ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1977

Seria: Hutnictwo z. 11 Nr kol. 518

Eugeniusz KRZEMIEŃ, Jan SZYMSZAL,
Piotr BOGUCKI

Instytut Inżynierii Materiałowej

PRÓBY OTRZYMYWANIA FERRYTYCZNEGO ŻELIWA SFEROIDALNEGO Z WYDZIELENIAMI AZOTKÓW ALUMINIUM

Streszczenie. W artykule przedstawiono możliwości otrzymywania żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytycznej z wydzieleniami azotków aluminium w dwóch przedziałach zawartości aluminium: 0,4 - 1% i 3 - 5,5%. Analizowano wpływ składu chemicznego, technologii przeprowadzania wytopu oraz szybkości stygnięcia na otrzymanie struktury założonego żeliwa. Występowanie azotków aluminium w strukturze żeliw stwierdzono na drodze: dyfrakcji rentgenowskiej w wyekstrahowanych izolatach oraz mikroanalizy rentgenowskiej.

1. Wprowadzenie

Azot jest pierwiastkiem mającym istotny wpływ na krystalizację tak pierwotną jak i wtórną żeliwa, a co z tym się wiąże na strukturę osnowy metalicznej i postać węgla [1]. Wzrost zawartości azotu z 0,0035% do 0,0120% powoduje w żeliwie szarym powstanie zabieleń [2]. Stabilizujące działanie azotu na cementyt jest tak znaczne, że nawet w żeliwach o stopniu nasycenia $S_c \gg 1$, które przy wolnym stygnięciu posiadałyby strukturę ferrytyczną, wraz ze wzrostem w nich zawartości azotu obserwuje się przejście od struktury ferrytycznej aż do perlitycznej z równoczesnym zwiększeniem jej dyspersji. Azot modyfikuje również strukturę grafitu, wraz ze wzrostem jego ilości płatki grafitu stają się krótsze i grubsze, a końce bardziej zaokrąglone [2].

Zwiększenie zawartości azotu wpływa na wzrost własności mechanicznych żeliwa, przy czym wpływ ten jest największy w żeliwach o niskim stopniu nasycenia eutektycznego.

Korzystny wpływ azotu na własności mechaniczne żeliwa obserwuje się do zawartości około 0,015% N_2 [2]. Przy wyższych jego zawartościach wraz ze spadkiem temperatury żeliwa podczas krzepnięcia i stygnięcia część azotu łączy się w cząsteczkowy powodujący wady odlewnicze jak: pory, pęcherze i nakłucia.

Azot podwyższa moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i ścinanie żeliwa, zwiększa też twardość, natomiast obniża strzałkę ugięcia żeliw nadeutektycznych i podeutektycznych. Opisany wpływ azotu na strukturę

osnowy metalicznej, postać węgla i własności mechaniczne zachodzi tylko wówczas, gdy azot występuje w żeliwie w postaci rozpuszczonej.

W przypadku, gdy azot występuje w żeliwie w postaci związanej, w azotkach aluminium czy tytanu, wpływ jego na strukturę i własności żeliwa jest niewielki.

W żeliwie azotki tworzą Ti, Al, Cr, Si, Mn i Fe, przy czym stabilność i trwałość związków azotku z wymienionymi pierwiastkami maleje według podanej kolejności [4].

Kinetyka tworzenia azotków w żeliwie jest procesem bardzo złożonym i mimo wielu badań nie udało się jej jednoznacznie określić, można jedynie wysnuć wniosek, iż związki te tworzą się w przedziale temperatur likwidus - solidus, to znaczy we froncie krystalizacji, a nie w ciekłym żeliwie [9].

Identyfikację wtrąceń niemetalicznych, jakimi są azotki aluminium w żeliwie, można przeprowadzić dwoma metodami:

a) poprzez wyekstrahowanie azotków z osnowy metalicznej i wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej otrzymanego izolatu [10],
b) poprzez przeprowadzenie analizy wtrąceń bezpośrednio w odlewie metodą spektometrii rentgenowskiej w mikroobszarach [11].

