. The oxidation speed of the Cr-Mn and Cr-Ni steel a) the oxidation temperature 1273 K, b) the oxidation temperature 1373 K [36] Symbols: 1 - H22G14 steel, 2 - H21G9 steel, 3 - H18N9 steel

todal mergers [1], [16] - Pusadro pray stalants, Or withawas od 158 system

Obniżoną żaroodporność stali Cr-Mn tłumaczy się ujemnym wpływem manganu [37-39], który ma większe powinowactwo chemiczne do tlenu niż nikiel czy żelazo i dzięki większej w porównaniu z chromem szybkości dyfuzji w ferrycie i austenicie w dużych ilościach przechodzi do zgorzeliny, tworząc tlenki proste i złożone oraz fazy spinelowe. Nie wykazuje ona ochronnych własności na utlenianie. Badając stale gatunku H10G14 i H15G14 stwierdzono [40], że poniżej 1173 K w okresie pierwszych 100 godzin utleniania zgorzelina

- 14 -

zbudowana jest z tlenków Fe_20_3 i Mn_20_3 . Po czasie utleniania 500 godzin pod tymi tlenkami tworzy się warstwa złożonego spinelu typu Me_30_4 , której grubość ciągle się zwiększa. Grubość zewnętrznej warstwy Fe_20_3 i Mn_20_3 nie ulega w tym czasie praktycznie zmianie. Podczas schładzania stali następuje odpryskiwanie zewnętrznej warstwy, przy czym pękanie zgorzeliny zachodzi wzdłuż granicy rozdzielającej tlenki typu Me_20_3 od faz spinelowych. W trakcie kolejnego wytrzymywania stali chromowo-manganowych w temperaturach dochodzących do 1173 K na powierzchni próbek znowu tworzy się zewnętrzna warstewka tlenków Fe_20_3 i Mn_20_3 . W temperaturach większych zgorzelina na stalach Cr-Mn składa się głównie ze spineli, wskutek czego znacznie ulega obniżeniu żaroodporność stali.

Analizując ujemny wpływ manganu na szybkość utleniania stali Cr-Mn stwierdzono [27], że to oddziaływanie ma charakter złożony. Początkowo wzrost stężenia manganu w stali (do około 8% wagowych) powoduje przyspieszenie procesu utleniania, po czym następuje poprawa żaroodporności. Minimum szybkości utleniania przypada na około 13% wag. Mn. Przy dalszym wzroście stężenia manganu występuje ponowny wzrost szybkości utleniania stali Cr Mn.

Koncentracja manganu w austenitycznych stalach Cr-Mn mieści się w przedziale 12%-20% wag. [5]. Jeśli zawartość Mn wynosi mniej niż 12%, to nie uzyskuje się stabilności austenitu, nawet po wprowadzeniu do stali znacznych ilości azotu i węgla [38]. Przy określonej zawartości chromu i innych dodatków stopowych zwiększenie stężenia manganu powyżej wartości niezbędnej dla stabilności austenitu wpływa ujemnie na żaroodporność oraz przeróbkę plastyczną stali Cr-Mn [5].

Najprostszym sposobem poprawy żaroodporności stali Cr-Mn jest zwiększenie w nich stężenia chromu. Minimum stężenia chromu w stalach Cr-Mn, zapewniające względnie dobrą żaroodporność, wynosi 15% wag. Powyżej tego stężenia zgorzelina zbudowana jest z roztworu stałego $Fe_20_3.Cr_20_3$ o dobrych własnościach ochronnych na utlenianie. Przy zawartości chromu poniżej 15% wag. w zgorzelinie stali Cr-Mn pojawia się faza spinelowa o znacznie gorszych własnościach ochronnych [37]. Zwiększenie zawartości Cr do około 17-20% wag. powoduje, że tworzy się w heterofazowej zgorzelinie ochronna warstewka tlenku Cr_20_3 , co powoduje dalszy wzrost żaroodporności [39]. Jednakże przy zawartości Cr w stali powyżej 15% wag. utrudniona jest stabilizacja chromowo-manganowego austenitu pomimo podwyższenia w stali zawartości manganu [7], [38]. Ponadto przy stężeniu Cr większym od 15% występuje w stali Cr-Mn w zakresie temperatury 723 K - 1173 K faza 6, powodująca obniżenie własności plastycznych [39], [41-44].

Pomimo to w stalach amerykańskich i innych zastosowano zawartość chromu większą od 15%. W znacznym stopniu zamiast węgla wprowadzono jako stabilizator austenitu azot. Pierwiastek ten dodawany do stali Cr-Mn ogranicza obszar występowania fazy G, przy jednoczesnym rozszerzeniu zakresu istnienia austenitu [39]. W opracowanych w Stanach Zjednoczonych stalach chromowo-manganowych zawartość azotu dochodzi do 0,3% wag., zawartość chromu mieści się w granicach od 16% do 20%, zaś manganu w przedziałe 5-15% wag. Te niskowęglowe stale zawierają także do 6% wag. Ni [45]. Stalą z tej grupy o najmniejszej zawartości niklu (do 1%) jest stal CM o zawartości 16% Cr i 16% Mn. Obecnie tej stali praktycznie nie produkuje się [46]. Również na Węgrzech opracowano stal KO 31, odpowiadającą amerykańskim stalom chromowo-manganowym gatunku 200 [47]. W Indiach opracowano stal Cr-Mn zawierającą w % wagowych: max 0,12% C, 13-16% Mn, 17-19% Cr, max 1,0% Si i do 0,6% N [48]. Dla stali tego typu rozważano również możliwość wprowadzenia około 1% miedzi [49].

Żaroodporne stale Cr-Mn opracowane w ZSRR zawierają około 14% wag. chromu, 12-20% wag. manganu oraz dodatki C, N i Ni [5], [39], [40]. Żaroodporność tych stali jest porównywalna z żaroodpornością niektórych gatunków stali Cr-Ni. Uzyskuje się ją do temperatury 1173 K wskutek łącznego wprowadzenia glinu i krzemu [5], [40]. Role glinu w podwyższeniu żaroodporności stali Cr-Mn tłumaczy się zmianą ochronnych własności tlenków innych pierwiastków zawartych w stali. Zamieniając część trójwartościowych jonów żelaza i manganu w fazie spinelowej, glin zmniejsza jej przenikalność dla reagentów reakcji utleniania i ogranicza osypywanie się zgorzeliny.

Za optymalną zawartość Al w stalach Cr-Mn uważa się 1,5-2% wag. [5]. Zauważalne ilości tlenku Al₂0₃ w zgorzelinie można wg [39-40] otrzymać dopiero wtedy, gdy stale Cr-Mn zawierają powyżej 6% Al.

Wpływ krzemu na żaroodporność tłumaczy się tworzeniem tlenku SiO₂ chroniącego stal przed utlenianiem. Za optymalne stężenie krzemu w stalach Cr-Mn uważa się zawartość Si równą 1,5-3% wag. [5], [40], [50].

Odczuwa się brak większej ilości badań dotyczących wpływu różnych dodatków stopowych na mechanizm i kinetykę utleniania stali chromowo-manganowych [1], [12]. Ukazujące się w literaturze naukowej dane są na ogół fragmentarycznymi informacjami na temat oddziaływania wybranych pierwiastków na szybkość utleniania oraz budowę zgorzeliny i dotyczącą przeważnie określonych gatunków stali Cr-Mn, a nie całej grupy tych stali. Informacje te opublikowane zostały głównie przez cytowanych wcześniej badaczy rádzieckich.

An opticitiend of the set of a streat without encodering a streat any.
4. Bying providing factors) a service plant description of a streat provider of the streat of the strea

I. N Literatures taubout brailines timbology: relact optimization relates particle objection objection of a workshop a technologic secpair, a fyr while Drawl i stall co-ma.

- 17 -

" - I all the first of the first of the first of the second state 4. WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z PRZEGLĄDU PIŚMIENNICTWA

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu piśmiennictwa sformułowano na-The start when the sector particular and share a discovery stepujące wnioski:

1. Stale chromowo-manganowe moga stanowić nowa grupe stopów żaroodpornych o własnościach fizykochemicznych porównywalnych ze stalami Cr-Ni typu 18-8. Jednak w literaturze brak jest jednoznacznych informacji dotyczących wpływu struktury na przebieg procesu utleniania stali Cr-Mn.

2. Opracowane do tej pory zagraniczne stale Cr-Mn zawierają w celu stabilizacji struktury austenitycznej - pomimo dużej koncentracji manganu dochodzącej do 20% wag. - oprócz węgla dodatki azotu i niklu. W krajowych stalach Cr-Mn z glinem ze względów technologicznych i ekonomicznych azotu i niklu nie stosuje sie. Stale te zawierać musza dla zapewnienia struktury austenitycznej minimum 0,45% wag, węgla. Tak wysokie zawartości węgla nie zawsze są wskazane np. przy pracy stali chromowo-manganowych w atmosferach zawierających wodór, a ponadto pogarszają ich technologiczność. Celowe wydaje sie zatem przeprowadzenie badań nad opracowaniem stali Cr-Mn o mniejszej niż w dotychczas opracowanych zawartości węgla oraz nie zawierających azotu i niklu.

3. Do ważniejszych zjawisk w osnowie metalicznej, mających wpływ na mechanizm utleniania stopu, należą:

- utlenianie wewnetrzne,

- przemiany fazowe w warstwie wierzchniej,

- wydzielanie faz,

- utlenianie w obszarze granic ziarn.

Zjawiska te poza utlenianiem wewnętrznym są słabo zbadane, zaś w przypadku stali Cr-Mn praktycznie brak jest informacji na ten temat. Stwarza to interesujący obszar badań. Poznanie tych zjawisk stanowi podstawę do projektowania tych stali w zakresie składu chemicznego i struktury.

4. Wpływ przemiany fazowej w warstwie wierzchniej stopu na żaroodporność objawia się między innymi w destrukcyjnym działaniu na zgorzelinę naprężeń związanych ze zmianą objętości podłoża metalicznego oraz w zmianie przyczepności zgorzeliny wywołanej zmianą mikrogeometrii powierzchni stopu. Szczególnie duży wpływ powimna mieć zmiana warunków utleniania wskutek pojawienia się innej fazy.

5. W literaturze naukowej brak jest ilościowych relacji opisujących związek pomiędzy udziałem objętościowym faz wtórnych a żaroodpornością stopów, w tym stali Cr-Ni i stali Cr-Mn.

6. W bardzo małym stopniu rozwiązane jest zagadnienie mechanizmu oddziaływania granic ziarn na przebieg procesu utleniania stopów.

Rola granic ziarn w procesie utleniania wiązana jest w sposób fenomenologiczny z wpływem wielkości ziarna na budowe zgorzelin i kinetyke utleniania oraz z migracją granic ziarn, umożliwiającą tworzenie zarodków stanowiących miejsca przyspieszonego wzrostu zgorzeliny. Nieliczne prace na ten temat dotyczą stopów Fe-Cr, Ni-Cr oraz Fe-Cr-Ni. Sporadyczne są próby określenia przyczyn wpływu wielkości ziarna na szybkość utleniania stopów.

Celowe wydaje się zatem dokonanie identyfikacji tlenków tworzących się w obszarach przygranicznych oraz na powierzchniach ziarn w badaniach procesu utleniania stopów.

Przytoczone zestawienie problemów do rozwiązania zdeterminowało zakres i kierunek badań objętych tematem rozprawy. of a market power to an ortante academanant we wanted to an at a

researchowcore start of series of a last of a start of a start in the start in the start of the relationed ale badale liceba terrebów stanowiacych centra rozrowtu tlasko-

botychromouve down wellacula on manadoodd przyjącie następujących zatokeń

ne wiles laste margane,' majace doby apiyu na ich tarcodpormond. Salektymnu

wydoioladda woolika WarCo z austaoitu powołuja okoisanie zawacieści

- colo granic clare a protesta unisciente stoppa synthe a stetarego sinfate-ALC MARTS INNYCH TIANAM DIS ON DOWLOTTCHDINCH FINTS,

- saroségueros stalo Gr-Mn previnny prevadad drohoutarnicurs auscanicyrams news tak naturation ilodd weallhow Marca. Monadto teorrams one ne powterrabel stops warning ferrybu ale make sleant syllicine) sear-

Directorions evaluation i previete selutenia poresista na sformalowania raborse) tery roupressy, aquinte a thirs dominutary waive as problem ution vionio stali fredm sają merupujące ijevioka etruktiralne evetepujące u

- 19 -

It is bounded and you strain the second of the second strain and the second strain and the second strain and the second strain strains and strains and

5. ZAŁOŻENIA, TEZA I CEL PRACY

at wrang assolided contractions and and a second seco

Analiza stanu zagadnienia oraz wyniki przeprowadzonych badań wstępnychwykazały, że w aspekcie wpływu zjawisk strukturalnych na przebieg utleniania żaroodpornych stali chromowo-manganowych w ich skład winny wchodzić:

- dodatki stopowe zapewniające stabilność termodynamiczną fazy ferrytycznej, powstałej w warstwie powierzchniowej stali. Wzrost stabilności tej fazy ograniczy niekorzystne jej oddziaływanie na przyczepność zgorzeliny,
- obniżoną w porównaniu z żaroodpornymi stalami Cr-Mn z glinem koncentrację węgla; pozwoli to na osłabienie negatywnego wpływu węglików M₂₃C₆ na żaroodporność stali,
- dodatki stopowe o dużym powinowactwie chemicznym do utleniacza; wskutek większej ilości nienasyconych wiązań w obszarze granic ziarn spowodowanej zdefektowaniem tlenki tych pierwiastków winny tworzyć się w obszarach granic ziarn, tym samym ze wzrostem drobnoziarnistości struktury stali zwiększać się będzie liczba zarodków stanowiących centra rozrostu tlenkowych warstewek ochronnych.

Dotychczasowe dane wskazują na zasadność przyjęcia następujących założeń w odniesieniu do podjętego tematu pracy:

- w początkowym etapie procesu utleniania stali Cr-Mn następuje selektywne utlenianie manganu, mające duży wpływ na ich żaroodporność. Selektywne utlenianie manganu jest przyczyną znacznego zmniejszenia jego stężenia w warstwie powierzchniowej stali, co wpływa na wystąpienie przemiany: * - œ
- wydzielanie węglika M₂₃C₆ z austenitu powoduje obniżenie zawartości chromu w osnowie stali Cr-Mn; konsekwencją tego jest pogorszenie żaroodporności,
- rola granic ziarn w procesie utleniania stopów wynika z większego zdefektowania granic niż wnętrz ziarn; sugeruje to powstawanie w obszarze granic ziarn innych tlenków niż na powierzchniach ziarn,
- żaroodporne stale Cr-Mn powinny posiadać drobnoziarnistą strukturę austenityczną oraz jak najmniejszą ilość weglików M₂₃C₆. Ponadto tworząca się na powierzchni stopu warstwa ferrytu nie może ulegać cyklicznej przemianie: z z zmianą temperatury utleniania.

Przytoczone stwierdzenia i przyjęte założenia pozwalają na sformułowanie roboczej tezy rozprawy, zgodnie z którą dominujący wpływ na przebieg utleniania stali Cr-Mn mają następujące zjawiska strukturalne występujące w tych stalach: - przemiany fazowe 🚛 🛛 w warstwie powierzchniowej stali,

- wydzielanie węglików M₂₃C₆,

 utlenianie obszarów przygranicznych z wytworzeniem tlenków innych niż na powierzchniach ziarn.

Wpływ wymienionych czynników na przebieg utleniania stali chromowo-manganowych nie został dotąd określony. Poznanie przebiegu tych zjawisk jest nieodzowne dla stworzenia teoretycznych podstaw racjonalnego doboru składu chemicznego i struktury stali Cr-Mn.

Zgodnie z przyjętą tezą pracy prowadzone badania i poprzedzające je studia literaturowe skoncentrowane zostały na osiągnięciu dwóch głównych celów:-

- poznaniu mechanizmu i kinetyki zjawisk strukturalnych oddziałujących na przebieg utleniania stali chromowo-manganowych,
- stworzeniu podstaw dla prawidłowego doboru i modernizacji składu chemicznego oraz kształtowania żaroodporności bezaluminiowych niskoweglowych żaroodpornych stali Cr-Mn.
- inticopris inter contacts the state is a set that position interstate of the state of a set presentition of the definition states and the state.
- preventante tranci presidente preventan Leronych e erretete prevente en nimen; abala viene, e trakele ettenintat a tre energe zweig Desination edene bliteten;
- programmente badañ aptyra uydatalante weglikow M₂₃Co na ateoryra i meronete Utlantania etall Cz-Mo,
- obresiente obbilareante stara es proces biteriante stali chrono-

eventations totato a staty generate cole as a correltante tatemergenate attrative mit tratele atomics whitele event contrates of any process of minute statt co-bu, bis conte wynitele even being a bytan a because option attain observer on a tercolescence tatt of the correlation of option attain observer on a tercolescence tatt of the correlation of any for a dobat state the interact state interaction of the state attraction of color state the interact state interaction will be a present attraction of color state the interact state interaction will be a present attraction of color state the interact state and being at the interaction of color state the interaction of the state of the state of the attraction of color state and the state of the state of the state of the attraction of the state of the

e becomber present relevants stati accesso-angenowych jeze material performent satisferena aerodooxia stale communicatione, without his isocologication i Elevinit siteriale cost from a servation theocyconical, - jablih provatione bacanta text. Cross.

W programic anias stall chronocourdinizers, sinto rewrited ocene int

. . .



the barries and along a straight of a second straight a mark the specific parents and a second straight of the sec

- pressing farmed and an excellent pressing the second second
 - wydilessie anglikda -
- vtississis diseases programications a symmetries tissis into an powisseriniare sizes.

6. PROGRAM BADAN

W celu rozwiązania podjętego zagadnienia przyjęto program badań, który obejmował (rys. 2):

- dobór dodatków stopowych potencjalnie zwiększających żaroodporność stali Cr-Mn,
- określenie wpływu dodatków stopowych na żaroodporność stali Cr-Mn,
- badania wpływu zjawisk strukturalnych na żaroodporność stali Cr-Mn.

Zakres badań nad oddziaływaniem zjawisk strukturalnych zachodzących w osnowie metalicznej na przebieg procesu utleniania stali chromowo-manganowych obejmował:

- obliczenia zmian rozkładu stężenia manganu w warstwie powierzchniowej utlenianych stali Cr-Mn w celu przeanalizowania możliwości występowania przemiany z o w tej strefie,
- przeprowadzenie badań przebiegu przemian fazowych w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn w trakcie utleniania, a tym samym zweryfikowanie wyników obliczeń,
- przeprowadzenie badań wpływu wydzielania węglików M₂₃C₆ na kinetykę i mechanizm utleniania stali Cr-Mn,
- określenie oddziaływania granic ziarn na proces utleniania stali chromowo-manganowych.

Wymienione badania miały stanowić podstawę do określenia intensywności oddziaływania zjawisk strukturalnych w osnowie metalicznej w procesie utleniania stali Cr-Mn. Połączenie wyników tych badań z wynikami z badania wpływu składu chemicznego na żaroodporność stali chromowo-manganowych pozwoliło na dobór składu chemicznego stali chromowo-manganowej o optymalnej żaroodporności, w której w porównaniu z żaroodpornymi stalami Cr-Mn z glinem obniżono około dwukrotnie zawartość węgla.

W badaniach procesu utleniania stali chromowo-manganowych jako materiał porównawczy zastosowano żaroodporne stale chromowo-niklowe. Wykonano badania żaroodporności i kinetyki utleniania stali Cr-Ni w warunkach identycznych, w jakich prowadzono badania stali Cr-Mn.

W programie badań stali chromowo-manganowych ujęto również ocenę ich własności mechanicznych.

size statt from main manage part statute attractionally spectry in

7. OPRACOWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO STALI DO BADAN

Tablica 1

Badania przeprowadzono na stalach chromowo-manganowych o składzie chemicznym podanym w tablicy 1.

