ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980

Seria: HUTNICTWO z. 21 Nr kol. 654

Marek HETMAŃCZYK
Jan ŁASKAWIEC
Bogusław STRUKOWSKI
Krystyna WYLON

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

WPŁYW OBRÓBKI CIEPLNEJ NA PROCESS WYSOKOTEMPERATUROWEGO UTLENIANIA STALI CHROMOWO-MANGANOWYCH

Streszczenie. Zbadano wpływ obróbki cieplnej na przebieg procesu wysokotemperaturowego utleniania stali chromowo-manganowych. Badania prowadzono na przykładzie wybranej stali Fe-Cr-Mn o żaroodporności zbliżonej do żaroodporności stali typu 18-8. Wykazano, że wpływ ten zależny głównie od ilości węglików, objawia się w zmianie żaroodporności stali, przebiegu kinetyki utleniania oraz w zmianach składu chemicznego zgorzelin.

1. Wstęp

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu obróbki cieplnej poprzez sterowanie wielkością ziarn oraz ilością węglików na przebieg procesu utleniania wysokostopowych stali typu Fe-Cr-Mn. Wpływ tych czynników w przypadku tej grupy stali został dotychczas mało poznany. Oprócz wymienionego celu poznawczego zamierzano ponadto wyznaczyć warunki czasowo-temperaturowe obróbki cieplnej, zapewniające dalszą poprawę własności żaroodpornych stali. Badania procesu utlenianie przeprowadzono na próbkach o strukturach dobranych tak, aby zawierały one różne ilości węglików oraz posiadały różną wielkość ziarna.

2. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na wybranej stali z grupy stali Fe-Cr-Mn o następującym składzie %: C - 0,65; Mn - 7,20; Cr - 14,0; Al - 2,71; Cu - 0,60; Si - 1,80; N - 0,01.

Stal ta wykazywała żaroodperność zbliżoną do stali typu 18-8 [1]. Próbki do badań miały kształt dysku o wymiarach ϕ = 10 mm, h = 5 mm.

3. Przebieg badań, stosowana metodyka i wyniki badań

Badania przeprowadzono dla próbek po następujących zabiegach technologicznych:

próbka 1 - stan kuty
próbka 2 - przesycanie 1250°C/30 min/H_2O
próbka 3 - przesycanie 1150°C/30 min/H_2O
próbka 4 - przesycanie 950°C/30 min/H_2O.

Dla przedstawionych stanów strukturalnych przeprowadzono ocenę wielkości ziarna i ilości węglików w strukturze stali. W tym celu dla ujawnienia granic ziarn trawiono zgłady metalograficzne próbek w odczynniku o składzie:

1 część HNO_3
2 części HF
3 części gliceryny

Stosowano zimny odczynnik i krótkie czasy trawienia.

Dla oceny ilości węglików trawiono zgłady metalograficzne próbek w odczynniku o składzie: 5 g $CuCl_2$, 100 ml HCl, 100 ml C_2H_5OH, 100 ml woda destylowana.

Pomiary przeprowadzono w przypadku badań wielkości ziarna na mikroskopie Neophot-2 firmy Carl Zeis Jena, zaś w przypadku metalograficznej analizy ilościowej węglików na mikroskopie telewizyjnym "Quantimetr - 720" firmy Cambridge Metals Research. Pomiarów w obydwóch przypadkach dokonano z 50 losowo wybranych miejsc każdej próbki przy powiększeniu 100 x. Uzyskane wyniki podano w tablicach 1, 2 i 3 (zliczanymi węglikami były głównie węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ [1]).

Powierzchnie próbek przed i po obróbce cieplnej szlifowano na papierach ściernych, kończąc na papierze o ziarnistości 600. Po dokładnym wymierzeniu próbek, koniecznym dla ustalenia wielkości utlenianej powierzchni oraz po zważeniu ustawiano je w dużych ogniotrwałych kubkach ceramicznych w sposób zapewniający stykanie się próbek z kubkiem na możliwie najmniejszej powierzchni, przy równoczesnym umożliwieniu swobodnego dostępu powietrza do wszystkich powierzchni próbek.

Kubki z próbkami umieszczono w piecu sylitowym typu KO 14 (NRD), nagrzanym do temperatury 900°C.

W pierwszym etapie badań próbki wygrzewano w tej temperaturze przez okres 120 h. Następnie zważono je z dokładnością 10^{-4} g i obliczono przyrosty masy na jednostkę powierzchni. Próbki uszeregowano według wykazywanego jednostkowego przyrostu masy w następującej kolejności (od najmniejszego do największego przyrostu): 2, 3, 4 i 1.

