

Andrzej Janus

**Kształtowanie struktury odlewów
z austenitycznego żeliwa Ni-Mn-Cu**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2013

Recenzenci

Dariusz KOPYCIŃSKI
Marek Sławomir SOIŃSKI

Opracowanie redakcyjne

Hanna JUREK

Korekta

Alina KACZAK

Projekt okładki

Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficina.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-786-3

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 717/2013.

Spis treści

| | |
|--|----|
| 1. Wprowadzenie | 5 |
| 2. Część teoretyczna | 9 |
| 2.1. Czynniki wpływające na przebieg krzepnięcia żeliwa | 9 |
| 2.2. Skłonność żeliwa do zabielen | 14 |
| 2.3. Krystalizacja austenitu pierwotnego | 17 |
| 2.4. Krystalizacja eutektyki grafitowej | 19 |
| 2.5. Ekwiwalent niklowy | 21 |
| 2.6. Segregacja pierwiastków w austenicie | 28 |
| 3. Cel, zakres i metodyka badań | 33 |
| 3.1. Dobór zakresu zmian składu chemicznego żeliwa | 35 |
| 3.2. Plan eksperymentu | 37 |
| 3.3. Przebieg wytopów | 37 |
| 3.4. Analiza składu chemicznego | 38 |
| 3.5. Metodyka i zakres badań | 41 |
| 4. Analiza procesu krzepnięcia żeliwa | 45 |
| 4.1. Pomiary procesu krzepnięcia żeliwa – metoda ATD | 45 |
| 4.2. Analiza wyników pomiarów ATD | 52 |
| 4.2.1. Temperatura likwidus żeliwa podeutektycznego | 52 |
| 4.2.2. Temperatura likwidus żeliwa nadeutektycznego | 55 |
| 4.2.3. Maksymalna rozpuszczalność węgla w ciekłym żelwie | 58 |
| 4.2.4. Wpływ składu chemicznego na położenie punktu eutektycznego | 60 |
| 4.2.5. Wpływ składu chemicznego na temperaturę minimalną i maksymalną przechłodzenia eutektycznego | 61 |
| 5. Skłonność żeliwa do zabielen | 65 |
| 5.1. Pomiary skłonności żeliwa do zabielen | 65 |
| 5.2. Wpływ składu chemicznego na stopień zabielenia odlewów | 67 |
| 6. Zdolność żeliwa do grafityzacji – ilość grafitu | 77 |
| 7. Cechy grafitu | 81 |
| 7.1. Metodologia oceny cech grafitu | 81 |
| 7.2. Wpływ stopnia nasycenia eutektycznego S_C na cechy wydzielen grafitu | 82 |
| 7.3. Wpływ pierwiastków na cechy wydzielen grafitu | 87 |
| 7.3.1. Wpływ węgla | 88 |
| 7.3.2. Wpływ krzemu | 88 |
| 7.3.3. Wpływ niklu | 90 |
| 7.3.4. Wpływ manganu | 91 |
| 7.3.5. Wpływy miedzi | 91 |
| 7.4. Analiza dyskryminacyjna wpływu składu chemicznego żeliwa na cechy wydzielen grafitu | 97 |

| | |
|--|-----|
| 8. Równanie ekwiwalentu niklowego | 101 |
| 9. Segregacja pierwiastków w surowych odlewach | 111 |
| 9.1. Segregacja całkowita | 111 |
| 9.2. Mikrosegregacja w dendrytach austenitu | 115 |
| 10. Twardość surowych odlewów | 119 |
| 10.1. Wpływ składu chemicznego | 119 |
| 10.2. Wpływ liczby faz wysokowęglowych | 121 |
| 10.3. Wpływ rodzaju osnowy metalowej | 124 |
| 11. Obróbka cieplna surowych odlewów | 127 |
| 11.1. Wyżarzanie surowych odlewów w temperaturze 900 °C | 127 |
| 11.2. Wygrzewanie surowych odlewów w temperaturze 400–600 °C | 137 |
| 12. Wyniki badań elementów maszyn wykonanych z żeliwa Ni-Mn-Cu | 147 |
| 12.1. Bimetaliczne odlewy tłoków | 147 |
| 12.2. Odlewy łopatek do narzucarek | 152 |
| 13. Podsumowanie | 157 |
| Literatura | 163 |
| Streszczenie w języku angielskim | 177 |

1. Wprowadzenie

Żeliwo austenityczne ma zastosowanie w produkcji odlewów, od których wymagane są specjalne właściwości, między innymi możliwość pracy w niskiej i podwyższonej temperaturze, odporność na szoki termiczne, mała podatność magnetyczna, duża odporność na korozję w kwasach [1], [90]–[92], [241], [289], [307]. Ze względu na większą, niż w pozostałych gatunkach żeliwa, rozszerzalność cieplną (zbliżoną do rozszerzalności stopów aluminium) stosowane jest również w technologii Alfer (Alfin) [217], [219], wykorzystywanej między innymi do produkcji bimetalicznych odlewów aluminiowo-żeliwnych [205], [227].

Typowym przedstawicielem stopu spełniającego te wymagania jest wysokoniklowe żeliwo Ni-Resist zawierające 18–36% Ni [191], [192]. Duża zawartość tego drogiego pierwiastka i związane z tym duże koszty produkcji odlewów to podstawa prac poświęconych możliwościom częściowego zastąpienia go miedzią i manganem [121], [150], [220], [229], [257], [282], [285], czyli pierwiastkami, które podobnie jak nikiel stabilizują austenit. Podstawowym problemem tego rozwiązania jest ustalenie dopuszczalnych granic zamiany pierwiastków.

Uzyskanie austenitycznej struktury odlewów wymaga wprowadzenia do stopu odpowiednio dużej, sumarycznej zawartości pierwiastków blokujących przemianę, które mogą wystąpić podczas nierównowagowego stygnięcia odlewów. Pierwiastki te, głównie w wyniku zmniejszenia szybkości dyfuzji węgla w austenicie [186], [244], [258], muszą odpowiednio skutecznie wydłużyć czas inkubacji i/lub obniżyć temperaturę: dyfuzyjnej przemiany eutektoidalnej [2], [153], [161], bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej [15] i częściowo dyfuzyjnej przemiany bainitycznej [28], [30], [262], [297]. Potrzebną do tego sumaryczną zawartość pierwiastków określa minimalna wartość ekwiwalentu niklowego. Zarówno sposób obliczenia (ocena intensywności wpływu pierwiastków na proces stabilizowania austenitu), jak i wymagana minimalna wartość ekwiwalentu, przedstawiane są w literaturze w sposób niejednoznaczny [126], [280], [286]. Wynika to między innymi z tego, że o strukturze i właściwościach odlewów decyduje nie tylko ich skład chemiczny, lecz również parametry procesu technologicznego, w tym głównie szybkość stygnięcia w formie odlewniczej [260]. Ponadto żadna z tych zależności nie uwzględnia równoczesnego oddziaływania wszystkich pierwiastków występujących w żelwie Ni-Mn-Cu. Dlatego wydaje się

celowe podjęcie próby kompleksowej (jakościowej i ilościowej) oceny wpływu składu chemicznego i wybranych parametrów technologicznych na przebieg procesu krzepnięcia i krystalizacji odlewów wykonanych z żeliwa niklowo-manganowo-miedziowego.

O właściwościach odlewów decyduje w dużej mierze sposób krzepnięcia żeliwa. W założeniu żeliwo Ni-Mn-Cu powinno krzepnąć zgodnie z układem stabilnym. Pojawienie się w odlewach zabieleń może spowodować niekorzystną zmianę wielu właściwości technologicznych i użytkowych, między innymi wyraźne pogorszenie skrawalności odlewów. Pierwiastkiem, który w badanym żeliwie może zwiększyć skłonność do krzepnięcia w układzie metastabilnym jest mangan – główny stabilizator austenitu. Jednak jego negatywne oddziaływanie jest częściowo kompensowane przez pozostałe pierwiastki stabilizujące austenit – nikiel i miedź. Odpowiedzi wymaga pytanie, jaki jest stopień tej kompensacji. W tym kontekście ważne jest również przeprowadzenie analizy mającej na celu określenie, w jakim stopniu, w wysokostopowym żeliwie jakim jest żeliwo Ni-Mn-Cu, możliwe jest poprawne określenie stopnia eutektyczności stopu z wykorzystaniem powszechnie stosowanych w praktyce zależności [73], [188], [223].

Równie istotne, jak określenie wpływu niklu, manganu i miedzi na przebieg krzepnięcia odlewów, jest z kolei określenie wpływu zawartości węgla oraz krzemu na trwałość austenitycznej osnowy. W wielu pracach dotyczących żeliwa austenitycznego zagadnienie to jest pomijane lub traktowane marginesowo. Uwzględnienie obecności węgla i krzemu wymaga jednak opracowania nowego, zmodyfikowanego równania ekwiwalentu niklowego.

Minimalna wartość ekwiwalentu określa możliwość uzyskania austenitycznej struktury w surowych odlewach. W większości przypadków nie jest to austenit w pełni stabilny. Nierównowagowe warunki krzepnięcia i stosunkowo duża szybkość stygnięcia odlewów prowadzą do przesylenia go węglem, w stopniu zależnym od średniego stężenia i stopnia segregacji pozostałych pierwiastków rozpuszczonych w osnowie metalowej żeliwa [40], [202]. Wygrzewanie (wyżarzanie) odlewów w temperaturze aktywującej dyfuzję węgla może więc doprowadzić, szczególnie w stopach o niższej wartości ekwiwalentu niklowego, do przynajmniej częściowego rozpadu austenitu. Oznacza to, że w odlewach pracujących w podwyższonej temperaturze może dojść do samorzutnej zmiany struktury.

Wydaje się, że to niekorzystne, z perspektywy możliwości uzyskania trwałego termodynamicznie austenitu, zjawisko może być jednak wykorzystane do korzystnej, kontrolowanej zmiany struktury i właściwości żeliwa. Istnieje potencjalna możliwość uzyskania nietrwałego austenitu (dla obniżonej sumarycznej zawartości niklu, manganu i miedzi), który w wyniku obróbki cieplnej surowych odlewów powinien ulec przynajmniej częściowej przemianie w przesycony węglem ferryt iglasty (bainityczny) [109], [117], [156]. Wydaje się, że stopień tej przemiany można kontrolować parametrami obróbki cieplnej odlewów, uzyskując tym samym najkorzystniejszy, w konkret-

nym zastosowaniu, wybór między wytrzymałością i plastycznością materiału, analogicznie do przypadku stopów hartowanych z przemianą izotermiczną [28], [48], [88], [89], [138]–[140], [215], [224], [245], [311]. Stwarza to możliwość (pod warunkiem doboru odpowiedniego składu chemicznego) wytwarzania odlewów, które, charakteryzując się dobrą skrawalnością w stanie po odlaniu (struktura austenityczna), wykażą dużą wytrzymałość oraz odporność na zużycie ścierne po obróbce cieplnej – podobnie jak w przypadku odlewów o strukturze bainitycznej lub ausferrytycznej [84], [99], [117], [156], [157], [254], [297]. Stosunkowo duża sumaryczna zawartość niklu, manganu i miedzi powinna dodatkowo zapewnić większą niż w przypadku niskostopowego żeliwa, hartowanego z przemianą izotermiczną, odporność korozyjną odlewów [87], [112].

Istnieje więc potencjalna możliwość powstania struktury zbliżonej morfologicznie do struktury bainitu lub ausferrytu uzyskiwanego w wyniku hartowania odlewów z przemianą izotermiczną [47], [78], [137], [291], [305].

Zastąpienie hartowania, jak na przykład dla żeliwa ADI, procesem wygrzewania surowych odlewów, w celu uzyskania ferrytu iglastego, może przynieść wymierne korzyści w pełni kompensujące większy koszt materiałów wsadowych, między innymi:

- uzyskanie jednorodnej struktury w całym przekroju masywnych odlewów grubościennych,
- w odlewach o znacznie zróżnicowanych grubościach ścianek uniknięcie powstawania naprężeń hartowniczych,
- wyeliminowanie kłopotliwych technologicznie i szkodliwych dla środowiska kąpieli solnych, stosowanych w procesie hartowania z przemianą izotermiczną,
- uzyskanie, z racji spowolnienia, procesów przemian fazowych, pełniejszej kontroli nad sposobem i stopniem rozpadu austenitu.

Sposób i stopień rozpadu austenitu, zarówno w żelwie hartowanym po austenitacji, jak i w poddanym wygrzewaniu żelwie austenitycznym, zależą od wielu czynników. Oprócz wymienionych wcześniej, tj. średniego stężenia i stopnia segregacji pierwiastków rozpuszczonych w austenicie, są nimi temperatura, czas wygrzewania odlewów oraz szybkość ich chłodzenia po wygrzewaniu [1], [4], [33], [94], [153], [307].

Parametry procesu wygrzewania żeliwa Ni-Mn-Cu (czas, temperatura, szybkość chłodzenia) mogą różnić się od parametrów hartowania żeliwa niskostopowego. Ze względu na obecność podwyższonych zawartości dodatków stopowych, hamujących dyfuzję węgla w austenicie, wymagane wartości tych parametrów mogą być znacząco większe. Pozwala to jednak na pełniejszą kontrolę procesu przemiany austenitu niż w żelwie hartowanym [48].

Potencjalne możliwości tkwiące w żelwie Ni-Mn-Cu zostały częściowo potwierdzone wynikami prób eksploatacyjnych odlewów wykonanych w skali półtechnicznej. Dotyczy to zarówno żeliwa stricte austenitycznego (o wysokiej wartości ekwiwalentu

niklowego), jak i żeliwa o mniej trwałej strukturze, którą zmieniono w wyniku obróbki cieplnej odlewów.

W pierwszym przypadku wykonano technologią Alfer i poddano próbom silnikowym bimetaliczne tłoki wyposażone w żeliwne wkładki nośne pod pierścienie uszczelniające. Nie stwierdzono zmiany struktury żeliwa. Nie nastąpiło również zniszczenie dyfuzyjnej warstwy łączącej materiał tłoka z żeliwną wkładką [118], [227], [228].

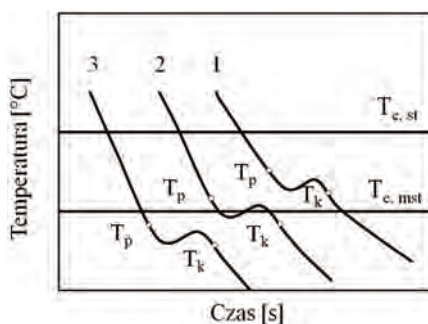
W drugim przypadku poddano badaniom eksploatacyjnym obrobione cieplnie odlewy łopatek stosowanych w narzucarkach [125]. Odlewy łopatek wykonano ze sferoidalnego żeliwa niklowo-manganowo-miedziowego. Uzyskano pozytywne wyniki dotyczące odporności tych odlewów na zużycie ścierne.

Jednym z efektów prac dotyczących żeliwa Ni-Mn-Cu było uzyskanie dwóch patentów [121], [229].

2. Część teoretyczna

2.1. Czynniki wpływające na przebieg krzepnięcia żeliwa

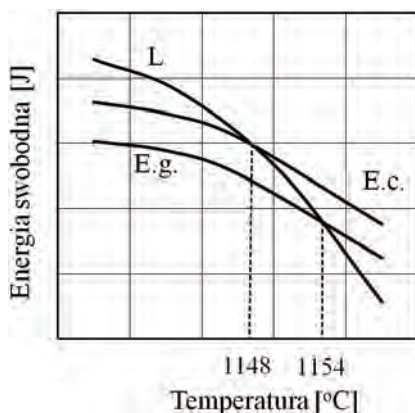
O strukturze i właściwościach żeliwa w dużej mierze, a w przypadku żeliwa austenitycznego prawie wyłącznie, decyduje przebieg procesu krystalizacji pierwotnej. Dla żeliwa o składzie eutektycznym proces ten polega na równoczesnym krzepnięciu dwóch faz tworzących eutektykę: austenitu i cementytu (krzepnięcie stopu wg układu metastabilnego) lub austenitu i grafitu (krzepnięcie stopu wg układu stabilnego). W szczególnych przypadkach mogą zachodzić obydwa procesy, tworząc strukturę żeliwa połowicznego [59], [116], [180], [223]. Ilustrują to krzywe krzepnięcia żeliwa o składzie eutektycznym przedstawione na rysunku 2.1. O sposobie krzepnięcia żeliwa decyduje położenie zakresu temperatury krzepnięcia eutektyki (temperatura początkowa T_p i końcowa T_k) w stosunku do równowagowej temperatury krystalizacji ledeburytu $T_{e,mst}$ i eutektyki grafitowej $T_{e,st}$ [59], [68], [171], [177], [278].



Rys. 2.1. Krzywe krzepnięcia żeliwa eutektycznego:
1 – żeliwo szare, 2 – żeliwo połowiczne, 3 – żeliwo białe [59]

O tym, czy krzepnięcie żeliwa przebiega zgodnie z układem metastabilnym lub stabilnym, decyduje wiele czynników, które wpływając na fizykochemiczne właściwości kąpieli metalowej decydują o skłonności stopu do przechłodzenia [180].

W ujęciu termodynamicznym w wolno chłodzonym podwójnym, eutektycznym stopie Fe-C powinna krystalizować eutektyka grafitowa, gdyż poniżej temperatury likwidus jej energia swobodna jest mniejsza niż energia swobodna ledeburytu (rys. 2.2). Podobnie w stopie o składzie nadeutektycznym, preeutektyczną fazą krzepnącą bezpośrednio z cieczy powinien być grafit, gdyż z kolei jego energia swobodna jest mniejsza niż energia swobodna cementytu. Jednak zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku prawdopodobieństwo powstania homogenicznych zarodków grafitu jest pomijalnie małe w porównaniu z prawdopodobieństwem powstania zarodków cementytu lub austenitu eutektycznego. Prawdopodobieństwo powstania odpowiednio dużego klasteru grafitu, który w sprzyjających warunkach może przekształcić się w zarodek tej fazy, jest co najmniej 10^{40} razy mniejsze niż prawdopodobieństwo powstania podobnego pod względem wielkości klastera cementytu lub austenitu [177]. Jeżeli weźmie się dodatkowo pod uwagę czynnik kinetyczny preferujący taki sposób przemiany, by zachodziła ona z największą szybkością, to staje się oczywiste, że nawet przy niewielkim przechłodzeniu możliwe jest powstawanie cementytu zamiast grafitu. Jest to tym bardziej prawdopodobne, im mniejsze jest stężenie węgla w stopie oraz im większa jest szybkość chłodzenia odlewu [59], [96], [301].



Rys. 2.2. Wpływ temperatury na energię swobodną ciekłego żelaza (L), ledeburytu (E.c.) i eutektyki grafitowej (E.g.) [247]

Sytuacja może zmienić się, gdy proces krzepnięcia stopów Fe-C odbywa się w warunkach technicznych. Z jednej strony występująca w praktyce duża szybkość chłodzenia odlewów (silne przechłodzenie temperaturowe przemiany eutektycznej) sprzyja krzepnięciu w układzie metastabilnym, z drugiej jednak strony pojawiają się czynniki, które mogą sprzyjać krzepnięciu zgodnie z układem stabilnym. Występujące w kąpieli metalowej wtrącenia niemetaliczne i cząstki węgla mogą odgrywać w pierwszym etapie krystalizacji znaczącą rolę w procesie zarodkowania heterogenicznego. Podczas

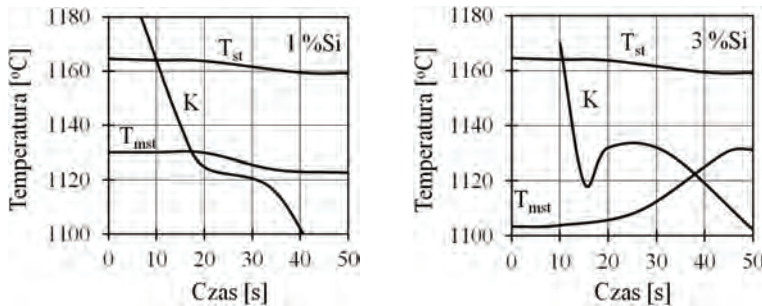
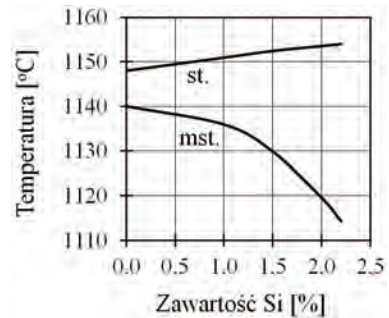
krzepnięcia żeliwa następuje więc zarówno zarodkowanie homogeniczne, jak i wymagające prawie dziesięciokrotnie mniejszego przechłodzenia, czyli zarodkowanie heterogeniczne [247].

Istotny wpływ na sposób krzepnięcia żeliwa wywiera również rodzaj i stężenie pozostałych (po za węglem) pierwiastków wprowadzonych do stopu. Mogą one zmieniać zarówno różnicę między równowagową temperaturą krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym $\Delta T_e = T_{e,st} - T_{e,mst}$, jak i początkową T_p oraz końcową T_k rzeczywistą temperaturę krystalizacji eutektyki.

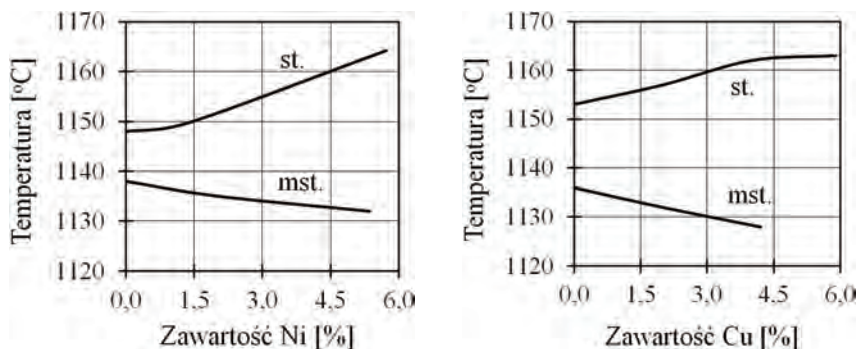
Krzem sprzyja krzepnięciu żeliwa zgodnie z układem stabilnym. Podwyższa on nieznacznie temperaturę $T_{e,st}$ i silnie obniża temperaturę $T_{e,mst}$, zwiększając różnicę między równowagową temperaturą krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym ΔT_e [44], [185], [203] (rys. 2.3). Wpływ Si na minimalną temperaturę krzepnięcia eutektyki jest nieznaczny, ale wyraźnie zwiększa się rekalescencja (różnica między najwyższą i najniższą temperaturą krzepnięcia eutektyki [271]) (rys. 2.4).

Nikiel i miedź, podobnie jak krzem, zwiększają różnicę temperatury ΔT_e . Pomimo że intensywność ich wpływu jest różnie oceniana przez poszczególnych autorów [42], [44], [73], można przyjąć, że oddziałują one znacznie słabiej w porównaniu z krzemem (rys. 2.5).

Rys. 2.3. Wpływ krzemu na temperaturę przemiany eutektycznej żeliwa krzepącego w układzie stabilnym (st) i metastabilnym (mst) [44]

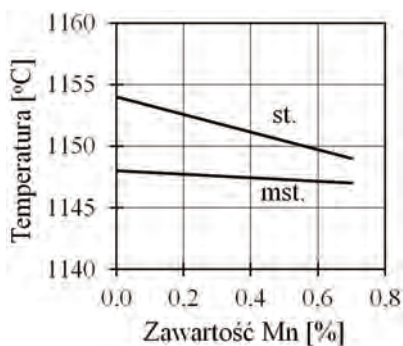


Rys. 2.4. Wpływ krzemu na rzeczywistą temperaturę przemiany eutektycznej [271]:
K – krzywa krzepnięcia



Rys. 2.5. Wpływ niklu i miedzi na temperaturę przemiany eutektycznej żeliwa krzepnącego w układzie stabilnym $T_{e,st}$ i metastabilnym $T_{e,mst}$ [73]

W przeciwieństwie do Si, Ni i Cu, mangan zawęża zakres ΔT_e , obniżając temperaturę przemiany eutektycznej żeliwa krzepnącego według układu stabilnego [44], [96] – rysunek 2.6.



Rys. 2.6. Wpływ manganu na temperaturę przemiany eutektycznej żeliwa krzepnącego w układzie stabilnym $T_{e,st}$ i metastabilnym $T_{e,mst}$ [96]

W krzepącym w warunkach braku równowagi termodynamicznej żeliwie przebieg linii likwidus odbiega od linii BC' równowagowego wykresu Fe-C. I jest to prawdopodobnie powodem dużych różnic występujących między wynikami zamieszczanymi w pracach poświęconych ilościowej ocenie wpływu zawartości węgla na wartość temperatury likwidus żeliwa podeutektycznego. Według różnych źródeł literaturowych średnie obniżenie temperatury początku krzepnięcia żeliwa, spowodowane zwiększeniem zawartości węgla o jeden procent, wynosi: 86 °C [275], 116 °C [62], 141 °C [247]. Tak istotne zróżnicowanie wyników można wyjaśnić różnicami składu chemicznego badanego żeliwa, czy też różnicami natury technologicznej, takimi jak np. rodzaj materiałów wsadowych, sposób i czas trwania wytopu, temperatura przegrzania i odlewania żeliwa czy też różnymi warunkami krzepnięcia odlewów.

Różnice występują również w ocenie wpływu pozostałych pierwiastków na wartość temperatury likwidus. Z analizy równowagowych wykresów stopów żelaza

z poszczególnymi pierwiastkami wynika, że w zasadzie każdy z nich po wprowadzeniu do żeliwa powinien powodować obniżenie temperatury początku krzepnięcia stopu [98]. Potwierdzeniem tego mogą być np. zamieszczone w pracy [247] wyniki badań M. Roesera i H. Wensela oraz F. Kascha, według których takie pierwiastki, jak: Si, P, Mn, S, Ni, Cr, Mo, Cu obniżają tę temperaturę z intensywnością 1–60 °C na 1% wprowadzanego do żeliwa dodatku. Autorzy tych prac są wprawdzie zgodni co do kierunku oddziaływania poszczególnych pierwiastków, jednak podawane przez nich wartości wykazują istotne różnice. Na przykład według M. Roesera i H. Wensela 1% krzemu obniża temperaturę T_L o 8 °C, natomiast według F. Kascha o 28 °C. Podobnie istotne różnice występują w przypadku takich pierwiastków, jak: fosfor, mangan czy też krzem.

Wyniki wielu prac wskazują jednak przede wszystkim na to, że sumaryczny wpływ pierwiastków na wartość temperatury T_L jest złożony i w pewnych przypadkach poszczególne dodatki stopowe mogą podwyższać temperaturę likwidus. Według Mayera [178] takimi pierwiastkami są siarka, nikiel i mangan (1% Mn zwiększa wartość T_L prawie o 10 °C). Podobne wyniki uzyskano w pracy [247]. W tym przypadku pierwiastkami podwyższającymi temperaturę początku krzepnięcia żeliwa są siarka, mangan, chrom i fosfor, który z kolei według Mayera [178] jest obok węgla pierwiastkiem najsilniej obniżającym tę temperaturę.

W pracy [183] analizie poddano żeliwo, którego skład chemiczny zmieniał się w bardzo szerokim zakresie (1,6–3,9% C, 0,01–5,0% Si, 0,02–4,0% Mn, 0,02–0,3% P, 0–3,6% Cr, 0–5,4% Ni, 0–1,5% Mo i 0–0,06% Mg). Wpływ składu chemicznego na wartość temperatury T_L przedstawiono w postaci nieliniowego równania regresji, z którego wynika, że pierwiastkami, które podwyższają temperaturę likwidus są mangan i krzem (średnio o 27° C na 1% Si).

Ogólnie można więc stwierdzić, że krzepnięciu żeliwa w układzie stabilnym sprzyja:

1. Zwiększenie różnicy między równowagowymi temperaturami krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym $\Delta T_e = T_{e,st} - T_{e,mst}$. Zwiększa to wartość przechłodzenia, w którym żeliwo krzepnie jeszcze według układu stabilnego, gdyż powiększa się krytyczna szybkość chłodzenia, powyżej której uzyskuje się żeliwo białe [207].

2. Podwyższenie (dla ustalonej szybkości stygnięcia) końcowej temperatury krzepnięcia eutektyki T_k , czyli zwiększenie stopnia przegrzania ciekłego stopu w stosunku do równowagowej temperatury krzepnięcia eutektyki w układzie metastabilnym [54], [116].

3. Zmniejszenie szybkości chłodzenia odlewu w zakresie temperatury krzepnięcia eutektyki, np. w wyniku zwiększenia grubości ścianki odlewu lub zmniejszenia pojemności i przewodności cieplnej formy odlewniczej. Zwiększa to prawdopodobieństwo zainicjowania przemiany eutektycznej powyżej równowagowej temperatury krzepnięcia ledeburytu [95], [172].

4. Zwiększenie liczby heterogenicznych zarodków grafitu, np. w wyniku zmiany rodzaju materiałów wsadowych, z których wytapiane jest żeliwo, zmiany temperatury przegrzania kąpieli metalowej czy też zmiany czasu przetrzymywania żeliwa w stanie ciekłym [11].

2.2. Skłonność żeliwa do zabielen

Zaliczana do grupy właściwości technologicznych skłonność żeliwa do zabielen określa tendencję stopu do krzepnięcia w układzie metastabilnym. O tym, czy w odlewie wystąpią zabielenia decyduje wiele czynników, takich, jak: rodzaj materiałów wsadowych, materiał formy odlewniczej, czas wytopu czy temperatura przegrzania żeliwa [71], [168], [176], [261]. Decydujące znaczenie ma jednak skład chemiczny [69], [128] i szybkość krzepnięcia żeliwa [246].

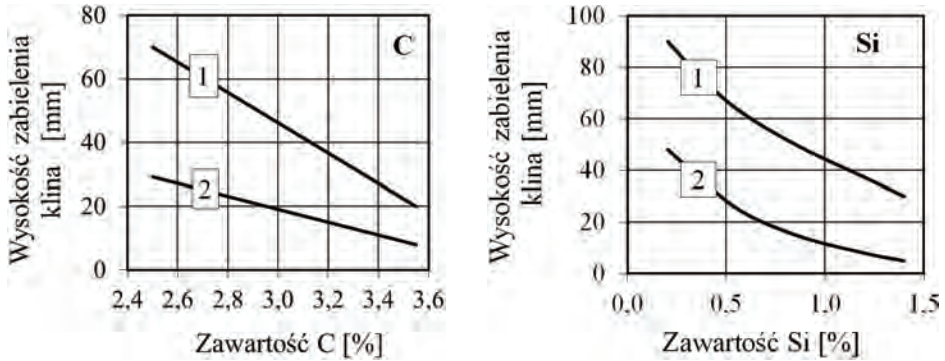
Całkowite lub częściowe zabielenie odlewów traktowane jest najczęściej jako wada odlewnicza, głównie ze względu na pogorszenie skrawalności i właściwości mechanicznych [52], [127], [129], [184], [194], [314]. Oczywiście są od tej zasady wyjątki dotyczące przypadków, gdy wymagana jest duża twardość i odporność na zużycie ściernie odlewów [58], [97], [144], [197], [308]. Przykładem może być austenityczne żeliwo manganowe Ni-Hard [166]. Jednak w większości przypadków dąży się do tego, aby odlewy krzepły według układu stabilnego.

Miarą skłonności żeliwa do zabielen jest udział struktury żeliwa białego w stosunku do objętości całego odlewu standardowego, tj. odlewu krzepnącego w określonym zakresie szybkości (np. odlewu w kształcie klina) [59]. Zdefiniowana w ten sposób skłonność do zabielen zależy od sumarycznego wpływu pierwiastków na różnicę między rzeczywistą temperaturą początku krzepnięcia stopu a temperaturą jego krzepnięcia w układzie metastabilnym. Im ta różnica jest większa, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo krzepnięcia żeliwa zgodnie z układem metastabilnym. Zabielenie występuje wówczas w czasie większej krytycznej szybkości chłodzenia.

Wszystkie pierwiastki, z wyjątkiem manganu, występujące w żelwie Ni-Mn-Cu zmniejszają jego skłonność do tworzenia zabielen.

Pierwiastkiem, który najintensywniej wpływa na stopień zabielenia odlewów jest węgiel. W miarę wzrostu jego stężenia wyraźnie maleje skłonność do krzepnięcia cementytu pierwotnego i ledeburytu. Zjawisko to ilustruje wykres zamieszczony na rysunku 2.7a, przedstawiający wpływ zawartości węgla na zabielenia klina [22].

Często wpływ ten określa się za pomocą odpowiednich monogramów, uzależniających strukturę stopu od zawartości węgla [221], [212]. Niektóre z nich uwzględniają również, w postaci współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_c , zawartość pozostałych pierwiastków wchodzących w skład żeliwa [288].



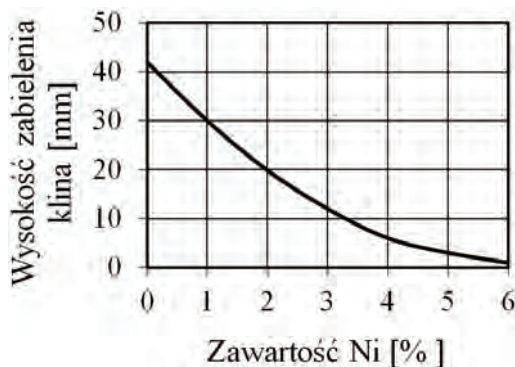
Rys. 2.7. Wpływ zawartości węgla i krzemu na wysokość zabielenia klina:
1 – zabielenie całkowite, 2 – zabielenie czyste [22]

Kolejnym pierwiastkiem, który zmniejsza skłonność żeliwa do zabielenia jest krzem. Zwiększa on różnicę pomiędzy równowagową temperaturą krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym oraz zwiększa aktywność węgla w ciekłym żelwie, prowadząc w konsekwencji do zmniejszania zawartości węgla w eutektyce [188], [189]. W rezultacie takiego oddziaływania w miarę wzrostu zawartości krzemu zmniejsza się grubość warstwy zabielenia (rys. 2.7b). Intensywność oddziaływania krzemu zależy również od szybkości krzepnięcia żeliwa. W miarę wzrostu tej szybkości krzem intensyfikuje swoje działanie, rozszerzając zakres występowania żeliwa połowicznego [185]. Związek między intensywnością wpływu krzemu na stopień zabielenia odlewów a zawartością węgla najczęściej przedstawiany jest w postaci równania [223]:

$$K_z = C + n \cdot Si \quad [\%] \quad (2.1)$$

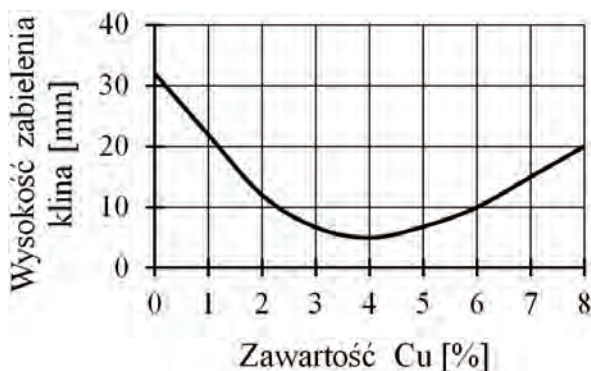
w którym, K_z wyraża wpływ węgla i krzemu na skłonność żeliwa do zabielenia (równoważnik węglowy grafityzacji lub stała izografityzacji). Wartość współczynnika regresji n jest większa od jedności dla dużej zawartości węgla i małej zawartości krzemu lub mniejsza od jedności w sytuacji odwrotnej [51], [175].

Nikiel, podobnie jak krzem, zmniejsza skłonność żeliwa do zabielenia w wyniku zwiększania różnicy pomiędzy równowagową temperaturą krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym [203] oraz zmniejszania zawartości węgla w eutektyce [166], [188], [189]. Intensywność wpływu tego pierwiastka jest jednak znacząco słabsza niż krzemu. Początkowo nikiel, podobnie jak krzem, intensywnie zwiększa ilość grafitu, doprowadzając do przejścia żeliwa białego w połowiczne. Jednak, w przeciwieństwie do krzemu, dalsze zwiększanie zawartości niklu nie doprowadza do powstania żeliwa szarego. Wpływ zawartości niklu na grubość warstwy zabielenia ilustruje wykres zamieszczony na rysunku 2.8.



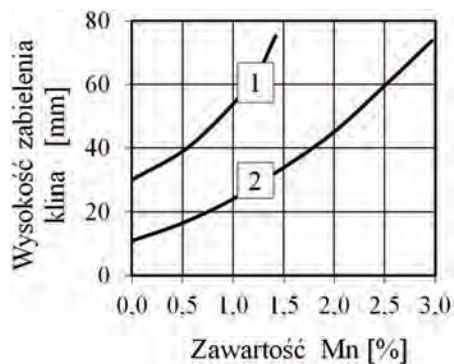
Rys. 2.8. Wpływ zawartości niklu na wysokość zabielenia klina [96]

Miedź, podobnie jak nikiel, zaliczana jest do grupy pierwiastków grafityzujących. Rozszerza zakres temperatury krzepnięcia i zmniejsza zawartość węgla w eutektyce [188], [189]. Jednak ten przeciwdziałający powstawaniu zabielenia wpływ miedzi ograniczony jest jej rozpuszczalnością w ciekłym żelwiwie. Po przekroczeniu tej granicy krystalizująca bezpośrednio z cieczy faza wysokomiedziowa sprzyja powstawaniu zabielenia. Z wykresu zamieszczonego na rysunku 2.9 wynika, że zabielające działanie miedzi pojawia się po przekroczeniu stężenia 3–4% Cu. Granica ta może się przesunąć pod wpływem innych pierwiastków.



Rys. 2.9. Wpływ zawartości miedzi na wysokość zabielenia klina [96]

Jedynym spośród analizowanych pierwiastków, który zwiększa skłonność do zabielenia w całym zakresie stężeń, jest mangan. Zawęża on zakres krzepnięcia eutektyki w układzie stabilnym i metastabilnym oraz zmniejsza aktywność węgla w ciekłym żelwiwie. W efekcie, wykazując nieznacznie większą tendencję do tworzenia węglików niż żelazo, sprzyja krystalizacji cementytu. Wpływ zawartości tego pierwiastka na zabielenie czyste (żeliwo białe) i całkowite (żeliwo białe i połowiczne) odlewu klina wykonanego zgodnie z PN-61/H-04675 przedstawiono na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Wpływ manganu na wysokość zabielenia klina:
1 – zabielenie całkowite, 2 – zabielenie czyste [22]

2.3. Krystalizacja austenitu pierwotnego

W żeliwie podeutektycznym krystalizacja austenitu pierwotnego stanowi początkowy etap procesu krzepnięcia odlewów. Jej przebieg decyduje nie tylko o cechach i ilości fazy preeutektycznej, lecz wpływa również na proces krzepnięcia eutektyki powstającej w przestrzeniach międzydendrytycznych [179]. Temu kluczowemu, w ujęciu struktury i właściwości odlewów, zagadnieniu poświęcono wiele prac [7], [60], [68], [143], [149], [173], [240], a szczegółowy opis zachodzących wówczas procesów znajduje się w monografii [59].

Przebieg krzepnięcia austenitu pierwotnego jest ściśle związany z szybkością stygnięcia odlewów i wynikającym z niej stopniem przechłodzenia ciekłego żeliwa (rzeczywistą temperaturą początku przemiany). W miarę zwiększania szybkości chłodzenia odlewów (zwiększanie stopnia przechłodzenia kinetycznego przemiany), krzepnięcie objętościowe przechodzi w krzepnięcie kierunkowe z dendrytycznym, komórkowym, a przy najmniejszym przechłodzeniu, z płaskim frontem krystalizacji [50], [25]. Równocześnie zmienia się również geometria powstających dendrytów austenitu, którą charakteryzują takie parametry, jak: wielkość, stopień rozgałęzienia czy też odległość pomiędzy sąsiednimi gałęziami.

Na stopień przechłodzenia ciekłego żeliwa można wpływać nie tylko przez zmianę szybkości chłodzenia odlewów, lecz również przez zmianę składu chemicznego stopu (zmiana równowagowej temperatury przemiany). Dotyczy to zarówno średniej zawartości pierwiastków w stopie, jak i ich lokalnej mikrosegregacji (przechłodzenie stężeniowe).

Jeżeli wpływ szybkości krzepnięcia na przebieg krystalizacji austenitu pierwotnego jest znany stosunkowo dobrze, to ilość informacji na temat wpływu składu chemicznego na ten proces jest zdecydowanie mniejsza. Jednym z nielicznych pierwiastków, o których wiadomo, że w istotny sposób oddziałuje na postać dendrytów, jest węgiel. Nie wpływając zasadniczo na liczbę powstających zarodków austenitu, sprzyja krystaliza-

cji endogenicznej i zmienia stopień rozgałęzienia dendrytów. Opisuje to empiryczna zależność (2.2) określająca wpływ zawartości węgla i szybkości stygnięcia żeliwa na średnią odległość pomiędzy dendrytycznymi gałęziami II rzędu:

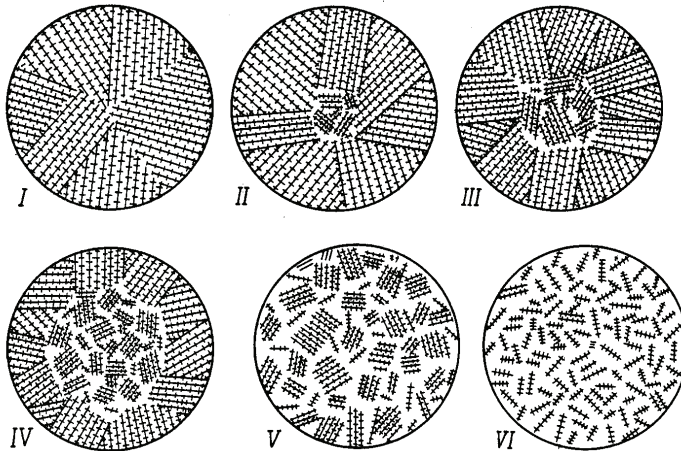
$$x_{II} = 340 \cdot v_s^{-0,27} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{4,3} \right)^{0,35} \quad (2.2)$$

gdzie:

- x_{II} – średnia odległość pomiędzy gałęziami dendrytycznymi II rzędu [mm],
- v_s – szybkość chłodzenia [K/min],
- C – zawartość węgla w żelwie [%].

Analiza równania (2.2) wskazuje na to, że zwiększanie zawartości węgla powoduje zwiększenie stopnia rozgałęzienia dendrytów austenitu, przy czym wpływ ten jest niezależny od szybkości stygnięcia, określającej stopień przechłodzenia stopu. Obecność w żelwie krzemu, manganu i fosforu, w ilości nieprzekraczającej typowej zawartości tych pierwiastków w żelwie szarym, nie wpływa na postać równania (2.2).

W ujęciu metodologicznym opis sposobu krzepnięcia dendrytów austenitu pierwotnego sprowadza się głównie do określenia liczby dendrytów krzepnących kierunkowo i objętościowo. Próbkę takiej klasyfikacji przedstawiono w pracy [208]. Wyróżniono sześć sposobów krzepnięcia, a ich wzorce przedstawiono na rysunku 2.11.



Rys. 2.11. Sposoby krzepnięcia austenitu pierwotnego w żelwie białym [208], [223]:

- I – krzepnięcie wyłącznie kierunkowe (wiązki dendrytów austenitu dochodzą do osi odlewu),
- II–IV – krzepnięcie mieszane – kierunkowe i objętościowe (wiązki dendrytów austenitu nie dochodzą do osi odlewu),
- V – krzepnięcie wyłącznie objętościowe (dendryty w wiązkach w całym przekroju odlewu),
- VI – krzepnięcie wyłącznie objętościowe (pojedyncze dendryty rozmieszczone przypadkowo w całym przekroju odlewu)

2.4. Krystalizacja eutektyki grafitowej

Liczba i cechy kolonii eutektycznych w istotnym stopniu wpływają na wiele technologicznych [21], [39], [113]–[115], [239] i mechanicznych [27], [38], [56], [72], [74], [182], [204], [235] właściwości żeliwa. W przypadku żeliwa austenitycznego nabiera to szczególnego znaczenia, gdyż przemiana eutektyczna kończy w zasadzie proces kształtowania się ostatecznej struktury odlewów.

Na cechy powstających kolonii główny wpływ wywiera stopień przechłodzenia temperaturowego i stężeniowego ciekłego stopu [20], [59], [239]. O liczbie, wielkości tworzących się kolonii decyduje więc nie tylko szybkość chłodzenia odlewów w zakresie temperatury krzepnięcia eutektyki, lecz również skład chemiczny żeliwa decydujący między innymi o stopniu eutektyczności stopu. Innymi cechami, charakteryzującymi kolonie eutektyczne wówczas, gdy ich powstanie poprzedzone jest krystalizacją faz pierwotnych (austenitu lub grafitu) i kolonie krzepnące w żeliwie o składzie eutektycznym lub zbliżonym do eutektycznego [180].

W żeliwie podeutektycznym komórki eutektyczne wypełniają wolne przestrzenie pomiędzy gałęziami dendrytów austenitu pierwotnego, dlatego ich kształt i wielkość ograniczone są geometrią tych przestrzeni. Analogicznie przebiega proces krzepnięcia żeliwa nadeutektycznego. Komórki eutektyczne krzepną pomiędzy wydzieleniami grafitu pierwotnego, który jednak w porównaniu do austenitu pierwotnego zajmuje znacznie mniejszą przestrzeń. Stąd wzrost eutektyki ograniczony jest w znacznie mniejszym stopniu niż w przypadku żeliwa podeutektycznego i kształt komórek w dużym stopniu przypomina kolonie występujące w żeliwie eutektycznym.

Wymiary komórek eutektycznych zależą od zdolności żeliwa do zarodkowania. Maleją wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia żeliwa w zakresie temperatury krzepnięcia [102], [105]–[107], [253]. Chociaż, jak wskazują wyniki pracy [56], o odlewach chłodzonych bardzo szybko, wśród komórek małych, możliwe jest występowanie niewielkiej liczby kolonii znacznie większych, jak również w środkowych obszarach odlewów wolno chłodzonych, występują obszary kolonii dziesięciokrotnie mniejszych niż pozostałe. Przyczyną tego zjawiska może być silne przesylenie stężeniowe występujące na froncie krystalizacji eutektyki [169], [170].

W miarę zwiększania się stopnia przechłodzenia, np. szybkości stygnięcia, zmienia się również mikrostruktura kolonii. Widoczne na zglądach metalograficznych wydzielenia grafitu stają się mniejsze i bardziej rozgałęzione. W efekcie tego następuje zmiana grafitu o rozmieszczeniu równomiernym typu A w grafit o rozmieszczeniu międzydendrytycznym typu D lub E. W peryferyjnych obszarach kolonii wydzielenia są grubsze niż w ich centralnych obszarach. Według autora pracy [88] może występować również pośrednia forma komórek, w których centrum występuje grafit typu D, a na obrzeżach grafit typu A.

Praktycznie o cechach kolonii eutektycznych decydują czynniki technologiczne związane z przebiegiem wytopu oraz skład chemiczny żeliwa.

Podwyższenie temperatury przegrzania żeliwa powoduje zmniejszenie liczby kolonii i zwiększenie ich rozmiarów [210], [211], [214]. Podobny efekt występuje w przypadku podwyższenia temperatury odlewania [55], [56], [204]. Na temat wpływu czasu przetrzymywania ciekłego żeliwa opinie są podzielone. Stwierdzono, że w zależności między innymi od składu chemicznego stopu, w niskiej temperaturze zalewania, wydłużenie czasu może spowodować zarówno zmniejszenie [204], [239], jak i zwiększenie [209], [211] liczby kolonii.

Jednoznacznie stwierdzono, że proces modyfikowania żeliwa powoduje zwiększenie liczby kolonii eutektycznych przypadających na jednostkę objętości, a tym samym zmniejszenie ich rozmiarów. W szczególnych przypadkach (np. odpowiednio duża zawartość pierwiastków powierzchniowo aktywnych) towarzyszy temu tendencja do zmiany rozmieszczenia wydzielen grafitu eutektycznego z międzydendrytycznego, typu D lub E, na rozmieszczenie typu A. Równocześnie następuje zmniejszenie wydzielen tego grafitu.

Na temat wpływu poszczególnych pierwiastków na parametry geometryczne kolonii eutektycznych istnieje kilka, czasami rozbieżnych, opinii.

Węgiel, zwiększając prędkość zarodkowania grafitu, zwiększa liczbę kolonii eutektycznych. Wraz ze wzrostem zawartości węgla w żeliwie podeutektycznym zmniejsza się stopień przechłodzenia przemiany eutektycznej i tym samym maleje prędkość wzrostu eutektyki. W wyniku tego następuje zmniejszenie stopnia rozgałęzienia szkieletu grafitowego i na zglądach metalograficznych obserwuje się zwiększenie wielkości wydzielen grafitu i zmianę jego rozmieszczenia z międzydendrytycznego typu D lub E na rozmieszczenie równomierne typu A [223].

Krzem wprowadzie w istotny sposób zmienia równowagową temperaturę krzepnięcia eutektyki grafitowej i ledeburytu, lecz praktycznie nie wywiera wpływu na rzeczywistą temperaturę początku krzepnięcia eutektyki w odlewach. Tym samym można założyć, że przy zwykle stosowanej zawartości (1,5–2,5% Si) krzem, w przeciwieństwie do węgla, nie wpływa na liczbę powstających zarodków grafitu i w niewielkim stopniu zmienia szybkość wzrostu eutektyki. Nieznaczny jest również wpływ krzemu na wielkość kolonii eutektycznych [73].