Zagadnieniem zastosowania azotu jako dodatku do żeliwa sferoidalnego zajmowało się wielu badaczy [2], w pracach których nie uwzględniono jednak możliwości otrzymania żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytycznej z wydzieleniami azotków aluminium.

Żeliwo sferoidalne o osnowie ferrytycznej dzięki swym dobrym własnościom plastycznym i dużemu modułowi sprężystości, dużej szczelności oraz dobrej obrabialności i odporności na ścieranie pozwala na stosowanie go jako zamiennika brązu i innych materiałów przy produkcji łożysk. Odporność na ścieranie tego żeliwa można znacznie podwyższyć poprzez wprowadzenie do niego azotu i aluminium i uzyskanie w plastycznej i miękkiej osnowie ferrytycznej twardych, równomiernie rozłożonych azotków aluminium.

Twarde wydzielenia AlN zmniejszają tarcie, a plastyczne podłoże umożliwia dotarcie się współpracujących elementów.

2. Badania własne

2.1. Zakres badań

Chcąc otrzymać założone w celu pracy żeliwo sferoidalne o strukturze ferrytycznej z wydzieleniami azotków aluminium bezpośrednio po zalaniu do form odlewniczych, tzn. bez stosowania zabiegów obróbki cieplnej, przeprowadzono szereg wytopów.

Badania metalograficzne i rentgenograficzne przeprowadzone na otrzymanych żeliwach miały jednoznacznie określić wpływ takich czynników jak: zróżnicowany skład chemiczny pod względem zawartości węgla, aluminium,

krzemu i azotu, szybkość stygnięcia odlewów oraz sposób i kolejność wprowadzania poszczególnych składników do kąpieli metalowej na otrzymanie założonej struktury żeliwa.

2.2. Metodyka i wyniki badań

W wytopach użyto następujących materiałów wsadowych:
- wsad metaliczny: surówka OB, surówka Sorel i żelazo Armco;
- żelazostopy: Fe-Si 75, Fe-Si-Mg i Ca-Si;
- nawęglacz: antracyt;
- pierwiastek stopowy: aluminium;
- związek zawierający azot: dwucyjandwuamid (DCD-$C_2H_4N_4$).

Ze względu na zróżnicowaną rozpuszczalność azotu w stopach żelaza w zależności od zawartości w nich węgla wytopy przeprowadzono na kilku wariantach wsadu metalicznego:
a) 80% surówki Sorel lub OB i 50% żelaza Armco (wytop IV-XI),
b) 80% surówki Sorel i 20% żelaza Armco (wytop XII i XIII),
c) 100% surówki OB (wytop nr I - III).

Wytopy przeprowadzono w dwóch elektrycznych piecach indukcyjnych, przy czym jeden z nich posiadał wyłożenie kwaśne, pojemność 200 kg częstotliwość 2500 Hz, natomiast drugi miał wyłożenie zasadowe, pojemność 15 kg i moc nominalną 28 kW. W celu ustalenia najkorzystniejszej technologii i kolejności wprowadzania związków zawierających azot, antracytu oraz aluminium do kąpieli metalowej przeprowadzono kilka wytopów wstępnych.

W wytopach zasadniczych, po roztopieniu wsadu metalicznego (w pierwszej kolejności wprowadzano do pieca surówkę, a po jej roztopieniu żelazo Armco) i po uzyskaniu przez kąpiel temperatury 1600°C wprowadzano azot poprzez zanurzenie pojemnika grafitowego wypełnionego związkiem DCD (rys. 1), a następnie wprowadzano aluminium w postaci prętów.

Rys. 1. Pojemnik grafitowy służący do wprowadzania związków azotujących do ciekłego żeliwa

W kilku wytopach podana kolejność wprowadzania azotu i aluminium była odwrotna.