Dla badanych próbek przeprowadzono jakościową analizę składu chemicznego powstałych na nich zgorzelin metodą mikroanalizy rentgenowskiej (za

Tablica 1

Ocena ilościowa węglików - stany strukturalne w stanie wyjściowym (bez utlenianie)

Nr próbki	% powierzchni zajmowanej "A"	Średnia ilość węglików "N"	Podział węglików według klas "K" (wielkość klasy w μm^2)							
			K=3,86	K=7,72	K=23,16	K=46,33	K=77,22	K=154,43	K=231,65	K=270,26
	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
3	2,9	3,96	284	191	124	88	64	39	18	10
	0,48	115,01	4,83	3,56	2,78	2,21	1,70	2,11	1,77	1,03
4	15,7	1572	1363	1140	609	247	101	20	5	3
	2,64	109,98	53,63	31,77	43,57	49,77	33,9	11,52	4,16	2,87
6	1,2	164	133	70	22	9	5	1,8	0,6	0,4
	0,29	54,36	42,7	21,87	12,6	4,32	3,39	1,48	0,89	0,55
7	4,59	232	153	109	82	59	38	16	7	4
	0,53	59,27	18,73	11-91	8,46	7,28	8,76	2,94	2,37	1,74
2	4,83	267	203	164	137	107	76	28	9	5
	0,59	51,2	17,96	22,4	25,1	17,1	16,9	6,1	2,8	2,3
1	18,1	182,2	16,23	1395	888	545	314	68	19	12
	2,63	80,9	43,4	54,8	47,3	46,6	34,6	7,6	2,04	2,6

UWAGI:

1. Przez "S" oznaczono odchylenia standardowe.
2. Wyniki stanowią wartości średnie z 50 losowo wykonanych pomiarów, przy powiększeniu 100 x.

Tablica 2

Statystyczna ocena ilościowej analizy węglików dla próbek w stanie wyjściowym (bez utlenienia)

Numer próbki	Wskaźnik niejednorodności "V_1"	Ilość węglików na 1 mm^2 "A"	Średnia powierzchnia płaskiego węglika "a"
-	%	$1/mm^2$	m^2
Próbka 3	29	1025,64	48,7
Próbka 4	6,9	4071,48	36,8
Próbka 6	33,1	424,76	23,5
Próbka 7	25,5	600,88	66,5
Próbka 2	19,7	619,5	87,5
Próbka 1	4,41	4744,8	18,1

Tablica 3

Ocena wielkości ziarna, stany strukturalne w stanie wyjściowym (bez utlenienia)

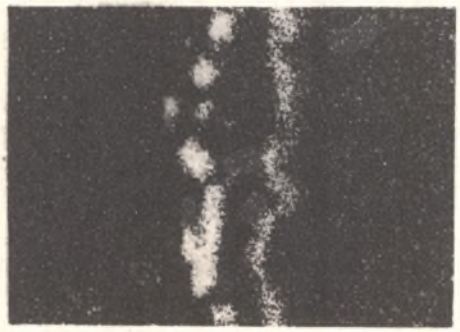
Próbka	Średnia liczba ziarna na 1 mm dł. N_L	Powierzchnia właść. granic ziarn S_v	Długość właść. granic ziarn L_a	Wskaźnik niejednorodności $V_j = \frac{S(N_L)}{N_L} \cdot 100\%$	Odchylenie standardowe S_{N_L}
Jednostka	-	(mm^2/mm^3)	mm^{-1}	%	-
$\frac{6}{1200/2h}$	10,5	42,0	32,9867	10,285	1,080
$\frac{4}{950/30}$	16,0	64,0	50,2654	14,125	2,260
$\frac{7}{1100/4h}$	9,8	39,2	30,7876	24,902	2,440
$\frac{3}{1150/30}$	11,8	47,2	37,0707	11,847	1,398
$\frac{2}{1250/30}$	9,8	39,2	30,72	17,857	1,75
$\frac{1}{\text{stan kuty}}$	19,9	79,6	62,51	7,236	1,44

UWAGA:

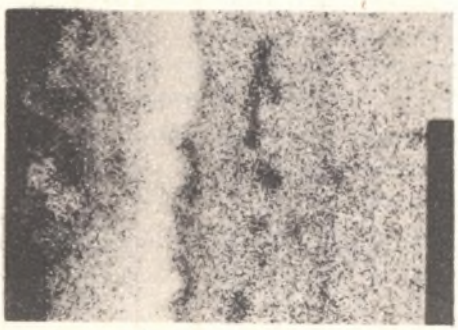
1. Wyniki stanowią wartości średnie 50 losowo wykonanych pomiarów, przy powiększeniu 100 x.

pomocą mikroanalizatora rtg typu JXA-50A firmy JEOL). Wyniki dla próbki 2 o najlepszych własnościach żaroodpornych podano w formie rysunków (rys. 1 - 5).