Mangan sprzyja zmniejszeniu się liczby zarodków grafitu, a tym samym liczby kolonii eutektycznych, nie wpływając przy tym na ich wielkość. Zwiększenie zawartości tego pierwiastka w żeliwie powoduje równocześnie wzrost stopnia rozgałęzienia szkieletu grafitowego [302].

Wpływ niklu na liczbę i wielkość komórek eutektycznych jest pomijalnie mały. Uważa się, że pierwiastek ten rozdrabnia grafit eutektyczny, sprzyjając krystalizacji grafitu o rozmieszczeniu międzydendrytycznym.

Miedź zwiększa liczbę komórek eutektycznych. Na ogół nie stwierdza się jednak jej wpływu na wielkość i cechy wydzielen grafitu eutektycznego [41], [302].

Jednym z częściej stosowanych wskaźników charakteryzujących cechy komórek eutektycznych jest ich liczba przypadająca na jednostkę powierzchni zglądu. Za pole pomiaru przyjmuje się najczęściej kwadrat lub prostokąt o określonej powierzchni F . Liczbę kolonii eutektycznych N_F przypadających na jednostkę powierzchni, wyznacza się na podstawie równania:

$$N_F = (z + 0,5 \cdot w + 1) / F \quad (2.3)$$

gdzie:

z – liczba komórek leżących całkowicie wewnątrz obszaru pomiarowego,

w – liczba komórek leżących częściowo wewnątrz obszaru pomiarowego.

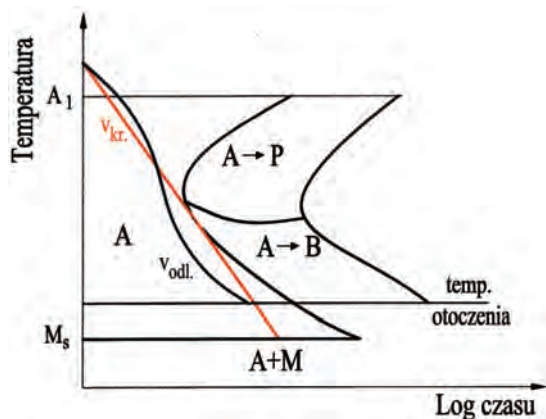
Podstawową trudnością w tego typu badaniach jest jednoznaczne określenie granic kolonii eutektycznych [164]. Ujawnia się je głównie w wyniku odpowiedniego wytrawienia zglądu metalograficznego i, wykorzystując zjawisko segregacji eutektyki fosforowej, która krzepnąc najpóźniej, sytuuje się na granicach ziarn eutektycznych [130], [163], [232], [233], [306]. Jednak w żeliwie nadeutektycznym, przy nieznacznym stężeniu fosforu, wyznaczenie granic jest praktycznie niemożliwe [37]. Przyczyną tego może być również, jak uważają autorzy pracy [205], brak komórek eutektycznych w żeliwie nadeutektycznym ($CE > 4,40$).

2.5. Ekwiwalent niklowy

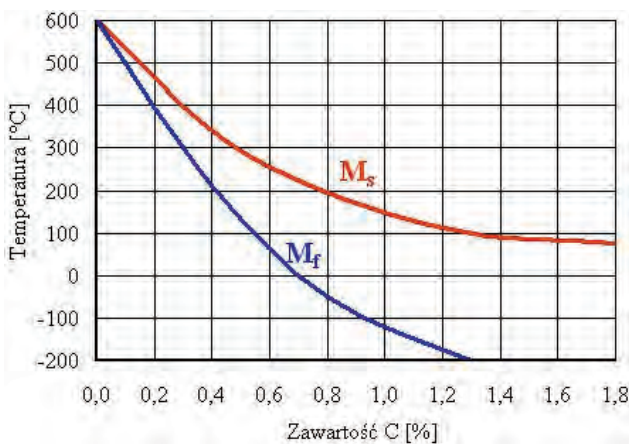
Po zakończonym procesie krzepnięcia, strukturę osnowy metalowej żeliwa stanowi austenit. Utrzymanie tej struktury w temperaturze otoczenia wymaga obniżenia temperatury przemiany eutektoidalnej i bainitycznej lub też zmniejszenia krytycznej szybkości chłodzenia w stopniu niezbędnym do ich zahamowania [109], [215]. Konieczne jest również obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej [48], [249], [293].

Zmniejszenie krytycznej szybkości wymaga przedłużenia czasu inkubacji przemian. Oznacza to konieczność wydłużenia czasu inkubacji przemiany perlitycznej i bainitycznej tak, aby krytyczna szybkość chłodzenia była mniejsza od szybkości stygnięcia odlewów (rys. 2.12). Efekt ten uzyskuje się głównie w wyniku wprowadzenia do żeliwa pierwiastków stabilizujących austenit.

Węgiel spełnia większość warunków stawianych pierwiastkom stabilizującym austenit. Obniża temperaturę przemiany eutektoidalnej w wyniku różnicy rozpuszczalności w austenicie i w ferrycie [111], [225], [226], [243], [301]. Obniża również temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_S (rys. 9.2). Każde 0,1% rozpuszczonego w austenicie węgla zmniejsza temperaturę M_S o 30 °C [53]. Ze względu jednak na silne ograniczenie rozpuszczalności w austenicie przez pozostałe pierwiastki, nie odgrywa on poważniejszej roli w procesie stabilizacji austenitycznej osnowy żeliwa [145], [148], [221], [301], [303].



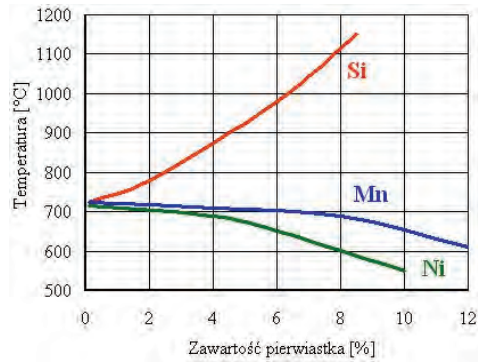
Rys. 2.12. Wykres CTP_i:
 A – austenit, P – perlit, B – bainit,
 M – martenzyt, v_{kr} – krytyczna szybkość
 chłodzenia, v_{odl} – rzeczywista szybkość
 stygnięcia odlewu [96]



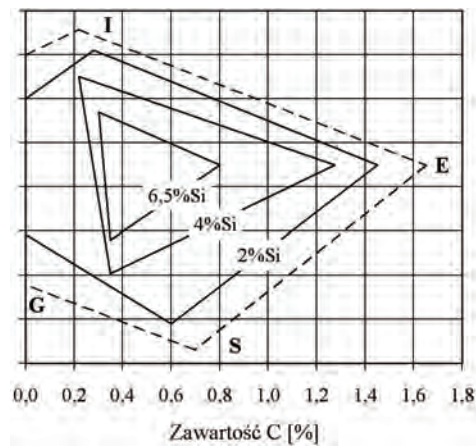
Rys. 2.13. Wpływ węgla na temperaturę początku M_s
 i końca M_f przemiany martenzytycznej [96]

Krzem należy do grupy pierwiastków, które rozpuszczają się głównie w austenicie [73]. Jego udział w cementycie jest nieznaczny i można go pominąć [4]. Rozpuszczalność krzemu w austenicie jest silnie ograniczana przez mangan. Z tego względu w żelowie Ni-Mn-Cu możliwe jest pojawienie się węglika krzemu, krystalizującego razem z austenitem i cementytem w postaci eutektyki potrójnej.

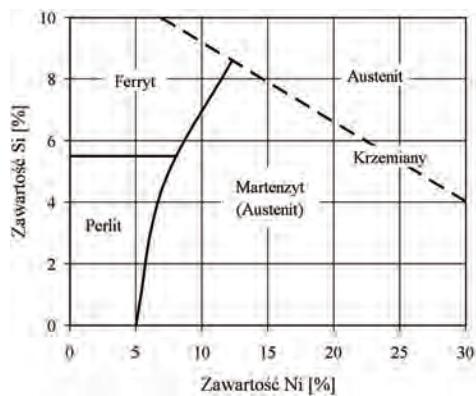
Z perspektywy możliwości uzyskania austenitycznej osnowy odlewów w temperaturze otoczenia wpływ krzemu jest niekorzystny. Podwyższa on temperaturę przemiany eutektoidalnej (rys. 2.14). Zmniejsza również rozpuszczalność węgla w austenicie i w eutektoidzie [308]. W efekcie powoduje to zawężenie obszaru występowania austenitu [96] (rys. 2.15). Dlatego, w miarę wzrostu zawartości krzemu, wymagane jest zwiększenie zawartości pierwiastków stabilizujących austenit. Zilustrowano to na wykresie zamieszczonym na rysunku 2.16.



Rys. 2.14. Wpływ krzemu, niklu i manganu na temperaturę przemiany eutektoidalnej [96]

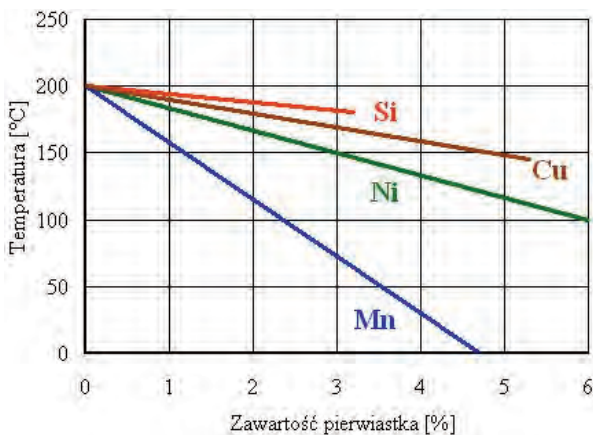


Rys. 2.15. Wpływ krzemu na zakres występowania austenitu [8]



Rys. 2.16. Obszary występowania składników strukturalnych żeliwa niklowo-krzemowego z grafitem płatkowym w zależności od stężenia Ni i Si (przy zawartości 2÷3 %C) [221]

Jednak w przypadku gdy sumaryczne stężenie niklu, manganu i miedzi jest odpowiednio duże, krzem pośrednio może ułatwić utrwalenie austenitycznej osnowy w wyniku zmniejszenia krytycznej szybkości chłodzenia przemiany eutektoidalnej i nieznacznego obniżenia temperatury M_S (rys. 2.17).



Rys. 2.17. Wpływ zawartości Si, Ni, Mn i Cu na temperaturę początku przemiany martenzytycznej M_S [96]

Nikiel jest jednym z dwóch podstawowych pierwiastków stabilizujących austenit. Utrudnia on dyfuzję węgla, obniżając w ten sposób temperaturę przemiany eutektoidalnej (rys. 9.3). Każdy 1% Ni rozpuszczony w austenicie obniża temperaturę przemiany o 20 °C, gdy zachodzi ona zgodnie z układem stabilnym lub o 30 °C w przypadku krystalizacji metastabilnej [73].

Obniżenie temperatury przemiany i wynikająca stąd znikoma szybkość dyfuzji pierwiastków rozpuszczonych w austenicie oraz duża różnica rozpuszczalności węgla w austenicie i ferrycie powodują, że przy zwykle stosowanych szybkościach odlewów rozpad austenitu następuje w sposób wyraźnie odbiegający od warunków równowagowych. W miarę wzrostu stężenia niklu (do 5% Ni) przemiana zatracą dyfuzyjny charakter i rozpad austenitu następuje w wyniku przemiany bainitycznej lub martenzytycznej.

Równocześnie ze wzrostem zawartości niklu następuje obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej (rys. 9.6). W efekcie tego, począwszy od zawartości 5% Ni (w żeliwie zawierającym 3,0% C, 2,8% Si, 0,8% Mn i 0,3% Cr), bezdyfuzyjny rozpad austenitu nie jest już całkowity i osnowę stopu stanowi mieszanina martenzytu z austenitem, przy czym ilość tego ostatniego zwiększa się w miarę wzrostu zawartości niklu [81].

Gdy zawartość niklu przekracza 20%, osnowę żeliwa tworzy wyłącznie austenit. Temperatura M_S jest wówczas poniżej temperatury otoczenia [66]. Według innych

autorów uzyskanie austenitu trwałego w temperaturze otoczenia wymaga wprowadzenia mniejszej ilości niklu [4], [13], [73], [290]. Wartość ta mieści się w przedziale 12–18% Ni. Różnice te mogą wynikać ze szczególnej wrażliwości temperatury M_S stopów austenitycznych na wszelkie zmiany składu chemicznego i warunków stygnięcia odlewów. Nawet w obrębie jednego gatunku (żeliwo Ni-Resist 1) stwierdzono różnicę wynoszącą 180 °C [4]. Wydaje się, że przyczyną tak dużych rozbieżności wyników mogą być procesy wydzielania się węglików wtórnych podczas stygnięcia odlewów.

Mangan uważany jest za pierwiastek, który najsilniej stabilizuje austenit. Podobnie jak nikiel wykazuje nieograniczoną rozpuszczalność w austenicie. Z tym jednak, że mangan w przeciwieństwie do niklu, rozdziela się pomiędzy austenitem i cementytem w stosunku zależnym od stopnia zabielenia odlewu. Jest to o tyle istotne, iż austenit stabilizuje tylko ta część manganu, która jest w nim rozpuszczona [295].

Mangan stabilizuje austenit, obniżając temperaturę przemiany eutektoidalnej (rys. 2.14). Składa się na to duża różnica rozpuszczalności manganu występująca pomiędzy ferrytem i austenitem oraz silne ograniczenie szybkości dyfuzji węgla [264].

Równocześnie z obniżeniem temperatury przemiany, mangan przesuwając punkt eutektoidalny w kierunku mniejszej zawartości węgla. Powoduje również rozszerzenie trójfazowego obszaru austenit + ferryt + cementyt, zastępującego linię przemiany eutektoidalnej układu Fe-C. W związku z tym rozpad austenitu, zachodzący w warunkach wyraźnie zmniejszonej szybkości dyfuzji węgla, przebiega analogicznie do podwójnych stopów Fe-C, tzn. w sposób częściowo lub nawet całkowicie bezdyfuzyjny [19], [82], [83].

Wzrost zawartości manganu w austenicie powoduje obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej o 33 °C na każdy 1% Mn (rys. 2.17). Z tego względu, w stopach zawierających powyżej 5% Mn, rozpad austenitu nie jest całkowity i osnowę żeliwa tworzy mieszanina martenzytu z austenitem. Ilość austenitu zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczonego w nim manganu [67], [296]. Przy zawartości 10–12% Mn temperatura M_S jest niższa od temperatury 0 °C i stop ma wówczas osnowę czysto austenityczną. Tworzy ją metastabilny austenit stopowy przesycony węglem i manganem [106].

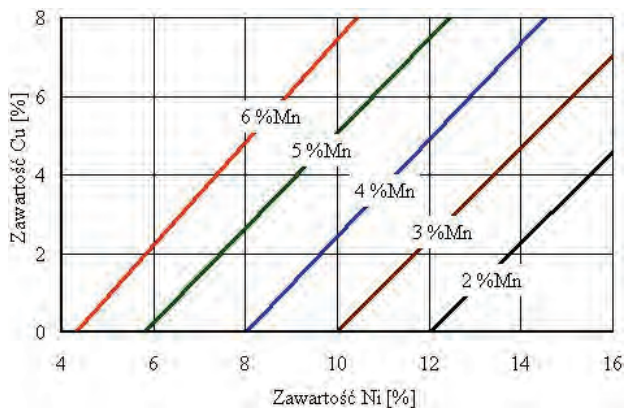
Graniczną zawartość manganu, przy której osnowę żeliwa w temperaturze otoczenia stanowi austenit, można obniżyć do około 10% Mn w wyniku hartowania odlewów z temperatury 900–1000 °C [145].

Miedź, podobnie jak nikiel i mangan, spełnia w żeliwie rolę pierwiastka stabilizującego austenit. Jednak w przeciwieństwie do tych pierwiastków jej rozpuszczalność w austenicie jest silnie ograniczona. Stanowi to przyczynę, dla której nie może uzyskać miedziowego żeliwa austenitycznego. Możliwe jest natomiast częściowe zastępowanie miedzią zarówno niklu, jak i manganu.

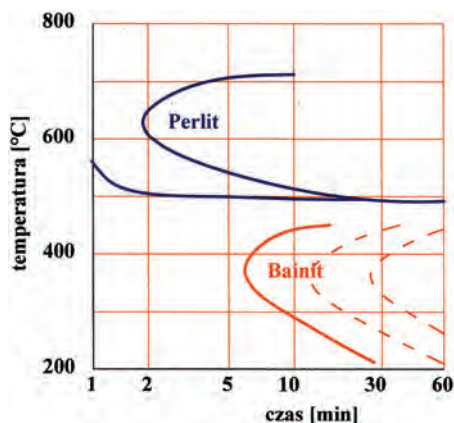
Efekt stabilizacji austenitu wywołany jest przede wszystkim dużą różnicą rozpuszczalności Cu w ferrycie i austenicie [73]. W temperaturze przemiany eutektoidalnej

w austenicie może rozpuścić się około 3,5% Cu. Natomiast w ferrycie rozpuszcza się maksymalnie 0,6% Cu [287]. Tak gwałtowna zmiana rozpuszczalności, z jednoczesną małą szybkością dyfuzji miedzi [280], powoduje obniżenie temperatury początku przemiany eutektoidalnej o około 10 °C na każdy 1% miedzi rozpuszczonej w austenicie [73].

Graniczna rozpuszczalność miedzi w austenicie silnie zależy od temperatury oraz stężenia pozostałych pierwiastków rozpuszczonych w nim. Gwałtownie maleje wraz ze spadkiem temperatury oraz wzrostem stężenia węgla. Wpływ krzemu na rozpuszczalność miedzi w austenicie nie jest jednoznacznie wyjaśniony. Przeważa pogląd, iż krzem podobnie jak nikiel i mangan zwiększają tę rozpuszczalność [73], [145]. Nie można jednak wykluczyć, że w stopach Fe-C-Si krzem ją zmniejsza [256]. Stwierdzono natomiast jednoznacznie, że rozpuszczalność Cu w austenicie wyraźnie zwiększa się (nawet do 6–8% Cu [286]) w obecności niklu i manganu. Zilustrowano to na wykresie zamieszczonym na rysunku 2.18.



Rys. 2.18. Wpływ zawartości niklu i manganu na rozpuszczalność miedzi [286]



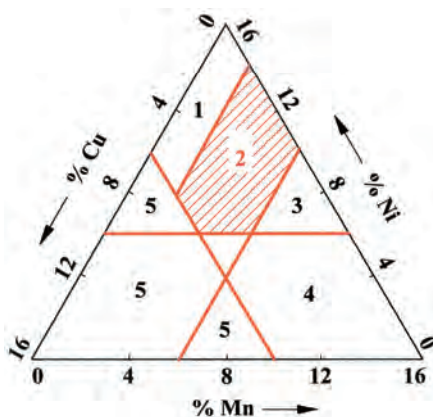
Rys. 2.19. Wykres CTP żeliwa zawierającego 2% Cu [145]

Z przedstawionego na rysunku 2.19 wykresie CTP wynika, że wprowadzenie do żeliwa 2% Cu powoduje występowanie pomiędzy zakresami temperaturowymi przemiany perlitycznej i bainitycznej obszaru stabilnego austenitu. Przemiana bainityczna zostaje przesunięta w kierunku niższej temperatury i dłuższego czasu inkubacji [145].

Z danych literaturowych wynika, że uzyskanie żeliwa, którego osnowę stanowi trwały w temperaturze otoczenia austenit, wymaga wprowadzenia do stopu co najmniej 12–18% Ni [93]. Dolną granicę zawartości tego pierwiastka można obniżyć w wyniku częściowego zastąpienia go manganem i miedzią. Według Girszowicza [73], zastąpienie 1% Ni wymaga wprowadzenia 0,5% Mn lub 1% Cu, przy czym sumaryczna zawartość tych pierwiastków musi spełniać warunek:

$$\text{Ni} + \text{Cu} + 2 \text{Mn} \geq 18\% \quad (2.4)$$

gdzie: Ni, Mn, Cu – procentowe zawartości dodatków stopowych w żeliwie.



Rys. 2.20. Wykres potrójny struktury żeliwa niklowo-manganowo-miedziowego [282]:

- 1 – ferryt + austenit + grafit, 2 – austenit + grafit, 3 – austenit + węgliki (ew. grafit),
4 – bainit + martenzyt + węgliki (ew. grafit), 5 – struktury mieszane

Zależność (2.4), określająca możliwości zastępowania niklu innymi pierwiastkami, nosi nazwę ekwiwalentu niklowego. Podlega ona jednak pewnym ograniczeniom, które wynikają na przykład z węglilotwórczego oddziaływania manganu (w przypadku gdy żeliwo krzepnie zgodnie z układem stabilnym) czy też ograniczoną rozpuszczalnością miedzi w austenicie. Ponadto, jak wynika z pracy [282], zależność ta jest słuszna tylko wówczas, gdy suma zawartości niklu, manganu i miedzi wynosi 16%. Na rysunku 2.20 przedstawiono potrójny wykres struktury żeliwa sporządzony właśnie dla tego przypadku. Dla mniejszej sumarycznej zawartości pierwiastków stabilizujących austenit, wynoszącej 14%, graniczna wartość ekwiwalentu wynosi 17%. Natomiast, gdy suma Ni + Mn + Cu jest większa i wynosi 18%, minimalna wartość ekwiwalentu jest równa 19%. Wy-

nika stąd, że minimalna wartość ekwiwalentu niklowego, konieczna do uzyskania żeliwa austenitycznego, zależy od sumy zawartości Ni, Mn i Cu:

$$E_{kw_{Ni, \min}} = 10 + 0,5 (Ni + Mn + Cu) \quad (2.5)$$

gdzie:

$E_{kw_{Ni, \min}}$ – minimalna wartość ekwiwalentu niklowego,

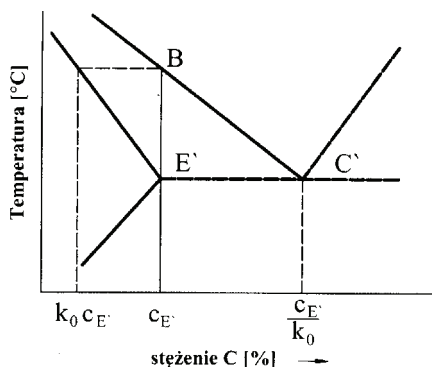
Ni, Mn, Cu – procentowe zawartości dodatków stopowych w żeliwie.

2.6. Segregacja pierwiastków w austenicie

W przedstawionym równaniu (2.5) domyślnie zakłada się, że zawartość niklu, manganu i miedzi w żeliwie odpowiada ich stężeniu w austenicie. Pominięte jest zagadnienie segregacji obejmujące zarówno rozdział pierwiastków pomiędzy poszczególne fazy tworzące strukturę odlewów (segregacja całkowita), jak i związaną z nierównowagowymi warunkami krzepnięcia odlewów segregację w składniku strukturalnym [18], [17], [304].

W literaturze brak jest jednolitego modelu opisującego ilościowy związek pomiędzy przebiegiem nierównowagowych procesów krystalizacji żeliwa i rozmieszczeniem poszczególnych pierwiastków w jego strukturze. Poszczególne zależności wyznaczane są przede wszystkim w sposób eksperymentalny [187], [202], [206], [213], [234], [240], Wiadomo jednak, że główną przyczyną nierównomiernego rozmieszczenia pierwiastków są procesy zachodzące na froncie krystalizacji krzepnącego żeliwa [152]. Następuje wówczas najsilniejsze zróżnicowanie składu chemicznego tworzących się faz. Mogą tutaj wystąpić dwa przypadki.

W pierwszym z nich stężenie pierwiastka c_S w tworzącej się fazie stałej jest mniejsze niż jego średnie stężenie c_L w fazie ciekłej. Wówczas wartość współczynnika rozdziału k_0 jest mniejsza od jedności. W drugim przypadku jest odwrotnie, stężenie pierwiastka c_S w fazie stałej jest większe niż stężenie w fazie ciekłej, czyli współczynnik rozdziału k_0 jest większy od jedności.



Rys. 2.21. Fragment uproszczonego, stabilnego wykresu równowagowego Fe-C [59]

Przypadek, w którym $k_0 < 1$ dotyczy rozdziału węgla w krzepnącym żeliwie. Mechanizm powstawania tej segregacji należy analizować oddzielnie dla krzepnięcia kierunkowego i znacznie bardziej złożonego przypadku krzepnięcia objętościowego.

W żeliwie zawartość węgla przekracza jego graniczną rozpuszczalność w austenicie. Z tego względu należy założyć, że średnie stężenie węgla w ciekłym żeliwie jest co najmniej równe położeniu punktu c_E w przypadku metastabilnego układu Fe-C (żeliwo białe) lub punktu c_E dla układu stabilnego (rys. 2.21). Wartość współczynnika rozdziału węgla k_0 pomiędzy fazą stałą i ciekłą określa stosunek stężenia tego pierwiastka w austenicie c_γ i ciekłym stopem c_L . Z wykresu zamieszczonego na rysunku 2.21 wynika, że można go określić stosunkiem zawartości węgla w punkcie E' (maksymalnej rozpuszczalności węgla w austenicie) do zawartości węgla w ciekłym stopie o składzie eutektycznym – punkt C' na wykresie równowagowym, czyli:

$$k_0 = c_\gamma / c_L = c_{E'} / c_{C'} \quad (2.6)$$

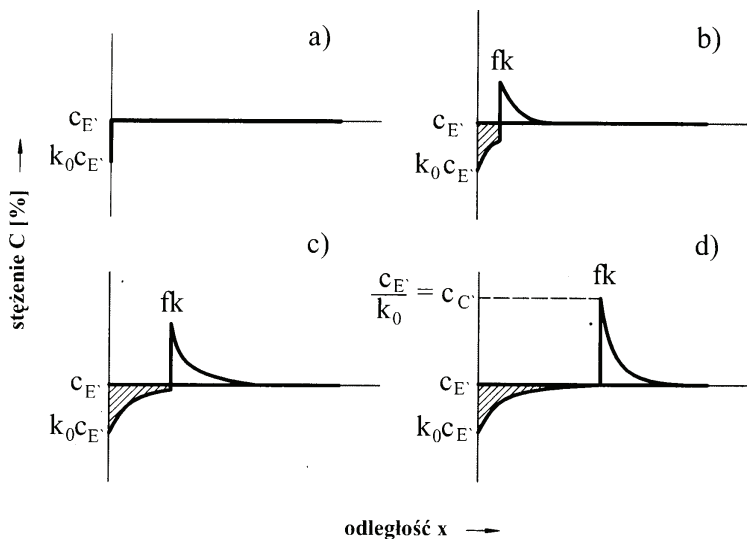
W krzepnącym kierunkowo stopie Fe-C, w którym stężenie węgla jest równe lub większe od jego maksymalnej rozpuszczalności w austenicie c_E , pierwsze pojawiające się w temperaturze likwidus zarodki fazy stałej mają stężenie mniejsze od średniej zawartości w stopie. Określa to iloczyn $k_0 \cdot c_E$ (rys. 2.21 i 2.22a).

W miarę spadku temperatury i przesuwania się frontu krystalizacji f_k zwiększa się ilość fazy stałej, w której stężenie węgla asymptotycznie zbliża się do wartości c_E (rys. 2.22 b i c). Ze względu na to, że pomimo ciągłego wzrostu stężenia węgla w fazie stałej, jest to stężenie mniejsze od c_E , następuje równocześnie proces wzbogacania w węgiel fazy ciekłej. „Wypychanie” węgla przez przesuwający się front krystalizacji austenitu wywołuje zjawisko wzrostu stężenia tego pierwiastka w cieczy. Proces wzbogacania się w węgiel obszarów znajdujących się w pobliżu frontu krystalizacji (zarówno od strony fazy stałej, jak i ciekłej) trwa do momentu, w którym stężenie węgla w obydwu fazach osiąga wartości maksymalne. Dla krystalizującego austenitu wynosi ono c_E , natomiast dla cieczy $c_{C'}$ (rys. 2.22d). W tym momencie kończy się proces krzepnięcia austenitu pierwotnego i w stopach o zawartości węgla większej niż c_E , rozpoczyna się krzepnięcie eutektyki.

Przedstawiony model krzepnięcia austenitu pierwotnego dotyczy przypadku trwałego i płaskiego frontu krystalizacji. W warunkach rzeczywistych przed frontem krystalizacji może utworzyć się obszar przechłodzenia stężeniowego powodującego przekształcenie frontu płaskiego w komórkowo-dendrytyczny. Dalsze zwiększenie przechłodzenia stężeniowego umożliwia więc zarodkowanie austenitu przed frontem krystalizacji, co prowadzi do objętościowej krystalizacji odlewu.

Podczas takiej krystalizacji powstające kryształy fazy stałej (austenitu pierwotnego) wzrastają w sposób niezależny od siebie. Wokół każdego z nich tworzy się obszar ciekłej fazy wzbogaconej w węgiel. W miarę powiększania się rozmiarów tych kryształów profil stężenia węgla w austenicie, jak i w fazie ciekłej, w coraz większym stop-

niu zaczyna przypominać układ charakterystyczny dla płaskiego frontu krystalizacji. Proces wzrostu kryształów austenitu trwa do momentu, w którym stężenie węgla osiąga wartość eutektyczną.



Rys. 2.22. Profil stężenia węgla podczas kierunkowego krzepnięcia austenitu pierwotnego [59]

Określony wartością współczynnika k_0 rozdział węgla pomiędzy krystalizującą fazę stałą i ciekłą powoduje pojawienie się zjawiska mikrosegregacji tego pierwiastka w powstającym austenicie. Wynika to stąd, że w miarę wzrostu kryształów austenitu zwiększa się stężenie węgla w malejącej ilości fazy ciekłej. W rezultacie kolejne warstwy powstających kryształów zawierają również coraz więcej węgla. Oznacza to, że zawartość węgla w środkowych (powstałych w początkowym okresie krystalizacji) obszarach austenitu jest mniejsza od stężenia tego pierwiastka w zewnętrznych obszarach, czyli w austenicie występuje odwrotna segregacja węgla. Miarą stopnia tej segregacji jest współczynnik k_s zdefiniowany jako stosunek zawartości pierwiastka w środku wydzielenia (początek krystalizacji) do jego stężenia przy powierzchni (końcowy etap krystalizacji).

Stopień mikrosegregacji węgla występującej w austenicie po zakończonym procesie krzepnięcia ulega jednak zmianie podczas stygnięcia odlewów. Z definicji żeliwa wynika, że po zakrzepnięciu nasycenie austenitu węglem osiąga wartość maksymalną. Stygnięcie odlewu do temperatury rozpadu austenitu wiąże się więc z ciągłym procesem obniżania zawartości węgla. Zachodzący wówczas proces dyfuzji w dużym stopniu powoduje ujednorodnienie rozkładu węgla w austenicie [17], [147].

Na stopień segregacji węgla w austenicie pierwotnym wpływ wywierają dodatkowo wszystkie pierwiastki znajdujące się w żeliwie. Zmieniają nie tylko średnią za-

wartość węgla w austenicie, lecz również jego rozmieszczenie. Wpływ tych pierwiastków jest o tyle trudny do określenia, że same, tworząc z żelazem roztwory stałe, również segregują [23], [29], [255].

W stopach Fe-C, krystalizujących zgodnie z układem stabilnym, stężenie węgla w austenicie zmienia się wraz z temperaturą od 2,03% C w temperaturze przemiany eutektycznej do 0,68% C w temperaturze przemiany eutektoidalnej lub od 2,06% C do 0,76% C w przypadku krystalizacji metastabilnej. Obecność innych pierwiastków przesuwa tę granicę [35], [64], [231], [268]. Zgodnie z opracowaną przez F. Naumana, H. Schencka i W. Pattersona [47] zależnością maksymalna rozpuszczalność węgla w austenicie w temperaturze przemiany eutektycznej wynosi:

$$C_{E'} = 2,08 - 0,11 \cdot \text{Si} - 0,9 \cdot \text{Ni} + 0,006 \cdot \text{Mn} + 0,014 \cdot \text{Cu} - 0,35 \cdot \text{P} - 0,08 \cdot \text{S} \quad [\%] \quad (2.7)$$

gdzie:

$C_{E'}$ – stężenie węgla w austenicie, w temperaturze przemiany eutektycznej [%],
Si, Ni, Mn, Cu, P, S – zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie [%].

W temperaturze przemiany eutektoidalnej zawartość węgla jest mniejsza i, zgodnie z opracowanymi przez N. Girszowicza zależnościami [73], wynosi:

- dla układu stabilnego

$$C_{S'} = 0,69 - 0,15 \cdot \text{Si} - 0,08 \cdot \text{Ni} - 0,05 \cdot \text{Mn} \quad [\%] \quad (2.8)$$

gdzie:

$C_{S'}$ – stężenie węgla w austenicie, w temperaturze przemiany eutektoidalnej [%],
Si, Ni, Mn, – zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie [%].

- dla układu metastabilnego

$$C_S = 0,80 - 0,11 \cdot \text{Si} - 0,08 \cdot \text{Ni} - 0,05 \cdot \text{Mn} \quad [\%] \quad (2.9)$$

gdzie:

C_S – stężenie węgla w austenicie, w temperaturze przemiany eutektoidalnej [%],
Si, Ni, Mn, – zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie [%].

Równania te nie uwzględniają jednak obecności miedzi. Wpływ tego pierwiastka jest uwzględniony w równaniach opracowanych przez Changa [204]. Równanie określające zawartość węgla w austenicie, w temperaturze austenizacji T_γ , przedstawia się następująco:

$$C_\gamma = -1,70 + 0,0016 \cdot T_\gamma - 0,24 \cdot \text{Si} + 0,11 \cdot \text{Mn} - 0,058 \cdot \text{Ni} + 0,013 \cdot \text{Cu} \quad (2.10)$$

gdzie:

C_γ – stężenie węgla w austenicie, w temperaturze austenizacji [%],
 T_γ – temperatura austenizacji [°C],

Si, Ni, Mn, Cu – zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie [%].

a równanie określające zawartość węgla w austenicie w temperaturze hartowania

z przemianą izotermiczną T_α przybiera postać:

$$C_\alpha = 3,0720 - 0,0028 \cdot T_\alpha - 0,057 \cdot \text{Si} - 0,161 \cdot \text{Mn} - 0,115 \cdot \text{Ni} + 0,25 \cdot \text{Cu} \quad (2.11)$$

gdzie:

C_α – stężenie węgla w austenicie, w temperaturze hartowania z przemianą izotermiczną T_α [%],

$T_{\gamma\alpha}$ – temperatura hartowania z przemianą izotermiczną [°C],

Si, Ni, Mn, Cu – zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie [%].

Przedstawionych wcześniej równań nie można jednak bezpośrednio odnosić do żeliwa austenitycznego. W żeliwie tym proces wydzielenia się węgla z austenitu podczas stygnięcia odlewów nie dobiega do końca ze względu na brak przemiany eutektoidalnej. Zawarte w równaniach (2.7)–(2.11) wartości współczynników regresji skazują jednak kierunek i względną intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na rozpuszczalność węgla w austenicie.

3. Cel, zakres i metodyka badań

Przedmiotem badań jest średnioniklowe, austenityczne żeliwo Ni-Mn-Cu. W stosunku do żeliwa Ni-Resist, typowego przedstawiciela austenitycznego żeliwa krzepnącego zgodnie z układem stabilnym, żeliwo Ni-Mn-Cu zawiera obniżoną zawartość niklu, zastąpionego częściowo przez mangan i miedź – pierwiastki, które podobnie jak nikiel stabilizują austenit. Granice tej zamiany określa minimalna wartość ekwiwalentu niklowego – równania zawierającego zawartość pierwiastków wprowadzonych do stopu, z uwzględnieniem intensywności wpływu każdego z nich na proces stabilizacji austenitu.

Wydaje się, że znane z literatury i stosowane w praktyce równania ekwiwalentu nie zawsze gwarantują uzyskanie właściwej struktury, a co za tym idzie, odpowiednich właściwości odlewów. Dotyczy to przede wszystkim możliwości uzyskania odlewów bez zabielen, o założonej ilości i cechach wydzielen grafitu i o odpowiedniej trwałości termodynamicznej austenitu.

Z tego względu celowe jest opracowanie nowych kryteriów doboru składu chemicznego żeliwa niklowo-manganowo-miedziowego uwzględniających nie tylko sumaryczny wpływ pierwiastków (w tym węgla i krzemu) na termodynamiczną trwałość austenitycznej struktury surowych odlewów, lecz również na przebieg ich krzepnięcia.

Przez dobór składu chemicznego żeliwa Ni-Mn-Cu możliwe jest sterowanie trwałością termodynamiczną austenitu, którą chce się osiągnąć i która jest związana z przewidywanymi warunkami eksploatacji odlewów. W założeniach żeliwo Ni-Mn-Cu jest stopem austenitycznym, powinno charakteryzować się trwałą, stabilną w szerokim zakresie temperatury (w tym również ujemnych) austenityczną strukturą osnowy metalowej. Oznacza to przeważnie konieczność zwiększenia sumarycznej zawartości pierwiastków stabilizujących austenit ponad minimum gwarantujące uzyskanie w temperaturze pokojowej austenitycznej struktury surowych odlewów.

Żeliwo Ni-Mn-Cu może być stopem o mniej trwałej osnowie austenitycznej, którą można zmieniać w wyniku obróbki cieplnej odlewów. Umożliwia to uzyskanie surowych odlewów o małej twardości i dobrej skrawalności, które po wygrzewaniu (wyżarzaniu) uzyskują dużą wytrzymałość, twardość i odporność na zużycie ścierne, a z racji stosunkowo wysokiej sumarycznej zawartości niklu, manganu i miedzi rów-

niez o podwyższonej odporności na korozję. Koniecznym warunkiem takiej zmiany jest przynajmniej częściowa, kontrolowana przemiana austenitu w martenzyt lub w przesycony węglem ferryt płytkowy (iglasty) morfologicznie podobny do ferrytu tworzącego bainit lub ausferryt.

W literaturze brak jest w zasadzie informacji na temat możliwości uzyskania bainitu płytkowego w wyniku wygrzewania żeliwa austenitycznego. Prezentowane w ostatnich latach prace dotyczą przede wszystkim niskostopowego żeliwa hartowanego z przemianą izotermiczną. W tym kontekście wydaje się uzasadnione przeprowadzenie analizy wpływu wartości ekwiwalentu niklowego (składu chemicznego żeliwa) i parametrów obróbki cieplnej surowych odlewów na proces rozpadu austenitu w żelwie Ni-Mn-Cu.

Badania przeprowadzono dla żeliwa z grafitem płatkowym, wychodząc z założenia, że pomimo mniejszej wytrzymałości, żeliwo z grafitem płatkowym wykazuje w pewnych zastosowaniach przewagę nad żelwem sferoidalnym [277]. Można tu przykładowo wymienić większą przewodność cieplną [101], [110], [244] większą zdolność do tłumienia drgań [222], większą odporność na szoki termiczne [223], lepszą skrawalność [186], duże podobieństwo wartości współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej do stopów aluminium (ważne w bimetalicznych odlewach Al-Fe [228]), a przede wszystkim lepsze właściwości technologiczne [24], [247].

Przedstawione zagadnienia umożliwiają sformułowanie następujących celów pracy:

Cele poznawcze

1. Jakościowe i ilościowe określenie wpływu węgla, krzemu i pierwiastków stabilizujących austenit na sposób i przebieg krzepnięcia odlewów.
2. Określenie wpływu składu chemicznego żeliwa Ni-Mn-Cu na termodynamiczną trwałość austenitycznej osnowy surowych odlewów.
3. Analiza przemian fazowych zachodzących podczas obróbki cieplnej żeliwa Ni-Mn-Cu.

Cele użytkowe

1. Opracowanie kryterium doboru składu chemicznego dla austenitycznego żeliwa Ni-Mn-Cu krystalizującego z godnie z układem stabilnym.
2. Określenie możliwości uzyskania przesyconego węglem ferrytu płytkowego w wyniku wygrzewania odlewów wykonanych z austenitycznego żeliwa Ni-Mn-Cu.

Program badań ułatwiający realizację postawionych celów pracy podzielono na dwa etapy. Pierwszy z nich obejmuje zagadnienia dotyczące krzepnięcia odlewów. Drugi etap dotyczy procesów krystalizacji zachodzących podczas stygnięcia odlewów w formie odlewniczej i ich obróbki cieplnej.

3.1. Dobór zakresu zmian składu chemicznego żeliwa

O trwałości austenitu decyduje nie tylko sumaryczna zawartość niklu, manganu i miedzi, lecz również wzajemny stosunek ich stężeń. Ze względu na węglilotwórczy charakter manganu jest to zagadnienie istotne także z perspektywy możliwości uzyskania odlewów bez zabielen. W tym kontekście pojawia się zagadnienie odpowiedniego doboru zawartości węgla i krzemu – pierwiastków, które działając grafityzująco mogą mieć z kolei wpływ na termodynamiczną trwałość austenitu. Dlatego też analiza wpływu składu chemicznego na przebieg procesów krzepnięcia badanego żeliwa dotyczy wpływu pięciu pierwiastków: węgla, krzemu, niklu, manganu i miedzi. Zakres zmian zawartości każdego z nich określono na podstawie analizy danych literaturowych oraz wyników wstępnych badań własnych [77], [119].

Określając zakres zmian zawartości węgla, uwzględniono jego kluczową rolę w procesie kształtowania struktury żeliwa. Oddziaływanie pozostałych pierwiastków na strukturę i właściwości odlewów sprowadza się głównie do określenia ich wpływu na zmianę aktywności węgla w kąpeli metalowej i zmianę jego rozpuszczalności w krystalizujących fazach [73], [188], [190]. Z tego względu założono maksymalnie duży zakres zmian jego stężenia. Dolna granica tego zakresu wynosiła 2,0% C i wynikała z ograniczenia rozpuszczalności węgla w austenicie przez krzem [103], [174], [251], [252] i nikiel [73], [79], [188]. Górną granicą zawartości węgla było 5,0% C, ze względu na podwyższoną zawartość węglilotwórczego manganu.

Krzem spełnia w żeliwie przede wszystkim rolę pierwiastka sprzyjającego grafityzacji. Jego oddziaływanie na proces stabilizacji austenitycznej osnowy jest niekorzystne, gdyż zawęża on obszar występowania austenitu, między innymi w wyniku podwyższenia temperatury przemiany eutektoidalnej [3], [45], [190]. Dlatego, w miarę wzrostu zawartości tego pierwiastka w żeliwie, uzyskanie austenitu trwałego w temperaturze otoczenia wymaga zwiększenia zawartości pierwiastków stabilizujących tę fazę [221]. Jednak, przy dużej szybkości stygnięcia odlewów i odpowiednio wysokim stężeniu pierwiastków stabilizujących austenit, krzem może ułatwić zachowanie austenitycznej osnowy żeliwa w wyniku obniżenia temperatury przemiany martenzytycznej [4]. Przyjmując zakres zmian zawartości krzemu, uwzględniono jednak przede wszystkim jego działanie grafityzujące. Założono, że przy planowanej, stosunkowo małej w stosunku do typowego żeliwa austenitycznego, sumarycznej zawartości Ni, Mn i Cu właśnie to oddziaływanie krzemu będzie odgrywało decydującą rolę [108], [154]. Przyjęto zakres 1,5–3,0% Si.

Przyjęty zakres zmian stężenia węgla i krzemu stwarza możliwość oceny struktury żeliwa o silnie zróżnicowanym stopniu eutektyczności krzepnącego zarówno zgodnie z układem stabilnym, jak i metastabilnym [3], [51], [96], [145], [223].

Jeżeli zakres zawartości węgla i krzemu umożliwia uzyskanie zróżnicowanego sposobu krzepnięcia odlewów, to w przypadku pierwiastków stabilizujących austenit kierowano się zasadą zminimalizowania zawartości niklu w wyniku częściowego zastąpienia go manganem i miedzią. Brano również pod uwagę konieczność uzyskania możliwie szerokiego zakresu zmian wartości ekwiwalentu niklowego.

Nikiel jest pierwiastkiem, który tradycyjnie stosowany jest najchętniej w celu uzyskania żeliwa austenitycznego. Decyduje o tym między innymi korzystny wpływ Ni na proces grafityzacji żeliwa [73], [188]. Z danych literaturowych wynika, że efekt stabilizowania przez nikiel austenitu pojawia się wówczas, gdy zawartość tego pierwiastka wynosi co najmniej 5,0% [81]. Jednak uzyskanie austenitycznej osnowy żeliwa, trwałej w temperaturze otoczenia, jest możliwe dopiero w stężeniu około 14,0% Ni [4], [13], [290]. Jest to najmniejsza zawartość niklu występująca w typowym przedstawicielu tego gatunku żeliwa, jakim jest wysokoniklowe żeliwo Ni-Resist [191], [289]. Zawartość niklu można zmniejszyć w wyniku częściowego zastąpienia go manganem i miedzią [63], [121], [282], [285] tak, jak na przykład w przypadku żeliwa Nomag zawierającego 5–9% Ni [73], [223]. Ma to również swój aspekt ekonomiczny, polegający na obniżeniu kosztów wytworzenia żeliwa. Z tego względu w pracy przyjęto jeszcze niższą niż w żeliwie Nomag dolną granicę zawartości niklu. Usytuowano ją na poziomie najmniejszej zawartości niklu w żeliwie Ni-Hard, czyli 3,0% Ni [141], [146], [195] [248]. Za górną granicę stężenia niklu przyjęto największą zawartość tego pierwiastka w żeliwie Nomag, czyli 9% Ni.

Mangan jest pierwiastkiem najsilniej stabilizującym austenit. Z równania ekwiwalentu niklowego wynika, że minimalna zawartość tego pierwiastka, konieczna do uzyskania austenitycznej osnowy w temperaturze otoczenia, wynosi co najmniej 8,0% Mn [9], [10], [264], [282], [286]. Taka też jest jego zawartość (8–10% Mn) w znormalizowanym żeliwie wysokomanganowym [193], [259], [270]. Stąd przyjęty zakres zmian jego zawartości wynosił od 0,5% (szare żeliwo niestopowe) do 8,0% (najmniejsza zawartość Mn w żeliwie wysokomanganowym).

Miedź jest kolejnym pierwiastkiem, który stosowany jest jako dodatek stabilizujący w żeliwie austenit. Jednak, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność nie tylko w roztworach stałych żelaza, lecz również w kąpieli metalowej jego zawartość jest ograniczana [104], [153], [265], [281]. Granice rozpuszczalności miedzi w stopach żelaza, pomimo wieloletnich prac badawczych, nie zostały dotychczas jednoznacznie określone. Wynika to prawdopodobnie z wyraźnego wpływu pozostałych pierwiastków wchodzących w skład żeliwa na granice rozpuszczalności Cu [156], [185]. Wprawdzie nikiel i miedź rozpuszczalność tę zwiększają, to jednak wydaje się, że zawartość miedzi w żeliwie nie powinna przekroczyć 6,0% [33], [276], [291]. Dlatego też w badaniach przyjęto zmianę zawartości tego pierwiastka w granicach 0–6,0% Cu.

3.2. Plan eksperymentu

Planując badania, brano pod uwagę nie tylko stosunkowo dużą liczbę zmiennych niezależnych (pięć pierwiastków), lecz również możliwość występowania niedających się w pełni skontrolować czynników, które można uznać za zmienne losowe [14], [16], [80], [294]. Mogą one w istotny sposób wpływać na przebieg procesu krzepnięcia odlewów. W przypadku żeliwa trudno jest o utrzymanie pełnej powtarzalności wszystkich parametrów technologicznych związanych z temperaturą i dynamiką kolejnych etapów procesu metalurgicznego. Można tu wymienić przykładowo szybkość topienia, czas przetrzymywania ciekłego żeliwa, temperaturę przegrzania, temperaturę odlewania, wielkość zgarów itd. [12], [65], [310]. Uzyskanie wyników o odpowiednio dużej wiarygodności statystycznej wymaga więc wykonania znacznej liczby wytopów. Ze względów czysto technicznych liczbę tę należy jednak znacząco ograniczyć. O arbitralnym założeniu czterech poziomów zawartości węgla i krzemu oraz pięciu poziomów zawartości niklu, manganu i miedzi, przeprowadzenie pełnego eksperymentu wymagałoby wykonania 2000 wytopów. Oznacza to konieczność zastosowania metody planowania eksperymentu, która przy ograniczonej liczbie wytopów umożliwia równomierne wypełnienie punktami pomiarowymi (składy chemiczne kolejnych wytopów) przestrzeni pomiarowej (zakres zmian zawartości wszystkich pięciu pierwiastków). Głównie jednak metoda ta powinna umożliwiać zagęszczanie przestrzeni pomiarowej (przez wykonanie dodatkowych wytopów), w celu zwiększenia statystycznej wiarygodności przeprowadzanych analiz. Ponadto powinna wykazywać małą wrażliwość na występowanie różnic pomiędzy założonym i rzeczywistym składem chemicznym żeliwa [14], [16]. Wykorzystano metodę opracowaną na potrzeby planowanego eksperymentu [281], [230].

Zgodnie z tą metodą wygenerowano skład chemiczny 80 wytopów. Założono, że przyjęta arbitralnie i odpowiadająca możliwościom technicznym liczba wytopów umożliwi statystyczne opracowanie wyników badań na odpowiednio wysokim poziomie istotności. W trakcie badań zwiększono jednak liczbę badanych stopów o kolejnych dwadzieścia.

W pracy wykorzystano również fragmenty prac dotyczących wpływu chromu i aluminium na strukturę żeliwa Ni-Mn-Cu [230], [124] oraz sferoidalnego żeliwa Ni-Mn-Cu [120]. Zwiększa to liczbę badanych stopów o kolejnych czterdzieści.