W przypadku zastosowania jako wsadu metalicznego wariantu a) konieczne było uzupełnienie zawartości węgla, co realizowano poprzez wprowadzenie do kąpieli odpowiedniej ilości antracytu. Uzupełnienie zawartości węgla następowało po dodaniu DCD i aluminium.

Żeliwo zlewano do uprzednio podgrzanej kadzi ze znajdującym się na jej dnie sferoidyzatorem Fe-Si-Mg, a następnie po ściągnięciu żużla modyfikowano kąpiel dodając na lustro metalu modyfikator Ca-Si i całość intensywnie mieszając.

Z każdego spustu odlewano trzy odlewy w kształcie prętów o średnicach 10, 25 i 40 mm, z których wycięto próbki do badań strukturalnych.

Formy wykonane z piasku kwarcowego na spoiwie iłowym zalewano w stanie wysuszonym.

Składy chemiczne otrzymanych żeliw podano w tablicy 1.

Tablica 1

Składy chemiczne otrzymanych żeliw

Lp.	Numer wytopu	Skład chemiczny %							
		C	Si	Mn	P	S	Al	N_2	Mg
1	I	3,5	2,03	0,01	0,018	0,011	5,26	0,009	0,066
2	II	3,48	2,24	0,01	0,02	0,01	2,94	0,010	0,084
3	III	3,57	2,04	0,01	0,02	0,01	3,92	0,008	0,095
4	IV	3,09	2,12	0,01	0,016	0,01	5,55	0,008	0,08
5	V	3,13	1,72	0,01	0,02	0,014	3,45	0,008	0,09
6	VI	3,19	1,80	0,01	0,016	0,016	4,56	0,008	0,08
7	VII	4,03	1,80	śl.	0,018	0,023	2,86	0,006	0,08
8	VIII	4,06	1,64	śl.	0,018	0,015	3,96	0,006	0,09
9	IX	3,96	1,65	śl.	0,019	0,015	4,37	0,006	0,09
10	X	1,71	3,56	0,01	0,037	0,054	0,7	0,006	0,052
11	XI	2,10	3,51	0,09	0,06	0,06	3,6	0,009	0,04
12	XII	3,41	3,18	śl.	0,03	0,014	0,48	0,0072	0,07
13	XIII	2,72	3,1	0,08	0,03	0,015	0,41	0,0086	0,046

Badania metalograficzne prowadzono na przekrojach poprzecznych odlanych prętów trawionych nitalem 5% używając mikroskopu metalograficznego MeF-2 firmy Beichert.

Wyniki badań metalograficznych struktur otrzymanych żeliw przedstawiono na rys. 6-8.

W celu określenia koncentracji Al i N_2 na powierzchni badanych próbek przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A japońskiej firmy JOEL. Rozkłady powierzchniowe poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rys. 10, 11, natomiast rozkłady liniowe na rys. 12 i 13.

Próbki w postaci drobnych wiórek poddano ekstrakcji metodą Beeghly na aparaturze przedstawionej w pracy [12], w wyniku czego otrzymano izolaty, których skład fazowy określono na dyfraktometrze RTG-JDX-7S z zastosowaniem promieniowania filtrowanego CoK_{α}.

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej przedstawiono na rys. 9.

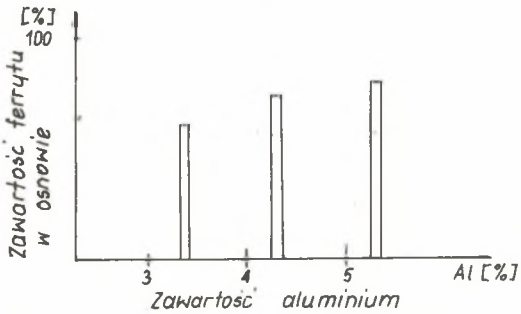
3. Analiza wyników

Analizując otrzymane wyniki, wykazano związek pomiędzy strukturą otrzymanych żeliw a ich składem chemicznym, szybkością stygnięcia oraz kolejnością wprowadzania związku azotującego i aluminium do ciekłego metalu.

