ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: HUTNICTWO z. 15 Nr kol. 546

Adam GIEREK, Aleksander SMOLIŃSKI
Franciszek BINCZYK

Instytut Inżynierii Materiałowej

WPŁYW DODATKÓW Al, Cu i Ti NA KOAGULACJĘ CEMENTYTU EUTEKTOIDALNEGO W PERLITYCZNYM ŻELIWIE CIĄGLIWYM

Streszczenie. W pracy przeprowadzono badania nad wpływem niewielkich dodatków Al, Cu i Ti wprowadzonych do zabielonego tellurem żeliwa wyjściowego o podwyższonej zdolności do grafityzacji na koagulację cementytu eutektoidalnego. Przy założonych parametrach wyżarzania całkowitą koagulację cementytu w perlicie uzyskano przy 0,05% Al. Większy dodatek Al powoduje częściową grafityzację skoagulowanego cementytu. Wprowadzenie do żeliwa wyjściowego Cu i Ti powoduje jedynie częściową koagulację tego cementytu.

1. Wstęp

Tworzywa przeznaczone na odlewane elementy maszyn, w tym również żeliwa ciągliwe, powinny odznaczać się określonym zespołem własności użytkowych, a przede wszystkim odpowiednią wytrzymałością na rozciąganie, wysoką udarnością i odpornością na ścieranie oraz odpowiednimi własnościami technologicznymi.

Obok tradycyjnie stosowanego już żeliwa ciągliwego białego i czarnego, coraz szersze zastosowanie znajduje żeliwo ciągliwe perlityczne (ZcP) odznaczające się wysokimi własnościami mechanicznymi oraz plastycznymi zarówno w temperaturach otoczenia, jak i w temperaturach podwyższonych. Również technologia wytwarzania tego gatunku żeliwa, ze względu na skrócony czas wyżarzania, jest bardziej ekonomiczna w porównaniu z produkcją żeliwa ciągliwego białego i czarnego.

Najlepsze własności użytkowe ZcP mają w przypadku osnowy perlitycznej z cementytem kulkowym.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad skróceniem czasu wyżarzania żeliwa ciągliwego z równoczesnym uzyskaniem osnowy perlitycznej z cementytem kulkowym. Zadanie to realizowano poprzez optymalne podwyższenie w żeliwie wyjściowym zawartości pierwiastków grafityzujących, wprowadzenie pierwiastka zabielającego oraz niewielkich dodatków Al, Cu i Ti, mających na celu przyspieszenie procesu koagulacji cementytu eutektoidalnego podczas drugiej fazy, tj. po I stadium grafityzacji.

2. Koagulacja cementytu eutektoidalnego

Zabieg koagulacji cementytu eutektoidalnego w perlitycznym żeliwie ciągliwym ma na celu, podobnie jak dla niektórych stali, podniesienie własności wytrzymałościowych i plastycznych. Czynnikiem decydującym o efektywności tego procesu jest dyfuzja związana z przegrupowaniem atomów węgla w cementycie i austenicie oraz szybkość powstawania i wzrostu zarodków nowej fazy, przy czym - jak wiadomo - warunkiem tego wzrostu jest zmniejszenie energii swobodnej układu.

Na tę energię swobodną w procesach przemian strukturalnych składają się:

- chemiczna energia swobodna, proporcjonalna do objętości zarodków i zależna od składu i rodzaju tworzącej się fazy;
- energia powierzchniowa, która proporcjonalna jest do powierzchni zarodków;
- energia sprężysta, związana z różnicami objętości właściwej faz.