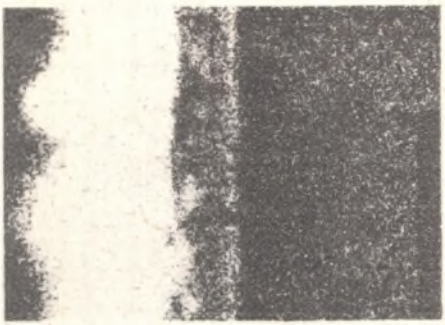
Rys. 1. Obraz mikroobszaru zgorzelina-stal uzyskany za pomocą sygnału elektronów odbitych w modzie kompozycyjnym
Próbka 2/120 h. Pow. 1000 x



Rys. 2. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego K_{α_1} Al
Próbka 2/120 h. Pow. 1000 x



Rys. 3. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego K_{α_1} Cr
Próbka 2/120 h. Pow. 1000 x



Rys. 4. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K\alpha_1$ Mn
Próbka 2/120 h. Pow. 1000 x

Rys. 5. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K\alpha_1$ Fe
Próbka 2/120 h. Pow. 1000 x

Próbka posiadała zgorzelinę o budowie trójwarstwowej. Począwszy od podłoża stali w zgorzelinie znajdowały się kolejno: warstewka tlenku Al i warstewka tlenku Cr. Zewnętrzną grubą warstwę zgorzeliny stanowiła mieszanina tlenków głównie na bazie Mn.

Na podstawie uzyskanych wyników z tego etapu badań zaproponowano następujące zabiegi obróbki cieplnej, zapewniające żądane zmiany struktury:

- próbka 5 przesycanie $1150^{o}C/2h/H_2O$
- próbka 6 przesycanie $1200^{o}C/2h/H_2O$
- próbka 7 przesycanie $1100^{o}C/4h/H_2O$.

W próbkach o powyższych strukturach spodziewano się budowy zgorzeliny zbliżonej do budowy zgorzeliny próbki 2. Przypuszczano, że taka budowa powinna być wynikiem wzrostu w osnowie tych stali koncentracji chromu, tj. pierwiastka mającego duży wpływ na poprawę żaroodporności stali [1], [2].

Dla próbek 5, 6, 7, wygrzewanych w powietrzu w temp. 900°C i t = 120 h, przeprowadzono badania jakościowe składu chemicznego zgorzelin metodą mikroanalizy rtg oraz pomiary przyrostu masy próbki na jednostkę powierzchni.

Uzyskane wyniki eliminowały z dalszych badań próbkę 5 (o największym jednostkowym przyroście masy z trzech rozpatrywanych próbek), dla której nie uzyskano budowy zgorzeliny zbliżonej do próbki 2.

Dla próbek 6 i 7 przeprowadzono również ocenę ilościową wielkości ziarna oraz ilości węglików (tablica 1, 2 i 3).

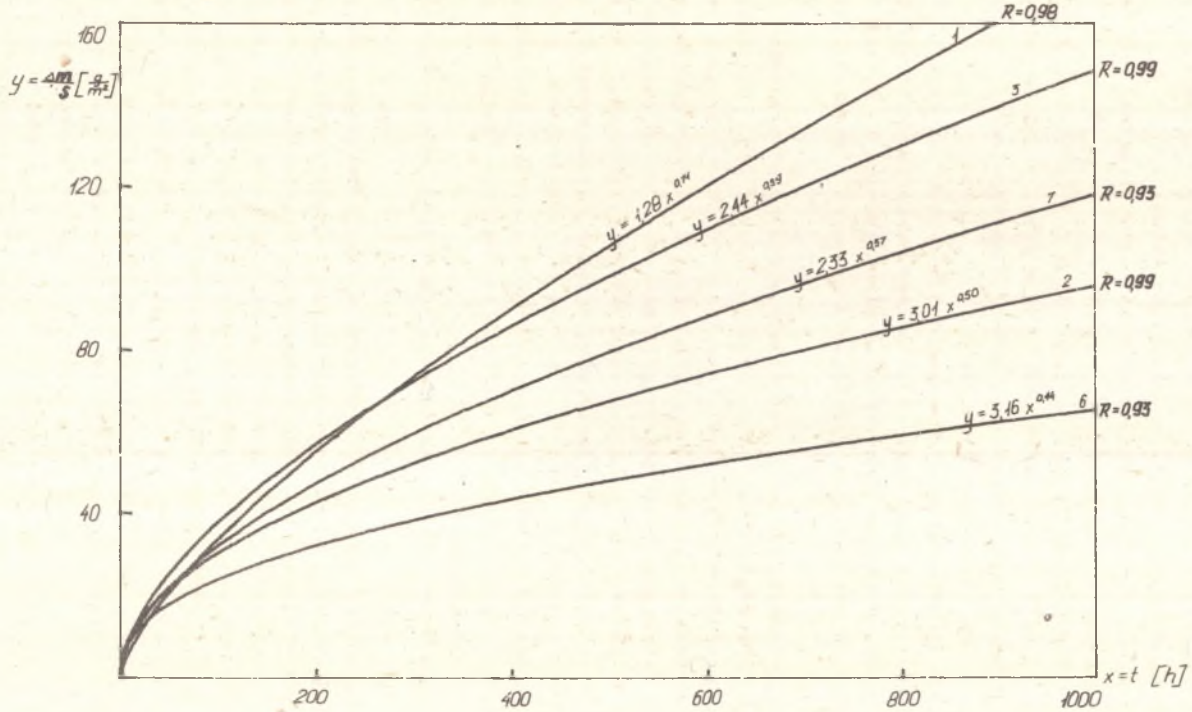
W drugim etapie badań próbki nr 1, 2, 3, 6 i 7 (po trzy z każdego stanu) poddano korozji w atmosferze powietrza w temp. 900°C (w warunkach analogicznych jak dla etapu pierwszego badań) w następujących przedziałach czasowych: 2h, 8h, 24h, 56h, 260h, 500h, 700h, 1000h.