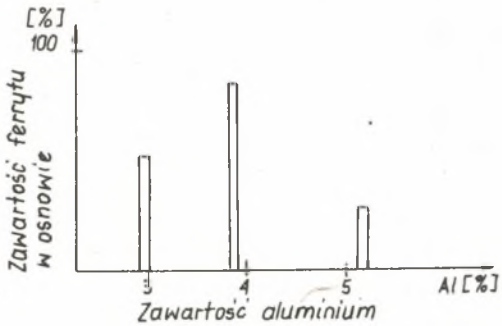
a) Wpływ składu chemicznego

Największy wpływ na ilość otrzymanego ferrytu o osnowie metalicznej uzyskanych żeliw wykazała zawartość węgla i aluminium. W omawianych żeliwach uzyskano dwa przedziały zawartości aluminium. Pierwszy zawiera w granicach 3-5,5% Al (wytopy nr I-IX i XI) [8] a drugi 0-1% Al (wytopy nr X, XII i XIII) [12].

Analizując struktury otrzymanych żeliw z zawartością aluminium mieszczącą się w pierwszym przedziale oraz stałymi zawartościami węgla równymi: 3,1% (wytopy IV-VI), 3,5% (wytopy I-III) oraz 4% (wytopy VII-IX), stwierdzono przesuwanie się maksymalnego udziału ferrytu w osnowie metalicznej w kierunku coraz niższych zawartości aluminium (rys. 2. 3, 4).



Rys. 2. Wpływ aluminium na ilość ferrytu w osnowie metalicznej przy zaw. C = 3,1%



Rys. 3. Wpływ aluminium na ilość ferrytu w osnowie metalicznej przy zaw. C = 3,5%

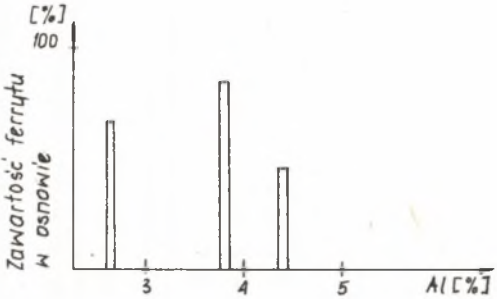
Analizując otrzymane wykresy wpływu aluminium na powstawanie ferrytu w osnowie metalicznej żeliwa przy stałych zawartościach węgla równych 3,1%, 3,5% i 4%, można zauważyć bardzo istotną zależność pomiędzy zawartością węgla i aluminium a orientacyjną ilością ferrytu w osnowie. Zależności tej można przypisać empiryczny wzór:

$$K_{ferr} = C\ \% + Al\ \% = const.$$

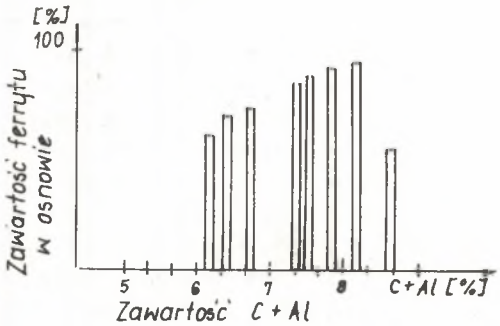
Zależność tę sprawdzono dla zawartości aluminium w granicach 2,8-5,55%, węgla 3,1-4%.

Korzystny wpływ zaobserwowano dla K_{ferr} równego 6,5-8,6%, przy czym maksymalną ilość ferrytu w osnowie zauważono dla C% + Al% = 7,6-8,5%.

