

STANISŁAW JURA

## STALIWO WYSOKOMANGANOWE MODYFIKOWANE ANTYMONEM

**Streszczenie:** Przedstawiono wyniki badań nad podniesieniem własności mechanicznych staliwa wysokomanganowego przez stosowanie antymonu jako dodatku modyfikującego. W wyniku modyfikowania antymonem uzyskano zarówno poważne podniesienie wytrzymałości na rozciąganie, jak i udarności i odporności na zużycie "udarowo-ścierne".

### 1. Wstęp

Staliwo stopowe wysokomanganowe znane jest od 1888 r. Hadfield badając staliwa manganowe, dodając coraz to większe ilości manganu, uzyskał przy zawartości 11÷12% Mn nowe tworzywo o wysokich własnościach mechanicznych.

Po przeprowadzeniu przesycenia w temperaturze 1050°C okazało się że tworzywo posiada wysoką udarność przy niskiej twardości.

Dalsze badania i wyniki zastosowań w praktyce wykazały, że nowy gatunek staliwa posiada możliwości umacniania się, co powoduje bardzo wysoką odporność materiału na ścieranie. Właściwość ta spowodowała szerokie zastosowanie staliwa wysokomanganowego w przemyśle.

Odkrycie tego staliwa wywołało duże zainteresowanie nauki tym tworzywem. Ukazało się szereg prac naukowych z tego zakresu, dzięki czemu ulepszono w pewnym stopniu technologię otrzymywania staliwa oraz poprawiono jego własności mechaniczne.

Przeprowadzono badania nad wpływem szeregu dodatków stopowych (modyfikujących) na własności mechaniczne staliwa wysokomanganowego. Pozytywne wyniki uzyskano tylko w przypadku stosowania takich modyfikatorów, jak molibden i niob. Jednak ze względu na wysoką cenę dodatki te nie znalazły powszechnego zastosowania.

Autorzy niniejszej pracy postawili sobie za cel znalezienie dodatków ogólnie dostępnych, dających dobre rezultaty modyfikacji, której głównym zadaniem jest podwyższenie własności mechanicznych stopu.

## 2. Skład chemiczny staliwa wysokomanganowego

Staliwo wysokomanganowe jest stopem żelaza, węgla, manganu i krzemu. Zawartość poszczególnych składników stopowych waha się w granicach: C = 1,0 ÷ 1,4%, Mn = 11,0 ÷ 14,0%, Si = 0,3 ÷ 0,9%. Optymalny skład chemiczny, przy którym uzyskuje się najlepsze właściwości mechaniczne, przedstawia się następująco: C = 1,25%, Mn = 12,5%, Si = 0,8%. Pozostałe składniki, takie jak siarka i fosfor, powinny znajdować się w ilościach jak najmniejszych.

Dla uzyskania dobrych własności mechanicznych staliwa wysokomanganowego powinien w zasadzie być zawsze spełniony warunek:

$$\frac{\text{Mn}\%}{\text{C}\%} = 10$$

Staliwo wysokomanganowe w stanie lanym jest tworzywem niejednorodnym. Posiada strukturę austenityczną z wydzieleniami węglików  $(\text{FeMn})_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_2\text{C}$  i  $\text{Mn}_7\text{C}_3$ . Węgielki te wydzielają się na granicach ziarn austenitu oraz, w formie iglastej,

wewnątrz ziarn. Wysokie własności mechaniczne staliwa uzyskuje się po otrzymaniu jednorodnej struktury austenitycznej przez przesycanie w temp.  $1050^{\circ}\text{C}$  i następne szybkie chłodzenie.

Staliwo to posiada dobre własności odlewnicze. Ma jednak duży skurcz odlewniczy (ok. 2,5%), co powoduje powstawanie pęknięć. W procesie stygnięcia krystalizuje, zależnie od szybkości, w postaci struktury równoosiowej, drobnoziarnistej lub kierunkowej. Dlatego w praktyce przemysłowej odlewanie przeprowadza się przy możliwie najniższej temperaturze ( $1400^{\circ}\text{C}$ ), co daje gwarancję uzyskania drobnoziarnistej struktury odlewów,

Próby dobrania modyfikatora, który powodowałby uzyskanie struktury drobnoziarnistej, nie zostały dotychczas uwieńczone sukcesem.

### 3. Wpływ składników stopowych na własności staliwa wysokomanganowego

Staliwo manganowe stanowi stop węgla, żelaza, manganu i krzemu oraz (jako zanieczyszczenia i składniki szkodliwe) siarkę i fosfor. Oprócz tych zasadniczych składników może zawierać chrom, molibden, wanad, tytan, bar, cyrkon i azot, uważany również jako składnik stopowy. Dodatki te mogą być wprowadzone jako dodatki modyfikujące.

W procesie otrzymywania staliwa celowym jest stosowanie dodatków modyfikujących, rozdrabniających strukturę pierwotną, ponieważ staliwo to nie podlega przemianom fazowym w procesie obróbki cieplnej. Rozdrobnienie struktury pierwotnej ma na celu zmniejszenie ilości wydzieleni węglików wzdłuż granic ziarn. Takie rozłożenie węglików powoduje również szybsze ich rozpuszczanie dyfuzyjne w procesie obróbki cieplnej.

Węgiel, jako składnik stopowy, rozszerza stabilne pole austenitu w kierunku mniejszych zawartości manganu. Wzrost za-

wartości węgla od 0,7% do 1,5% powoduje wzrost granicy plastyczności staliwa o 30%, słabo natomiast wpływa na wzrost wytrzymałości  $R_m$ . Do zawartości 1,2% węgla nie wpływa w sposób zasadniczy na udarność. Dalszy jego wzrost powoduje szybkie obniżanie się tej cechy staliwa.

Wzrost zawartości węgla wpływa na zwiększenie się wydzieleni węglików na granicach ziarn, co z kolei jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym. Staliwo o dużej zawartości węgla (powyżej 1,2%) wymaga również dłuższego okresu wyżarzenia.

Mangan jest głównym składnikiem stopowym omawianego staliwa. Zawartość jego w granicach 10 ÷ 14% nie wpływa zasadniczo na własności mechaniczne. Stwierdzono [1, 2, 3], że wyższe zawartości Mn powodują wzrost ziarn pierwotnych, co może wpływać na własności mechaniczne staliwa. Wyższa zawartość Mn jest szkodliwa ze względu na powstawanie gorących i zimnych pęknięć w odlewach stalowych [4], dlatego coraz częściej obserwuje się dążność do zmniejszenia zawartości manganu poniżej 10% [5].