Lp.		Zawartośc	i dodatków st	stopowych w % wag.			
	с	Mn	Si	Cr	Inne		
1	0,21	18,0		12 5			
2	0,25	18,8	2,6	13.1	1 2 6 0		
3	0,52	18,5	0,9	12 3	2 7 12		
4	0,35	14,6	2,2	14.5	2,7 AI		
5	0,65	7,2	1,8	14.4	2 7 NL 0.6 7		
6	0,10	21,0	-	8.0	2,7 AL, 0,6 Cu		
7	0,10	8,0	-	14.0	3,0 AI		
8	0,28	17,2	2,0	11.9	3,0 AI		
9	0,28	17,8	3,0	12.3	1000		
10	0,33	17,1	2,5	11.9	the short the L		
11	0,43	18,4	3,0	12.3			
12	0,18	19,0	1,6	12.6	a statistic figures		
13	0,46	18,5	1,7	12.3			
14	0,26	19,0	1,9	13.2	0.01.0-		
15	0,40	19,1	1,9	12.7	0,01 Ca		
6	0,25	18,8	2,6	13.1	0,01 Ca		
7	0,41	18,1	2,6	12.7	and the second second		
8	0,22	18,1	2,5	12.8	0.01.0-		
9	0,42	18,1	2,4	12.0	0,01 Ca		

Prace nad składem chemicznym stali Cr-Mn do badań rozpoczęto od przeprowadzenia analizy doboru dodatków stopowych mogących zwiększyć żaroodporność stali chromowo-manganowych. Analizę prowadzono na podstawie zespołu kryteriów omówionych w pracy [51], wśród których można wyróżnić:

- kryteria konieczne: wysokie powinowactwo chemiczne dodatku do utleniacza,
 - dobra rozpuszczalność w stopie,
 - wysoka temperatura topnienia i parowania związku dodatku z utleniaczem,

oraz kryteria uzupełniające: - duży promień jonowy dodatku stopowego,

- 25 -

- podobieństwo struktury elektronowej dodatku do znanych pierwiastków poprawiających żaroodporność,
- wpływ dodatku na stabilizację struktury austenitycznej,
- duża szybkość dyfuzji dodatku w osnowie stopu,
- mniejsza wartościowość jonu dodatku stopowego od wartościowości jonu składnika stopu tworzącego tlenek podstawowy zgorzeliny,
 brak silnej toksyczności dodatku,
- niska cena dodatku stopowego.
- technologiczność dodatku stopowego (temperatura wrzenia dodatku, jego gęstość właściwa oraz wpływ dodatku na przeróbkę plastyczną stopu, jego spawalność itd.).

Niektóre z tych kryteriów podane są również w [52].

Z układu okresowego pierwiastków wybrano te, które spełniły wszystkie trzy kryteria konieczne. Należały do nich: Al, Si, metale ziem rzadkich, Sc, Y, Be, Ca, Zr, Hf i Ti. Wobec tych pierwiastków rozpatrzono kryteria uzupełniające, poza kryterium szybkości dyfuzji. Kryterium tego nie rozpatrywano ze względu na brak w literaturze wartości współczynników dyfuzji w stalach Cr-Mn dla większości rozpatrywanych pierwiastków. Ponadto mając na uwadze wpływ wydzielania faz wtórnych na żaroodporność stopów rozpatrywano dodatkowo kryterium podatności dodatku stopowego do tworzenia związków chemicznych z podstawowymi składnikami stopu.

Jako dodatki stopowe potencjalnie poprawiające żaroodporność wybrano te pierwiastki, które spełniły najwięcej kryteriów uzupełniających. Są to w kolejności: Ca i równorzędnie Al, Si, metale ziem rzadkich oraz Y. Dane, na podstawie których wybrano wymienione pierwiastki, przedstawiono dla poszczególnych kryteriów w tablicy 2.

Do badań wstępnych wytypowano spośród wybranej grupy dodatków stopowych pierwiastki najbardziej znane z pozytywnego wpływu na żaroodporność wielu stopów, tj. Al i Si.

Oceny wpływu glinu i krzemu na żaroodporność stali chromowo-manganowych dokonano na podstawie analizy wyników uzyskanych w badaniach prowadzonych w pracach [3] i [53]. W badaniach tych skład podstawowy stali Cr-Mn wynosił (w % wag.): 0,2% C, 17% Cr i \cdot 20,5% Mn (wiersz 14 w tablicy 3). Taka zawartość chromu gwarantuje utworzenie się w zgorzelinie ochronnej warstewki Cr₂0₃ [39].

Przy zawartości chromu ókoło 17% w austenitycznej stali Cr-Mn, zawierającej około 0,2% C i 20% Mn, pojawia się ferryt. Efekt ten występuje nawet przy niewielkiej zawartości glinu, rzędu 0,1% [53]. Podczas wytrzymywania

3	
10	
2	
- 22	
5	
10	
EH	
-	

UV UNTIANATY DUBALTANA	alizowany czvnnik		F A	erwias	t'e k	
		Ca	Al	Si	M2R	A are
Powinowactwo chemiczne - 4	M298 kcal/mol 02	302,8 (Ca0)	265,3 (A1,02)	216,0 (S10,)	289,9 (Ce.0.)	303,5
Rozpuszczalność w żela- roz zie w	<pre>zpuszczalność % at.</pre>	0,004-0,03	50,0	5,6	0,5	0,1
Temperatúra topnienia tlenku	T [K]	2860	2326	1993	1961	BULC
Temperatura wrzenia tlenku	r [K]	3773	3253	3223	3500	0012
Wartościowość w tlenku i promień jonowy	Rj [Å]	2+ 1,04	3* 0,57	4* 0.39	3+ 1.03	5/6F
Podobieństwo struktury str elektronowej dodatku poz poz	uktura elektro- a zewnętrznych iomów	4s ²	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ¹	5d ¹ 6s ²	4d ¹ 5s ²
Wpływ dodatku na sta strukturę ryti	bilizacja fer- u	słaby œ-stab.	mocny c-stab.	mocny &-stab.	staby	słaby
Cena dodatku stopo- ori wego w r	entacyjna cena ublach/kg	3,4	0,63	0,50	48,0	300.0
Temperatura Wrzenia Jodatku	T [K]	1760	2621	2873	2600	
remperatura topnienia lodatku	T [K]	1115	933	2626	8801	5005 opro
lestość właściwa lodatku	[g/cm ³]	1,35	2,70	2,33	6.77	4.47

- 26 -

Tablica 3

Macierz planowania w metodzie największego spadku dla żaroodporności w tempera-turze 1173 K jako cechy wynikowej i dla czasu 100 godzin [3], [53]

			-	-				L.	
Nr poz.	Badane czynniki	Min	Cr	с	Al	N	Si	Cu	Wyniki pomiarów $(\Delta m/2) .10^{-2}$ g/m
1	Poziam podstawowy (%)	20,5	17	0,35	0,55	0,20	1,35	0,45	
2	Przedział zmian (%)	2,5	3	0,15	0,45	• 0,05	0,45	0,45	
3	Poziam wyższy (+)	23	20	0,5	1,0	0,25	1,8	0,9	_
4	Poziam niższy (-)	18	14	0,2	0,1	0,15	0,9	0,0	-
5	Kodowe symbole zmiennych	x ₁	x ₂	x ₃	x4	x ₅	x ₄	х ₅	
6	Wytop 1	9 -	-		-	- 1	e s alu		1,50
7	Wytop 2	0.+	+	-	-	+	+:	1. tab	0,71
8	Wytop 3	3 +	-	+	(+	107 100	-6 + - Fo	1,98
9	Wytop 4	0 -	+	+		2-1	+	+	1,67
10	Wytop 5		-	-	+ 👝	ni - de	s +le	+	1,50
11	Wytop 6	-	+	-	+	+	-	+	0,723
12	Wytop 7	-1.0.	-	+	+	+	+	0-21	0,733
13	Wytop 8	+	+	+	+	-	-		0,754
14	b _i	0,0297	-0,242	0,07	-0,278	-0,169	-0,053	0,262	Last a
15	-b _i X _i	0,074	0,726	-0,01	0,125	0,008	0,024	-0,118	1.1.4
16	Skok	-0,07	0,7	-0,01	0,12	0,01	0,02	-0,12	Last
17	Proponowany skład 1	20,43	17,7	0,34	0,67	0,21	1,37	0,33	
18	Proponowany skład 2	20,36	18,4	0,33	0,79	0,22	1,39	0,21	International
19	Proponowany skład 3	20,29	19,1	0,32	0,91	0,23	1,41	0,09	estina rumandi
20	Proponowany skład 4	20,22	19,8	0,31	1,03	0,24	1,43	0,00	Concernant of the
21	Uśredniony skład	20,00	20,00	0,30	1,00	0,25	1,40	0,00	outfare at

austenityczno-ferrytycznej stali Cr-Mn w temperaturze od 723 K do 1173 K następuje rozpad ferrytu z tworzeniem się fazy 6 [39], [41], [42], gwałtownie zmniejszającej plastyczność i udarność [54]. Obszar występowania tej fazy rozciąga się na zakres powyżej 15% wag. [38].

sent - the training and lane TEE(D) (I all a province and monorparist on Eagle of

Innym niedostatkiem dużej zawartości chromu w stalach Cr-Mn jest rozszerzanie się ze wzrostem zawartości chromu obszaru "austenit + wysokotemperaturowy ferryt" i pojawienie się znacznych ilości ferrytu przy nagrzaniu

Tablica 5 Macierz planowania z doświadczenia czynnikowego typu 2³ dla zmiennych:C, Ca Si (materiał bazowy: stal o zaw. 12% wag. Cr i 18% wag. Mn)

	A CHILDREN CONTRACTOR AND			
Lp.	Rozpatrywane pierwiastki	C (% wag.)	Ca (% wag.)	Si (% wag.)
1	Poziom podstawowy	0,32	0,005	2,2
2	Przedział zmian	0,10	0,005	0,4
3	Poziom górny (ozn. "+")	0,42	0,010	2,6
4	Poziom dolny (ozn. "-")	0,22	0,000	1,8
5.	Kodowe symbole zmiennych	x ₁	×2 .	x ₃
6	Stal 12	(0,22)	(0,000)	(1,8)
7	Stal 13	(0,42)	(0,000)	(1,8)
8	Stal 14	(0,22)	(0,010)	(1,8)
9	Stal 15	(0,42)	·(0,010)	(1,8)
10	Stal 16	(0,22)	(0,000)	(2,6)
11	Stal 17	· (0,42)	(0,000)	(2,6)
12	Stal 18	(0,22)	(0,010)	+ (2,6)
13	Stal 19	+ (0,42)	(0,010)	(2,6)

Stale 1-4 stanowiły materiał do badań występowania przemiany $\gamma^{\prime}
ightarrow lpha$ w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn w trakcie ich utleniania.

Stal 5 należy do grupy żaroodpornych stali Cr-Mn z Al i dobrana została do badań wpływu wydzielania węglików M₂₃C₆ na przebieg utleniania stali Cr-Mn ze względu na dużą zawartość wegla i związany z tym duży udział objętościowy węglików M₂₃C₆. Kinetyka i mechanizm utleniania tej stali (podobnie jak stali 3) zostały zbadane w pracy 53]. Stal 5 została zaplanowana jako ferrytyczna w celu wyeliminowania wpływu przemiany na żaroodporność. Materiał do badań roli granic ziarn w procesie utleniania stali Cr-Mn stanowiły stale z glinem (stale 3, 6 i 7 w tablicy 1) oraz stal Cr-Mn z Si (stal 2 w tablicy 1).

Stal 6 należy podobnie jak stal 3 do grupy austenitycznych, zaś stal 7 podobnie jak i stal 5 do grupy ferrytycznych stali Cr-Mn z glinem.

Składy chemiczne stali 8-19 w tablicy 1 zaplanowano przy użyciu metody największego spadku. Stosowano dla stali 8-11 macierz planowania z doświad-

stali do temperatur przeróbki plastycznej na goraco. Temperatura przejścia w ten obszar jest niższa od temperatury rozpuszczalności węglika M₂₂C₅, co ma negatywny wpływ na plastyczność stali [39], [50]. Z tego powodu obniżono w składzie chemicznym z poziomu podstawowego (wiersz 14 w tablicy 1) zawartość chromu do 12%, zachowując koncentrację węgla i manganu prawie na tym samym poziomie. Nowy podstawowy skład stali Cr-Mn bez uwzględnienia pozostałych składników stopowych odpowiadał gatunkowi 3H12G18. Stal taką wykorzystano w macierzach planowania typu 2^2 (tablica 4) i 2^3 (tablica 5).

Tablica 4

Macierz planowania z doświadczenia czynnikowego typu 2² dla zmiennych: C i Si (materiał bazowy: stal o zaw. 12% wag. Cr i 18% wag. Mn)

Lp.	Rozpatrywane pierwiastki	C (% wag.)	Si (% wag.)
1	Poziom podstawowy	0,34	2,6
2	Przedział zmian	0,06	0,4
3	Poziom górny (ozn. "+")	0,40	3,0
4	Poziom dolny (ozn. "-")	0,28	2,2
5	Kodowe symbole zmiennych	x ₁	x ₂
6	Stal 8	(0,28)	(2,2)
7	Stal 9	(0,28)	(3,0)
8.	Stal 10	+ (0,40)	(2,2)
9	Stal 11	+ (0,40)	(3,0)

Żaroodporne stale Cr-Mn z Al winny zawierać dla zachowania struktury austenitycznej około 0,45% węgla (stał 3 w tablicy 1) [13], [53], co wynika z silnego ferrytotwórczego działania glinu. Ponleważ ferrytotwórcze działanie krzemu jest ponad dwukrotnie mniejsze niż glinu [55], przy wprowadzeniu do stali Cr-Mn w miejsce glinu - krzemu, obniżono zawartość węgla do oko-Yo 0,25%. Otrzymano w ten sposób stal 2H13G19S2 (stal 2 w tablicy 1). Nowa stal o składzie podstawowym uzyskano przez eliminację dodatku Si (stal 2H12G18 - stal 1 w tablicy 1).

Do stali 3 nie wprowadzono azotu ze względu na trudności dodawania tego pierwiastka w warunkach krajowego hutnictwa oraz miedzi z uwagi na jej słabe austenitotwórcze działanie i niekorzystny wpływ na obniżenie technologicznych własności stali [5]. Skład chemiczny stali 4 odpowiada opracowanym w Związku Radzieckim żaroodpornym stalom chromowo-manganowym [5], [40].

czenia czynnikowego typu 2² (tablica 3) oraz dla stali 12-19 - macierz typu 2³ (tablica 4). Stężenie wyjściowe.krzemu w tych stopach odpowiadało zawartości tego pierwiastka w stali 2 w tablicy 1. W macierzy z tablicy 4 rozpatrywano oprócz wpływu węgla i krzemu oddziaływanie wapnia na żaroodporność stali Cr-Mn. Tlenek tego pierwiastka posiada bardzo dużą bezwzględną wartość energii swobodnej tworzenia [56]. Ponadto ze wstępnych badań uzyskano informację o pozytywnym oddziaływaniu wapnia na żaroodporność stali gatunku 3H17G17 [57-58]. Z tych powodów obniżono dla poziomu podstawowego stężenie Si z 2,6% do 2,2%.

- 30 -

Wytopy stali oraz ich przeróbkę plastyczna wykonano wg technologii opisanej w pracach [59-60]. Z wytworzonych prętów wytoczono próbki (o wymiarach h = 4, $\frac{9}{7}$ = 5 mm) do badań procesu utleniania stali. Cr-Mn.

Próbki szlifowano na papierach ściernych o ziarnistości do 800 włącznie.

			er sein	
(a) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2	(0,22)	10,101	star 16	
		10,211	C) 1882	
		think .	Bi Last	12
	54.07			

Above the process of the state of the state

najwishareyo wiedra. Statemento die stalt 0-11 marters planowania a doiwind-

8. CHARAKTERYSTYKA PROCESU UTLENIANIA I WŁASNOŚCI MECHANICZNE STALI CHROMOWO-MANGANOWYCH

and deally bog att he presented and a first of the public of the public and

starter storting of the starter water and the starter of the stort of the

Wstępne badania procesu utleniania stali Cr-Mn przeprowadzono na stopach zawierających od 12 do 20% wag. Cr, 7-24% wag. Mn oraz glin (do 2,7% wag.) i krzem (do 1,9% wag.) 53 .

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników stwierdzono [53], że w pierwszym etapie reakcji utleniania na powierzchni stali Cr-Mn tworzy się warstewka tlenku Mn_30_4 , którego szybkość narastania determinowana jest przez dyfuzję manganu w stopie. Czas procesu korozji nie jest jeszcze wystarczający, aby w efekcie różnej szybkości dyfuzji w podłożu metalicznym wystąpiło zróżnicowanie stężenia pierwiastków stopowych, zapewniające przechodzenie w zgorzelinę innych pierwiastków stopu, wykazujących większe powinowactwo do utleniacza niż mangan. Stwierdzono, że w utworzonym tlenku o słabych własnościach ochronnych przed utlenianiem procesy dyfuzyjne przebiegają szybko. Warstewka tego związku wykazuje nieciągłości i słabą przyczepność. Okresowi temu odpowiadają duże szybkości utleniania.

W przypadku utleniania stali z węglem bądź węglem i azotem, o zawartości chromu do około 17% oraz manganu do około 24% i bez dodatku Al, warstewką tą jest tlenek $Fe_20_3.Cr_20_3$. Z czasem utleniania przekształca się on w spinel Fe0.Cr₂0₃ o gorszych własnościach ochronnych.

Wskutek odrdzeniowej dyfuzji jonów Me i dordzeniowej tlenu zewnętrzna warstwa tlenku manganu ulega przebudowie. W wyniku tego tworzy się heterofazowa mieszanina tlenków typu Mn0.Cr0₂, Mn0.Fe₂0₃ i Mn_20_3 .Fe₂0₃.

Warstwy te, wykazujące nieciągłości i odpryskujące w procesie ochładzania stali, słabo hamują proces bezpośredniego oddziaływania tlenu z metalem. Kinetyczna krzywa utleniania jest prawie linią prostą, zaś szybkość utleniania bardzo duża. Przykładowo, przyrost masy na jednostkę powierzchni w temperaturze 1173 K po 512 godzinach utleniania w atmosferze powietrza dla stali 4H13AG22 wynosił 869,9 g/m². W tej samej temperaturze i po identycznym czasie utleniania wartość ta dla stali 1H18N9T była równa 146,8 g/m², zaś dla stali H23N18 wynosiła 30,1 g/m².

Jak wykazano w pracach [3], [53], [61], wpływ na podwyższenie żaroodporności stali chromowo-manganowych posiadają nie tylko chrom, glin i krzem, lecz również azot stabilizujący jednofazową strukturę austenityczną. Związki jego nie wchodziły w skład zgorzelin powstałych na stalach. Cr-Mn.

Zwiększenie koncentracji Cr (powyżej 17% wag.) bądź wprowadzenie dodatku Al powoduje zmianę przebiegu procesu utleniania oraz utworzenie się zgorzeliny o innej budowie. W przypadku stali o zawartości chromu większej od 17% pod tlenkiem Mn_30_4 tworzy się kilkumikrometrowa warstewka Cr_20_3 . Ograniczońa zostaje wskutek tego dyfuzja tlenu w głąb stali. Dominuje dyfuzja jonów Me do wnętrza zgorzeliny. Następstwem tego jest stopniowa przebudowa zewnętrznej fazy tlenku Mn w warstwę zawierającą tlenki typu $Mn0.Cr0_2$, $Mn0.Fe_20_3$, $Fe_20_3.Cr_20_3$, $Fe0.Cr_20_3$ [53].

Z upływem czasu korozji warstewka Cr_20_3 ulega przemianie, wskutek roztwarzania się w niej manganu, w spinel Mn0. Cr_20_3 . Powstała zgorzelina posiada dobre własności ochronne, zaś krzywa kinetyki utleniania zbliżona jest do paraboli. Dla stali 2H19AG18 przyrost masy na jednostkę powierzchni wynosi w 1173 K po 512 godzinach utleniania 216,6 g/m² [53].

W przypadku stali z dodatkiem glinu w ilości około 2,7% wag. pod tlenkiem Mn_30_4 tworzy się kilkumikrometrowa warstewka $\propto -Al_20_3$. Tlenek ten ma szczególnie dobre własności ochronne przed utlenianiem, wynikające z małego stopnia zdefektowania jego sieci krystalicznej. Szybkość korozji zostaje znacznie zmniejszona. Dominuje silnie ograniczana odrdzeniowo dyfuzja jonów Me (głównie Al, Mn, Cr) do zgorzeliny. Następstwem tego jest przebudowa zewnętrznej warstwy Mn_30_4 w heterofazowa warstwę zawierającą tlenki typu $Mn0.Al_20_3$, $Cr_20_3.Fe_20_3$ i $Fe_20_3.Mn_20_3$ [53].

W powstałej zgorzelinie procesy dyfuzyjne zachodzą coraz wolniej. Następuje to wskutek roztwarzania w niej jonów Me i zmniejszania się przez to liczby defektów punktowych.

Proces utleniania dąży do stanu ustalonego. Krzywa kinetyki utleniania ma przebieg zbliżony do parabolicznego. Przyrost masy przykładowej stali z tej grupy 6H14G7J3S2 na jednostkę powierzchni wynosił w 1173 K po 512 godzinach utleniania 118,6 g/m² [53]. Powstała zgorzelina charakteryzowała się dobrą przyczepnością do stali.

Dodatek do stali chromowo-manganowych krzemu w ilościach powyżej 0,9% powoduje powstanie w zgorzelinie, bezpośrednio na powierzchni stali, bardzo cienkiej (grubości rzędu 1 µm) nieciągłej warstewki Si0₂, wykazującej również małe zdefektowanie sieci. Obecność w tym miejscu warstewki Si0₂ stwierdzono również w badaniach utleniania stali Cr-Mn prowadzonych w ZSRR [5], [40], [50].

Warstewki takie występują niezależnie od istnienia warstewek tlenków Al_20_3 i Cr_20_3 . Krzem wprowadzany był do stali równolegle z glinem, co mogło być przyczyną braku ciągłości warstewki tlenku krzemu nawet przy jego ilościach dochodzących do około 1,9% wag.