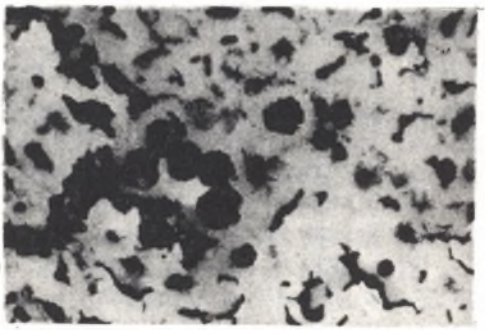
Zależność ujmującą K_{ferr} zinterpretowano na wykresie (rys. 5). W pierwszym przedziale zawartości aluminium(3-5,5%) zaobserwowano również nieznaczny wpływ krzemu.



Rys. 4. Wpływ aluminium na ilość ferrytu w osnowie metalicznej przy zaw. C = 4%



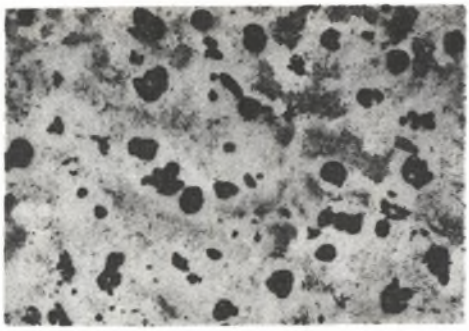
Rys. 5. Sumaryczny wpływ węgla i aluminium na powstawanie struktury ferrytycznej w żeliwie



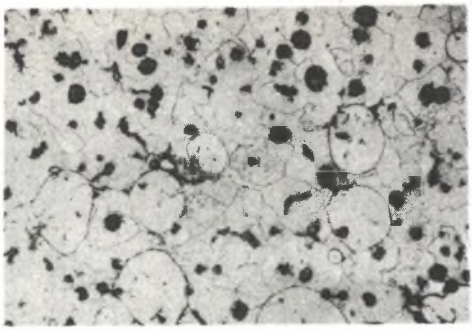
Rys. 6. Grafit sferoidalny i zwarty w osnowie ferrytyczno-perlitycznej. Zaw. C - 3,5%, Al - 3%, grubość ścianki 10mm Trawienie nitalem 5%. Pow. 500x

Zmniejszoną zawartość węgla można zrekompensować poprzez zwiększenie zawartości krzemu pod względem ich wpływu na otrzymanie struktury ferrytycznej osnowy (wytopy nr II i XI) (rys. 6 i 7). Analizując natomiast struktury uzyskane w drugim przedziale zawartości aluminium (0,4-1%), stwierdzono optymalny wpływ na udział ferrytu w osnowie dla zawartości 0,5 - 0,7% Al; 3,5% C oraz 3,0 - 3,2% Si (rys. 8).

Prawie we wszystkich analizowanych strukturach żeliw zawierających Al w pierwszym przedziale jego zawartości grafit występuje w niezupełnie właściwej postaci kulkowej (rys. 6), podobnie jak w przypadku żeliwa sferoidalnego niestopowego z niewystarczającą do całkowitej sferoidyzacji zawartości magnezu. Desferoidyzujący wpływ aluminium jest nieznaczny, gdy żeliwa zawierały aluminium w drugim przedziale jego zawartości (0,4-1%) przy równoczesnej zawartości krzemu 3,2% (rys. 7 i 8). Duży wpływ na kształt wydzieleń grafitowych ma również azot. Zauważono, że w żeliwach poddanych sferoidyzacji stałą zawartością sferoidyzatora po przekroczeniu zawartości azotu wynoszącej 0,009% bardzo prawdopodobne jest, iż otrzymana postać grafitu nie będzie kulkowa lecz zwarta.