3.3. Przebieg wytopów

Żeliwo do badań wytapiano w tyglowym piecu indukcyjnym średniej częstotliwości, w tyglach SiC o pojemności 6 i 30 kg Cu. Temperatura przegrzania kąpieli meta-

lowej wynosiła 1480–1540 °C, natomiast temperatura odlewania mieściła się w zakresie 1340–1380 °C.

Odpowiednio przygotowane żeliwo wlewano do form skorupowych, w których otrzymywano odlew klina 1c wg ASTM nr A 376-55T, służący do określenia skłonności żeliwa do zabielen oraz odlewy wałków średnicy 10, 20, 30 i 40 mm, z których wykonywano próbki do badań. Dodatkowo zalewano próbnik służący do przeprowadzenia analizy termicznej procesu krzepnięcia stopów. Próbki do analizy składu chemicznego wykonywano w miedzianej kokili chłodzonej wodą w celu uzyskania całkowitego zabielenia struktury żeliwa.

3.4. Analiza składu chemicznego

Analizę składu chemicznego odlewów przeprowadzono metodą spektralną z zastosowaniem analizatora jarzeniowego GDS 750 QDP firmy LECO. Każdą próbkę badano trzykrotnie i obliczano średnią zawartość każdego z analizowanych pierwiastków. W celach porównawczych, dla pierwszych 15 stopów, powtórnie określono skład tradycyjną metodą analizy chemicznej. Skład chemiczny stopów uszeregowanych według rosnącej wartości współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C zamieszczono w tabeli 3.1. Wartości S_C obliczano według zależności [223]:

$$S_C = C_C / (4,26 - 0,31 \cdot \text{Si} - 0,053 \cdot \text{Ni} + 0,027 \cdot \text{Mn} - 0,074 \cdot \text{Cu} - 0,33 \cdot \text{P} - 0,31 \cdot \text{S}) \quad (3.1)$$

gdzie:

S_C – współczynnik stopnia nasycenia eutektycznego,

C_C – całkowita zawartość węgla w żeliwie [%_{mas}],

Si, Ni, Cu, P, S – zawartość pierwiastków [%_{mas}].

Tabela 3.1. Skład chemiczny badanych stopów

| Nr żeliwa | Zawartość pierwiastków [% _{mas}] | | | | | | | Współcz. S_C |
|-----------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| | C | Si | Ni | Mn | Cu | P | S | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 1,8 | 2,3 | 9,1 | 3,8 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 0,58 |
| 2 | 1,9 | 2,1 | 4,4 | 6,2 | 5,4 | 0,15 | 0,03 | 0,62 |
| 3 | 2,2 | 1,5 | 3,2 | 0,4 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 0,62 |
| 4 | 1,9 | 2,6 | 7,8 | 3,8 | 0,1 | 0,15 | 0,03 | 0,62 |
| 5 | 2,3 | 1,3 | 6,3 | 4,3 | 2,8 | 0,14 | 0,04 | 0,68 |
| 6 | 2,0 | 2,4 | 4,5 | 0,5 | 4,3 | 0,15 | 0,03 | 0,72 |
| 7 | 2,2 | 1,4 | 7,6 | 0,3 | 4,1 | 0,16 | 0,03 | 0,72 |
| 8 | 2,4 | 1,8 | 3,9 | 3,6 | 3,1 | 0,16 | 0,03 | 0,73 |
| 9 | 2,3 | 2,4 | 4,8 | 2,0 | 1,6 | 0,15 | 0,03 | 0,74 |
| 10 | 2,3 | 1,6 | 9,2 | 5,8 | 4,6 | 0,16 | 0,04 | 0,76 |

cd. tabeli 3.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 11 | 2,4 | 1,9 | 9,2 | 5,8 | 2,7 | 0,14 | 0,03 | 0,78 |
| 12 | 2,1 | 2,8 | 9,3 | 6,0 | 4,4 | 0,15 | 0,04 | 0,79 |
| 13 | 2,3 | 1,9 | 7,2 | 2,0 | 5,8 | 0,13 | 0,03 | 0,80 |
| 14 | 2,8 | 1,6 | 4,2 | 3,9 | 1,6 | 0,15 | 0,03 | 0,81 |
| 15 | 2,7 | 1,7 | 7,5 | 5,9 | 1,7 | 0,14 | 0,04 | 0,82 |
| 16 | 2,8 | 2,0 | 3,2 | 0,4 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 0,82 |
| 17 | 2,7 | 2,5 | 5,5 | 7,7 | 1,4 | 0,15 | 0,03 | 0,83 |
| 18 | 2,3 | 2,8 | 7,7 | 0,4 | 2,9 | 0,16 | 0,04 | 0,85 |
| 19 | 2,3 | 2,9 | 8,1 | 6,1 | 4,4 | 0,15 | 0,03 | 0,85 |
| 20 | 2,5 | 2,0 | 8,7 | 7,4 | 5,2 | 0,14 | 0,03 | 0,85 |
| 21 | 2,7 | 2,8 | 5,8 | 7,7 | 1,4 | 0,14 | 0,04 | 0,86 |
| 22 | 2,4 | 2,1 | 8,1 | 2,0 | 5,4 | 0,14 | 0,04 | 0,87 |
| 23 | 2,8 | 1,5 | 9,5 | 3,6 | 1,3 | 0,14 | 0,04 | 0,87 |
| 24 | 2,8 | 1,6 | 9,1 | 3,6 | 1,3 | 0,15 | 0,03 | 0,87 |
| 25 | 3,1 | 1,9 | 3,5 | 2,0 | 0,1 | 0,14 | 0,04 | 0,89 |
| 26 | 2,9 | 1,6 | 4,5 | 2,3 | 5,5 | 0,14 | 0,03 | 0,93 |
| 27 | 3,0 | 1,6 | 6,3 | 2,4 | 3,0 | 0,15 | 0,04 | 0,94 |
| 28 | 2,7 | 2,6 | 7,8 | 4,7 | 2,9 | 0,16 | 0,04 | 0,94 |
| 29 | 2,9 | 2,5 | 6,5 | 0,4 | 0,1 | 0,14 | 0,03 | 0,94 |
| 30 | 2,9 | 2,4 | 5,7 | 1,6 | 1,8 | 0,14 | 0,04 | 0,95 |
| 31 | 2,9 | 2,9 | 6,6 | 3,8 | 0,1 | 0,15 | 0,03 | 0,95 |
| 32 | 3,1 | 2,0 | 7,6 | 7,6 | 1,7 | 0,16 | 0,03 | 0,95 |
| 33 | 3,1 | 1,6 | 9,0 | 5,7 | 1,7 | 0,15 | 0,04 | 0,95 |
| 34 | 3,1 | 2,3 | 7,2 | 5,8 | 0,1 | 0,15 | 0,04 | 0,95 |
| 35 | 2,8 | 1,8 | 6,8 | 2,0 | 5,4 | 0,14 | 0,04 | 0,95 |
| 36 | 3,2 | 1,4 | 7,8 | 3,8 | 1,4 | 0,15 | 0,03 | 0,96 |
| 37 | 2,9 | 2,5 | 7,6 | 0,4 | 0,1 | 0,15 | 0,03 | 0,96 |
| 38 | 2,9 | 2,6 | 8,7 | 3,6 | 0,1 | 0,15 | 0,04 | 0,96 |
| 39 | 3,0 | 2,0 | 9,6 | 1,9 | 0,1 | 0,14 | 0,03 | 0,96 |
| 40 | 3,1 | 2,6 | 5,1 | 6,2 | 1,0 | 0,15 | 0,03 | 0,96 |
| 41 | 2,6 | 3,0 | 5,8 | 6,3 | 5,9 | 0,14 | 0,04 | 0,97 |
| 42 | 3,2 | 1,9 | 3,1 | 3,6 | 3,1 | 0,14 | 0,04 | 0,97 |
| 43 | 3,0 | 2,0 | 5,7 | 1,8 | 3,1 | 0,15 | 0,03 | 0,97 |
| 44 | 2,8 | 2,8 | 8,6 | 0,4 | 0,1 | 0,14 | 0,03 | 0,97 |
| 45 | 3,0 | 2,6 | 7,1 | 6,0 | 1,3 | 0,14 | 0,04 | 0,97 |
| 46 | 3,1 | 2,5 | 4,5 | 4,3 | 1,8 | 0,16 | 0,04 | 0,98 |
| 47 | 2,7 | 2,6 | 9,1 | 7,3 | 4,8 | 0,14 | 0,04 | 0,98 |
| 48 | 2,7 | 2,6 | 9,1 | 7,0 | 5,1 | 0,14 | 0,04 | 0,99 |
| 49 | 3,1 | 2,5 | 6,5 | 0,4 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 1,01 |
| 50 | 3,1 | 2,1 | 6,6 | 3,7 | 3,2 | 0,13 | 0,03 | 1,01 |
| 51 | 3,3 | 1,9 | 4,2 | 3,8 | 3,1 | 0,15 | 0,03 | 1,01 |
| 52 | 3,2 | 2,4 | 6,2 | 0,4 | 0,1 | 0,14 | 0,04 | 1,02 |
| 53 | 2,7 | 2,9 | 8,7 | 4,1 | 4,4 | 0,14 | 0,04 | 1,03 |
| 54 | 3,4 | 1,8 | 3,9 | 3,6 | 3,1 | 0,16 | 0,04 | 1,03 |

cd. tabeli 3.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| 55 | 3,2 | 2,4 | 4,4 | 3,4 | 2,9 | 0,16 | 0,04 | 1,04 |
| 56 | 3,1 | 2,6 | 3,1 | 3,5 | 5,7 | 0,14 | 0,03 | 1,07 |
| 57 | 3,4 | 2,5 | 6,5 | 0,4 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 1,11 |
| 58 | 3,0 | 2,1 | 9,8 | 2,0 | 5,2 | 0,15 | 0,03 | 1,11 |
| 59 | 3,8 | 1,8 | 8,1 | 5,9 | 0,2 | 0,16 | 0,04 | 1,13 |
| 60 | 3,7 | 1,9 | 4,9 | 3,8 | 2,7 | 0,15 | 0,04 | 1,14 |
| 61 | 3,5 | 2,6 | 3,8 | 3,3 | 3,0 | 0,15 | 0,03 | 1,14 |
| 62 | 3,7 | 2,0 | 3,2 | 2,0 | 3,2 | 0,15 | 0,03 | 1,15 |
| 63 | 3,8 | 2,1 | 3,3 | 3,9 | 2,8 | 0,14 | 0,03 | 1,16 |
| 64 | 3,8 | 1,9 | 4,4 | 3,4 | 2,9 | 0,16 | 0,04 | 1,17 |
| 65 | 4,2 | 1,6 | 4,7 | 2,1 | 0,1 | 0,16 | 0,04 | 1,20 |
| 65 | 4,2 | 1,6 | 5,6 | 6,3 | 1,4 | 0,14 | 0,03 | 1,21 |
| 65 | 3,7 | 2,1 | 7,8 | 2,6 | 2,7 | 0,14 | 0,03 | 1,23 |
| 68 | 4,0 | 1,8 | 5,4 | 7,2 | 5,0 | 0,16 | 0,04 | 1,26 |
| 69 | 4,1 | 2,0 | 5,8 | 4,0 | 2,8 | 0,15 | 0,03 | 1,29 |
| 70 | 4,2 | 1,8 | 8,9 | 2,1 | 0,2 | 0,16 | 0,04 | 1,31 |
| 71 | 4,2 | 1,7 | 5,3 | 7,6 | 5,3 | 0,16 | 0,04 | 1,31 |
| 72 | 4,1 | 1,9 | 5,8 | 2,0 | 3,2 | 0,14 | 0,04 | 1,31 |
| 73 | 4,1 | 2,8 | 4,4 | 7,6 | 2,7 | 0,16 | 0,04 | 1,32 |
| 74 | 4,3 | 2,1 | 3,5 | 5,6 | 5,5 | 0,14 | 0,04 | 1,38 |
| 75 | 5,0 | 2,0 | 3,3 | 5,8 | 0,1 | 0,16 | 0,03 | 1,41 |
| 76 | 4,5 | 2,0 | 6,6 | 3,7 | 2,6 | 0,15 | 0,03 | 1,43 |
| 77 | 5,0 | 2,4 | 3,4 | 5,8 | 0,2 | 0,14 | 0,04 | 1,46 |
| 78 | 5,0 | 2,2 | 3,4 | 5,7 | 2,7 | 0,15 | 0,03 | 1,52 |
| 79 | 4,8 | 2,0 | 6,3 | 4,0 | 2,8 | 0,14 | 0,04 | 1,53 |
| 80 | 4,9 | 2,8 | 9,3 | 2,7 | 1,8 | 0,16 | 0,04 | 1,77 |

Porównanie analiz chemicznych wykonanych różnymi metodami wykazało występowanie pewnych różnic w oznaczeniach zawartości poszczególnych pierwiastków. Średnie różnice wskazań dla węgla, krzemu, niklu, manganu i miedzi wynosiły odpowiednio: 0,21% C, 0,16% Si, 0,20% Ni, 0,27% Mn oraz 0,14% Cu.

Zakres zmian zawartości poszczególnych pierwiastków oraz ich średnie stężenie w zbiorze danych (wszystkie stopy) zamieszczono w tabeli 3.2. W stosunku do składu założonego uzyskano zadowalającą zgodność w przypadku węgla, krzemu i manganu. Uzyskane stopy wykazują natomiast, w stosunku do założeń, nieznacznie podwyższone zawartości niklu i miedzi. Zawartość fosforu i siarki jest w stopach niezmienna i wynosi średnio dla tych pierwiastków 0,16% P i 0,03% S.

Stopień nasycenia eutektycznego żeliwa S_C zmienia się w szerokim zakresie 0,58–1,77, obejmuje zatem zarówno obszar żeliwa podeutektycznego, jak i nadeutektycznego. Średnia wartość współczynnika nasycenia eutektycznego wszystkich stopów wynosi 0,98 i, jak z tego wynika, nieznacznie odbiega od składu eutektycznego w kierunku stopów podeutektycznych.

Tabela 3.2. Zakres zmian składu chemicznego badanych stopów

| | Zawartość pierwiastka [% _{mas}] | | |
|----------------|---|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 1,8 | 5,0 | 3,1 |
| Si | 1,3 | 3,0 | 2,1 |
| Ni | 3,1 | 9,9 | 6,4 |
| M | 0,3 | 7,7 | 3,9 |
| Cu | 0,1 | 5,9 | 2,4 |
| P | 0,14 | 0,17 | 0,15 |
| S | 0,03 | 0,05 | 0,04 |
| S _C | 0,58 | 1,77 | 0,98 |

3.5. Metodyka i zakres badań

Z przedstawionych celów badawczych pracy wynika jej zakres i sposób realizacji. Do analizy wpływu składu chemicznego na przebieg procesu krzepnięcia odlewów w warunkach zbliżonych do równowagowych wykorzystano metodę ATD (Analizy Termicznej i Derywacyjnej). Na podstawie zarejestrowanych krzywych krzepnięcia i ich pochodnych określono zależności występujące pomiędzy składem chemicznym stopów i najważniejszymi parametrami charakteryzującymi przebieg procesu krzepnięcia: temperaturą likwidus stopów pod- i nadeutektycznych, zakresem temperatury krzepnięcia eutektyki grafitowej i ledeburytu, maksymalnej rozpuszczalności węgla w kąpieli metalowej, zawartości węgla w eutektyce, temperatury minimalnego i maksymalnego przechłodzenie eutektycznego. Opis pomiarów, uzyskane wyniki i ich analizę przedstawiono w rozdziale 4.

W celu określenia wpływu składu chemicznego na sposób krzepnięcia odlewów w warunkach nierównowagowych, przeprowadzono pomiary skłonności badanych stopów do zabielen. Wykorzystano, objętą normą ASTM A 367-55T, próbę polegającą na wykonaniu w formie piaskowej odlewu chłodzonego od czoła ochładzalnikiem.

Skłonność żeliwa do zabielen nie daje bezpośredniej odpowiedzi na pytanie o stopień zabielenia odlewów krzepnących z szybkością określoną grubością ich ścianek. Z tego względu na podstawie mikroskopowych obserwacji struktur, z wykorzystaniem metody analizy dyskryminacyjnej, ustalono kryteria doboru składu chemicznego umożliwiające uzyskanie niezabielonych odlewów o reprezentatywnej grubości ścianek wynoszącej 10, 20 i 30 mm. Zagadnienia te przedstawiono w rozdziale 5.

Zmniejszeniu stopnia zabielenia odlewów towarzyszy zwiększenie ilości grafitu. Dlatego skłonność żeliwa do zabielen często utożsamiana jest z jego zdolnością do grafityzacji. Wprawdzie technologicznie jest to uproszczenie dopuszczalne, to jednak w rzeczywistości cechy te zależą od różnych czynników i nie zawsze zmniejszenie skłonności do zabielen powoduje proporcjonalne zwiększenie ilości grafitu. Ponadto

skłonność żeliwa do zabielen, traktowana jako właściwość technologiczna, nie uwzględnia wpływu składu chemicznego na ilość grafitu w odlewach niezabielonych. Z tego względu przeprowadzono analizę, która określiła wpływ składu chemicznego na ilość grafitu – rozdział 6.

Na właściwości żeliwa istotny wpływ wywiera nie tylko ilość grafitu, lecz również jego cechy. Najczęściej są one określane przez porównanie z zamieszczonymi w normie ISO EN-PN 945-1:2009 wzorcami klasyfikującymi grafit pod względem kształtu, rozmieszczenia i wielkości wydzielen. Do oceny grafitu stosuje się również metody metalografii ilościowej, wykorzystujące analizatory obrazu. Dzięki temu jest możliwe przeprowadzenie oceny grafitu z wykorzystaniem metod statystycznych, niwelujących występujące w odlewach niejednorodności rozkładu i umożliwiających uwzględnienie w wynikach różnorodności form występującego na tym samym obszarze odlewu. Najczęściej komputerową analizę obrazu wykorzystuje się do określenia wskaźnika kształtu wydzielen. W rozdziale 7 przeprowadzono taką analizę. Określono wpływ poszczególnych pierwiastków na cechy wydzielen grafitu, zarówno pierwotnego, jak i eutektycznego.

Uzyskanie austenitycznej struktury odlewów wymaga wprowadzenia do stopu odpowiedniej liczby pierwiastków stabilizujących austenit. Intensywność ich oddziaływania określają współczynniki regresji równania ekwiwalentu niklowego. Z kolei minimalna wartość ekwiwalentu wyznacza najmniejszą sumaryczną zawartość tych pierwiastków, która jest konieczna do uzyskania żeliwa austenitycznego. W stopach, dla których wartość ekwiwalentu jest zbyt mała, następuje podczas stygnięcia odlewów częściowa przemiana austenitu. W rozdziale 8 przedstawiono równanie ekwiwalentu niklowego, obejmujące oprócz dodatków stopowych (Ni, Mn i Cu), również zawartość węgla i krzemu. Określono minimalną wartość ekwiwalentu oraz przedstawiono zależność pomiędzy stopniem rozpadu austenitu i wartością ekwiwalentu w stopach, dla których wartość ekwiwalentu była mniejsza od ustalonego minimum.

W krzepnących nierównowagowo odlewach występuje prawie zawsze zjawisko segregacji pierwiastków w makro- i mikroskali. Stopień tej segregacji decyduje między innymi o trwałości termodynamicznej austenitu, co w przypadku żeliwa Ni-Mn-Cu jest kluczowym zagadnieniem. Z tego względu przeprowadzono mikroanalizę składu chemicznego wybranych odlewów. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego S/TEM Titan 80-300 wyposażonego w detektor WDS oraz spektrometr EELS w postaci filtra energii kinetycznej elektronów GIF Tidiem 863P [5]. Analiza uzyskanych wyników ułatwiła określenie średniej zawartości węgla w austenicie, stopnia segregacji całkowitej pierwiastków i ich segregacji w dendrytach austenitu. Wyniki tych badań przedstawiono w rozdziale 9.

Szeroki zakres zmian składu chemicznego badanych stopów spowodował silne zróżnicowanie struktur surowych odlewów pod względem stopnia zabielenia, ilości grafitu i rodzaju osnowy metalowej. Ta różnorodność struktur poważnie utrudnia jednoznaczne określenie wpływu składu chemicznego na właściwości odlewów. W roz-

dziale 10 przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu składu chemicznego na twardość surowych odlewów. Oddzielną analizę przeprowadzono dla odlewów o jednakowej (austenitycznej) osnowie, ale różnej ilości grafitu oraz dla niezabielonych odlewów o zbliżonej ilości grafitu i różnym stopniu rozpadu austenitu.

Częściowy, zróżnicowany stopień rozpadu osnowy surowych odlewów wskazuje na możliwość kontrolowanej przemiany austenitu w wyniku obróbki cieplnej. W rozdziale 11 przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu wartości ekwiwalentu niklowego oraz parametrów wygrzewania surowych odlewów na ich strukturę i twardość. Przeprowadzone badania obejmowały pomiary dylatometryczne, badania metalograficzne oraz pomiary mikrotwardości składników strukturalnych i twardości obrobionych cieplnie odlewów. W ramach badań metalograficznych wykorzystano mikroskopię optyczną, scanningową oraz technikę TEM (dyfrakcja elektronowa przeprowadzona na cienkich foliach wykonanych metodą polerowania jonowego).

W rozdziale 12 przedstawiono wyniki badań eksploatacyjnych bimetalicznych tłoków z wkładkami nośnymi, które zostały wykonane z żeliwa Ni-Mn-Cu o dużej wartości ekwiwalentu niklowego (struktura austenityczna) oraz łopatek stosowanych w narzucarkach wykonanych ze sferoidalnego żeliwa niklowo-manganowo-miedziowego. W tym przypadku w wyniku obróbki cieplnej nastąpił rozpad austenitycznej struktury surowych odlewów.

4. Analiza procesu krzepnięcia żeliwa

4.1. Pomiary procesu krzepnięcia żeliwa – metoda ATD

Do analizy procesu krzepnięcia badanego żeliwa wykorzystano metodę ATD stosowaną do śledzenia i opisu procesu krzepnięcia stopów metali nieżelaznych [32], [36], [46], [142], [300], staliwa [26], [75], [131] i żeliwa [31], [61], [151], [298], w tym również austenitycznego żeliwa Ni-Resist [216], [218].

Jej istota polega na rejestracji i analizie efektów cieplnych pojawiających się w krystalizującym stopie [43], [272]. Efekty te związane są z dwoma zachodzącymi wówczas procesami: wydzielaniem się ciepła krystalizacji powstających faz oraz stygnięciem metalu w okresach bez przemian fazowych [165], [49], [62].

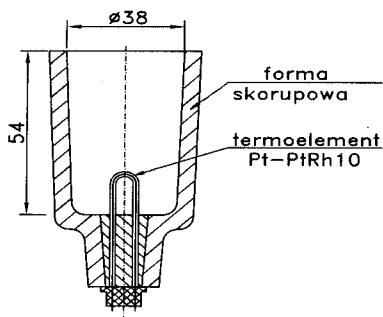
Analizie poddaje się, zarejestrowaną podczas pomiaru, krzywą zmian temperatury w funkcji czasu $T = f(\tau)$ oraz pierwszą pochodną tej krzywej po czasie $T' = f(dT/d\tau) = f'(\tau)$, przedstawiającą szybkość zmian temperatury stopu (kinetykę procesu krystalizacji). Sporadycznie obliczana jest również pochodna drugiego i trzeciego rzędu [274]. W większości przypadków analizę procesu krystalizacji żeliwa sprowadza się do wyznaczenia na krzywej T' punktów charakterystycznych i rzutowania ich na krzywą zmian temperatury T [132], [136], [223].

Metodę ATD wykorzystuje się do oceny składu chemicznego [134], [269], struktury [6], [31], [34], [44], [236], [238] oraz prognozowania właściwości odlewów [131], [135], [159], [160], [312].

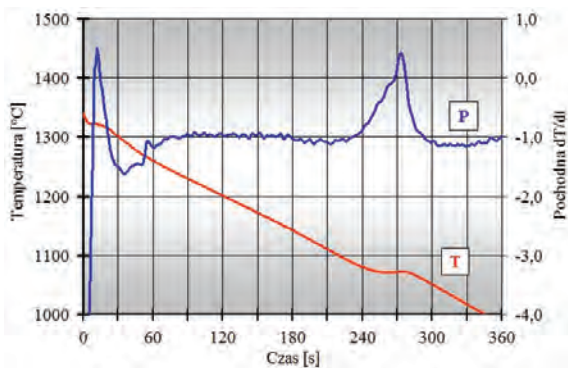
Do analizy procesu krzepnięcia żeliwa wykorzystano urządzenie znane pod handlową nazwą „Crystaldigraf” [133]. Badane stopy krzepły w postaci odlewów walca średnicy 38 mm i wysokości 54 mm w formie skorupowej (próbnik ATD-10) z zainstalowanym w osi termoelementem PtRh-Pt, którego gorące złącze usytuowane jest w najpóźniej krzepnącym miejscu odlewu – rysunek 4.1. Próbnik poprzez przetwornik A/C, zawierający układ różniczkujący i układ transmisji szeregowej, połączony jest z systemem komputerowym, który rejestruje i analizuje krzywe T i T' krzepnącego żeliwa.

Pomiary przeprowadzono dla 80 stopów. Ich skład chemiczny zamieszczono w tabeli 3.1. W badanej grupie znajdowały się zarówno stopy podeutektyczne, eutektyczne, jak i nadeutektyczne krzepące zgodnie z układem stabilnym i/lub matastabilnym.

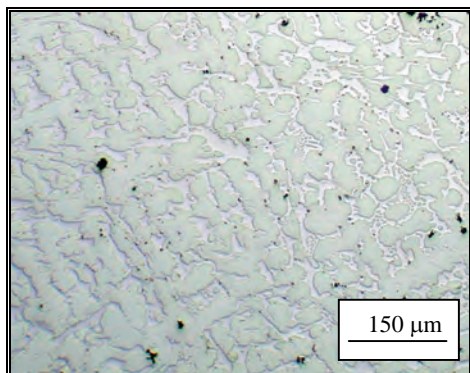
Stopień nasycenia eutektycznego S_C żeliwa zawierał się w zakresie 0,58–1,77. Temperatura zalewania próbników wynosiła 1400–1450 °C.



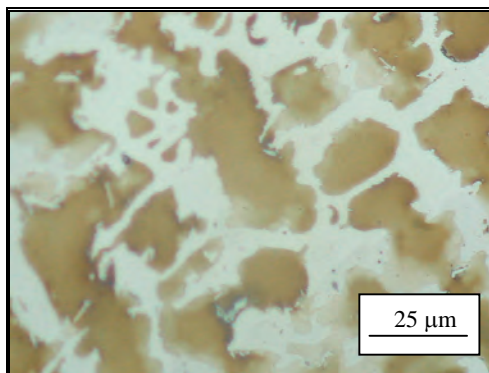
Rys. 4.1. Próbnik ATD-10 [133]



a)



b)



c)

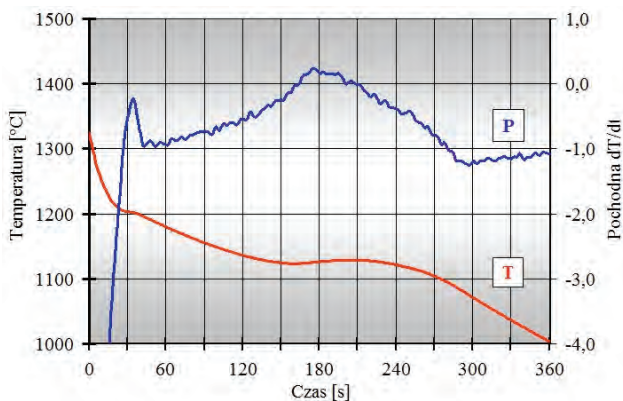
Rys. 4.2. Wykres ATD i struktura zabielenego żeliwa podeutektycznego (żeliwo nr 1 – tab. 3.1 – 1,8% C, 2,3% Si, 9,1% Ni, 3,8% Mn, 0,1% Cu, $S_C = 0,58$): a) wykres ATD (T – krzywa krzepnięcia, P – krzywa krystalizacji); b) śladowe ilości grafitu VI A 7, nietraw.; c) austenityczna struktura osnowy metalowej, traw. Mi1Fe

Wstępna analiza zarejestrowanych krzywych wykazała wyraźne zróżnicowanie ich kształtu, świadczące o istotnym wpływie składu chemicznego badanych stopów na przebieg procesu krzepnięcia odlewów i związane z tym zmiany struktury odlewów. Na rysunkach 4.2–4.5 przedstawiono przykłady typowych wykresów i odpowiadających im struktur uzyskanych dla żeliwa o wzrastającym stopniu nasycenia eutektycznego S_C , obliczonym zgodnie z zależnością (2.1).

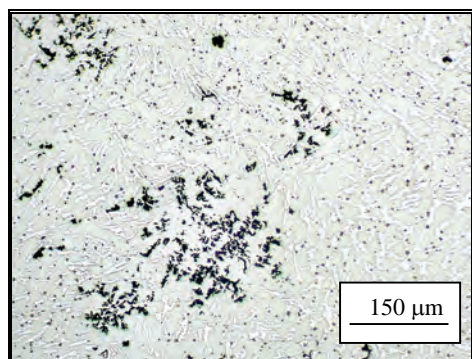
Krzywe krzepnięcia uzyskane dla stopów o najmniejszej wartości S_C charakteryzuje długi okres krzepnięcia dendrytów austenitu pierwotnego. Stała wartość pochodnej T' w tym okresie świadczy o stopniowym, równomiernym zwiększaniu się ilości krzepnącej fazy w tempie uwarunkowanym możliwościami transportu ciepła z krzepnącego odlewu do otoczenia. Po osiągnięciu przez ciekłe żeliwo odpowiedniego stężenia węgla rozpoczyna się stosunkowo krótki okres krzepnięcia eutektyki. Na rysunku 4.2 przedstawiono wykres ATD żeliwa krzepnącego zgodnie z układem metastabilnym o wartości $S_C = 0,58$ (żeliwo nr 1 – tab. 3.1). Krzepnięcie odlewu rozpoczyna się w temperaturze 1330 °C i kończy w temperaturze 1045 °C. Temperatura maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego wynosi odpowiednio 1070 °C i 1073 °C.

Zwiększenie wartości współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego powoduje obniżenie temperatury początku krzepnięcia żeliwa. W badanej grupie 22 stopów ($S_C = 0,80$ – $0,97$) pierwsze dendryty austenitu pierwotnego powstają w stosunkowo szerokim zakresie 1150–1280 °C. Krystalizacja austenitu pierwotnego trwa krócej, ale za to proces ten jest bardziej intensywny niż w stopach o najmniejszym stopniu nasycenia eutektycznego. Świadczy o tym systematycznie rosnąca wartość pochodnej (zmniejszenie szybkości stygnięcia żeliwa). Skróceniu czasu krystalizacji austenitu pierwotnego towarzyszy dłuższy okres przemiany eutektycznej. Efektem tego jest wydłużenie eutektycznego przystanku temperaturowego występującego na krzywej krzepnięcia. W stosunkowo szerokim zakresie zmienia się zakres temperatury, w którym on występuje. Temperatura początku przemiany, w zależności od składu chemicznego żeliwa, wynosi 1100–1120 °C. Zakres temperatury, w którym proces krzepnięcia eutektyki dobiega końca wynosi 1030–1110 °C i wyraźnie zależy od sposobu krzepnięcia eutektyki.

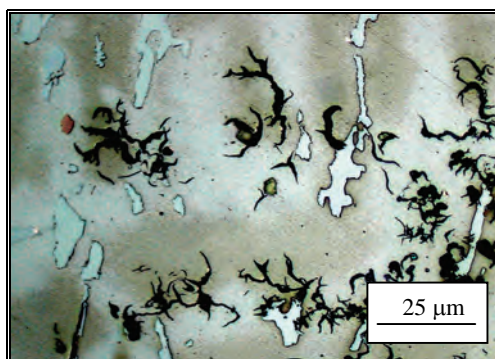
Na rysunku 4.3 przedstawiono wykres ATD uzyskany dla częściowo zabielenego, podeutektycznego żeliwa o wartości S_C wynoszącej 0,87 (żeliwo nr 23). Proces krzepnięcia austenitu pierwotnego rozpoczyna się w temperaturze 1203 °C i trwa do temperatury 1156 °C. W tej temperaturze zaczyna krzepnąć eutektyka. Proces ten dobiega końca w temperaturze 1078 °C. Temperatura maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego wynosi odpowiednio 1122 °C i 1131 °C (rekalescencja stopu wynosi 9 °C). Częściowe zabielenie odlewu (rys. 4.3b) świadczy o tym, że temperatura maksymalnego przechłodzenia eutektycznego jest mniejsza od równowagowej temperatury krzepnięcia eutektyki zgodnie z układem metastabilnym $T_{e,mst}$ natomiast minimalnego przechłodzenia jest wyższa niż $T_{e,mst}$.



a)



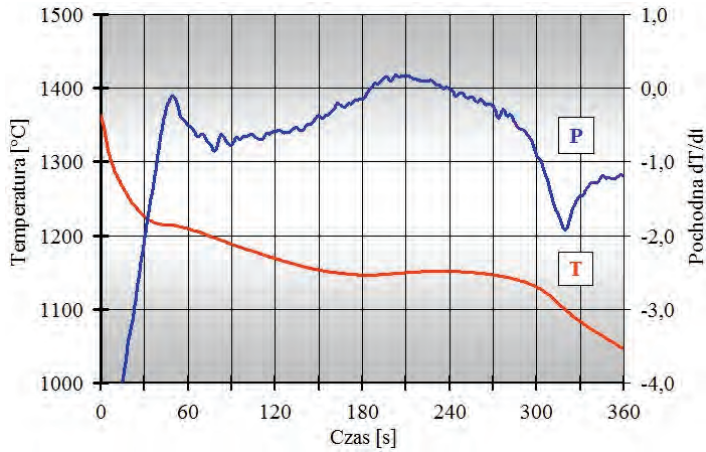
b)



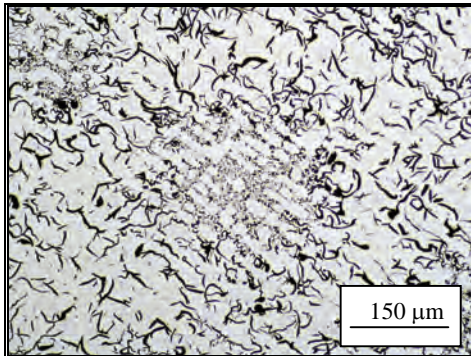
c)

Rys. 4.3. Wykres ATD i struktura połowicznego żeliwa podeutektycznego (żeliwo nr 23 – 2,8% C, 1,5% Si, 9,5% Ni, 3,6% Mn, 1,4% Cu, $S_C = 0,87$): a) wykres ATD; b) niewielka ilość grafitu I E 5, nietraw.; c) austenityczna struktura osnowy metalowej, traw. MiIFe

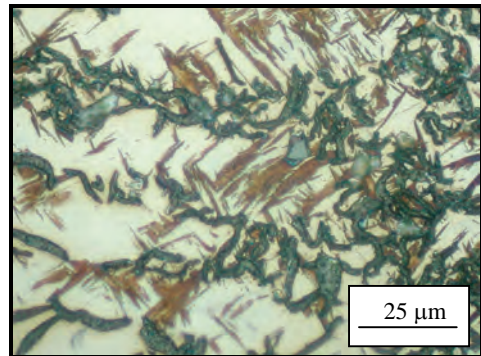
Na rysunku 4.4 zamieszczono wykres ATD żeliwa krzepnącego wyłącznie zgodnie z układem stabilnym (żeliwo nr 18). Wartość S_C jest podobna do poprzedniego stopu i wynosi 0,85. Odlew zaczyna krzepnąć w nieznacznie wyższej temperaturze (1220 °C). Wyższa jest również początkowa (1170 °C) i końcowa (1105 °C) temperatura krzepnięcia eutektyki grafitowej. Wartości temperatury maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego wynoszą 1146 °C i 1152 °C. Oznacza to, że w porównaniu do poprzedniego stopu rekalescencja jest mniejsza i wynosi 6 °C. Brak zabielen w odlewie świadczy o tym, że dla tego żeliwa temperatura maksymalnego przechłodzenia eutektycznego jest wyższa niż równowagowa temperatura krzepnięcia eutektyki zgodnie z układem metastabilnym.



a)



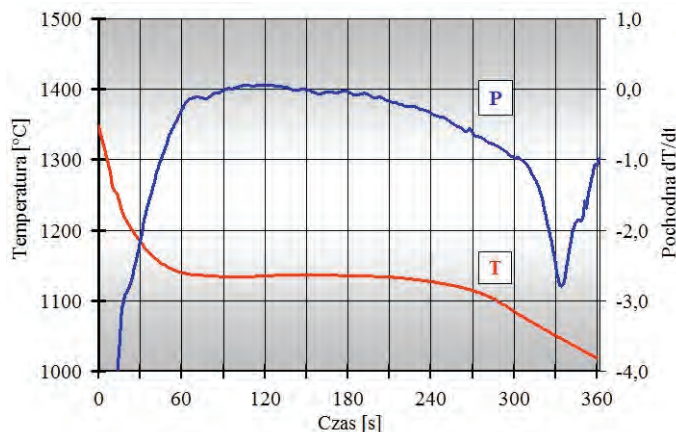
b)



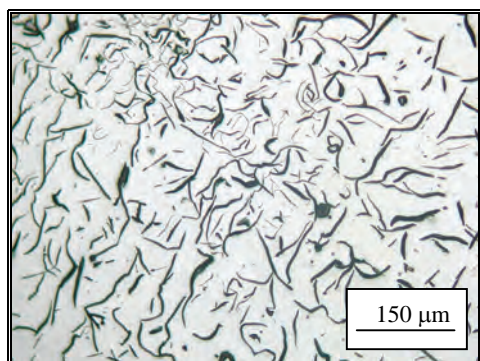
c)

Rys. 4.4. Wykres ATD i struktura żeliwa podeutektycznego (żeliwo nr 18 – 2,3% C, 2,8% Si, 7,7% Ni, 0,4% Mn, 2,9% Cu, $S_C = 0,85$) krzepnącego w układzie stabilnym: a) wykres ATD; b) grafit I D 8 z grafitem I E 5, nietraw.; c) austenityczno-martenzytyczna struktura osnowy metalowej, traw. MiFe

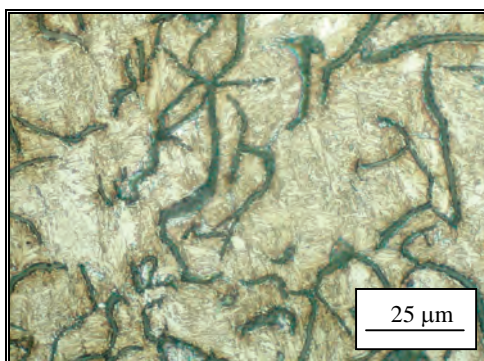
Krzywą krzepnięcia żeliwa eutektycznego charakteryzuje występowanie jednego, długiego przystanku temperaturowego wyznaczającego okres krzepnięcia eutektyki. Taki przebieg procesu krzepnięcia uzyskano w stopach, dla których obliczona wartość S_C wynosiła 1,07–1,15. W stopach o mniejszej wartości S_C (0,97–1,06) na krzywych krzepnięcia T wyraźnie występował przystanek temperaturowy, sygnalizujący krzepnięcie fazy pierwotnej. Obserwacje mikroskopowe wykluczyły obecność wydzieleń grafitu pierwotnego, co świadczy o przedeutektycznym sposobie krzepnięcia odlewów. Może to oznaczać, że intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na aktywność węgla w ciekłym żelwie Ni-Mn-Cu nieznacznie odbiega od intensywności wpływu tych pierwiastków określonej wartościami współczynników m' w zależności (2.1).



a)



b)



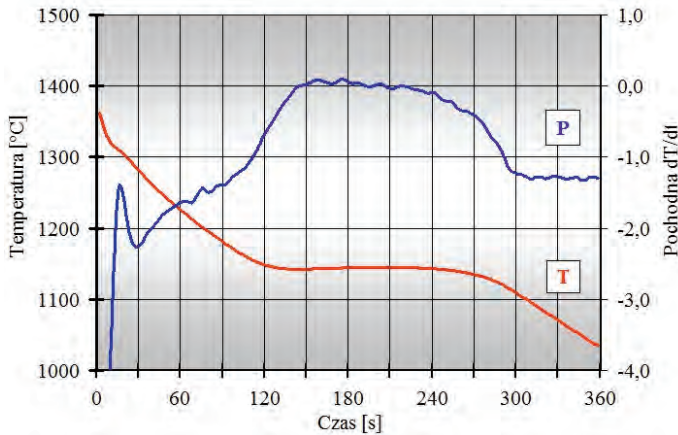
c)

Rys. 4.5. Żeliwo krzepnące w układzie stabilnym (żeliwo nr 57 – 3,4% C, 2,5% Si, 6,5% Ni, 0,4% Mn, 0,1% Cu, $S_C = 1,11$): a) wykres ATD; b – grafit I A/E 4, nietraw.; c) martenzytyczno-austenityczna struktura osnowy metalowej, traw. Mi1Fe

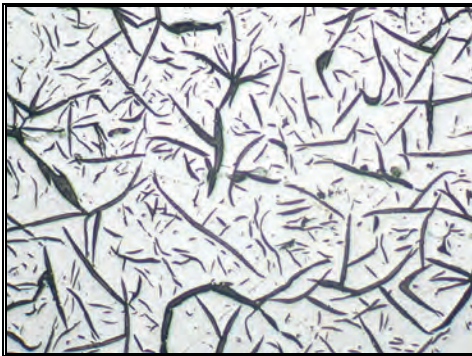
Na rysunku 4.5 przedstawiono wykres ATD dla żeliwa o wartości S_C wynoszącej 1,11 (żeliwo nr 57). Jest to wykres charakterystyczny dla żeliwa o składzie eutektycznym. Brak jest na nim jakichkolwiek efektów krzepnięcia faz pierwotnych. Cechą charakterystyczną wykresu jest niewielka, wynosząca jedynie 1,5 °C, rekalescencja oraz duża szybkość stygnięcia odlewu podczas końcowego okresu krzepnięcia.

Przekroczenie granicy składu eutektycznego ($S_C > 1,15$) powoduje ponowne pojawienie się na krzywej krzepnięcia przystanku temperaturowego oznaczającego krzepnięcie fazy preeutektycznej (grafitu pierwotnego). W żeliwie nieznaczenie nadeutektycznym ($S_C = 1,15-1,20$) przystanek ten, a w zasadzie punkt przegięcia na krzywej krzepnięcia sygnalizowany lokalnym maksimum na pochodnej, znajduje się w pobliżu

znacznie wyraźniejszego przystanku temperaturowego występującego podczas krzepnięcia eutektyki. Zakres temperaturowy krzepnięcia grafitu pierwotnego w tej grupie stopów wynosi 1200–1240 °C, natomiast eutektyki 1130–1145 °C.



a)



b)



c)

Rys. 4.6. Żeliwo nadeutektyczne krzepnące w układzie stabilnym (żeliwo nr 75 – 5,0% C, 2,0% Si, 3,3% Ni, 5,8% Mn, 0,1% Cu, $S_C = 1,41$): a) wykres DTA; b) – grafit I C 2, nietraw.; c) austenityczna struktura osnowy metalowej, pojedyncze igły martenzytu w pobliżu grafitu, traw. Mi1Fe

Dalsze zwiększanie stopnia nasycenia eutektycznego ($S_C = 1,30$ – $1,45$) powoduje podwyższenie temperatury początku krzepnięcia grafitu pierwotnego (1250–1300 °C) i wydłużenie okresu jego krzepnięcia, nieznaczne podwyższenie temperatury krzepnięcia eutektyki (1150–1170 °C) i skrócenie czasu jej krzepnięcia oraz nieznaczne podwyższenie temperatury końca krzepnięcia żeliwa w próbniku (1100–1120 °C).

Przykładowy wykres ATD, uzyskany dla żeliwa silnie nadeutektycznego ($S_C = 1,41$) przedstawiono na rysunku 4.6 (żeliwo nr 75).

4.2. Analiza wyników pomiarów ATD

Analiza zarejestrowanych wykresów ATD umożliwia określenie ilościowego wpływu składu chemicznego na wiele istotnych parametrów procesu krzepnięcia, między innymi takich, jak:

- temperatura likwidus i solidus,
- sposób krzepnięcia żeliwa (zgodnie z układem stabilnym lub/i metastabilnym),
- rozpuszczalność węgla w ciekłym żelwie i austenicie,
- położenie punktu eutektycznego.

4.2.1. Temperatura likwidus żeliwa podeutektycznego

Przed przystąpieniem do analizy stopy podzielono na dwie grupy: żeliwo pod- i nadeutektyczne. Za wstępne kryterium klasyfikacyjne przyjęto stopień nasycenia eutektycznego S_C (3.1).

Ze względu na dużą sumaryczną zawartość dodatków stopowych i związaną z tym możliwość innej intensywności wpływu poszczególnych pierwiastków, niż wynika to z wartości współczynników m' (3.1), za dodatkowe kryteria klasyfikacyjne przyjęto kształt krzywych ATD i strukturę odlewów.

Tabela 4.1. Zakres zmian składu chemicznego żeliwa podeutektycznego [%]

| | Zawartość [% _{mas}] | | |
|----|-------------------------------|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 1,8 | 3,3 | 2,6 |
| Si | 1,3 | 2,9 | 2,1 |
| Mn | 0,3 | 7,7 | 3,7 |
| Ni | 3,2 | 9,6 | 6,8 |
| Cu | 0,1 | 5,8 | 2,3 |
| P | 0,13 | 0,16 | 0,15 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,03 |

Ostatecznie jako żeliwo podeutektyczne sklasyfikowano 41 stopów o wartości współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C zawierającego się w zakresie 0,58–0,96 (wartość śr. 0,84). Zakres zmian składu chemicznego tych stopów zamieszczono w tabeli 4.1. Temperatura likwidus stopów wynosiła 1130–1386 °C (wartość śr. – 1207 °C).

Ilościowy wpływ poszczególnych pierwiastków na temperaturę likwidus T_{Lp} określono za pomocą równania regresji, uwzględniającego (w postaci iloczynów stężeń) również ich wzajemne oddziaływanie z węglem:

$$T_{Lp} = a_0 + \sum_{i=1}^n (a_{1,i} X_i) + \sum_{i=2}^n (a_{2,i} X_i X_i) \quad (4.1)$$

gdzie:

T_{Lp} – temperatura likwidus żeliwa podeutektycznego,

a_0 – wyraz wolny,

$a_{1,i}$ – intensywność wpływu pierwiastka i na T_{Lp} ,

$a_{C,i}$ – intensywność wpływu iloczynu zawartości węgla i pierwiastka i na T_{Lp} ,

X_C – zawartość węgla,

X_i – zawartość i -tego pierwiastka w stopie.

Przeprowadzone testy wykazały, że, ze względu na nieznaczne różnice zawartości fosforu i siarki, wpływ tych pierwiastków na temperaturę początku krzepnięcia jest statystycznie nieistotny w zakresie zmian składu chemicznego badanego żeliwa.

Statystycznie nieistotne okazały się również iloczyny zawartości węgla z innymi pierwiastkami, co świadczy o ich słabym oddziaływaniu interaktywnym. W efekcie otrzymano liniowe równanie regresji w postaci:

$$T_{Lp} = 1600 - 105,7 \cdot C - 35,4 \cdot Si - 3,35 \cdot Ni - 2,20 \cdot Mn - 4,30 \cdot Cu \quad [^{\circ}C] \quad (4.2)$$

odchylenie standardowe $\sigma = 8 \text{ }^{\circ}C$,

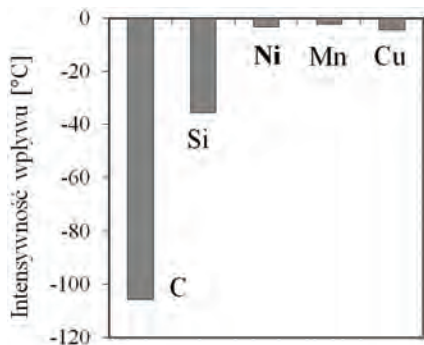
współczynnik determinacji $R^2 = 0,82$,

test Fischera $F_{(5,35)} = 282,3$,

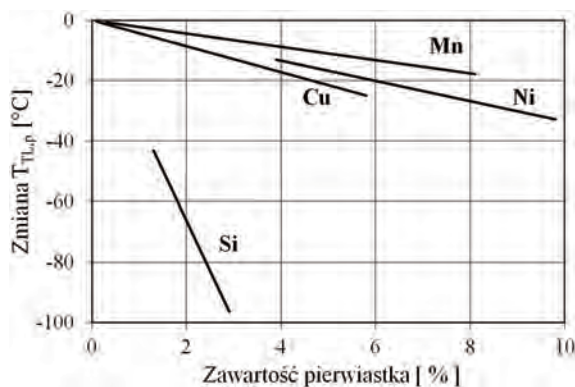
poziom istotności $p = 0,001$.

W badanym zakresie zmian składu chemicznego wszystkie pierwiastki obniżają temperaturę likwidus. Pierwiastkiem najsilniej obniżającym temperaturę T_{Lp} jest węgiel. Ilustruje to wykres zamieszczony na rysunku 4.7, przedstawiający zmianę temperatury likwidus spowodowaną zwiększeniem stężenia poszczególnych pierwiastków o 1%.