Zmiany budowy zgorzelin stali Cr-Mn w funkcji składu chemicznego i czasu utleniania podano na rysunku 3.

Konsekwencją poznania mechanizmu utleniania stali Cr-Mn było opracowanie stali o składzie chemicznym (w %`wag.): C 0,45-0,65%, Mn 17-21%, Cr 12-15%, Al 2,7-3,5%, Si 0,1-1%, P 0,02-0,2%, S 0,01-0,1%, reszta Fe.

Na stal te uzyskano patent [13].

squiseling a transf badgele.



Rys. 3. Zmiany budowy zgorzelin stali Cr-Mn w zależności od stężenia Al i Cr (w % wag.) oraz czasu utleniania t według danych uzyskanych we wstępnych badaniach własnych [3], [53]

Fig. 3. Changes in the scale structure of the Cr-Mn steel depending on the concentration of Al and Cr (% wt.) and the oxidation time t according the results obtained in my preliminary investigations [3], [53]

Żaroodporność stali zapewniona była głównie przez warstewkę α -Al₂0₃, która tworzy się w procesie utleniania bezpośrednio na podłożu stali. Przykładem może być austenityczna stal 5H12G18J3. Jej żaroodporność w temperaturze 1173 K jest lepsza od stali 1H18N9T i porównywalna z żaroodpornością stali H23N18. Jednostkowy przyrost masy wymienionej stali Cr-Mn z glinem wynosił 39,6 g/m², po utlenianiu w powietrzu w temperaturze 1173 K przez 512 godzin [53]. Badając wpływ metali ziem rzadkich na żaroodporność stali 3H17G17 stwierdzono, że ich wpływ jest słabszy niż glinu. Uzyskane rezultaty wykazały ponadto dodatni wpływ wapnia oraz ujemne oddziaływanie itru na wzrost żaroodporności badanej stali [57], [58]. Przypuszczano, że poprawę żaroodporności uzyska się wprowadzeniem w skład stali Cr-Mn również berylu. Wyraźny efekt poprawy żaroodporności uzyskano jednak w temperaturze 1173 K dopiero przy zawartości berylu równej 5% wag. [62].

W badaniach podejmowano również próby oceny zachowania się stali Cr-Mn w środowiskach zawierających siarkę i jej związki oraz w dwutlenku węgla.

Uzyskane wyniki [63-64] wskazują między innymi, że największą żaroodporność w siarkowych atmosferach można uzyskać dla austenitycznych stali Cr-Mn, zawierających około 20% wag. Cr i ferrytycznych stali Cr-Mn, zawierających około 1,8% wag. Si. Korzystna zawartość manganu dla tych atmosfer wynosi około 20% wagowych, co związane jest z lepszymi własnościami ochronhymi siarczków manganu niż tlenków tego pierwiastka.

Strukturę austenitu w stalach chromowo-manganowych, niezbędną dla zabezpieczenia dobrej podatności do przeróbki plastycznej oraz żarowytrzymałości, zapewnia się w opracowanych za granicą stalach głównie przez dodatek azotu oraz niedużych ilości węgla i niklu [5], [45-48].

W krajowych stalach Cr-Mn żaroodporność zapewniona jest przez dodatek min 2,7% wag. Al [3], [13], [53]. Jednak ze względu na silne ferrytotwórcze działanie glinu minimalna zawartość wegla w tych stalach dla zapewnienia struktury austenitycznej wynosi 0,45% wag. [53]. Tak wysokie zawartości wegla nie zawsze są korzystne np. wskutek ujemnego wpływu wydzielania faz wtórnych na żaroodporność, czy też z powodu zmniejszenia odporności stali na działanie wodoru [65] oraz pogorszenia własności technologicznych [39, 66].

Zastąpienie części węgla przez azot jest w obecnych warunkach technologicznych krajowego hutnictwa praktycznie niemożliwe. Natomiast wprowadzenie do stali chromowo-manganowych niklu jako składnika stabilizującego austenit jest częściowym rozwiązaniem. Żaroodporne stale Cr-Mn mają bowiem stanowić bezniklowy zamiennik stali Cr-Mn.

Porównując wyniki przeprowadzonych badań wstępnych z zagranicznymi danymi literaturowymi, uznano za celowe pod względem poznawczym i technologicznym przeprowadzenie badań, których efektem byłoby uzyskanie żaroodpornych austenitycznych stali chromowo-manganowych o niższej niż w dotychczas opracowanych zawartości węgla, oraz nie zawierających azotu i niklu.

Według wyników analizy przeprowadzonej w rozdziale 7 pracy dodatkami stopowymi zalecanymi do poprawy żaroodporności stali chromowo-manganowych są: Al, Si i Ca.

Podobnie jak glin, krzem i wapń wykazują one wysokie powinowactwo chemiczne do tlenu [56]. Warstewka tlenku krzemu (Si0₂) zapewnia wzrost odporności na utlenianie stopu w stopniu zbliżonym jak warstewka α -Al₂0₃ [1], [12], [67]. W zgorzelinach stopów żaroodpornych tlenek wapnia (Ca0) w postaci ciągłych warstewek nie występuje [1].

- 35 -

W odróżnieniu od opisanych wstępnych badań, w których stosowano krzem w celu poprawy żaroodporności stali Cr-Mn łącznie z glinem, za granicą próbowano stosować ten pierwiastek bez dodawania Al [40], [50], [68]. Jednakże kruchość tlenku SiO₂ okazała się przyczyną pęknięć i osypywania się zgorzeliny, zwłaszcza przy zmiennej temperaturze utleniania [39], [40], [50]. Zjawisko to było szczególnie intensywne przy zawartości Si powyżej 3% wag. [39].

W pracach [39], [40], [50] krzem był wprowadzony do stali gatunku OH10G14. Stal o takiej zawartości Cr i Mn posiadać powinna strukturę metastabilnego austenitu [38]. Metastabilność austenitu prowadzić może do przemiany $\gamma \rightarrow \hat{\epsilon}$. W pracy [43] przy zmniejszeniu w roztworze i stężenia węgla do 0,01% oraz chromu do ok. 10% (przy zawartości Mn na poziomie 16%) stwierdzono destabilizację austenitu względem przemiany martenzytycznej.

Tworzeniu martenzytu & towarzyszy między innymi zmniejszenie objętości właściwej stali [66]. Zjawisko to bardziej niż wspomniana kruchość SiO₂ mogło być przyczyną obserwowanego ([39], [40], [50]) odpryskiwania zgorzelin.

W stalach chromowo-manganowych, do których wprowadzono krzem i glin równocześnie, na przejściu "zgorzelina – stal" tworzyły się warstewki α –Al₂0₃ i **SiO** (rys. 4 – [53]). Identyfikację fazową tych tlenków przeprowadzono w pracach [3], [53] i [69]. Cienka warstewka tlenku krzemu, usytuowana bliżej osnowy metalicznej, wykazywała nieciągłości. Wskutek tego wzrost żaroodporności stali Cr-Mn należy przypisać w znacznie większym stopniu ochronnemu działaniu warstewki tlenku glinu [3], [53].

W dalszej części badań własnych krzem wprowadzono do stali gatunku H12G18. Stal o takiej zawartości chromu i manganu posiada w odróżnieniu od stali gatunku OH10G14 osnowę stabilnego austenitu [38]. Wapń, pierwiastek bardzo trudny technologicznie do wprowadzenia w postaci metalicznej do stali [70], dodawano do stali chromowo-manganowych razem z krzemem, tj. w postaci Ca-Si.

Stale Cr-Mn z Si (stale 8-11 w tablicy 1) oraz Si i Ca (stale 12-19 w tablicy 1), zaplanowane przy użyciu metody największego spadku (tablice 4 i 5), posiadały zróżnicowane zawartości krzemu, wapnia i węgla. Badania ich żaroodporności oraz porównawczo stali Cr-Mn z glinem i krzemem (stal 4 w tablicy 1), jak również stali Cr-Mn bez Si, Al i Ca (stal 1 w tablicy 1) przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturach: 773 K, 973 K i 1173 K. Wykonując pięć 24-godzinnych cykli grzania w danej temperaturze utleniania, po każdym cyklu wyznaczano jednostkowy przyrost masy J. Obliczono również wartości J_ź oddające zmiany masy utlenianych próbek sumarycznie dla wszystkich pięciu cykli utleniania. Wartości te liczono z zależności:



J _ż	Nr	J	Temperatur				
[g/m²]	Stall	1/2-1	2	3	4	5	
722,2		232,4	436,9	532,2	639,3	722,2	1173
48,2	1	9,4	-21,4	-19,4	-13,8	-14,2	973
201,2		128,7	96,2	100,2	92,9	121,6	773
71,9		40,7	34,2	19,2	17,8	9,5	1173
29,0	4	9,1	5,9	14,2	21,7	22,6	973
35,0	and the second second	16,1	10,2	15,0	22,4	21,6	773
50,9		23,5	19,4	36,3	36,6	42,7	1173.
31,0	8	12,3	9,2	17,2	24,3	25,7	, 973
50,8	CONTRACTOR OFFICE	23,5	19,3	36,3	36,6	42,4	* 773
40,5		20,0	6,5	1,7	2,0	3,9	1173
41,1	9	15,3	15,3	27,0	35,0	41,1	973
30,0	olansile	15,9	9,7	13,1	17,4	17,2	773
55,5		33,9	32,4	44,9	48,2	52,5	1173
30,7	10	10,8	8,7	16,3	23,4	26,5	973
47,7	5 1/kgaph	17,8	4,7	13,7	17,4	21,5	773
20,1		-1,2	-13,6	-18,1	-18,9	-20,1	1173
28,4	11	5,1	1,0	8,5	18,0	20,2	973
28,6	RC-R-LS-	10,6	9,6	9,0	20,1	14,8	773
31,1		15,3	2,0	1,8	0,8	-0,5	1173
28,1	12	8,0	3,8	12,1	16,5	19,7	973
19,6	THEY LEVE	7,4	3,6	6,2	10,8	-12,0	773
23,4		13,3	10,7	16,9	17,2	16,2	1173
23,7	13	6,2	2,7	10,0	15,3	16,7	973
15,7	1	4,7	1,3	5,1	7,7	8,9	773
56,6		25,8	30,6	46,7	49,7	56,6	1173
35,6	14	10,5	8,7	22,5	30,0	32,0	973
32,5	CONTROL A	15,0	7,8	12,0 .	16,3	18,1	773
31,1		12,2	6,2	10,1	10,8	14,5	1173
26,5	15	5,9	3,1	8,5	14,3	16,1	973
22,9	3.00	10,8	7,1	11,2	13,9	15,5	773
76,2		23,1	-0,1	-16,2	-22,1	-30,0	1173
36,9	16	12,5	6,8	16,8	24,2	25,5	973
31,3 .	an shell	15,1	8,9	13,6	18,5	18,9	773
37,2	A set of the set of the	16,6	7,9	0,2	-0,9	-4,0	1173
24,5	17	9,6	7,6	13,1	18,8	20,5	973
24,7	1 26 18.21	11,7	6,8	10,3	13,5	14,9	773
45,3		12,5	-4,2	-10,6	-14,4	-20,3	1173
24,4	18	8,9	8,0	15,2	20,8	22,6	973
19,6	VOTS THE	12,2	10,0	11,4	14,7	15,2	113
24,3		8,5	-3,0	-3,6	-5,1	-7,3	1173
25,9	19	9,5	7,8	15,1	19,8	22,5	973
25,6	· Contract of	12,3	6,9	11,0	14,1	14,8	773
69,1		-17,7	-44,1	-73,8	-86,4	1-104,5	1173
14,1	H18N9S	-0,7	-3,5	-0,7	1,4	-5,7	973
0.5	I DEATH I	-0.5	-0,9	-0,9	-1,2	1 -1,5	773

- 37 -

Tablica 6

an of the base of the set of

- 36 -

 $J_{\dot{z}} = \sum_{i=1} |J_i - J_{i-1}|$

gdzie:

 J_i - jednostkowy przyrost masy próbki po i-tym cyklu utleniania, J_{i-1} - jednostkowy przyrost masy próbki po i-1 cyklu utleniania. Wyniki ujmuje tablica 6.

- 38 -

(1)

Stwierdzono, że wprowadzenie do stali Cr-Mn dodatków krzemu oraz krzemu i wapnia zapewnia dobrą żaroodporność porównywalna z żaroodpornościa stali chromowo-niklowej gatunku H18N9S. Podczas badań nie stwierdzono zjawiska intensywnego osypywania się zgorzelin stali chromowo-manganowych, zawierających krzem lub krzem i wapń. Przeprowadzone testy istotności współczynników regresji z macierzy planowania (tabl. 4 i 5) wykazały [71], że w przypadku krzemu i węgla współczynniki te dla wszystkich stosowanych temperatur utleniania okazały się nieistotne. Współczynniki regresji dla wapnia okazały istotność w 973 i 1173 K. Oznacza to, że zawartość krzemu i wegla. określoną przez przedziały zmian w macierzach planowania (1.8-3% wag, dla stali Si oraz 0,22-0,4% wag, dla C), można uznać za optymalna. Potwierdziły to wyniki badań żaroodporności (tabl. 6), tj. brak dużych zmian w żaroodporności dla stali Cr-Mn zawierających 1,6 do 3,6% wag. Si. Współczynniki regresji dla wapnia wykazały istotność w temperaturze 973 K i 1173 K. Oznacza to, że zwiększenie zawartości Ca powyżej wartości poziomu podstawowego w tablicy 3 powinno spowodować dalszy wzrost żaroodporności stali Cr-Mn.

Badania kinetyki utleniania stali Cr-Mn z Si oraz Si i Ca przeprowadzono dla stali 8, 9, 17 i 18 z tablicy 1. Porównawczo badano stal 1 (bez Si), stal 4 (z Si i Al) oraz stal H18N9S. Stal 4 posiada skład chemiczny uważany przez badaczy radzieckich za optymalny pod względem żaroodporności. Chodzi tu o łączne oddziaływanie dwóch pierwiastków: krzemu i glinu [5], [40].

Przebiegi kinetyki utleniania wymienionych stali w temperaturze 1173 K ilustruje rysunek 5.

Badane stale utleniały się według prawa potęgowego. Wykładnik potęgi dla badanych stali zawierał się w przedziale 1,41 \leq n \leq 3,23 [71]. Najmniejsze odstępstwo od przebiegu parabolicznego (n = 2) wykazywały stale: 8, 9 i 4. Wykładnik potęgi dla stali nie zawierającej krzemu (stał 1), mało odpornej na utlenianie, był dużo mniejszy od wartości n = 2. Takie odstępstwo od prawa parabolicznego związane jest z pękaniem zgorzeliny. Wzrost wartości n powyżej 2, obserwowany dla żaroodpornych stali Cr-Mn, zawierających Si w ilości \geq 2,5% wag., zależny jest od szybkości dyfuzji reagentów reakcji utleniania w zgorzelinie i jest tym większy, im mniejsze wartości przyjmują odpowiednie współczynniki dyfuzji. Na wzrost wartości n mają także wpływ przemiany strukturalne zachodzące w trakcie utleniania [72]. W badanych



Fig. 5. Kinetics curves of the oxidation of the Cr-Mn steels 1, 4, 8, 9, 17 and 18 and the H18N9S steel at 1173 K

stalach nie zaobserwowano utleniania się wapnia w obszarach granic ziarn, natomiast stwierdzono to zjawisko w przypadku krzemu. Zgorzeliny stali Cr-Mn z Si oraz Si i Ca zawierały cienką tlenkową warstewkę wzbogaconą w krzem (rys. 6-9). Pozytywny wpływ wapnia na żaroodporność stali chromowo-manganowych jest prawdopodobnie związany z obniżeniem w osnowie metalicznej szybkości dyfuzji manganu na korzyść chromu [73]. Możliwe jest wtedy utworzenie się w zgorzelinie dodatkowej ochronnej warstewki tlenku . chromu (rys. 8).

Zarówno w badaniach żaroodporności (cyklicznie zmienna temperatura utleniania), jak i w badaniach kinetyki utleniania (stała temperatura utleniania) stale chromowo-manganowe z krzemem oraz krzemem i wapniem wykazywały lepszą odporność na utlenianie niż wspomniana wcześniej stal 4 z krzemem i glinem. Przykładowo wartości J. w temperaturze utleniania 1173 K są równe: 71,9 g/m² dla stali 4, 40,5 g/m² dla stali 9 i 24,3 g/m² dla stali 18 (tabl. 6). Natomiast krzywe kinetyki utleniania dla stali z Si oraz Si i Ca są położone poniżej krzywej dla stali z Si i Al (rys. 5). War- 40 -

tość J $_{\rm z}$ dla stali Cr-Mn gatunku H18N9S, utlenianej w temperaturze 1173 K, wynosiła 69,1 g/m 2 (tabl. 6).

Opracowane stale Cr-Mn z krzemem oraz krzemem i wapniem posiadały strukturę austenityczną już przy zawartości węgla równej 0,18% (stal 12 w tablicy 1, zawierająca 1,6% wag. Si). W austenitycznej stali 9, zawierającej 3% wag. krzemu, koncentracja węgla wynosiła 0,28% wag.

Wpływ krzemu na proces wydzielania węglików M₂₃C₆ z austenitu uważa się wg [39] i [50] za niekorzystny. Intensyfikację wydzielania węglików tłumaczy się podwyższeniem termodynamicznej aktywności węgla w austenicie przy jednoczesnym zmniejszeniu rozpuszczalności tego pierwiastka w fazie [50]. W opracowanych stalach Cr-Mn z krzemem oraz krzemem i wapniem negatywne z punktu widzenia żaroodporności zjawisko zwiększania się intensywności wydzielania węglików nie powinno mieć zbyt dużego wpływu na żaroodporność. Jest to związane z tym, że po wprowadzeniu krzemu w skład stali chromowo-manganowych głównym ich składnikiem decydującym o żaroodporności jest Si, a nie Cr.

Oprócz żaroodporności, innymi własnościami wymaganymi od materiałów do pracy w podwyższonych temperaturach są własności mechaniczne. Wyniki badań własności mechanicznych stali: 1-4, 9, 11, 12 i 14 podano w tablicy 7.

Tablica 7

XIXI X. Das	AR.L.A. 19. 14	Własności	mechaniczne	stali Cr-M	in	and survivery
Nr stali	R MPa]	R _{0,2} [MPa]	R _{0,2} /R _m	A ₅ [%]	Z [%]	K [MPa]
1	929	554	0,60	42,3	57,8	1164,99
2	987	715	0,72	38,5	63,1	1098,09
3	884	763	0,86	41,8	54,8	988,99
4	902	754	0,84	42,2	39,7	1012,31
9	981	679	0,69	43,0	57,8	1103,95
11	879	665	0,76	44,1	39,8	997,63
12	990	722	0,73	44,3	49,3	1082,45
14	960	677	0,71	35,0	38,5	1081,40

Stwierdzono, że wprowadzenie krzemu bądź glinu do stali chromowo-manganowych powoduje zmniejszenie współczynnika umocnienia K. Jednocześnie zwiększa się stosunek $R_{0,2}/R_m$, co jest związane głównie ze znacznym wzrogranicy plastyczności $R_{0,2}$ (tabl. 7). W porównaniu z własnościami rechanicznymi żaroodpornych stali chromowo-niklowych, które w stanie przesyconym posiadają w zależności od gatunku R_m rzędu 540-590 MPa i mały tosunek $R_{0,2}/R_m$ równy około 0,45-0,54 [9], opracowane stale chromowoRys. 6 Obraz mikroobszaru na styku zgorzelilina – stal uzyskany za pomocą sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych. Próbka 1, czas utleniania t = 700 godz.

Fig. 6 The picture of the scale — steel mircoarea obtained by the means of the composition signal of the reflected electrons. Sample 1, the oxidation time t \pm 700 hrs. Magnification 1000×

Pow. 1000×



Rys. 7 Rozkład powierzchniowy Si w obszarze jak na rys. 6

Fig. 7 The surface distribution of Si in the region as in the fig. 6



Rys. 8 Rozkład powierzcnhiowy Cr w obszarze jak na rys. 6

Fig. 8 The surface distribution of Cr in the region as in the fig. 6



Rys. 9 Rozkład powierzchniowy Fe w obszarze jak na rys. 6

Fig. 9 The surface distribution of Fe in the region as in the fig. 6

manganowe wykazują w zależności od składu chemicznego R_m od 1,5-1,8 razy większe od R_m stali Cr-Ni, przy korzystnych własnościach plastycznych. Wartość $R_{0,2}/R_m$ w stalach Cr-Mn mieści się w przedziale 0,60-0,86, to jest około 1,1-1,3 (stale Cr-Mn bez Al i Si) do 1,3-1,9 razy (stale Cr-Mn z Al bądź Si oraz Si i Ca) większą od stosunku $R_{0,2}/R_m$ w stalach Cr-Ni.

