

Wacław SAKWA
Stanisław JURA
Mariusz LABECKI

MIKROSEGREGACJA SKŁADNIKÓW STOPOWYCH W STALIWIE MANGANOWYM 11G12.

Streszczenie. W pracy przeprowadzono badania mikrosegregacji manganu, chromu i fosforu za pomocą mikrosondy elektronowej, w staliwie 11G12 /staliwo Hadfielda/ modyfikowanego antymonem. Otrzymane wyniki opracowane metodą statystyki matematycznej potwierdziły obserwacje mikroskopowe i pozwoliły stwierdzić ilościowo, że modyfikacja antymonem powoduje zmniejszenie segregacji badanych pierwiastków.

1. WSTĘP

Zagadnienie niejednorodności tworzyw metalowych budziło zainteresowanie, ze względu na istotny wpływ, jaki wywiera głównie na własności mechaniczne. Niejednorodność chemiczna wynika z szeregu czynników, a w pierwszym rzędzie z zakresu temperatur likwidus-solidus badanego stopu oraz z szybkości krzepnięcia i dalszego stygnięcia już w stanie stałym.

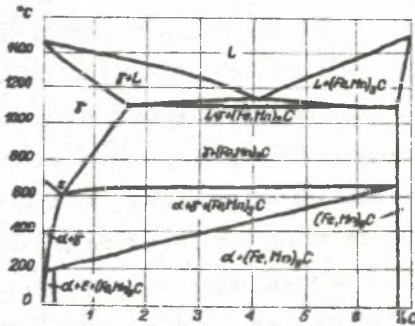
Ogólnie wiadomo, że stopy posiadające szeroki zakres temperaturowy likwidus-solidus wykazują większą skłonność do tworzenia mikrosegregacji. Rola szybkości krzepnięcia ma tutaj również ważne znaczenie, gdyż przy dużych prędkościach przejścia ze stanu ciekłego w stały, tworzą się mniejsze dendryty, a co za tym idzie - mniejsza niejednorodność. Dalsze stygnięcie po zakrzepnięciu metalu powinno być powolne dla umożliwienia procesu ujednorodnienia stopu /homogenizacji/ drogą dyfuzji. Zachowanie takich parametrów szybkości krzepnięcia i dalszego stygnięcia zapewnić może stosunkowo niewielką niejednorodność stopu.

Warunek ten jest słuszny tylko w takim przypadku, jeśli otrzymany stop będzie posiadał strukturę jednofazową wg układu równowagi. Natomiast w innych przypadkach, gdy skład chemiczny nie pozwala na uzyskanie struktury

jednofazowej, otrzymuje się stop co najmniej dwufazowy. Stop taki już w założeniu posiada większą niejednorodność, którą niekiedy można usunąć tylko przez odpowiednie i celowe zabiegi obróbki cieplnej.

Innym sposobem zmniejszania niejednorodności jest sztuczne zwiększenie liczby zarodków krystalizacyjnych /modyfikacja/, lub też mechaniczne rozbijanie rosnących ziarn /np. ultradźwiękami/.

Stalowo manganowe należy do stopów wykazujących na ogół dość dużą niejednorodność. Na podstawie wykresu równowagi /rys. 1/ można stwierdzić, że stop ten w zakresie powszechnie stosowanej zawartości procentowej węgla, posiada dużą różnicę temperatur początku i końca krzepnięcia, a więc już po skrzepnięciu posiadać będzie dużą mikrosegregację. Niejednorodność ta może być w dużym stopniu zlikwidowana, jeżeli odlany stop będzie wytrzymywany odpowiednio długo w temperaturach nieco niższych od temperatury solidusa.



Rys. 1. Układ równowagi stopów Fe-C przy Mn = 13 %.

Dalsze stygnięcie metalu w warunkach realnych /w formie/ jest stosunkowo powolne, a przez to sprzyja wydzieleniu się węglików typu $(Fe,Mn)_3C$ na granicach ziarn austenitu w postaci ciągłej siatki, a także i wewnątrz ziarn w postaci iglastej lub ziarnistej.

W warunkach bardzo powolnego stygnięcia zachodzi również możliwość, przynajmniej częściowej przemiany austenitu w perlit - zgodnie z układem

równowagi.