Krzem stosuje się w staliwie przede wszystkim jako odtleniacz w procesie metalurgicznym. Wzrost zawartości krzemu powoduje wzrost wydzieleni węglików na granicach ziarn. Przy wyższej jego zawartości węgliki uzyskują kształt sferoidalny. Krzem powoduje obniżenie rozpuszczalności węgla w austenicie, co w efekcie utrudnia znacznie rozpuszczanie się węglików w roztworze [6]. Pierwiastek ten podnosi wytrzymałość staliwa o ok. 15% przy zawartości 0,2% ÷ 1,0% Si. Dalszy wzrost zawartości krzemu powoduje szybkie obniżenie wszystkich własności mechanicznych staliwa, a w szczególności jego udarności [3, 4, 7, 8]. Ze względu na dużą skłonność staliw manganowych o podwyższonej zawartości krzemu do pęknięć na gorąco, zawartość tego składnika należy ograniczyć do 0,65% Si.

Fosfor należy do tzw. zanieczyszczeń. Jak wykazały badania [3] zawartość fosforu do 0,1% obniża tylko nieznacznie własności plastyczne metalu. Wyższe zawartości fosforu są natomiast bardzo niekorzystne, ponieważ obniżają własności udarnościowe i plastyczne.

Składnik ten jest bardzo niekorzystny w stopie, ponieważ już od zawartości 0,06% zwiększa skłonność staliwa do pęknięć [9].

Siarka, ze względu na wysoką zawartość manganu, wiąże się w związki  $MnS$  i wydziela się w formie kulistej wewnątrz ziarn. Wydzielenia tego rodzaju nie wpływają na własności mechaniczne staliwa.

Na ogół wszystkie omówione składniki stopowe powodują zmniejszenie udarności staliwa, co jest zjawiskiem wysoce niekorzystnym.

Dotychczas nie ma jednoznacznej opinii co do wpływu chromu na własności staliwa [4, 10, 11, 12, 13]. Stwierdzono, że chrom w ilościach 0,5 ÷ 1,0% nie wpływa na własności staliwa. Jednakże wyższe zawartości chromu powodują znacznie większe wydzielenia węglików, które są trwałe i trudno je rozpuścić za pomocą obróbki cieplnej. Powoduje to znaczne obniżenie udarności, ponieważ węgliki wydzielają się na granicach ziarn. Ostatecznie ustalono, że zawartość chromu w staliwie powinna być jak najmniejsza.

Wanad, jak się okazuje [3, 4] nie ma wpływu na wielkość ziarn austenitu, rozdrabnia natomiast węgliki na granicach ziarn oraz powoduje wydzielenie węglików wewnątrz ziarn. Najbardziej korzystny jest udział wanadu wówczas, gdy chodzi o podniesienie zakresu sprężystości staliwa manganowego [3]. Zasadniczy wpływ na te własności wywiera wanad przy zawartości powyżej 0,4%.



Jednakże wanad, podobnie jak chrom, obniża udarność staliwa. Jediną zaletą stosowania wanadu jest wzrostu odporności staliwa na ścieranie.

Tytan powoduje rozdrobnienie struktury pierwotnej staliwa manganowego oraz likwiduje strukturę dendrytyczną kolumnową w odlewach. Dodawanie tytanu do staliwa manganowego ma również na celu odtlenienie stopu oraz związanie azotu zawartego w ciekłym metalu w postaci stałych azotków tytanu. Własności mechaniczne staliwa z tytanem przy zawartości Ti 0,4% są nieco wyższe [14].

Nikiel nie wpływa na wzrost własności mechanicznych. Zawartość 3% Ni powoduje wzrost wydłużenia staliwa. Często stosuje się dodatek niklu jako składnika stabilizującego strukturę austenityczną przy zawartościach węgla w granicach 0,6 ÷ 0,9%. Materiał taki służy na elektrody lub na elementy pracujące w podwyższonych temperaturach.

Wprowadzenie cyrkonu do ciekłego staliwa Hadfielda nie daje efektów rozdrobnienia struktury, nie powoduje wzrostu własności mechanicznych, a znacznie obniża udarność. Jedinym dodatnim efektem jest wzrost odporności na ścieranie o ok. 20% [15, 16].

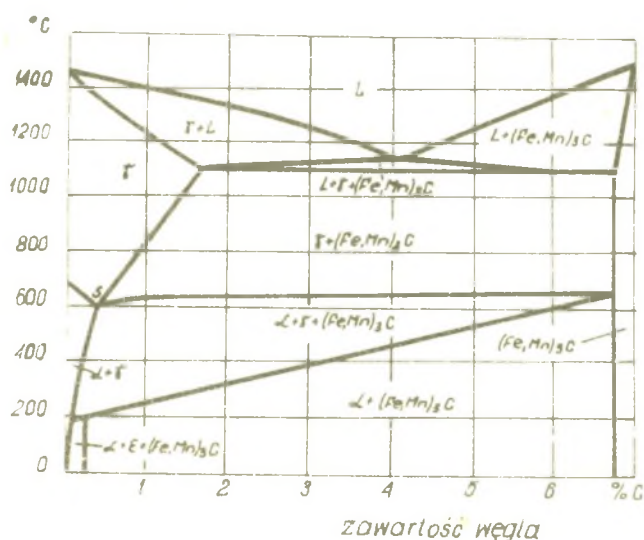
Bor, jako dodatek powierzchniowoaktywny, powoduje silne odtlenienie staliwa. Przy małych ilościach (do 0,005%) powoduje on silne rozdrobnienie struktury, natomiast powyżej tej ilości daje znaczny wzrost ziarn austenitu. Jednak ze względu na wydzielanie zwiększonej ilości węglików na granicach ziarn powoduje znaczne obniżenie udarności [16].

Cer jest często stosowany jako modyfikator rozdrabniający strukturę pierwotną. Wpływa również w istotny sposób na obniżenie skłonności staliwa do pęknięć na gorąco.

Jako składnik stopowy staliwa Hadfielda uważany jest azot, który jest bardzo silnym austenizatorem. Azot jest jednym z tych dodatków, który powoduje wzrost własności mechanicznych [17]. Wprowadzenie azotu do kąpielii odbywa się przez dodawanie żelazostopów azotowanych (żelazomangan).

#### 4. Obróbka cieplna staliwa wysokomanganowego

Staliwo manganowe pod względem strukturalnym jest złożonym stopem. Układ stabilny tego stopu zawiera w temperaturze otoczenia strukturę austenityczną z licznymi wydzielinami węglików (rys. 1) [18].



Rys. 1. Układ równowagi żelazo-węgiel o zawartości 13% manganu

Ze względu na dużą zawartość manganu przemiany alotropowe przebiegają bardzo wolno i w warunkach rzeczywistych chłodzenia odlewów uzyskuje się strukturę austenityczną z licznymi wydzielinami węglików typu  $(FeMn)_3C$  i innych. Węgliki wydzielają

się na granicach ziarn austenitu, wewnątrz w postaci sferoidalnej oraz w postaci iglastej. Jest więc oczywistym faktem, że staliwo w stanie lanym posiada niskie własności mechaniczne i plastyczne.

Dla uzyskania jednorodnej struktury austenitycznej przeprowadza się obróbkę cieplną odlewów, tzw. przesycanie, z następnym szybkim studzeniem.