Płytkowej postaci cementytu eutektoidalnego odpowiada minimalna energia sprężysta. Zanik koherencji i utworzenie granicy międzyfazowej powoduje, że wydzielenia tego cementytu przyjmują kształt bardziej zwarty i równoosiowy, co związane jest bezpośrednio z tendencją układu do minimalizacji energii powierzchniowej. Obok dążności do zmniejszenia sumarycznej energii powierzchniowej, istotne znaczenie dla tego zjawiska mają również różnice w koncentracji węgla w roztworze stałym podczas rozpuszczania się i rozpadu cementytu eutektoidalnego w austenicie. W obszarach osnowy przyległych do drobniejszych wydzieleń koncentracja węgla jest bowiem wyższa niż w sąsiedztwie wydzieleń większych, w wyniku czego dyfuzja węgla przebiega w kierunku tych ostatnich. Powoduje to wzrost dużych wydzieleń cementytu kosztem rozpuszczania się wydzieleń drobnych. Przy doborze parametrów wspomnianego dyfuzyjnego procesu należy uwzględnić szereg czynników, do których należy przede wszystkim segregacja Si oraz Mn, a także innych dodatków zmieniających w sposób istotny temperaturę przemiany eutektoidalnej, która bezpośrednio wpływa na przebieg dyfuzji i na warunki kształtowania się nowych zarodków. Optymalna temperatura koagulacji winna być korzystna jednocześnie dla wszystkich mikroobszarów zróżnicowanej wskutek segregacji osnowy metalicznej. Krzem wpływa bowiem na podwyższenie temperatur przemiany eutektoidalnej, zaś obszary bogatsze w ten pierwiastek łatwiej będą ulegać w wyższych temperaturach niepełnemu rozpuszczaniu się cementytu w austenicie. Natomiast w obszarach bogatszych w mangan, który obniża temperatury przemiany eutektoidalnej, proces niepełnego rozpuszczania cementytu w austenicie przebiegać będzie tylko w zakresie niższych temperatur. Podobnie oddziaływują rozpatrywane w niniejszej pracy Al, Cu i Ti, które również zmieniają zakresy tych temperatur, a tym samym warunki dyfuzji i zarodkowania. Istotnym czynnikiem

przy rozpatrywaniu wpływu składu chemicznego na koagulację cementytu jest oddziaływanie głównych pierwiastków grafityzujących - Si i Al. Przejawia się ono przede wszystkim w pobliżu wydzieleń grafitowych, gdzie koagulacja perlitu przebiega szybciej. Silne oddziaływanie grafityzujące może w tym przypadku prowadzić, przy równoczesnej koagulacji cementytu, do wydzielenia węgla żarzenia.

3. Metodyka badań

W oparciu o wcześniej uzyskane wyniki [4] do badań nad wpływem wybranych pierwiastków na koagulację cementytu eutektoidalnego wytypowano żeliwo o następującym składzie chemicznym: C - 2,8-3,0%; Si - 2,0-2,2%; Mn - 0,7-0,8%; P - 0,06-0,1% i S - 0,01-0,06%. Żeliwo to wytopiono w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości o pojemności 200 kg i kwaśnym wyłożeniu tygla. Do kąpieli na dno kadzi wlewniczej o pojemności 30 kg dodawano aluminium o czystości 99,99% w ilościach 0,05 i 0,1%, miedź o czystości 99,8% w ilościach 0,5 i 1% oraz żelazotytan o zawartości 20% Ti przy czym dla poszczególnych pierwiastków uwzględniono następujące zgary: dla Al - 5%, Cu - 2,5% i Ti - 10%. Uzyskano w ten sposób 6 typów żeliwa, łącznie z żeliwem niemodyfikowanym.

Celem obniżenia zdolności żeliwa wyjściowego o wysokiej zawartości węgla i krzemu do grafityzacji, a tym samym celem uzyskania całkowitego zabielenia, każdorazowo na dno kadzi wprowadzano tellur w ilości 0,04%. Płynne żeliwo o temperaturze 1360°C zalewano do form piaskowych, gdzie formowane były wałki o średnicy ø = 25 mm i o wysokości równej 350 mm. Po przełamaniu wszystkie odlane wałki wykazywały całkowite zabielenie, co świadczyło o prawidłowym doborze ilości telluru.

Uzyskane wałki poddano wyżarzaniu w piecu silitowym typu PSK-7, przy czym umieszczono je w tym celu do stalowego pojemnika i obsypano w celu zabezpieczenia przed utlenianiem mieszaniną piasku kwarcowego i technicznego tlenku glinu.