Jak wynika z podanego opisu, staliwo takie wykazuje bardzo wysoką niejednorodność - istnienia trzech faz: austenit, węglik i perlit. Ujednorodnienie takiego stopu może nastąpić tylko drogą obróbki cieplnej. Wyżarzanie ujednorodniające a następnie przesycające, mające na celu uzyskanie jednorodnej - austenitycznej struktury przeprowadza się w temperaturach 1050 - 1100°C, w różnym czasie, zależnym od grubości ścianki odlewu. Im ten czas będzie dłuższy przy wyższej temperaturze i cieńszych ściankach tym wyniki otrzymania się lepsze t.zn. otrzymania się strukturę wyłącznie austenitu, którego ziarna nie będą wykazywały mikrosegregacji. W warunkach praktycznych nie udaje się jednak uzyskać całkowitej jednorodności struktury, gdyż drobne zanieczyszczenia m.in. fosfor w postaci eutektyki fosforowej zawsze pozostaje nawet i w minimalnych ilościach. Staliwo manganowe ujednorodnione i nie wykazujące mikrosegregacji w pojedynczym ziarnie austenitu posiada najwyższe własności mechaniczne i technologiczne.

Metod badania mikrosegregacji jest cały szereg. Na ogół jednak są to metody jakościowe, które pozwalają stwierdzić wyłącznie istnienie niejednorodności, bez bliższego stwierdzenia który to pierwiastek segreguje się i w jakiej ilości. Przykładem takich metod może być trawienie chemiczne zglądów metalograficznych, lub pomiarów mikrotwardości w różnych miejscach ziarna austenitu. Metodę tą zastosowano m.in. w pracy [5], w której badano mikrosegregację staliwa manganowego z dodatkiem niobu. Całość metod badania mikrosegregacji stopów /głównie dwuskładnikowych/ podaje literatura [3], [4].

Współczesną metodą badania mikrosegregacji jest przeprowadzenie analizy na mikrosondzie. Metoda ta pozwala na badania jakościowe, a po przeprowadzeniu pewnych obliczeń, otrzymania również wyników ilościowych. Przykładem badania mikrosegregacji staliwa manganowego mogą być prace [1] [2], w których stwierdzono wyłącznie istnienie pewnych segregujących pierwiastków. Na podstawie zmian na wykresie mikrosondy można było w przybliżeniu stwierdzić wielkość zmian zawartości danego pierwiastka za określonym obszarze badania. Należy tutaj zaznaczyć, że dla stwierdzenia mikrosegregacji, badania takie są wystarczające i nie wymagają kolejnych dokładniejszych obliczeń.

Dotychczas publikowane wszelkie prace dotyczące staliwa manganowego, bazowały w zasadzie na stopie potrójnym Fe-C-Mn. Inne pierwiastki traktowano w zasadzie jako dodatki pochodzące ze wsadu /np. fosfor, chrom/, lub też dodawane celowo i to w bardzo małych ilościach np. Al lub Ti - jako odtleniacze.

Prace najnowsze wprowadziły do badań nowy typ staliwa manganowego, w którym uwzględniono działanie chromu [2], a także wprowadzono antymon [1] jako modyfikator rozdrabniający ziarna austenitu i hamujący intensywność wydzielania się węglików.

Jak stwierdzono w pracy [1] dodatek obu tych pierwiastków jest korzystny zarówno ze względu na technologię otrzymywania odlewów oraz ze względu na znaczne polepszenie własności stopu. Stwierdzono jednocześnie, że modyfikowanie antymonem powoduje mniejszą mikrosegregację składników staliwa, co pociąga za sobą lepsze własności mechaniczne stopu już po odlaniu i bez obróbki cieplnej w stosunku do podobnego stopu lecz bez dodatku antymonu.

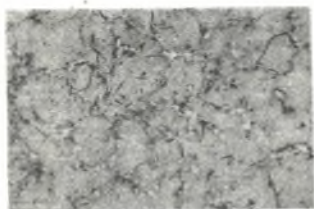
2. BADANIA WŁASNE

Zasadniczym zadaniem wykonanych badań było stwierdzenie mikrosegregacji manganu, chromu i fosforu w staliwie manganowym 11G12 w stanie surowym po odlaniu /tzn. bez żadnej obróbki cieplnej/. Zadaniem było również stwierdzenie różnic mikrosegregacji w badanym staliwie z dodatkiem i bez dodatku antymonu, jako modyfikatora. Przeprowadzone badania są kontynuacją pracy [1].

Wytopy staliwa przeprowadzono w indukcyjnym piecu. Metal przegrzano do temperatury 1450°C, a następnie zalewano formy odlewów o kształcie prętów kwadratowych 10 x 10 i długości ok. 120 mm.

Spośród 13 wytopów wybrano do specjalnych badań 4 staliwa o składzie chemicznym podanym w tablicy 1.