Dla próbek po utlenianiu przeprowadzono badania kinetyki utleniania metodą grawimetryczną nieciągłą [4]. Pomiary powtarzano trzykrotnie dla każdej z próbek, uzyskując dobrą powtarzalność wyników. Wyniki z badań grawimetrycznych posłużyły do wykreślania krzywych kinetyki utleniania (rys. 6).

Dobór odpowiedniej krzywej dla każdego stanu strukturalnego dokonano za pomocą metody analizy regresji drugiego rodzaju [3]. Obliczenia przeprowadzono na minikomputerze Hewlett-Packard 9810. W oparciu o wyniki badań grawimetrycznych do badań na mikroanalizatorze rentgenowskim wytypowano próbki z następujących przedziałów czasowych utleniania: 24 h, 120 h, 500 h, 700 h. Metodą mikroanalizy rtg określono jakościowy i ilościowy skład chemiczny najbardziej charakterystycznych miejsc powstałych w trakcie utleniania zgorzelin. Badania wykonano na przekrojach poprzecznych zgorzelin (wzdłuż przejścia zgorzelina-stal). Przez charakterystyczne miejsca zgorzeliny rozumiano tu poszczególne warstwy zgorzeliny wykazujące odrębny skład chemiczny.

Ilościowe pomiary składu chemicznego zgorzelin przeprowadzono dwoma technikami:

- punktowych analiz jakościowych natężenia rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka. Pomiary takie przeprowadzono dla warstw o małej grubości (rzędu kilku mikrometrów) w stosunku do grubości całej zgorzeliny. Warstwy te nazwano umownie określeniem "warstwa zgorzelina-stal" w przypadku warstewki tlenku Al i "środek zgorzeliny" - w przypadku pojawienia się warstewki tlenku Cr (tablica 4);
- analiz ilościowych natężenia rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego z tzw. zawężonego obszaru skanowania. Pomiary takie przeprowadzono dla warstw grubszych zgorzeliny (o grubości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów), stanowiących mieszaninę faz spinelowych oraz tlenków prostych i mieszanych. Warstwy te za względu na przeważającą ilość faz spinelowych [1] nazwano umownie określeniem "spinel zewnętrzny". Dla dokonania pomiaru tak dobierano wymiary skanowania wiązki elektronowej, by



Rys. 6. Krzywe kinetyki utleniania dla stali 1, 2, 3, 6, 7
Uwaga: R oznacza współczynnik korelacji

Tablica 4

Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego najbardziej charakterystycznych miejsc przekroju poprzecznego zgorzeliny