- 41 -

Przeprowadzone badania pozwoliły na wybór stali chromowo-manganowych do badań wpływu zjawisk strukturalnych na ich żaroodporność. Ponieważ z grupy pierwiastków proponowanych do poprawy żaroodporności stali Cr-Mn najbardziej efektywne okazały się Si, Ca i Al, do badań wybrano stale 1-7 oraz 18 (tabl. 1), zawierające wymienione dodatki stopowe. Porównawczo badano zjawiska strukturalne zachodzące w osnowie stali gatunku 2H12G18 (stal 1 w tablicy 1).

(1), (b), rary to sectore relevant approximate and in [2] there is a table of positive structure and a sector of positive to the positive sector of the posit

The provide address for the part of the second of the second s

W tenretyonovic constantach dockwareven anality attendants and the provises only pointwareverse (cps. 10), a biskym as the point of a chiral time pointwareverse (cps. 10), a biskym as the point of provise (constants) and obtains 1 - or setting or provise (constants) delate "stat - simple". Mn₂O₂ (not time time even point of a simple of opposition and obtains 1 - or setting or of 11. 30, setting delate "stat - simple". Mn₂O₂ (not time time even point of a simple of opposition and obtains 1 - or setting of 11. 30, setting and your provide a scatter of instance (constants) are the or your provide a scatter of instance (constants) are the state of opposition are as a setting of a simple of a simple of the state of th 9. ANALIZA PRZEBIEGU DYFUZJI W STALACH Cr-Mn W WARUNKACH SELEKTYWNEGO UTLENIANIA MANGANU

W trakcie utleniania stali chromowo-manganowych w pierwszej kolejności tworzy się warstewka tlenku manganu, która z czasem ulega przebudowie w fazy spinelowe i tlenki mieszane, w skład których oprócz tlenu wchodziły głównie Mn, Fe i Cr, co wykazano w prowadzonych wcześniej badaniach własnych [3], [53]. Fazy te stwierdzono w zgorzelinach stali Cr-Mn o składach chemicznych z tablicy 2 po czasie utlenia t = 24 godziny. Po 1 godzinie zgorzelina była zbudowana z tlenku Mn_30_4 . Podczas utleniania zachodzi duży spadek zawartości manganu w warstwie wierzchniej stali Cr-Mn [3], [53]. Zjawisko to zaobserwowano również w pracach [4], [5] i [74].

Z przytoczonych danych wynika, że w pierwszym okresie utleniania stali Cr-Mn mangan ulega selektywnemu utlenianiu – zgorzelina zbudowana jest wyłącznie z Mn_30_4 , które z czasem przekształca się w utlenianie preferencyjne – zgorzelina zawiera oprócz innych pierwiastków duże ilości Mn. Można zatem potraktować proces utleniania stali chromowo-manganowych w jego początkowym stadium jako utlenianie się tylko jednego składnika stopu, a mianowicie manganu.

Szybkość narastania warstewki tlenku Mn_3O_4 kontrolowana jest przez dyfuzję manganu w stopie [3], [53]. Doświadczalne prześledzenie przebiegu zmian rozkładu stężenia manganu w trakcie utleniania stali Cr-Mn wymaga długotrwałego i kosztownego cyklu badawczo-technologicznego. Z tego powodu racjonalniejsze wydaje się przeprowadzenie poprzedzającej go analizy teoretycznej zagadnienia, wykorzystując w tym celu metody numeryczne. Są one preferowane ze względu na olbrzymią szybkość realizacji rozwiązania oraz możliwość stosowania dużej wielowariantowości problemu, pozwalającej na znaczne ograniczenie liczby prób badawczo-technologicznych [75-77].

W teoretycznych rozważaniach dotyczących analizy utleniania stali Cr-Mn przyjęto układ półnieskończony (rys. 10), w którym są trzy odcięte: odcięta X – określająca położenie dowolnego punktu w stopie, odcięta Y – związana z grubością tlenku oraz odcięta Z – określająca przesunięcie powierzchni rozdziału "stal – tlenek". Mn_30_4 jest tlenkiem typu p [53]. Dla zwiększenia się jego grubości w trakcie utleniania, przy założeniu zwartości i jednolitości tlenku, spełnione muszą być następujące warunki procesu (rys. 10):

- dyfuzja manganu zachodzi w kierunku powierzchni stali,
- przenoszenie manganu następuje poprzez powierzchnię "stal tlenek",
- dyfuzja manganu przebiega przez podsieć kationowa tlenku o grubości Y
- w kierunku przeciwnym do ruchu wakansów,



- Rys. 10. Schemat przedstawiający powstawanie warstewki Mn₃0₄ po czasie utleniania t₁ (C_B – zawartość Mn w stali przed utlenianiem)
- Fig. 10. A diagram showing the formation of Mn_30_4 film after the oxidation time t₁ (C_B contents of Mn in the steel before the oxidation)
- zachodzi przyrost tlenku (ΔY) przy powierzchni rozdziału: tlenek utle-
- zachodzi przesunięcie (△ Z) powierzchni rozdziału: "tlenek stal" w głąb
- przesunięcie (ΔY ΔZ) powierzchni tlenku następuje na zewnątrz od początkowej powierzchni stali.

Selektywne utlenianie składnika stopu powoduje zubożenie powierzchni stopu w ten składnik [1]. Zmniejszenie zawartości selektywnie utlenionego Mn dla chwili czasu t = t₁ przedstawia krzywa C_{Mn} = f(X) na rys. 10. Ma ona przebieg określony przez rozwiązanie drugiego prawa Ficka:

$$\frac{\partial C_{Mn}(t, X)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D_{Mn}(C_{Mn} X) \frac{\partial C_{Mn}(t, X)}{\partial X} \right], \qquad (2)$$

gdzie:

t - czas dyfuzji,

- X współrzędna drogi dyfuzji,
- D_{Mn} współczy:mik dyfuzji manganu,
- C_{Mn} stężenie manganu w stali.

Istnieją trzy warianty rozwiązania równania 1 [6]:

 w wariancie 1 zakłada się niezależny od stężenia współczynnik dyfuzji D i stałą w czasie zawartość Mn na powierzchni stali,

is estimate 2 pril turning years prease (43)

- w wariancie 2 zakłada się niezależny od stężenia współczynnik dyfuzji i zmienną w czasie zawartość Mn na powierzchni stali,
- w wariancie 3 zakłada się zależny od stężenia współczynnik dyfuzji i niezależną od czasu zawartość Mn na powierzchni stali.

² przedstawionych wariantów najdokładniejszy lecz jednocześnie najbardziej skomplikowany jest wariant 3. Wymaga on wyznaczenia zależności współczynnika dyfuzji Mn od stężenia manganu w stali. Jest to przy wieloskładnikowości rozpatrywanego materiału i ciągle zmieniającej się w trakcie utleniania zawartości dodatku stopowego zadanie niezwykle trudne eksperymentalnie, wymagające długotrwałego i kosztownego cyklu badawczego [78-80]. Jak wynika z analizy przeprowadzonej w pracach [6] i [81] dużą zbieżność obliczeń teoretycznych do krzywych doświadczalnych rozkładu stężenia selektywnie utlenianego pierwiastka można uzyskać również przy zastosowaniu wariantu 2.





W pracy [82] badano zmianę współczynnika dyfuzji manganu w zależności od stężenia w zakrusie od kilku do kilkunastu procent wagowych. Mn. i w szeronim przedziałe temperatur. Stwierdzono brak systematycznej zależności. D_{Mn} od stężenia. Mn, zaś dla temperatury poniżej 1323 K można było przyjąć nienależność współczynnika dyfuzji od stężenia manganu. Wyniki te potwierdzają zasadność stężewania wariantu 2 przy rozwiązywaniu równania 2. W pracy [83] przeprowadzono obliczenia rozkładu stężenia manganu w utlenianych stalach Cr-Mn dla wszystkich trzech wariantów. Obliczenia dla procesu utleniania zachodzącego w 1173 K wykonano dla stali typu H12G18. Jak wynika z układu równowagi Fe-Cr-Mn [84] (rys. 11), osnowa warstwy wierzchniej stali w tej temperaturze, pomimo spadku zawartości manganu, powinna zachować strukturę austenityczną.

Przytoczone rozważania przyjmują bardziej złożony przebieg, jeżeli uwzględni się fakt, że wskutek obniżenia się zawartości manganu w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn może dojść do przemiany austenitu w ferryt.

Na obecność pod zgorzeliną fazy ferrytycznej w austenitycznych stalach Cr-Mn wskazuje się między innymi w pracach [4] i [74]. W cytowanych pracach badane stale zawierały chrom w ilościach większych od 17% wag.

Pojawienie się warstwy ferrytu na powierzchni austenitycznych stali Cr-Mn powinno mieć wpływ na zmianę rozkładu stężenia Mn ze względu na fakt, że współczynnik dyfuzji manganu przyjmuje różne wartości w dwóch różnych strefach: α i ♂ . Według danych literaturowych [39], [73], [85-87] efektywny współczynnik dyfuzji Mn w ferrycie jest o około jeden rząd mniejszy od współczynnika dyfuzji manganu w austenicie. Zatem rozkład stężenia manganu w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn będzie zgodny z rvs. 12.

Należy przyjąć, że położenie granicy rozdziału: $\alpha - \frac{1}{2}$ powinno zmieniać się w trakcie utleniania stali wraz ze zmianą rozkładu stężenia manganu. Granica znajduje się w miejscu X = X_g, w którym koncentracja manganu osiąga wartość C = C_a.



CMO The set of the CB dla t = ti CMO Cg Ck CX х

Rys. 12. Rozkład stężenia Mn w warstwie powierzchniowej utlenionej stali Cr-Mn (α - warstwa ferrytu, j - austenityczna osnowa stali, C_B - zawartość manga-

nu w stali przed utlenianiem, C_g – zawartość manganu w stali w miejscu granicy rozdziału " « - #". C, - zawartość manganu na powierzchni stali)

Fig. 12. A distribution of the Mn concentration in the superficial layer of the oxidized Cr-Mn steel

(α - the ferrite layer, π - the austenitic matrix of the steel, C_B - contents of the manganese in the steel in the interface, C_k - contents of the manganese as the steel surface)

4. Rozkład koncentracji Mn w strefie 🕇

$$D_{a} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial E}$$

5. Warunek brzegowy dla X->

 $\lim \frac{\partial C}{\partial X}$ X -> an

6. Warunek początkowy dla t = 0

 $C(X,0) = C_{p}$

W wyrażeniach (3) - (8) poszczególne symbole oznaczają:

- czas dyfuzji, t
- współrzędna drogi dyfuzji, X

- stężenie manganu w stali, C

Y

- grubość warstewki tlenku $Mn_3^0 4_{V_B}^{\prime}$, przy czym V_B to atomowa ob-- współczynnik równy stosunkowi $\frac{V_B}{V_{B0}}$, przy czym V_B to atomowa ob-8

jętość manganu, zaś V_{BO} jest cząsteczkową objętością Mn₃0₄,

- 47 -

C_{OX} - zawartość manganu w Mn₃0₄,

- elementarny krok długości, ц

- zawartość Mn w stali przed utlenianiem, CB

Da - współczynnik dyfuzji manganu w ferrycie,

Dr - współczynnik dyfuzji manganu w austenicie.

Omawiany problem został rozwiązany metodą różnic skończonych [88].

Obliczenia z wykorzystaniem danych zamieszczonych w tablicy 8 przeprowadzono dla procesu utleniania stali typu 0H12G18 z glinem. Stal dzięki zawartości Al = min 2,7% wag. powinna posiadać dobrą żaroodporność w atmosferze powietrza [3], [13], [53]. Politermiczny przekrój układu równowagi Fe-12Cr-18Mn-Al, ujmujący wymienioną stal, podano na rysunku 13. Obliczenia wykonano dla temperatury utleniania 1173 K. Jak wynika z szeregu prac (m.in. [3], [5], [37-38], [40], [50], [68], [89-92]), temperatura ta jest przewidywaną górną temperaturą pracy żaroodpornych stali chromowo-manganowych.

Tablica 8

Dane do obliczeń profili stężeń selektywnie utlenianego manganu w stalach Cr-Mn w temperaturze 1173 K [39], [73], [85-87]

Zawartość manganu w stali (C _B)	18% wag.
Współczynnik dyfuzji manganu w ferrycie (D _{cc})	$0,432 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$
Współczynnik dyfuzji manganu w austenicie (Dg)	$0,290 . 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
Zawartość Mn w tlenku Mn ₃ 04 (C _{OK})	72% wag.
Współczynnik Billinga-Bedwortha	64
$(\phi = \frac{V_{\text{Mn}_30_4}}{V_{\text{stali}}})$	2,1297
Stała szybkości utleniania stali (k'_p)	$0,908 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$
Krok czasu (T1)	10 s
Krok długości w obszarze austenitu (X1)	0,0003 cm
Krok długości w obszarze ferrytu (X2)	0,000015 cm
Cg	8% wag.

(8)

(7)

(6)



Tablica 9

Niektóre zmiany wartości stężenia manganu w warstwie wierzchniej stali Cr-Mn w funkcji czasu utleniania

	Czas t	Odległość X od powierz- chni w głab	Stężenie C _{Mp}	Czas	Odległość X od powierz-	Stężenie
	[5] 	stali [um]	[% wag.]	[s]	stali m	Mn [% wag.]
į		0,27	5,23	Part I and	7,72	14,17
1		0,37	6,39	A Destag (1) A Destag (1) Ante game	8,72	14,79
		0,47	7,54		9,72	15,35
		1,52	9,82		10,72	15,83
		3,52	12,89		12,72	16,60
	Co -	5,52	15,19		14,72	17,13
	400	7,52	16,64	The Volt	16,72	17,49
i.		9,52	17,42	1200	18,72	17,71
T		11,52	17,78	- monumer of	20,72	17,85
1		13,52	17,93	ANCA LEWIS	22,72	17,92
1		15,52	17,98	Building .	24,72	17,96
		17,52	17,99	11.5% - 161	26,72	17,98
-		19,52	18,00	a produce	28,72	17,99
1		0,38	6,11	(10) [80] .	30,72	18,00
i	seat =	0,48	6,92		2,36	7,15
E	0000000	0,58	7,73		2,51	7,36
1		1,63	9,33		2,81	7,77
1	en l'étaite	3,63	11,60		3,11	8,17
1		5,63	13,57		6,11	8,75
		7,63	15,12	The Core of	9,11	9,33
	800	9,63	16,25		12,11	9,89
		11,63	17,01	27 1 25 4	15,11	10,45
		13,63	17,48		18,11	10,99
	10.00	15,63	17,74	30600	21,11	11,52
_		17,63	17,88	Unit a trial of	24,11	12,03
		19,63	17,95	(and)	30,11	12,99
		21,63	17,98		36,11	13,86
		23,63	17,99		45,11	14,98
_		25,63	18,00		54,11	15,88
	91	0,72	8,14		66,11	16,75
		1,72	9,12	1848 884	78,11	17.31
	1200	2,72	10,08	And and	87,11	17,58
		3,72	11,01		99,11	17,80
		4,72	11,89	the period	114,11	17,92
-	1	5,72	12,71	1-11	135,11	17,98
		6,72	13,48	Laur and	147,11	18.00
		1-W 00				









Równoważnik chromu, % wag. R_{Cr} = (Cr) + 2 (Si) + 1,5 (Mo) + 5 (V) + 5,5 (Al) + 1,75 (Nb) + 1,5 (Ti) + 0,75 (W)



STRAIN C.

Wartość C_g, tj. zawartość manganu, przy której na powierzchni stali Cr-Mn zaczyna się tworzyć warstwa o osnowie ferrytycznej, przyjęto dla stopu Fe-12Cr-18Mn z 2,7% Al z rys. 13 na podstawie wykresu Schäfflera, zmodyfikowanego przez Schneidera (rys. 14) [55]. Wartość ta wynosiła 8% wag. Mn (tabl. 8).

Z obliczonych przebiegów rozkładu stężenia Mn w utlenionej stali Cr-Mn z glinem wynika (tabl. 9 i rys. 15), że już po krótkim okresie czasu (t = 400 sekund) na powierzchni stali występuje duży spadek (od 18% do 5,23%) zawartości manganu.



Rys. 15. Rozkład stężenia manganu w warstwie powierzchniowej w zależności od czasu utleniania stali Cr-Mn

Oznaczenia: 1 - 400 s, 2 - 4500 s, 3 - 9000 s, 4 - 13500 s, 5 - 18000 s, 6 - 22500 s, 7 - 27000 s, 8 - 30600 s

Fig. 15. A distribution of the manganese concentration in the surface layer depending on the oxidation time of the Cr-Mn steel

Symbols: 1 - 400 s, 2 - 4500 s, 3 - 9000 s, 4 - 13500 s, 5 - 18000 s, 6 - 22500 s, 7 - 27000 s, 8 - 30600 s

Re-addr/+ 2150+15 [Mu]+ 51VI = 55 (AIT

Fig. 14. Schäfflur's dispuss schooling to Schreider

Pojawienie się warstwy ferrytu na powierzchni utlenianych austenitycznych stali chromowo-manganowych powinno również wystąpić przy wprowadzeniu do nich, podobnie jak Al, ferrytotwórczego krzemu. W literaturze nie znaleziono układu równowagi, ujmującego zmiany struktury stali Cr-Mn z Si

w funkcji temperatury.

- 51 -

Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń zmian stężenia selektywnie utlenianego manganu, w kierunku od powierzchni stali do osnowy metalicznej przesuwają się dwie płaszczyzny rozdziału: "tlenek – stal" oraz " $\alpha - \beta$ ". Podczas obliczeń zaobserwowano zjawisko początkowego zwiększania, a później zmniejszania strefy α . Jest to oczywiste, jeśli weźmie się pod uwagę, że szybkość przesuwania się płaszczyzny rozdziału " $\alpha - \beta$ " maleje z czasem utleniania (maleje wartość ∂C , a tym samym β) i po pewnym okresie przyjmuje wartości mniejsze od szybkości tworzenia się Mn_30_4 , a więc od szybkości przesuwania się powierzchni rozdziału: "tlenek – stal". Po pewnym czasie t = t powinno dojść do zaniku warstwy ferrytycznej i proces jej powstawania zacznie się od nowa.

Wskutek ciągłego ubożenia powierzchni stali w mangan, w miarę upływu czasu utlenianie selektywne manganu przekształca się w preferencyjne [3]. W rezultacie różnej szybkości dyfuzji pierwiastków w osnowie metalicznej stali Cr-Mn dochodzi do zróżnicowania ich koncentracji w warstwie powierzchniowej, zapewniającego przejście w zgorzelinę innych składników stali. Jak wykazano w pracach [3], [39] i [53], konsekwencją utleniania się tych pierwiastków jest zmiana budowy zgorzeliny. Składa się ona ze spineli i tlenków mieszanych manganu, żelaza i chromu.

Jeżeli w składzie chemicznym stali znajdują się pierwiastki zapewniające wytworzenie na powierzchni ochronnych warstewek tlenkowych (np. α - Al₂O₃ czy SiO₂ [1], [3]), po ich powstaniu w dużym stopniu zahamowane zostaje utlenianie manganu. Warstewki te, bowiem praktycznie wstrzymują odrdzeniową dyfuzję jonów Mn do zgorzeliny [3], [53]. Ruch płaszczyzny rozdziału " α - γ ^b" zostanie silnie ograniczony. Podobnie jest z ruchem płaszczyzny rozdziału "tlenek - stal", co wynika ze wzrostu żaroodporności stali zapewnianego przez ochronne warstewki tlenkowe. Wskutek tego grubość warstwy ferrytycznej nie ulegnie dużemu wzrostowi z czasem utleniania.

Przeprowadzone obliczenia zmian rozkładu stężenia w osnowie metalicznej selektywnie utlenianego manganu umożliwiły przeanalizowanie przebiegu przemiany – w trakcie procesu utleniania austenitycznych stali Cr-Mn. Zastosowanie do tego celu symulacji komputerowej umożliwiło szybkie wykonanie analiz rozkładu zawartości manganu z bardzo małym krokiem czasowym (obliczenia stężenia Mn były dokonywane początkowo co 400 sekund, a począwszy od czasu utleniania t = 1800 sekund, co 900 sekund) oraz z bardzo dużą dokładnością (obliczenia wykonywano początkowo co 0,05 μ m w ferrycie i 1 μ m w austenicie, zaś od czasu utleniania t = 1800 s z krokiem 0,15 μ m w fazie α i 3 μ m w fazie γ). Zachodzenie przemiany fazowej w warstwie powierzchniowej zmienia zasadniczo warunki przebiegu utleniania stali Cr-Mn. Związane jest to z następującymi czynnikami:

- 52 -

- Nowa faza (ferryt) ma większą objętość niż faza pierwotna (austenit). Warstwa ferrytyczna cyklicznie tworzy się i zanika w trakcie utleniania (w stalach nie zawierających dodatków stopowych tworzących warstewki ochronne), wskutek czego zgorzelina stale narażona jest na odpryskiwanie związane z działaniem naprężeń powstałych w następstwie ciągłych zmian objętości podłoża metalicznego.
- Dalszemu utlenianiu ulega faza o innym składzie chemicznym i typie sieci krystalicznej niż skład i struktura wyjściowa stali.