Z otrzymanych próbek surowych wykonano zglądy metalograficzne dla zbadania struktury stopów. Na rys. 2 - 5 pokazano przeciętne budowy strukturalne badanych staliw. Na rys. 6 pokazano eutektykę fosforową, a na rys. 7 - budowę dendrytyczną w ziarnie staliwa z wytopy 10.



Rys. 2.

Struktura staliwa z wytopu 10. Austenit z węglnikami na granicach ziarn oraz widocznymi wewnątrz ziarn.

Pow. 100 x Traw. 5 % HNO_3



Rys. 3.

Struktura staliwa z wytopu 11. Austenit z węglnikami wewnątrz i na granicach ziarn.

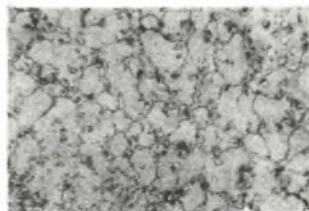
Pow. 100x. Traw. 5 % HNO_3



Rys. 4.

Struktura staliwa z wytopu 12. Austenit z węglnikami na granicach ziarn.

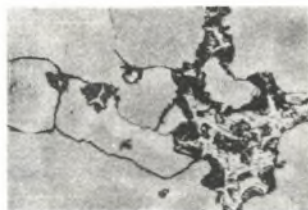
Pow. 100x. Traw. 5 % HNO_3



Rys. 5.

Struktura staliwa z wytopu 13. Drobnodziarnisty austenit z węglnikami na granicach ziarn.

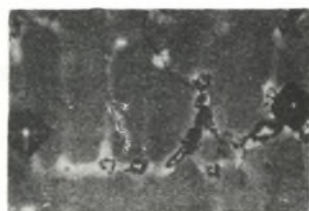
Pow. 100x. Traw. 5 % HNO_3



Rys. 6.

Wydzielenie eutektyki fosforowej w staliwie z wytopu 10.

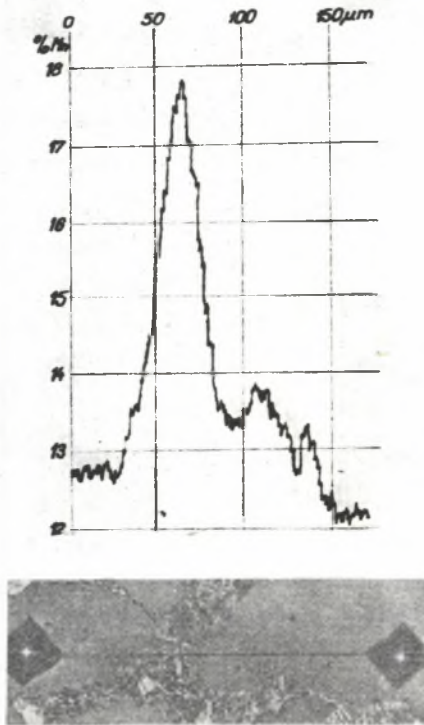
Pow. 100x. Traw. 5 % HNO_3



Rys. 7.

Budowa dendrytyczna ziarna austenitu uwidoczniona przez trawienie.

Pow. 500x. Traw. 5 % HNO_3

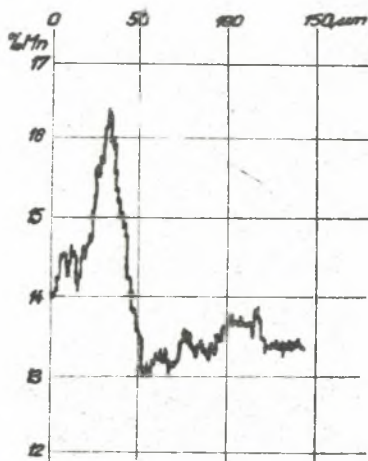


Kys. 8. Rozkład manganu w staliwie z wytopu 10.

Tablica 1.

Skład chemiczny badanych wytopów.

Nr wytopu	Zawartość pierwiastka w %						
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Sb
10	1,19	0,52	14,09	0,11	0,19	0,006	-
11	1,19	0,52	14,09	0,11	0,19	0,006	0,08
12	1,37	0,78	13,54	1,09	0,16	0,011	-
13	1,37	0,78	13,54	1,09	0,16	0,011	0,11



Rys. 9. Rozkład manganu w staliwie z wytopu 11.