Jeden procent węgla obniża temperaturę początku krzepnięcia austenitu pierwotnego średnio o $106 \text{ }^{\circ}C$. Wpływ pozostałych pierwiastków na temperaturę T_{Lp} jest słabszy. Zwiększenie zawartości krzemu o jeden procent powoduje średnie obniżenie temperatury likwidus o $35,4 \text{ }^{\circ}C$. W porównaniu z krzemem wpływ dodatków stabilizujących austenit jest jeszcze słabszy. Zwiększenie o 1% zawartości niklu, manganu lub miedzi powoduje średnie obniżenie temperatury likwidus odpowiednio o 3,4; 2,2 i $4,3 \text{ }^{\circ}C$. Nie oznacza to jednak, że nie mają one istotnego wpływu na temperaturę T_{Lp} . Sumaryczna zawartość tych pierwiastków w badanych stopach może dochodzić do 20%. Oznacza to możliwość obniżenia temperatury likwidus nawet o $80 \text{ }^{\circ}C$ (rys. 4.8). Odpowiada to zmianie zawartości węgla o 0,8% C.



Rys. 4.7. Porównanie intensywności wpływu pierwiastków na zmianę temperatury likwidus żeliwa podeutektycznego



Rys. 4.8. Wpływ zawartości krzemu, niklu, manganu i miedzi na temperaturę likwidus żeliwa podeutektycznego

Aby porównać uzyskane wyniki z równowagowym wykresem Fe-C, skład chemiczny badanych stopów przedstawiono w postaci ekwiwalentu węgla $C_{TL,p}$. Zgodnie z równaniem (4.2) ekwiwalent ten przyjmuje postać:

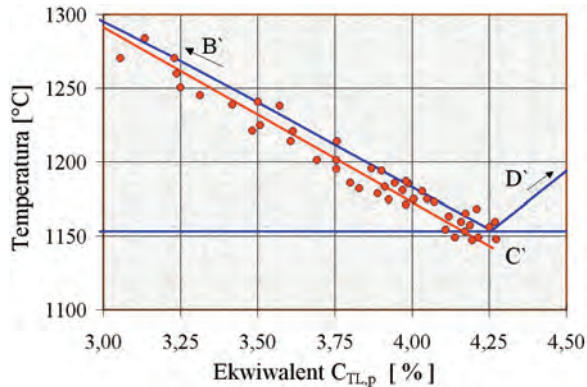
$$C_{TL,p} = C + 0,35 \cdot Si + 0,036 \cdot Ni + 0,024 \cdot Mn + 0,046 \cdot Cu \quad [\%] \quad (4.3)$$

stąd:

$$T_{L,p} = 1612 - 107,2 \cdot C_{TL,p} \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (4.4)$$

Na rysunku 4.9 przedstawiono fragment wykresu Fe- C_{graf} z naniesioną linią likwidus obrazującą równanie (4.4) oraz wynikami pomiarów. Opisana równaniem (4.4) temperatura likwidus w stosunku do temperatury równowagowej jest nieznacznie przesunięta w kierunku mniejszego stężenia węgla i nachylona pod nieco mniejszym kątem. Prawdopodobną przyczyną tych różnic jest większa, niż wynika to z wartości współczynników m' (3.1), intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na graniczną rozpuszczalność węgla w kąpieli metalowej, będącej w równowadze termo-

dynamicznej z austenitem. Oznacza to, że dla określonej wartości S_C , w żelwie niklowo-manganowo-miedziowym ilość austenitu pierwotnego może być nieznacznie większa, a eutektyki nieznacznie mniejsza niż wynika to z równania (3.1).



Rys. 4.9. Porównanie uzyskanych wyników (równ. (4.4)) z równowagowym wykresem Fe-C_{graf}. [97]: kolor czerwony – krzywa eksperymentalna i punkty pomiarowe, kolor niebieski – fragment wykresu Fe-C_{graf}.

4.2.2. Temperatura likwidus żeliwa nadeutektycznego

Podobnie jak w przypadku żeliwa podeutektycznego, wybór stopów przeznaczonych do analizy wpływu składu chemicznego na temperaturę likwidus w żelwie nadeutektycznym przeprowadzono na podstawie obliczonej wartości S_C , kształtu krzywych ATD i obserwacji mikroskopowych struktury odlewów próbnych (próbnik ATD-10). Analizie poddano tylko te odlewy, w których strukturze nie stwierdzono zabieleń. Założono, że krzepły one zgodnie z układem stabilnym. Ostatecznie do żeliwa nadeutektycznego zakwalifikowano 26 stopów. Zakres zmian ich składu chemicznego zamieszczono w tabeli 3.2. Wartości współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C zawierały się w zakresie 1,03–1,77, dla wartości średniej 1,28. Temperatura likwidus żeliwa zmieniła się w zakresie 1165–1487 °C (wartość śr. 1266 °C).

Analizę wpływu składu chemicznego na temperaturę likwidus $T_{L,n,s}$ przeprowadzono analogicznie do żeliwa podeutektycznego. Założono ten sam model równania regresji i, podobnie jak w przypadku żeliwa podeutektycznego, stwierdzono statystyczną nieistotność wpływu zawartości fosforu i siarki (ze względu na niewielki zakres zmian zawartości tych pierwiastków) oraz iloczynów zawartości węgla z pozostałymi pierwiastkami (słaba interaktywność). W rezultacie przeprowadzonych obliczeń otrzymano liniowe równanie regresji w postaci:

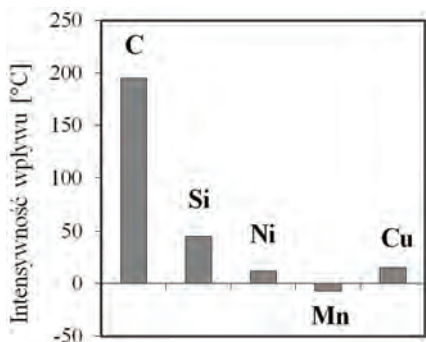
$$T_{L,n,s} = 317 + 195,1 \cdot C + 45,47 \cdot Si + 11,88 \cdot Ni - 6,76 \cdot Mn + 15,28 \cdot Cu \quad [^{\circ}C] \quad (4.5)$$

| | |
|---------------------------|---|
| odchylenie standardowe | $\sigma = 11 \text{ } ^\circ\text{C}$, |
| współczynnik determinacji | $R^2 = 0,95$, |
| test Fischera | $F_{(5,20)} = 223,4$, |
| poziom istotności | $p = 0,0001$. |

Tab. 4.2. Zakres zmian składu chemicznego żeliwa nadeutektycznego

| | Zawartość [%] | | |
|----|---------------|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 2,8 | 5,0 | 4,0 |
| Si | 1,6 | 2,9 | 2,1 |
| Ni | 3,1 | 9,9 | 5,8 |
| Mn | 0,4 | 7,6 | 4,2 |
| Cu | 0,1 | 5,7 | 2,7 |
| P | 0,14 | 0,16 | 0,15 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,03 |

W badanym żeliwie nadeutektycznym węgiel jest pierwiastkiem, który najsilniej podwyższa temperaturę likwidus. Zwiększenie zawartości tego pierwiastka o 1% powoduje średnio wzrost $T_{L,n,s}$ o $195 \text{ } ^\circ\text{C}$. Wpływ pozostałych pierwiastków jest wielokrotnie słabszy. Ilustruje to wykres zamieszczony na rysunku 4.10.



Rys. 4.10. Porównanie intensywności wpływu pierwiastków na zmianę temperatury likwidus żeliwa nadeutektycznego

Krzem, nikiel i miedź, podobnie jak węgiel, podwyższają temperaturę likwidus, natomiast mangan ją obniża. Pierwiastkiem, który najsilniej spośród nich wpływa na zmianę wartości $T_{L,n,s}$ jest krzem. Zwiększenie zawartości tego pierwiastka o jeden procent powoduje podwyższenie temperatury początku krzepnięcia żeliwa średnio o około $45 \text{ } ^\circ\text{C}$. Pozostałe pierwiastki wpływają na wartość $T_{L,n,s}$ z mniejszą intensywnością. Jeden procent miedzi podwyższa średnio temperaturę likwidus o około $15 \text{ } ^\circ\text{C}$, a jeden procent niklu o ok. $12 \text{ } ^\circ\text{C}$. W przeciwieństwie do nich, mangan obniża temperaturę początku krzepnięcia grafitu pierwotnego. Zwiększenie zawartości Mn o 1% powoduje obniżenie temperatury likwidus o około $7 \text{ } ^\circ\text{C}$.

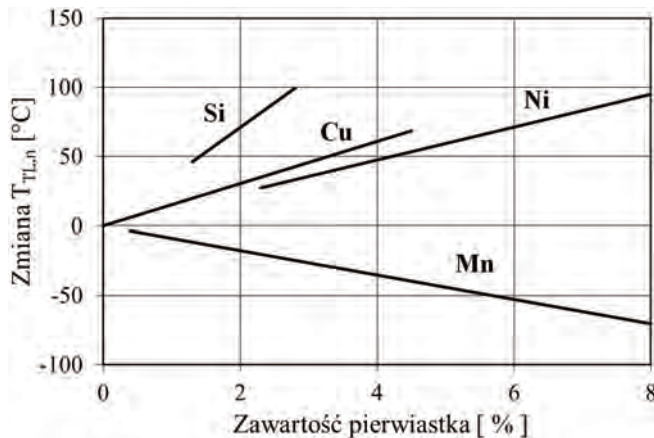
Wartości współczynników regresji występujących w równaniu (4.5) są większe niż w równaniu (4.2.). Nie oznacza to jednak, że wpływ dodatków stopowych na temperaturę likwidus żeliwa nadeutektycznego jest większy niż w żeliwie podeutektycznym. O sile tego oddziaływania decyduje stosunek sumarycznej zawartości krzemu, niklu i miedzi do zawartości manganu. Ilustruje to zamieszczony na rysunku 4.11 wykres przedstawiający uśredniony, liniowy wpływ poszczególnych pierwiastków (w zakresie stężeń występujących w badanych stopach) na zmianę temperatury likwidus.

Porównanie uzyskanych wyników z równowagowym wykresem Fe-C_{graf.} wymaga, podobnie jak w przypadku żeliwa podeutektycznego, wprowadzenia wskaźnika składu chemicznego w postaci ekwiwalentu węgla. Obliczony na podstawie równania (4.5), przybiera postać:

$$C_{TL,n,s} = C + 0,23 \cdot Si + 0,061 \cdot Ni - 0,035 \cdot Mn + 0,078 \cdot Cu \quad [^{\circ}C] \quad (4.6)$$

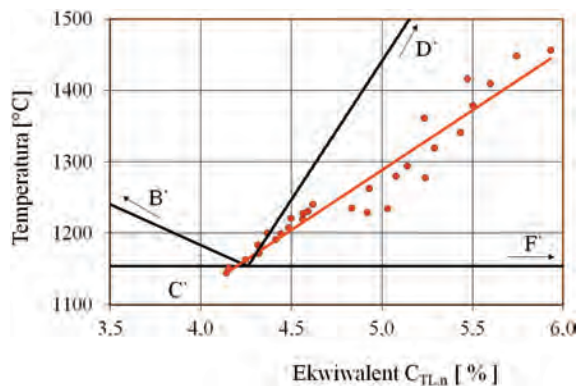
stąd równanie (4.6) można zapisać w postaci:

$$T_{L,n,s} = 317 + 195,1 \cdot C_{TL,n,s} \quad [^{\circ}C] \quad (4.7)$$



Rys. 4.11. Wpływ krzemu, niklu, manganu i miedzi na temperaturę likwidus żeliwa nadeutektycznego

Na rysunku 4.12 przedstawiono graficzną interpretację równania (4.7) oraz w celach porównawczych fragment wykresu Fe-C_{graf.} [98].



Rys. 4.12. Porównanie uzyskanych wyników (równ. (4.7)) z równowagowym wykresem Fe-C_{graf}. [97]:
 kolor czerwony – krzywa eksperymentalna i punkty pomiarowe,
 kolor niebieski – fragment wykresu Fe-C_{graf}

Przebieg temperatury likwidus uzyskanej na podstawie danych eksperymentalnych odbiega od linii likwidus C'D' stopu Fe-C_{graf}. Temperatura likwidus nadeutektycznego żeliwa Ni-Mn-Cu jest niższa niż TL podwójnego stopu Fe-C_{graf}. Różnica temperatury zwiększa się w miarę wzrostu stopnia eutektyczności stopu, a temperatura likwidus zbliża się do temperatury stopu Fe-C krzepnącego metastabilnie. Efekt ten może wynikać ze zmiany granicznej rozpuszczalności węgla w ciekłym żelazie w stosunku do podwójnego stopu Fe-C_{graf}.

4.2.3. Maksymalna rozpuszczalność węgla w ciekłym żelazie

Dla podwójnego stopu Fe-C_{graf} graniczną rozpuszczalność węgla w kąpieli metalowej opisuje powszechnie stosowane równanie w postaci [162], [188]:

$$C_{\max} = 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} T_L + \sum_{i=1}^n m'_i \cdot X_i \quad (4.8)$$

gdzie:

X_i – zawartość poszczególnych pierwiastków w żelazie,

m'_i – współczynniki określające intensywność oddziaływania tych pierwiastków na zmianę rozpuszczalności węgla w ciekłym stopie.

Przekształcając równanie (4.5), można określić stężenie węgla, przy którym w badanych stopach rozpoczyna się proces krzepnięcia grafitu pierwotnego. Jest to równoznaczne z maksymalną rozpuszczalnością węgla w ciekłym żelazie, zakładając że proces krystalizacji przebiega podczas małego przechłodzenia. Równanie określające wpływ temperatury i dodatków stopowych na graniczną rozpuszczalność węgla w badanym żelazie przedstawia się następująco:

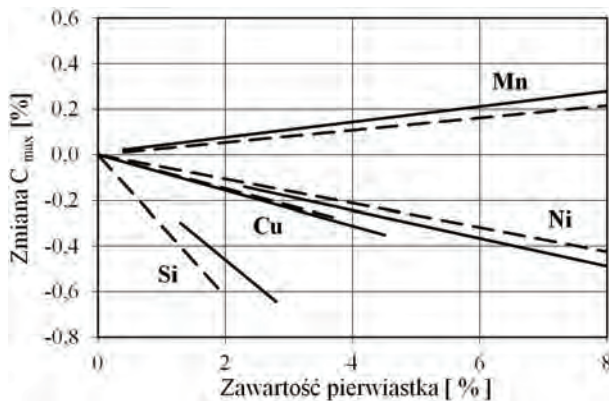
$$C_{\max} = -1,62 + 5,13 \cdot 10^{-3} T_{L,n,s} - 0,25 \cdot \text{Si} - 0,061 \cdot \text{Ni} + 0,035 \cdot \text{Mn} - 0,078 \cdot \text{Cu} \quad [\%] \quad (4.9)$$

Odpowiednie współczynniki regresji, występujące w równaniu (4.9), określają kierunek i intensywność oddziaływania krzemu, niklu, manganu i miedzi na graniczną zawartość węgla w ciekłym żelivi. Wykres zamieszczony na rysunku 4.12 jest graficzną interpretacją tego wpływu. Linie ciągłe zostały wyznaczone na podstawie równania (4.9), natomiast linie przerywane stanowią graficzną interpretację współczynników m'_i [188].

Pomiędzy wartościami wskaźników x_i i m'_i występują pewne różnice. Nie dotyczą one kierunku oddziaływania poszczególnych pierwiastków, lecz intensywności ich oddziaływania (tab. 4.3).

Tabela 4.3. Wpływ dodatków stopowych na maksymalną rozpuszczalność węgla w ciekłym żelivi

| | m' [52] | x (4.9) | Różnica | |
|----|-----------|-----------|----------|-----|
| | | | $x - m'$ | [%] |
| Si | -0,31 | -0,25 | -0,06 | -24 |
| Ni | -0,053 | -0,061 | 0,008 | 13 |
| Mn | +0,027 | +0,035 | -0,008 | 22 |
| Cu | -0,074 | -0,078 | 0,004 | 6 |



Rys. 4.13. Wpływ pierwiastków na maksymalną rozpuszczalność węgla w ciekłym żelivi: linie ciągłe – dane eksperymentalne, linie przerywane – dane literaturowe [188]

Z zamieszczonego w tabeli 4.3 zestawienia wartości współczynników m'_i oraz x_i określających średnią intensywność oddziaływania poszczególnych pierwiastków na graniczną rozpuszczalność węgla wynika, że krzem w badanych stopach działa słabiej, a pierwiastki stabilizujące austenit nieznacznie silniej w stosunku do układu równowagowego. Największa różnica występuje w przypadku krzemu (rys. 4.13). W sto-

sunku do bezwzględnej wartości współczynnika m_{Si} , wartość x_{Si} jest o 24% mniejsza. Oznacza to, że w badanych stopach średni wpływ krzemu na zmniejszenie rozpuszczalności węgla w ciekłym żelazie jest słabszy.

W przeciwieństwie do krzemu, bezwzględne wartości współczynników x_i pierwiastków stabilizujących austenit są większe niż wartości m'_i . Dla niklu, manganu i miedzi różnice wartości wynoszą odpowiednio 13, 22 i 6%. Silniejszy wpływ tych pierwiastków nie kompensuje jednak słabszego oddziaływania krzemu, gdyż mangan w przeciwieństwie do niklu i miedzi zwiększa rozpuszczalność węgla w kąpieli metalowej.

4.2.4. Wpływ składu chemicznego na położenie punktu eutektycznego

W krzepnącym równowagowo, podwójnym stopie Fe-C_{graf} punkt eutektyczny występuje w temperaturze 1154 °C dla stężenia węgla wynoszącym 4,26%. Zmiana maksymalnej rozpuszczalności węgla w ciekłym żelazie, spowodowana obecnością innych pierwiastków, automatycznie prowadzi do zmiany stężenia węgla w punkcie eutektycznym zgodnie z zależnością [223]:

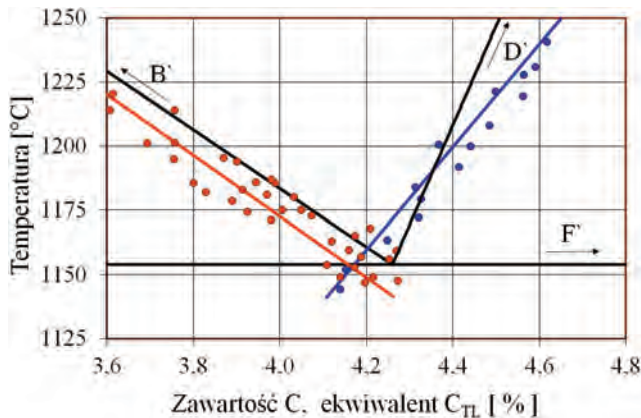
$$C_{eut} = 4,26 + \sum m'_i \cdot X_i \quad (4.10)$$

gdzie:

C_{eut} – zawartość węgla w punkcie eutektycznym [%],

m'_i – współczynniki określające intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na maksymalną rozpuszczalność węgla w ciekłym żelazie,

X_i – zawartość poszczególnych pierwiastków [%].



Rys. 4.14. Położenie punktu eutektycznego żelaza Ni-Mn-Cu: kolor czerwony – dane eksperymentalne, równanie (4.4), kolor niebieski – dane eksperymentalne, równanie (4.7), kolor czarny – fragment wykresu Fe-C_{graf} [97]

Zakładając, że stopy krystalizowały w warunkach zbliżonych do równowagowych, punkt eutektyczny układu stabilnego można określić przez wyznaczenie miejsca przecięcia linii likwidus żeliwa pod- i nadeutektycznego – równania (4.4) i (4.7). Hipotetyczny punkt eutektyczny C_{xC} występuje wówczas w temperaturze 1151 °C, dla stężenia 4,15% C. W stosunku do punktu eutektycznego układu Fe-C_{graf} punkt C_{xC} jest przesunięty w lewo o 0,11% C. Może to oznaczać, że stopy o składzie eutektycznym lub lekko nadeutektycznym (obliczonym na podst. równ. (3.1)) mogą krzepnąć jak żeliwo podeutektyczne. Potwierdziły to pomiary ATD i obserwacje mikroskopowe struktury stopów.

4.2.5. Wpływ składu chemicznego na temperaturę minimalną i maksymalną przechłodzenia eutektycznego

Zależność (4.12) zakłada niezmiennosć temperatury przemiany eutektycznej. W rzeczywistości pierwiastki zmieniające rozpuszczalność węgla w kąpieli metalowej zmieniają równocześnie temperaturę krystalizacji eutektyki. Dodatkowo wprowadzenie do stopu trzeciego składnika zwiększa, zgodnie z regułą Gibbsa, stopnie swobody układu, doprowadzając do krzepnięcia eutektyki w pewnym zakresie temperatury [73]. Zakres ten charakteryzują wyznaczone na wykresach ATD temperatury maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego (minimalną i maksymalną temperaturę krzepnięcia eutektyki).

Do określenia wpływu składu chemicznego na wartości tych temperatur wykorzystano metodę regresji wielorakiej. Przyjęto model równania w postaci wielomianu pierwszego stopnia. Analizowano wykresy ATD 80 stopów, których skład chemiczny przedstawiono w tabeli 3.1. Temperatura maksymalnego przechłodzenia eutektycznego tych stopów zmieniała się w zakresie 1106–1128 °C (wartość śr. 1118 °C), temperatura minimalnego przechłodzenia eutektycznego zmieniała się w zakresie 1109–1140 °C (wartość śr. 1124 °C). W wyniku przeprowadzonej analizy uzyskano liniowe równania regresji w postaci:

- temperatura maksymalnego przechłodzenia eutektycznego T_D :

$$T_D = 1069 + 11,85 \cdot C + 1,67 \cdot Si + 0,90 \cdot Ni - 1,65 \cdot Mn + 0,51 \cdot Cu \quad [^\circ\text{C}] \quad (4.11)$$

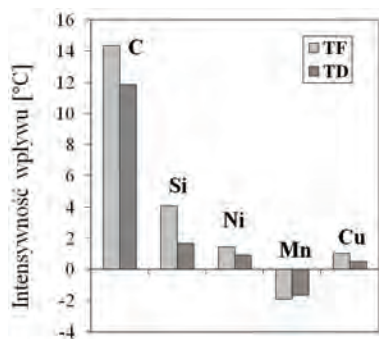
| | |
|---------------------------|---|
| odchylenie standardowe | $\sigma = 12 \text{ } ^\circ\text{C}$, |
| współczynnik determinacji | $R^2 = 0,58$, |
| test Fischera | $F_{(5,63)} = 42,6$, |
| poziom istotności | $p = 0,001$. |

- temperatura minimalnego przechłodzenia eutektycznego T_F :

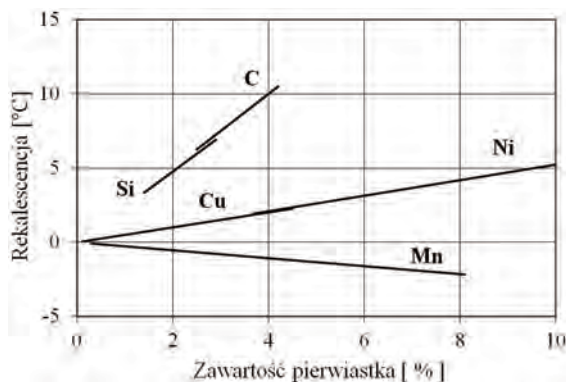
$$T_F = 1080 + 14,36 \cdot C + 4,05 \cdot Si + 1,42 \cdot Ni - 1,92 \cdot Mn + 1,02 \cdot Cu \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (4.12)$$

| | |
|---------------------------|---------------------------------|
| odchylenie standardowe | $\sigma = 10^{\circ}\text{C}$, |
| współczynnik determinacji | $R^2 = 0,73$, |
| test Fischera | $F_{(5,63)} = 57,4$, |
| poziom istotności | $p = 0,001$. |

Zgodnie z oczekiwaniami wszystkie pierwiastki, z wyjątkiem manganu, podwyższają zarówno temperaturę maksymalną, jak i minimalną przechłodzenia eutektycznego. Główną rolę w tej kwestii spełnia węgiel i w znacznie mniejszym stopniu krzem. Wpływ pierwiastków stabilizujących austenit może okazać się pomijalnie mały ze względu na przynajmniej częściową kompensację ujemnego oddziaływania manganu przez wprowadzane równocześnie nikiel i miedź. Na rysunku 4.15 przedstawiono wykres porównujący intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na temperaturę T_D i T_F .



Rys. 4.15. Intensywność wpływu pierwiastków na maksymalne (T_D) i minimalne (T_F) przechłodzenie eutektyczne – równanie (4.11) i (4.12)



Rys. 4.16. Wpływ pierwiastków (w badanym zakresie zawartości) na wartość rekalescencji (na podst. równań (4.11) i (4.12))

Różnica intensywności wpływu poszczególnych pierwiastków na temperaturę T_D i T_F przekłada się na wpływ składu chemicznego żeliwa na wartość rekalescencji (różnicy temperatury maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego). Jak wynika z zamieszczonego na rysunku 4.16 wykresu, pierwiastki podwyższające temperaturę T_D i T_F zwiększają rekalescencję, natomiast mangan ją w nieznacznym stopniu zawęża.

Temperatura maksymalnego T_D i minimalnego T_F przechłodzenia eutektycznego oraz wartość rekalescencji w dużej mierze decydują o sposobie krzepnięcia żeliwa.

Podwyższenie temperatury T_D i T_F zmniejsza prawdopodobieństwo krzepnięcia ledeburytu, czyli spośród analizowanych pierwiastków jedynie mangan może spowodować ujemny efekt, polegający na zwiększeniu skłonności żeliwa do zabielen. Jednak ze względu na stosunkowo niewielką intensywność jego oddziaływania, wprowadzenie podwyższonej zawartości tego najsilniejszego stabilizatora austenitu nie powinno spowodować wyraźnego wzrostu stopnia zabielenia odlewów. Jest to tym bardziej prawdopodobne, gdyż jak już stwierdzono, mangan wprowadzany jest łącznie z niklem i miedzią, które, podwyższając temperaturę T_D , kompensują jego negatywny wpływ. Oznacza to również, że zmiany zawartości niklu, manganu i miedzi, mające na celu uzyskanie odpowiedniej trwałości termodynamicznej austenitu, nie powinny w istotnym stopniu powodować zmiany skłonności żeliwa do zabielen. Wniosek ten dotyczy jednak jedynie odlewów krzepnących, tak jak próbki ATD, w warunkach zbliżonych do równowagowych. Stwierdzenie czy podobnie będą zachowywały się odlewy krzepące z większymi szybkościami wymaga przeprowadzenia analizy określającej wpływ składu chemicznego badanego żeliwa na jego skłonność do zabielen.

5. Skłonność żeliwa do zabielen

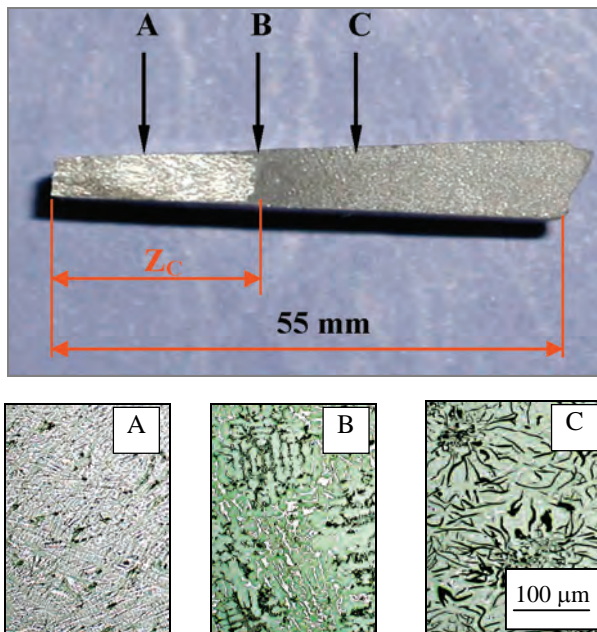
5.1. Pomiary skłonności żeliwa do zabielen

Istnieje sporo prób technologicznych służących do oceny skłonności żeliwa do zabielen. W pracy wykorzystano, objętą normą ASTM A 367-55T, próbę polegającą na wykonaniu w formie piaskowej odlewu chłodzonego od czoła ochładzalnikiem. W badaniach zastosowano próbkę 3C. Określono zabielenie całkowite (Z_c) mierzone od powierzchni ochładzalnika do miejsca, w którym zanika cementyt pierwotny i eutektyczny (rys. 5.1). Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci zabielenia względnego jako procentowy stosunek wysokości zabielenia całkowitego do wysokości odlewu. Przyjęto, że wysokość zabielenia, wynosząca 55 mm (wys. odlewu), odpowiada 100% zabieleniu odlewu. Zmianę wysokości zabielenia odlewów próbnych wyrażają punkty procentowe [pkt %]. Ostatecznie określono zabielenie dla 52 stopów, których skład chemiczny zmieniał się w zakresie przedstawionym w tabeli 5.1. Nie analizowano odlewów, w których pomiar wysokości zabielenia był niemożliwy do przeprowadzenia (brak zabielenia lub całkowite zabielenie, łącznie z nadlewem).

Tabela 5.1. Skład chemiczny badanego żeliwa

| | Zawartość [%] | | |
|----|---------------|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 1,9 | 4,2 | 3,1 |
| Si | 1,6 | 2,9 | 2,2 |
| Ni | 2,3 | 9,5 | 6,6 |
| Mn | 0,3 | 8,1 | 3,8 |
| Cu | 0 | 6,5 | 3,0 |
| P | 0,15 | 0,17 | 0,16 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,04 |

W badanej grupie stopów znajdowały się zarówno stopy podeutektyczne, eutektyczne, jak i nadeutektyczne. Współczynnik stopnia nasycenia eutektycznego S_C żeliwa zawarty był w zakresie 0,55–1,30, dla średniej wartości 0,94.



Rys. 5.1. Przełom próbki klinowej 3C (ASTM A 367-55T), wysokość pomiarowa 55 mm. Odcinek Z_C – zabielenie całkowite próbki

Uzyskane wyniki pomiarów wysokości zabielenia próbek poddano analizie statystycznej. Metodą regresji wielorakiej określono wpływ poszczególnych pierwiastków na skłonność do zabielenia badanych stopów. Zależność określa wielomian drugiego stopnia w postaci:

$$Z_C = 125 - 32 \cdot C + 2,8 \cdot C^2 - 15 \cdot Si + 1,3 \cdot Si^2 - 4,2 \cdot Ni + 0,3 \cdot Ni^2 + 11 \cdot Mn - 0,6 \cdot Mn^2 - 5,5 \cdot Cu + 0,9 \cdot Cu^2 \quad [\text{pkt}\%] \quad (5.1)$$

odchylenie standardowe $\sigma = 8 \text{ pkt}\%$,

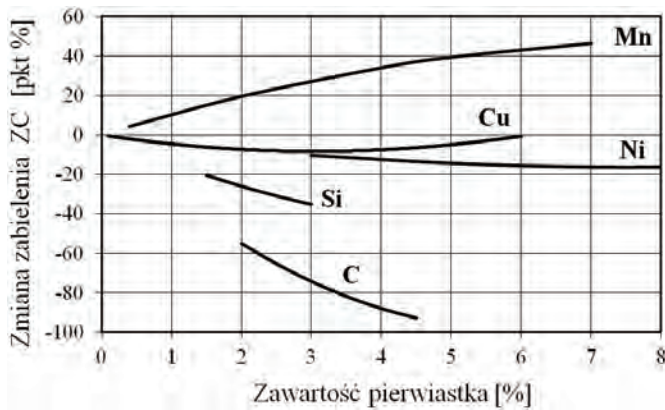
współczynnik determinacji $R^2 = 0,69$,

test Fischera $F_{(5,48)} = 120,4$,

poziom istotności $p < 0,0001$.

Na rysunku 5.2 przedstawiono, wynikającą z wartości współczynników regresji równania (5.1), intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na skłonność badanego żeliwa do zabielenia.

Uzyskane wyniki w dużej mierze są zgodne z danymi literaturowymi. Pierwiastkiem, który najsilniej ogranicza skłonność żeliwa do zabielenia, jest węgiel. Podobnie, chociaż mniej intensywnie, przeciwdziałają zabieleniu krzem i nikiel. Intensywność wpływu C, Si i Ni zmniejsza się w miarę wzrostu ich stężenia w stopie.



Rys. 5.2. Porównanie intensywności wpływu pierwiastków na wysokość zabielenia odlewów próbnych 3C (ASTM A 367-55T).

Działanie miedzi jest bardziej złożone. Początkowo, w razie mniejszego stężenia (do ok. 3,0%) również przeciwdziała zabieleniu. Jednak po przekroczeniu tej granicy wyraźnie ujawnia się jej zabielający charakter. Jak wynika z analizy struktury odlewów, efekt ten jest wynikiem przekroczenia granicznej rozpuszczalności tego pierwiastka w ciekłym żelazie. Świadczy o tym obecność w strukturze badanych odlewów wydzielen pierwotnej fazy miedziowej.

Mangan jest jedynym pierwiastkiem, który działa zabielająco w całym badanym zakresie stężeń. Podobnie jak w przypadku innych pierwiastków, intensywność jego oddziaływania zmniejsza się w miarę wzrostu jego zawartości w żelazie.

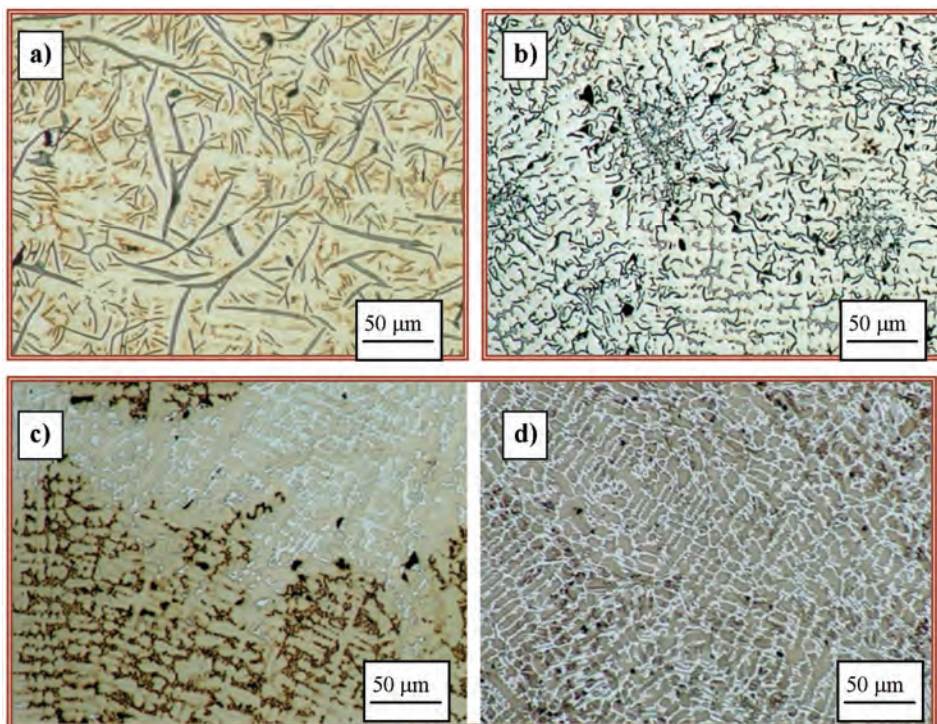
5.2. Wpływ składu chemicznego na stopień zabielenia odlewów

Zróznicowana intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na skłonność żeliwa do zabielen, oraz szeroki zakres zmian składu chemicznego badanego żeliwa spowodowały silne zróżnicowanie struktury odlewów. Oprócz odlewów, w których nastąpiła całkowita grafityzacja (rys. 5.3a i 5.3b), występują odlewy o strukturze połowicznej (rys. 5.3c) i odlewy całkowicie zabielenone (rys. 5.3d).

Ze względu na to, że zabielenie wpływa niekorzystnie na wiele podstawowych właściwości odlewów (np. na skrawalność), przeprowadzono analizę statystyczną mającą na celu sformułowanie warunku gwarantującego uzyskiwanie odlewów bez zabielen. Przeprowadzono analizę dyskryminacyjną dla odlewów o średnicy 20, 30 i 40 mm, czyli odlewów o reprezentatywnej grubości ścianki wynoszącej odpowiednio 10, 15 i 20 mm. Ich skład chemiczny przedstawiono w tabeli 3.1. Na podstawie ob-

serwacji mikroskopowych odlewy podzielono na trzy klasy:

- klasa 1 – odlewy zabielenie (żeliwo białe, zawartość grafitu poniżej 1%),
- klasa 2 – odlewy częściowo zabielenie (żeliwo połowiczne),
- klasa 3 – odlewy bez zabielenie (żeliwo szare, zawartość cementytu eutektycznego poniżej 5%).



Rys. 5.3. Żeliwo austenityczne o różnym stopniu grafityzacji:

- a) nadeutektyczne żeliwo (4,1% C; 2,0% Si; 5,8% Ni; 4,0% Mn; 2,4% Cu);
- b) podeutektyczne żeliwo (3,1% C; 2,5% Si; 5,5% Ni; 4,3% Mn; 2,0% Cu);
- c) połowiczne żeliwo (2,7% C; 1,7% Si; 7,5% Ni; 5,9% Mn; 1,7% Cu);
- d) całkowicie zabielenie żeliwo (2,3% C; 1,9% Si; 9,2% Ni; 5,8% Mn; 2,7% Cu); traw. Mi1Fe

Spośród 80 poddanych analizie odlewów o średnicy 20 mm, 28 odlewów zakwalifikowano do klasy 1, 30 odlewów do klasy 2 i 22 odlewy do klasy 3. Uzyskano układ trzech równań klasyfikujących:

klasa 1

$$S_{kl1,20} = -30,84 + 5,53 \cdot C + 6,03 \cdot Si + 3,33 \cdot Ni - 5,54 \cdot Mn + 0,56 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.2)$$

klasa 2

$$S_{kl2,20} = -36,89 + 7,40 \cdot C + 7,06 \cdot Si + 3,08 \cdot Ni - 5,41 \cdot Mn + 0,71 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.3)$$

klasa 3

$$S_{kl\ 3,20} = -47,36 + 10,06 \cdot C + 7,89 \cdot Si + 2,57 \cdot Ni - 5,24 \cdot Mn + 1,07 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.4)$$

Lambda Wilksa = 0,54

przyb. $F_{(5,74)} = 45,4$

$p < 0,0001$

Przynależność żeliwa do konkretnej klasy określa maksymalna wartość sumarycznego składu chemicznego $S_{kl\ i, 20}$ obliczonego według równań (5.2)–(5.4). Zgodność struktury próbek z klasyfikacją przeprowadzoną na podstawie analizy ilustruje macierz klasyfikacji zamieszczona w tabeli 5.2

Tabela 5.2. Macierz klasyfikacji równań (5.2)–(5.4) – odlewy \varnothing 20 mm

| | Klasyfikacja poprawna [%] | Liczba obserwacji | | |
|---------|---------------------------|-------------------|---------|---------|
| | | klasa 1 | klasa 2 | klasa 3 |
| Klasa 1 | 92 | 25 | 2 | 0 |
| Klasa 2 | 87 | 3 | 27 | 1 |
| Klasa 3 | 95 | 0 | 1 | 21 |
| Suma | | 28 | 30 | 22 |

Wynika z niej, że na 80 poddanych analizie odlewów, równania (5.2)–(5.4) błędnie klasyfikują 7 stopów. W trzech przypadkach żeliwo białe (klasa 1) kwalifikują do klasy 2 (żeliwo połowiczne). Również w trzech przypadkach niewłaściwie sklasyfikowano żeliwo połowiczne (klasa 2), przy czym w jednym przypadku niekorzystnie w ujęciu technologicznym żeliwo połowiczne zostało zaliczone do klasy 3 (żeliwo szare). Spośród 22 próbek niewykazujących zabielenia błędnie został zakwalifikowane jeden stop.

Analogiczną analizę, przeprowadzono również dla odlewów o średnicy 30 i 40 mm. Zmieniła się liczba stopów zakwalifikowanych do poszczególnych klas. Zwiększenie średnicy odlewów spowodowało zmniejszenie liczby odlewów zabielenych i odlewów o strukturze połowicznej. Równania dyskryminacyjne, uzyskane dla odlewów \varnothing 30 mm i \varnothing 40 mm, przedstawiają się następująco:

Odlewy \varnothing 30

klasa 1

$$S_{kl\ 1,30} = -28,46 + 5,02 \cdot C + 5,15 \cdot Si + 3,02 \cdot Ni - 4,91 \cdot Mn + 0,19 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.6)$$

klasa 2

$$S_{kl\ 2,30} = -32,99 + 6,66 \cdot C + 5,94 \cdot Si + 2,81 \cdot Ni - 4,81 \cdot Mn + 0,26 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.7)$$

klasa 3

$$S_{kl3,30} = -40,56 + 8,82 \cdot C + 6,60 \cdot Si + 2,40 \cdot Ni - 4,66 \cdot Mn + 0,38 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.8)$$

Lambda Wilksa = 0,42

przyb. $F_{(5,74)} = 63,6$

$p < 0,0001$

Tabela 5.3. Macierz klasyfikacji równań (5,6)–(5,8) – odlewy \varnothing 30 mm

| | Klasyfikacja poprawna [%] | Liczba obserwacji | | |
|---------|---------------------------|-------------------|---------|---------|
| | | klasa 1 | klasa 2 | klasa 3 |
| Klasa 1 | 85 | 11 | 2 | 0 |
| Klasa 2 | 89 | 3 | 25 | 0 |
| Klasa 3 | 96 | 0 | 1 | 38 |
| Suma | | 14 | 28 | 38 |

Odlewy \varnothing 40

klasa 1

$$S_{kl1,40} = -26,22 + 4,29 \cdot C + 4,45 \cdot Si + 2,68 \cdot Ni - 4,25 \cdot Mn + 0,17 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.9)$$

klasa 2

$$S_{kl2,40} = -29,12 + 5,50 \cdot C + 4,99 \cdot Si + 2,50 \cdot Ni - 4,17 \cdot Mn + 0,20 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.10)$$

klasa 3

$$S_{kl3,40} = -34,74 + 7,34 \cdot C + 5,58 \cdot Si + 2,11 \cdot Ni - 4,04 \cdot Mn + 0,32 \cdot Cu \quad [\%] \quad (5.11)$$

Lambda Wilksa = 0,49

przyb. $F_{(5,74)} = 62,3$

$p < 0,0001$

Tabela 5.4. Macierz klasyfikacji równań (5.9)–(5.11) – odlewy \varnothing 40 mm

| | Klasyfikacja poprawna [%] | Liczba obserwacji | | |
|---------|---------------------------|-------------------|---------|---------|
| | | klasa 1 | klasa 2 | klasa 3 |
| Klasa 1 | 100 | 5 | 0 | 0 |
| Klasa 2 | 78 | 1 | 17 | 0 |
| Klasa 3 | 96 | 0 | 3 | 54 |
| Suma | | 6 | 20 | 54 |

Równania (5.3)–(5.11) ułatwiają określenie rodzaju żeliwa z perspektywy stopnia zabielenia jego struktury. Wartość równania obliczonego dla klasy 3, większa od

wartości obliczonej z równań dla klasy 1 i 2, oznacza żeliwo szare (bez zabielen). Analogicznie wyglądają warunki określające zakres występowania odlewów częściowo zabilonych (żeliwo połowiczne) oraz odlewów całkowicie zabilonych (żeliwo białe).

Dla poszczególnych średnic odlewów granicę oddzielającą żeliwo białe od żeliwa połowicznego opisują równania (5.12)–(5.14) stanowiące różnicę równań uzyskanych dla odlewów zakwalifikowanych do klasy 1 i 2:

odlewy \varnothing 20 mm

$$-1,00 + 0,310 \cdot C + 0,171 \cdot Si + 0,020 \cdot Ni - 0,042 \cdot Mn + 0,028 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.12)$$

odlewy \varnothing 30 mm

$$-1,00 + 0,361 \cdot C + 0,175 \cdot Si + 0,023 \cdot Ni - 0,045 \cdot Mn + 0,023 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.13)$$

odlewy \varnothing 40 mm

$$-1,00 + 0,420 \cdot C + 0,187 \cdot Si + 0,026 \cdot Ni - 0,061 \cdot Mn + 0,012 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.14)$$

Ujemne wartości w równaniach (5.12)–(5.14) określają obszar występowania żeliwa białego. Z kolei granicę pomiędzy żelivem połowicznym i żelivem szarym wyznaczają równania (5.15)–(5.17). W tym przypadku dodatnie wartości w równaniach oznaczają obszar występowania żeliwa szarego (bez zabielen):

odlewy \varnothing 20 mm

$$-1,00 + 0,257 \cdot C + 0,079 \cdot Si + 0,017 \cdot Ni - 0,048 \cdot Mn + 0,034 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.15)$$

odlewy \varnothing 30 mm

$$-1,00 + 0,286 \cdot C + 0,088 \cdot Si + 0,020 \cdot Ni - 0,054 \cdot Mn + 0,027 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.16)$$

odlewy \varnothing 40 mm

$$-1,00 + 0,327 \cdot C + 0,104 \cdot Si + 0,023 \cdot Ni - 0,069 \cdot Mn + 0,021 \cdot Cu = 0 \text{ [%]} \quad (5.17)$$

W ujęciu technologicznym układ równań (5.15)–(5.17) jest szczególnie istotny, gdyż określa warunek uzyskania odlewów bez zabielen. Można stwierdzić, że:

- jeżeli wartość równania (5.15) jest dodatnia, to zabielenie nie wystąpi w odlewach o reprezentatywnej grubości ścianki równej lub większej od 10 mm,
- jeżeli wartość równania (5.16) jest dodatnia, to zabielenie nie wystąpi w odlewach o reprezentatywnej grubości ścianki równej lub większej od 15 mm,
- jeżeli wartość równania (5.17) jest dodatnia, to zabielenie nie wystąpi w odlewach o reprezentatywnej grubości ścianki równej lub większej od 20 mm.

Średnią intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na położenie granic oddzielających obszary występowania żeliwa białego, połowicznego i szarego określają wartości współczynników regresji równań (5.12)–(5.17). Zestawiono je w tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Intensywność wpływu pierwiastków na obszar występowania żeliwa białego, połowicznego i szarego – współczynniki regresji równań (5.12)–(5.17)

| Zmiana struktury | Pierwiastek | Średnica odlewu [mm] | | |
|------------------------|-------------|----------------------|--------|---------|
| | | 20 | 30 | 40 |
| Żeliwo białe | C | -0,310 | -0,361 | -0,420 |
| | Si | -0,171 | -0,175 | -0,187 |
| – Żeliwo połowiczne | Ni | -0,020 | -0,023 | -0,026 |
| | Mn | +0,042 | +0,045 | +0,061 |
| | Cu | -0,028 | -0,023 | -0,012 |
| Żeliwo połowiczne | C | -0,257 | -0,286 | -0,327 |
| | Si | -0,079 | -0,088 | -0,104 |
| – Żeliwo szare | Ni | -0,017 | -0,020 | -0,0023 |
| | Mn | +0,048 | +0,054 | +0,069 |
| | Cu | -0,034 | -0,027 | -0,021 |

Z porównania wartości współczynników wynika, że pierwiastkami, które w największym stopniu decydują o sposobie krzepnięcia odlewów są węgiel i krzem.

Węgiel rozszerza zakres występowania żeliwa szarego i ogranicza obszar żeliwa białego we wszystkich odlewach, bez względu na ich średnicę. Wartości współczynników regresji węgla w równaniach (5.12)–(5.17) wskazują na zwiększenie intensywności jego oddziaływania wraz ze zmniejszeniem szybkości krzepnięcia. Jest to szczególnie widoczne przy zmianie średnicy odlewów z 20 na 30 mm. Podobnie do węgla działa krzem, z tym jednak, że intensywność jego wpływu jest 2–3 razy słabsza.

Ujemne wartości współczynników regresji w równaniach (5.12)–(5.17), świadczące o działaniu grafityzującym, występują również w przypadku niklu i miedzi. Wartości te są kilkukrotnie mniejsze od wartości współczynników uzyskanych dla węgla, co świadczy o jeszcze słabszym niż krzem wpływie tych pierwiastków na sposób krzepnięcia odlewów.

Tabela 5.6. Wartości współczynników regresji dla miedzi w równaniach (5.14) i (5.17)

| Zawartość Cu [%] | Równanie (5.14) | Równanie (5.17) |
|------------------|-----------------|-----------------|
| 0–3,0 | -0,027 | -0,023 |
| 3,0–4,5 | -0,019 | -0,014 |
| 4,5–6,0 | +0,006 | +0,017 |

Mała wartość współczynników regresji miedzi może być konsekwencją przyjęcia liniowego modelu równań. Ze względu na to, że kierunek oddziaływania miedzi zmienia się wraz ze zmianą jej zawartości w stopie (rys. 2.9), analizę przeprowadzo-

no dla różnych przedziałów stężenia Cu w odlewach średnicy 30 mm. Uzyskane wartości współczynników zamieszczono w tabeli 5.6. Ich dodatnie wartości dla żeliwa zawierającego 4,5–6,0% Cu, potwierdzają zabielające działanie miedzi w tym zakresie stężeń.

Jedynym pierwiastkiem, który wyraźnie zabiela odlewy jest mangan. Przesuwa on obszar występowania żeliwa białego i połowicznego w kierunku większych zawartości pierwiastków grafityzujących.