Nr próbki	Czas utleniania	Miejsce u	O (%)	Al (%)	Si (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	24 h	1	78,6	4,5	0,4	4,7	10,1	1,7	0,0
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	46,1	46,8	0,7	5,3	0,1	0,9	0,1
		4	0	2,8	1,2	14,4	3,1	77,8	0,7
	120 h	1	48,06	0,33	0,21	0,07	40,86	9,17	1,31
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	39,40	32,73	0,24	1,13	15,97	9,21	1,32
		4	0	0,64	2,87	9,27	1,46	84,86	0,91
	700 h	1	25,31	0,59	0,38	0,33	64,14	7,66	1,60
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	50,61	33,46	0,27	5,69	6,57	1,90	1,50
		4	0	0,09	2,27	20,73	1,75	74,31	0,85
3	24 h	1	39,30	4,50	0,30	2,57	20,50	32,56	0,27
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	23,91	23,97	0,72	14,59	2,93	33,74	0,15
		4	0	0,23	2,47	10,32	3,17	82,87	0,93
	120 h	1	43,04	2,18	0	0,57	49,75	4,46	0,31
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	42,18	32,30	0	1,34	19,17	5,01	0,18
		4	0	0,32	0	10,30	2,80	86,58	0,96
	700 h	1	16,95	2,81	0,77	0,99	52,05	23,86	2,58
		2	-	-	-	-	-	-	-
		3	40,77	22,36	0,50	9,77	22,68	3,60	0,33
		4	0	0,19	2,76	18,87	1,26	75,77	1,15
2	24 h	1	40,28	3,09	1,05	4,03	24,32	25,57	1,67
		2	38,83	11,48	1,14	19,34	19,86	7,31	2,06
		3	53,91	19,48	1,20	16,90	2,62	5,46	0,43
		4	0	0,29	1,76	22,70	2,19	77,28	0,76
	120 h	1	32,75	1,07	0,62	15,44	46,89	3,23	0,63
		2	23,28	1,37	0,32	44,98	28,72	1,32	0,59
		3	41,36	25,29	1,48	11,46	6,59	13,82	0,48
		4	0,76	0,45	2,46	15,76	0,28	80,29	0,64
	700 h	1	25,62	5,17	0,34	29,46	32,84	4,98	1,58
		2	27,30	3,71	0,65	53,34	10,81	3,27	0,92
		3	53,00	23,36	0,64	15,20	0,80	6,24	0,76
		4	0	0,25	2,37	25,18	2,21	69,09	0,89
6	24 h	1	36,70	8,97	0	1,34	36,22	15,10	1,68
		2	30,96	21,32	0,51	24,54	16,47	3,32	2,87
		3	21,74	23,76	1,44	8,85	0,20	43,85	0,17
		4	0	0,24	2,22	19,83	0,80	75,92	1,00
	120 h	1	31,50	0,55	0	12,44	48,79	6,72	0,93
		2	32,44	1,13	0,45	61,98	3,04	0,95	0,75
		3	34,17	44,69	0,37	6,08	1,92	12.77	1,10
		4	0	0,27	2,49	16,60	0,38	80,27	0,94

cd. tablicy 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	700 h	1	19,90	7,23	1,10	12,43	41,25	17,36	0,73
		2	31,74	14,57	0,79	42,91	0,37	8,69	0,94
		3	41,18	43,25	0,92	6,37	0,35	7,12	0,81
		4	0	1,20	1,59	21,26	0,40	74,39	1,17
7	24 h	1	43,10	6,08	0,31	2,67	18,20	28,28	1,36
		2	49,14	7,71	0,45	5,45	8,48	28,22	0,55
		3	25,03	38,37	2,46	10,69	14,54	8,31	0,61
		4	0	0,14	2,19	20,39	2,49	73,72	1,06
	120 h	1	42,42	5,91	0,50	5,10	42,45	3,62	0,95
		2	32,59	8,90	0,44	37,06	19,24	1,77	1,12
		3	38,07	43,09	1,43	13,40	2,33	1,67	1,07
		4	0	0,21	2,33	18,92	1,65	76,89	0,96
	700 h	1	29,14	5,38	1,08	6,17	34,27	24,15	0,81
		2	19,54	8,25	0,51	40,71	25,36	4,51	1,10
		3	26,95	44,52	0,46	13,25	11,23	2,38	1,21
		4	0	0,31	2,34	17,07	1,52	77,59	1,17

Oznaczenia miejsc: U_1 - średni skład chemiczny grubej zewnętrznej warstwy zgorzeliny zawierającej spinele i tlenki mieszane (tzw. "spinel zewnętrzny"),

U_2 - środek zgorzeliny,

U_3 - warstwa zgorzelina-stal,

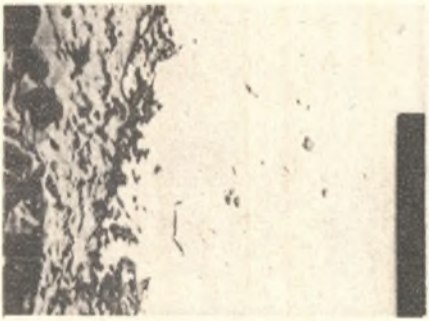
U_4 - osnowa stali.

obejmował on tylko interesujące fragmenty zgorzeliny. Analizy ilościowej dokonywano w czasie skanującego ruchu wiązki. Czas zliczania równy był czasowi skanowania i wynosił w zależności od wymiarów analizowanego obszaru od 40 do 80 sekund.

Uzyskane wyniki oddawały uśredniany skład chemiczny badanej warstwy.

W przypadku obydwóch technik pomiary powtarzano czterokrotnie zarówno w pozycji maksimum danej linii spektralnej jak i w pozycji dla widma ciągłego w pobliżu tej linii.

Wyniki uzyskane z badań składu chemicznego zgorzelin metodą mikroanalizy rentgenowskiej podano na rys. 7-16 i w tablicy 4. Dla próbek 1, 2, 3, 6 i 7, utlenianych w czasie 700 h, przeprowadzono ilościową ocenę węglików w strukturze na analizatorze typu Epiquant. Wyniki podano w tablicy 5.