Badania mikrosegregacji wykonano na mikrosondzie typu MAR-1. Zbadano rozkład manganu, chromu fosforu i antymonu na próbkach surowych po odla- niu, uprzednio obserwowanych pod mikroskopem. Badania przeprowadzono w ściśle określonych miejscach - wybranym przykładem tych prób są rys. 8 i 9, które przedstawiają rozkład manganu w stopie 10 /bez antymonu/ i 11 /po dodaniu antymonu/. Niezależnie od tego, przeprowadzono również bada- nia statystyczne. W tym celu na każdej próbce z badanych wytopów wiązkę prowadzono ruchem zygzakowatym, dla wielokrotnego przejścia przez granice ziarn. Prhejść takich wykonano co najmniej dziecięć, otrzymując w ten sposób wykres obrazujący wyraźny wzrost ilości pier- wiastka na granicy i spadek wewnątrz ziarna. Badania takie prze- prowadzono dla trzech pierwiastków:

manganu - segregującego zarówno wewnątrz ziarna austenitu, jak i na granicach w węglkach;

chromu - segregującego zdecydowanie na granicach ziarn w węglkach;

fosforu - segregującego w sposób widoczny na granicach ziarn, jako eu- tektyka fosforowa.

Stwierdzonych wykresów pomierzono odchylenia od średniej ilości pier- wiastka /wg analizy chemicznej/ dla granic ziarn i wnętrza ziarn - po 10 pomiarów. Otrzymane wyniki, przeliczone na zawartość procentową pier- wiastka, stanowią różnicę pomiędzy pojedynczym pomiarem a średnią zawar- tością w stopie. Wyniki te stanowią podstawę do dalszych obliczeń odchy- lenia średniego /standardowego/ i współczynnika zmienności. Współczynnik ten jest względną miarą rozrzutu i służy do porównywania rozrzutów bada- nej właściwości w zbiorowościach o różnych średnich. Współczynnik zmien- ności wyraża się w procentach i im jest on mniejszy, tym lepszy jest ~~zbiór~~ /mniejszy rozrzut/ tzn. stop będzie bardziej jednorodny.

Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tablicach 2, 3, i 4, w których podano maksymalną zawartość pierwiastka na granicy ziarn, minimalną za- wartość wewnątrz ziarna - obie wielkości z wykonanych wykresów mikroson- dy. Rozstęp stanowi różnicę pomiędzy wartością największą i najmniejszą.

Odchylenie średnie obliczono ze wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{(\bar{x} - \bar{x}_1)^2}{n}}$$

gdzie:

$(\bar{x} - x_i)$ - różnica pomiędzy średnią /składu chemicznego/, a poszczególnymi pomiarami z wykresu,

n = ilość pomiarów = 20.

Współczynnik zmienności obliczono ze wzoru:

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ w } \%$$

gdzie:

S - odchylenie średnie,

\bar{x} - średnia wg analizy składu chemicznego.

Tablica 2.

Zestawienie wyników badań dla manganu.

Nr wytopu	10	11	12	13
Średnia, wg analizy chem.	14,09	14,09	13,54	13,54
max.	17,91	16,84	18,60	15,08
min.	12,45	12,65	11,82	11,10
Rozstęp	5,46	4,19	6,78	3,98
Odchylenie średnie	2,075	1,173	2,020	0,083
Współczynnik zmienności	14,7	8,3	14,9	8,3

Tablica 3.

Zestawienie wyników badań dla chromu.

Nr wytopu	10	11	12	13
Średnia ¹ wg analizy chem.	0,11	0,11	1,09	1,09
max.	0,212	0,134	1,504	1,316
min.	0,091	0,105	0,863	0,609
rozstęp.	0,121	0,029	0,621	0,707
Odchylenie średnie	0,038	0,014	0,562	0,497
Współczynnik zmienności	34,2	12,7	51,6	45,6

Tablica 4.

Zestawienie wyników badań dla fosforu.

Nr wytopu	10	11	12	13
Średnia wg analizy chem.	0,19	0,19	0,16	0,16
max.	0,2305	0,2114	0,2150	0,2342
min.	0,1543	0,1697	0,1421	0,1662
Rozstęp	0,0752	0,0417	0,0729	0,0680
Odchylenie średnie	0,0182	0,0128	0,0242	0,0168
Współczynnik zmienności	9,5	6,7	15,1	10,5

3. ANALIZA WYNIKÓW

Jak widać z analizy chemicznej /tablica 1/, są to właściwie dwa wytopy różniące się tym, że są bez dodatku lub z dodatkiem antymonu. Stosunek $\frac{In}{C}$ w dwóch pierwszych wytopach nieco przekracza wartość 10, a w pozostałych dwóch posiada prawie 10, co jest zgodne z ogólnymi zaleceniami

dla staliwa Hadfielda. Należy również zwrócić uwagę na zawartość chromu. W pierwszym przypadku jest ona niska /zanieczyszczenia wsadu/, natomiast w drugim przypadku celowo zwiększona do ok. 1 %.