Wyniki obliczeń przebiegu kinetyki przemiany 👉 🖝 w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn potwierdzono dla wybranych kilku czasów utleniania eksperymentalnie w dalszej części pracy.

Autoritati eleptoro destrict protection and an electric de la construcción de la construc

The set of the set of

where restances the transmit and another that a constraint for the state of the st

10. BADANIA STABILNOŚCI STRUKTURALNEJ WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ UTLENIANYCH STALI Cr-Mn

Ze względu na ekranujące działanie zgorzeliny badania stabilności strukturalnej warstwy powierzchniowej stali Cr-Mn nie mogły być przeprowadzone w atmosferze powietrza, przy wykorzystaniu do tego celu kamery wysokotemperaturowej dyfraktometru rtg. Dlatego w celu wykazania ewentualnego zachodzenia przemiany fazowej w warstwie powierzchniowej stali zasymulowano efekt selektywnego utleniania manganu i zubożenie powierzchni stali Cr-Mn w ten pierwiastek. Wykorzystano zjawisko intensywnej sublimacji manganu z osnowy metalicznej w próżni oraz fakt, że proces ten jest kontrolowany przez dyfuzję [85]. Wild wykazał [93], że ze stali Cr-Ni-Mn wyżarzanej próżniowo w zakresie 1173-1273 K mangan sublimuje silniej niż chróm. Ciepło sublimacji Mn wynosi 5057 kJ/kg, zaś Fe 6095 kJ/kg i Cr 7631 kJ/kg [94]. Na podstawie wymienionych danych należy oczekiwać, że zubożenie w mangan w warstwie powierzchniowej stali będzie znacznie większe niż w chrom.

Badania stabilności strukturalnej warstwy powierzchniowej austenitycznych stali Cr-Mn przeprowadzono dla stali 1-4 (tabl. 1). Wykorzystano do tego celu kamerę wysokotemperaturową DX-60H-VJ, zamontowaną na dyfraktometrze JDX-7S firmy JEOL. Zródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa z anodą żelazną. Stosowano napięcie zasilania 35 kV przy prądzie 26 mA. Próbki w kształcie blaszek o wymiarach 10 x 10 mm grzano w kamerze wysokotemperaturowej przy próżni około 10⁻⁴ Tr. Dyfraktogramy wykonywano co 50°, począwszy od temperatury otoczenia do 1173 K oraz po ochłodzeniu próbki. Przed każdym pomiarem wytrzymywano próbki w danej temperaturze przez 5 minut. W badaniach stosowano technikę kroku rewersyjnego. Ze względu na dynamiczny charakter badań wysokotemperaturowych posługiwano się techniką rejestracji ciągłej [95] przy szybkości obrotu licznika 2°/min. Identyfikację faz przeprowadzono w oparciu o porównanie odległości międzypłaszczyznowych i natężeń linii danej fazy z odległościami międzypłaszczyznowymi oraz natężeniami wzorców identyfikacyjnych [96].

Do analizy ilościowej austenitu i ferrytu w warstwie powierzchniowej stali zastosowano metodę bezpośredniego porównania natężeń linii dyfrakcyjnych, pochodzących z obydwóch faz [95].

Dyfraktogramy wykonane podczas próżniowego wygrzewania tych stali od temperatury otoczenia do 1173 K podano na rysunkach 17, 19, 20, 22 i 23, zaś krzywe przemiany $d \rightarrow \infty$ na rysunkach 16, 18, 21 i 24. Stal 2H12G18 (stal 1 w tabl. 1) zawierała w wyjściowej strukturze obok austenitu martenzyt \mathcal{E} , który zanikał w 523 K. W temperaturze 1023 K stwierdzono w osnowie

α [%] 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 200 300 400 500 600 700 800 900 T[°C] 0 100 Rys. 16. Krzywa przedstawiająca przebieg przemiany z – w warstwie powierz-chniowej stali 1 w funkcji temperatury wygrzewania Fig. 16. The curve showing the course of the $\gamma^{\nu} \rightarrow \infty$ transformation in the surface layer of the steel 1 in the soaking heat function α prosprovedance did stall 1-4 (said. 1). Wrener [%] 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 100 200 300 400 500 600 700 800 900 T[°C] 0 Rys. 18. Krzywa przedstawiająca przebieg przemiany 7-00 w warstwie powierz-chniowej stali 2 w funkcji temperatury wygrzewania

- 54 -

Fig. 18. The curve showing the $q \rightarrow \alpha$ transformation course in the surface layer of the steel 2 in soaking heat function



Rys. 17. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy osnowy warstwy powierzchniowej stali 2 w funkcji temperatury

Fig. 17. Diffractogram showing the phase composition of the matrix of the surface layer of the steel 2 as the temperature function



Rys. 19. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy osnowy warstwy powierz-chniowej stali 3 w zakresie temperatur 293-1073 K





Rys. 20. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy osnowy warstwy powierz-chniowej stali 3 w zakresie temperatur 1123-1173 K oraz w temperaturze po-

Fig. 20. Diffractogram showing the phase composition of the matrix of the surface of the steel 3 within the temperature range of 1123-1173 K and at the room temperature



Distances and at the support some site



- 58 -

Rys. 22. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy osnowy warstwy powierzchniowej stali 4 w zakresie temperatur 293-773 K

Fig. 22. Diffractogram showing the phase composition of the matrix of the surface layer of the steel 4 within temperature range of 293-773 K 1 1



Rys. 23. Dyfraktogram przedstawiający skład fazowy osnowy warstwy powierzchniowej stali 4 w zakresie temperatur 823-1173 K oraz w temperaturze poko-Fig. 23. The diffraction pattern showing the phase composition of the matrix

of the surface layer of the steel 4 within the temperature range of 823-1173 K and at the room temperature



Rys. 24. Krzywa przedstawiająca przebieg przemiany 7-- 0 w warstwie powierzchniowej stali 4 w funkcji temperatury wygrzewania Fig. 24. The curve showing the $3-\infty$ transformation course in the surface layer of the steel 4 in the soaking heat function

warstwy powierzchniowej stali 1 prawie wyłącznie obecność ferrytu [97]. W 1123 K ferryt przechodził całkowicie w stabilny austenit występujący do końcowej temperatury badania, wynoszącej 1173 K (rys. 16). Po schłodzeniu stali do temperatury pokojowej w warstwie powierzchniowej praktycznie nie zaobserwowano obecności austenitu [97].

Po wprowadzeniu do stali 2H12G18 krzemu (stal 2 w tabl. 1), glinu (stal 3) lub obu tych pierwiastków łącznie (stal 4) stwierdzono, że ferryt występuje w szerszym zakresie temperatur. W stali 2H12G18 z 2,6% Si austenit jest stabilny do temperatury 723 K (rys. 17). W temperaturze 773 K struktura warstwy powierzchniowej jest austenityczno-ferrytyczna. W końcowej temperaturze wygrzewania 1173 K warstwa powierzchniowa stali zbudowana jest w przeważającej ilości z ferrytu (rys. 18). Po schłodzeniu stali do temperatury otoczenia struktura stali pozostaje bez zmian. W stali 5H12G18 z 2,7% Al (stal 3) struktura austenitu jest stabilna do temperatury 673 K (rys. 19). W temperaturze 723 K pojawia się faza or, której ilość rośnie wraz z temperaturą wygrzewania.

W temperaturze 973 K obserwuje się drugi refleks austenitu. W 1073 K obydwa refleksy mają prawie jednakową intensywność (rys. 19). W temperaturze 1123 K obok refleksów austenitu występuje silny refleks ferrytu. Ze

- 59 -

zwiększeniem temperatury ilość ferrytu w warstwie powierzchniowej wyraźnie wzrastała (rys. 20). W końcowej temperaturze badań (1173 K) na powierzchni stali występuje głównie ferryt (rys. 20 i 21). Po schłodzeniu do temperatury otoczenia stal w warstwie powierzchniowej wykazuje strukturę ferrytyczną.

- 60 -

Stal 4 z 2,22% Si i 1,1% Al miała w stanie wyjściowym strukturę austenityczno-ferrytyczną. Obie fazy występowały w całym zakresie temperatur wygrzewania, przy czym ilość fazy wyraźnie wzrosła począwszy od temperatury 923 K (rys. 22 i 23). W temperaturze wygrzewania 1173 K w mikrostrukturze stali przeważa ferryt (rys. 23 i 24). Po schłodzeniu do temperatury otoczenia stal posiadała strukturę ferrytyczną.

Charakterystyczne obrazy mikroobszarów: "zgorzelina – warstwa powierzchniowa osnowy metalicznej" podano dla wybranych stali Cr-Mn z krzemem i glinem na rysunkach 25 i 26 oraz 29, 31, 34, 36, zaś dla stali bez tych dodatków – na rysunkach 27, 28 i 32. Rozkłady powierzchniowe zawartości manganu w tych obszarach podano na rysunkach 30, 33, 35 i 37.

W stali Cr-Mn z krzemem i glinem obserwowano niewielki wzrost grubości warstwy ferrytycznej z czasem utleniania. Przykładowo w stali 4 z Si i Al grubość warstwy ferrytu po czasie utleniania 512 godzin w temperaturze 1173 K nie przekroczyła 90 mikrometrów (rys. 26). W stali 2 z Si grubość warstwy ferrytu po czasie utleniania 15 godzin jest rzędu 15 mikrometrów (rys. 25), po czasie t = 24 godziny wynosi około 18 μ m (rys. 31), po czasie t = 100 godzin około 30 μ m (rys. 34), zaś po czasie t = 512 godzin nie przekroczyła ~ 60 μ m (rys. 36). Ferryt w warstwie jest gruboziarnisty (rys. 26).

W stali bez dodatków Si i Al (stal 1) warstwa ferrytu po czasie utleniania 90 godzin zaczyna ulegać zanikowi (rys. 27). Po czasie utleniania 100 godzin warstwy fazy α już się nie obserwuje (rys. 32). W trakcie dalszego utleniania ferryt na powierzchni stali zaczyna się na nowo tworzyć. Po czasie utleniania 120 godzin jest on widoczny w postaci nieciągłej warstewki (rys. 28). Potwierdzałoby to wyniki z obliczeń zachodzących w trakcie utleniania stali zmian rozkładu stężenia manganu na podstawie których stwierdzono, że po pewnym czasie t = t_z powinno dojść do całkowitego utleniania warstwy ferrytycznej, po czym proces jej powstawania wywołany selektywnym utlenianiem Mn zacznie się od nowa. Zawartość chromu jest bowiem w warstwie fazy α zbliżona do jego stężenia w stali (około 12% wag.). Przy takim stężeniu chromu stale Cr-Mn nie posiadają dobrej żaroodporności [3], [53].

Niewielki wzrost grubości warstwy ferrytycznej w stalach Cr-Mn z krzemem i glinem (rys. 25, 31, 34 i 36 oraz rys. 26) jest potwierdzeniem rozważań z analizy teoretycznej, gdzie sugeruje się, że wskutek ograniczenia ruchu płaszczyzn "tlenek – stal" i "ferryt – austenit", wynikłego z powstania ochronnych warstewek tlenkowych na powierzchni stali, grubość warstwy fazy α nie powinna ulegać dużemu wzrostowi z czasem utleniania.



Rys. 25 Warstwa ferrytu przy powierzchni stali 2 po czasie utleniania 15 godzin w 1173 K. Pow. 400×

Fig. 25 The ferrite layer at the surface of the steel 2 after the oxidation time of 15 hrs. at 1173 K. Magnification 400×



Rys. 26 Warstwa ferrytu w stali 4 po czasie utleniania 512 godzin w 1173 K. Pow. 800×

Fig. 26 The ferrite layer in the steel 4 after the oxidation time of 512 hrs. at. 1173 K. 'Magnification 800×





Obraz mikroobszaru: zgorzelina — powierzchnia stali 1. Widoczne szczątkowe pozostałości warstwy ferrytycznej po czasie utleniania 90 godzin w 1173 K. Pow. 800×

Fig. 27 The picture of the scale — surface microarea of the steel 1. Residues of the ferritic layer after the oxidation time of 90 hrs. at 1173 K are visible. Magnification 900×



Rys. 28 Nieciągła warstwa ferrytu na stali 1 po utlenianiu w 1173 K przez czas 120 godzin. Pow. 800×

Fig. 28 The discontinuous ferritic layer on the steel 1 aftrer the oxidation at 1173 K for 120 hours. Magnification 800×



Rys. 29 Rozkład Mn wzdłuż widocznej linii analizy w warstwie powierzchniowej stali 2. Widoczny spadek zawartości manganu w warstwie ferrytu. T = 1173 K, t \pm 8 godz. Pow. 1000×

Fig. 29

The Mn distribution along the visible line of the analysis in surface layer of the steel 2. A noticeable decrease in the manganese contents in the ferrite layer. T = 1173 K, t = 8 hours. Magnification $1000\times$



Hys. 30 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarze jak na rys. 29

Fig. 30 The surface distribution of Mn in the region as in the fig. 29



 $\begin{array}{l} {\rm Rys. 31} \\ {\rm Rozkład} \ {\rm Mn} \ {\rm wzdłuż} \ {\rm linii} \ {\rm analizy} \ {\rm w} \ {\rm warstwie} \ {\rm powierzchniowej} \ {\rm stali} \ 2. \ {\rm Widoczny} \\ {\rm wzrost} \ {\rm grubości} \ {\rm warstwy} \ {\rm ferrytu}. \\ {\rm T} = 1173 \ {\rm K}, \ {\rm t} = \ 24 \ {\rm godziny}. \ {\rm Pow. \ 1000} \times \end{array}$

Fig. 31

The Mn distribution along the visible line of the analisis in the surface layer of the steel 2. A noticeable increase in the thickness of the ferrite layer.

 $T \equiv 1173$ K, $t = 24\,$ hours. Magnification $1000 \times$



Rys. 32 Rozkład Mn wzdłuż widocznej linii analizy w stali 1. Brak ferrytu w warstwie wierzchniej. T \pm 1173 K, t \pm 100 godzin. Pqw. 1000

Fig. 32 The Mn distribution along the visible in the steel 1. No ferrite in the surface layer. T = 1173 K, t = 100 hrs. Magnification 1000×



Rys. 33 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarze jak na rys. 32

Fig. 33 The surface distribution of Mn in the region as in the fig. 32



Rys. 35 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarzejak na rys. 34

Fig. 35 The surface distribution of Mn in the region as in the fig. 34



Rys. 34 Rozkład 'Mn wzdłuż linii analizy w stali 2. Widoczny wzrost grubości warstwy ferrytu po czasie utleniania 100 godz. w temp. 1173 K, w porównaniu z grubościami tej warstwy zobrazowanymi na rysunkach 29 i 31. Pow. 1000×

Fig. 34

The distribution along the line of the analysis in the steel 2. A noticeable increase in the thickness of the ferrite layer after the oxidation time of 100 hours at 1173 K, in comparison with the thickness of this layer shown in the figures 29 and 31. Magnification $1000 \times$



Rys. 36 Rozkład Mn wzdłuż widocznej linii analizy w stali Cr-Mn z Si (stal 2). Widoczny wzrost grubości warstwy ferytu po czasie utleniania t \pm 512 godzin w temp. 1173 K, w porównaniu z grubością warstwy zoobrazowaną na rys. 34. Pow. 1000×

Fig. 36

The Mn distribution along the visible line of the analysis in the Cr-Mn steel from Si (the steel 2). A noticeable increase in the thickness of the ferrite layer after the oxidation time $t \equiv 512$ hours at 1173 K, in comparison with the thickness of the layer shown in the fig. 34. Magnification 1000×



Rys. 37 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarze jak na rys. 36

Fig. 37 The surface distribution of Mn in the region as in the fig. 36

Na rysunkach 31, 34 i 36 obserwuje się zmiany charakteru krzywej rozkładu stężenia manganu w porównaniu z krzywymi wyznaczonymi teoretycznie (rys. 15). Należy to łączyć z tym, że po czasie utleniania 24 godzin w zgorzelinie istnieje już tlenkowa warstewka ochronna, wskutek czego ograniczona jest dyfuzja manganu ze stali do zgorzeliny.

Podobny jest natomiast przebieg krzywej doświadczalnej z krzywymi teoretycznymi wyznaczonej dla stali 2 po czasie utleniania 8 godzin (rys. 29). Po takim okresie utleniania w zgorzelinie żaroodpornych stali Cr-Mn jeszcze nie powstają ciągłe ochronne warstewki tlenkowe [53].

In cats or warming another and the second and the second and second and a second second and seco

Tentanta sinatyki utimitnia / baroofpornati grönen /-S ujkonan byty * vangerenere 1173 k u skantenen postekras. Nyniki godeno na rysenko 10 10 - postekras utimitnia čese v tehlicy 10 (vykrade vectori przyvowa any * senemiace tradit (przyrowich 7 stariu prótec da vezdego stane drawhorsinenci, s odro vanowala orany utiyra timel vezdego stane przyvowa (postoria) zerowala obliczni, wityra timel vezdego stane przyvowa (postoria) zerowala zerowali (przyrowich zerowa) attaktoria (postoria) zerowala zerowa utikra zerowa attaktoria (postoria) (postoria) (przyrowala zerowali (przyrowa) attaktoria (postoria) (przyrowala zerowali (przyrowa) attaktoria (postoria) (przyrowala zerowali (przyrowa) attaktoria (postoria) (przyrowala zerowali (przyrowala (przyrowa) attaktoria) (przyrowala (postoria) (przyrowala (przyrowa) attaktoria) (przyrowala (postoria) (przyrowala (przyrowa) attaktoria) (przyrowala (postoria) (przyrowala (przyrowala (postoria)) attaktoria) (przyrowala (postoria) (przyrowala (postoria)) attaktoria) (przyrowala (postoria)) attaktoria) (przyrowala (postoria)) (przyrowala (postoria)) attaktoria) (postoria)) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria)) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria) attaktoria) (postoria) attaktoria) attaktori

a manufacture die entropy of mensels franker, program, whereasters a

% A per energy very upder. (3,000 w Superst very permit with the to % A per energy very upder. (3,000 w Superst very % A permit very po casese 250 gode. (0.250); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 250 (0.100); % 25

Lovit - anythe

-alorsus porturate materialities value to be a contrary estimated interval $\{0,1\}$, $\{1,2\}$ patronom de contrary and because the contrary $\{1,2\}$ or calebraic to $V_{\rm W}$ is contrary one retrary over correction to contrary de contrary over $V_{\rm W}$

Collectore wartadet " 1 1 thell, 115 posturyty do aptimizanta hiltore or sontadageros, he meterne $V_{\rm e}$ 1 0 mil es extensioned marytiliceano hiltorene $U_{\rm e}$ 1 0 mil es for a secondaria marytiliceano hiltorene $U_{\rm e}$ 1 0 mil es for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione $U_{\rm e}$ 1 m s for 0 mil estatutione

it taidic scattade t-Students [90] die satolomego posiceu katotnedel 00-0.00 k die n-J stopel swooody odorytano wartoed krytystene tor = 3,180, pray Notrej zachodel taletnoder

- 61 -

He ryaniant 31, 34 1 36 observate ale salany charakters brzywej zwahlado wrażenia mangano w pordecaniu z krzywjeż wyraczczysk bescetywanie (rym. 73). Wależy to żapryd z tym, 20 po crazie urieniania 34 godzie w syczasiknie istniejo już Lietkowa warstowko ochronow, wakorak czego opraniowana just dyrużym zangawu ze skalt do sporzeliny.

11. OCENA ODDZIAŁYWANIA WYDZIELANIA WĘGLIKÓW M₂₃C₆ NA ŻAROODPORNOŚĆ STALI Cr-Mn

Badania wpływu wydzielania węglików M₂₃C₆ na przebieg procesu utleniania stali Cr-Mn przeprowadzono na stali zawierającej 0,65% wag. węgla (stal 5 - tablica 1).

W celu uzyskania zróżnicowanej zawartości węglików w osnowie metalicznej stal poddano przesycaniu w różnych warunkach (tabl. 10). Następnie dokonano oceny ilości węglików, przeprowadzając zliczenia dla próbek przed i po utlenianiu w 1173 K przez czas 250 i 700 godzin. Badania prowadzono przy użyciu mikroskopu telewizyjnego Quantimet-720, firmy Cambridge Metalls Research. Uzyskane wyniki podane zostały w postaci średniej z 50 losowo wybranych miejsc każdej próbki w tablicy 10.

Badania kinetyki utleniania i żaroodporności próbek 1-5 wykonane były w temperaturze 1173 K w atmosferze powietrza. Wyniki podano na rysunku 38 (krzywe kinetyki utleniania) oraz w tablicy 10 (wybrane wartości przyrostu masy J, stanowiące średnie z przyrostów J pięciu próbek dla każdego stanu strukturalnego). W celu dokonania oceny wpływu ilości węglików na żaroodporność stali Cr-Mn przeprowadzono obliczenia mające wykazać istnienie związku przyczynowego pomiędzy udziałem objętościowym węglików V_V a jednostkowym przyrostem masy J utlenianych w temperaturze 1173 K próbek.