Graficzną interpretację wpływu pierwiastków stabilizujących austenit (niklu, manganu i miedzi) na obszar występowania różnych struktur przedstawiono w postaci monogramów zamieszczonych na rysunkach 5.4–5.6. Opracowano je w układzie C-Si-X (gdzie X oznacza jeden z pierwiastków stabilizujących austenit), przy minimalnej zawartości dwóch pozostałych dodatków. Wyznaczają one granicę rozdzielającą obszar występowania żeliwa białego i połowicznego (b-p) oraz żeliwa połowicznego i szarego (p-sz). W celu porównania żeliwa Ni-Mn-Cu z żelivem niestopowym na wykresach zamieszczono również linię graniczną pomiędzy żelivem szarym i białym określoną na podstawie stosowanego często w praktyce kryterium Laplanche'a [223]:

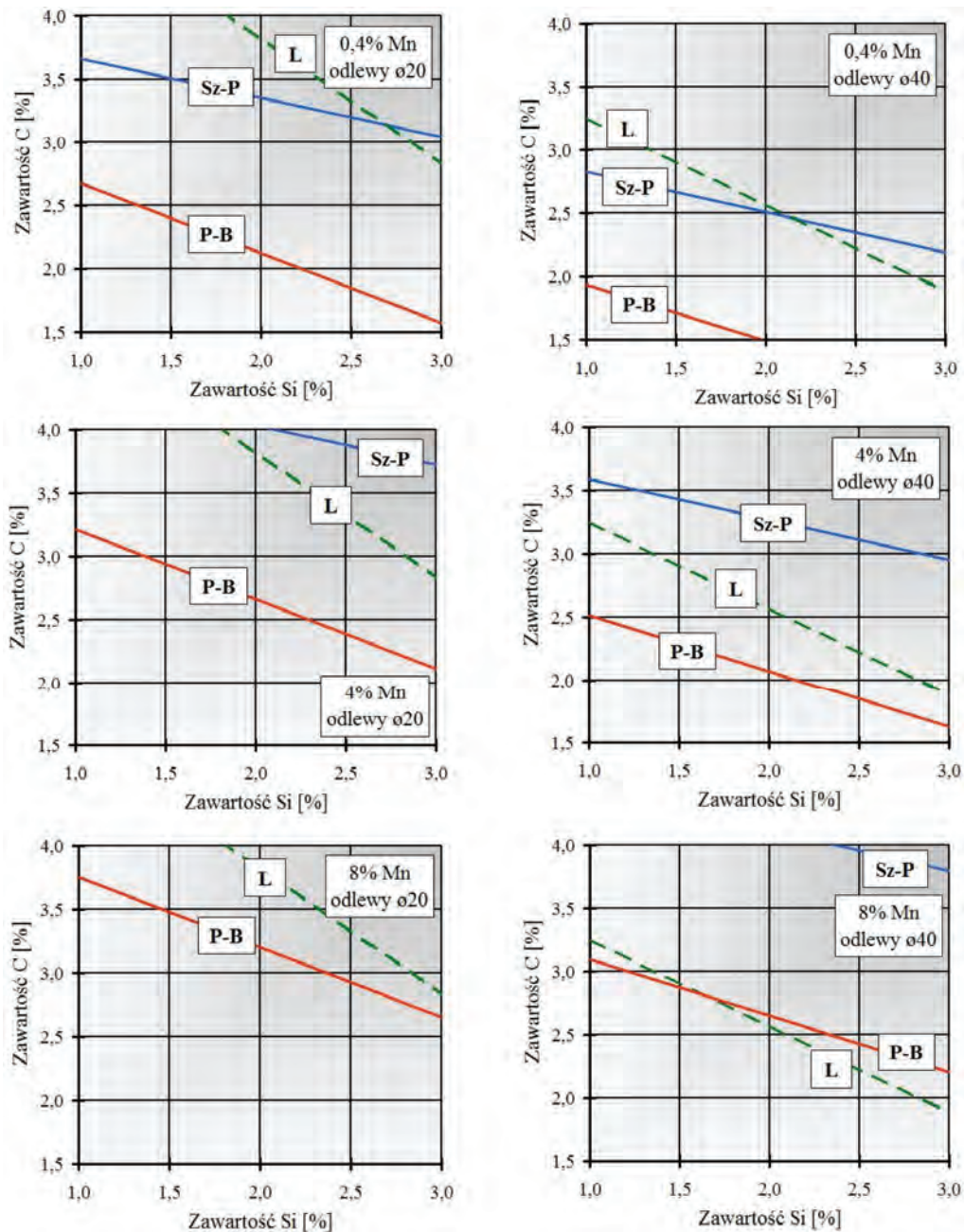
$$K_{z,L} = 1,5 \cdot \text{Si} \left(1 - \frac{11}{5 \cdot \text{C} + 2 \cdot \text{Si}} \right) \quad (5.18)$$

gdzie:

$K_{z,L}$ – stała wynosząca 0,75; 0,64 i 0,45 dla odlewów $\varnothing 20$, $\varnothing 30$ i $\varnothing 40$ mm,

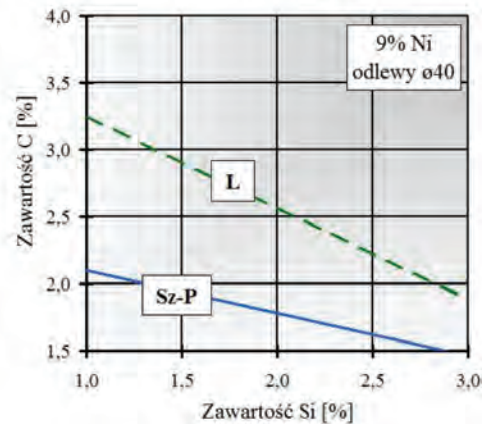
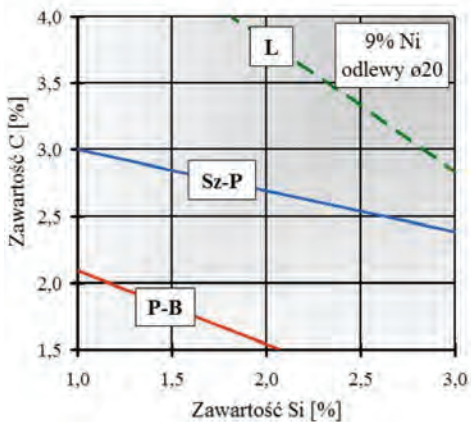
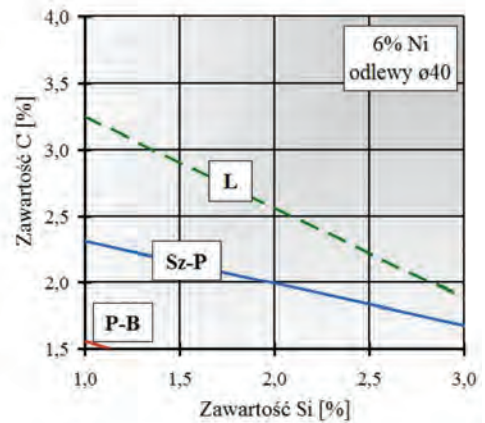
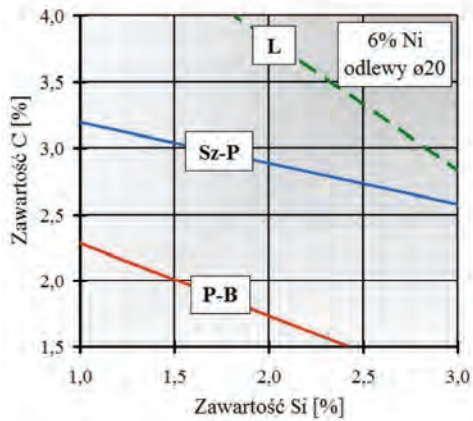
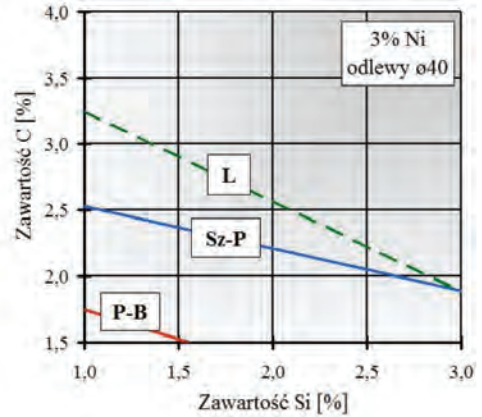
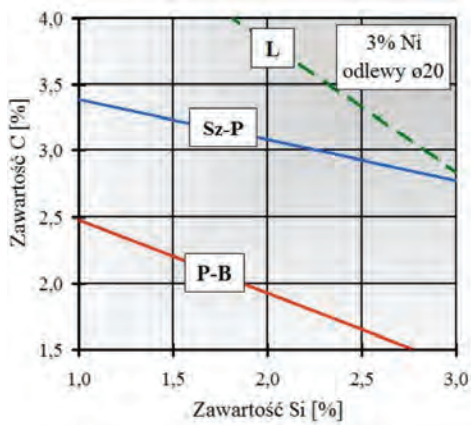
C, Si – zawartość pierwiastków w żelivie [%]

Widoczne na wykresach różnice wyraźnie zależą od szybkości krzepnięcia odlewów. W stosunku do klasyfikacji struktury wynikającej z równania Laplanche'a, odlewy $\varnothing 20$ mm wykazują nieznacznie większą, a odlewy $\varnothing 30$ i $\varnothing 40$ mm nieznacznie mniejszą skłonność do zabielenia. Różnice te mogą być spowodowane czynnikami technologicznymi, np. rodzajem materiałów wsadowych, przebiegiem procesu wytapiania żeliwa czy też nieznacznymi różnicami szybkości krzepnięcia odlewów wynikającymi z materiału i konstrukcji form odlewniczych. Wydaje się jednak, że jednym z głównych powodów jest sumaryczny, wynikowy wpływ pierwiastków stabilizujących austenit na intensywność grafityzującego oddziaływania węgla i krzemu. Wprawdzie wykresy odnoszą się do potrójnych stopów Fe-C-X, to zostały jednak opracowane na podstawie wyników uzyskanych dla stopowego żeliwa, w którym średnia sumaryczna zawartość niklu, manganu i miedzi wynosi 12%.



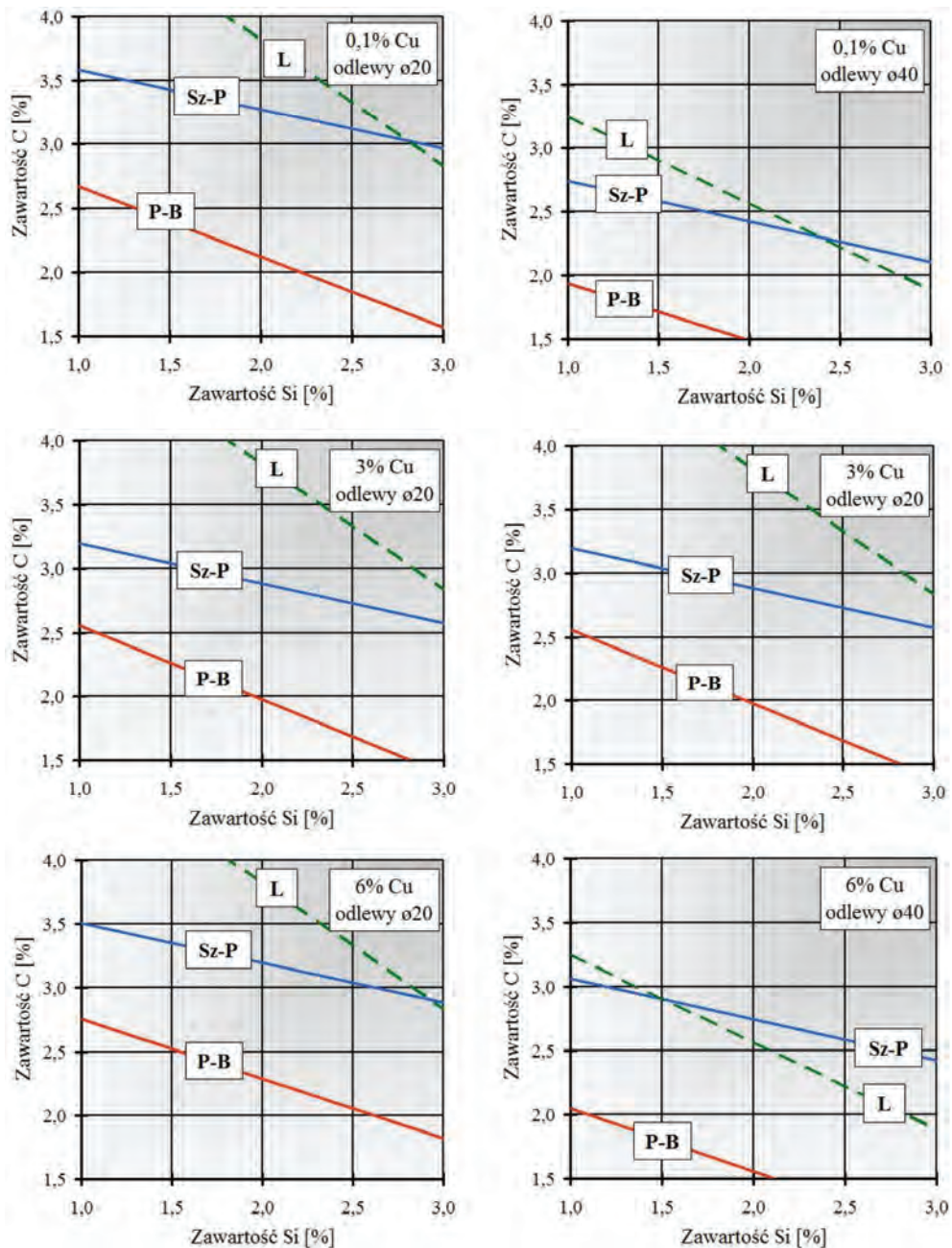
Rys. 5.4. Wpływ C, Si, Mn, na strukturę odlewów $\phi 20$ i $\phi 40$:

Sz-P – granica żeliwo szare – żeliwo połowiczne, P-B – granica żeliwo połowiczne – żeliwo białe, L – granica żeliwo szare – żeliwo zabiłone wg kryterium Laplanche'a (5.18)



Rys. 5.5. Wpływ C, Si, Ni, na strukturę odlewów $\varnothing 20$ i $\varnothing 40$:

Sz-P – granica żeliwo szare – żeliwo połowiczne, P-B – granica żeliwo połowiczne – żeliwo białe,
L – granica żeliwo szare – żeliwo zabielenie wg kryterium Laplanche'a (5.18)



Rys. 5.6. Wpływ C, Si, Cu, na strukturę odlewów $\varnothing 20$ i $\varnothing 40$:
 Sz-P – granica żeliwo szare – żeliwo połowiczne, P-B – granica żeliwo połowiczne – żeliwo białe,
 L – granica żeliwo szare – żeliwo zabilone wg kryterium Laplanche'a (5.18)

6. Zdolność żeliwa do grafityzacji – ilość grafitu

Zdolność żeliwa do grafityzacji często utożsamiana jest z jego skłonnością do zabielen. W rzeczywistości cechy te zależą od różnych czynników i nie zawsze zmniejszenie skłonności do zabielen powoduje zwiększenie zdolności żeliwa do grafityzacji. Z tego względu przeprowadzono analizę, której celem było określenie wpływu składu chemicznego na ilość grafitu, określoną jako jego procentowy udział na obserwowanej powierzchni zglądu metalograficznego.

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono z powiększeniem 100, 200 i 500 × na zglądach nietrawionych, przy czym zastosowane powiększenie dobierano do wielkości wydzielen grafitu. Jego ilość określano za pomocą programu MultiScan na fotografiach obszarów odległych o około 10 mm od powierzchni odlewów średnicy 30 mm.

Ilość grafitu zmieniała się od 0% (np. w żeliwie zawierającym 1,9% C, 2,1% Si, 4,4% Ni, 6,2% Mn, 5,4% Cu) do 15% (np. żeliwo o składzie 4,9% C, 2,8% Si, 9,3% Ni, 2,7% Mn, 1,8% Cu). Statystycznie istotny opis wpływu poszczególnych pierwiastków na tę ilość uzyskano w wyniku zastosowania metody estymacji segmentowej. Zakłada ona występowanie tzw. punktu przełamania, w tym przypadku ilości grafitu, w której zmienia się w badanych stopach intensywność oddziaływania poszczególnych pierwiastków.

Uzyskano rozwiązanie w postaci dwóch równań, z których pierwsze dotyczy stopów, w których ilość grafitu nie przekracza 7,5%. W rozpatrywanym przypadku jest to „punkt przełamania”. Drugie równanie określa intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków w odlewach, dla których ilość grafitu jest większa niż 7,5%:

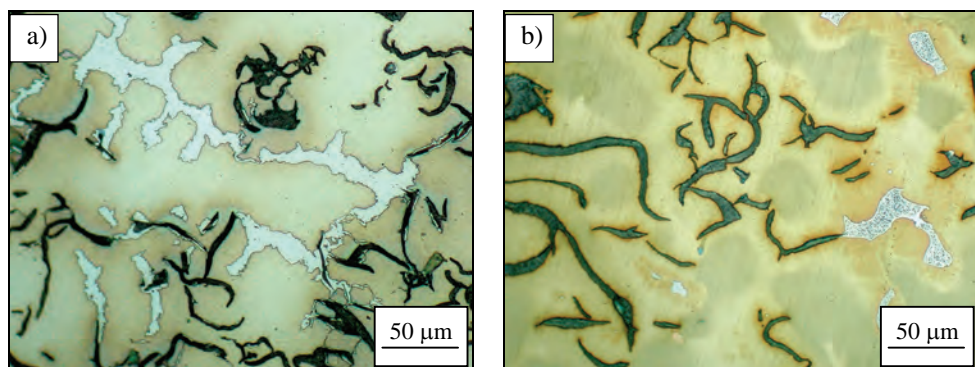
$$P_{\text{graf}} = \begin{cases} -1,85 + 1,48 \cdot C + 0,67 \cdot C^2 + 0,42 \cdot Si - 0,75 \cdot Mn + 0,16 \cdot Ni + 0,03 \cdot Cu & \text{dla } P_{\text{graf}} \leq 7,5\% \\ -2,23 + 3,64 \cdot C + 0,52 \cdot Si - 0,82 \cdot Mn + 0,05 \cdot Mn^2 + 0,18 \cdot Ni + 0,08 \cdot Cu & \text{dla } P_{\text{graf}} > 7,5\% \end{cases} \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,92; \quad p < 0,001; \quad F(9,71) = 24,1; \quad \sigma = 0,74;$$

P_{graf} – ilość grafitu [%];

C, Si, Ni, Mn, Cu – zawartość pierwiastków w żeliwie [%].

Obserwacje mikroskopowe wskazują, że „punkt przełamania” odpowiada minimalnej ilości grafitu, dla której w odlewach zanika częściowe zabielenie. Wartość graniczna 7,5% grafitu, którą uzyskano w przeprowadzonej analizie, jest pewnym uśrednieniem. W poszczególnych przypadkach punkt ten może odpowiadać nieznacznie innej ilości grafitu. Jednak duża wartość współczynnika determinacji R^2 wskazuje na to, że odstępstwa te są w większości przypadków nieznaczne. Potwierdza to porównanie struktur dwóch stopów różniących się nieznacznie ilością grafitu. W pierwszym z nich (żeliwo nr 28) ilość grafitu wynosi 7,1% (rys. 6.1a) jest nieznacznie mniejsza od wartości punktu przełamania (7,5%) i w związku z tym struktura odlewu jest częściowo zabielenona. W drugim przypadku (żeliwo nr 41) ilość grafitu wynosi 7,8% (powyżej wartości granicznej) i w strukturze odlewu zabielenie nie stwierdzono (rys. 6.1b).

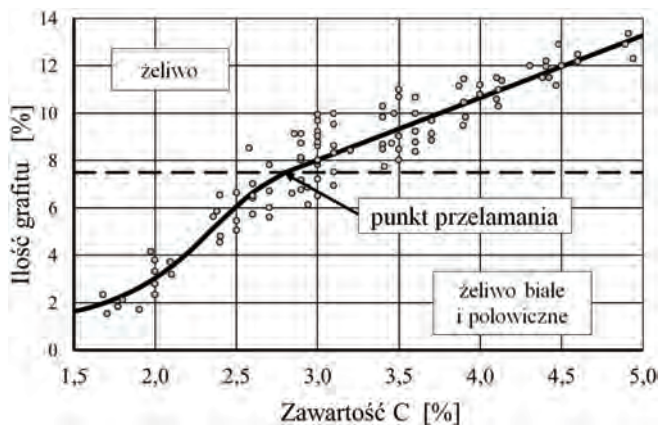


Rys. 6.1. Częściowo zabielenone żeliwo nr 28 (a):
2,7% C, 2,6% Si, 7,8% Ni, 4,7% Mn, 2,9% Cu zawierające 7,2% grafitu;
niezabielenone żeliwo nr 41 (b): 3,1% C, 2,6% Si, 5,1% Ni, 6,2% Mn, 1,0% Cu
zawierające 7,8% grafitu; traw. MiIFe

Występowanie punktu przełamania można wyjaśnić zróżnicowanym przebiegiem procesu krystalizacji poszczególnych stopów. W odlewach, w których występuje częściowe zabielenie, węgiel „rozdzielany” jest pomiędzy trzy fazy: austenit, grafit i węgliki (głównie cementyt). Na sposób tego rozdziału wpływ ma zarówno ilość węgla, jak i rodzaj oraz stężenie pozostałych pierwiastków, które, zmieniając rozpuszczalność węgla w austenicie oraz różnicę temperatury krystalizacji żeliwa w układzie stabilnym i metastabilnym, wpływają na sumaryczną ilość grafitu. W odlewach, w których zabielenie nie występuje, węgiel rozdzielany jest jedynie pomiędzy austenit i grafit, co oznacza, że zmiana zawartości węgla prowadzi do proporcjonalnej zmiany ilości grafitu, a wpływ pozostałych pierwiastków ogranicza się do zmiany rozpuszczalności węgla w austenicie, co ma pośredni wpływ na ostateczną ilość grafitu.

Z analizy równania (6.1) wynika, że pierwiastkiem najsilniej wpływającym na ilość grafitu jest węgiel. W odlewach częściowo zabielenionych ($P_{\text{graf}} \leq 7,5\%$ – równ.

(6.1a)) zwiększenie zawartości tego pierwiastka wywołuje eksponentyjalny wzrost ilości grafitu. Wynika to ze zmniejszania się wraz ze wzrostem zawartości węgla skłonności żeliwa do tworzenia zabielen. Ilość grafitu zwiększa się kosztem zmniejszającej się ilości cementytu. W odlewach bez zabielen ($P_{\text{graf}} > 7,5\%$ – równ. (6.1b)), ilość grafitu zwiększa się proporcjonalnie do zawartości węgla. Przeprowadzone testy wykazały w tym równaniu statystyczną nieistotność czynnika eksponentyjalnego C^2 . Wpływ zawartości węgla na ilość grafitu obliczoną według równania (6.1a) i (6.1b) przedstawiono na wykresie zamieszczonym na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Wpływ zawartości węgla na ilość grafitu (równ. (6.1))

Wpływ pozostałych pierwiastków, wchodzących w skład badanych stopów, na ilość grafitu wynika z ich oddziaływania na zmianę rozpuszczalności węgla w austenicie (wszystkie odlewy) i zmianę skłonności stopu do zabielen (tylko odlewy zabielenie lub częściowo zabielenie). Najsilniejszy wpływ wywiera mangan – największa (oprócz węgla) bezwzględna wartość współczynnika regresji w równaniu (6.1). W odlewach, w których występuje zabielenie, 1% tego pierwiastka powoduje zmniejszenie ilości grafitu średnio o 0,75%. W odlewach niezabielenych wpływ ten jest nieznacznie silniejszy, ale słabnie w miarę zwiększania zawartości Mn (dodatnie wartości istotnego statystycznie współczynnika regresji czynnika Mn^2 w równaniu (6.1b)).

W przeciwieństwie do manganu, krzem, nikiel i miedź działają grafityzująco, przy czym ich wpływ jest nieznacznie słabszy w odlewach niezabielenych w stosunku do odlewów wykazujących zabielenie. Mała wartość współczynnika regresji miedzi w równaniu (6.1a) wynika ze statystycznego uśrednienia jej grafityzującej roli dla małych stężeń i zabielenia oddziaływania w stężeniach przekraczających jej rozpuszczalność w kąpieli metalowej.

7. Cechy grafitu

7.1. Metodologia oceny cech grafitu

O właściwościach żeliwa decyduje nie tylko ilość grafitu, lecz również jego cechy. W literaturze opis wydzielen grafitu przyjmuje różne formy. Najczęściej jest to ocena kształtu, rozmieszczenia i wielkości wydzielen przeprowadzona na podstawie porównania z zamieszczonymi w normach wzorcami [101], [266]. Obowiązująca obecnie norma ISO EN-PN 945-1:2009 klasyfikuje kształt wydzielen grafitu, opierając się na sześciu wzorcach (I–VI), ich rozmieszczeniu na pięciu wzorcach (A–E), a wielkość wydzielen na podstawie ośmiu wzorców (1–8). W stosunku do poprzednio obowiązującej normy PN-75/H-0466, w której np. określano kształt wydzielen grafitu według dziewięciu wzorców, jest to pewne ograniczenie możliwości klasyfikacyjnych. Z tego względu w pracy zastosowano nie tylko klasyfikację stosowaną w normie ISO EN-PN 945, lecz również nazewnictwo występujące powszechnie w polskiej literaturze, a oparte w głównej mierze na normie PN-75/H-0466.

Do oceny grafitu stosuje się również metody metalografii ilościowej, wykorzystujące analizatory obrazu [9], [40], [283]. Pomimo wielu wad, do których można między innymi zaliczyć bardzo dużą wrażliwość uzyskanych wyników od dokładności wykonania zglądów metalograficznych, od zdolności rozdzielczej urządzenia czy też od doboru wartości parametrów typowo fotograficznych (np. kontrastu), metody te są coraz częściej wykorzystywane, gdyż umożliwiają gromadzenie i analizę dużych zbiorów danych [284]. Dzięki temu jest możliwe przeprowadzenie oceny grafitu z wykorzystaniem metod statystycznych, niwelujących występujące w odlewach niejednorodności rozkładu i uwzględnieniem w wynikach różnorodności form występującego na tym samym obszarze grafitu. Komputerową analizę obrazu wykorzystuje się do wyznaczenia ilości grafitu oraz do określenia wskaźnika kształtu jego wydzielen. W literaturze spotykane są różne sposoby definiowania tego wskaźnika [100], [279], [309]. Najczęściej określany jest jako stosunek powierzchni wydzielen grafitu do kwadratu jego obwodu [223]:

$$\xi = \frac{P}{O^2} \quad (7.1)$$

ξ – wskaźnik kształtu,

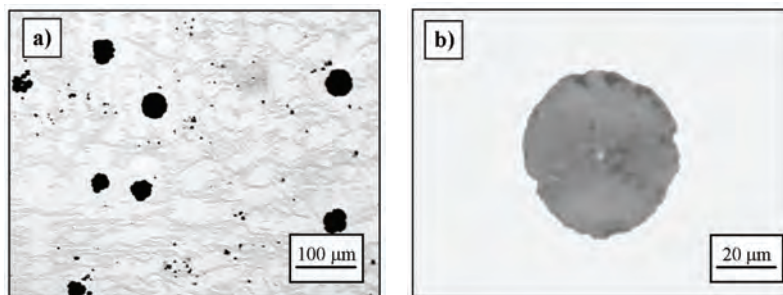
P, O – powierzchnia i obwód wydzielenia grafitu.

Wskaźnik ξ przyjmuje wartości 0–0,03 dla grafitu płatkowego, wartości 0,035÷0,065 dla grafitu wermikularnego oraz 0,065–0,08 dla grafitu kulkowego.

7.2. Wpływ stopnia nasycenia eutektycznego S_C na cechy wydzieleń grafitu

Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe wykazały silne zróżnicowanie cech wydzieleń grafitu występującego w badanych stopach grafitu. Decydował o tym nie tylko skład chemiczny żeliwa, lecz również szybkość krzepnięcia odlewów. Z tego względu ocenę wpływu poszczególnych pierwiastków na cechy grafitu przeprowadzono dla odlewów $\varnothing 30$, w obszarach położonych w odległości około 10 mm od ich powierzchni.

W silnie zabilonych odlewach o najniższej wartości S_C powstały pojedyncze wydzielenia drobnego grafitu sferoidalnego (rys. 7.1). Występuje on tylko w stopach o obniżonej sumarycznej zawartości węgla i krzemu (poniżej 5%) i podwyższonej zawartości manganu (powyżej 4%). Ze względu na to, że wszystkie badane odlewy krzepły z podobną szybkością, pojawienie się wydzieleń grafitu kulkowego można wyjaśnić występującym w tych odlewach silnym przechłodzeniem kąpieli metalowej.

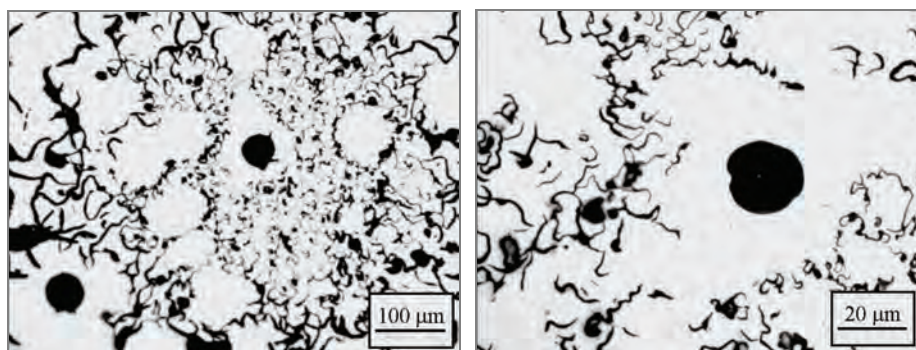


Rys. 7.1. Grafit kulkowy (VI wg ISO EN-PN 945) występujący w żeliwie nr 2, zawierającym 1,9% C, 2,1% Si, 4,4% Ni, 6,2% Mn, 5,4% Cu ($S_C = 0,62$); nietraw.

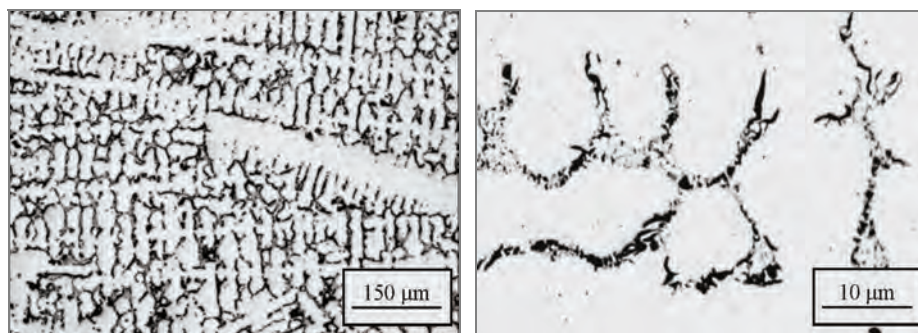
W odlewach, w których ilość grafitu wynosiła 4–5%, wydzielenia grafitu kulkowego występują łącznie z bardzo drobnym (punktowym) grafitem płatkowym, tworzącym kolonie eutektyczne (rys. 7.2).

Zwiększanie stopnia eutektyczności żeliwa (głównie przez zwiększenie zawartości węgla i krzemu oraz zmniejszenie zawartości manganu) prowadzi do zaniku grafitu kulkowego i zwiększenia ilości grafitu punktowego.

W stopach zawierających 2,0–2,3% C, o ograniczonej do 2,0% zawartości manganu (odlewy \varnothing 30), praktycznie zanika zabielenie. Ilość dendrytów austenitu pierwotnego jest w tych stopach na tyle duża, że niewielka ilość drobnego (1–10 μm) grafitu eutektycznego przyjmuje międzydendrytyczne rozmieszczenie typu D (rys. 7.3).

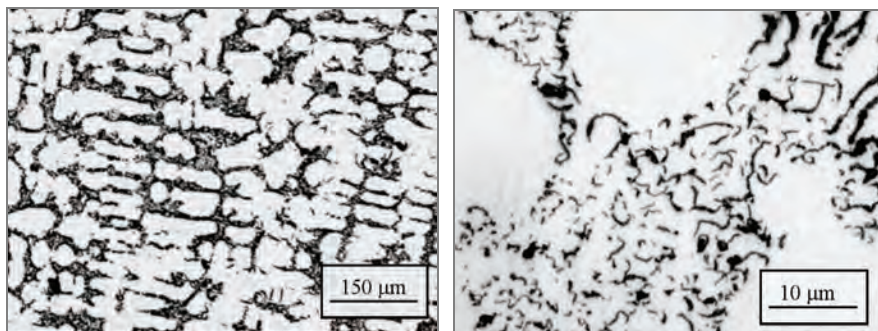


Rys. 7.2. Pojedyncze wydzielania grafitu kulkowego i drobny grafit płatkowy występujący w żeliwie nr 5 zawierającym: 2,3% C, 1,3% Si, 6,3% Ni, 4,3% Mn i 2,8% Cu ($S_C = 0,68$); nietraw.

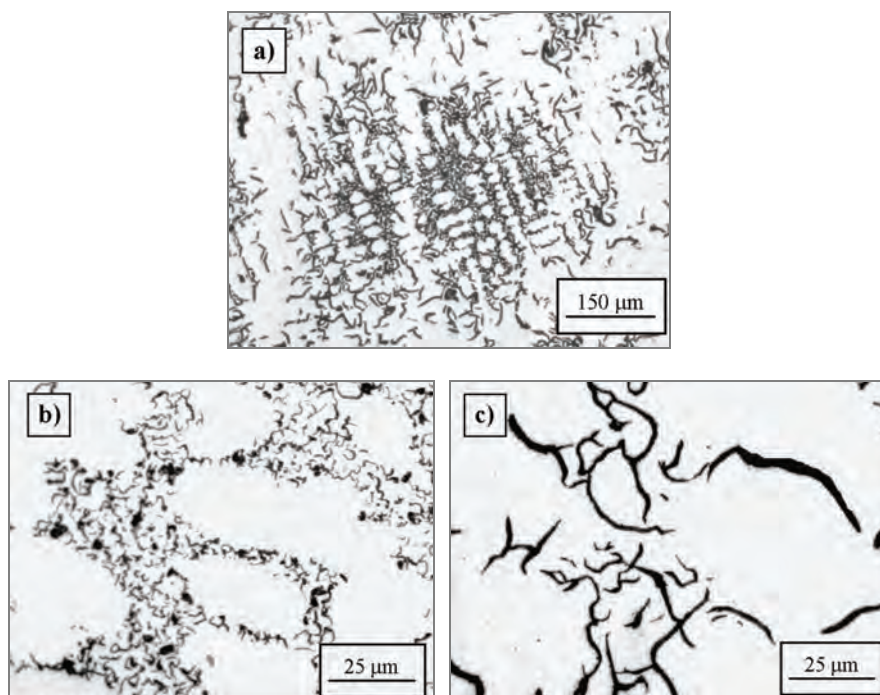


Rys. 7.3. Drobny grafit płatkowy (punktowy) o rozmieszczeniu międzydendrytycznym typu D, występujący w żeliwie nr 6 zawierającym: 2,0% C, 2,4% Si, 4,5% Ni, 0,5% Mn, 4,3% Cu ($S_C = 0,72$); nietraw.

Grafit o podobnych cechach występuje we wszystkich odlewach, dla których wartość współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C mieści się w przedziale 0,60–0,75, dla ograniczonej do 2,0% zawartości manganu. Zwiększenie zawartości węgla prowadzi do wyraźnego wzrostu całkowitej ilości grafitu i nieznacznego zwiększenia średniej długości jego wydzieleń. Zmiany zawartości pozostałych pierwiastków, w zakresie 1,5–2,5% Si, 4,0–9,5% Ni i 0,1–4,3% Cu, nie powodują istotnych zmian żadnej z cech grafitu. Jest to widoczne na przykładzie żeliwa nr 9 zawierającego 2,3% C, 2,4% Si, 4,8% Ni, 2,0% Mn i 1,6% Cu (rys. 7.4).



Rys. 7.4. Drobnny grafit płatkowy (punktowy) o międzydendrytycznym rozmieszczeniu D, występujący w żeliwie nr 9 zawierającym: 2,3% C, 2,4% Si, 4,8% Ni, 2,0% Mn i 1,6% Cu ($S_C = 0,74$); nietraw.



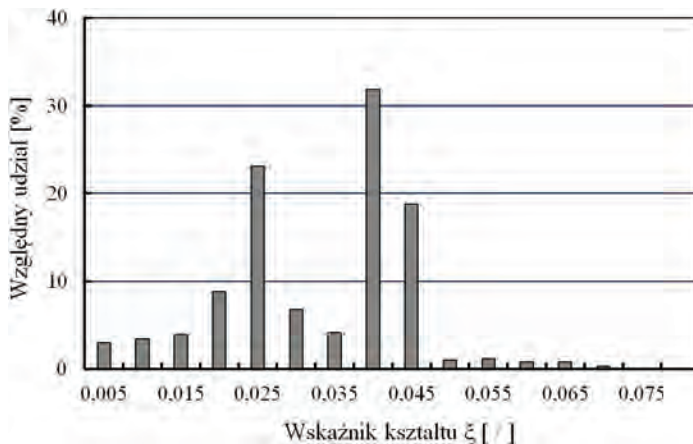
Rys. 7.5. Grafit występujący w żeliwie nr 24 zawierającym: 2,8% C, 1,6% Si, 9,1% Ni, 3,6% Mn i 1,3% Cu ($S_C = 0,87$):

- a) kolonia eutektyczna, b) grafit o międzydendrytycznym rozmieszczeniu typu D w środkowym obszarze kolonii, c) grafit o rozmieszczeniu międzydendrytycznym typu E występujący na obrzeżach kolonii

Zwiększenie stopnia eutektyczności żeliwa S_C powyżej wartości 0,75, a tym samym zmniejszenie udziału austenitu pierwotnego i zwiększenie ilości eutektyki

w strukturze odlewów, spowodowało zmianę cech występującego w odlewach grafitu. Większa przestrzeń pomiędzy dendrytami austenitu umożliwiła krystalizację charakterystycznych dla żeliwa eutektycznego kolonii grafitowych. W środkowych obszarach tych kolonii wykrył się drobny grafit płatkowy (poniżej 10 μm) o rozmieszczeniu D, natomiast w zewnętrznych obszarach utworzył się znacznie większy (35–50 μm) grafit płatkowy o rozmieszczeniu typu E. Taki obraz struktury jest charakterystyczny dla większości odlewów, które wykonano z żeliwa o wartości $S_C = 0,75\text{--}1,05$. Występujące różnice wynikają głównie z różnic zawartości węgla oraz stosunku tej zawartości do zawartości manganu (rys. 7.5).

Zróznicowanie wielkości wydzielań grafitu występujących w koloniach eutektycznych nie umożliwia obliczenia, dla omawianej grupy odlewów, średniej wartości wskaźnika kształtu ξ . Na zamieszczonym na rysunku 7.6 histogramie wyraźnie widoczny jest podział na grafit tworzący centrum kolonii eutektycznych, dla którego wskaźnik kształtu przybiera wartości typowe dla grafitu zwartego ($\xi = 0,035\text{--}0,045$) i grafit znajdujący się na obrzeżach kolonii, dla którego wartości wskaźnika są mniejsze i zawarte są w przedziale $\xi = 0,025\text{--}0,030$, czyli wartości charakteryzujące typowy, drobny grafit płatkowy.

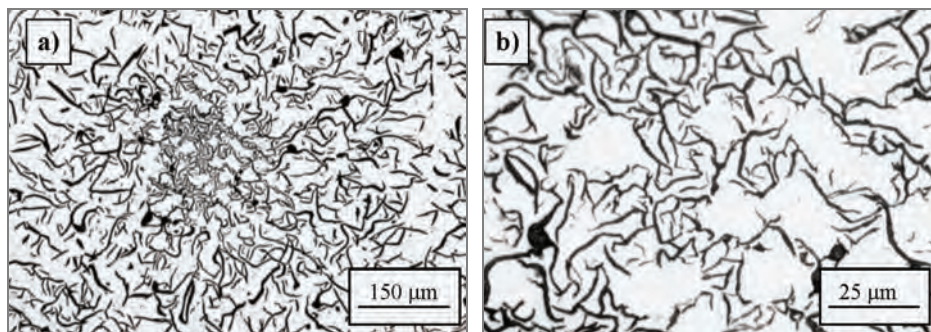


Rys. 7.6. Histogram rozkładu wartości wskaźnika kształtu grafitu ξ występującego w żeliwie nr 24

Dalszy wzrost wartości współczynnika S_C (głównie w wyniku obniżenia zawartości manganu i podwyższenia zawartości krzemu) spowodowało:

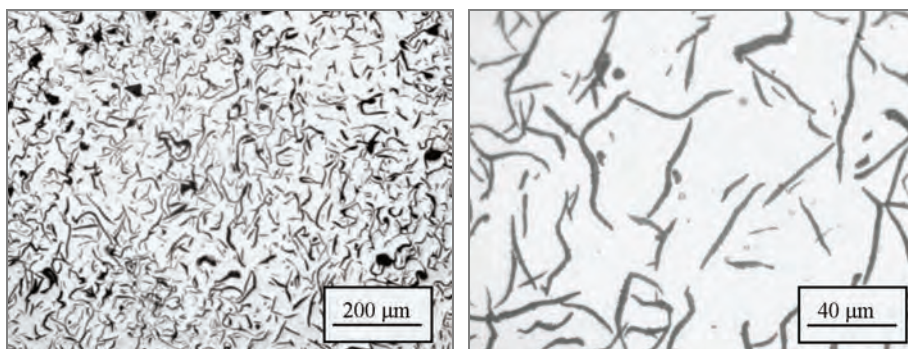
- zwiększenie wielkości wydzielań drobnego grafitu płatkowego znajdujących się w środkowych obszarach kolonii eutektycznych oraz zmniejszenia ich ilości,
- ewolucję (w tych obszarach) rozmieszczenia grafitu z międzydendrytycznego typu D w rozmieszczenie rozetkowe typu B,
- zwiększenie ilości grafitu występującego w zewnętrznych obszarach kolonii eutektycznych, przy nieznacznym wzroście ich wielkości oraz pojawienie się tenden-

cji do rozmieszczenia typu E. Przykładem tej tendencji może być żeliwo nr 53 zawierające 2,7% C, 2,9% Si, 8,7% Ni, 4,1% Mn i 4,4% Cu ($S_C = 1,03$) (rys. 7.7).



Rys. 7.7. Grafit występujący w żeliwie nr 53 zawierającym: 2,7% C, 2,9% Si, 8,7% Ni, 4,1% Mn i 4,4% Cu: a) kolonia eutektyczna, b) grafit o międzydendrycznym rozmieszczeniu typu D w środkowym obszarze koloni; nietraw.

Gdy S_C przekracza wartość eutektyczną, zanikają charakterystyczne dla żeliwa po-deutektycznego kolonie eutektyczne z rozmieszczonym międzydendrycznie drobnym grafitem płatkowym. W żeliwie zaczyna dominować grafit płatkowy o kształcie I (z przewagą grafitu płatkowego zwichrzonego nad grafitem płatkowym prostym). Rozmieszczenie tego grafitu można zgodnie z normą ISO 945 sklasyfikować jako rozmieszczenie typu A, które jednak miejscowo wykazuje stopień uporządkowania charakterystyczny dla międzydendrycznego rozmieszczenia E.

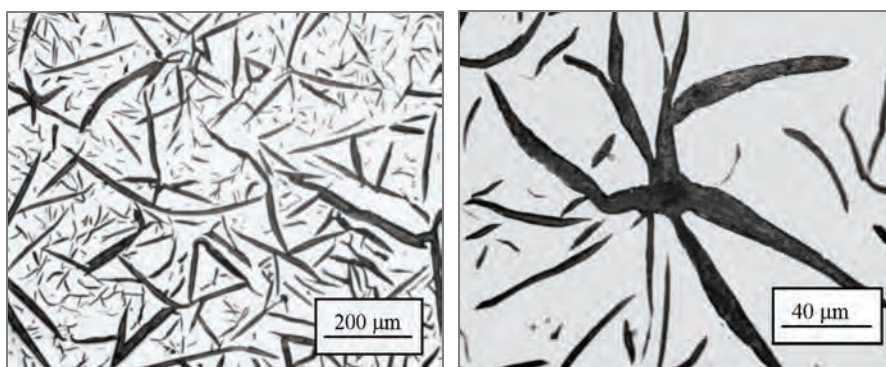


Rys. 7.8. Grafit o rozmieszczeniu A/E występujący w żeliwie nr 59 zawierającym: 3,8% C, 1,8% Si, 8,1% Ni, 5,9% Mn i 0,1% Cu ($S_C = 1,13$); nietraw.

Za przykład może posłużyć grafit występujący w eutektycznym żeliwie nr 59, zawierającym 3,8% C, 1,8% Si, 8,1% Ni, 5,9% Mn i 0,1% Cu, dla którego wartość współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego wynosi $S_C = 1,13$ (rys. 7.8). Widocz-

na jest lekko zaznaczona tendencja do rozmieszczenia E, wynikająca z dendrytycznego charakteru wydzielen austenitu eutektycznego. Zarówno pod względem ilości, jak i zajmowanej powierzchni wyraźnie dominuje grafit o wielkości 50–70 μm . Zmiany te powodują również zmniejszenie średniej wartości współczynnika kształtu do wartości 0,018.

W stopach nadeutektycznych pierwsze, dające się wyraźnie rozpoznać wydzielenia grafitu pierwotnego, występują w stopach o wartości S_C , wynoszącej około 1,20. Dla niższych wartości liczba tych wydzielen jest niewielka, a ich wielkość zbliżona jest do wielkości grafitu eutektycznego, co oznacza że nie wywierają one znaczącego wpływu na strukturę i właściwości odlewów. Dopiero w stopach wyraźnie nadeutektycznych rola wydzielen grafitu pierwotnego staje się istotna. Przykładem takiego żeliwa jest stop nr 79 zawierający 4,8% C, 2,0% Si, 6,3% Ni, 4,0% Mn i 2,8% Cu, dla którego wartość współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego wynosi $S_C = 1,52$ (rys. 7.9).



Rys. 7.9. Grafit płatkowy eutektyczny i pierwotny występujący w żeliwie nr 79 zawierającym: 4,8% C, 2,0% Si, 6,3% Ni, 4,0% Mn i 2,8% Cu ($S_C = 1,52$); nietraw.

7.3. Wpływ pierwiastków na cechy wydzielen grafitu

Wyniki badań wykazały stosunkowo silną zależność pomiędzy stopniem eutektyczności żeliwa Ni-Mn-Cu i cechami występującego w nim grafitu. Jednak w wielu przypadkach, pomiędzy odlewami o tej samej lub zbliżonej wartości współczynnika S_C , wystąpiło wyraźne zróżnicowanie ilości, wielkości i rozmieszczenia grafitu. Oznacza to, że wpływ poszczególnych pierwiastków na stopień eutektyczności żeliwa (określający stosunek liczby faz preeutektycznych do ilości eutektyki) różni się od ich wpływu na kształtowanie cech grafitu. Szczególnie istotne wydaje się więc uzyskanie odpowiedzi na pytanie, w jak dużym stopniu nikiel, mangan i miedź, których głównym zadaniem jest stabilizacja austenitu, wpływają na postać grafitu.

7.3.1. Wpływ węgla

Węgiel jest pierwiastkiem, który w największym stopniu decyduje o ilości i cechach grafitu. Równocześnie najsilniej wpływa na wartość S_C . Z tego względu jego wpływ na cechy grafitu jest w dużej mierze tożsamy z omawianym wcześniej wpływem wartości współczynnika S_C .

W miarę wzrostu zawartości tego pierwiastka i zwiększaniem się procentowego udziału grafitu w strukturze odlewów zmienia się kształt wydzielań. W stopach o najmniejszej zawartości węgla występują pojedyncze wydzielenia grafitu V i VI. W miarę wzrostu ilości węgla kształt wydzielań zmienia się przez wydzielenia typu III (grafit zwarty, $\xi = 0,040-0,055$) do grafitu płatkowego prostego typu I ($\xi = 0,010-0,020$).