Z badań strukturalnych wynika, że dodatek antymonu powoduje rozdrobienie ziarn austenitu. Ten efekt modyfikacji widać z porównania struktur na rys. 3 i rys. 5. Natomiast porównanie struktur rys. 2 i rys. 3 /i analogicznie rys. 4 i rys. 5/ pozwala stwierdzić, że ilość wydzielonych węglików po dodaniu antymonu jest mniejsza, lub wydzielają się one w dużych ilościach wewnątrz ziarn, a w mniejszych ilościach na granicach ziarn. Porównanie tych samych par struktur pozwala również zauważyć wpływ ilości chromu na zwiększony proces tworzenia węglików.

Na podstawie badań na mikrosondzie - zgodnie z przypuszczeniami - stwierdzono istnienie segregacji badanych pierwiastków. Niejednorodność rozłożenia antymonu /wyższa na granicach ziarn/ jest jednak minimalną i można ją uważać za nieistotną - leżącą w granicach rozrzutu wahań rejestratora mikrosondy. Mikrosegregację fosforu stwierdzono szczególnie wyraźną przy przejściu przez eutektykę fosforową. Chrom segreguje również, rozmieszczając się głównie na granicach ziarn. Silną mikrosegregację wykazuje mangan. Jako pierwiastek węglilotwórczy tworzy zwiększone likwaty w węglkach na granicach i wewnątrz ziarn.

W badaniach tych jednoznacznie widać rolę modyfikacji antymonem, który powoduje wyraźny spadek mikrosegregacji. Widoczne to jest szczególnie w badaniach manganu /rys. 8 i rys. 9/.

Obliczenia statystyczne potwierdziły ilościowo, spostrzeżenia jakościowe poczynione przy prowadzonych badaniach. Dla wszystkich trzech badanych pierwiastków stwierdzono spadek niejednorodności po modyfikacji antymonem. Z otrzymanych wyników widać, że szczególnie skłonny do mikrosegregacji jest chrom.

WNIOSEKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć szereg wniosków.

1. Badane pierwiastki /mangan, chrom i fosfor/ w staliwie 11G12 po odłaniu /bez obróbki cieplnej/ zdecydowanie tworzą mikrosegregację.
2. Dodawany antymon jako modyfikator w ilości ok. 0,1 % praktycznie nie wykazuje segregacji.
3. Dodane ilości antymonu jako modyfikatora powodują wyraźne zmniejszenie się mikrosegregacji manganu, chromu i fosforu.
4. Wyniki uzyskane na mikrosondzie w interpretacji statystyki matematycznej, którą należy uznać za korzystną metodę badań ilościowych, w pełni potwierdziły ujednorodniający wpływ antymonu w staliwie 11G12.

LITERATURA

- 1 Jura S.: - Staliwo wysokomanganowe modyfikowane antymonem Zesz. Biurk. Pol. Śl. Mechanika z. 42, Gliwice 1969r,
- 2 Durmała Z.: - Oddlenianie tytanem jako sposób ograniczenia wydzieleń eutektyki fosforowej w staliwie Hadfielda. Prz. Odl. 1966 Nr 5.
- 3 Golikow I.N.: - Dentritnaja likwacja w stali. „Metallurgizdat” Moskwa 1958.
- 4 Nowczan B.A.: - Mikroskopieczeskaja nieodnorodnost w litych spławach Gos. Izd. Tech. Lit. Kijew 1962.
- 5 Anikin P.S. i inni: - Koncentracjonnaja nieodnorodnost stali 110G12 s niobiem. Lit. poizw. 1970 Nr 3.

Микроликвация компонентов сплава в марганцевой литой стали 11 G 12

Резюме

В работе приведены исследования микроликвации марганца, хрома и фосфора с помощью электронного микросонда в литой стали 11 G 12, модифицированной сурьмой. Полученные результаты при помощи метода математической статистики подтвердили микроскопические наблюдения. Эти наблюдения позволили количественно определить, что модификация сурьмой вызывает уменьшение ликвации исследуемых элементов.

The microsegregation of alloying components
in manganic cast steel 11 G 12

Summary

Research has been done on the microsegregation of manganese, chromium and phosphorus by means of an electronic sounder in cast steel 11 G 12 inoculated with antimony. The results elaborated by the mathematical statistics method confirmed the microscope observations and permitted to find out quantitatively that inoculation with antimony causes a decrease of segregation of the tested elements.