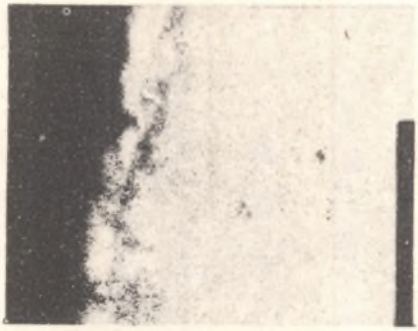


Rys. 7. Obraz mikroobszaru zgorzelina-stal uzyskany za pomocą sygnału elektronów odbitych w modzie kompozycyjnym
Próbka 1/700 h. Pow. 1000 x

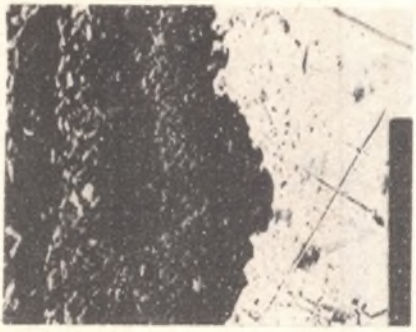
Rys. 8. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego K_{α_1} Al
Próbka 1/700 h. Pow. 1000 x

Rys. 9. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego K_{α_1} Fe
Próbka 1/700 h. Pow. 1000 x

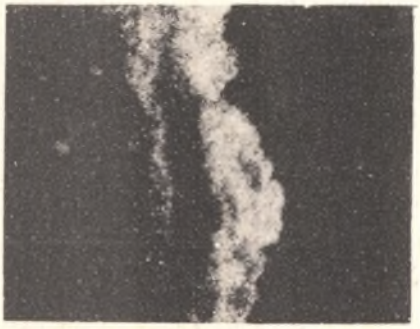
Rys. 10. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $M_{\alpha 1}$ Mn
Próbka 1/700 h. Pow. 1000 x



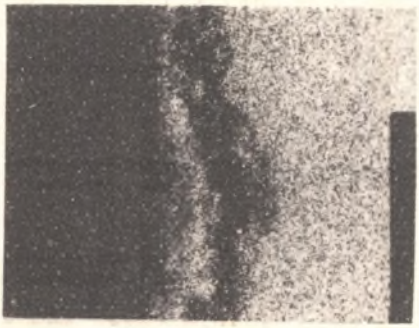
Rys. 11. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1}$ Cr
Próbka 1/700 h. Pow. 1000 x



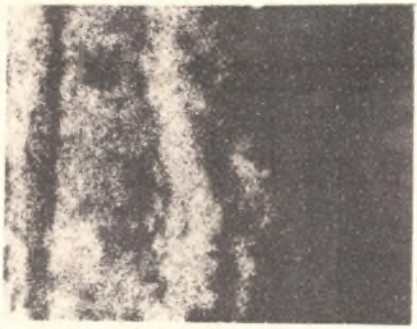
Rys. 12. Obraz mikroobszaru zgorzelina-stal uzyskany za pomocą sygnału elektronów odbitych w modzie kompozycyjnym
Próbka 7/500 h. Pow. 1000 x



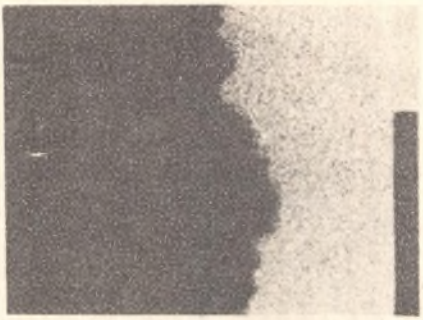
Rys. 13. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1}$ Al
Próbka 7/500 h. Pow. 1000 x



Rys. 14. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1}$ Cr
Próbka 7/500 h. Pow. 1000 x



Rys. 15. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1}$ Mn
Próbka 7/500 h. Pow. 1000 x



Rys. 16. Rozkład powierzchniowy promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha 1}$ Fe
Próbka 7/500 h. Pow. 1000 x

Tablica 5

Ocena ilościowa węglików - stany strukturalne
po czasie utlenianie t = 700 h[x)]

Nr próbki	% zajmowanej powierzchni A / S	Średnia ilość węglików N / S[xx)]	Wskaźnik niejednorodności V_1	Ilość węglików na 1 mm^2
3	2,08	288	35,5	745,9
	0,23	102,43		
4	11,77	1365	7,2	3535,3
	0,27	98,77		
6	1,09	125	38,5	323,7
	0,17	48,12		
7	9,61	542	7,9	1403,8
	0,44	43,22		
2	3,02	183	20,8	473,9
	0,47	38,1		
1	13,31	1622	6,2	4200,9
	0,77	100,35		

Oznaczenia: x) - dla czasu t = 700 h przebieg procesu utleniania stali chromowo-manganowych jest już bardzo zbliżony do stanu ustalonego 1,

xx) - S oznacza odchylenie standardowe.