Przesycanie polega na wygrzewaniu staliwa w temperaturach powyżej linii ES (rys. 1). Wytrzymanie w temperaturach przesycania musi być dostatecznie długie, aby węgliki uległy rozpuszczeniu w austenicie. Temperatura przesycania zawiera się w granicach  $1050 \div 1100^{\circ}\text{C}$ . Im wyższa temperatura, tym krótszy może być czas przesycania. W praktyce przemysłowej, w zależności od wielkości odlewów, wynosi on  $2 \div 6$  godz. Jednak ze względu na niskie przewodnictwo cieplne tego staliwa oraz dużą rozszerzalność cieplną, nagrzewanie musi być wolne, a nawet często stosuje się wytrzymanie w temperaturach  $750 \div 800^{\circ}\text{C}$ ; cały proces obróbki cieplnej trwa  $10 \div 24$  godz. Po wytrzymaniu w temperaturze przesycania odlewy chłodzi się w wodzie.

Struktura odlewów po właściwie przeprowadzonej obróbce cieplnej jest austenityczna, bez wydzieleni węglików.

Własności mechaniczne staliwa węglowego zawierają się w granicach:

$$R_m = 80 \div 60 \frac{\text{kG}}{\text{mm}^2},$$

$$R_s = 45 \div 35 \frac{\text{kG}}{\text{mm}^2},$$

$$a = 40 \div 25\%,$$



$$c = 35 \div 20\%$$

$$U = 25 \div 15 \frac{\text{kGm}}{\text{cm}^2} \text{ (próbki z karbem),}$$

$$HB = 200 \frac{\text{kG}}{\text{mm}^2}, HV_5 = 230 \frac{\text{kG}}{\text{mm}^2}$$

## 5. Badania własne

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie wpływu antymonu (Sb) na własności i strukturę staliwa wysokomanganowego. Wybór tego pierwiastka został przeprowadzony na podstawie teoretycznych obliczeń opartych na wcześniej publikowanych pracach [19, 20] z zakresu modyfikacji metali i stopów.

### 5.1. Topienie i odlewanie prób

Metal przetopiono w zasadowym piecu indukcyjnym o pojemności 25 kG. Wsad stanowiły odlewy o ciężarze 10 kG. Wsad przetapiano pod żużlem składającym się z wapna palonego i fluorytu. Po nagraniu ściągano żużel i przelewano metal do kadzi, odleniając dodatkami 0,05% Al. Antymon dodawano w czasie spustu bezpośrednio do kadzi. Temperatura zalewania form wahała się w granicach 1450-1500°C. Pomiaru temperatury dokonywano w kadzi przy pomocy termopary zanurzeniowej.

Do badań wytrzymałościowych odlewano próbki o wymiarach  $\phi 12 \times 70$  mm oraz próbki do badania udarności o wymiarach  $\phi 10 \times 140$  mm. Formy wykonywano z masy na żywicy termoutwardzalnej SK. W trzeciej serii wytopów metal odlewano do form bentonitowych. Próbki przeznaczone do badań udarnościowych (z karbem U) po odlaniu posiadały wymiary:  $\phi 12 \times 120$  mm.

Badania przeprowadzono na trzech seriach wytopów, wprowadzając odpowiednio ilości antymonu, a w trzeciej serii (C) wprowadzono dodatkowo P i Cr.

Skład chemiczny staliwa z poszczególnych serii wytopów przedstawiono w tablicy nr 1.

Tablica 1

## Skład chemiczny otrzymanego staliwa manganowego

Składnik	Wytopy z serii A	Wytopy z serii B	Wytopy z serii C
Węgiel %	1,08 ÷ 1,11	1,15 ÷ 1,20	1,04 ÷ 1,09
Mangan %	11,3 ÷ 11,8	12,9 ÷ 13,1	10,7 ÷ 10,9
Krzem %	0,45 ÷ 0,48	0,31 ÷ 0,42	0,48 ÷ 0,57
Fosfor %	0,06 ÷ 0,07	0,07 ÷ 0,08	0,06 ÷ 0,08 <sup>x)</sup>
Siarka %	0,01 ÷ 0,02	0,012 ÷ 0,018	0,01 ÷ 0,02

x) Wprowadzony do wytopów dodatkowo fosfor w postaci Fe-P w całości przechodził do stopu.

W każdej serii przeprowadzono 4 wytopy, wprowadzając różne ilości antymonu:

- wytop nr 1 - 0,0% Sb (bez dodatków),
- wytop nr 2 - 0,05% Sb,
- wytop nr 3 - 0,10% Sb,
- wytop nr 4 - 0,15% Sb

W serii trzeciej (C) badań wprowadzono do ciekłego metalu dodatkowe składniki:

- wytop nr 5 - 0,15% Sb + 0,3% Cr,
- wytop nr 6 - 0,15% Sb + 0,15% P,

wytóp nr 7 - 0,15% Sb + 0,3% Cr + 0,15% P,

wytóp nr 8 - 0,10% Sb + 1,0% Cr,

wytóp nr 9 - 0,10% Sb + 1,0% Cr + 0,15% P

Odlane próbki poddano przesycaaniu w temperaturach 1050°C, 1000°C, 950°C, zaś próbki z serii A w temperaturze 900°C. Czas przesycaania wynosił: 1 godz, 30 min i 15 min. Po przesycaaniu próbki chłodzono w wodzie.

## 5.2. Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe na rozciąganie przeprowadzono tylko dla wytopów z serii A. Próbki do tych badań wytaczano z prętów o wymiarach  $\phi$  12 x 70. Średnica pomiarowa wynosiła  $\phi$  8 mm, a długość 40 mm. Wyniki badań przedstawiono w tablicy nr 2 i nr 3.

Tablica 2

Własności wytrzymałościowe staliwa wysokomanganowego  
( $R_m$  kG/mm<sup>2</sup>). Seria wytopów A

Seria nr wytopu	Obróbka cieplna przesycaanie w czasie 1 godziny			
	1050°C	1000°C	950°C	900°C
A 1	72,5	71,4	61,2	44,5
A 2	81,3	82,2	83,5	52,2
A 3	87,2	86,3	79,3	54,3
A 4	86,3	81,3	84,1	49,4

Tablica 3

Własności plastyczne staliwa wysokomanganowego (wydłużenie  $a_5$  w %)

Seria nr wytopu	Obróbka cieplna: przesycanie w czasie 1 godz			
	1050°C	1000°C	950°C	900°C
A 1	36,2	34,3	20,0	5,5
A 2	29,6	31,7	30,4	8,2
A 3	27,6	29,2	26,3	6,1
A 4	24,5	23,1	20,2	4,2