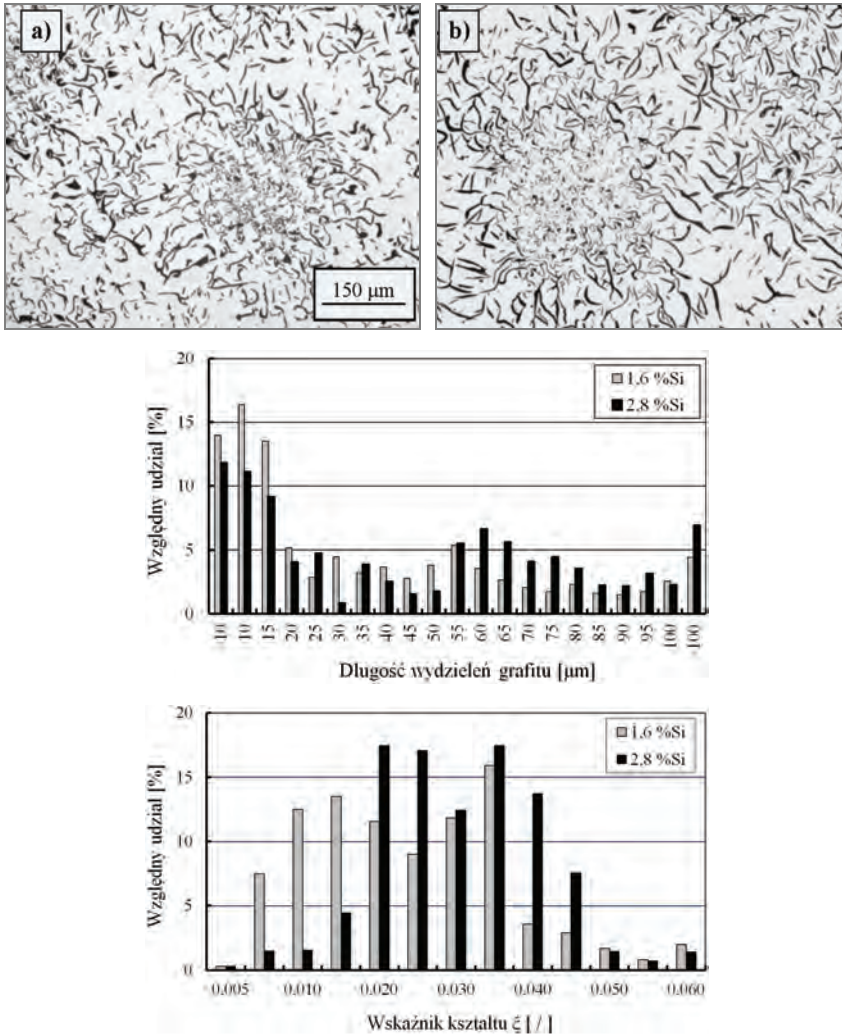
Towarzyszy temu zmiana rozmieszczenia wydzielań, obejmując w zasadzie wszystkie przewidziane w normie PN-EN ISO 945 sposoby A–E. W stopach zawierających 2,00–2,30% C, ze względu na niewielkie przestrzenie występujące pomiędzy odgałęzieniami licznych dendrytów austenitu pierwotnego, dominuje rozmieszczenie międzydendrytyczne typu E (rys. 7.4 i 7.5). Przy większej zawartości węgla, z czym wiąże się zwiększenie przestrzeni międzydendrytycznych, pojawiają się kolonie eutektyczne (rys. 7.7). W środkowych obszarach tych kolonii grafit rozmieszczony jest w sposób odpowiadający rozmieszczeniu typu D. Natomiast w obszarach zewnętrznych dominuje większy grafit wykazujący cechy rozmieszczenia typu E lub A. W miarę wzrostu zawartości węgla zmniejsza się obszar rozmieszczenia typu D na rzecz rozmieszczenia A (rys. 7.8).

Zmiany cech grafitu, spowodowane wzrostem zawartości węgla w stopach nadeutektycznych, sprowadzają się głównie do zwiększenia ilości wydzielań grafitu pierwotnego. Ilość, wielkość i rozmieszczenie grafitu eutektycznego w zasadzie nie ulega zmianie. Zarówno w nadeutektycznych stopach zawierających 3,8–4,0% C, jak i w stopach o zawartości 4,3–4,5% C (rys. 7.9) grafit eutektyczny występuje w postaci prostych wydzielań o wielkości 40–80 μm i rozmieszczeniu typu A, wykazującym pewne cechy międzydendrytycznego rozmieszczenia typu E.

7.3.2. Wpływ krzemu

W stopach podeutektycznych zwiększanie zawartości krzemu w zakresie 1,5–3,0% powoduje nieznaczny wzrost ilości grafitu, nie wpływając w istotnym stopniu na wielkość i rozmieszczenie jego wydzielań. Na rysunku 7.10 przedstawiono międzydendrytyczny grafit występujący w żeliwie nr 27 zawierający 1,6% Si i w żeliwie nr 31 zawierający 2,9% Si. Wartości współczynnika S_C obydwu stopów są zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,93 i 0,97. W obydwu przypadkach w środkowych obszarach koloniach eutektycznych występuje drobny grafit o rozmieszczeniu typu D, natomiast na ich obrzeżach większy grafit o rozmieszczenia typu E. Różnice sprowadzają się głównie do zmiany stosunku procentowego udziału wydzielań mniejszych (poniżej 25 μm) do ilości wydzielań większych (powyżej 55 μm) (rys. 7.10c). Zwiększenie zawartości krzemu

powoduje wzrost długości wydzieli grafitu, w wyniku czego wartość średniego współczynnika kształtu ξ zmniejsza się z 0,028 do 0,026 (rys. 7.10d).

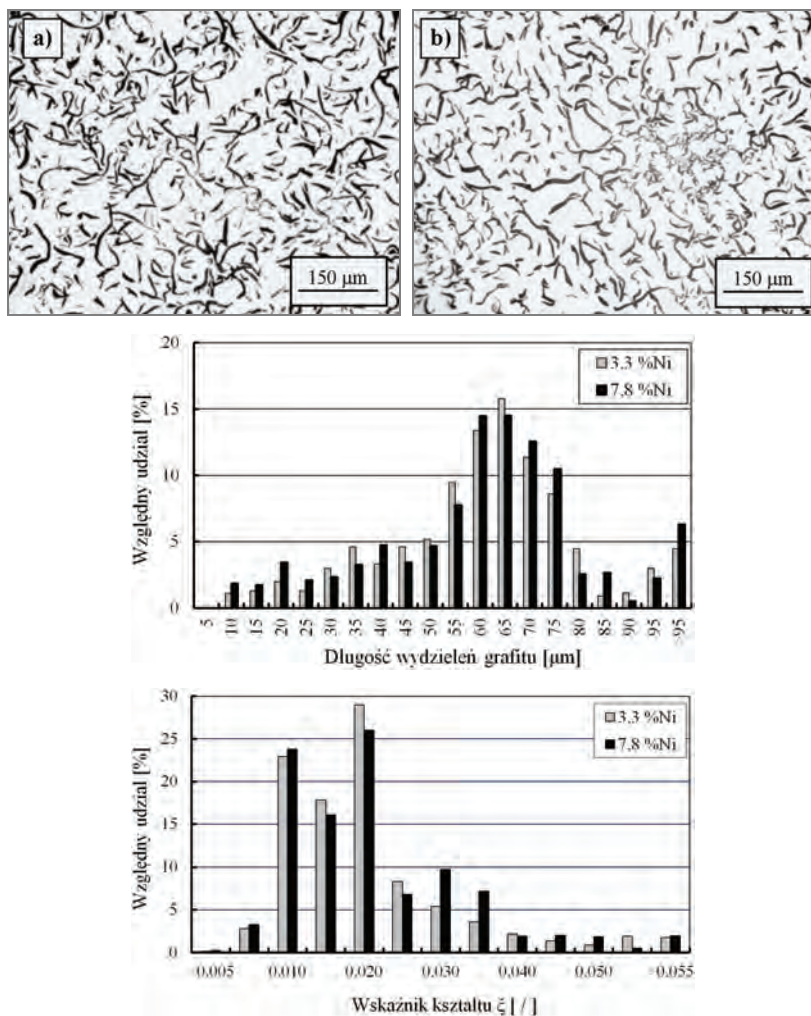


Rys. 7.10. Wpływ zawartości krzemu na cechy grafitu występującego w podeutektycznym żeliwie: a) nr 27 (3,0% C, 1,6% Si, 6,3% Ni, 2,4% Mn i 3,0% Cu), b) nr 31 (2,9% C, 2,9% Si, 6,6% Ni, 3,8% Mn i 0,1% Cu), c) histogram wielkości wydzieli grafitu; d) histogram wskaźnika kształtu grafitu ξ

W stopach nadeutektycznych wpływ zawartości krzemu na cechy występującego w odlewach grafitu jest praktycznie niezauważalny. Pomijając zwiększenie ilości grafitu pierwotnego, można w niektórych odlewach stwierdzić jedynie nieznaczne zwiększenie ich średniej wielkości.

7.3.3. Wpływ niklu

W badanych stopach nikiel wywiera jedynie nieznaczny wpływ na ilość i cechy grafitu. Zmiana zawartości niklu w zakresie 3,0–9,0% powoduje niewielkie zwiększenie ilości grafitu i rozdrobnienie jego wydzielen (zwiększenie średniej wartości współczynnika kształtu ξ o 0,02).



Rys. 7.11. Wpływ zawartości niklu na cechy grafitu występującego w żeliwie nadeutektycznym:

- żeliwo nr 63 (3,8% C, 2,1% Si, 3,3% Ni, 3,9% Mn i 2,8% Cu ($S_C = 1,16$)),
- żeliwo nr 67 (3,7% C, 2,1% Si, 7,8% Ni, 3,6% Mn i 2,7% Cu ($S_C = 1,22$)),
- histogram rozłożenia wielkości wydzielen grafitu, d) histogram rozłożenia wartości wskaźnika kształtu grafitu ξ

W stopach nadeutektycznych wpływ niklu sprowadza się głównie do utrzymania tendencji międzydendrytycznego rozmieszczenia grafitu eutektycznego. O ile w stopach o stosunkowo małej zawartości niklu (3,0–5,0% Ni) dominuje rozmieszczenie typu A, o tyle w stopach zawierających 7,0–10,0% Ni grafit eutektyczny wyraźnie wykazuje cechy rozmieszczenia międzydendrytycznego typu E. Za przykład może służyć porównanie cech grafitu żeliwa nr 63 zawierającego 3,3% Ni (rys. 7.11a) z żeliwem nr 67 zawierającym 7,8% tego pierwiastka (rys. 7.11b). Dodatkowo w stopie o większej zawartości niklu pojawiły się niewielkie obszary, charakterystycznego dla żeliwa podeutektycznego, drobnego grafitu międzydendrytycznego. Znalazło to swoje odbicie na histogramach przedstawiających wielkość (rys. 7.18c) i kształt (rys. 7.18d) wydzieleń grafitu. Wynika z nich również, że zmiana ilości niklu nie spowodowała zauważalnych zmian cech, występującego w obydwu stopach wydzieleń grafitu pierwotnego.

7.3.4. Wpływ manganu

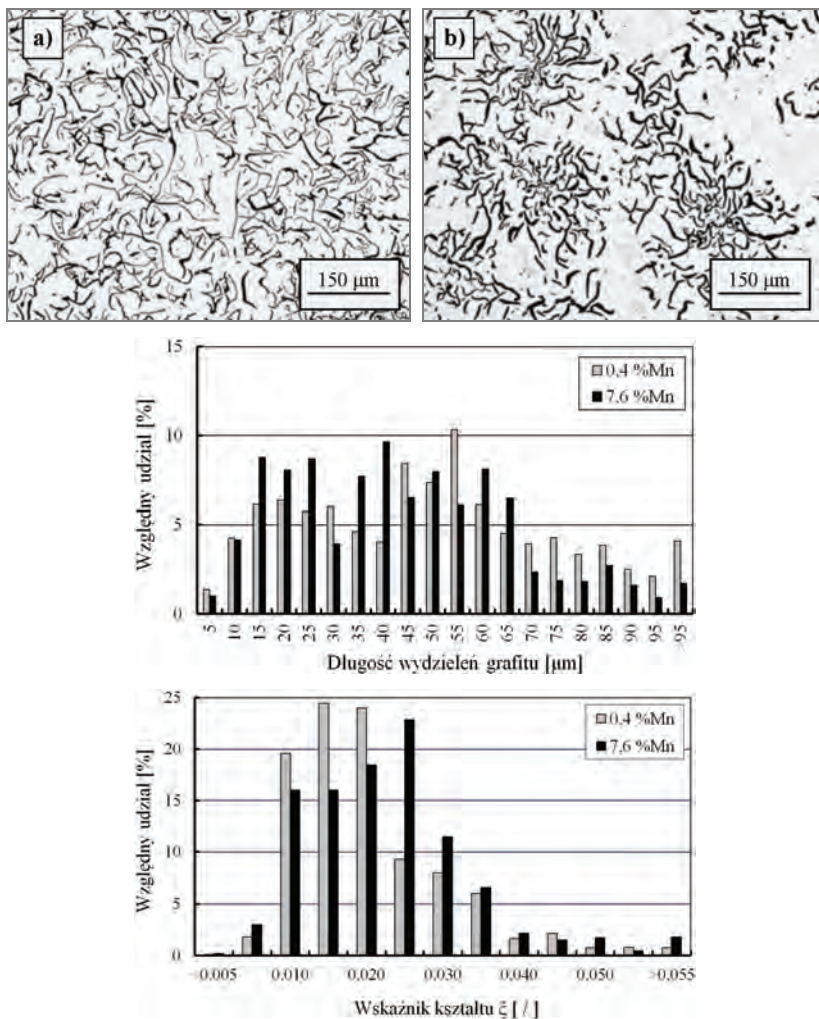
Analiza struktur wskazuje nie tylko na zabielające oddziaływanie manganu i obniżanie przez ten pierwiastek zdolności do grafityzacji żeliwa. Wskazuje również na zmianę przez ten pierwiastek cech grafitu, w stopniu większym niż krzem i nikiel. Polega to głównie na zwiększeniu tendencji do krystalizacji grafitu o rozmieszczeniu rozetowym (rozmieszczenie typu B). Przykładem takiego oddziaływania może być porównanie grafitu występującego w żeliwie nr 37 zawierającym 0,4% Mn z żeliwem nr 32, zawierającym 7,6% Mn (rys. 7.12). Są to stopy podeutektyczne, o podobnej wartości stopnia nasycenia eutektycznego (odpowiednio 0,96 i 0,93). W żeliwie, zawierającym 0,4% Mn, rozmieszczenie grafitu można określić jako rozmieszczenie typu A z tendencją do rozmieszczenia międzydendrytycznego typu E. Podwyższenie zawartości manganu do 7,6% powoduje zmianę na rozmieszczenie typu B oraz zmniejszenie wielkości wydzieleń grafitu, któremu towarzyszy zwiększenie średniej wartości współczynnika kształtu ζ . W pierwszym przypadku wynosi ona 0,020, natomiast w drugim – 0,023.

Podobny efekt przynosi zmiana zawartości manganu w żeliwie nadeutektycznym. Dotyczy to zarówno grafitu eutektycznego, jak i pierwotnego. W miarę wzrostu zawartości manganu nasila się tendencja do zmiany sposobu rozmieszczenia grafitu z rozmieszczenia typu A lub E na rozmieszczenie o charakterze rozetkowym. Równocześnie następuje zmniejszenie długości wydzieleń grafitu.

7.3.5. Wpływ miedzi

Intensywność wpływu zawartości miedzi na zmianę cech grafitu występującego w badanych odlewach jest porównywalna z intensywnością oddziaływania krzemu

i niklu. Jednak, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność tego pierwiastka w ciekłym żeluzie (zależną od zawartości pozostałych pierwiastków), sposób jego oddziaływania ulega zmianie po przekroczeniu granicznej rozpuszczalności.



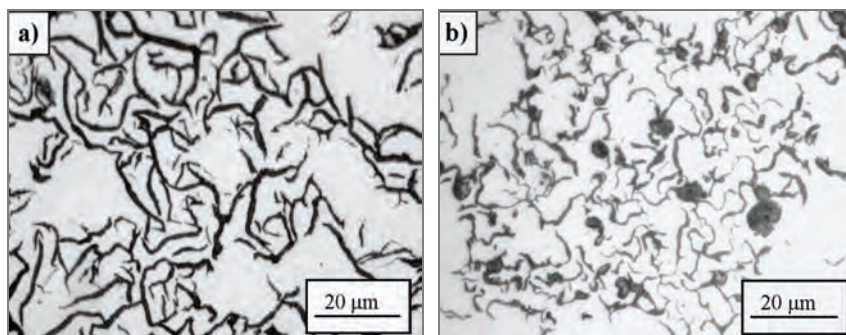
Rys. 7.12. Wpływ zawartości manganu na cechy grafitu występującego w podeutektycznym żeluzie:
 a) żeluzo nr 37 (2,9% C, 2,5% Si, 6,5% Ni, 0,4% Mn i 0,1% Cu ($S_C = 0,94$)),
 b) żeluzo nr 32 (3,1% C, 2,0% Si, 7,6% Ni, 7,6% Mn i 1,7% Cu ($S_C = 0,95$));
 c) histogram rozmieszczenia wielkości wydzieli grafitu, d) histogram rozmieszczenia wartości wskaźnika kształtu grafitu ξ

W stopach podeutektycznych i eutektycznych zwiększanie zawartości miedzi (w granicach jej rozpuszczalności w kąpieli metalowej) powoduje przede wszystkim

rozdrobienie grafitu w centralnych obszarach kolonii eutektycznych. Na rysunku 7.13 przedstawiono grafit występujący w tych obszarach w żeliwie nr 44 ($S_C = 0,97$) i w żeliwie nr 42 ($S_C = 0,97$) zawierających odpowiednio 0,1 i 3,1% Cu.

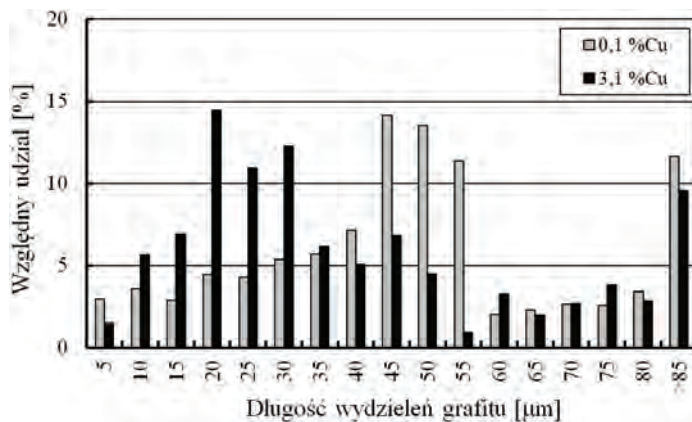
Zwiększenie zawartości miedzi powoduje prawie dwukrotne zmniejszenie wielkości wydzieli grafitu. O ile w żeliwie zawierającym 0,1% Cu przeważa grafit o wielkości 45–55 μm , o tyle w żeliwie o podwyższonej zawartości miedzi, wielkość ta wynosi 20–30 μm (rys. 7.14).

Wielkość wydzieli grafitu znajdujących się na obrzeżach kolonii eutektycznych w obydwu przypadkach jest podobna i wynosi średnio około 100 μm .



Rys. 7.13. Wpływ miedzi na wielkość wydzieli grafitu w centralnych obszarach kolonii eutektycznych:

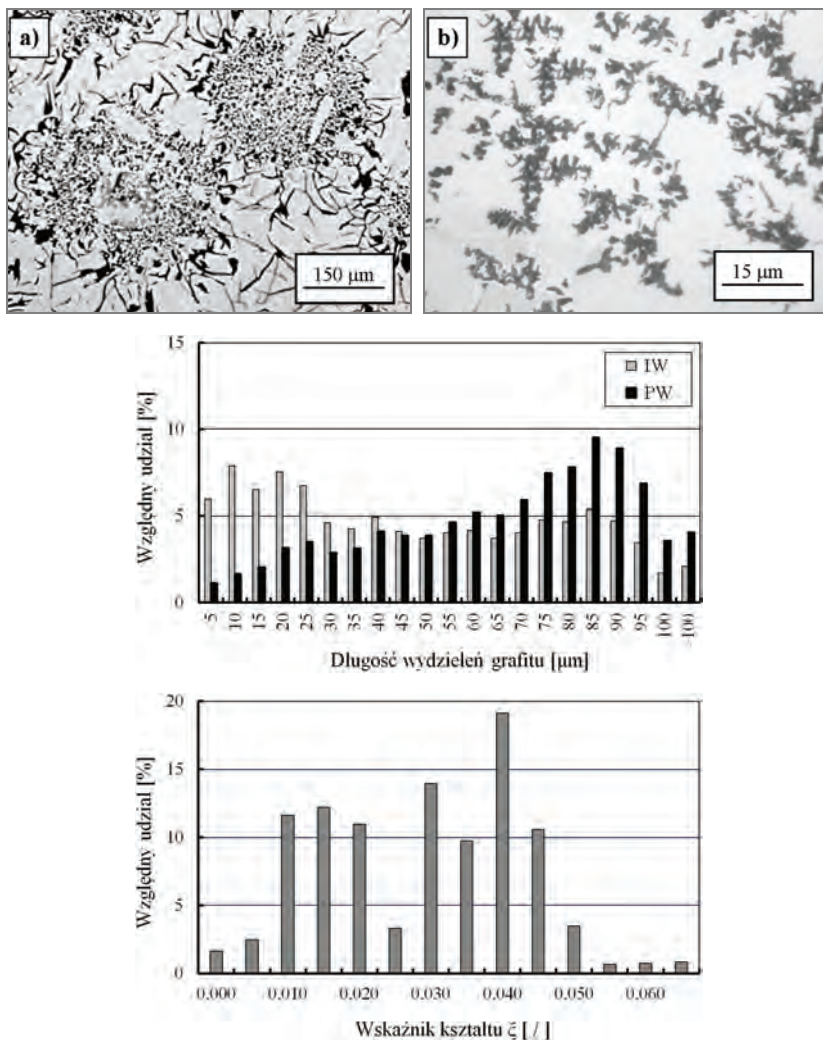
- a) żeliwo nr 44 (2,8% C, 2,8% Si, 8,6% Ni, 0,4% Mn i 0,1% Cu ($S_C = 0,97$)),
 b) żeliwo nr 42 (3,2% C, 1,9% Si, 3,1% Ni, 3,6% Mn i 3,1% Cu ($S_C = 0,97$)); nietraw.



Rys. 7.14. Histogram rozłożenia wielkości wydzieli grafitu występującego w centralnych obszarach kolonii eutektycznych żeliwa zawierającego nr 44 i 42

Przekroczenie granicznej rozpuszczalności miedzi w ciekłym żeliwie powoduje krystalizującą pierwotnej fazy miedziowej (rys. 7.15a). Związane z tym lokalne prze-

chłodzenie kąpieli metalowej powoduje silne rozdrobnienie grafitu eutektycznego. Wewnątrz wydzieleni miedzi, albo bezpośrednio w ich otoczeniu, krystalizuje bardzo

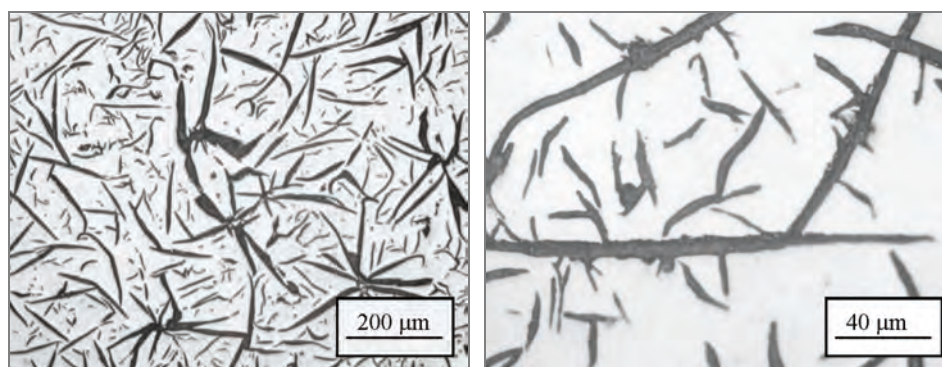


Rys. 7.15. Grafit występujący w podeutektycznym żeliwie nr 26 zawierającym: 2,9% C, 1,6% Si, 4,5% Ni, 2,3% Mn i 5,5% Cu ($S_C = 0,93$): a) wydzielena pierwotnej fazy miedziowej, b) drobny grafit postrzępiony występujący w bezpośrednim sąsiedztwie tej fazy, c) histogram rozłożenia wielkości wydzieleni grafitu, d) histogram rozkładu wartości wskaźnika kształtu grafitu ξ

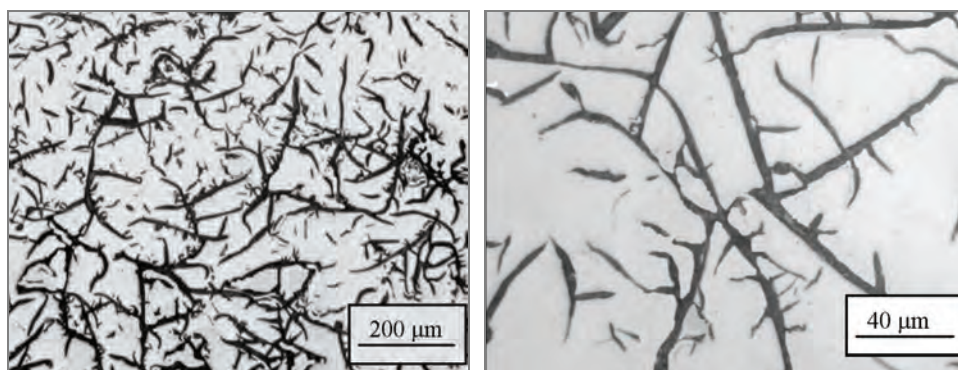
drobny grafit, który w normie PN/H04661 określany był jako grafit postrzępiony (rys. 7.15b). Wielkość jego wydzieleni wynosi 15–40 μm (rys. 7.15c), a średni współ-

czynnik kształtu odpowiada wartości charakterystycznej dla grafitu wermikularnego (rys. 7.15d). W środkowych obszarach kolonii eutektycznych pozbawionych wydzieleń fazy miedziowej krystalizuje drobny grafit międzydendrytyczny.

W stopach nadeutektycznych wpływ miedzi widoczny jest głównie przez zmianę wielkości wydzieleń grafitu. Można to zaobserwować porównując grafit występujący w dwóch stopach zawierających 0,2% Cu (rys. 7.16) i 5,5% Cu (rys. 7.17). Są to nadeutektyczne stopy, dla których wartości stopnia nasycenia eutektycznego wynoszą odpowiednio 1,45 i 1,38. Cechą charakterystyczną tych stopów jest duża liczba długich wydzieleń pierwotnego grafitu iglastego. Zwiększenie stężenia miedzi zmniejsza o 20–40 μm średnią wielkość tych wydzieleń (rys. 7.18). Różnica ta jest widoczna, gdy analizuje się powierzchnię zajmowaną przez grafit w poszczególnych przedziałach długości wydzieleń (rys. 7.19).



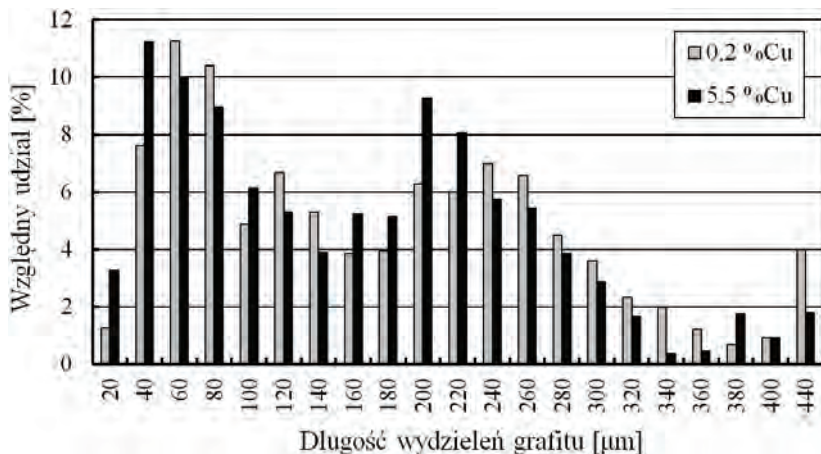
Rys. 7.16. Grafit pierwotny występujący w nadeutektycznym żeliwie nr 77 zawierającym: 5,0% C, 2,4% Si, 3,4% Ni, 5,8% Mn i 0,2% Cu ($S_C = 1,45$); nietraw.



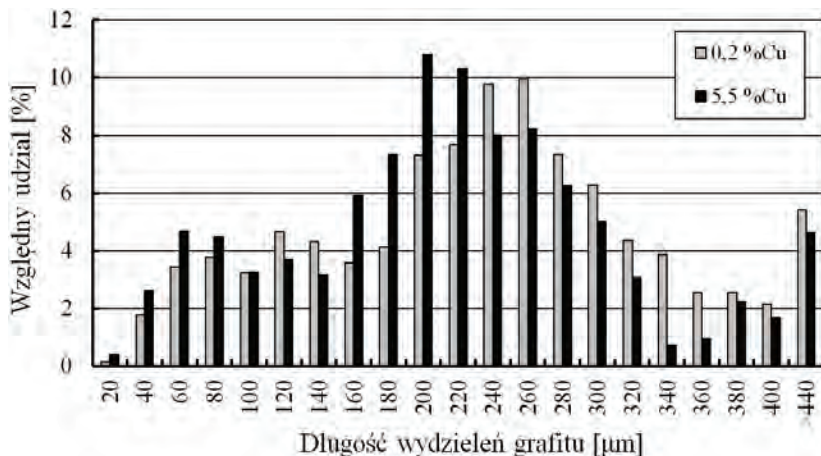
Rys. 7.17. Grafit pierwotny występujący w nadeutektycznym żeliwie nr 74 zawierającym: 4,30% C, 2,1% Si, 3,5% Ni, 5,6% Mn i 5,5% Cu ($S_C = 1,38$); nietraw.

Zwiększenie stężenia miedzi spowodowało również zmianę kształtu grafitu pierwotnego. Na gładkich powierzchniach wydzieleń grafitu powstały liczne, drobne boczne rozgałęzienia (rys. 7.17). Grafit o takim kształcie występuje jedynie w stopach o dużej zawartości węgla. W stopach zawierających co najmniej 5,0% Cu, ale poniżej 4,0% C, krystalizuje grafit iglasty.

Cechy grafitu eutektycznego zmieniają się pod wpływem miedzi w stopniu znacznie mniejszym niż grafitu pierwotnego. Obserwuje się jedynie nieznaczne rozdrobnienie grafitu w centralnych obszarach kolonii eutektycznych (rys. 7.18).



Rys. 7.18. Wpływ zawartości miedzi na względną ilość wydzieli grafitu w poszczególnych przedziałach długości w żeliwie nadeutektycznym: nr 77 i 74



Rys. 7.19. Wpływ miedzi na względną powierzchnię zajmowaną przez grafit w poszczególnych przedziałach długości wydzieli w żeliwie nadeutektycznym nr 77 i 74

7.4. Analiza dyskryminacyjna wpływu składu chemicznego żeliwa na cechy wydzielen grafitu

Różnorodność kształtów, rozmieszczenia i wielkości wydzielen grafitu występująca w badanym żeliwie wskazuje na możliwość wyznaczenia zakresu zawartości poszczególnych pierwiastków, który umożliwi uzyskanie grafitu o najkorzystniejszych cechach. Założono, że powinien to być grafit o rozmieszczeniu A. Oznacza to wykluczenie stopów, w których występuje głównie grafit międzidendrytyczny (rozmieszczenie typu D i E) lub też dominują nadmiernie rozrośnięte wydzielania grafitu pierwotnego (rozmieszczenie typu C).

W przeprowadzonej analizie stopy (odlewy \varnothing 30) sklasyfikowano w trzech grupach. Do pierwszej grupy zaliczono odlewy częściowo zabelone oraz odlewy, w których przeważa grafit o rozmieszczeniu międzidendrytycznym typu D lub E. Do drugiej grupy zaliczono odlewy z przewagą grafitu rozmieszczonego w sposób A, a do grupy trzeciej odlewy, w których występuje dodatkowo grafit rozmieszczony w sposób C (wydzielenia grafitu pierwotnego zajmują ponad 15% całkowitej powierzchni zajmowanej przez grafit). Ostatecznie liczebność odlewów w poszczególnych grupach można przedstawić następująco: klasa 1 – 35 stopów, klasa 2 – 22 stopy, klasa 3 – 16 stopów. W rezultacie przeprowadzonej analizy dyskryminacyjnej uzyskano układ 3 równań:

dla grupy 1:

$$X_{gr1} = -87,07 + 26,50 \cdot C + 28,73 \cdot Si + 4,92 \cdot Ni - 1,60 \cdot Mn + 3,04 \cdot Cu \quad (7.2)$$

dla grupy 2:

$$X_{gr2} = -100,07 + 31,31 \cdot C + 28,20 \cdot Si + 4,75 \cdot Ni - 2,03 \cdot Mn + 2,84 \cdot Cu \quad (7.3)$$

dla grupy 3:

$$X_{gr3} = -133,36 + 38,08 \cdot C + 30,25 \cdot Si + 4,45 \cdot Ni - 2,26 \cdot Mn + 3,19 \cdot Cu \quad (7.4)$$

Lambda Wilksa: 0,44

$p < 0,001$;

przybl. $F_{(5,66)} = 24,1$

$X_{gr1}, X_{gr2}, X_{gr3}$ – wartości równań,

C, Si, Ni, Mn, Cu – zawartość poszczególnych pierwiastków.

Zgodność rodzaju rozmieszczenia wydzielen grafitu występujących w odlewach z klasyfikacją przeprowadzoną na podstawie równań (7.2)–(7.4) ilustruje macierz klasyfikacji zamieszczona w tabeli 7.1. Błędna klasyfikacja dotyczy 7 stopów. W pierwszej i w drugiej grupie po trzy stopy, a w grupie trzeciej tylko jeden stop.

Tabela 7.1. Macierz klasyfikacji równań (7.2)–(7.4)

| | Klasyfikacja poprawna [%] | Liczba obserwacji | | |
|---------|---------------------------|-------------------|---------|---------|
| | | klasa 1 | klasa 2 | klasa 3 |
| Klasa 1 | 92 | 32 | 2 | 0 |
| Klasa 2 | 88 | 3 | 19 | 1 |
| Klasa 3 | 95 | 0 | 1 | 15 |
| Suma | | 35 | 22 | 16 |

Po przekształceniu ($X_{gr1} = X_{gr2}$ i $X_{gr2} = X_{gr3}$) równań (7.2)–(7.4) możliwe jest określenie granic oddzielających stopy z poszczególnych grup. Odpowiedni układ równań przybiera postać:

- granica pomiędzy grupą 1 i 2:

$$0,371 \cdot C - 0,041 \cdot Si - 0,013 \cdot Ni - 0,033 \cdot Mn - 0,015 \cdot Cu = 1 \quad (7.5)$$

- granica pomiędzy grupą 2 i 3:

$$0,203 \cdot C + 0,061 \cdot Si - 0,009 \cdot Ni - 0,007 \cdot Mn + 0,010 \cdot Cu = 1 \quad (7.6)$$

Uzyskanie struktury z przewagą grafitu rozmieszczonego równomiernie wymaga więc takiego doboru zawartości poszczególnych pierwiastków, aby wartość równania (7.5) była większa od jedności, a wartość równania (7.6) była od jedności mniejsza.

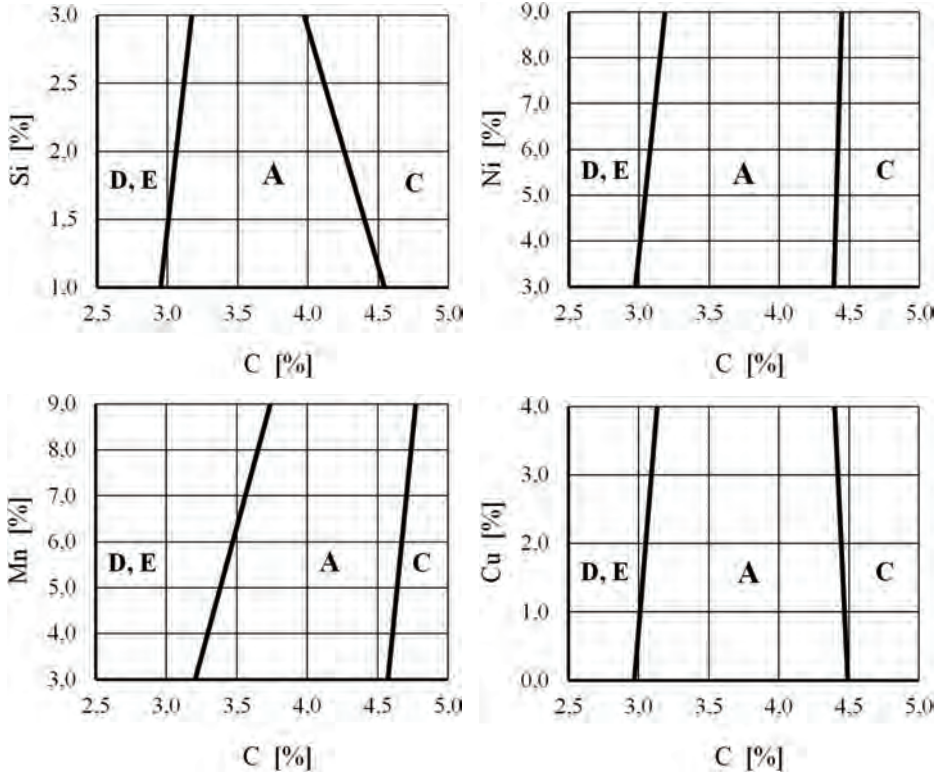
Bezwzględne wartości współczynników regresji równań (7.5) i (7.6) wskazują na to, że kluczową rolę w kształtowaniu cech grafitu odgrywa węgiel. Większa wartość współczynnika regresji dla tego pierwiastka w równaniu (7.5) niż w równaniu (7.6) świadczy o tym, że węgiel intensywniej wpływa na zmianę rozmieszczenia grafitu z międzydendrytycznego typu D lub E na rozmieszczenie typu A niż z rozmieszczenia typu A na rozmieszczenie typu C (z dominacją grafitu pierwotnego).

Intensywność wpływu krzemu na cechy grafitu jest kilkukrotnie słabsza niż węgla. Z oceny wartości współczynników regresji dla tego pierwiastka, występujących w równaniach (7.5) i (7.5) wynika, że w badanych stopach jego oddziaływanie na możliwość uzyskania rozmieszczenia typu A należy uznać za niekorzystne. Pierwiastek ten, obniżając wartość równania (7.5) i podwyższając wartość równania (7.9), zawęża obszar występowania rozmieszczenia wydzielen grafitu w sposób A.

Nikiel podobnie jak krzem, ale kilkukrotnie słabiej, sprzyja występowaniu grafitu o rozmieszczeniu międzydendrytycznym (ujemna wartość współczynnika regresji w równaniu (7.5)), ale równocześnie nieznacznie rozszerza obszar występowania grafitu typu A, przeciwdziałając powstawaniu grafitu typu C (ujemna wartość współczynnika regresji w równaniu (7.6)).

Mangan jako pierwiastek zabielaający zwiększa skłonność żeliwa do krystalizacji grafitu międzydendrytycznego, zmniejszając równocześnie w stopach nadeutektycznych ilość grafitu pierwotnego. Intensywność jego wpływu można porównać do niklu.

Miedź, podobnie jak krzem i nikiel sprzyja krystalizacji eutektyki z grafitem międzydendrytycznym, zwiększając równocześnie w niewielkim stopniu ilość grafitu pierwotnego. Z porównania bezwzględnych wartości współczynników regresji występujących w obydwu równaniach wynika, że wśród badanych pierwiastków jest taki, którego średni wpływ na cechy grafitu jest porównywalny do niklu i manganu.



Rys. 7.20. Wpływ pierwiastków na sposób rozmieszczenia wydzieli grafitu (7.5) i (7.6)

Graficzną interpretację wpływu poszczególnych pierwiastków na obszary występowania różnego typu grafitu zamieszczono na rysunku 7.20. Wykresy sporządzono na podstawie równań (7.5) i (7.6) dla węgla i jednego z pierwiastków, zakładając minimalną zawartość pozostałych dodatków.

8. Równanie ekwiwalentu niklowego

Obserwacje mikroskopowe struktury osnowy metalowej przeprowadzono dla 80 stopów. Ich składy chemiczne przedstawiono w tabeli 3.1. Analizowano strukturę surowych odlewów średnicy 20, 30 i 40 mm.

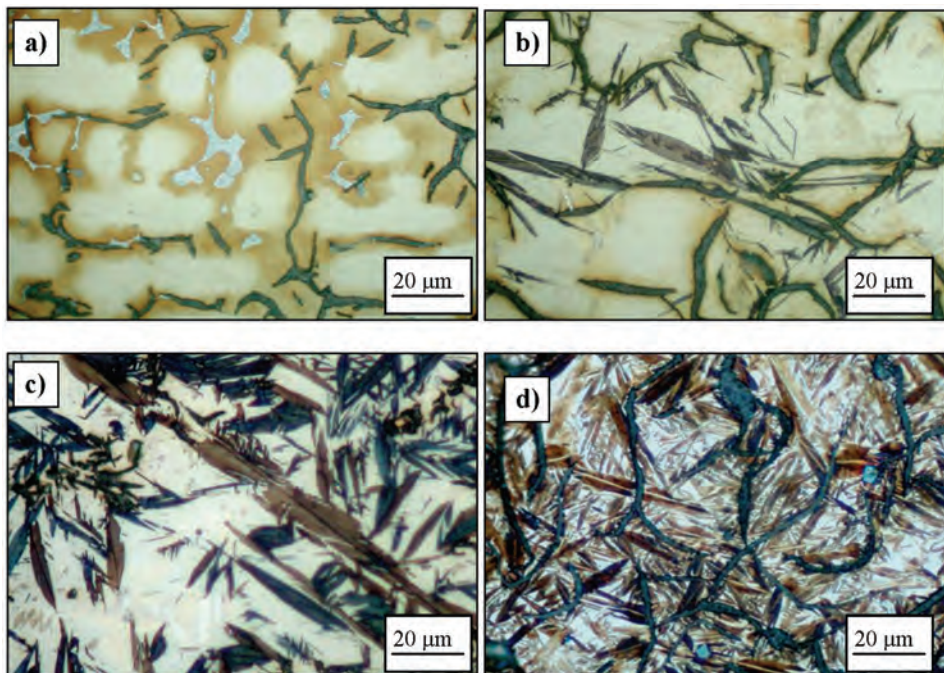
Stwierdzono, że w pewnej grupie odlewów stygnących w formie odlewniczej nastąpił co najmniej częściowy rozpad austenitu. Obok odlewów z osnową czysto austenityczną (rys. 8.1a), znalazły się również odlewy o różnym stopniu rozpadu austenitycznej osnowy (rys. 8.1b–d).

Czynnikiem, który w głównej mierze decydował o strukturze osnowy odlewów był ich skład chemiczny. Zmiany szybkości stygnięcia, wynikające ze zmiany średnicy odlewów, nie spowodowały zróżnicowania stopnia przemiany austenitycznej osnowy metalowej. Jeżeli w żeliwie następował rozpad austenitu, to stopień tego rozpadu był praktycznie jednakowy we wszystkich odlewach, bez względu na ich średnicę (rys. 8.2). Z tego względu szczegółową analizę struktur przeprowadzono dla odlewów $\varnothing 30$.

Spośród 80 odlewów w 52 (grupa 1) nie stwierdzono śladów rozpadu austenitu. W pozostałych 28 odlewach (grupa 2) austenit uległ przynajmniej częściowej przemianie. Zakres zmian składu chemicznego obydwu grup badanych stopów przedstawiono w tabeli 8.1.

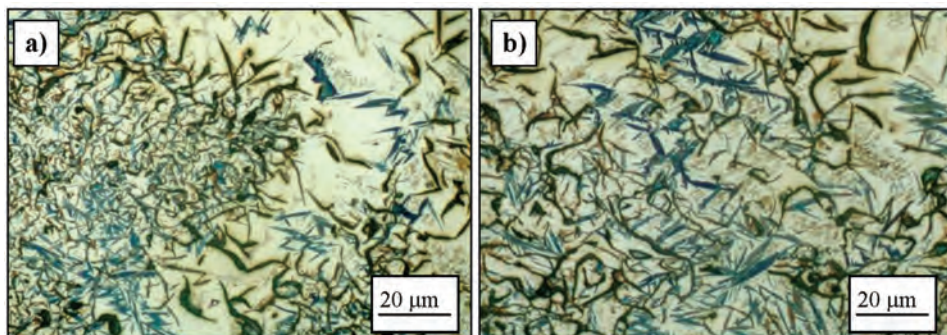
Tabela 8.1. Zakres zmian składu chemicznego żeliwa w grupie 1 i 2

| | Zawartość pierwiastka [%] | | | | | |
|----------------|---------------------------|------|---------|---------|------|---------|
| | Grupa 1 | | | Grupa 2 | | |
| | min | max | średnia | min | max | średnia |
| C | 2,0 | 5,2 | 3,4 | 1,9 | 4,3 | 3,1 |
| Si | 1,6 | 3,1 | 2,2 | 1,3 | 2,9 | 2,2 |
| Ni | 3,4 | 9,9 | 6,9 | 2,8 | 9,9 | 6,2 |
| Mn | 2,0 | 7,7 | 4,9 | 0,3 | 3,8 | 2,1 |
| Cu | 0,1 | 5,7 | 2,8 | 0,1 | 5,7 | 3,0 |
| P | 0,15 | 0,17 | 0,16 | 0,15 | 0,17 | 0,16 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| S _C | 0,52 | 1,62 | 1,08 | 0,60 | 1,43 | 1,01 |



Rys. 8.1. Struktura żeliwa o różnym stopniu przemiany austenitu:

- a) żeliwo nr 36 – osnowa austenityczna, b) żeliwo nr 67 – 5% rozpadu austenitu,
c) żeliwo nr 26 – 55% rozpadu austenitu, d) żeliwo nr 62 – 90% rozpadu austenitu



Rys. 8.2. Struktura żeliwa nr 54:

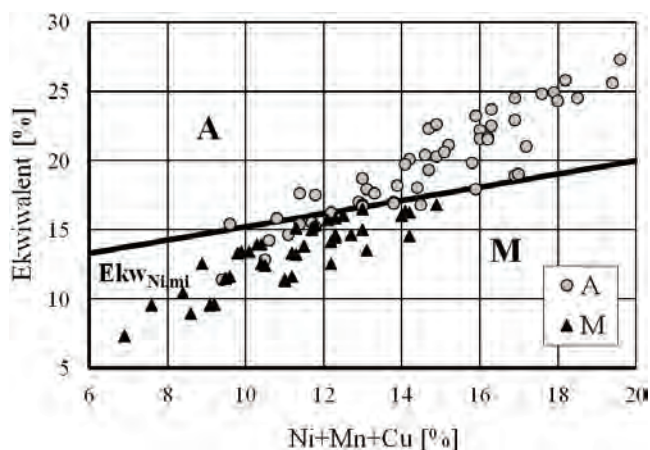
- a) odlew \varnothing 20–30% rozpadu austenitu; b) odlew \varnothing 40–35% rozpadu austenitu

Wartości ekwiwalentu niklowego badanych stopów, obliczonego według zależności (8.1), zmieniały się w stosunkowo szerokim zakresie 7–27%, przy sumarycznej zawartości niklu, manganu i miedzi zawartej w granicach 7–20%. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 8.1 minimalna wartość ekwiwalentu (11,4%) dla sto-

pów z grupy 1 (osnowa austenityczna) jest wyraźnie mniejsza od maksymalnej wartości ekwiwalentu (16,8%) stopów grupy 2 (co najmniej ślady rozpadu austenitu). Oznacza to, że możliwe jest uzyskanie żeliwa austenitycznego o mniejszej wartości ekwiwalentu niklowego obliczanego według zależności (8.1). Na rysunku 8.3. zaznaczono ciągłą linią zależność występującą pomiędzy sumą zawartości niklu, manganu i miedzi a minimalną zawartością ekwiwalentu obliczonego zgodnie z równaniem 2.5. Linia ta stanowi granicę pomiędzy obszarem stopów o strukturze czysto austenitycznej (A) i stopami, w których nastąpił częściowy rozpad osnowy (M).

Tabela 8.2. Zakres zmian wartości ekwiwalentu niklowego i sumarycznej zawartości pierwiastków stabilizujących austenit w grupie stopów 1 i 2

| | Zawartość pierwiastka [%] | | | | | |
|--------------|---------------------------|------|---------|---------|------|---------|
| | Grupa 1 | | | Grupa 2 | | |
| | min | max | średnia | min | max | średnia |
| <i>Ekw.</i> | 11,4 | 27,3 | 19,5 | 7,3 | 16,8 | 13,3 |
| Ni + Mn + Cu | 9,4 | 19,6 | 14,6 | 6,9 | 14,9 | 11,2 |



Rys. 8.3. Wpływ sumy zawartości niklu, manganu i miedzi oraz minimalnej wartości ekwiwalentu niklowego (2.5) na strukturę żeliwa: A – obszar żeliwa austenitycznego, M – obszar żeliwa z częściową przemianą austenitu, linia ciągła – zależność pomiędzy sumą zawartości Ni, Mn i Cu a minimalną wartością ekwiwalentu niklowego, punkty czerwone – stopy grupy 1, punkty niebieskie – stopy grupy 2

Uzyskane wyniki analizy struktury odlewów umożliwiają wyznaczenie zmodyfikowanej wersji równania ekwiwalentu. Wykorzystano w tym celu metodę analizy dyskryminacyjnej. Przyjęto przeprowadzony wcześniej podział odlewów $\varnothing 30$. Do pierwszej grupy zakwalifikowano 52 odlewy z osnową austenityczną, a do grupy drugiej 28 odlewów, w których stwierdzono co najmniej częściowy rozpad austenitu.

W analizie, oprócz niklu, manganu i miedzi uwzględniono również zawartość węgla i krzemu. Otrzymano układ dwóch równań liniowych:

grupa 1 (struktura austenityczna):

$$S_{kl1} = -83,975 + 13,920 \cdot C + 30,878 \cdot Si + 5,390 \cdot Ni + 0,805 \cdot Mn + 4,764 \cdot Cu \quad [\%] \quad (8.1)$$

grupa 2 (częściowa przemiana austenitu):

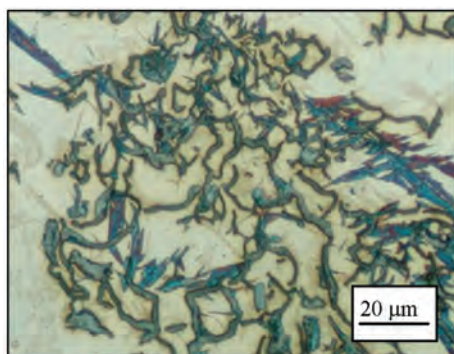
$$S_{kl2} = -75,667 + 13,755 \cdot C + 30,811 \cdot Si + 4,874 \cdot Ni - 0,475 \cdot Mn + 4,485 \cdot Cu \quad [\%] \quad (8.2)$$

$$\text{Lambda Wilksa} = 0,527,$$

$$\text{przyb. } F_{(5,71)} = 31,78,$$

$$p < 0,0001.$$

Przynależność żeliwa do grupy 1 lub 2 zależy od tego, która z wartości S_{kl1} lub S_{kl2} jest większa. Zgodność struktury próbek z klasyfikacją przeprowadzoną na podstawie analizy ilustruje macierz klasyfikacji zamieszczona w tabeli 8.3. Wynika z niej, że spośród 80 badanych stopów, równania (8.1) i (8.2) błędnie kwalifikują 5 stopów (ok. 5%). Cztery odlewy, w których nie stwierdzono śladów rozpadu austenitu zostało zakwalifikowanych do klasy 2 i jeden odlew, w którym nastąpiła częściowa przemiana austenitu określono jako czysto austenityczny (rys. 8.4).