4. Omówienie wyników badań

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na wyjaśnienie wpływu obróbki cieplnej poprzez sterowania głównie ilością węglików, na przebieg procesu utleniania stali chromowo-manganowych.

Przez pojęcie "ilość węglików" rozumie się tutaj jak i w dalszej części artykułu statystycznie uśrednioną ilość (pomiar z 50 losowo dobranych miejsc próbki - przy powiększeniu 100 x) węglików na powierzchni 1 mm^2 próbki.

Stosowanie odpowiednich warunków czasowo-temperaturowych podczas obróbki cieplnej pozwoliło uzyskać próbki posiadające struktury o różnej wielkości ziarna i ilości węglików w osnowie.

Utlenione próbki wykazywały różnice w:

- żaroodporności,
- kinetyce utleniania,
- budowie pod względem składu chemicznego zgorzeliny.

Najmniej węglików w strukturze w stanie wyjściowym (bez utleniania) wykazywały kolejno próbki 6, 7, 2, najwięcej zaś próbki 1 i 4. Jak z tego wynika, ilość rozpuszczonych węglików w osnowie stali wzrastała z temperaturę i czasem przesycania. Ilość ta miała wpływ na stabilność uzyskanych struktur w trakcie utleniania.

Próbki (6, 7, 2), w których ilość wydzielonych węglików ulega z czasem utleniania małej zmianie, posiadają korzystniejsze struktury zapewniające w trakcie utleniania stałość innych własności stali (głównie mechanicznych).

Z badanych próbek największe ziarno posiadała próbka 2 i 7, najmniejsze ziarno wykazywała próbka 1 i 4. Na rozrost ziarna miał wpływ zarówno czas, jak i temperatura. Jednakże przy stosowaniu długich czasów przesycania wzrastała znacznie niejednorodność ziarna (np. próbka 7, (tabl. 3)).

Badane próbki utleniały się według prawa potęgowego. Wraz ze wzrostem ilości rozpuszczonych węglików w osnowie jak i ze zmianą wielkości ziarna zmieniał się przebieg krzywych utleniania. Wykładnik potęgi w prawie utleniania przybierał wtedy wartość bardziej zbliżoną do 0,5. Przebieg zbliżał się do prawa parabolicznego. Ujmuje to graficznie rys. 6.

Najlepsze własności żaroodporne posiadała próbka 6, a najgorsze próbka 1. Występujące zmiany w przebiegu utleniania musiały być spowodowane różną budową zgorzeliny.

Wykazano, że wraz ze wzrostem ilości rozpuszczonych węglików w osnowie, a tym samym wzrostem w niej koncentracji chromu, zmienia się w istotny sposób rozmieszczenie pierwiastków stopowych w zgorzelinie.

Próbka 1, o największej ilości wydzielonych węglików i jednocześnie najgorszej żaroodporności, wykazywała dwuwarstwową budowę zgorzeliny.

Bezpośrednio na przejściu zgorzelina-stal utworzyła się cienka warstewka tlenku wzbogacona głównie w Al (rys. 7 i 8).

Na warstwie tej znajduje się warstwa zawierająca tlenki Mn i Fe (rys. 9 i 10). Wraz ze wzrostem czasu utleniania następowało rozpuszczanie węglików w osnowie stali i wzbogacanie jej w chrom (tablice 4, 5 i 6). Powodowało to powstawanie w przypadku długich czasów korozji (~700 h) zgrupowań tlenku Cr, nakładającego się częściowo na warstewkę tlenku Al (rys. 11). Podobną budowę zgorzeliny wykazywała próbka 4 (również o dużej ilości wydzielonych węglików). W odróżnieniu od tych próbek, próbka 3 o pośredniej ilości węglików wykazywała w warstewce leżącej bezpośrednio na podłożu stalowym oprócz aluminium większe ilości Fe i Cr (tablica 4).

Próbki 2 i 7, w strukturach których celowo rozpuszczono duże ilości węglików, wykazywały względnie stałą koncentrację chromu w osnowie i własności żaroodporne lepsze niż próbki 1 i 4. Próbki te (2 i 7) posiadały zgorzeliny o budowie trójwarstwowej. Na przejściu zgorzelina-stal tworzyła się wpierw cienka warstewka tlenku, wzbogacona głównie w Al. Następnie nieco grubsza warstwa, zawierająca głównie tlenki Mn i w mniejszym stopniu Fe, Cr, Al (rys. 12-16). Dla próbki nr 2, posiadającej mniej Cr w osnowie, już w stanie wyjściowym warstwa ta uległa z czasem utleniania silnemu wzbogaceniu w chrom (tablica 4).

Po czasach utleniania rzędu 120 h pojawia się na tej cienkiej warstewce Al-Cr, trzecia warstwa zawierająca głównie tlenek chromu (tablica 4).