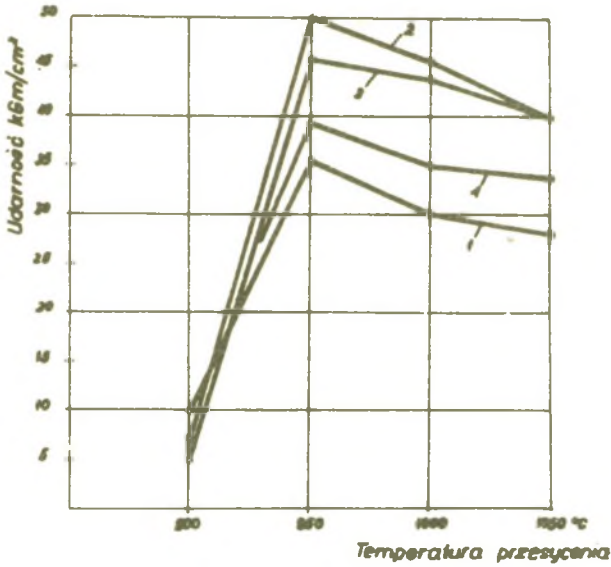
Na podstawie przedstawionych wyników własności wytrzymałościowych i plastycznych można stwierdzić, że dodatek Sb podnosi wytrzymałość staliwa manganowego. Najlepsze rezultaty modyfikacji osiąga się dla 0,1% Sb. Właściwości plastyczne staliwa, w zależności od wzrastającej zawartości Sb ciągle maleją. Najlepsze własności plastyczne uzyskuje się po przesycaniu w temperaturze 1050°C.

### 5.3. Badania udarowościowe

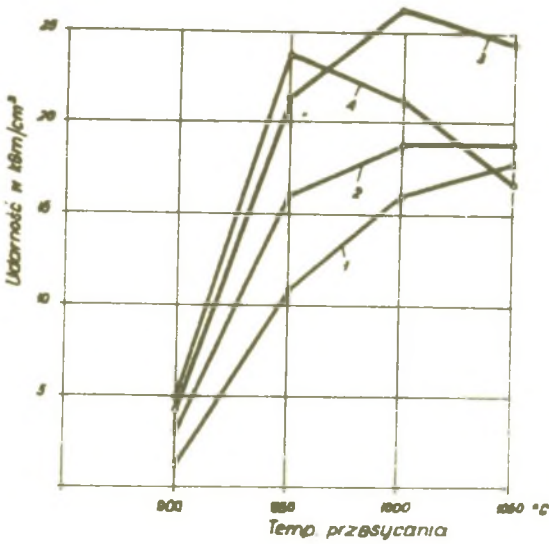
Badania udarowościowe przeprowadzono na próbkach odlewanych o wymiarach  $\phi 10^{\pm 0,2} \times 55$  mm. Po przesycaniu w części próbek wycinano karb znormalizowany w kształcie "U", pozostałą część próbek bez karbu również poddawano badaniom udarowościowym. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunkach 2 ÷ 9.

W wytopach serii C odlewano próbki o wymiarach  $\phi 12$ , a następnie obrabiano mechanicznie do wymiarów znormalizowanych.

Z przedstawionych wyników badań wynika, że dodatek antymonu podnosi udarność staliwa manganowego. W wytopach z serii A i B korzystne wyniki uzyskano przez wprowadzenie 0,05% Sb



Rys. 2. Udarność próbek bez karbu z wytopów serii A, w zależności od temperatury przesycania



Rys. 3. Udarność próbek z karbem "U" z wytopów serii A w zależności od temperatury przesycania. Czas przesycania 1 godz. Oznaczenia jak na rys. 2

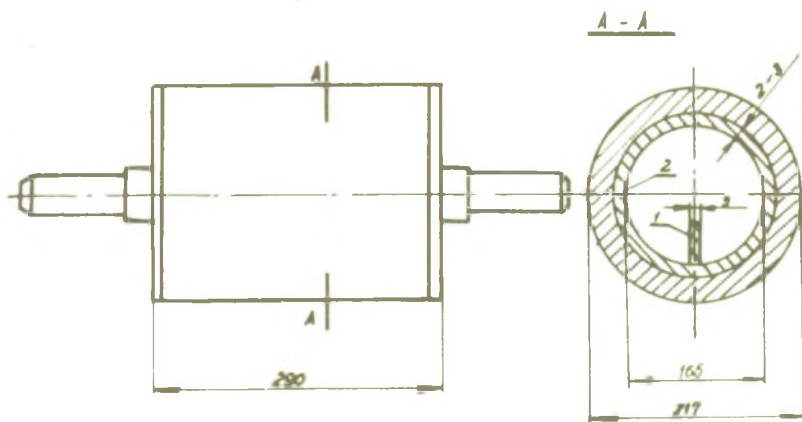


i 0,1% Sb; dalszy wzrost zawartości antymonu wpływa niekorzystnie. W wytopach serii C okazało się natomiast, że dodatek Sb wpływa niekorzystnie.

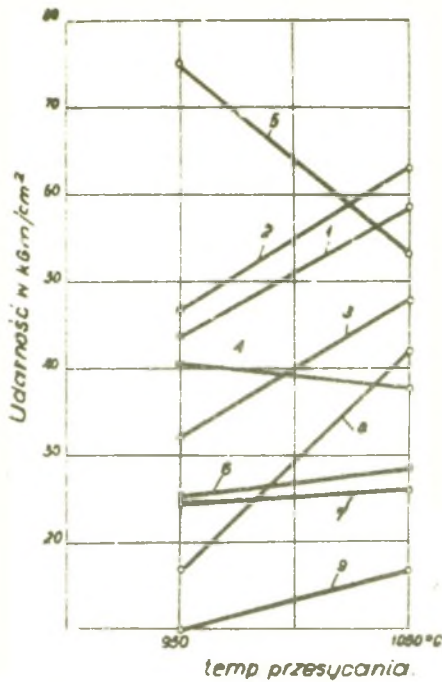
W tym przypadku osiągnięto korzystne rezultaty dodając do ciekłego metalu chrom i antymon. W toku badań nie ustalono jednak przyczyn tak niskiej udarności próbek z karbem z wytopów serii C. Badania w zakresie modyfikacji staliwa manganowego należy przeprowadzić w dalszym ciągu zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych.

#### 6. Zużycie "udarowo-ścierne" badanych staliw wysokomanganowych

Badania przeprowadzono w bębnie o szybkości obrotowej 100 obr/min. Bęben, o wymiarach podanych na rys. 10, był wewnątrz pokryty naspawaną warstwą stopu wysokomanganowego. Listwa przyspawana wewnątrz przenosi w górne położenie wszystkie

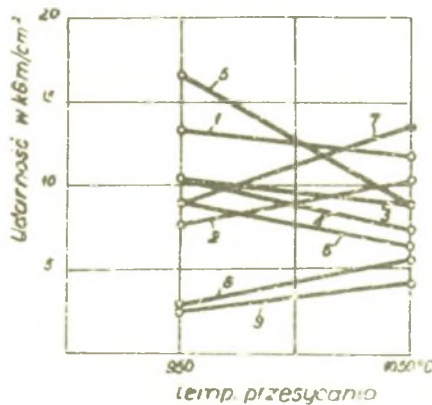


Rys. 10. Bęben do badań odporności staliwa na zużycie "udarowo-ścierne".