Rozpatrywano cztery zależności: postać liniową, potęgową, wykładniczą i logarytmiczną dla następujących przypadków:

1. J po czasie 250 godz. (J_{250}) w funkcji V_V przed utlenianiem (V_V) , 2. J po czasie 700 godz. (J_{700}) w funkcji V_{V_0} , 3. J_{250} w funkcji V_V po czasie 250 godz. $(V_{V_{250}})$, 4. $J_{700} = f(V_{V_{250}})$, 5. $J_{700} = f(V_{V_{700}})$.

Biorąc pod uwagę najczęściej występujące rozkłady zmiennych losowych [98], [99] założono, że rozkład badanych cech, tj. J w zależności od v w populacji generalnej jest normalny lub zbliżony do normalnego.

Obliczone wartości R i t (tabl. 11) posłużyły do sprawdzenia hipotezy zakładającej, że zmienne V_V i J nie są skorelowane. Weryfikowano hipotezę H_0 : P = 0 wobec alternatywnej H_1 : $P \neq 0$.

Z tablic rozkładu t-Studenta [98] dla założonego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i dla n-2 stopni swobody odczytano wartość krytyczną t_{α} = 3,182, przy której zachodzi zależność:



10 Tablica

Cr-Mn stali osnowie 3 węglików pomiarów

M23C6 parametrów stereologicznych N Wyniki

	×								
wy przy- 1 po utle- 1173 K m ²]	PO	godz.	126,5	125,1	91,7	76,4	85,4		
rost masy i nianiu w [9/	PO	godz.	97,2	95,7	40,4	31,0	39,6	7	
Lenie rdowe J	anianiu 73 K	przez 700 godz.	0,85	1,17	1, 25	0,45	1,15		
Odchy standa dla	Po utl w 11	przez 250 godz.	1,01	2,17	1,09	0,69	0,67		
a a	enianiu 73 K	przez 00 godz	0,77	0,27	0,23	0,17	0,47	5 a 1 k 4	
jchyleni andardow V _V	Po utl w 11	przez 250 godz.	2,47	1,32	0 31	0,19	0,52		
sto	Przed	niem niem	2,63	2,64	0,48	0,29	0,59	Kotal	
owy objętościo- ział węglików V _V	enianiu 73 K	przez 700 godz.	13,31	72,11	2,08	1,09	3,02		
	Po utl w 11	przez 250 godz.	14,25	12,36	2,17	1,12	3,21	1144	
Procent wy ud	Przed	nia- niem	18,10	15,72	5,90	1,25	4,83		
Stan strukturalny		Po przeróbce plastycznej	Po przesycaniu 1223 K/30 min	Po przesycaniu 1423 K/30 min	Po przesycaniu 1473 K/120 min	Po przesycaniu 1523 K/30 min	and and		
ŢŊ	t brop	X N	-	2	м	4	ŝ		

- 64 -



Rys. 39 Obraz mikroobszaru na styku zgorzelina — stal uzyskany za pomocą sygnału elektronów wtórnych. Próbka 1, czas utleniania t = 24 godz.

Fig. 39 A picture of the microarea scale - steel obtained by the means of the secondary electron signal. Sample 1, the oxidation time t \pm 24 hrs.



Rys. 40 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak na rys. 39

Fig. 40 The surface distribution of Al n the area as in the fig. 39



Rys. 41 Rozkład powierzchniowy Cr w obszarze jak na rys. 39

Fig. 41 The surface distribution of Cr n the area as in the fig. 39



Rys. 42 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarze jak na rys. 39

Fig. 42 The surface distribution of Mn n the area as in the fig. 39



Rys. 43 Rozkład powierzchniowy Fe w obszarze jak na rys. 39

Fig. 43 The surface dstribution of Fe in the area as in the fig. 39



Rys. 44 Obraz mikroobszaru na styku zogrzelina – stal uzyskany za pomocą sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych. Próbka 1, czas utleniania t <u>–</u> 700 godz. Pow. 1000×

Fig. 44

A picture of the scale — steel microarea obtained by the means of the compositional signal of the reflected electrons. Sample 1, the oxidation time t = 700 hrs. Magnification $1000 \times$



Rys. 45 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak na rys. 44

Fig. 45 The surface dstribution of Al in the area as in the fig. 44



Rys. 46 Rozkład powierzchniowy Cr w obszarze jak na rys. 44

Fig. 46 The surface dstribution of Cr in the area as in the fig. 44



Rys. 47 Obraz mikroobszaru na styku zgorzelina – stal uzyskany za pomocą sygnału elektronów wtórnych Próbka 4, czas utleniania t – 700 godz.

Fig. 47 A picture of the scale — steel microarea obtained by the means of the secondary electron signal. Sample 4, the exidation time t = 700 hrs.



Rys. 48 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak na rys. 47

Fig. 48 The surface distribution of Cr in the area as in the fig. 47



Rys. 49 Rozkład powierzchniowy Cr w obszarze jak na rys. 47

Fig. 49 The surface distribution of Al in the area as in the fig. 47



Rys. 50 Rozkład powierzchniowy Mn w obszarze jak na rys. 47

Fig. 50 The surface distribution of Mn in the area as in the fig. 47

Z porównania obliczonych wartości statystyki t (tabl. 11) z wartością krytyczną t_{oc} dla wszystkich rozpatrywanych przypadków otrzymano nierówności: $|t| > t_{oc}$. Fakt ten stanowił podstawę do wnioskowania, że badane zmienne V_V i J są w związku przyczynowym.

- 65 -

Tablica 11

Wyniki analizy korelacji i regresji przy ocenie zależności pomiędzy. J i V_{ij}

Zależność J = f(Y)	Równanie typu cz	wnanie typu Wartość obli- czona statys- tyki t	Współ- czynnik korela-	Współczynniki regresji	
0 - 1 (v _v)	Stat 107 annul		cji R	A	В
-dis content (gars	$J = A + B V_V$	10,61	0,986	20,356	4,413
T = f(T)	$J = A \cdot V_V^B$	4,153	0,922	23,062	0,462
$J_{250} = I(V_V)$	$J = Aexp(BV_V)$	14,57	0,993	27,695	0,073
Latieners + Laden	$J = A + BlnV_V$	3,358	0,888	10,983	27,043
-up 001 eg d1,12 4,4	$J = A + B V_V$	16,44	0,994	72,099	3,157
	$J = A \cdot V_V^B$	5,209	0,948	62,179	0,202
700 - I(VV)	$J = Aexp(BV_V)$	14,53	0,992	74,449	0,031
while a same while I	$J = A + BlnV_V$	4,471	0,932	63,856	20,146
- sellering a version	$J = A + B V_V$	14,99	0,993	25,902	5,267
	$J = A \cdot V_V^B$	8,870	0,981	27,121	0,477
²⁵⁰ - 1(V ₂₅₀)	$J = Aexp(BV_V)$	11,35	0,988	30,548	0,086
-jes a i sidbay si	$J = A + BlnV_V$	6,731	0,968	19,390	.28,641
White collectory S.	$J = A + B V_V$	8,136	0,978	76,638	3,682
	$J = A \cdot V_V^B$	6,960	0,970	74,033.	0,200
3700 = 1(V ₂₅₀)	J = Aexp(BV _V)	6,746	0,968	77,997	0,036
dava w . (C)-11 . BVD	$J = A + BlnV_V$	6,859	0,969	71,598	20,360
-baid w olasitessuge	$J = A + B V_V$	8,407	0,979	76,462	3,927
- Forte metaller-	$J = A \cdot V_V^B$	7,160	0,971	74,509	0,203
700 F(V700	$J = Aexp(BV_V)$.	6,904	0,969	77,864	0,038
nist o duigen war-	$J = A + BlnV_V$	7,080	0,971	72,243	20,620

Laborator N₂ 1 J, & protected a 1 S o safeth withonoradh J, & cancers andrets current prospectrone podered prospected date weglifow, areiterdated w solu driemtania date motejare releny V₂ als e problem 1 1 2. Eduniad

The states

indication and a second strong a second in the state of the second state of the s

12. PRZEBIEG UTLENIANIA STALI Cr-Mn W OBSZARZE GRANIC ZIARN

Badania utleniania na granicach ziarn stali chromowo-manganowych przeprowadzono na stalach: 2, 3, 6 i 7 (tabl. 1) o zróżnicowanej zawartości C, Mn i Cr oraz Al i Si. Porównawczo badano stal 1 nie zawierającą dodatków stopowych krzemu i glinu. Badania przeprowadzono na powierzchniach zgładów metalograficznych wzdłużnych próbek ww. stali, które poddano utlenianiu w atmosferze powietrza w temperaturze 1173 K. Czas utleniania wynosił od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund. Identyfikację tlenków powstałych na powierzchniach i w obszarze granic ziarn przeprowadzono za pomocą trzech wzajemnie uzupełniających się metod, tj. metody mikroanalizy rentgenowskiej [100-102], metody metalografii barwnej [103] i metody identyfikacji fazowej z lokalizacją w mikroobszarze [104-105].

Połączenie ww. metod stosowano ze względu na fakt, że mierzony sygnał rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego pochodził z obszaru o grubości większej niż grubość analizowanych faz tlenkowych. Uniemożliwiało to rozdzielenie składowej sygnału pochodzącego od podłoża stali od składowej pochodzącej od tlenku. Omawiane zniekształcenie jest szczególnie silne przy jednoczesnym dużym stężeniu analizowanego pierwiastka w tlenku i w osnowie stalowej [10]. Zjawisko takie występowało przy badaniach tlenków Fe, Mn i Cr.

Badania metodą metalografii barwnej prowadzono na mikroskopie świetlnym firmy Reichert. W badaniach wykorzystano zjawisko różnego barwienia się tlenków [106].

Identyfikację fazową z lokalizacją w mikroobszarze przeprowadzono dla tlenków z obszarów granic ziarn. Badania te oraz badania składu chemicznego tlenków prowadzono na mikroanalizatorze rtg JXA-50A firmy JEOL w warunkach standardowych. "Zdejmowano" linie K_p Al i K Si z faz poddanych identyfikacji oraz ze znanych tlenkowych związków wzorcowych. Położenie linii K_{p1} dla Al i Si analizowano na podstawie położenia środka ciężkości i określano względem położenia środka ciężkości linii kalibracyjnych: K Al i K Si. Linie te odpowiadają przejściom elektronów z podpoziomów energetycznych 2p na 1s, mało zaburzonych wiązaniem chemicznym glinu i krzemu z tlenem [107]. Porównawczo "zdejmowano" linie K_{p1} Al i K_{p1} Si ze spektralnie czystego glinu i krzemu. Wielokrotnie większa zawartość Al i Si w tlenkach niż w osnowie stali Cr-Mn powodowała, że analizowane syg-



Rozkład stężenia Mn (górna krzywa) i Si (dolna krzywa) wzdłuż widocznej linii znalizy na tle kompozycyjnego obrazu tlenków powstałych w obszarze granic ziarn stali 3. Czas utleniania t = 50 sek. Pow. 2000×

Fig. 52

The distribution of the Mn concentration (the upper curve) and Si one (the lower curve) along the visible line of the analysis on the background of the composition picture of oxides formed in the grain boundary region of the steel 3. The oxidation time t = 50 sec. Magnification 2000×



Rys. 54 Rozkład powierzchniowy Cr w obszarze jak na rys. 52

Fig. 54 The surface distribution of Cr in the area as in the fig. 52



Rys. 53 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak na rys. 52

Fig. 53 The surface distribution of Al in the area as in the fig. 52



Rys. 55 Obraz tlenków powstałych w obszarze granic ziarn stali 6 uzyskany za pomocą sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych. Czas utleniania t = 50 sek. Pow. 1200×

F1g. 55

A picture of the oxides formed in the grain boundary area of the steel 6 obtained by the means of the compositional signal of the reflected electrons. The oxidation time t = 50 sec. Magnification 1200×



Rys. 56 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak rys. 55. Widoczne są tlenki, Al również na powierzchniach ziarn.

Fig. 56 The surface distribution of Al in the area as in the fig. 55 Al oxides are also visible on the grain surfaces



Rys. 58 Rozkład powierzchniowy Al w obszarze jak na rys. 57

Fig. 58 The surface distribution of Al in the area as in the fig. 57



Rys. 57 Obraz tlenków powstałych w obszarze granic ziarn stali 7 uzyskany przy pomocy sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych. Czas utleniania t \pm 50 sek. Pow. 2000×

Fig. 57

A picture of the oxides formed in the grain boundary area of the steel 7 obtained by the means of the compositional signal of the reflected electrons. The oxidation time t \pm 50 sec. Magnification 2000×



Rys. 59 Rozkład stężenia Si wzdłuż linii analizy przebiegającej przez utlenione obszary granic ziarn w stali 2. Czas utleniania t = 50 sek. Obraz uzyskany za pomocą sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych. Pow. 1000×

Fig. 59

The linear distribution of Fe concentration along the line of the analysis running through the oxidized areas of the grain boundary in the steel 2. The oxidation time t = 50 sec. A picture obtained by the means of the compositional signal of the reflected electrons. Magnification $1000\times$

the second s



Rys. 60 Rozkład liniowy stężenia O w obszarze jak na rys. 59

Fig. 60 The linear distribution of the O concentration in the area as in the fig. 59



Rys. 61 Rozkład liniowy stężenia Fe w obszarze jak na rys. 59

Fig. 61 The linear distribution of Fe concentration in the area as in the fig. 59



Rys. 62 Rozkład liniowy stężenia Mn w obszarze jak na rys. 59

Fig. 62 The linear distribution of Mn concentration in the area as in the fig. 59



Rys. 63 Początek utleniania w obszarze granic ziarn, czas utleniania t \pm 15 sek. Stal 6. Pow. 1000×

Fig. 63 The beginning of the oxidation in the grain boundary area. The oxidation time t \pm 15 sec. Steel 6. Magnification 1000×



 $\label{eq:Rys.64} \begin{array}{l} {\rm Rys. 64} \\ {\rm Utlenione\ obszary\ granic\ ziarn\ po\ czasie} \\ {\rm t\ =\ 50\ sek.\ Stal\ 6.\ Pow.\ 1000\times } \end{array}$

Fig. 64 The oxidized areas of the grain boundary after the time t = 50 sec. Steel 6. Magnification $1000 \times$



Rys. 65 Utlenione obszary granic ziarn po czasie t = 50 sek. Stal 2. Pow. $500 \times$

Fig. 65 The oxidized areas of the grain boundary after the time t = 50 sec. Steel 2. Magnification 500×



 $\begin{array}{l} {\rm Rys.~66} \\ {\rm Mikroobszar~stali~1~po~czasie~utleniania} \\ {\rm t} = 50~{\rm sek.~Pow.~500} \times \end{array}$

Fig. 66 The microarea of the steel 1 after the oxidation time t \pm 50 sec. Magnification 500×

nały rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego były bardzo mało zniekształcone przez składowe promieniowania pochodzące z osnowy metalicznej.

Wyniki z identyfikacji tlenków powstałych na powierzchniach i w obszarze granic ziarn podano na rysunkach 52-66 oraz w tablicy 12.

Tablica 12

Wyniki	identyfikacji	fazowej tle	enków	na granicach	ziarn
	w sta	lach Cr-Mn z	z Al i	. Si	

Badany materiał	Linia kalibracyjna	Linia identyfikacyjna	$\begin{vmatrix} & \Delta K \\ & \beta_1 \\ & eV \end{bmatrix}$
Tlenki na granicach ziarn w stali 3, 6 i 7	K _{oc} 1	к _р 1	66,98
Tlenki na granicach ziarn w stali 2	^к ас ₁	^к р ₁	93,26
Wzorzec at-Al ₂ 0 ₃	^K α ₁	^к р ₁	66,97 '
Wzorzec Al	K _{at 1}	к _{р1}	* 69,60 ·
Wzorzec Si0 ₂	K _{oc} 1	к _р 1	93,28
Wzorzec Si	× _{cc1}	^к р ₁	96,51

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w obszarach przygranicznych ziarn stali Cr-Mn z Al lub Si tworzą się tlenki o odmiennym składzie chemicznym niż tlenki na powierzchniach ziarn. Są to w przypadku stali 3, 6 i 7 z Al tlenki α -Al₂0₃ (rys. 53, 56, 58, 63 i 64 oraz tablica 12), zaś w przypadku stali 2 z Si-tlenki SiO₂ (rys. 59 i 65 oraz tablica 12). Oprócz tego w obszarze granic ziarn znajdują się, w przypadku stali 3, niewielkie ilości tlenku chromu (rys. 52 i 54). Natomiast w stali 6 pewne ilości tlenku glinu stwierdzono również na powierzchniach ziarn (rys. 55 i 56).

Pierwsze tlenki na granicach ziarn ujawniono już po kilkunastu sekundach (rys. 63). Po czasie utleniania 50 sekund utlenione już były prawie wszystkie granice ziarn (rys. 64 i 65). Na podstawie kontrastu obrazów badanych mikroobszarów uzyskanych za pomocą sygnału kompozycyjnego elektronów odbitych (rys. 52, 55, 57 i 59) należy stwierdzić, że we wczesnych stadiach utleniania narastanie tlenków w obszarze granic ziarn zachodzi szybciej niż na powierzchniach ziarn. Tlenki w obszarach przygranicznych stanowią prawdopodobnie centra rozrostu powstających później na podłożu stali ochronnych warstewek α -Al₂0₃ i Si0₂. Powierzchnie ziarn dla stali z Al pokryte były mieszaniną tlenków, głównie manganu (obszary o kolorach brązowych) i w mniejszym stopniu żelaza (obszary ciemnobrązowe) oraz tlenku chromu (obszary o kolorze zielonym) (rys. 63 i 64). Powierzchnie ziarn w stali z Si pokryte były warstwą tlenków manganu (obszary brązowe), o większej grubości w pobliżu niektórych granic ziarn (obszary ciemnobrunatne na rys. 65).

W stali Cr-Mn. nie zawierającej Al i Si nie zaobserwowano wyraźnego efektu tworzenia się innych tlenków na granicach niż na powierzchniach ziarn. Cała powierzchnia próbek pokryte była tlenkiem manganu o brązowym zabarwieniu. Stwierdzono lekko zarysowujące się ciemnobrunatne utlenione obszary granic ziarn (rys. 66), co by mogło potwierdzać wyniki pracy Smitha i Halesa [85] o dużej roli dyfuzji Mn po granicach ziarn w ogólnym procesie dyfuzji w stalach stopowych zawierających mangan.

		Tianki na granicach alarn y stall 3, 6 1 7
		Timbl na granicach clarn w stall 2
		Enderge a success
08,07		A Decree AL
	, 1 ²⁸	fors serves
18,39	121	

Na poderávie uzyskanych wyników stwiatono, że w obstarzech przygranicznych ziezm stali Cr-Hn z Al Juh 24 twarzą się zienki z miniatorym składzie chemicznym się zienki na presintrzchniach zienn, we to w przygadzu stali 3, 0 1 % z Al tienki uc-alg0, ktys. 51, 56, 10, 43 4 % oran tetiice 131, tek w przygadze stali 7 z 35-% inniki 840, (tys. 3% 1 % 4 oran tetablica 181. Opróce topo w obstarze grazie siern theiotoje etw. w przygadzu stali 1 mienistije liodci tiente chemie (tys. 51 13), Potpeisert w stali stali 1 mienistije liodci tiente chemie (tys. 51 13), Potpeisert w stali (tys. 55 1 56).

Finances Land, or granized riam alexatoro jui po Lilkonesta escandari (rje. 6). To censte utionizata 50 estand utionicos jui tyty previo essystsia granice starn (rje. 64 x 65). Na podetesta kontractu okrarde badanjet mikroobszarde utytkan/ch za pomora stjunita kompatycyjnego elektronem odkitych (rje. 52, 55, 57 x 5%) milely stetechnich. Es es esteenych stadied utienterie cerestarie timele e observe granic starn mechadic expecte) ali as posteratheken sinre. Yienki e oscervach pregrasteranjek standard potobale centra costerie poetajarje polate) os podieke etali othroneych estructe destarie poetajarje polate) os podieke etali othroneych and possible of a second second

13. WYKORZYSTANIE CZYNNIKÓW STRUKTURALNYCH W OPRACOWANIU SKŁADU CHEMICZNEGO ŻAROODPORNYCH STALI Cr-Mn

Badania wpływu osnowy metalicznej na przebieg procesu utleniania stali chromowo-manganowych przeprowadzono na 19 stopach, w których zawartość podstawowych składników zmieniała się w następujących granicach (w % wag.):

 C
 0,1%-0,65%

 Mn
 7,2%-19,1%

 Si
 0,0%-3,0%

 Cr
 8,0%-14,5%

 Al
 0,0%-3,0%

 Ca
 0,0%-0,01%

W obrębie wymienionych składów chemicznych istniały trzy grupy stopów, tj.: Fe-Mn-Cr, Fe-Mn-Cr-Al i Fe-Mn-Cr-Si. W rozpatrywanych stopach wyróżnić można trzy rodzaje zgorzelin różniących się własnościami ochronnymi przed dalszym utlenianiem:

1. Heterofazowe zgorzeliny tworzące się na stopach Fe-Mn-Cr; składają się ze spineli i tlenków mieszanych (MnCr0₃, MnFe₂0₄, Fe₂0₃.Mn₂0₃, Fe₂0₃.Cr₂0₃) oraz wewnętrznej warstewki Fe₂0₃.Cr₂0₃ ulegającej w trakcie utleniania przebudowie w fazę Fe0.Cr₂0₃. Zgorzeliny te cechują się słabymi własnościami ochronnymi.