Rys. 7. Grafit zawarty w osnowie perlityczno-ferrytycznej. Trawienie nitalem 5%. Pow. 100x



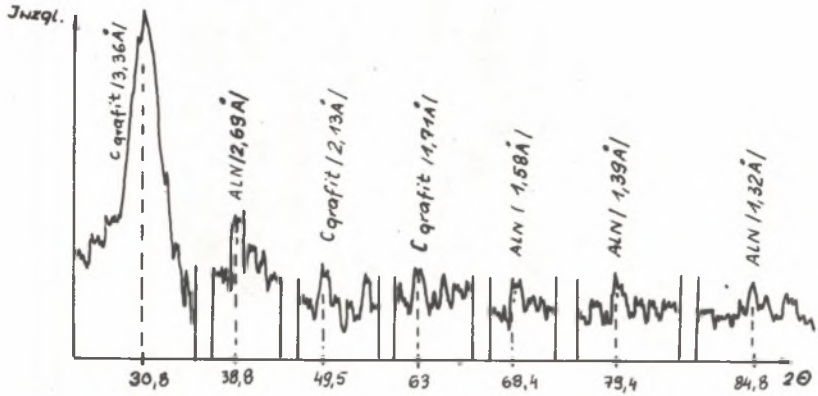
Rys. 8. Żeliwo sferoidalne o osnowie ferrytycznej. Trawienie nitalem 5%. Pow. 100x

We wszystkich analizowanych żeliwach stwierdzono obecność azotków aluminium, największą jednak ich ilość stwierdzono w żeliwach zawierających 0,5 - 0,7% Al i 0,006 - 0,009% N_2. Obecność azotków aluminium stwierdzono obydwoma metodami identyfikacji.

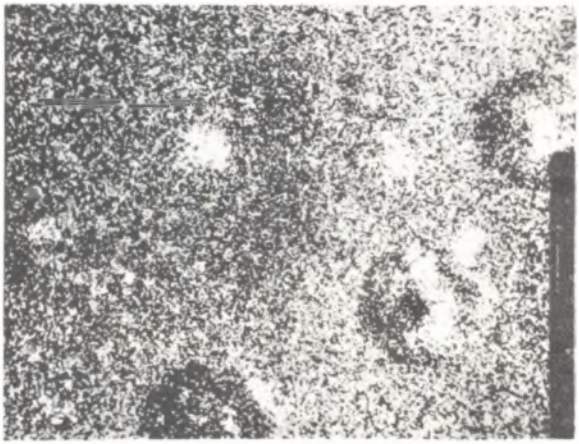
Identyfikacja azotków aluminium metodą rentgenowskiej analizy fazowej w wyekstrahowanych izolatach jedynie w przypadku, gdy posiadają one taką wielkość, która zapewnia, że w trakcie filtrowania nie przechodzą one do roztworu.

Przykładowy dyfraktogram z analizowanego żeliwa uzyskanego w wytopie 1 przedstawiono na rys. 9.

Metoda identyfikacji azotków aluminium przeprowadzona na mikroanalizatorze rentgenowskim pozwoliła również stwierdzić ich obecność; świadczą o tym zmiany koncentracji w rozkładzie powierzchniowym i liniowym aluminium i azotu na przekrojach próbki (rys. 1[illegible]-13).