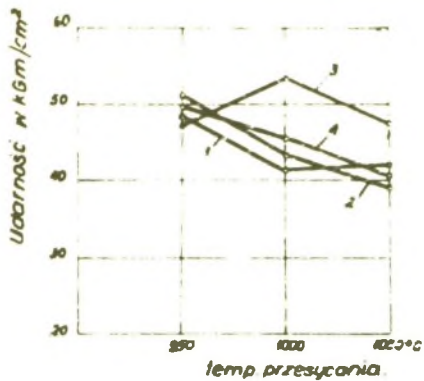


Rys. 8. Udarność próbek bez karbu z wytopów serii C w zależności od temperatury przesycaenia. Czas wyżarzania - 30 min.

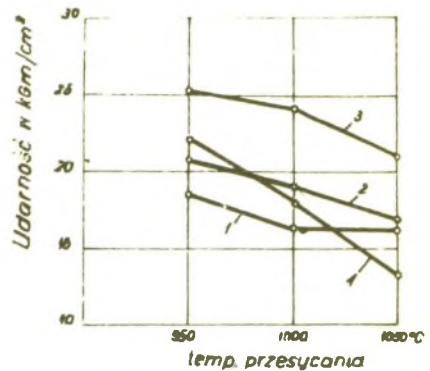
Objaśnienie oznaczeń: 1 - wytop C1 (bez dodatków), 2 - wytop C2 (0,05% Sb), 3 - wytop C3 (0,1% Sb), 4 - wytop C4 (0,15% Sb), 5 - wytop C5 (0,15% Sb + 0,3% Cr), 6 - wytop C6 (0,15% Sb + 0,16% P), 7 - wytop C7 (0,15% Sb + 0,3% Cr + 0,15% P), 8 - wytop C8 (0,10% Sb + 1,0% Cr) 9 - wytop C (0,10% Sb + 1,0% Cr + 0,15% P).



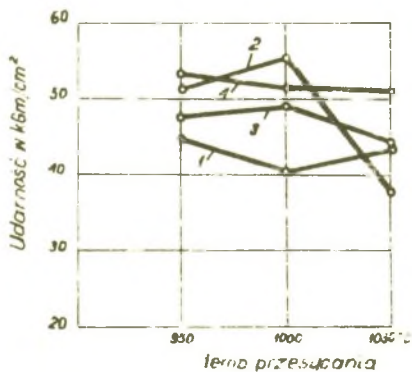
Rys. 9. Udarność próbek z karbem "U" z wytopów serii C w zależności od temperatury przesycaenia. Czas wyżarzania - 30 min. Objasnienie oznaczeń jak na rys. 8.



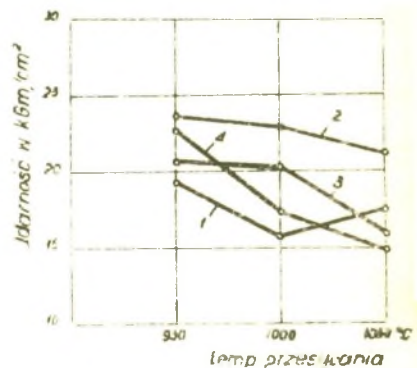
Rys. 4. Udarność próbek bez karbu z wytopów serii B w zależności od temperatury przesycaenia. Czas przesycaenia - 1 godz. Oznaczenia: 1 - wytop B1, 2 - wytop B2 - 0,05% Sb, 3 - wytop B3 - 0,1% Sb, 4 - wytop B4 - 0,15% Sb.



Rys. 5. Udarność próbek z karbem "U" z wytopów serii B w zależności od temperatury przesycaenia. Czas przesycaenia 1 godz. Oznaczenia jak na rys. 4



Rys. 6. Udarność próbek bez karbu z wytopów serii B w zależności od temperatury przesycaenia. Czas przesycaenia 30 min. Oznaczenie jak na rys. 4.



Rys. 7. Udarność próbek z karbem "U" z wytopów serii B w zależności od temperatury przesycaenia. Czas przesycaenia - 30 min.

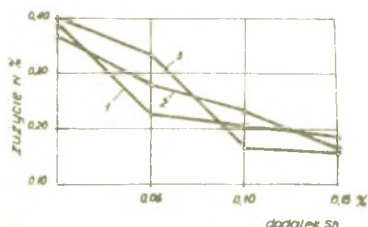
próbki, uniemożliwiając ich poślizg w bębnie. Metoda pomiaru odporności staliwa manganowego na zużycie "udarowo-ścierne" została opracowana i sprawdzona przez G. Kniaginina [5].

Pomiaru stopnia zużycia dokonywano przez ważenie próbek przed i po badaniu. Z każdego materiału (wytopu) badano po 10 próbek, każda o wymiarach: 10x10x25 mm. Średni ciężar próbki wynosił ok. 20 G. Próbę badania stopnia zużycia przeprowadzono w czasie 66,6 godz., tzn. bęben w czasie 1 cyklu badań wykonał 400 000 obrotów. Wyniki badań zużycia "udarowo-ściernego", przedstawiono na rys. 11 ÷ 14.

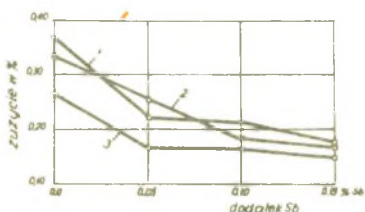
Przedstawione wyniki badań wskazują, że dodatek antymonu znacznie obniża zużycie staliwa manganowego. W warunkach badań laboratoryjnych stopień zużycia zmniejszył się prawie dwukrotnie. Badania stopnia zużycia próbek z wytopów serii C wykazały, że fosfor jest składnikiem, który zwiększa zużycie staliwa. Szczególnie duże zużycie obserwuje się dla prób z dodatkiem fosforu, przesycanych w temperaturze 1050°C. Chrom dodatnio wpływa na obniżenie stopnia zużycia staliwa, zmniejsza również wpływ temperatury na stopień zużycia udarowo-ściernego, jak również obniża szkodliwe działanie fosforu. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że chrom jest korzystnym dodatkiem do staliwa manganowego, modyfikowanego antymonem.

## 7. Badania metalograficzne

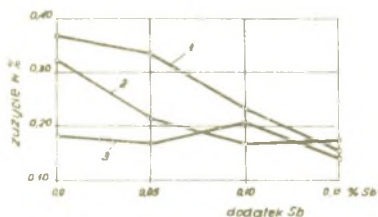
Badania metalograficzne na mikroskopie optycznym przeprowadzono dla wszystkich wytopów i próbek po przesycaniu. Badania metalograficzne na mikroskopie elektronowym przeprowadzono tylko dla próbek po odlaniu z wytopów serii A. W pracy zamieszczono tylko niektóre charakterystyczne zdjęcia mikrostruktur (rys. 15 ÷ 26).