W przypadku próbki nr 7 pojawia się przy tej warstwie zauważane dopiero po czasie 500 h podłużne skupisko tlenku Al (rys. 13).

Dla próbki nr 6 o największej ilości rozpuszczonych węglików i najlepszej żaroodporności zauważono również budowę trzywarstwową zgorzeliny, z tym że w odróżnieniu od próbek nr 2 i 7 była ona ustalona już przy krótkich czasach utleniania (~24 h). Próbka ta posiadała dwie cienkie warstewki tlenków Al-Fe i Cr-Al oraz grubszą zawierającę tlenki Mn, Fe, Cr (tablica 4). Wykazano zatem, że szybkość tworzenia się wzbogaconej w chrom warstwy w trakcie utleniania zależna jest od koncentracji chromu w osnowie stali (a więc od ilości rozpuszczonych węglików).

Związane z tym pojawienie się tej trzeciej warstwy tlenkowej w zgorzelinie miało decydujący wpływ na poprawę żaroodporności badanych próbek.

Badane próbki utleniały się równomiernie, nie wykazując przewagi szybkości utleniania wzdłuż granic ziarn. Świadczyłoby to, iż w badanych temperaturach utleniania 900°C najbardziej istotny wpływ na przebieg procesu utleniania miała ilość węglików w osnowie stali, zaś dominującym mechanizmem dyfuzji był mechanizm dyfuzji sieciowej.

Rola granic ziarn w przypadku badanych próbek mogła być czynnikiem znaczącym jedynie w bardzo wczesnych etapach utleniania (4) i (5). Najlepsze własności osiągnięto w przypadku przesycania w temp. 1200°C i w czasie 7 h. Związane to jest z dużą ilością rozpuszczonych węglików w osnowie i stosunkowo niedużym wzrostem ziarna przy tych warunkach temperaturowo-czasowych stosowanej obróbki cieplnej.

5. Wnioski

1. Ilość węglików w osnowie stali chromowo-manganowych ma wpływ na:

- żaroodporność tych stali,
- przebieg kinetyki utleniania,
- budowę zgorzelin pod względem składu chemicznego w funkcji czasu utleniania.

2. Badane próbki utleniały się według prawa potęgowego: $y = ax^n$. Wykładnik potęgi n zawarty był w przedziale od 0,4 do 0,7.

3. Poprawa żaroodporności stali chromowo-manganowych związana jest z pojawieniem się w zgorzelinie dodatkowych cienkich warstw tlenkowych o dobrych własnościach ochronnych. W przypadku badanej stali była to warstewka o zwiększonej koncentracji Cr, której pojawienie się zależne jest od ilości rozpuszczonych węglików w osnowie stali.

4. Nie stwierdzono istotnego wpływu wielkości ziarna na przebieg wysokotemperaturowego utleniania stali Fe - Cr- Mn w długich czasach utleniania.

5. Najbardziej korzystny efekt wzrostu żaroodporności osiągnięto w przypadku przesycania stali w temp. 1200°C i w czasie 2 h. Związane to jest z dużą ilością rozpuszczonych węglików w jej osnowie i stosunkowo niedużym rozrostem ziarna przy tych warunkach temperaturowo-czasowych stosowanej obróbki cieplnej.

LITERATURA

[1] MACIEJNY A., HETMAŃCZYK M. i inni: Sprawozdanie z problemu międzyresortowego I-22 za rok 1977. Politechnika Śląska, Katowice 1977 (niepublikowane).

[2] CHIMUSZIN F.F.: Nierżawiejuszczije stali. Izd. Mietałłurgija, Moskwa 1967.

[3] MAŃCZAK K.: Technika planowania eksperymentu. WNT, Warszawa 1976.

[4] MROWEC S.: Zarys teorii utleniania metali. Wyd. "Śląsk", Katowice 1970.

[5] ZARZEBSKI Z.: Dyfuzja w metalach. Wyd. "Śląsk", Katowice 1975.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ Cr-Mn

Р е з ю м е

В статье приводятся исследования влияния термической обработки на развитие высокотемпературного процесса окисления хромомарганцевой стали. Исследования проведены были на примере стали Cr-Mn с жаростойкостью приближённой к стали вида 18-8. Доказывается, что это влияние в основном зависит от

количества карбидов, проявляется в изменении жаростойкости, в ходе кинетики окисления, а также в изменении химического состава окалины.

THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF Cr-Mn STEELS

S u m m a r y

The influence of heat treatment on high-temperature oxidation process of Cr-Mn steels has been investigated. Researches have been carried out with the chosen material, namely Cr-Mn steel with heat-resistance approximately equal to that of the "18-8" steel. As it was evidently shown, this effect depending mainly on carbides concentration can be observed in the form of heat-resistance changes, oxidation kinetics as well as the chemical composition differences of the oxided layer.