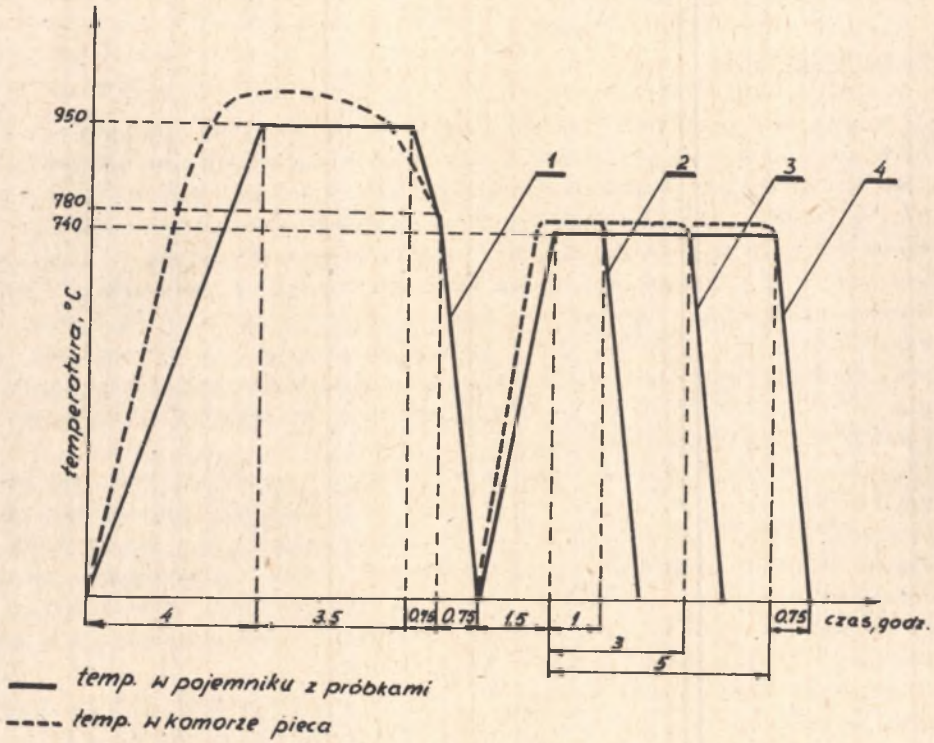
Parametry I stadium grafityzującego ustalono w oparciu o wcześniej przeprowadzone badania [4], tzn. żarzono wałki przez 3,5 godz. w temp. 950°C, po czym chłodzono je z piecem do temperatury 780°C, a następnie studzono na powietrzu do temperatury otoczenia. Uzyskane w ten sposób ZcP poddano wyżarzaniu koagulującemu w temperaturze niższej od równowagowej metastabilnej temperatury eutektoidalnej, którą obliczono z zależności [3]:

$$t_e^{mst} = 723 + 25Si + 200P - 35\,(Mn-1,7S) - 10Cu$$

Taki dobór temperatury miał na celu uniknięcie przemiany eutektoidalnej w zakresie stabilnym; mieściła się ona w granicach 755-760°C.

Temperaturę wyżarzania koagulującego ustalono na poziomie 740°C, przy czym dokładność pomiaru temperatury przy zastosowaniu regulatora typu RIT wynosi ± 10°C.

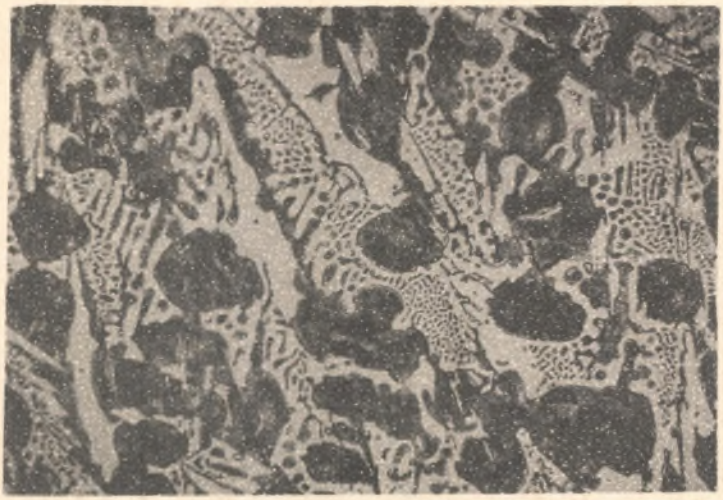
W celu zbadania intensywności procesu koagulacji próbki poddawano wyżarzaniu w czasie 1, 3 i 5 godzin. Schemat całkowitego cyklu wyżarzania przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat cyklu wyżarzania

4. Wyniki badań

W niniejszej pracy za kryterium oceny uzyskanych typów żeliwa przyjęto ich końcowe struktury (po poszczególnych etapach wyżarzania), a także twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie. Wszystkie badane żeliwa w stanie wyjściowym posiadały struktury typowe dla białego żeliwa podeutektycznego, a mianowicie w osnowie perlitycznej zawierały wydzielenia eutektyki ledeburytycznej, co przedstawia rys. 2. Struktura taka jest efektem wprowadzenia do żeliwa o wysokiej zdolności do grafityzacji dodatku telluru, powodującego silne przechłodzenie żeliwa poniżej metastabilnej równowagowej temperatury eutektycznej.