2. Heterofazowe zgorzeliny tworzące się na stopach Fe-Mn-Cr-Al; zawierają fazy typu MnAl₂0₄, Cr₂0₃.Fe₂0₃, Fe₂0₃.Mn₂0₃ i wewnętrzną warstewkę α -Al₂0₃. Zgorzeliny te mają bardzo dobre własności ochronne i występują przy zaw. Al min. 2,7%. Dla zachowania struktury austenitycznej stal Cr-Mn musi zawierać min. ok. 0,45% wag. C.

3. Heterofazowe zgorzeliny tworzące się na stopach Fe-Mn-Cr-Si; duża żaroodporność tych stopów zapewniona jest przez wewnętrzną warstewkę Si0₂. Struktura austenityczna stali Cr-Mn z. Si zapewniona jest już przy zawartości około 0,2% C.

Mangan ulegał w rozpatrywanych stopach selektywnemu utlenianiu, które z czasem przekształcało się w utlenianie preferencyjne. Zjawiskom tym towarzyszył spadek zawartości manganu w warstwie powierzchniowej stali. Jak wykazano w przeprowadzonych obliczeniach (rozdział 11), proces zubożenia powierzchni w mangan zachodzi bardzo szybko. Przykładowo po czasie utleniania. 400 sekund w temperaturze 1173 K stężenie Mn w odległości 0,27 µm od powierzchni w głąb stali obniżyło się z 18,0% do 5,23% wag. Wskutek obniżenia się zawartości manganu w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn dochodzi do przemiany: austenit \longrightarrow ferryt. Po zajściu przemiany ${}^{*} \rightarrow \alpha$ proces utleniania w zależności od składu chemicznego stali przebiegał według dwóch mechanizmów:

- a) W przypadku stopów Fe-Mn-Cr podczas nagrzewania i chłodzenia z temperatury utleniania zachodziła przemiana: $\dot{T} \rightarrow \alpha \longrightarrow \alpha$ (gdzie przez oznaczono austenit niskomanganowy). Płaszczyzną rozdziału przesuwającą się w głąb stali w trakcie utleniania w temperaturach niższych od temperatury przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ była granica rozdziału ferrytu i austenitu. W temperaturach wyższych od temperatury przemiany przesuwającą się płaszczyzną rozdziału jest powierzchnia: " $\dot{T}_{\alpha}^{*} - \dot{T}^{*}$ ".
- Proces selektywnego (preferencyjnego) utleniania manganu w obydwóch zakresach temperatur przebiegał ciągle, zaś tworząca się warstwa ferrytu α bądź niskomanganowego austenitu τ_1 ulegała szybkiemu utlenianiu.
- b) W przypadku stopów Fe-Mn-Cr-Al i Fe-Mn-Cr-Si, po wytworzeniu się w zgorzelinach ochronnych warstewek ∞ -Al₂0₃ bądź Si0₂, proces utleniania manganu praktycznie ustaje. Przemiany fazowe w warstwie wierzchniej miały w trakcie nagrzewania do i chłodzenia z temperatury utleniania następujący przebieg:

 $y^{t} \rightarrow \cdots \rightarrow y_{1} \rightarrow \infty$ (dla stali z Al) oraz $y^{t} \rightarrow \infty$ (stali stali z Si). Ponieważ ochronne warstewki tlenków Si i Al znacznie hamują odrdzeniową dyfuzję jonów Mn do zgorzeliny, to ruch płaszczyzny rozdziału: "ferryt - austenit" zostawał bardzo ograniczony. Podobnie jest z ruchem płaszczyzny rozdziału: "tlenek - stal", co wynika ze wzrostu żaroodporności stali.

Wyniki pomiarów grubości warstwy ferrytu wykazały, że dla stali Cr-Mn z krzemem, utlenianej w temp. 1173 K, grubość warstwy nie przekroczyła po czasie utleniania t = 15 godzin wartości 15 μ m, zaś po czasie t = 512 godzin - wartości ~ 60 μ m.

Stabilizacja pod wpływem dodatku krzemu powierzchniowej warstwy ferrytu jest szczególnie istotna w przypadku pracy stali Cr-Mn w warunkach cyklicznie zmiennych temperatur. Unika się bowiem destrukcyjnego działania na zgorzelinę naprężeń związanych ze zmianą objętości podłoża metalicznego, wywołaną przemianą

Ze wzrostem udziału objętościowego węglików $M_{23}C_6$ żaroodporność stali Cr-Mn ulega pogorszeniu wskutek obniżenia zawartości chromu w osnowie metalicznej. Zależności pomiędzy udziałem objętościowym węglików (V_V) a jednostkowym przyrostem masy utlenianych próbek (J) miały charakter liniowy. Najmniejszy przyrost masy J wykazywały próbki stali, w których rompuszczono największą ilość węglików. Przykładowo przy udziale $V_V = 1,255$ wartość J po utlenianiu przez czas 700 godzin w temperaturze 1173 K wynosiła 76,4 g/m². Dla próbki, w której procentowy objętościowy udział węglików V_V wynosił 18,1%, wartość J po utlenianiu w identycznych warunkach wynosiła 126,5 g/m². W próbkach, które przed utlenianiem miały duże ilości nie rozpuszczonych węglików, wartość V, maleje z czasem utleniania. Próbki stali zawierające przed utlenianiem np. 18,1% węglików po czasie utleniania t = 250 godzin posiadały wartość V_V = 14,25%, zaś po czasie t = 700 godzin V_V = 13,31%. Dla próbek stali z wyjściową wartością V = 1,25% (po przesycaniu w 1473 K przez 120 min) zmiany te wynosiły odpowiednio: V = 1,12 (po 250 godz.) i V_V = 1,09 (po 700 godz.). Ze wzrostem ilości rozpuszczonych węglików zwiększała się żaroodporność i zmieniał przebieg krzywych kinetyki utleniania. Związane to było z pojawieniem się w zgorzelinie dodatkowej ochronnej warstewki tlenku chromu.

Obniżenie żaroodporności stali Cr-Mn, zachodzące ze wzrostem udziału V. weglików, wskazuje zatem na konieczność zmniejszenia zawartości C w stopie.

Dodatki Al i Si utleniały się w obszarach granic ziarn stali chromowo-manganowych. W tym samym czasie na powierzchniach ziarn tworzyły się tlenki, głównie manganu. Utlenianie glinu i krzemu na granicach ziarn przebiega z dużą szybkością. Pierwsze tlenki na granicach ziarn ujawniono już po kilkunastu sekundach utleniania w atmosferze powietrza w temp. 1173 K. Po czasie utleniania 50 sekund utlenione już były prawie wszystkie granice ziarn. Odmienność tlenków powstałych na granicach ziarn od tych niż na powierzchniach ziarn ma wpływ na budowę zgorzelin, a tym samym ich własności ochronne. Tlenki na granicach ziarn stanowią bowiem zarodki tworzących się ochronnych warstewek SiO₂ i α -Al₂O₃. Stwarza to możliwość wpływania na przebieg utleniania nie tylko poprzez skład chemiczny, lecz również poprzez dobór wielkości ziarna stali Cr-Mn.

Z rozpatrywanych dodatków stopowych poprawiających żaroodporność stali chromowo-manganowych: Al i Si (Ca) efektywniejszy powinien być krzem. Pierwiastek ten umożliwia bardziej niż glin uzyskanie niskoweglowego chromowo-manganowego austenitu. Zarodki jego tlenku (SiO₂) powstają na granicach ziarn, jak również jest on dodatkiem całkowicie stabilizującym ferryt powstały w warstwie powierzchniowej stopu.

Zarówno w badaniach żaroodporności (cyklicznie zmienna temperatura utleniania), jak i w badaniach kinetyki utleniania (stała temperatura utleniania) stale Cr-Mn z krzemem wykazują lepszą odporność na utlenianie niż stale Cr-Mn z krzemem i glinem. Jednostkowa wartość żaroodporności w $J_{\dot{z}}$ w temperaturze 1173 K wynosiła dla stali z 3,0% Si: 40,5 g/m², zaś dla stali z 1,1% Al i 2,2% Si: 71,9 g/m².

Dalsze zwiększanie żaroodporności stali chromowo-manganowych z krzemem uzyskano po wprowadzeniu w ich skład wapnia (0,01% wag.). Analizując wpływ wapnia na stabilność strukturalną warstwy powierzchniowej stwierdzono, że w stali Cr-Mn z Si i Ca (stal 18 w tablicy 1 - rys. 67 i 68) ferryt występuje jeszcze w szerszym zakresie temperatur niż w stali Cr-Mn z Si (stal 2 w tablicy 1 - rys. 17 i 18). Faza & pojawia się już w temperaturze 673 K. Ilość ferrytu wzrasta z temperaturą i czasem wygrzewania. W końcowej



 Rys. 67. Dyfraktogramy przedstawiające skład fazowy osnowy warstwy powierzchniowej stali 18 w funkcji temperatury
 Fig. 67. Diffractogram showing the phase composition of the matrix of the surface layer of the steel 18 as the temperature function - 75 -

cr [°/•] 100



Rys. 68. Krzywa przedstawiająca przebieg przemiany ở→∞ w warstwie powierzchniowej stali 18 w funkcji temperatury wygrzewania
Fig. 68. The curve showing the →∞ transformation course in the surface layer of the steel 18 in the soaking heat function

temperaturze wygrzewania (1173 K) w warstwie powierzchniowej stali 18 występuje w przeważającej ilości faza ferrytyczna (rys. 67 i 68). Po schłodzeniu stali do temperatury otoczenia struktura warstwy powierzchniowej stali praktycznie nie ulega zmianie. Wzrost stabilności warstwy powierzchniowej powinien wpłynąć na dalszą poprawę żaroodporności stali. Jest to związane z ograniczaniem niekorzystnego wpływu przemiany z-otna przyczepność zgorzeliny.

Wartość J_ż dla stali z 2,4% Si i 0,01% Ca w temperaturze 1173 K była równa 24,3 g/m². Wartość J_ż dla stali Cr-Ni gatunku H18N9S wynosiła 69,1 g/m².

Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że optymalna struktura żaroodpornych stali chromowo-manganowych powinna mieć drobne ziarno auštenitu, stwarzające możliwość tworzenia się na granicach ziarn dużej ilości zarodków ochronnych warstewek tlenkowych. Ilość węglików $M_{23}C_6$ powinna być jak najmniejsza, zaś tworząca się na powierzchni warstwa ferrytu nie powinna ulegać ze zmianą temperatury utleniania cyklicznej przemianie: $g^i - \alpha$ Taką strukturę posiadały stale chromowo-manganowe z krzemem oraz krzemem i wapniem. Na skład chemiczny stali Cr-Mn z Si i Ca uzyskano patent nr 138933. 14. WNIOSKI

1. W czasie nagrzewania stali Cr-Mn powyżej temperatury 723 K następuje przemiana rok w warstwie powierzchniowej tego stopu. Związane jest to ze znacznym zmniejszaniem się koncentracji manganu w tym obszarze. Po utlenianiu w czasie 400 sekund w temperaturze 1173 K stężenie manganu na powierzchni stali obniża się z 18% wag. do 5,23% wag. Mn.

2. Przemiana – >ot w warstwie powierzchniowej stali Cr-Mn ma charakter odwracalny. W temperaturze 1123 K ferryt przechodzi w austenit, występujący do końcowej temperatury badania wynoszącej 1173 K. Po schłodzeniu stali do temperatury otoczenia w warstwie powierzchniowej praktycznie nie obserwuje się austenitu.

3. Wprowadzenie w skład stali chromowo-manganowych glinu, a zwłaszcza krzemu i wapnia ma wpływ na stabilizację przemiany $\gamma^t \rightarrow \infty$. W stali Cr-Mn z 2,6% wag. Si ferryt na powierzchni stali występuje podczas nagrzewania w zakresie temperatur 773-1173 K, zaś w stali z 2,5% wag. Si i 0,01% wag. Ca w zakresie temperatur 673-1173 K. Po schłodzeniu do temperatury otoczenia obydwie stale wykazują w warstwie powierzchniowej prawie jednorodną strukturę ferrytyczną.

4. Istnieje związek przyczynowy pomiędzy jednostkowym przyrostem masy utlenianych stali Cr-Mn a udziałem objętościowym V_V węglików $M_{23}C_6$. Związek ten opisany jest zależnością liniową.

5. Wzrost żaroodporności i zmiana kinetyki utleniania stali Cr-Mn, zachodzące ze zmniejszaniem się udziału objętościowego węglików w osnowie stali, związane są ze zwiększaniem się w niej zawartości chromu. Konsekwencją tego jest pojawienie się w zgorzelinie dodatkowej cienkiej warstewki tlenkowej tego pierwiastka.

6. Efektywnym dodatkiem stopowym wprowadzonym w skład stali Cr-Mn jest krzem. Stosowanie Si w ilościach 1,6%-3,0% wag. pozwala na uzyskanie niskowęglowych austenitycznych stali chromowo-manganowych o żaroodporności w atmosferze powietrza porównywalnej z żaroodpornością stali Cr-Ni. Dalsze zwiększanie żaroodporności uzyskuje się wskutek wprowadzenia łącznie z krzemem wapnia.

7. W obszarze granic ziarn stali Cr-Mn z glinem lub krzemem tworzą się tlenki o odmiennym składzie chemicznym niż tlenki na przekroju ziarn. Są to w przypadku stali z Al tlenki α -Al₂0₃, zaś w przypadku stali z Si tlenki Si0₂. Na przekroju ziarn powstaje mieszanina tlenków na bazie manganu, żelaza i chromu. 8. Utlenianie glinu i krzemu na granicach ziarn stali Cr-Mn przebiega stosunkowo szybko i po czasie utleniania rzędu 50 sekund utlenione są prawie wszystkie granice ziarn. Tlenki na granicach stanowią prawdopodobne centra rozrostu powstających później na podłożu stali ochronnych warstewek α -Al₂O₃ i SiO₂.

9. Dodatek Si, Ca i Al w stalach chromowo-manganowych ogranicza niekorzystny wpływ na żaroodporność zjawisk strukturalnych zachodzących w osnowie metalicznej, do których należą:

- niestabilność w procesie utleniania powierzchniowej warstwy ferrytu,

- wydzielanie węglików M₂₃C₆ i zmniejszanie przez to zawartości Cr w osnowie stali; pierwiastek ten po wprowadzeniu do stali Al lub Si i Ca ma mniejszy wpływ na żaroodporność stali Cr-Mn. Korzystnym zjawiskiem strukturalnym w osnowie metalicznej stali Cr-Mn jest utlenianie się krzemu i glinu w obszarach granic ziarn.

10. Dodatek krzemu do stali chromowo-manganowych zapewnia, oprócz zwiększenia żaroodporności, znaczny wzrost własności mechanicznych, a zwłaszcza stosunku $R_{0,2}/R_m$. Zaroodporne stale Cr-Mn z krzemem posiadają do 1,9 razy większą wartość $R_{0,2}/R_m$ niż stale Cr-Ni. Stwarza to możliwości efektywniejszego wykorzystania stali Cr-Mn jako materiału konstrukcyjnego niż stali Cr-Ni.

Maria M., Maria M

- 05. --

0. Utianiania glimu i herama na granicach siace scali Cz-Nu prosinge atosankowo szytko i po czasie uliantania rzędu 30 sakund utianicze za prawie wozystkie granica stare. Tienki na graniczch stanowie prawlopodoże bez tra rozpostu powstających później na podiożu stali ochronych warstowek mesi. 0. 1 000.

LITERATURA

 Mrowec S., Werber T.: Nowoczesne materiały żaroodporne. WNT, Warszawa 1982.

horeyshing wolfes he shroodooredd rissial affahroralaych zachodaauych y man-

- 2] Łaskawiec J.: Inżynieria Materiałowa 6, 1983, 164.
- 3 Laskawiec J., Gierek A.: Archiwum nauki o materiałach 2, 1981, 99.
- [4] Niżelskij P.J., Kozjawkin A.A., Szwiecow W.I.: Zaszczita Mietałłow 14, 1978, 587.
- [5] Bannych O.A., Sokołow W.D.: Inżynieria Materiałowa 6, 1981, 189.
- [6] Łaskawiec J., Langer A.: Inżynieria Materiałowa 1, 1985, 7.
- [7] Niewielski G.: Analiza procesów wydzieleniowych weglików M₂₃C₆ w austenitycznych stalach Cr-Mn. Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1983 (praca doktorska).
- [8] Hetmańczyk M., Łaskawiec J. i inni: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria "Hutnictwo" z. 21, Gliwice 1980, 37.
- 9 Szubarga H.: Stale żaroodporne. Wyd. Akcydensowe, Warszawa 1980.
- [10] Wylon-Lasok K. i inni: Inżynieria Materiałowa 6, 1981, 205.
- [11] Łaskawiec J.: Inżynieria Materiałowa 1, 1981, 40.
- [12] Mrowec S., Werber T.: Korozja gazowa metali. "Śląsk", Katowice 1975.
- [13] Maciejny A., Hetmańczyk M., Łaskawiec J., Niewielski G.: Patent 237436 (138652): Stal żaroodporna. Biuletyn Urzędu Patentowego 2, 1984, 28.
- [14] Vodopivec F., Kohn A., Philibert J., Manenc J.: Mem. Sc. Rev. Metallurg. 60, 1963, 601.
- [15] Maldy J.: Mem. Sc. Rev. Metallurg 62, 1965, 379, 439.
- [16] Vodopivec F., Kohn H.: C.R. Acad. Sc. Paris 253, 1961, 448.
- [17] Whittle D.P., Wood G.C., Evans D.J., Scully D.B.: Acta metallurgica 15, 1967, 1747.
- [18] Łaskawiec J. i inni: Badania rozkładu zawartości i segregacji głównych składników stopowych w strefie napawania stopem EP616B przylgni zaworów wydechowych do silników Fiat 126p. Praca naukowo-badawcza real. na zlec. FSM Bielsko Biała, Katowice 1983. (nie publikowane).
- [19] Kiparisow S.S., Lewinskij I.W.: Wnutriennieje okislienije i azotirowanije spławow. Mietałłurgija, Moskwa 1979.
- 20] Łaskawiec J.: Wiadomości hutnicze 2, 1985, 39.
- [21] Cahn R.: Physical Metallurgy. Nort Hol. Publ. Comp., Amsterdam 1965.
- [22] Shewmon P.: Diffusion in Solids. McGrew-Hill, New York 1963.
- [23] Boksztejn B.S.: Diffuzija w mietałłach. Mietałłurgija, Moskwa 1978.
- [24] Mrowec S.: Defekty i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. PWN, Warszawa 1974.
- [25] Przybyłowicz K.: Zeszyty Naukowe AGH, Met.-Odl. 40, Kraków 1970.
- [26] Przybyłowicz K.: Dyfuzja w ciałach stałych. Dyfuzja powierzchniowa i międzyziarnowa. Wykł. szkoły letniej: Dyfuzja. AGH, Kraków-Mogilany 1985.