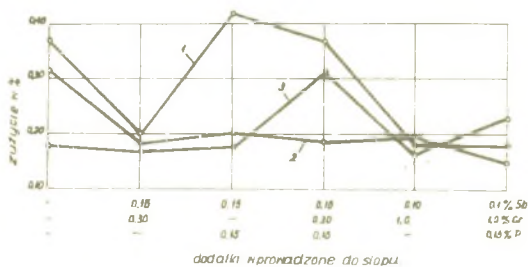
Rys. 11. Zużycie "udarowo-ścierne" próbek z wytopów serii A w zależności od temperatury przesycania oraz ilości wprowadzonego do stopu antymonu. Przesycania: 1 - 1050°C, 2 - 1000°C, 3 - 950°C. Czas przesycania - 1 godz.



Rys. 12. Zużycie "udarowo-ścierne" próbek z wytopów serii B w zależności od temperatury przesycania oraz ilości wprowadzonego do stopu antymonu. Przesycanie: 1 - 1050°C, 2 - 1000°C, 3 - 1050°C. Czas przesycania - 1 godz.

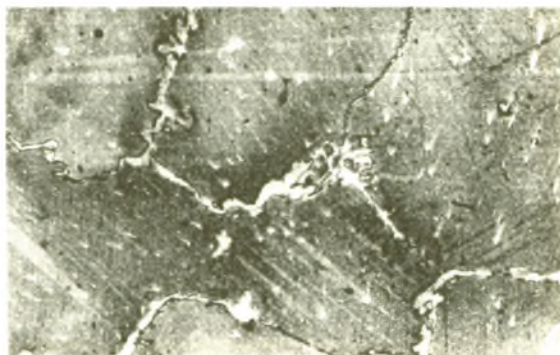


Rys. 13. Zużycie "udarowo-ścierne" próbek z wytopów serii C w zależności od temperatury przesycania oraz ilości wprowadzonego do stopu antymonu. Przesycanie: 1 - 1050°C, 2 - 1000°C, 3 - 950°C. Czas przesycania - 30 min.



Rys. 14. Zużycie "udarowo-ścierne" próbek z wytopów serii C a zależności od temperatury przesycania oraz dodatków wprowadzonych do stopu. Przesycanie: 1 - 1050°C, 2 - 1000°C, 3 - 950°C. Czas przesycania - 30 min.





Rys. 15. Stalwo wysokomanganowe niemodyfikowane. Austenit, węglki na granicach ziarn. Wytop B1. Trawiono 3% nitałem. Pow. 500x



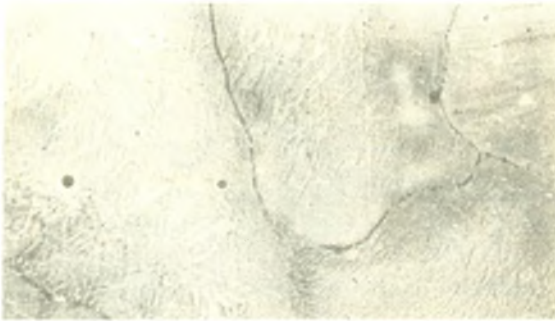
Rys. 16. Stalwo wysokomanganowe modyfikowane 0,10% Sb. Austenit, węglki na granicach ziarn. Wytop B3. Traw. 3% nitałem, pow. 500x



Rys. 17. Stalwo wysokomanganowe modyfikowane 0,15% Sb. Austenit, węglki na granicach ziarn i wewnątrz ziarn. Wytop B4. Trawiono 3% nitałem. Pow. 500x



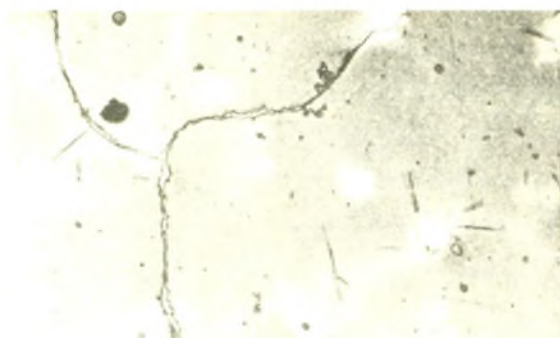
Rys. 18. Staliwo wysokomanganowe niemodyfikowane po przesyca-  
niu w temp. 950°C w czasie 30 min. Na granicach ziarn austeni-  
tu wydzielenia węglików. Wytop B1. Traw. w  $\text{FeCO}_3$ . Pow 500x



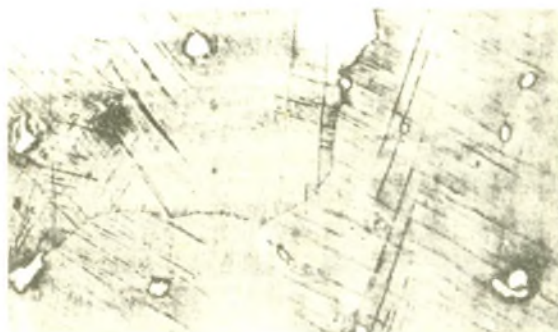
Rys. 19. Staliwo wysokomanganowe modyfikowane 0,10% Sb przesy-  
cane w temp. 950°C. Austenit oraz węgliki zwarte (kuliste) wy-  
dzielone na granicach wewnątrz ziarn. Wytop B3. Trawiono elek-  
trolitycznie w 2% HCl. Pow. 500x



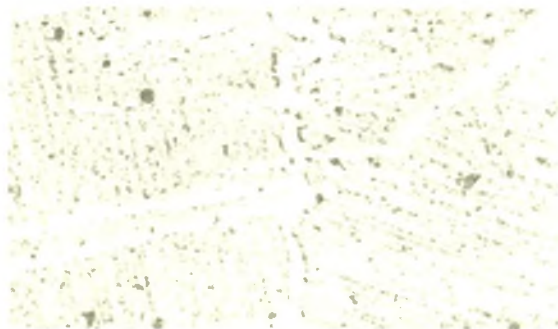
Rys. 20. Staliwo wysokomanganowe z dodatkiem 0,15% Sb + 0,15%  
P. Wytop C. Austenit, na granicach ziarn wydzielenia eutekty-  
ki fosforowej. Trawiono 3% nitałem. Pow. 500x.