Rys. 2. Struktura żeliwa w stanie lanym: ledeburyt przemieniony perlit, cementyt, pow. 100x, traw. Mi1Fe

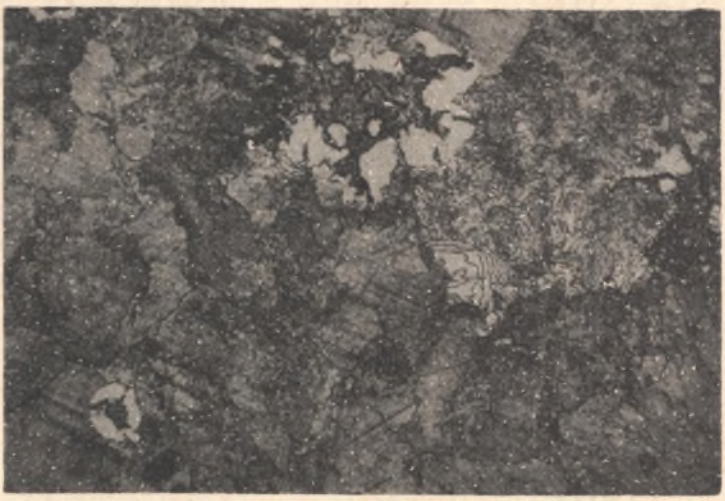
Jak już wspomniano, w pierwszym etapie badań żeliwo wyjściowe poddano tylko I stadium wyżarzania grafityzującego. W wyniku tego procesu w strukturze żeliwa bez dodatków Al, Cu i Ti stwierdzono obecność perlitu z cementytem płytkowym oraz równomiernie rozłożonego węgla żarzenia (rys.3).

Wprowadzenie do żeliwa wyjściowego dodatków aluminium w ilościach 0,05 i 0,1% oraz miedzi w ilościach 0,5 i 1% spowodowało wydzielenie, obok perlitu z cementytem płytkowym, perlitu z cementytem drobnoziarnistym oraz

Rys. 3. Struktura żeliwa bez dodatków po I stadium wyżarzania grafityzującego: perlit płytkowy, ferryt, węgiel żarzenia, pow. 400x, traw. MiFe

ferrytu w ilości do 5%. Podobnie jak w przypadku żeliwa bez tych dodatków, w strukturze nie stwierdzono obecności cementytu eutektycznego, co przedstawiają rys. 4 i 5.

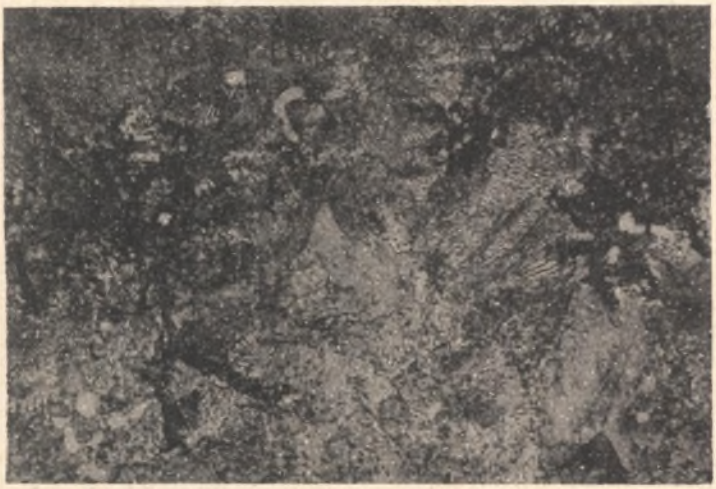
Rys. 4. Struktura żeliwa z 0,1% Al po I stadium wyżarzania grafityzującego: perlit płytkowy i drobnoziarnisty, ferryt, węgiel żarzenia, pow. 400x, traw. Mi1Fe



Rys. 5. Struktura żeliwa z 0,5% Cu po I stadium wyżarzania grafityzującego: perlit płytkowy i drobnoziarnisty, ferryt, węgiel żarzenia, pow. 400x, traw. Mi1Fe

Pojawienie się w strukturze ferrytu jest wynikiem grafityzującego działania aluminium i miedzi w I stadium wyżarzania. Uzyskane rezultaty są