Rys. 8.4. Struktura żeliwa nr 31 błędnie zakwalifikowanego na podstawie równań (8.1) i (8.2). Żeliwo, w którym nastąpił częściowy rozpad austenitu zostało zakwalifikowane jako żeliwo austenityczne; traw. Mi1Fe

Tabela 8.3. Macierz klasyfikacji równań (8.1) i (8.2)

| | Klasyfikacja poprawna [%] | Liczba obserwacji | |
|---------|---------------------------|-------------------|---------|
| | | klasa 1 | klasa 2 |
| Klasa 1 | 96 | 48 | 1 |
| Klasa 2 | 93 | 4 | 27 |
| Suma | | 52 | 28 |

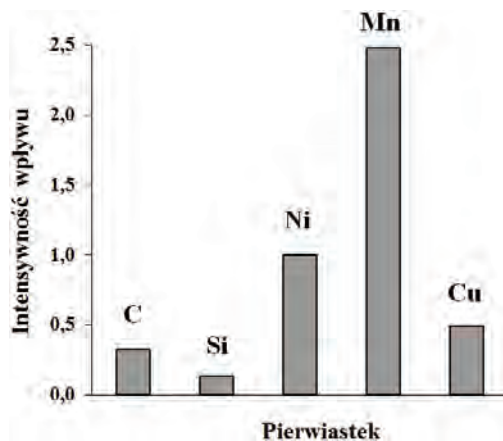
Układ równań (8.1)–(8.2) umożliwia określenie warunku, jaki musi być spełniony, aby po stygnięciu odlewów o reprezentatywnej grubości ścianki, wynoszącej 10–20 mm, strukturę osnowy żeliwa stanowił wyłącznie austenit. Po odjęciu równania (8.1) od równania (8.2) i sprowadzeniu współczynnika intensywności oddziaływania niklu do wartości 1, uzyskuje się równanie ekwiwalentu niklowego w postaci:

$$Ek_{w_{Ni}} = 0,32 \cdot C + 0,13 \cdot Si + \cdot Ni + 2,48 \cdot Mn + 0,53 \cdot Cu \quad [\%] \quad (8.3)$$

Uzyskanie żeliwa austenitycznego wymaga spełnienia warunku:

$$Ek_{w_{Ni}} \geq 16,1 \quad [\%] \quad (8.4)$$

Równanie to określa średnią intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków i dotyczy jedynie badanego zakresu ich stężeń w surowych odlewach. Wszystkie analizowane pierwiastki stabilizują austenit, zróżnicowana jest natomiast intensywność ich oddziaływania. O skali różnic świadczy wykres zamieszczony na rysunku 8.5.



Rys. 8.5. Porównanie intensywności wpływu pierwiastków na proces stabilizacji austenitu (równ. (8.3))

Pierwiastkiem, który najsilniej stabilizuje austenit, jest mangan. W stosunku do niklu intensywność jego oddziaływania jest ponaddwukrotnie większa. Występująca w równaniu (8.3) wartość współczynnika regresji dla tego pierwiastka jest średnią uwzględniającą wszystkie analizowane odlewy, bez względu na stopień ich zabielenia. W odlewach bez zabielen, czyli takich, w których praktycznie cały znajdujący się w żelwie mangan skoncentrowany jest w austenicie, współczynnik regresji osiąga wartość 3,2 (ponadtrzykrotnie większa intensywność oddziaływania manganu w stosunku do niklu). Z kolei w stopach całkowicie lub też bardzo silnie zabilonych wartość tego współczynnika spada poniżej 1,8. Oznacza to, że rzeczywista intensywność oddziaływania manganu zmienia się wraz ze zmianą sposobu krystalizacji pierwotnej

żeliwa i jest ściśle związana z wartością współczynnika rozdziału tego pierwiastka pomiędzy austenitem a cementytem.

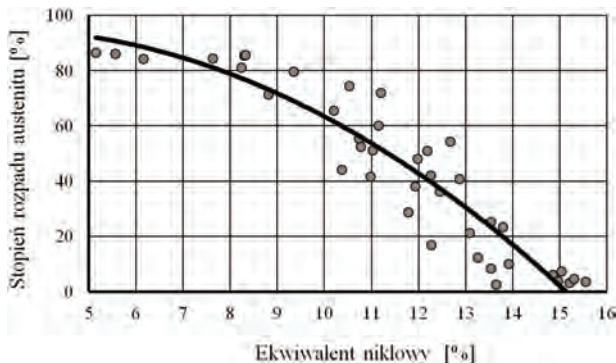
Intensywność wpływu miedzi na proces stabilizacji austenitu jest ponaddwukrotnie słabsza w porównaniu z niklem, a zakres jej stosowalności jest ograniczony rozpuszczalnością w ciekłym żeliwie. Przekroczenie tej granicy i związana z tym krystalizacja pierwotnej fazy wysokomiedziowej powoduje wzrost skłonności żeliwa do zabielen, osłabiając pośrednio stabilizujące oddziaływanie manganu, który częściowo wchodzi w skład powstającego wówczas cementytu stopowego.

Krzem jest pierwiastkiem, który ze względu na podwyższanie temperatury początku przemiany eutektoidalnej i na ograniczanie rozpuszczalności węgla w austenicie powinien utrudniać uzyskanie żeliwa austenitycznego. Jednak taki wpływ może być silnie osłabiony ze względu na stosunkowo dużą sumaryczną zawartość niklu, manganu i miedzi, które skutecznie opóźniają proces dyfuzyjnej przemiany austenitu. W tej sytuacji rola krzemu sprowadza się przede wszystkim do roli pierwiastka obniżającego temperaturę początku przemiany martenzytycznej. Oznacza to, że krzem spełnia wówczas rolę pierwiastka ułatwiającego uzyskanie austenitycznej osnowy żeliwnych odlewów.

Spośród 80 poddanych badaniom odlewów w 28 nastąpiła, podczas stygnięcia w formie odlewniczej, częściowa przemiana austenitu. Jej stopień jest ściśle związany z wartością ekwiwalentu niklowego. Jak wykazała przeprowadzona analiza statystyczna, zależność występującą pomiędzy wartością ekwiwalentu (Ek_{wNi}) i stopniem rozpadu austenitu (SR_{aust}) można opisać za pomocą wielomianu drugiego stopnia:

$$SR_{aust} = 91 + 3,7 \cdot Ek_{wNi} - 0,65 Ek_{wNi}^2 \quad [\%] \quad (8.5)$$

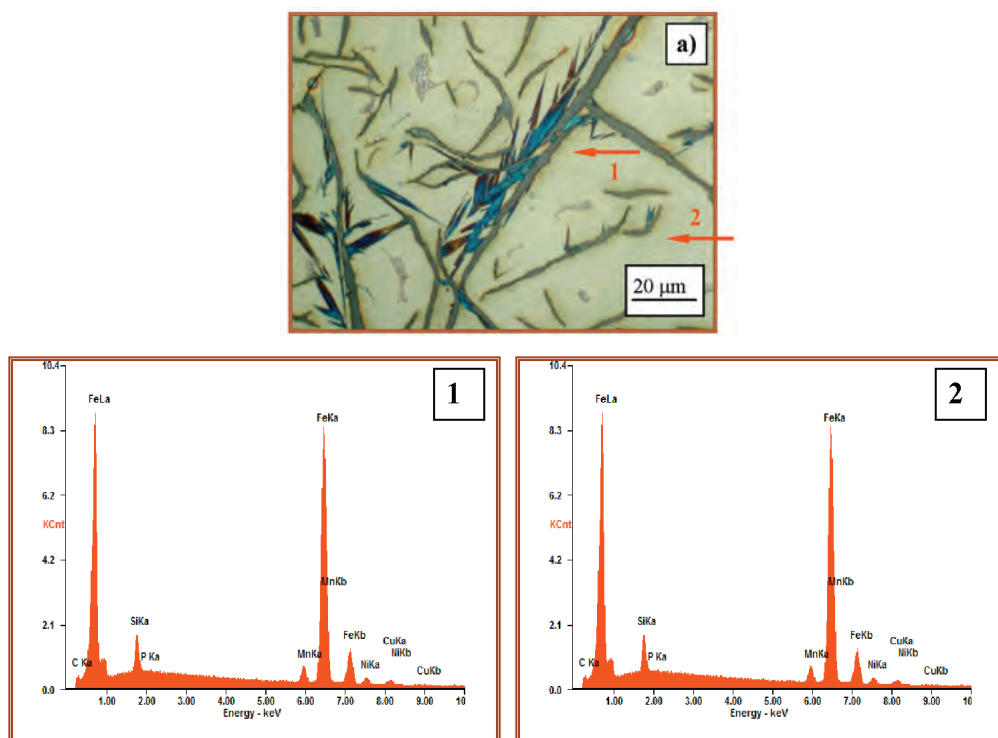
| | |
|---------------------------|---------------------------|
| odchylenie standardowe | $\sigma = 8 \quad [\%]$, |
| współczynnik determinacji | $R^2 = 0,84$, |
| test Fischera | $F_{(1,21)} = 76,4$, |
| poziom istotności | $p < 0,001$. |



Rys. 8.6. Wpływ ekwiwalentu niklowego (8.3) na stopień rozpadu austenitycznej osnowy żeliwa

Zmniejszenie wartości ekwiwalentu powoduje wzrost stopnia rozpadu austenitu. Jest to szczególnie wyraźnie widoczne w przedziale wartości 10–16% (rys. 8.6). Obniżenie w tym zakresie wartości Ek_{wNi} o 1% powoduje zmniejszenie ilości austenitu średnio o około 10%. Dla mniejszych wartości ekwiwalentu zależność nie jest już tak silna i stopień rozpadu austenitu asymptotycznie zmierza do wartości stałej. W żadnym z badanych odlewów nie stwierdzono ilości austenitu mniejszej niż 10%.

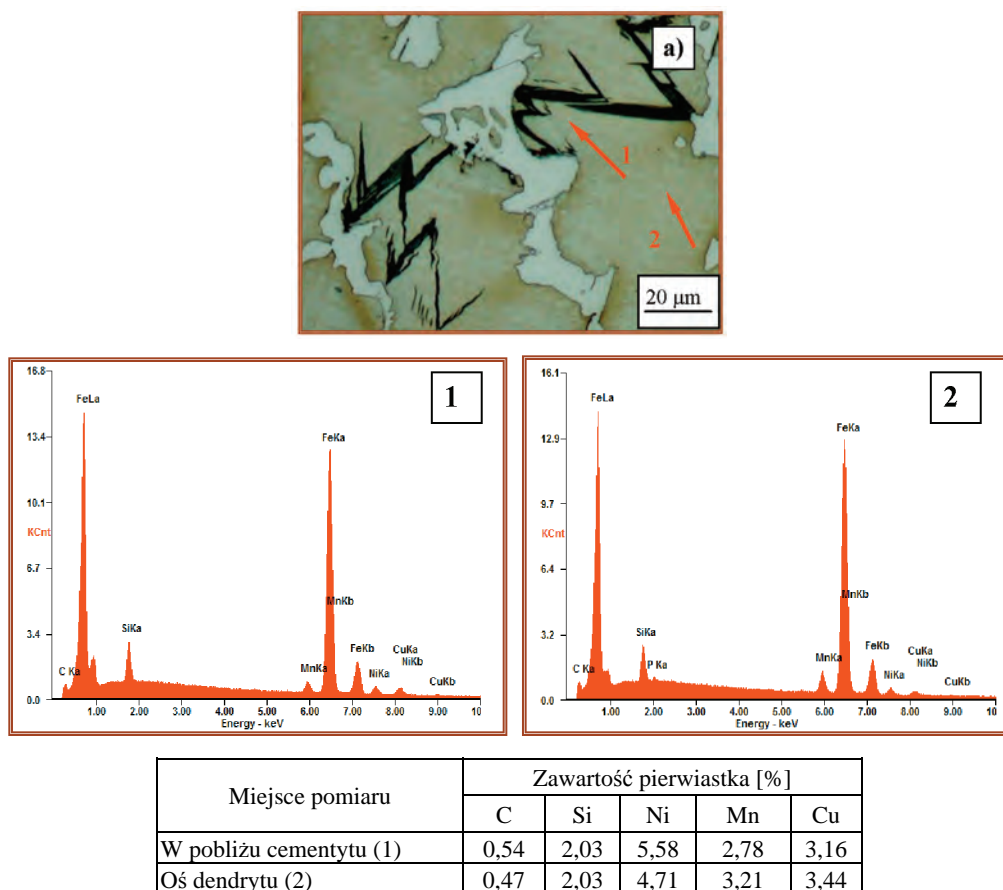
Pierwsze widoczne ślady rozpadu austenitu widoczne są w pobliżu wydzieli grafitu (rys. 8.7) lub cementytu (rys. 8.8). Jak wykazała przeprowadzona analiza WDS, są to obszary o obniżonej zawartości węgla. W żeliwie, dla którego wartość Ek_{wNi} wynosi 15,8% (rys. 8.7) zawartość węgla w pobliżu grafitu wynosi 0,46% (obszar 1) i jest



| Miejsce pomiaru | Zawartość pierwiastka [%] | | | | |
|-----------------------|---------------------------|------|------|------|------|
| | C | Si | Ni | Mn | Cu |
| W pobliżu grafitu (1) | 0,62 | 1,82 | 4,24 | 3,12 | 3,12 |
| Oś dendrytu (2) | 0,53 | 1,75 | 4,15 | 3,08 | 3,24 |

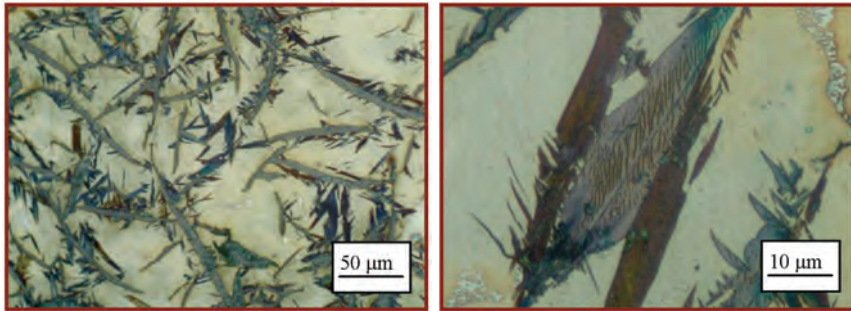
Rys. 8.7. Pojedyncze igły martenzytu występujące w żeliwie nr 55 ($Ek_{wNi} = 15,8\%$):
a) austenityczna struktura żeliwa z pojedynczymi igłami martenzytu,
1 i 2 – analiza WDS obszarów wskazanych na rysunku (a)

średnio o 0,07% mniejsza w porównaniu do obszarów położonych w dalszej odległości (obszar 2). Podobna różnica zawartości węgla występuje w prawie całkowicie zabezonym żeliwie, którego strukturę przedstawiono na rysunku 8.8. W pobliżu wydzielen cementytu stężenie węgla wynosi 0,53% i jest o 0,09% niższe w porównaniu do obszaru znajdującego się w osi dendrytu austenitu pierwotnego.

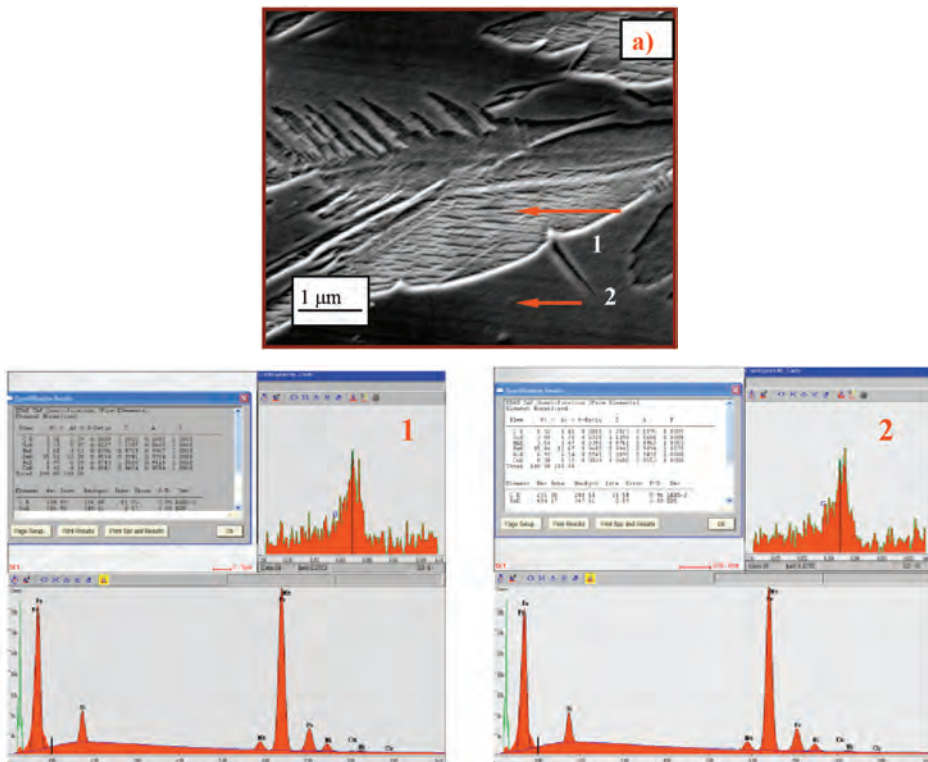


Rys. 8.8. Pojedyncze igły martenzytu występujące w żeliwie nr 8 ($E_{k_{w_{Ni}}} = 15,5\%$):
 a) austenityczna struktura żeliwa z pojedynczymi igłami martenzytu,
 1 i 2 – analiza WDS obszarów wskazanych na rysunku (a)

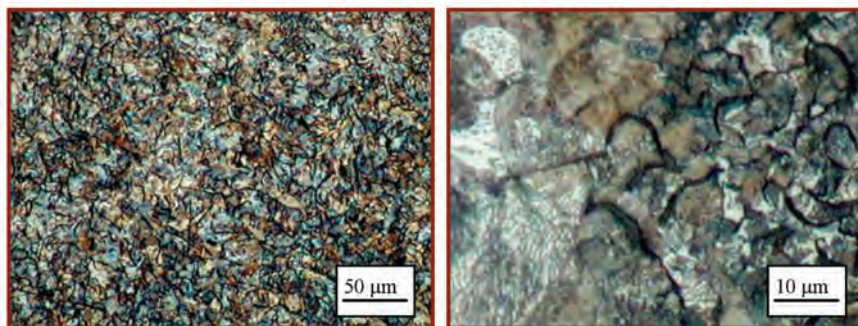
Powstającą z austenitu fazą jest silnie zbliżniakowany wysokowęglowy martenzyt płytkowy o twardości 640–740 HV_{0,1N}. W grubszych igłach widoczne są charakterystyczne dla tej fazy płaszczyzny habitus (rys. 8.9). Przeprowadzona analiza WDS nie wykazała istotnych różnic składu chemicznego igieł martenzytycznych i sąsiadujących z nimi obszarów austenitu (rys. 8.10).



Rys. 8.9. Pojedyncze igły grubego martenzytu z widocznymi płaszczyznami habitus występujące w żeliwie nr 42 ($Ek_{wNi} = 14,9\%$)



Rys. 8.10. Struktura żeliwa nr 42 ($Ek_{wNi} = 14,9\%$) (a), analiza WDS martenzytu (1) i austenitu (2) w żeliwie nr 42



Rys. 8.11. Perlit występujący w strukturze żeliwa zawierającego 2,8% C; 2,0 Si; 3,2 Ni; 0,4% Mn, 0,15% Cu, $S_C = 0,82$, $Ek_{Ni} = 5,4\%$

Zmniejszanie wartości ekwiwalentu niklowego powoduje zwiększenie ilości martenzytu. W stopach, dla których ekwiwalent niklowy jest mniejszy niż 12%, zajmuje on 70–80% powierzchni zglądu (rys. 8.1d). Jednak, gdy wartość Ek_{Ni} jest mniejsza od 7%, przemiana austenitu zaczyna przebiegać w sposób dyfuzyjny, w wyniku czego w strukturze odlewów zaczynają pojawiać się obszary perlitu (rys. 8.11).

9. Segregacja pierwiastków w surowych odlewach

Zjawisko segregacji występującej w austenicie należy rozpatrywać co najmniej w dwóch aspektach:

- segregacji całkowitej (stosunku stężenia poszczególnych pierwiastków w austenicie do ich średniej zawartości w żeliwie),
- segregacji w składniku strukturalnym (różnicy stężenia w osi i na obrzeżach dendrytów austenitu).

Do oceny stopnia segregacji wykorzystano metodę mikroanalizy rentgenowskiej WDS (pomiar długości fali) [76], [236], [288], [315].

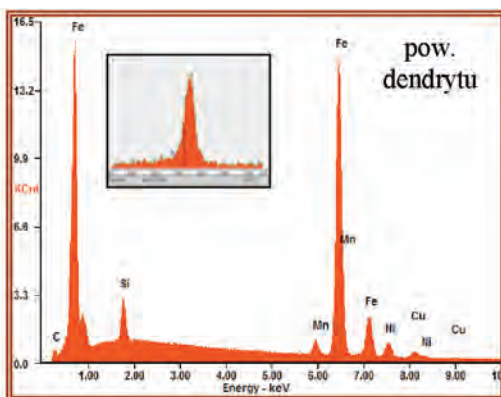
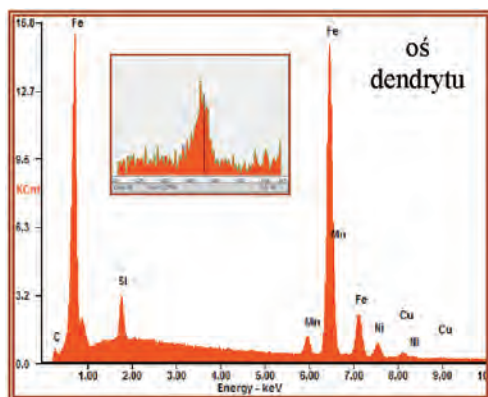
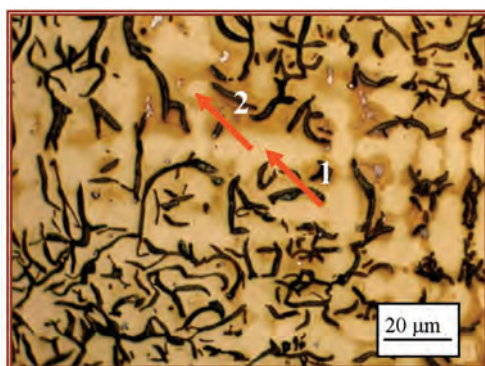
Analizie poddano 16 odlewów, w których podczas stygnięcia nie nastąpił rozpad austenitu. Skład chemiczny żeliwa zawierał się w zakresie 2,0–3,8% C, 1,5–3,0% Si, 3,0–10,0% Ni, 2,0–8,0% Mn i 0,1–4,5% Cu. Wśród analizowanych odlewów znajdowały się zarówno odlewy krzepnące zgodnie ze stabilnym układem równowagi (12 odlewów), jak i odlewy krzepnące co najmniej częściowo według układu nierównowagowego (4 odlewy). Badania przeprowadzono dla odlewów o średnicy 20 mm, gdyż założono, że wynikająca z cienkich ścianek duża szybkość krzepnięcia i stygnięcia odlewów (silne przechłodzenie zachodzących przemian), powinna spowodować największy stopień segregacji. Analizowano stężenie poszczególnych pierwiastków przy powierzchni i w centralnych obszarach dendrytów austenitu oraz w cementycie, w przypadku odlewów zabielenych.

9.1. Segregacja całkowita

W celu określenia współczynników segregacji całkowitej, czyli stosunku stężenia poszczególnych pierwiastków tworzących austenit do ich średniej zawartości w żeliwie, przyjęto następujące założenia:

- ze względu na możliwość wystąpienia makrosegregacji analizę przeprowadzono w obszarach położonych jedynie w pobliżu osi odlewów,

- ze względu na możliwość wystąpienia mikrosegregacji pierwiastków wewnątrz dendrytów austenitu, ich zawartość w austenicie przyjęto za średnią stężenia w osi na obrzeżach dendrytów,
- ze względu na rozdział węgla i manganu pomiędzy austenitem i cementytem w odlewach zabilonowanych, przeprowadzono oddzielną analizę dla odlewów krzepnących w zgodzie z układem stabilnym i metastabilnym.



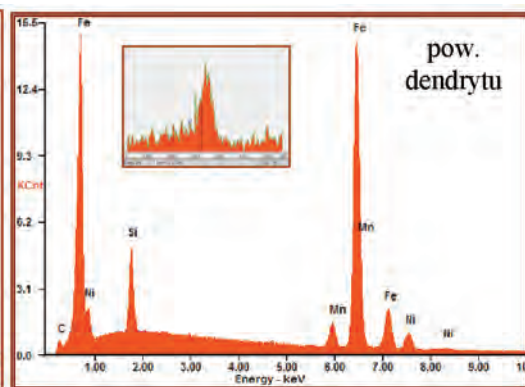
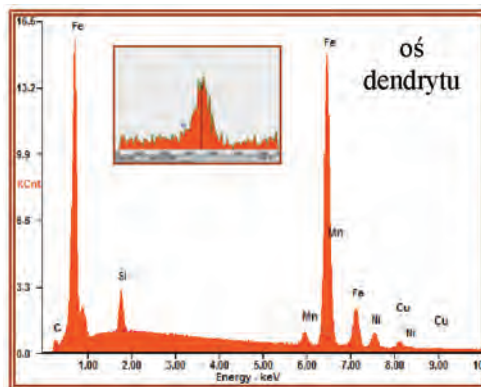
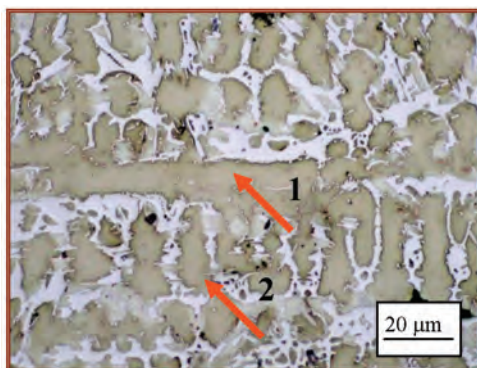
| | Pierwiastek | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|
| | C | Si | Ni | Mn | Cu |
| Żeliwo | 3,10 | 2,1 | 6,3 | 3,7 | 3,2 |
| Oś dendrytu | 0,39 | 2,45 | 7,78 | 3,37 | 3,54 |
| Pow. dendrytu | 0,47 | 2,28 | 6,81 | 4,06 | 3,23 |
| Śr. w austenicie | 0,43 | 2,37 | 7,30 | 3,72 | 3,39 |
| Współcz. K_C | 0,14 | 1,13 | 1,16 | 1,00 | 1,06 |
| Współcz. K_A | 0,83 | 1,07 | 1,14 | 0,83 | 1,10 |

Rys. 9.1. Analiza składu chemicznego austenitu w żeliwie nr 50.
Współczynnik segregacji całkowitej K_C i mikrosegregacji pierwiastków w austenicie K_A

Na rysunkach 9.1 i 9.2 przedstawiono przykładowo wyniki pomiarów uzyskane dla dwóch wybranych stopów:

- krzepnącego według układu stabilnego żeliwa nr 50, które zawiera: 3,1% C, 2,1% Si, 6,6% Ni, 3,7% Mn i 3,2% Cu, $S_C = 1,01$ (rys. 9.1),

- krzepnącego według układu metastabilnego żeliwa nr 17 zawierającego: 2,7% C, 2,5% Si, 5,5% Ni, 7,7% Mn, 1,4% Cu, $S_C = 0,83$ (rys. 9.2).



| | Pierwiastek | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|
| | C | Si | Ni | Mn | Cu |
| Żeliwo | 2,67 | 2,6 | 5,2 | 7,1 | 1,4 |
| Oś dendrytu | 0,41 | 3,48 | 6,48 | 4,87 | 1,72 |
| Pow. dendrytu | 0,47 | 3,21 | 6,12 | 6,26 | 1,51 |
| Śr. w austenicie | 0,45 | 3,35 | 6,30 | 5,57 | 1,62 |
| Współcz. K_C | 0,17 | 1,29 | 1,21 | 0,78 | 1,15 |
| Współcz. K_A | 0,87 | 1,08 | 1,06 | 0,79 | 1,14 |

Rys. 9.2. Analiza składu chemicznego austenitu w zabilionym żeliwie nr 17. Segregacja całkowita K_C i mikrosegregacja pierwiastków w austenicie K_A

Przedstawiono na nich: miejsca pomiaru, średnią zawartość poszczególnych pierwiastków w żeliwie, ich zawartość w osi i na obrzeżach dendrytów austenitu, średnią zawartość w austenicie oraz obliczone na tej podstawie współczynniki segregacji całkowitej dla austenitu K_C i mikrosegregacji w dendrytach austenitu K_A .

Wartości współczynników segregacji całkowitej K_C uzyskane dla poszczególnych odlewów wyraźnie różnią się między sobą. Dotyczy to zarówno grupy odlewów niezabielonych, jak i zabielonych. Z tego względu w tabeli 9.1 zamieszczono zakresy wartości K_C obejmujące wszystkie uzyskane wyniki.

Tabela 9.1. Współczynniki segregacji całkowitej K_C w austenicie żeliwa niezabielonego oraz w austenicie i cementycie żeliwa zabielonego

| Pierwiastek | Odlewy bez zabieleń | Odlewy zabielone | |
|-------------|---------------------|------------------|-----------|
| | austenit | austenit | cementyt |
| C | 0,07–0,16 | 0,12–0,25 | 1,74–3,40 |
| Si | 1,07–1,11 | 1,25–1,42 | 0,06–0,11 |
| Ni | 1,06–1,09 | 1,20–1,23 | 0,36–0,43 |
| Mn | 1,01–1,08 | 0,78–0,88 | 1,30–1,46 |
| Cu | 1,03–1,17 | 1,01–1,19 | 0,03–0,17 |

Węgiel jest jedynym pierwiastkiem, którego zawartość w austenicie (zarówno w odlewach niezabielonych, jak i zabielonych) jest zdecydowanie mniejsza od zawartości całkowitej. Jest to efekt rozdziału tego pierwiastka pomiędzy fazy tworzące strukturę żeliwa: austenitu, grafitu i steadytu w przypadku żeliwa niezabielonego oraz austenitu i cementytu w żeliwie białym. Szeroki zakres wartości współczynnika K_C dla obydwu grup stopów wynika z różnic maksymalnej rozpuszczalności węgla w austenicie (spowodowanej obecnością pozostałych pierwiastków) oraz ze stosunkowo dużych różnic całkowitej zawartości węgla w badanych odlewach, 2,0–3,8% C.

Stopień segregacji całkowitej pozostałych pierwiastków jest zdecydowanie mniejszy. W odlewach niezabielonych, ze względu na obecność grafitu, stężenie wszystkich pierwiastków rozpuszczonych w austenicie jest nieznacznie większe od ich średniej zawartości w żeliwie.

W przypadku odlewów zabielonych w podobny sposób kształtują się wartości współczynników K_C dla krzemu, niklu i miedzi. Stężenie tych pierwiastków w austenicie jest większe niż ich średnia zawartość w żeliwie.

Mniejsze od jedności są natomiast wartości K_S dla manganu (0,78–0,88), co wynika z obecności tego pierwiastka w cementycie. Może to oznaczać, że uzyskanie austenitycznej osnowy w żeliwie białym wymaga wprowadzenia do stopu większej zawartości manganu niż w żeliwie, w którym zabilenie nie występuje.

9.2. Mikrosegregacja w dendrytach austenitu

Brak możliwości jednoznacznego określenia wartości współczynników segregacji całkowitej wynika między innymi z niejednorodności składu chemicznego, która występuje w dendrytach austenitu. Stopień tej mikrosegregacji określany jest za pomocą współczynników segregacji w danym składniku strukturalnym K_A , obliczanych jako stosunek zawartości pierwiastka w osi i przy powierzchni dendrytów austenitu. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 9.2. Ze względu na znaczące różnice wartości współczynników K_A występujące w tym samym odlewie, podobnie jak w przypadku segregacji całkowitej w tabeli zamieszczono pełny zakres uzyskanych wyników oraz wartości średnie, obliczone na ich podstawie. Zachowano podział odlewów na niezabielone i zabilone.

Tabela 9.2. Współczynniki mikrosegregacji pierwiastków K_A w dendrytach austenitu

| Pierwiastek | Żeliwo niezabilone | | Żeliwo białe | |
|-------------|--------------------|---------|--------------|---------|
| | zakres zmian | średnia | zakres zmian | średnia |
| C | 0,78–0,92 | 0,87 | 0,83–0,93 | 0,87 |
| Si | 1,04–1,16 | 1,09 | 1,05–1,16 | 1,12 |
| Ni | 1,10–1,15 | 1,12 | 1,18–1,21 | 1,20 |
| Mn | 0,76–0,87 | 0,82 | 0,75–0,80 | 0,77 |
| Cu | 1,06–1,18 | 1,11 | 1,08–1,23 | 1,13 |

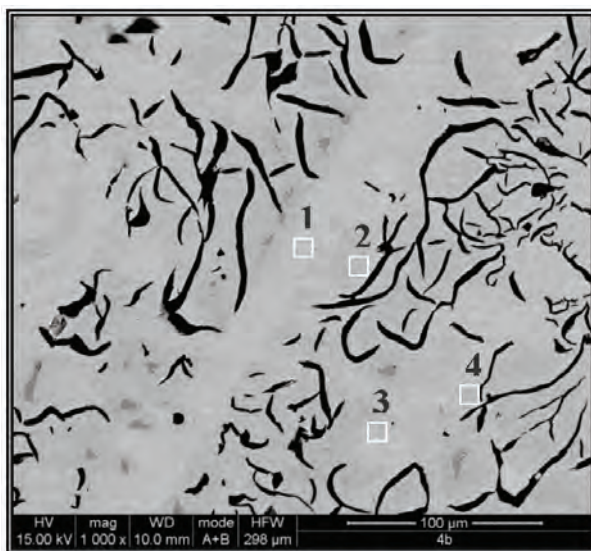
W austenicie (zarówno w odlewach niezabilonych, jak i zabilonych) występuje segregacja odwrotna krzemu, niklu i miedzi (większe stężenie pierwiastka w osi niż przy powierzchni dendrytów) oraz segregacja zwykła węgla i manganu (mniejsze stężenie pierwiastka w osi niż przy powierzchni składnika).

Wartości współczynników mikrosegregacji K_A krzemu, niklu i miedzi są zbliżone i mieszczą się w zakresie 1,07–1,20. Na podstawie uzyskanych wyników trudno jest o jednoznaczne stwierdzenie, jaka jest hierarchia intensywności ich wpływu. Stopień segregacji poszczególnych pierwiastków w dużym stopniu zależy bowiem od miejsca usytuowania dendrytu w odlewie. Statystycznie (porównanie zakresów zmian i wartości średnich zamieszczonych w tab. 9.2) pierwiastkiem najsilniej segregującym jest nikiel. Dotyczy to zarówno stopów zabilonych, jak i niezabilonych. Z drugiej jednak strony, w pojedynczych przypadkach, większe wartości współczynników K_A wystąpiły dla miedzi.

Mangan jest pierwiastkiem, który spośród badanych charakteryzuje największą skłonność do mikrosegregacji w austenicie. Jej stopień jest wyraźnie większy w porównaniu z pierwiastkami segregującymi odwrotnie. Świadczy o tym największa bezwzględna różnica wartości współczynnika K_A tego pierwiastka w stosunku do przypadku braku segregacji ($K_A = 1$). Podobnie jak dla pozostałych pierwiastków, stopień

segregacji w odlewach zabilonych jest nieznacznie większy niż w przypadku odlewów niezabilonych.

Oddzielnego omówienia wymaga segregacja węgla. Pierwiastek ten, podobnie jak mangan, wykazuje segregację zwykłą. Jednak jej stopień jest silnie zróżnicowany pomiędzy poszczególnymi dendrytami austenitu tego samego odlewu. Stąd, w porównaniu z innymi pierwiastkami, zamieszczony w tabeli 9.2 zakres wartości współczynnika K_A dla węgla jest największy (0,14). Ponadto, w wielu przypadkach, pomimo segregacji prostej, w obszarach położonych bezpośrednio w pobliżu wydzielen grafitu i cementytu, obserwuje się lokalny spadek stężenia węgla. Przykładem tego są wyniki uzyskane dla żeliwa nr 49 (rys. 9.3).



Rys. 9.3. Austenityczna struktura żeliwa nr 49 zawierającego 3,4% C, 1,8% Si, 3,9% Ni, 3,6% Mn i 3,1% Cu, $S_C = 1,01$.

1–4 – punkty analizy składu chemicznego austenitu

Stężenie węgla w obszarach wskazanych na rysunku 9.3 wynosi odpowiednio: punkt 1 (oś dendrytu) – 0,46% C, punkt 2 (oś dendrytu, w pobliżu wydzielenia grafitu) – 0,40% C, punkt 3 (pierwszorzędowa gałąź dendrytu) – 0,55% C, punkt 4 (pierwszorzędowa gałąź dendrytu, w pobliżu wydzielenia grafitu) – 0,47% C. Oznacza to, że w badanym dendrycie austenitu współczynnik K_A węgla może zmieniać się od wartości 0,73, świadczącej o bardzo silnej segregacji, do wartości 0,98, świadczącej wręcz o braku segregacji węgla.

Zakładając, że niejednorodność rozmieszczenia pierwiastków w austenicie zmniejsza jego trwałość termodynamiczną, można stwierdzić, że segregacja pierwiastków

stabilizujących austenit nie powinna obniżyć tej trwałości. Zwykła segregacja manganu i odwrotna segregacja niklu oraz miedzi powinny łącznie kompensować niejednorodność ich rozmieszczenia.

Niejednorodność rozmieszczenia węgla w austenicie może spowodować obniżenie jego trwałości. Jednak wydaje się, że decydującą rolę w procesie rozpadu austenitu odgrywają w tym przypadku położone bezpośrednio w pobliżu wydzieleń grafitu i cementytu obszary, w których stwierdzono obniżone stężenie węgla.

10. Twardość surowych odlewów

Zmiany w strukturze surowych odlewów, związane ze zmianą składu chemicznego żeliwa, powodują niewątpliwie zmiany ich właściwości. Pozytywne wyniki analiz dotyczących ilościowego określenia związków występujących pomiędzy składem chemicznym i strukturą badanych odlewów umożliwiają określenie podobnych zależności występujących pomiędzy składem chemicznym i wybranymi właściwościami żeliwa. Z tego względu przeprowadzono analizę wpływu składu chemicznego na twardość żeliwa Ni-Mn-Cu.

10.1. Wpływ składu chemicznego

Twardość jest jedną z niewielu właściwości, na podstawie których możliwa jest szybka i prosta ocena innych, istotnych właściwości mechanicznych i użytkowych żeliwa. Między innymi wykorzystywana jest do oceny wytrzymałości, skrawalności czy też odporności na zużycie ścierne.

O twardości żeliwa decyduje wiele czynników. Do najważniejszych z nich należą: rodzaj osnowy metalowej, stopień zabielenia odlewów, a w przypadku żeliwa niezabielonego – ilość i wielkość wydzieleni grafitu. Utrudnia to w dużym stopniu kompleksową ocenę wpływu składu chemicznego na twardość żeliwa Ni-Mn-Cu, gdyż niektóre z pierwiastków, np. mangan, mogą w zależności od stężenia pozostałych pierwiastków równocześnie podwyższać twardość odlewów, zwiększając skłonność żeliwa do tworzenia zabieleni, jak i ją obniżać w wyniku stabilizowania austenitycznej osnowy metalowej.

Pomiary przeprowadzono dla 80 odlewów $\varnothing 30$ w odległości około 10 mm od ich powierzchni. Ich skład chemiczny żeliwa przedstawiono w tabeli 3.1 Szeroki zakres wartości współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C (0,56–1,42) i ekwiwalentu niklowego $Ek_{w_{Ni}}$ (7–30%) spowodował silne zróżnicowanie struktury żeliwa. Wśród badanych odlewów znajdowały się zarówno odlewy bez zabieleni, jak i odlewy zabielenie. Silnie zróżnicowany był również stopień rozpadu austenitycznej osnowy.

Twardość badanych odlewów zmieniała się w zakresie 98–490 HB. Równanie regresji (wielomian drugiego stopnia), określające bezpośrednio związek pomiędzy składem chemicznym i twardością odlewów, przybrało postać:

$$HB = 1120 - 1,89 \cdot C + 1,26 \cdot C^2 - 0,23 \cdot Si + 0,35 \cdot Si^2 - 0,87 \cdot Ni + 0,68 \cdot Ni^2 - 1,49 \cdot Mn + 1,37 \cdot Mn^2 - 0,32 \cdot Cu + 0,19 \cdot Cu^2 \quad (10.1)$$

gdzie:

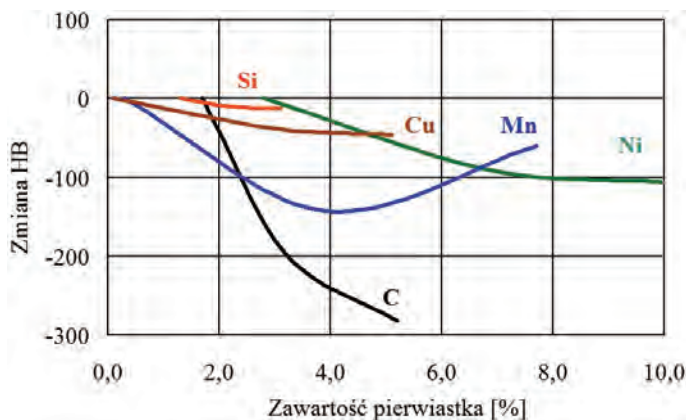
HB – twardość $HB_{2,5/187,5}$ [MPa],

C, Si, Ni, Mn, Cu – zawartość poszczególnych pierwiastków [%].

Parametry statystyczne równania:

| | |
|----------------------------|--------------------------|
| błąd standardowy estymacji | $\sigma = 36$, |
| współczynnik determinacji | $R^2 = 0,73$, |
| test Fischera | $F_{(10, 72)} = 25,79$, |
| poziom istotności | $p < 0,0001$. |

Wynika z niego, że intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków zmienia się w zależności od ich stężenia w stopie. Ilustruje to wykres zamieszczony na rysunku 10.1. Tę zmienność można wyjaśnić między innymi tym, iż każdy z pierwiastków wpływa równocześnie na ilość grafitu (w tym na ewentualny stopień zabielenia odlewów) i strukturę osnowy metalowej.



Rys. 10.1. Wpływ składu chemicznego na twardość surowych odlewów $\varnothing 30$

Pierwiastkiem najsilniej obniżającym twardość badanego żeliwa jest węgiel. Intensywność jego wpływu maleje wraz ze wzrostem zawartości w stopie ze względu na zmianę roli jaką spełnia w procesie obniżania twardości odlewów. W odlewach zawierających 1,5–3,0% C zwiększanie zawartości węgla powoduje wyraźne obniżenie

twardości żeliwa w wyniku zmniejszenia stopnia zabielenia odlewów. Przy większej zawartości (powyżej 3,0% C) węgiel zmniejsza twardość żeliwa w znacznie mniejszym stopniu, głównie w wyniku zwiększenia ilości grafitu.

Wpływ pozostałych pierwiastków jest znacznie słabszy. Nikiel obniża twardość żeliwa w całym badanym zakresie zawartości (3–10% Ni), co wiąże się z jego stabilizującym austenit i lekko grafityzującym oddziaływaniem. Wpływ miedzi, chociaż nieznacznie słabszy, jest podobny do niklu. Nieznaczny wzrost twardości odlewów w żeliwie zawierającym powyżej 4,5% Cu wynika z jej zabielającego działania po przekroczeniu granicznej rozpuszczalności w kąpieli metalowej. W najmniejszym stopniu na twardość odlewów wpływa krzem. W miarę wzrostu jego zawartości w żeliwie twardość odlewów nieznacznie zmniejsza się, co należy wiązać z jego wpływem na zmniejszenie skłonności żeliwa do zabielenia. Bardziej złożony jest wpływ manganu. Do zawartości 4%, pomimo węglilotwórczego charakteru, obniża on twardość żeliwa w wyniku silnego zmniejszenia stopnia rozpadu austenitu. Dla zawartości powyżej 4%, gdy osnowę stopów tworzy austenit, mangan działa przede wszystkim zabielająco.

W celu kreślenia, w jakim stopniu na twardość odlewów wpływa liczba faz wysokowęglowych (cementytu i grafitu), a w jakim stopień rozpadu austenitu, przeprowadzono analizę, w której oddzielnej ocenie poddano:

- wpływ stopnia zabielenia i ilości grafitu na twardość odlewów z osnową austenityczną,
- wpływ stopnia rozpadu osnowy austenitycznej na twardość odlewów niezabielonych.

10.2. Wpływ liczby faz wysokowęglowych

W celu określenia wpływu stopnia zabielenia oraz ilości grafitu na twardość odlewów analizie poddano jedynie odlewy z osnową austenityczną (bez widocznych śladów jego rozpadu). Utworzyło to zbiór składający się z 52 odlewów \varnothing 30. Zakres zmian składu chemicznego tych stopów, wartości ich ekwiwalentu niklowego i ilości grafitu zamieszczono w tabeli 10.1.

Do analizy wykorzystano metodę liniowej regresji segmentowej. Uzyskano układ dwóch równań, z punktem przełamania wynoszącym 145 HB (ok. 7,5% grafitu). Pierwsze z tych równań określa średni wpływ ilości grafitu na twardość *HB* odlewów o twardości nie mniejszej niż 145 HB, natomiast drugie równanie przedstawia podobną zależność w odlewach, których twardość jest mniejsza niż 145 HB. W pewnym przybliżeniu można również stwierdzić, że równania te określają zależność występującą pomiędzy ilością grafitu i twardością odlewów zawierających najwyżej (równanie I) i powyżej (równanie II) 7,5% grafitu. Graficzną interpretację analizy przedstawiono na rysunku 10.2.

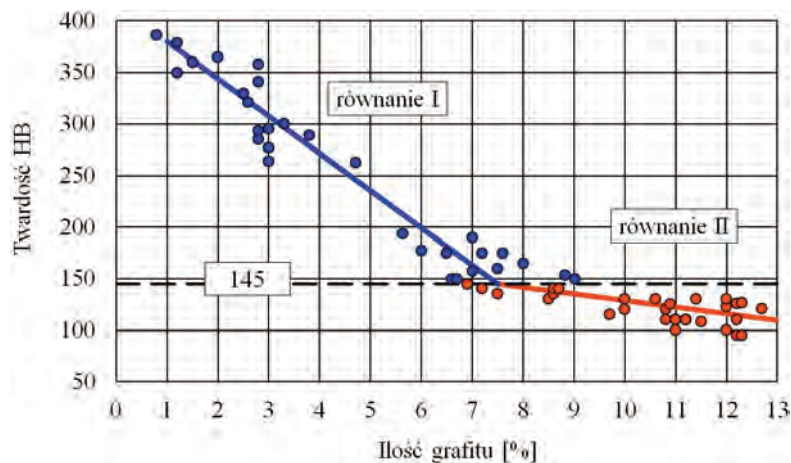
Tabela 10.1. Zakres zmian składu chemicznego odlewów z osnową austenityczną

| | Zawartość pierwiastka [%] | | |
|-------------|---------------------------|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 2,0 | 5,0 | 3,2 |
| Si | 1,5 | 3,1 | 2,1 |
| Ni | 3,5 | 9,8 | 7,1 |
| Mn | 0,3 | 7,6 | 5,1 |
| Cu | 0,1 | 6,1 | 3,1 |
| P | 0,14 | 0,16 | 0,15 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| S_C | 0,56 | 1,42 | 1,05 |
| Ek_{wNi} | 16,3 | 30,0 | 21,4 |
| Il. grafitu | 0,8 | 12,7 | 7,5 |

$$HB = \begin{cases} 416 - 36 \cdot P_{\text{graf}} & \text{dla } HB \leq 145 \\ 193 - 7 \cdot P_{\text{graf}} & \text{dla } HB > 145 \end{cases} \quad (10.2)$$

$$R^2 = 0,86; \quad p < 0,001; \quad F(1,52) = 224,1; \quad \sigma = 7,$$

P_{graf} – ilość grafitu [%]



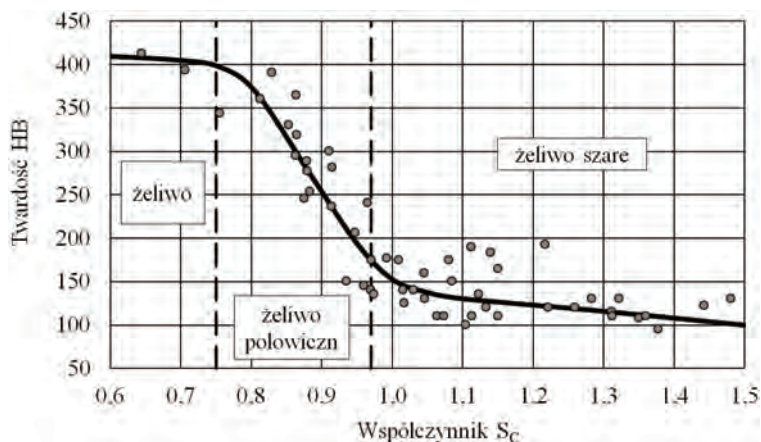
Rys. 10.2. Wpływ ilości grafitu na twardość odlewów z osnową austenityczną – równanie (10.2). Kolor niebieski – odlewy co najmniej częściowo zabilowane, kolor czerwony – odlewy niezabilowane

Zwiększenie ilości grafitu powoduje obniżenie twardości odlewów. W odlewach, w których ilość grafitu nie przekracza 7–8%, zwiększenie ilości tej fazy o 1% powoduje obniżenie twardości żeliwa średnio o 36 jednostek HB (niebieski odcinek linii na wykresie (rys. 10.2)). Tak intensywny spadek twardości spowodowany jest zmniejsz-

szającym się równocześnie stopniem zabielenia odlewów. Zagadnienie to zostało omówione w rozdziale 5.