- [27] Schmalzried H.: Reakcje w stanie stałym. PWN, Warszawa 1978 (tłum. z jęz. angielskiego).
- [28] Sziniajew A.J.: Diffuzija i wysokotiempieraturnyje swojstwa spławow tugopławkich mietałłow. Mietałłurgija, Moskwa 1982.
- 29 Horibe S., Nakayama T.: Corros. Sci. 9, 1975, 589.
- [30] Nakayama T. i współautorzy: J. Iron and Steel Inst. Jap. 11, 1974, 635.
- [31] Boksztejn S.Z., Kiszkin S.T., Olszanskaja E.J.: Zaszczita mietałłow 2, 1974, 170.
- [32] Sasa K., Nakayama T.: Corros. Sci. 9, 1977, 783.
- [33] Kowaki M.: Sci. Mach. 11, 1974, 1377.
- [34] Svedung I., Hammar B., Vannerberg N.: Oxid-Metals 1, 1973, 21.
- [35] Hales R.: Werkstoffe und Korrosion 6, 1978, 393.
- [36] Gröbner P.: Koroze oceli a litin v plynnem prestredi za vysokich teplot. Praga, SNTL 1964, 165.
- [37] Niżelskij P.J., Panszin I.F.: Izwiestija Wys. Uczebn. Zawied. Ser. Czernaja Mietałłurgija 12, 1965, 116.
- [38] Bannych O,A., Kownieristyj I.K., Zudin I.F.: Chromomargancowistyje tiepłoustojcziwyje stali s aluminiem. Nauka, Moskwa 1965.
- [39] Bannych O.A.: Izyskanije beznikieliewych austienitnych staliej dla raboty pri powysziennych tiempieraturach. AN SSSR Inst. Mietałłurgii im. Bajkowa, Moskwa 1971 (praca habilitacyjna).
- [40] Bannych O.A., Zudin I.F.: Wlijanije fizikochimiczieskoj sriedy na żaroprocznost mietałłiczieskich materiałow. Nauka, Moskwa 1974, 54.
- [41] Boczwar A.A.: Swierchpłasticznost' mietałłow i spławow. IMET, Moskwa 1964.
- Bannych O.A., Zudin I.F.: Issliedowanija po żaroprocznym spławom.
 T. VII. Izd. AN ZSRR, Moskwa 1961.
- [43] Hetmańczyk M.: Strukturalne podstawy doboru składu chemicznego i technologii oraz kształtowania własności stali Cr-Mn. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo z. 25, Gliwice 1983.
- [44] Hetmańczyk M., Łaskawiec J., Niewielski G.: Inżynieria Materiałowa 4-5, 1984, 92.
- [45] Norma AISI Tabl. II-1: Stainless and heat resisting steels, 1963.
- [46] Dubrawka E., Lovejoy P.: Blast. Furn. 10, 1970, 744.
- [47] Kunsay P., Kålman G. i współautorzy: A. Vasiparo Kutate Intézet Evkönyve D 32662, 1973, 105.
- [48] Nijhawon B.R. i inni: Journal of the Iron and Steel Institut 205, 1967, 292.
- [49] Berger R.: ATB Metallurgie 2, 1974, 80.
- [50] Ugłowa A.M.: Issliedowanija beznikieliewych austienitnych chromomarganciewych staliej liegieriowanych kremnijem. AN ZSRR, Inst. Mietałł. im. Bajkowa, Moskwa 1970 (praca dokrorska).
- 51 Laskawiec J., Latusek U.: Ochrona przed korozją 2, 1983, 31.
- [52] Gulajew W.W.: Sintiez spławow. Mietałłurgija, Moskwa 1984.
- [53] Łaskawiec J.: Wpływ składu chemicznego wysokostopowych stali chromowomanganowych na przebieg procesów ich utleniania. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1980 (praca doktorska).
- [54] Bannych O.A., Zudin I.F.: Issliedowanija po żaroprocznym spławam.
 T. VII. Izd. AN ZSRR, Moskwa 1961.
- 55 Pickering F.: Hutnik 8 i 9, 1978, 343.
- [56] Ruzinow L., Gulianskij B.: Rawnowiesnyje priewraszczienija mietałłurgiczieskich reakcji. Mietałłurgija, Moskwa 1975.

- [57] Gruca J., Łaskawiec J.: Wpływ pierwiastków ziem rzadkich i alkalicznych na stabilność struktury austenitycznej i żaroodporność stali typu Fe-Cr-Mn. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1980 (nie publikowane).
- [58] Łaskawiec J.: Inżynieria Materiałowa 5, 1983, 132.
- [59] Maciejny A. i inni: Sprawozdanie z problemu międzyresortowego I-22 za lata 1976-1980. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1976-1980 (nie publikowane).
- [60] Maciejny A. i inni: Sprawozdanie CPBR 2.4 za rok 1986. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1986 (nie publikowane).
- [61] Gierek A., Hetmańczyk M., Łaskawiec J., Spyra Cz.: Ochrona przed korozją 5, 1979, 115.
- [62] Majchrzak W., Sas M., Łaskawiec J.: Oddziaływanie pierwiastków stopowych o zewnętrznej strukturze elektronowej zbliżonej do Al, Y i lantanowców na wybrane własności stali stopowych. Próba interpretacji. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1984 (nie publikowane).
- [63] Hetmańczyk M., Łaskawiec J. i inni: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo z. 20, Gliwice 1980, 37.
- [64] Hetmańczyk M., Łaskawiec J. i inni: Ocena przydatności stali Cr-Mn na urządzenia instalacji upłynniania węgla. Materiały Konferencyjne: Aparatura chemiczna dla nowoczesnych technologii. T. III. Rydzyna 1980.
- [65] Papaiacovoup P., Grabke H.J., Schmidt P.: Werkstoffe und Korrosion 36, 1985, 320.
- [66] Łysak Ł.J., Nikolin B.J.: Fiziczieskoje osnowy tiermiczieskoj obrabotki stali. Tiechnika, Kijów 1975.
- [67] Mrowec S., Werber T.: Korozja gazowa. "Slask", Katowice 1965.
- [68] Ugłowa A.M. i inni: Stal 11, 1972.
- [69] Łaskawiec J., Maliński M.: Metoda analizy fahowej z lokalizacją w mikroobszarze i jej zastosowanie przy projektowaniu materiałów. Mat. Konf.: Fizyka dla przemysłu. PTF, KF PAN, Gdańsk 1984.
- [70] Krieszczanowskij W.S., Sidorenko M.F.: Modificirowanije stali. Mietałłurgija, Moskwa 1970.
- [71] Hetmańczyk M., Łaskawiec J.: Ochrona przed korozją 2, 1987, 36.
- [72] Nikitin W.L.: Rascziet żarostojkosti mietałłow. Mietałłurgija, Moskwa 1976.
- [73] Łaskawiec J.: Zastosowanie mikroanalizy rentgenowskiej do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji w stopach utlenianych selektywnie. Konf.: Nowocz. fiz. metody mikroanalizy. KNOM PAN, KK PAN, Rudy Raciborskie 1986.
- [74] Niżelskij P.J., Kozjawkin A.A.: Fizika mietałłow i mietałłowiedienije 42, 1976, 750.
- [75] Martin F.F.: Wstep do modelowania cyfrowego. PWN, Warszawa 1976.
- [76] Beckenbach E.P. i inni: Nowoczesna matematyka dla inżynierów. Część II. PWN, Warszawa 1968.
- [77] Fortuna Z. i inni: Metody numeryczne. WNT, Warszawa 1982.
- [78] Kriształ M.A.: Mechanizm diffuzji w żelieznych spławach. Nauka, Moskwa 1972.
- [79] Boksztejn B.S.: Diffuzija w mietałłach. Mietałłurgija, Moskwa 1978.
- [80] Przybyłowicz K.: Wyznaczanie współczynników dyfuzji w metalach i stopach. Wykł. Szkoły Letn.: Dyfuzja w ciałach stałych. Kraków-Mogilany 1985.

- 81 -
- [81] Łaskawiec J., Świtalski S.: Numeryczne rozwiązywanie równań różniczkowych opisujących rozkład koncentracji w stopie podczas utleniania stali Cr-Mn. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Sląskiej, Katowice 1985 (nie publikowane).
- [82] Million B. i inni: Kovove Materialy T4, 1976, 636.
- [83] Łaskawiec J., Langer A., Świtalski S.: Obliczenia rozkładu stężenia manganu w stopie podczas utleniania stali Cr-Mn. Inżynieria Materiałowa (w przyg. do druku).
- [84] Goeriew K.W. i inni: Mietałłowiedienije i tiermiczieskaja obrabotka. Wyp. VII. Maszinostrojenije, Moskwa 1971, 20-36.
- [85] Smith A.F., Hales R.: Metal Science 9, 1975, 181.
- [86] Pychyński G., Łaskawiec J.: Teoretyczna i doświadczalna analiza wstępnych stadiów utleniania stali Cr-Mn. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1985 (nie publikowane).
- [87] Langer A., Łaskawiec J.: Wpływ dyfuzji w stopie na przebieg procesu utleniania - próba analizy problemu na przykładzie stopów: Fe-Cr, Fe-Al, Fe-Cr-Mn, Ni-Fe. Inst. Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, Katowice 1984 (nie publikowane).
- [88] Samarskij A.A.: Teoria raznostnych schem. Nauka, Moskwa 1983.
- [89] Singh R., Choubay R.: Steel Furn. Monthly 5, 1974, 413.
- [90] Niżelskij P.J., Panszin I.F.: Izw. Wusow Czier. Miet. 6, 1967, 117.
- [91] Suzuki T., Kawabata N.: Patent Jap. 52-39656: Żarowytrzymała austenityczna stal, 1978.
- 92 Yoshida H. i inni: Trans. Iron Steel Inst. Japan 10, 1979, 4.
- [93] Wild R.K.: Corrosion Science 14, 1974, 575.
- [94] Dric M.E. i inni: Swojstwa eliemientow-sprawocznik. Mietałłurgija, Moskwa 1985.
- [95] Matyja P. i inni: Metody rentgenowskie w badaniach przemian fazowych. Prace naukowe Uniwersytetu Śląskiego, nr 296, Katowice 1979.
- [96] Powder Diffraction File. Joint Comitee on Powder Diffraction Standardes. Philadelphia 1974.
- [97] Dytkowicz A., Łaskawiec J.: Phase changes in the surface of Cr-Mn steel within the temperature range till 900°C. XI th Konference on applied crystallography. Kozubnik 1984, 501.
- [98] Greń J.: Statystyka matematyczna. Modele i zadania. PWN, Warszawa 1975.
- [99] Ackoff R.: Decyzje optymalne w badaniach stosowanych. PWN, Warszawa 1969 (tłum. z jęz. angielskiego).
- [100] Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski. "Sląsk", Katowice 1971.
- [101] Brümmer O. (Hrsg.): Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden. Deut, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976.
- [102] Tousimis M., Marton L.: Electron Probe Microanalysis. Ac. Press. New York 1969.
- [103] Beckert M., Klemm H.: Handbuch der Metalographischen Atzverfahren. Deut. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976.
- [104] Łaskawiec J.: Phasenanalyse mit Lokalisierung im Mikrobereich ber der Anwendung des Röntgenmikroanalysators. Mat. Konf.: 5.Tagung Mikrosonde. Phys. Ges. DDR, Leipzig 1981.
- [105] Łaskawiec J.: Inżynieria Materiałowa 6, 1984, 179.
- [106] Samsonow G.: Fizikochimiczieskoje swojstwa okisłow. Nauka, Moskwa 1978.
- [107] Niemoszkalienko W.W.: Rentgenowskaja emisjonnaja spektroskopija mietałłow i spławow. Naukowaja Dumka, Kijów 1972.

Uzyskane wyniki wykorzystano do zaprojektowania składu chemicznego żaroodpornych stali Cr-Mn z krzemem oraz krzemem i wapniem, posiadających około dwukrotnie mniejszą zawartość węgla niż żaroodporne stale chromowomanganowe z glinem.

Przeprowadzone badania wykazały, że opracowane stale chromowo-manganowe wykazują żaroodporność porównywalną ze stalami chromowo-niklowymi. Ponadto dodatek krzemu zapewnia oprócz zwiększenia żaroodporności znaczny wzrost własności mechanicznych, a zwłaszcza stosunku $R_{0,2}/R_m$. Jego wartość jest do 1,9 razy większa niż wartość $R_{0,2}/R_m$ w stalach Cr-Ni.

"We-ro, semerarso nontrolo se militanico sampare universa o secono os eso lerten.

Паучено алистая синураны отругорныя кланный на процесс оннолисии проночерганиемы селены в алисораре волкулы:

- In spergenerate systems - deputy a non-parameters cannot be

- на эксноски нарожнов не-

- ne domes associate as reasons cowings an -

tenencies a measure becomprise anyres of a statement and

- отватить на полерановать ст.-на отвания полеения наприления новникования в'язоротные объемост понетили для Т--я протранияма.
- произон оказаниях в Сс-им оньших отвертению наваюнт от их химического соотные причен склонее вальные не милитение соотные прических следских соотные $(-\alpha)$
- оказаностобласть баласти илимая валасти осландого осландого илимания осландого поладилия -
- в Сл-Ин стваля водирельных ві в А1, нински обрадующися до границая акурн нарак.

Зладание в Сс-ни одала 21, Л. и Са преволет и унеличники врадкого налания на окласниовейности таких отруктурных влаений или костабилноста в протесое опложение таких отруктурных влаений или костабилноста в источеское опложение понеридарството олон феррика, и чалки просесс инденсо инденси и вироляция низъ (1, что в свои отруктурных и слажи просесс инденси источе и насти отвердарството опракти при сели исто понистолиции поста и насти отвердарството опракти при солинателиении и граистото и насти сели сели от сели по солинателия и граистото и поста сели сели от сели от сели исто понистолиции и граистото сели сели сели сели от сели и истоството и сели сели сели от сели и исто-

Получиние данны иниделозацие разработся колок нарки жаростойной стот стала анукровникой ос. в См. поторые окаущих утастила начки в дак стот этоль, чае заростойные Ст-Ан стали о адантиски.

ODDZIAŁYWANIE ZJAWISK STRUKTURALNYCH NA PROCES UTLENIANIA STALI CHROMOWO-MANGANOWYCH W ATMOSFERZE POWIETRZA

an and the second terminal boundary of the second s

- . .

Streszczenie Praca obejmuje badania wpływu struktury na przebieg utleniania stali

Cr-Mn bez- i z różnymi dodatkami stopowymi.

Badano oddziaływanie następujących zjawisk strukturalnych na proces utleniania stali chromowo-manganowych w atmosferze powietrza:

- zachodzenie przemiany: austenit ferryt w warstwie powierzchniowej stali,
- wydzielanie węglików M₂₃C₆,
- utlenianie w obszarze granic ziarn.

Część eksperymentalna pracy poprzedzona została obliczeniami przebiegu dyfuzji selektywnie utlenianego manganu. Stwierdzono, że w bardzo krótkim czasie na powierzchni stali znacznie zmniejsza się koncentracja manganu, co jest przyczyną zajścia przemiany $f \rightarrow \alpha$ w tym obszarze.

W badaniach zjawisk strukturalnych w szczególności stwierdzono, że:

- zgorzeliny w stalach Cr-Mn narażone są na oddziaływanie naprężeń powstałych wskutek zmian objętości stali w następstwie zajścia przemiany: austenit - ferryt,
- proces utleniania w zależności od składu chemicznego stali Cr-Mn przebiega według różnego mechanizmu, przy czym duży wpływ na to ma przemiana $\gamma^{\nu} \longrightarrow \alpha$.
- istnieje liniowa zależność pomiędzy udziałem objętościowym węglików M₂₃C₆ a żaroodpornością stali Cr-Mn,
- w obszarach granic ziarn stali Cr-Mn z Si i Al zarodkują inne tlenki niż na powierzchniach ziarn,
- wprowadzenie Al, Si i Ca do stali Cr-Mn ogranicza niekorzystny wpływ na żaroodporność zjawisk strukturalnych, takich jak: niestabilność w procesie utleniania powierzchniowej warstwy ferrytu oraz wydzielanie weglików M₂₃C₆ i zmniejszanie przez to zawartości chromu w osnowie stali,
- korzystnym zjawiskiem strukturalnym jest tworzenie się w obszarach granic ziarn zarodków α -Al₂0₃ i Si0₂, stanowiących centra rozrostu ochronnych warstewek tlenkowych.

and parameter of Flaterer interior available evaluation traves, some of

[10] Missourialianto M.W.; Santganowakaja aminjonnaja spekiroskopija Mistaliow i spiswow. Meukowaja Bunka, Kijdw 1977. Проведенные исследования позволили установить, что разработанные Сг-Мл стали обладают повышенной окалиностойкостю, по сравнению с Сг-Ni сталями. Кроме того добавки Si, на ряду с улучшением окалиностойкости повышают механические свойства, особенно G_{0,2}/G_B Значение G_{0,2}/G_B для этих сталей в 1,9 раза больше, чем соответствующие значение G_{0,2}/G_B для Сг-Ni сталей.

- 85 -

The second part of the second of the second part of the solution of the second second

man of the Mo-Cy wavel in the sign scaneghers and the saidering pro-

- at the sheet,
 - DOLTARLEDGER STATUTE STATUTES
 - contents yrates in the ovain humandary contents

The experimental part of the work was presented by non-mileclarites of the sufficience emerge of the selectionly continent momentaen. It was found that there are a simultanet destroyed to the component commutation as the start suffere in a samp short these, when our the result of the free mainternetion of this regime.

betterements and an an another transmission with the another photoesta and of

within more formed as the remoit of the stranges in the station parameter

tion is a contract and a sufficient antiputs of the form the form

and the maximum of the line state.

In the it wort from short but the property worthers and Al

The second line is an all the the second of the base of the base - second the base - second the second seco

The state of the second of the contract of the second of t

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЯВЛЕНИИ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ХРОМОМАРГАНЦЕВЫХ СТАЛЕИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Резюме

Работа посвещена изучению влияния структуры на процесс окисления Cr-Mn сталей без и с различным содержанием легирующих элементов.

Изучено влияние следующих структурных явлений на процесс окисления хромомарганцевых сталей в атмосфере воздуха:

- на превращение аустенит - феррит в поверхностном слое сталей,

- на выделения карбидов Ме23С6,
- на процесс окисления по границам зерен.

Перед проведением экспериментов был осуществлен расчет диффузионного процесса селективно окисленного марганца. Установлено, что за очень короткое время на поверхности стали происходило уменьшение концентрации марганце, что стимулируеть развитие $f \to \alpha$ превращения в этом приповерхностном слое.

Основные результаты структурных излучений состоялы в следующем:

- окалина на поверхности Cr-Mn сталей подвержена влиянию напряжений возникающих в следствии объемных изменений при f-c и преврадению,
- процесс окисления в Cr-Mn сталях существенно зависят от их химического состава причем сильное влияние на механизм окисления оказывает $f \rightarrow \alpha$ превращение,
- окалиностойкость Cr-Mn сталей линейно зависит от объемного содержания карбидов Me₂₃C₆,
- В Cr-Mn сталях содержающих Si и Al, окислы образующиеся по границам зерен отличающся от окислов внутри зерна.

Введение в Ст-Мп стали Si, Al и Са приводит к уменьшению вредного влияния на окалиностойкость таких структурных явлений как: нестабилность в процессе окисления поверхностного слоя феррита, а также процесс выделения карбидов Ме₂₃С₆, что в свою очередь приводить к снижению концентрации хрома в основе стали, положительным при этом есть возникновение на границах зерен зародыщей α -Al₂0₃ и Si0₂, которые в свою очередь служат центрами роста защитных окислых пленок.

Полученные данные использованнири разработке новой марки жаростойкой Cr-Mn стали легированной Si и Ca, которые содержат углерода почти в два раза меньше, чем жаростойкие Cr-Mn стали с алюминием. IDDREASERS STATEMENT STRUCTURE CONSERTS, WE SEPARATE CONSERTS CONSERTS STATE OF STATEMENTS STATEMEN

AN INFLUENCE OF THE STRUCTURAL PHENOMENA ON THE OXIDATION PROCESS OF THE CHROMIUM-MANGANESE STEELS IN THE AIR ATMOSPHERE

Summary The work includes the investigations of the influence of the structure on the oxidation course of the Cr-Mn steel with and without different

alloy additions. An influence of the following structural phenomena on the oxidation pro-

cess of the Mn-Cr steel in the air atmosphere was investigation:

- occurring of the transformation: austenite - ferrite in the surface layer of the steel,

- the M₂₃C₆ carbide precipitation,

- the oxidation in the grain boundary region.

The experimental part of the work was preceded by the calculations of the diffusion course of the selectively oxidized manganese. It was found that there was a significant decrease in the manganese concentration on the steel surface in a very short time, what was the result of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in this region.

In the investigations of the structural phenomena it was discovered that:

- scales in the Cr-Mn steels were exposed to the influence of stresses which were formed as the result of the changes in the steel volume caused by the transformation occurrence: austenite - ferrite,
- the oxidation process, depending on the chemical composition of the Cr-Mn steel proceeded according to different mechanism, and the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation had a great influence on it,

- there was a linear dependence between the volume fraction of the $\rm\,M_{23}C_6$ carbides and the heat-resistance of the Cr-Mn steel,

 in the grain boundary regions of the Cr-Mn steel from Si and Al other oxides nucleated than on the grain surfaces,

- an introduction of Al, Si and Ca into the Cr-Mn steel limited the disadvantageous influence of the structural phenomena on the heat - resistance such as: the instability in the oxidation process of the surface layer of the ferrite, the $M_{23}C_6$ carbide precipitation and in such a way a decrease in the chromium contents in the steel matrix,

- the formation of the α -Al₂0₃ and Si0₂ nuclei in the grain boundary regions was an advantageous structural phenomenon, they were centres of the protective oxide film growth.

The results obtained were used to design the chemical composition of the Cr-Mn heat - resisting steel with the silicon and the silicon and lime, having about twice lower carbon contents than the Cr-Mn heat-resisting steel with Al.

The investigations showed that the Cr-Mn developed steel had the heat-resistance comparable with the Cr-Ni steels. Besisdes it the silicon addition ensured not only the increase in the heat - resistance but in the mechanical properties as particulary in the $R_{0,2}^2/R_m$ ratio. Ita value was to 1,9 higher than the $R_{0,2}$ value in the Cr-Ni steels.

- 87 -

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Polisochadki Słęskiej P.3353 88 31

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

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice - Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —
Palac Kultury i Nauki
Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę
Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.