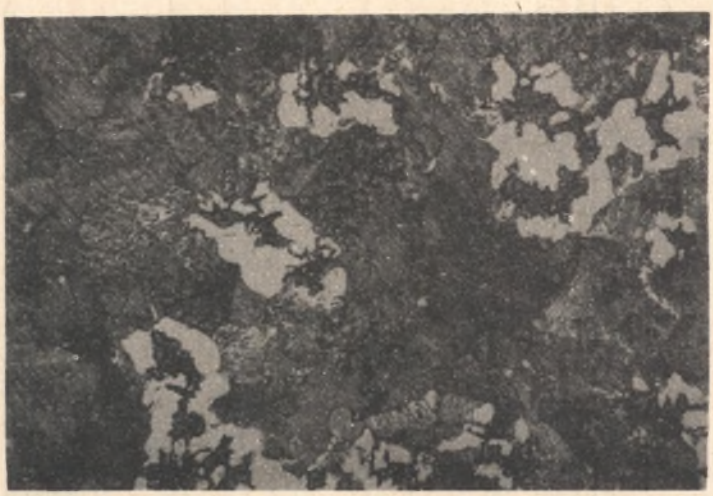
potwierdzeniem dotychczasowych wyników badań [2, 3]. W przeciwieństwie do aluminium i miedzi dodatek tytanu do żeliwa wyjściowego w ilości 0,06% spowodował niecałkowitą grafityzację, co przedstawia rys. 6. Tytan, będąc



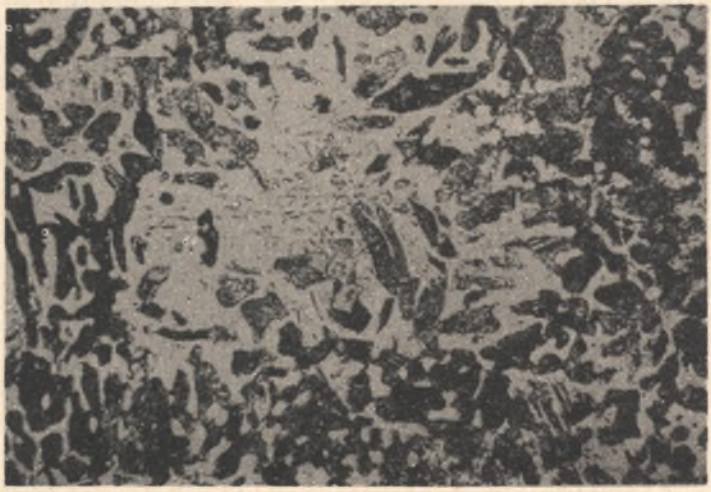
Rys. 6. Struktura żeliwa z 0,06% Ti po I stadium wyżarzania grafityzującego: perlit płytkowy, pozostałości nie rozłożonego cementytu eutektycznego, węgiel żarzenia; pow. 400x, traw. Mi1Fe

pierwiastkiem węglikotwórczym, podczas krystalizacji rozpuszcza się prawdopodobnie w cementycie, wpływając tym samym na jego stabilizację. Czas wyżarzania grafityzującego okazał się zbyt krótki, aby nastąpiło całkowite przegrupowanie atomów w sieci krystalicznej cementytu zawierającej atomy tytanu. W efekcie więc część cementytu nie uległa rozpadowi. W następnym etapie badań próbki poddano wyżarzaniu koagulującemu i stwierdzono niejednakowy wpływ zastosowanych dodatków stopowych na proces kształtowania perlitu i jego koagulację. Struktura końcowa żeliwa wyjściowego (bez dodatków) nie wykazuje obecności cementytu kulkowego nawet po 5-godzinnym wyżarzaniu, co przedstawia rys. 7. W przypadku żeliwa z dodatkiem 1% Cu oraz 0,06% Ti można natomiast zaobserwować początek procesu koagulacji cementytu eutektoidalnego. Proces ten rozpoczyna się po 3 godzinach wyżarzania, lecz nawet po 5 godz. nie ulega zakończeniu.

W strukturze przedstawionej na rys. 8 stwierdzono obecność perlitu oraz ferrytu. Relief na białych polach ferrytu jest spowodowany najprawdopodobniej niejednorodnością roztworu stałego uwidocznioną poprzez trawienie; może to być również cementyt wtórny wydzielony na skutek przekroczenia założonej temperatury koagulacji (bezwładność pieca oraz błąd wskazań termoelementu). Potwierdzeniem tego może być częściowa grafityzacja cementytu - widoczne na zdjęciu pola grafitu. Brak w strukturze cementytu kulkowego jest spowodowany najprawdopodobniej zbyt małym dodatkiem tytanu.