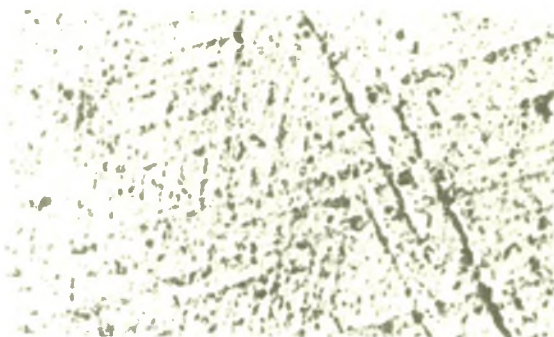
Rys. 21. Staliwo wysokomanganowe z dodatkiem 0,10% Sb + 1,0% Cr po odlaniu. Austenit, węgliki na granicach ziarn, wewnątrz ziarn węgliki kuliste. Wytop C. Trawiono 3% nitałem. Pow. 500x



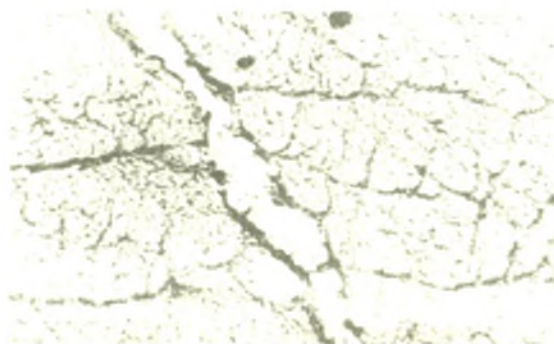
Rys. 22. Staliwo wysokomanganowe z dodatkiem 0,10% Sb + 1,0% Cr po przesycaaniu w temperaturze 1050°C w czasie 30 min. Austenit, węgliki kuliste wewnątrz ziarn. Wytop C. Traw. 3% mitallem. Pow. 500x.



Rys. 23. Staliwo wysokomanganowe niemodyfikowane po odlaniu. Widoczna granica ziarn oraz węgliki "iglaste". Wytop A1. Traw.  $\text{FeCl}_3$ . Pow. 10 000x.



Rys. 24. Staliwo wysokomanganowe niemodyfikowane po odlaniu. Wewnątrz ziarna widoczne węgliki iglaste, oraz niewidoczne wydzielenia w charakterystycznym układzie "martenzytycznym". Wytop A1. Traw.  $\text{FeCl}_3$ . Pow. 10 000x.



Rys. 25. Staliwo wysokomanganowe modyfikowane 0,10% Sb po odlaniu. Wydzielone węgliki na granicy ziarn austenitu. Wytop A3. Traw.  $\text{FeCl}_3$ . Pow. 10 000x.



Rys. 26. Staliwo wysokomanganowe modyfikowane 0,15% po odlaniu. Ziarno austenitu, trawiono  $\text{FeCl}_3$ . Pow. 30 000x.



Z obserwacji metalograficznych wynika, że dodatek antymonu powoduje zmniejszenie ilości wydzielonych węglików na granicach ziarn. Większe zawartości antymonu (0,15%) wpływają również na powstanie węglików kulistych, wydzielonych wewnątrz ziarn. Obserwując struktury metalograficzne widać wyraźnie, że dodatek Sb zmniejsza ilość wydzieleni na granicach ziarn, jak również likwiduje całkowicie wydzielenia iglaste węglików wewnątrz ziarn.

Na obrazach struktury staliwa niemodyfikowanego obserwuje się również wydzielenia punktowe w układzie podobnym do martenzytycznego. Natomiast w przypadku staliwa modyfikowanego antymonem podstruktura martenzytyczna całkowicie zanika. Obserwuje się tylko punkty o przypadkowym rozmieszczeniu.

Z przeprowadzonych obserwacji struktur można wysunąć wniosek, że dodatek antymonu ogranicza ilość, jak również szybkość wydzieleni węglików. Wpływ ten jest bardzo korzystny, ponieważ pozwala na zastosowanie mniejszych szybkości chłodzenia. Przy odlewach grubościennych można dzięki temu uzyskać bardziej jednorodną strukturę po przesyceniu na całym przekroju odlewu.

Również korzystnym, zarówno pod względem wytrzymałościowym, jak i odporności na zużycie "udarowo-ścierne", okazał się chrom. Dodatek antymonu w tym przypadku ogranicza wydzielenie węglików na granicach ziarn. Pojawiająca się węgliki wewnątrz ziarn, pozostające nawet po przesycaniu, nie wpływają na udarność. Jak wykazały badania ścieralności, chrom wpływa na zmniejszenie stopnia zużycia. Można przypuszczać, że istniejące węgliki kuliste wewnątrz ziarn powodują wprost odporności staliwa na ścieranie.



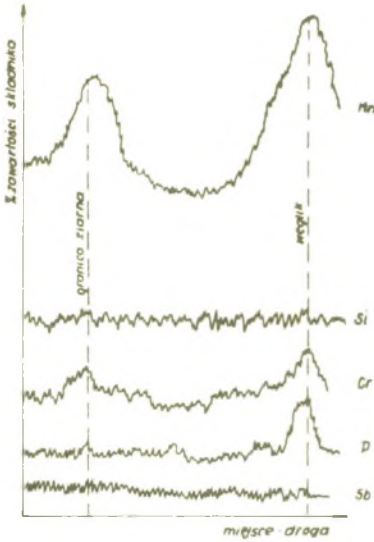
### 8. Segregacja składników stopowych w staliwie wysokomanganowym modyfikowanym antymonem

Badania segregacji mikrostrukturalnej przeprowadzono na mikrosondzie typu MAR-1. Do badań użyto próbki z wytopów serii B. Zbadano jakościowo rozkład manganu, krzemu, chromu, fosforu i antymonu w staliwie po odlaniu. Jakościowe wyniki badań przedstawiono schematycznie na rys. 27 ÷ 29.

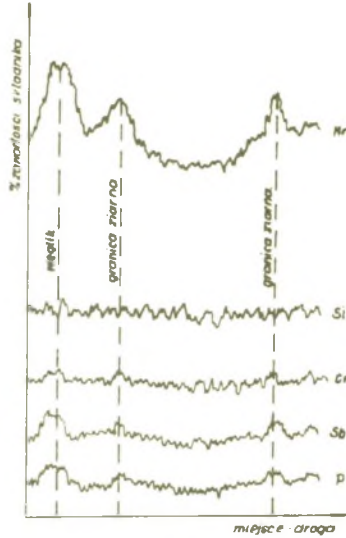
Badania mikrosegregacji przeprowadzono na próbkach po odlaniu oraz przesyconych w różnych temperaturach 950 + 1050°C. W próbkach po obróbce cieplnej nie wykryto jednak zmian w rozkładzie składników stopowych. Procesy dyfuzji zlikwidowały różnice składu chemicznego w czasie wysokotemperaturowego wygrzewania staliwa.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że dodatek antymonu powoduje zmniejszenie segregacji składników stopowych, a także zmniejsza ilość manganu zarówno na brzegach ziarn jak również w okolicy wydzielonych wewnątrz ziarn węglików. Bardzo korzystnym okazał się wpływ antymonu na zmniejszenie lub nawet prawie całkowite zlikwidowanie segregacji fosforu i chromu.