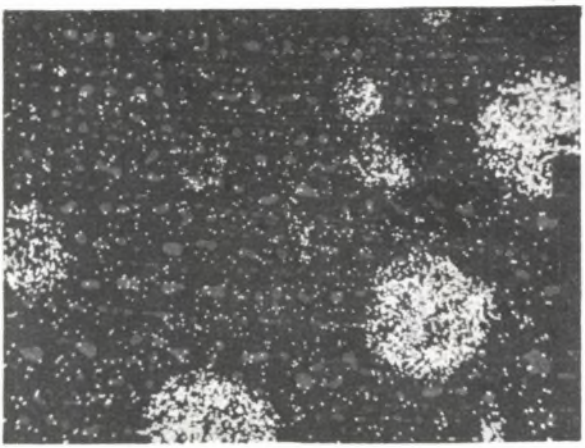


Rys. 9. Dyfraktogram żeliwa otrzymanego w wytopie X



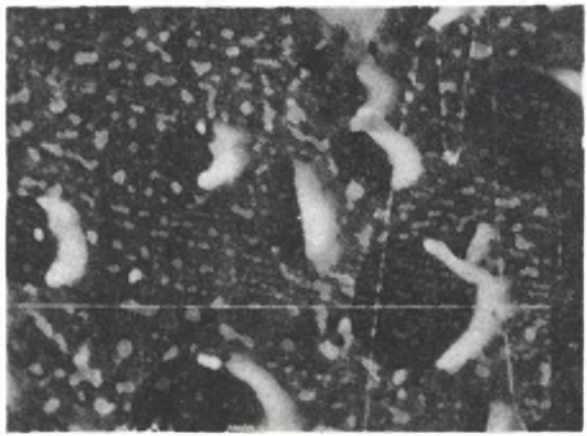
Rys. 10. Rozkład powierzchniowy aluminium na przekroju próbki z wytopu XII. Pow. 1000x. Napięcie 10 kV

Zauważono ponadto, iż azotek aluminium występuje na granicy osnowa - grafit, co nasuwa przypuszczenie, że jest on zarodkiem krystalizującego grafitu kulkowego, tym bardziej że temperatura topnienia AlN jest wyższa od temperatury krzepnięcia żeliwa. Prawdopodobnie nie wszystkie azotki aluminium są zarodkami grafityzacji, bowiem część ich jest rozpuszczona w osnowie żeliwa. Przemawia za tym podwyższona mikrotwardość ferrytu wyznaczona dla żeliwa otrzymanego w wytopie nr XII, wynosi ona bowiem ok. 330-340 μHV.



Rys. 11. Rozkład powierzchniowy azotu na przekroju próbki z wytopu XII. Pow. 1000x. Napięcie 10 kV

Rys. 12. Compo + rozkład liniowy aluminium na przekroju próbki z wytopu XII. Pow. 1000x. Napięcie 10 kV



Rys. 13. Compo + rozkład liniowy azotu na przekroju próbki z wytopu XII. Pow. 1000x. Napięcie 10 kV

b) Wpływ szybkości stygnięcia

W większości analizowanych wytopów nie zaobserwowano istotnego wpływu zmiennej średnicy odlewanych prętów na strukturę osnowy metalicznej i postać węgla. Wpływ ten zauważono w żeliwach zawierających stosunkowo małą ilość węgla (3,1% C), przy równocześnie dużej zawartości aluminium (4,56-5,55%) dzięki przejściu od struktury perlitycznej do ferrytyczno-perlitycznej wraz ze wzrostem średnicy przekroju prętów.

c) Kolejność wprowadzania składników

Nie stwierdzono wpływu kolejności wprowadzania związku azotującego kąpiel metalową i aluminium.

Porównując jednak składy chemiczne badanych żeliw z kolejnością wprowadzania ww. składników, można stwierdzić, iż wprowadzając DCD przed Al, zapobiega się niemal całkowicie dużemu zgarowi Al, kosztem nieznacznie mniejszych zawartości azotu w otrzymanych żeliwach.

4. Wnioski

1. Istnieje możliwość otrzymania żeliwa sferoidalnego o strukturze ferrytycznej z wydzieleniami azotków aluminium, w obu analizowanych przedziałach zawartości aluminium wynoszących 3-5,5% Al i 0,4-1% Al.

2. Ustalono, że w pierwszym przedziale zawartości aluminium (3-5,5%) na kształtowanie się struktury ferrytycznej wpływają podobnie węgiel i aluminium w granicach ich zawartości 3-4% C i 2,8-5,55% Al, co można przedstawić przy pomocy wzoru:

$$K_{ferr} = C\ \% + Al\ \% = const.$$

Największe ilości ferrytu w osnowie uzyskano dla K_{ferr} = 7,6-8,5%.