Rys. 7. Struktura żeliwa bez dodatków po 5 godzinach wyżarzania koagulującego: perlit płytkowy, ferryt, węgiel żarzenia, pow. 400x, traw. Mi1Fe



Rys. 8. Struktura żeliwa z 0,06% Ti po 5 godzinach wyżarzania koagulującego: perlit, ferryt, igły cementytu wtórnego, węgiel żarzenia, pow. 400x, traw. Mi1Fe

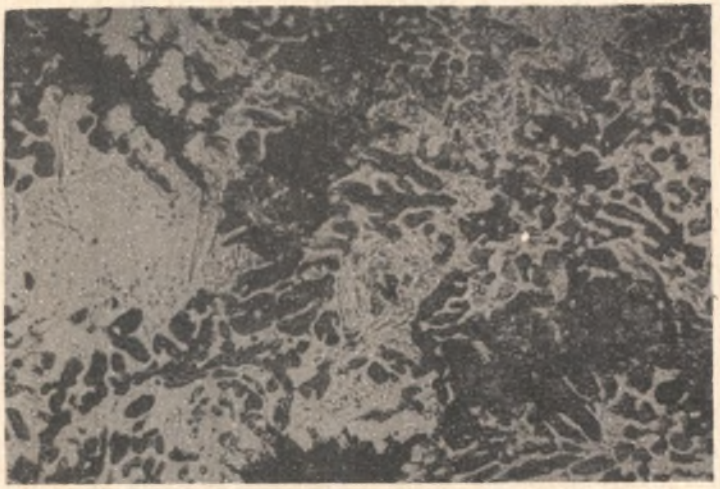
W tym przypadku należałoby wydłużyć cykl wyżarzania, a przede wszystkim obniżyć jego temperaturę, względnie zastosować dokładniejsze urządzenie regulujące temperaturę.

Innym niekorzystnym zjawiskiem dla omawianych żeliw była obecność w strukturze wolnego ferrytu, którego udział wzrastał z czasem wyżarzania. Szczególnie dotyczy do żeliwa z dodatkiem miedzi, która, obniżając tempe-

raturę przemiany eutektoidalnej, może spowodować, że przebiega ona w zakresie stabilnym. Sugeruje to również fakt obniżenia temperatury wyżarzania koagulującego.

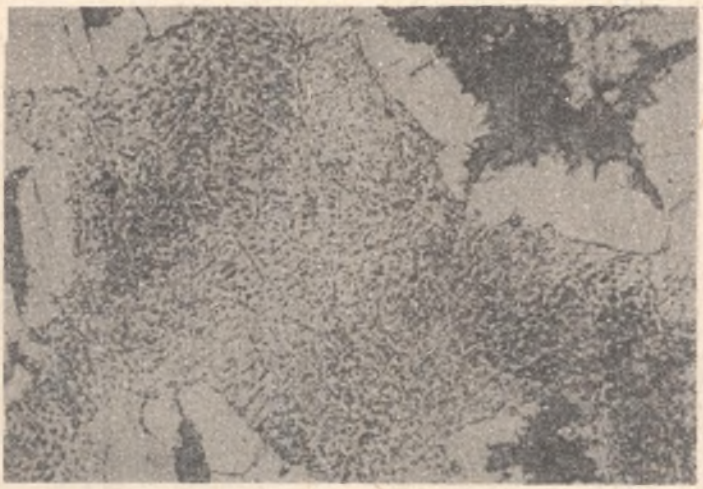
Dodatek aluminium do żeliwa powoduje wyraźną koagulację cementytu eutektoidalnego, przy czym dla żeliwa, do którego wprowadzono 0,05% Al proces ten rozpoczyna się po 3 godzinach i kończy się po 5 godzinach wyżarzania, a dla żeliwa, do którego wprowadzono 0,1% Al - już po 1 godzinie wyżarzania, a kończy po 3 godzinach.