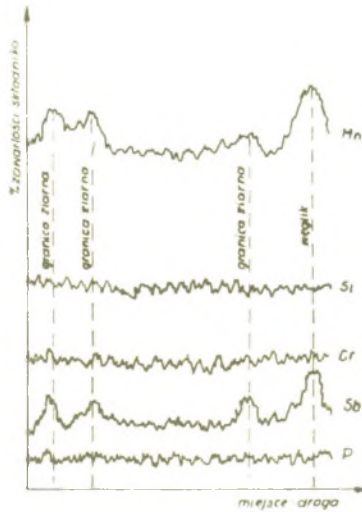
Równocześnie jednak przy wzrastającej zawartości antymonu zaczyna się pojawiać segregacja wprowadzonego modyfikatora. Można przypuszczać, że zjawisko to spowoduje pogorszenie właściwości staliwa tym bardziej, że antymon znacznie trudniej będzie dyfundował w czasie przesycań, jako że posiada dużą masę atomową. Optymalną granicę zawartości antymonu można przyjąć w zakresie 0,08 ÷ 0,1%. Badania w warunkach przemysłowych pozwolą bardziej dokładnie i praktycznie ustalić optymalną granicę zawartości antymonu w staliwie.



Rys. 27. Mikrosegregacja składników stopowych w staliwie wysokomanganowym niemodyfikowanym. Próbka z wytopu B1 po odlaniu



Rys. 28. Mikrosegregacja składników stopowych w staliwie wysokomanganowym modyfikowanym 0,10% Sb. Próbka z wytopu B3 po odlaniu



Rys. 29. Mikrosegregacja składników stopowych w staliwie wysokomanganowym modyfikowanym 0,15% Sb. Próbka z wytopu B4 po odlaniu.

## 9. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że w warunkach laboratoryjnych wytopów staliwa manganowego dodatek antymonu korzystnie wpływa na własności staliwa manganowego. Podnosi wytrzymałość na rozciąganie, udarność oraz znacznie zwiększa odporność staliwa na zużycie "udarowo-ścierne". Niekorzystnie wpływa na własności plastyczne staliwa. W tym zakresie należy jednak przeprowadzić dalsze i szersze badania, ponieważ w wytopach serii C uzyskano znacznie niższą udarność, niż w przypadku wytopów A lub B.

Antymon okazał się korzystnym modyfikatorem pod względem wpływu na strukturę staliwa manganowego. Znacznie zmniejsza ilość wydzieleni węglików na granicach ziarn, a przy większej zawartości pojawiają się węgliki kuliste wewnątrz ziarn. Należy przypuszczać, że między innymi ten czynnik wpływa na podwyższenie odporności staliwa na zużycie,.

Wszystkie próbki ze staliwa manganowego modyfikowanego antymonem wykazały podwyższoną odporność na zużycie "udarowo-ścierne", przy czym odporność ta wzrasta prawie dwukrotnie.

Antymon powoduje zmniejszenie mikrosegregacji składników szkodliwych, szczególnie chromu i fosforu. Jak wykazały wstępne próby dodatek chromu do staliwa manganowego modyfikowanego korzystnie wpływa na udarność, jak również na odporność staliwa na zużycie "udarowo-ścierne".

Dodatek antymonu do staliwa manganowego wpływa na polepszenie podstawowych właściwości tego tworzywa. Dla potwierdzenia i praktycznego stosowania technologii modyfikacji należy przeprowadzić szereg dalszych prób nie tylko laboratoryjnych, ale również przemysłowych. Badania te winny ustalić optymalne warunki modyfikacji, jak również kinetykę procesów modyfikacji staliwa manganowego przy pomocy antymonu.

## LITERATURA

- [1] Tunkow B.P.: Wlijanje chimičeskogo sostawa na iznostoikost litoj vysokomargansowistoje stali. WNITOL. Mašgiz 1953.
- [2] Niechendzi J.A.: Stalnoje litje. Metallurgizdat, 1948.
- [3] Avery H. Day M: Austenitic manganese steel. Metals Handbook 1948.
- [4] Podwoiskij L.P., Tunkow W.P.: Litiejnoje proizvodstwo, 1952 nr 9.
- [5] Kniagin G.: Staliwo austenityczne manganowe. Kraków 1968.
- [6] Hudremont E.: Učenije o specialnych stalach. Metallurgizdat, 1959.
- [7] Parlos A., Greery M.: Hadfield Manganese Steel. Metals and Alloys, 1941 nr 12 str. 629-697.
- [8] Tunkow W.P.: Sowremennaja tehnologija wyplawki stali dla fasonnogo litja. Mašgiz, 1953.
- [9] Fremont P., Stransky E.: Fonderie nr 253, 1967 r.
- [10] Praca zbiorowa: Margancowistaja stal. Metallurgizdat, 1959.
- [11] Karmazin C.J.: Wysokomargancowistyje stali. Kačestwiennaja stal, 1934, nr 6.
- [12] Prospekt odlewni staliwa firmy Sanyo Steel. Japonia, 1955.
- [13] Pramanik K., Roesch K.: Aus Wissenschaft und Praxis des Giessereiwesseb. Dusseldorf 1965.
- [14] Durmała Z.: Przegląd Odlewnictwa 7/1963, Prace I.O.-3-4. 1967.
- [15] Praca zbior.: Bor, wapń, niob i cyrkon w cugunie i stali. Metallurgizdat 1961.
- [16] Krecšanowskij N.S., Chenkin M.L.: Puti powyšenija mehaničeskich swoist stalnogo litja. NTO Mašprum. Mašgiz 1955.
- [17] Prosfirin W.I., Krešanowskij N.S. i inni: Woprosy metalłowiedienija austenitnych stalej. Sbornik statiej. Mašgiz 1952.
- [18] Własow W. ., Komolosa E.F.: Litaja wysoko margancowistaja stal. Maszgiz, 1963.

- [19] Jura S.: Określenie zależności między parametrami fizycznymi modyfikatorów, a ich wpływem na rozdrobnienie struktury pierwotnej stopów Pb, Zn, Sb i Al. Praca doktorska. Gliwice 1962.
- [20] Jura S.: Modelowe badania procesów modyfikacji metali. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika 32, Gliwice, 1968 r.

#### ВЫСОКОМАРГАНЦЕВИСТА ЛИТА СТАЛ МОДИФИЦИРОВАНА СУРЬМОЙ

##### Р е з ю м е

В статье приведены результаты исследований по повышению механических свойств высокомарганцевистой литой стали путем модифицирования сурьмой. В результате модифицирования сурьмой получили как значительное повышение сопротивления растяжению, так и повышение ударной вязкости и устойчивости на "ударно-абразивный" износ.

#### HIGH PERCENTAGE MANGANIC CAST STEEL MODIFIED BY ANTIMONY

##### S u m m a r y

In this article have been put in evidence the results of researches about the increase of the mechanical properties of high percentage manganic cast steel by applying of antimony as a modifying supplement. As a result of modifying by antimony a serious increase of endurance has been obtained so as stretching resistance dropping strength, and the "abrasing-dropping" resistance.