3. W drugim przedziale zawartości aluminium (0,4-1%) strukturę żeliwa sferoidalnego z wydzieleniami azotków aluminium uzyskano dla zawartości C = 3,4%, Si = 3,2%, Al = 0,5-0,7%, Mg = 0,05% oraz N_2=0,006-0,008%.

4. Obecność azotków aluminium wyznaczono poprzez zastosowanie rentgenowskiej analizy fazowej w wyekstrahowanych izolatach łącznie z mikroanalizą rentgenowską.

5. Azotki aluminium można zauważyć w wydzieleniach grafitu i są one przypuszczalnie zarodkami krystalizującego grafitu kulkowego oraz w osnowie badanego żeliwa, o czym świadczy podwyższona mikrotwardość ferrytu wynosząca 330-340 μHV.

6. Zaobserwowano, że aluminium w pierwszym analizowanym zakresie swojej zawartości wpływa desferoidyzująco na krystalizację grafitu kulkowego.

LITERATURA

[1] Volianik M.: Limazote dans les tentes, Fonderie, 1963, nr 207 s.183-191.

[2] Levi L.I.: Azot w czugunie dla otliwek. Maszinostrojenie. Moskwa, 1964.

[3] Henke F.: Stickstoff in Gusseisen. Giesserei-Praxis, 1968, nr 12 s. 215-222.

[4] Mackawa, Nakagawa: Effekt ot titanium, aluminium and oxygen on the solubility nitrogen in liquid iron. Tetsu - to - Hagane 1960 t. 46 s. 1439-1441.

[5] Krzemień E.: Azot w żeliwie. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 6.

[6] Rauterkus W.: Gisserei Techn.-Wiss. Beihefte 1951 s. 211-218.

[7] Kosziel W., Paliestin S.: Wlijanije azota na swoistwa czuguna. Lit. Proizwodstwo, 1971, 4 s. 11.

[8] Marcinkowski L., Szymszal J.: Badanie nad otrzymaniem żeliwa sferoidalnego o osnowie ferrytycznej z wydzieleniami azotków aluminium. Praca dyplomowa. Politechnika Śląska. Katowice, 1975.

[9] Bader E., Daszewski J.: Nitrydy w czugunie i stali. Lit. Proizwodstwo, 1974, nr 11.

[10] Barcik S., Hetmańczyk M., Cwajna J.: Rentgenowska analiza wydzieleń węglików w procesach obróbki cieplnej wybranych stali narzędziowych. Zeszyty Naukowe Pol.Śl. Hutnictwo nr 5, 1975.

[11] Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski. Metoda analizy chemicznej w mikroobszarach. Katowice, Wyd. Śląsk - 1971.

[12] Morytko J., Bogucki P.: Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Śląska, Katowice 1976.

ПОПЫТКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТНОГО ШАРОВИДНОГО ЧУГУНА С ВЫДЕЛЕНИЯМИ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ

Р е з ю м е

В статье представлена возможность получения ферритного шаровидного чугуна с выделениями нитридов алюминия в пределах содержания алюминия: 0,4 - 1% и 3,0 - 5,5%.

Представлено вляние химического состава, технологии проведения и скорости затвердевания для получения структуры опытного чугуна. Существование нитридов алюминия установлено путем дифракционного рентгеновского анализа и рентгеновского микроанализа.

TESTS FOR OBTAINING THE FERRITE DUCTILE CAST IRON WITH ALUMINIUM NITRIDES

S u m m a r y

The possibility of obtaining the ferrite structure with aluminium nitrides in the cast iron, in two ranges of the aluminium content: 0,4-1% i 3-5,5%, has been described. The influence of chemical composition technology and the cooling rate on the obtaining of the assumed structure has been studied.

The apperance of aluminium nitrides in the cast iron structure was found by X-ray dyfraction and X-ray microanalysis.