Początkowe stadium wydzielania się cementytu wtórnego (po 1 godzinie wyżarzania) oraz jego następny rozpad na cementyt kulkowy ilustruje struktura żeliwa z 0,1% Al - rys. 9. Natomiast struktura na rys. 10 przedsta-

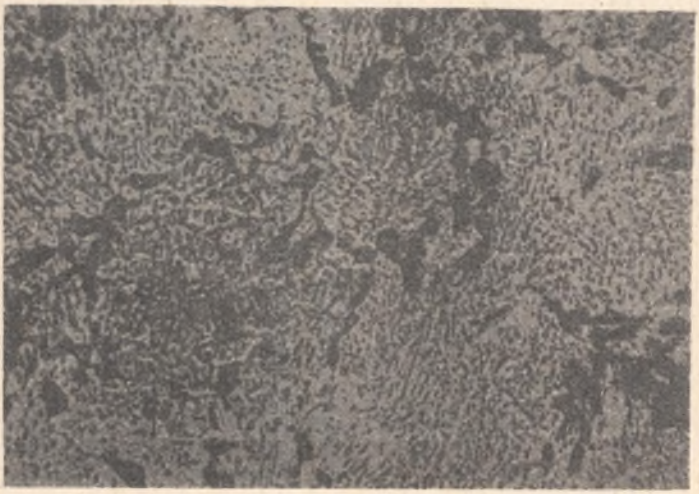


Rys. 9. Struktura żeliwa z 0,1% Al po 1 godzinie wyżarzania koagulującego: perlit, ferryt, węgiel żarzenia, początek rozpadu cementytu igłowego na kulkowy, pow. 400x, traw. Mi1Fe

wia koniec procesu koagulacji w żeliwie z dodatkiem 0,05% Al po 5 godzinach wyżarzania. W tej ostatniej strukturze stwierdzono występowanie węgla żarzenia w otoczkach ferrytu oraz prawidłowo ukształtowanego eutektoidalnego cementytu kulkowego. Obecność ferrytu w omawianym żeliwie jest przede wszystkim wynikiem silnego grafityzującego oddziaływania aluminium podczas I stadium grafityzacji. Korzystne oddziaływanie aluminium w badanym zakresie zawartości na koagulację cementytu wynika prawdopodobnie z jednej strony z podwyższenia przez ten pierwiastek energii swobodnej cementytu (podobnie jak Si), przez co cementyt ulega łatwiej rozpadowi (proces koalescencji), zaś z drugiej strony aluminium, podwyższając równowagową temperaturę eutektoidalną, sprzyja przemianie w warunkach metastabilnych.



Rys. 10. Struktura żeliwa z 0,05% Al po 5 godzinach wyżarzania koagulującego: perlit z cementytem kulkowym, węgiel żarzenia w otoczce ferrytu, pow. 400x, traw. Mi1Fe



Rys. 11. Struktura żeliwa z 0,1% Al po 5 godzinach wyżarzania koagulującego: perlit z cementytem kulkowym, grafit utworzony z rozpadu cementytu kulkowego, pow. 400x, traw. Mi1Fe

W przypadku wyższej zawartości aluminium (0,1%) w strukturze obserwuje się, obok prawidłowo ukształtowanego cementytu kulkowego, wydzielenia grafitu, co przedstawia rys. 11, przy czym może to być węgiel żarzenia, który wykrystalizował na wydzieleniach eutektycznego grafitu płatkowego. Stwierdzenie to potwierdzają stosunkowo niskie własności wytrzymałościowe

Tablica 1

Numer żeliwa	Parametry wyżarzania	Twardość HB		Wytrzymałość na rozciąganie kG/mm^2	Wydłużenie A_3 %
		stan wyjściowy	po wyżarzaniu		
1 (0,04% Te)	I stadium grafityzacji 950°C, 3,5 h	435	225	36,0	1,8
2 (0,04% Te + + 0,05% Al)		421	210	48,0	4,2
3 (0,04% Te + + 0,1 Al)		421	197	47,5	3,8
4 (0,04% Te + + 0,5% Cu)	koagulacja 740°C, 5 h	460	250	45,0	3,0
5 (0,04% Te + + 1% Cu)		453	263	50,1	2,5
6 (0,04% Te + + 0,06% Ti)		437	230	44,0	3,2

zamieszczone w tablicy 1, jak również postać węgla żarzenia na rys. 3, 4, 5 i 7. Pojawienie się grafitu w strukturze wynikać może z wyższej energii swobodnej cementytu w żeliwie z dodatkiem 0,1% Al, w wyniku czego ulega ona grafityzacji w warunkach przemiany perlitycznej.

Wyniki badań mechanicznych badanych typów żeliwa, zamieszczone w tablicy 1, stanowią średnią z trzech pomiarów dla każdego stopu. Jak wynika z tej tablicy, wprowadzenie do żeliwa wyjściowego dodatków Al, Cu i Ti powoduje wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i wzrost wydłużenia. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku żeliwa z 0,05% dodatkiem aluminium, co jest potwierdzeniem charakteru ostatecznej struktury uzyskanej w wyniku prawidłowo założonego procesu wyżarzania. Obniżenie wydłużenia dla żeliwa z dodatkiem 0,1% Al może być spowodowane pojawieniem się w strukturze grafitu wydzielonego w trakcie wyżarzania koagulującego. Żeliwo z dodatkiem Cu i Ti wykazuje zbliżone własności, zaś dość wysoka wartość ich wydłużenia jest wynikiem obecności w strukturze znacznych ilości ferrytu. Twardość tych żeliw jest wyższa od twardości żeliw z dodatkiem Al, co wynika z kształtu perlitu, a także ze znanego oddziaływania miedzi i tytanu na umocnienie ferrytu i perlitu.

5. Wnioski

1. Podwyższenie w wyjściowym żeliwie zawartości węgla i krzemu z jednoczesnym wprowadzeniem pierwiastka zabielającego (Te) prowadzi do znacznego skrócenia czasu I stadium grafityzacji.

2. Wyżarzanie żeliwa wyjściowego bez dodatków Al, Cu i Ti nie prowadzi, przy założonych w pracy parametrach, do koagulacji cementytu eutektoidalnego.

3. Dodatek aluminium do żeliwa wyjściowego powoduje wyraźną koagulację cementytu eutektoidalnego, prawdopodobnie w wyniku podwyższenia równowagowej temperatury eutektoidalnej, wskutek czego proces przebiega w warunkach metastabilnych i cementyt perlitu łatwiej ulega rozpadowi i częściowemu rozpuszczaniu w austenicie.

4. Ze wzrostem zawartości Al w żeliwie wyjściowym zaznacza się wzrost energii swobodnej układu, co prowadzi do grafityzacji nierozpuszczonego i skoagulowanego cementytu.

5. Dodatek miedzi i tytanu do żeliwa wyjściowego, przy założonych parametrach wyżarzania żeliwa, nie prowadzi do pełnej koagulacji cementytu.

6. Ze względu na obniżające temperaturę eutektoidalną oraz stabilizujące cementyt eutektoidalny oddziaływanie Cu i Ti należałoby obniżyć przyjętą w badaniach temperaturę wyżarzania oraz wydłużyć czas procesu obróbki cieplnej.

LITERATURA

[1] Todorow R.P.: Struktura i swojstwa kowkowo czuguna. Izd. Metalurgia, Moskwa 1974.

[2] Rączka J.: Żeliwa ciągliwe. PWT, Warszawa 1961.

[3] Podrzucki Cz., Kalata Cz.: Metalurgia i odlewnictwo żeliwa. Wyd. Śląsk, Katowice 1971.

[4] Smoliński A.: Praca dyplomowa, Wydział Metalurgiczny Politechniki Śląskiej, Katowice 1975.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Al, Cu И Ti НА КОАГУЛЯЦИЮ ЭВТЕКТОИДНОГО ЦЕМЕНТИТА В ПЕРЛИТНОМ КОВКОМ ЧУГУНЕ

Р е з ю м е

В работе проведены исследования влияния небольших примесей Al, Cu и Ti добавленных к отбеленному теллуром исходному чугуну с повышенной способностью к графитизации на коагуляцию эвтектоидного цементита.

При заданных параметрах отжига, полная коагуляция цементита в перлите получены при 0,05% Al. Увеличенная примесь Al приводит к частичной графи-

тизации зернистого цементита. Включение в исходный чугун Cu и Ti приводит только к частичной коагуляции этого цементита.

THE INFLUENCE OF ADDITIONS OF Al, Cu AND Ti ON COAGULATION OF AN EUTECTOIDAL CEMENTITE IN THE PERLITIC DUCTILE CAST IRON

S u m m a r y

In this paper there was investigated the influence of small additions of Al, Cu and Ti introduced to the original product with hightened graphitization ability on the process of coagulation of an eutectioidal cementite. For assumed annealing parameters full coagulation of cementite in a perlitic structure has been reached for content of Al equal 0,05%. Larger content of Al causes partial graphitization of the coagulated cementite. The introducing of Cu and Ti into the original product causes that coagulation of the cementite is only partial.