O twardości odlewów bez zabielenia (powyżej 7,5% grafitu) decyduje ilość grafitu oraz mikrotwardość austenitu. Przeprowadzone, dla ponad 50 stopów o czysto austenitycznej osnowie, pomiary mikrotwardości $HV_{0,25N}$ wykazały, że twardość austenitu zmienia się w nieznacznym przedziale 205–225 HV i, jak należy przypuszczać, wiąże się głównie ze zmianą maksymalnej rozpuszczalności węgla w austenicie. Wzrost ilości grafitu o 1% powoduje średnio obniżenie twardości odlewów o 7 jednostek HB.

W niestopowym żeliwie szarym (bez zabielenia) występuje silna korelacja pomiędzy twardością a wartością współczynnika nasycenia eutektycznego S_C . W badanym żeliwie Ni-Mn-Cu występują jednak również odlewy o różnym stopniu zabielenia. Stąd analiza wpływu wartości współczynnika S_C na twardość odlewów jest bardziej złożona. Zależność tę przedstawia wykres zamieszczony na rys. 10.3.



Rys. 10.3. Wpływ współczynnika stopnia nasycenia eutektycznego S_C na twardość odlewów

Gdy wartość współczynnika nasycenia eutektycznego S_C mieści się w zakresie 0,60–0,75 (żeliwo całkowicie lub też prawie całkowicie zabilone – ilość grafitu poniżej 3%), zmiana jego wartości powoduje bardzo nieznaczną zmianę ilości grafitu, a tym samym również twardości odlewów. Zwiększenie wartości S_C o 0,1 wywołuje spadek twardości żeliwa średnio o około 5 jednostek HB.

W żeliwie, dla którego wartość S_C wynosi 0,75–0,95, zmiany twardości są większe. Jest to żeliwo częściowo zabilone, w którym zwiększenie stopnia nasycenia eutektycznego powoduje równoczesne zmniejszenie ilości cementytu i zwiększenie ilości grafitu. Wzrost wartości S_C o 0,1 powoduje zmniejszenie twardości odlewów średnio o 120 jednostek HB.

W żeliwie o wartości współczynnika S_C większej od 0,95 (odlewy bez zabielenia) zwiększenie stopnia nasycenia eutektycznego powoduje jedynie wzrost ilości grafitu.

Efektom tego jest stosunkowo nieznaczne zmniejszenie twardości – średnio o 7 jednostek HB przy zmianie S_C o 0,1.

10.3. Wpływ rodzaju osnowy metalowej

Wpływ ilości grafitu i cementytu na twardość żeliwa jest związany głównie z wartością współczynnika S_C , natomiast wpływ rodzaju osnowy metalowej na twardość odlewów należy powiązać przede wszystkim z ekwiwalentem niklowym (stopniem rozpadu austenitu). Ilościowe określenie tej zależności wymaga jednak zminimalizowania wpływu liczby faz wysokowęglowych na twardość żeliwa. Z tego względu analizie poddano jedynie odlewy bez zabieleń, w których ilość grafitu zawarta była w zakresie 7,5–12,0%. Ogólnie analizie poddano 45 odlewów, o składzie zmieniającym się w zakresie przedstawionym w tabeli 10.2.

Tabela 10.2. Zakres zmian składu chemicznego odlewów austenitycznych

| Pierwiastek | Zawartość pierwiastka [%] | | |
|---------------|---------------------------|------------|---------|
| | minimalna | maksymalna | średnia |
| C | 2,5 | 4,6 | 3,8 |
| Si | 1,7 | 2,8 | 2,1 |
| Ni | 3,1 | 9,1 | 6,5 |
| Mn | 0,3 | 5,4 | 3,5 |
| Cu | 0,1 | 3,9 | 2,8 |
| P | 0,14 | 0,16 | 0,15 |
| S | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| S_C | 0,79 | 1,52 | 1,15 |
| $Ek_{W_{Ni}}$ | 7,1 | 30,2 | 18,2 |
| Il. grafitu | 7,5 | 12,0 | 10,1 |

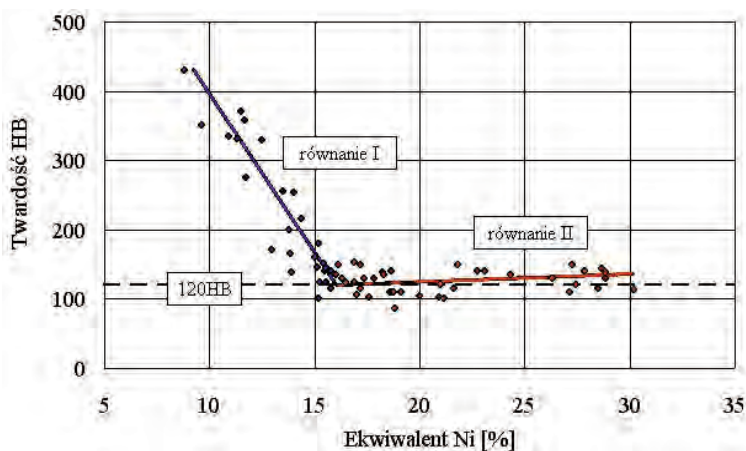
Ze względu na to, że w analizowanej grupie stopów znajdowały się oprócz austenitycznych również takie, w których nastąpił częściowy rozpad austenitu, zastosowano, podobnie jak w przypadku analizy, wpływ ilości faz wysokowęglowych, metodę liniowej regresji segmentowej. Uzyskany układ równań można przedstawić następująco:

$$HB = \begin{cases} 931 - 54 \cdot Ek_{W_{Ni}} & \text{dla } HB > 120 \\ 103 + 1,05 \cdot Ek_{W_{Ni}} & \text{dla } HB \cong 120 \end{cases} \quad (10.3)$$

$$R^2 = 0,82; \quad p < 0,001; \quad F(1,59) = 452,2; \quad \sigma = 8,$$

$Ek_{W_{Ni}}$ – ekwiwalent niklowy [%].

Z zamieszczonej na rysunku 10.4 graficznej interpretacji zależności (10.3) wyraźnie widoczne jest silne zróżnicowanie wpływu wartości ekwiwalentu niklowego na twardość żeliwa. W stopach o mniejszej wartości ekwiwalentu (mniejszej sumarycznej zawartości pierwiastków stabilizujących austenit) nawet niewielkie zmiany wartości $Ek_{W_{Ni}}$ prowadzą do wyraźnej zmiany twardości odlewów. W zakresie wartości ekwiwalentu 7–16% zwiększenie wartości ekwiwalentu o 1% powoduje zmniejszenie twardości żeliwa średnio o 54 jednostki HB, osiągając wartość około 120 HB dla $Ek_{W_{Ni}} = 16\%$. Tak wyraźny spadek twardości wynika z silnej współzależności występującej pomiędzy wartością ekwiwalentu i stopniem rozpadu austenitu.



Rys. 10.4. Wpływ ekwiwalentu niklowego na twardość odlewów bez zabielen – (równanie (10.3))

W odlewach o wyższej niż 16% wartości ekwiwalentu niklowego twardość odlewów jest w zasadzie stała. Wynika to stąd, że są to odlewy, których osnowę stanowi wyłącznie austenit. Nieznaczny przyrost twardości żeliwa, związany ze wzrostem wartości ekwiwalentu (średnio ok. 1 HB przypadający na 1% $Ek_{W_{Ni}}$), wynika ze wzrostu mikrotwardości austenitu (205–225 $HV_{0,25N}$).

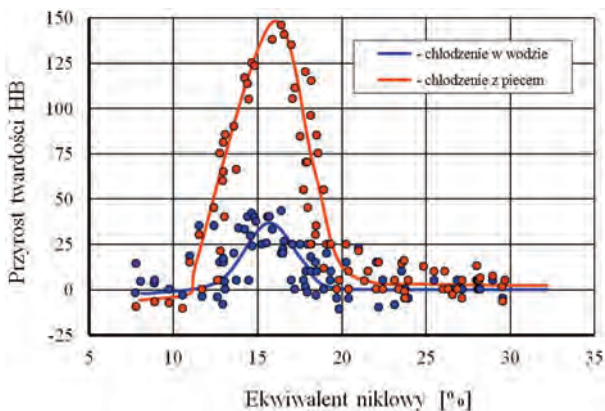
11. Obróbka cieplna surowych odlewów

Austenityczna struktura osnowy, którą uzyskano w stopach o wartości ekwiwalentu niklowego większej od 16,0%, może być wynikiem nierównowagowych warunków krzepnięcia i stygnięcia odlewów. W celu określenia trwałości tej struktury surowe odlewy wygrzewano przez dwie godziny w temperaturze 900 °C i chłodzono ze skrajnie różnymi prędkościami: z piecem i w wodzie. Za kryterium zmian struktury przyjęto różnice twardości w stosunku do twardości surowych odlewów.

11.1. Wyżarzanie surowych odlewów w temperaturze 900 °C

Wyżarzanie surowych odlewów przyniosło silnie zróżnicowane efekty obejmujące zarówno obniżenie, jak i silne, dochodzące do 150 jednostek HB, podwyższenie twardości. Skala tych zmian była wyraźnie zależna od wartości ekwiwalentu niklowego stopów. Ilustruje to wykres zamieszczony na rysunku 11.1. Przedstawiono na nim bezwzględne zmiany twardości odlewów chłodzonych z piecem i w wodzie w stosunku do twardości odlewów surowych.

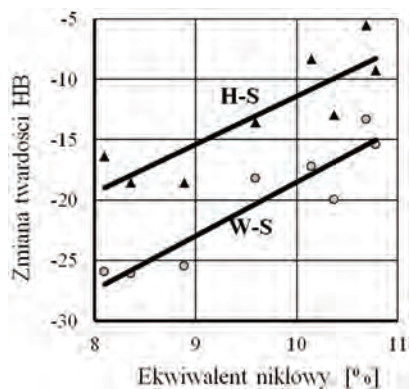
Rys. 11.1. Wpływ wartości ekwiwalentu niklowego Ek_{wNi} na zmianę twardości HB odlewów wyżarzanych 900 °C/2 h i chłodzonych z piecem lub w wodzie w stosunku do twardości odlewów surowych



Punktem wyjścia do oceny efektów obróbki cieplnej była struktura i twardość surowych odlewów. Spośród 80 poddanych badaniom stopów (tab. 3.1) w 28, dla których wartość ekwiwalentu niklowego była mniejsza od 16,0%, nastąpiła podczas stygnięcia w formie odlewniczej częściowa przemiana austenitu. Stopień jego rozpadu zmniejszał się wraz ze wzrostem wartości ekwiwalentu niklowego (por. rozdz. 8). Równocześnie zmniejszała się twardość odlewów (por. rozdz. 10).

Ekwiwalent 7–10%

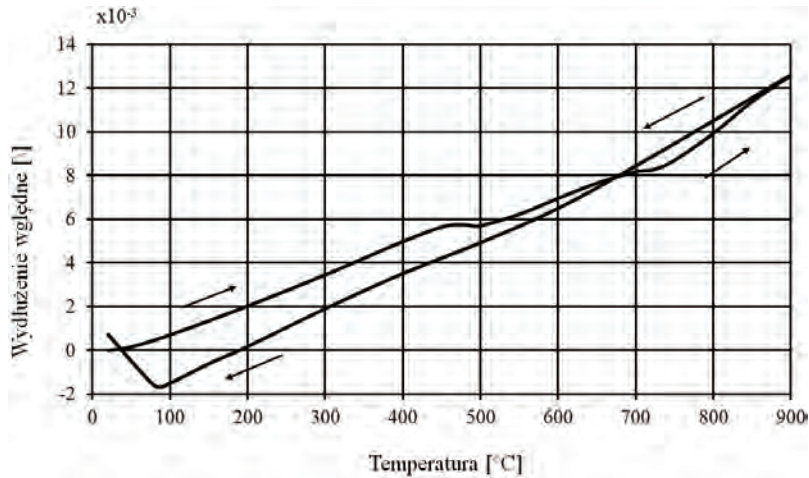
W stopach o wartości ekwiwalentu niklowego mniejszej od 11% wyżarzenie w temperaturze 900 °C, z następującym później powolnym stygnięciem odlewów wraz z piecem lub też hartowanych w wodzie, spowodowało obniżenie twardości w stosunku do twardości odlewów surowych (rys. 11.2). Zmiana twardości odlewów studzonych w wodzie (H-S) nie przekroczyła 20 jednostek HB. Nieco większy spadek twardości (maksymalnie o 27 HB) wystąpił w stopach studzonych wraz z piecem (W-S).



Rys. 11.2. Wpływ ekwiwalentu niklowego na zmianę twardości odlewów chłodzonych z piecem (W-S) i w wodzie (H-S) w stosunku do twardości odlewów surowych

Efekt obniżenia twardości wystąpił w siedmiu odlewach zawierających: 2,1–2,9% C, 2,3–2,5% Si, 4,5–8,6% Ni, 0,2–1,6% Mn i 0,1–2,8% Cu. Są to odlewy o małej zawartości manganu i węgla, w których podczas stygnięcia nastąpił wyraźny rozpad austenitycznej osnowy. Ze względu na występujący w strukturze żeliwa martenzyt (640–740 HV_{0,1N}) twardość surowych odlewów była duża i wynosiła 365–480 HB. Podgrzanie odlewów do temperatury 900 °C spowodowało austenityzację osnowy. Jednak podczas chłodzenia odlewów z tej temperatury (zarówno w wodzie, jak i z piecem) nastąpiła ponowna przemiana martenzytyczna. O takim przebiegu zachodzących przemian świadczą wyniki pomiarów dylatometrycznych.

Na rysunku 11.3 przedstawiono reprezentatywny dla tej grupy stopów dylatogram żeliwa nr 30, dla którego Ek_{wNi} wynosi 11,9%. Próbkę grzano do temperatury 900 °C z szybkością 5 °C/min, wygrzewano w tej temperaturze przez 2 godziny i chłodzono wraz z piecem do temperatury otoczenia.



Rys. 11.3. Dylatogram żeliwa nr 30 zawierającego 2,9% C; 2,4% Si; 5,7% Ni; 1,6% Mn, 1,8% Cu ($S_C = 0,95$, $Ek_{wNi} = 11,9\%$)

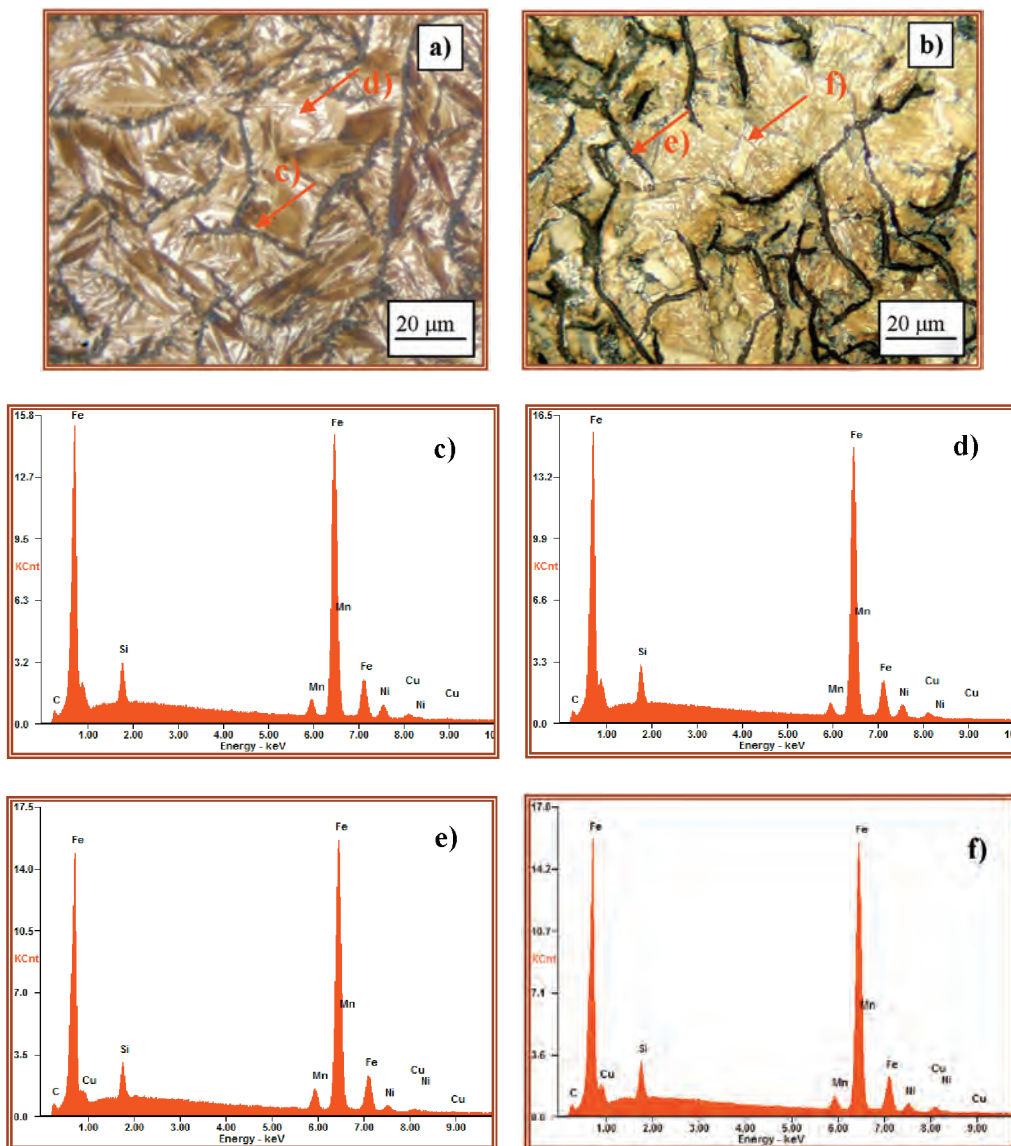
Podczas nagrzewania zanika martenzyt stanowiący główny składnik struktury surowego odlewu (rys. 11.4a). Proces ten rozpoczyna się w temperaturze 460 °C i trwa do temperatury 720 °C, powyżej której strukturę osnowy próbki stanowi wyłącznie austenit. Podczas chłodzenia austenit jest trwały do temperatury 90 °C (rys. 11.3). W tej temperaturze rozpoczyna się przemiana martenzytyczna (temperatura M_s). Temperatura końca przemiany M_f jest niższa od temperatury otoczenia, w związku z czym strukturę próbki po wyżarzeniu stanowi, podobnie jak odlewu surowego, mieszanina martenzytu i austenitu (rys. 11.4b).

Wyżarzanie połączone z powolnym chłodzeniem doprowadziło jednak do zmiany stopnia segregacji pierwiastków. Świadczą o tym wyniki przeprowadzonej mikroanalizy składu chemicznego. Pomiary przeprowadzono dla igieł martenzytu w obszarach znajdujących się w pobliżu wydzielen grafitu (rys. 11.4c i 11.4e) oraz w obszarach maksymalnie od grafitu oddalonych. Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 11.1.

Nastąpiło ujednorodnienie rozmieszczenia pierwiastków stabilizujących austenit. Zmniejszył się również stopień segregacji węgla oraz jego średnie stężenie w igłach martenzytu. W wyniku tych procesów nie zmienił się jednak procentowy udział martenzytu w strukturze osnowy (ok. 90% w każdej z próbek). Zmianie uległa natomiast jego twardość. Zmniejszenie stopnia przesylenia węglem martenzytu spowodowało obniżenie jego twardości z 770 $HV_{0,02N}$ (odlew surowy) do 710 $HV_{0,02N}$ (odlew wyżarzony). W efekcie tych zmian twardość odlewu obniżyła się z 490 HB do 440 HB.

Stosunkowo niewielką zmianę twardości odlewów chłodzonych w wodzie, znacznie mniejszą niż w przypadku odlewów chłodzonych z piecem, można wyjaśnić tym,

iz szybkie chłodzenie w znacznym stopniu ograniczyło dyfuzję węgla uniemożliwiając znaczące zmniejszenie stopnia przesylenia węglem austenitu i martenzytu.



Rys. 11.4. Analiza WDS martenzytu w żeliwie nr 30, ($E_{k_{W_{Ni}}} = 8,9\%$):

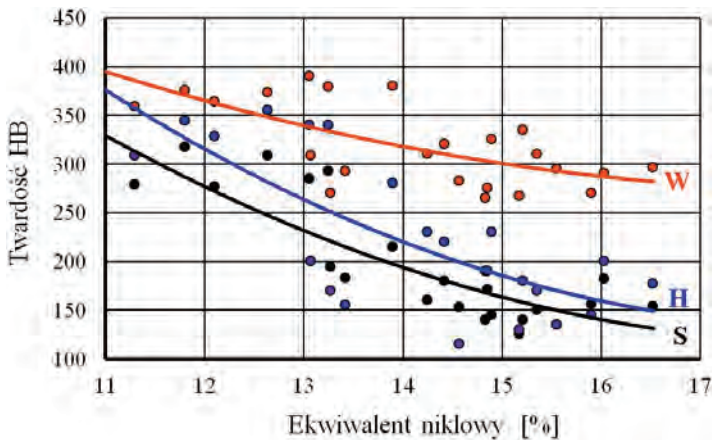
a) – struktura surowego odlewu, b) – struktura odlewu wygrzewanego przez 2 h w temperaturze 900 °C (chłodzenie z piecem), c)–f) – widmo charakterystycznego promieniowania pierwiastków w obszarach wskazanych na rys. a) i b)

Tab. 11.1. Wyniki analizy WDS żeliwa nr 30

| | Miejsce pomiaru | | | |
|----|-----------------|------|------|------|
| | c) | d) | e) | f) |
| C | 0,50 | 0,61 | 0,45 | 0,52 |
| Si | 3,1 | 3,0 | 2,8 | 2,7 |
| Ni | 6,3 | 7,2 | 6,7 | 7,0 |
| Mn | 1,2 | 0,7 | 0,9 | 0,8 |
| Cu | 3,8 | 3,5 | 3,7 | 3,5 |

Ekwiwalent 11–15%

W stopach o wartości ekwiwalentu niklowego zawartego w przedziale 11–15%, sukcesywnie zmniejsza się twardość odlewów, zarówno surowych, jak i wyżarzonych (rys. 11.5). Jednak tempo tych zmian różni się dla odlewów surowych i wyżarzonych. W tym drugim przypadku istotną rolę odgrywa szybkość chłodzenia po wyżarzeniu (rys. 11.6).

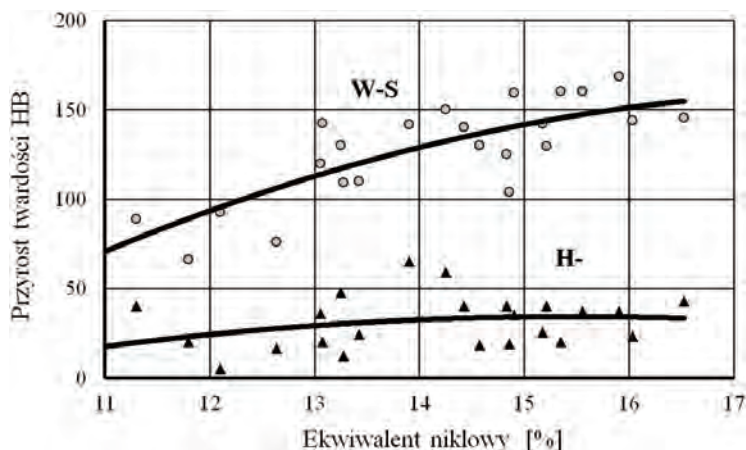


Rys. 11.5. Wpływ ekwiwalentu niklowego $Ek_{W_{Ni}}$ na twardość odlewów surowych S i wyżarzonych, chłodzonych z piecem (W) i w wodzie (H)

Twardość surowych, niezabielonych odlewów zmniejsza się z 350–400 HB dla stopów o najmniejszej wartości ekwiwalentu, do 100–140 HB dla stopów o wartości ekwiwalentu wynoszącej około 15%. Jest to efekt zmniejszającej się ilości martenzytu. W strukturze stopów o górnej, granicznej wartości ekwiwalentu występują już tylko pojedyncze igły martenzytu.

Wyżarzanie odlewów w temperaturze 900 °C, połączone z szybkim chłodzeniem w wodzie, spowodowało jedynie nieznaczne zwiększenie ich twardości w stosunku do twardości odlewów surowych. Średni przyrost wynosi około 15–30 jednostek HB i w niewielkim stopniu zależy od wartości ekwiwalentu niklowego (rys. 11.6).

Znacznie większe efekty przyniosło wyżarzanie próbek połączone z wolnym chłodzeniem z piecem. W miarę wzrostu wartości ekwiwalentu niklowego, a więc zwiększania się ilości austenitu w strukturze surowych odlewów, przyrost twardości spowodowany wyżarzaniem wyraźnie zwiększa się. Od 60–90 HB dla stopów o mniejszej wartości ekwiwalentu niklowego do 140–180 HB dla stopów, których wartość ekwiwalentu wynosi około 15% (rys. 11.6). Przyczyną tego jest narastająca, wraz ze wzrostem wartości ekwiwalentu, różnica stopnia rozpadu austenitu w odlewach wyżarzonych w stosunku do odlewów surowych.

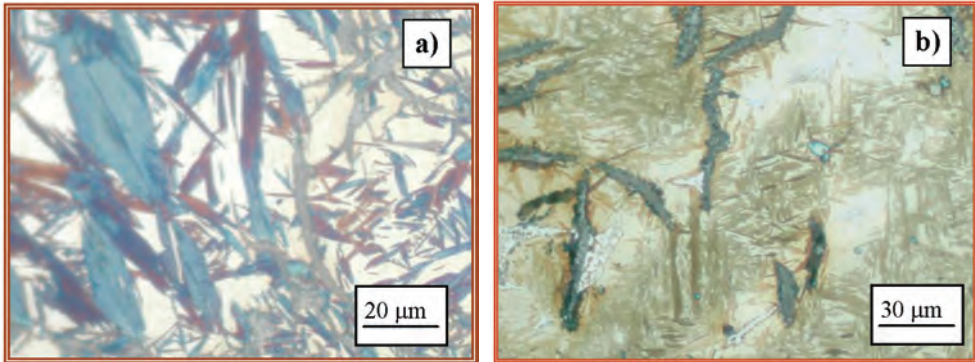


Rys. 11.6. Wpływ ekwiwalentu niklowego na zmianę twardości HB odlewów chłodzonych z piecem (W-S) i w wodzie (H-S) w stosunku do twardości odlewów surowych

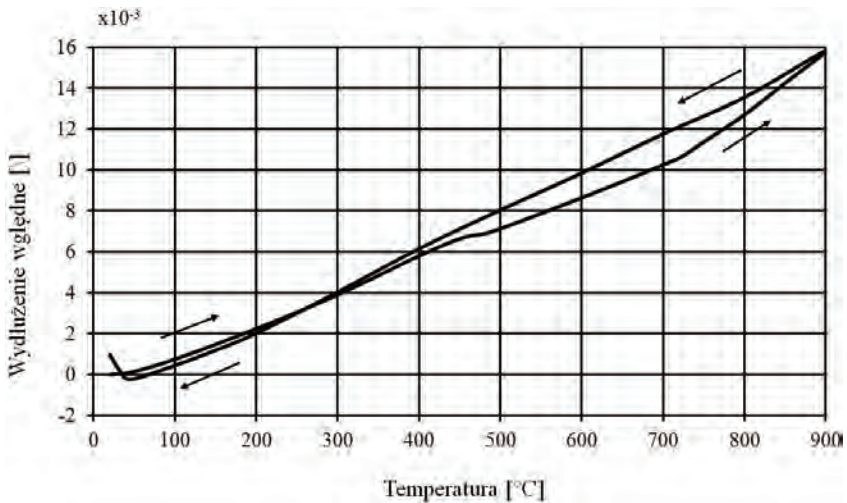
Za przykład może służyć żeliwo nr 7 o wartości ekwiwalentu wynoszącej 11,4%. Podczas stygnięcia odlewu w formie odlewniczej, następuje częściowy rozpad austenitu. W temperaturze otoczenia strukturę surowego odlewu stanowi mieszanina austenitu twardości 250 HV i martenzytu twardości około 700 HV (rys. 11.7). Twardość surowego odlewu wynosi 370 HB.

Podczas nagrzewania, w temperaturze około 450 °C, martenzyt zaczyna zanikać (rys. 11.8). Powyżej temperatury 750 °C osnowę stopu stanowi już wyłącznie austenit. W czasie chłodzenia austenit jest trwały do temperatury 80 °C. W tej temperaturze rozpoczyna się przemiana martenzytyczna. Strukturę żeliwa ponownie stanowi mieszanina martenzytu i austenitu szczątkowego. W porównaniu do struktury odlewu surowego, stopień rozpadu austenitu jest większy (rys. 11.7b). Wolniejsze stygnięcie odlewu w piecu, w porównaniu do szybkości stygnięcia w formie odlewniczej, umożliwia dłuższą (pełniejszą) dyfuzję węgla, co prowadzi do zmniejszenia stopnia przesylenia węglem faz tworzących strukturę stopu w temperaturze otoczenia. Potwierdza to przeprowadzona dla odlewu surowego i wyżarzonego analiza WDS. Pomiary przeprowadzono dla austenitu (punkty A na rys. 11.9) i dla martenzytu (punkty M). Śred-

nia zawartość węgla w austenicie odlewu wyżarzonego jest o 0,1% mniejsza niż w odlewie surowym (tab. 11.2). Zmniejsza się również (o 0,05%) zawartość węgla w martenzytcie. Powoduje to zmianę jego twardości (spadek do ok. 550 HV).

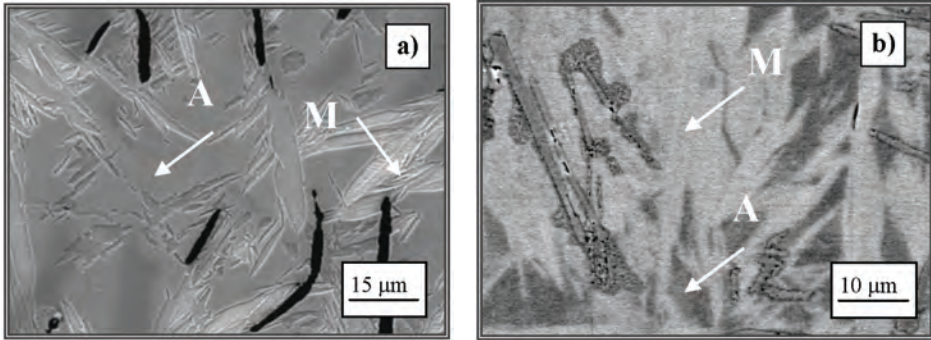


Rys. 11.7. Austenityczno-martenzytyczna struktura żeliwa nr 7 zawierającego 2,2% C; 1,4% Si; 7,6% Ni; 0,3% Mn, i 4,1% Cu: a) surowy odlew, b) odlew wyżarzony w temperaturze 900 °C, chłodzony w piecu; traw. Mi1Fe



Rys. 11.8. Dylatogram żeliwa nr 7, ($S_C = 0,95$, $Ek_{wNi} = 11,9\%$)

Można stwierdzić, że w tym przypadku przeprowadzona obróbka cieplna, powodując zmniejszenie trwałości termodynamicznej austenitu, doprowadziła do zwiększenia stopnia jego przemiany, w wyniku czego twardość żeliwa wzrosła prawie o 100 jednostek, z 370 do 460 HB. Różnicy tej nie skompensowała nawet mniejsza twardość martenzytu.



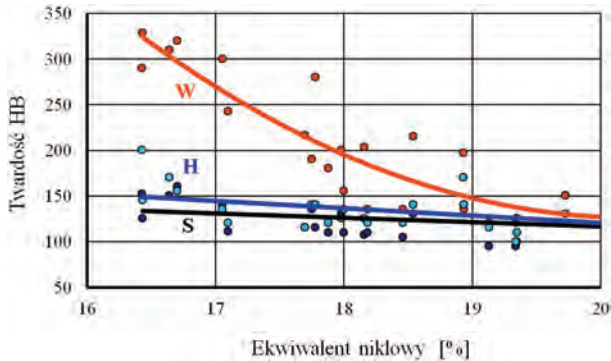
Rys. 11.9. Austenityczno-martenzytyczna struktura żeliwa nr 7:
a) surowy odlew, b) odlew wyżarzony w temperaturze 900 °C, chłodzony w piecu

Tabela 11.2. Wyniki analizy WDS żeliwa nr 7

| | Odlew surowy | | Odlew wyżarzony | |
|----|--------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Austenit | Martenzyt | Austenit | Martenzyt |
| C | 0,55 | 0,47 | 0,46 | 0,41 |
| Si | 1,5 | 1,8 | 1,6 | 1,7 |
| Ni | 8,0 | 7,8 | 7,7 | 7,9 |
| Mn | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |
| Cu | 3,5 | 3,3 | 3,6 | 3,1 |

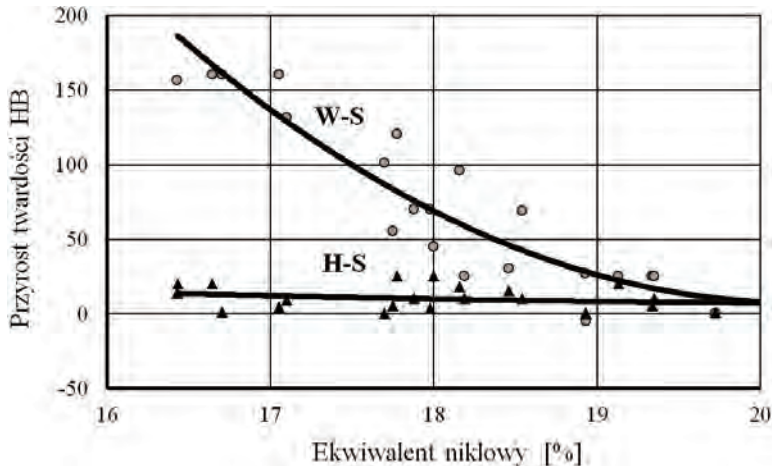
Ekwiwalent 16–20%

W surowych odlewach, dla których wartość ekwiwalentu niklowego mieści się w zakresie 16–20%, podstawę żeliwa stanowi wyłącznie austenit. Wyżarzanie połączone z chłodzeniem w wodzie nie zmienia twardości odlewów lub też powoduje nieznaczny jej wzrost, który nie przekracza 25 jednostek HB (rys. 11.10).



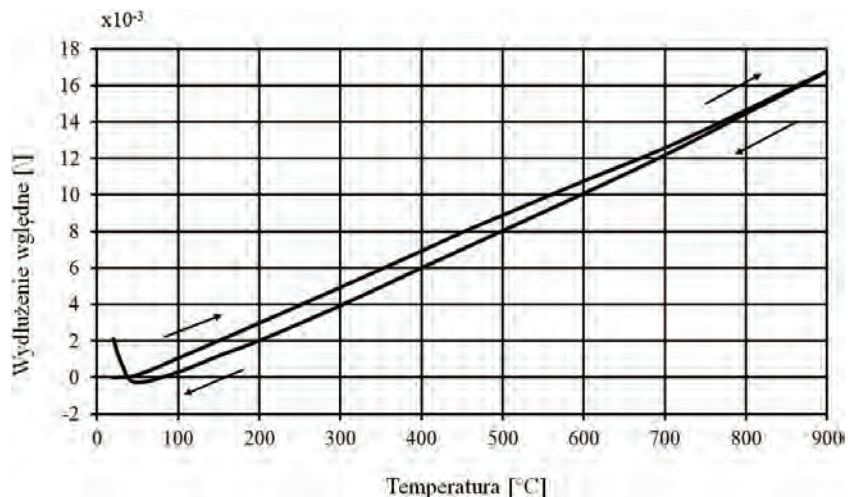
Rys. 11.10. Wpływ ekwiwalentu niklowego na twardość odlewów surowych S oraz wyżarzonych: chłodzonych w piecu (W) i w wodzie (H)

Austenit, tworzący osnowę surowych odlewów, jest jednak na tyle nietrwały termodynamicznie, iż po wyżarzeniu, podczas powolnego stygnięcia, następuje jego częściowy rozpad. Stopień tego rozpadu zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości ekwiwalentu niklowego. W efekcie następuje sukcesywne obniżenie twardości wyżarzonych odlewów i zmniejszenie różnicy pomiędzy ich twardością odlewów surowych i wyżarzonych (rys. 11.11). Dla stopów, których wartość ekwiwalentu niklowego wynosi około 20%, twardości te są praktycznie jednakowe.

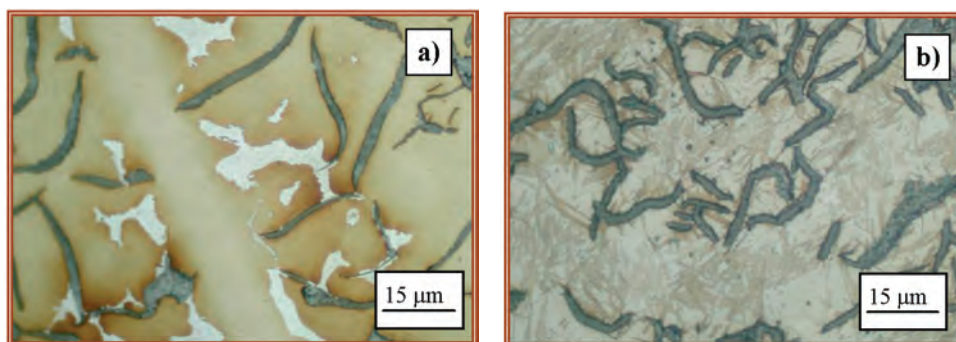


Rys. 11.11. Wpływ wartości ekwiwalentu niklowego na zmianę twardości HB odlewów chłodzonych w piecu (W-S) i w wodzie (H-S) w stosunku do twardości odlewów surowych

Wyniki badań dylatometrycznych wskazują na to, że o stopniu rozpadu austenitu w wyżarzanych odlewach decyduje temperatura M_s . Na rysunku 11.12 przedstawiono dylatogram uzyskany dla żeliwa, którego wartość ekwiwalentu niklowego wynosi 18,9%. W surowym odlewie strukturę osnowy tworzy wyłącznie austenit (rys. 11.13a). Z tego względu podczas nagrzewania do temperatury 900 °C krzywa dylatometryczna ma przebieg prostoliniowy. W strukturze próbki nie zachodzą żadne przemiany fazowe. Dopiero podczas chłodzenia, w temperaturze około 60 °C rozpoczyna się przemiana martenzytyczna. Powstały martenzyt ma stosunkowo małą twardość (500–550 HV). Wynika to z obniżonej zawartości węgla, która wynosi 0,28% C i jest o 0,05% mniejsza od średniej zawartości węgla w austenicie (średnio 0,32% C). Ograniczony stopień rozpadu austenitu oraz mniejsza twardość powstałego martenzytu spowodują, że różnica twardości pomiędzy odlewem surowym i wyżarzonym nie jest już tak duża jak w przypadku stopów, dla których wartość Ek_{wNi} wynosiła 15–16%. W omawianym stopie nastąpił wzrost twardości o 110 jednostek HB.



Rys. 11.12. Dylatogram żeliwa nr 38 zawierającego 2,9% C; 2,6% Si; 8,7% Ni; 3,6% Mn, 0,1% Cu ($S_C = 0,96$, $Ek_{Ni} = 18,9\%$)



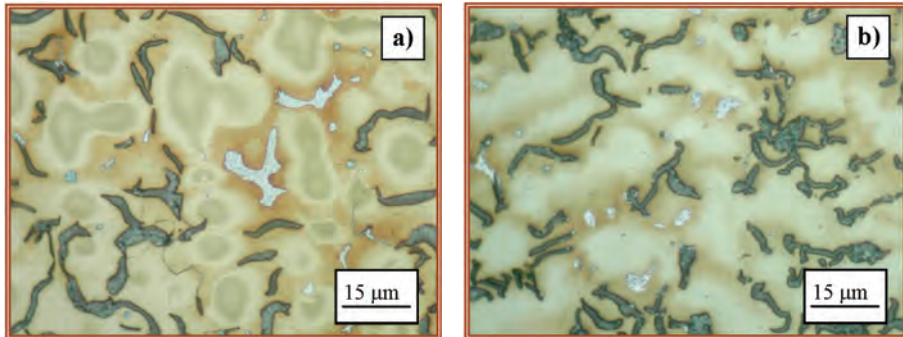
Rys. 11.13. Struktura żeliwa nr 38: a) surowy odlew (austenit), b) odlew wyżarzony w temperaturze 900 °C, chłodzony w piecu (austenit z martenytem)

Ekwiwalent > 20%

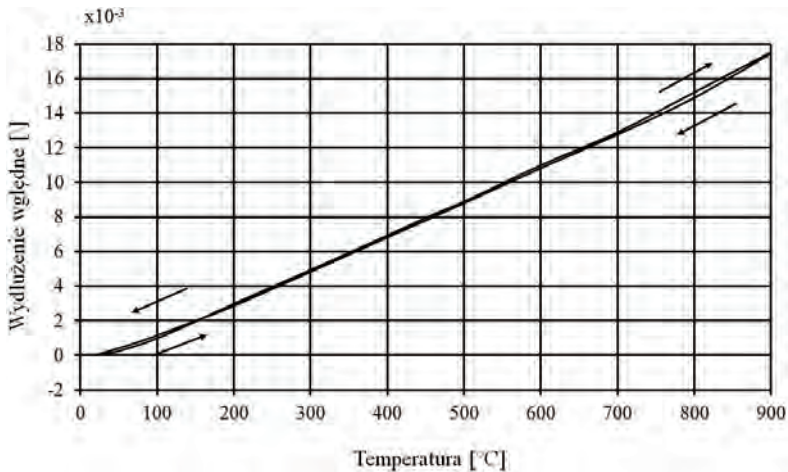
W stopach o wartości Ek_{Ni} większej od 20% strukturę odlewów wyżarzonych, podobnie jak odlewów surowych, stanowi wyłącznie austenit. Przykładem tego może być austenityczna struktura przed i po wyżarzeniu żeliwa, dla którego wartość ekwiwalentu wynosi 24,0% (rys. 11.14). Badania dylatometryczne wykazały, że dla tego żeliwa temperatura początku przemiany martenzytycznej jest poniżej temperatury otoczenia (rys. 11.15).

Brak przemiany martenzytycznej oznacza, że stężenie pierwiastków stabilizujących austenit jest już wystarczające do zahamowania dyfuzji węgla podczas powolnego chł-

dzenia próbek. Można więc stwierdzić, że są to stopy z trwałą termodynamicznie austenityczną osnową, która umożliwia pracę odlewów w podwyższonej temperaturze.



Rys. 11.14. Austenityczna struktura żeliwa nr 45 zawierającego 3,0% C; 2,6% Si; 7,1% Ni; 6,0% Mn, 1,3% Cu: a) surowy odlew, b) odlew wyżarzony w temperaturze 900 °C, chłodzony w piecu; traw. Mi1Fe



Rys. 11.15. Dylatogram żeliwa nr 45 ($S_C = 0,97$, $Ek_{wNi} = 24,0\%$)

11.2. Wygrzewanie surowych odlewów w temperaturze 400–600 °C

Wyżarzanie odlewów w temperaturze 900 °C doprowadziło w wielu przypadkach do częściowego rozpadu austenitu w wyniku przemiany martenzytycznej. Jakościowo inne zmiany spowodowało wygrzewanie odlewów w niższych temperaturach.

Badania przeprowadzono dla czterech austenitycznych stopów różniących się wartością ekwiwalentu niklowego (regulowaną przede wszystkim zawartością manganu – najsilniejszego stabilizatora austenitu). Na rysunku 11.16 przedstawiono strukturę żeliwa o najmniejszej wartości ekwiwalentu niklowego, czyli stopu o potencjalnie najmniejszej trwałości termodynamicznej austenitycznej osnowy. Skład chemiczny stopów zamieszczono w tabeli 11.3.



Rys. 11.16. Żeliwo I. Austenityczna struktura surowego odlewu; traw. Mi1Fe

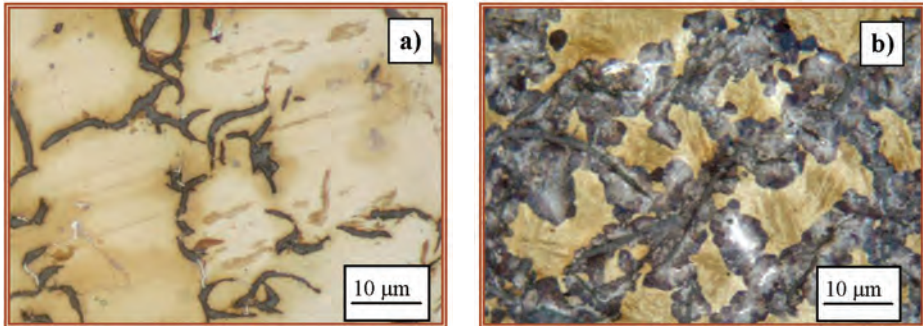
Tabela 11.3. Skład chemiczny stopów poddanych obróbce cieplnej

| | Nr stopu | | | |
|-----------|----------|------|------|------|
| | I | II | III | IV |
| C | 3,3 | 3,33 | 3,64 | 3,58 |
| Si | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 2,0 |
| Ni | 4,9 | 4,8 | 4,7 | 4,7 |
| Mn | 3,4 | 4,4 | 5,0 | 6,3 |
| Cu | 3,1 | 2,9 | 2,8 | 2,8 |
| S_C | 1,02 | 1,03 | 1,12 | 1,09 |
| Ek_{Ni} | 16,1 | 18,6 | 20,2 | 23,2 |

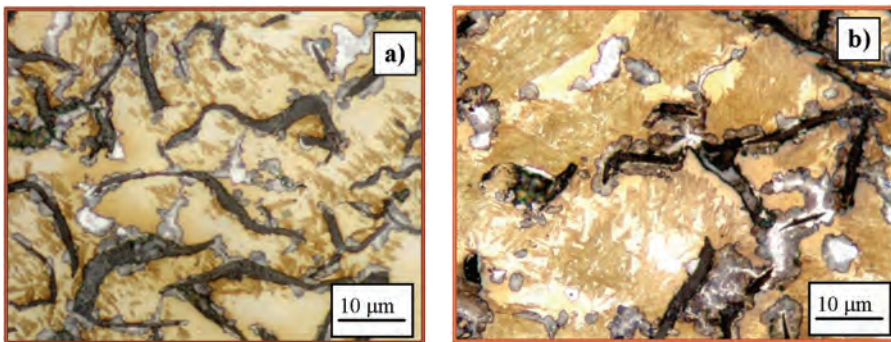
Próbki wygrzewano w temperaturze 400, 450, 500, 550 i 600 °C przez 1, 2, 5, 10, 15 i 20 godzin. Przyjęto stałe warunki chłodzenia odlewów – chłodzenie na powietrzu.

W większości wygrzewanych próbek nastąpiła częściowa przemiana austenitu. Jej stopień, a nawet przebieg, wyraźnie zależał od wartości ekwiwalentu niklowego (termodynamicznej trwałości austenitu) oraz parametrów obróbki cieplnej. Zwiększał się wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu wygrzewania. Zwiększenie wartości ekwiwalentu niklowego hamowało ten proces. Dla porównania na kolejnych rysunkach zamieszczono struktury ilustrujące wpływ czasu wygrzewania (rys. 11.17),

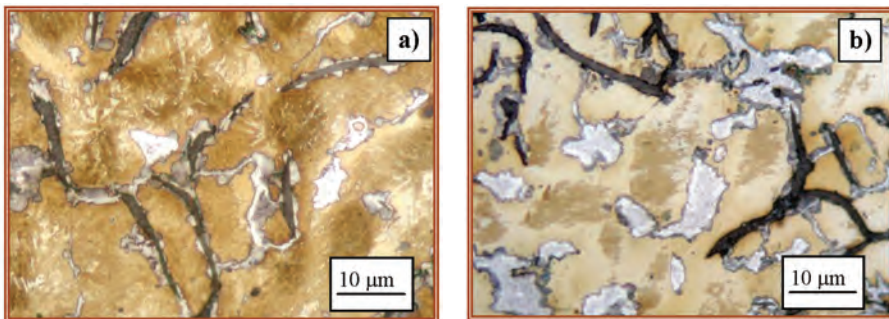
temperatury wygrzewania (rys. 11.18) i wartości ekwiwalentu niklowego (rys. 11.19) na stopień rozpadu austenitu.



Rys. 11.17. Wpływ czasu wygrzewania na stopień rozpadu austenitu żeliwa I wygrzewanego w temperaturze 500 °C przez: a) 1 h, b) 20 h; traw. Mi1Fe



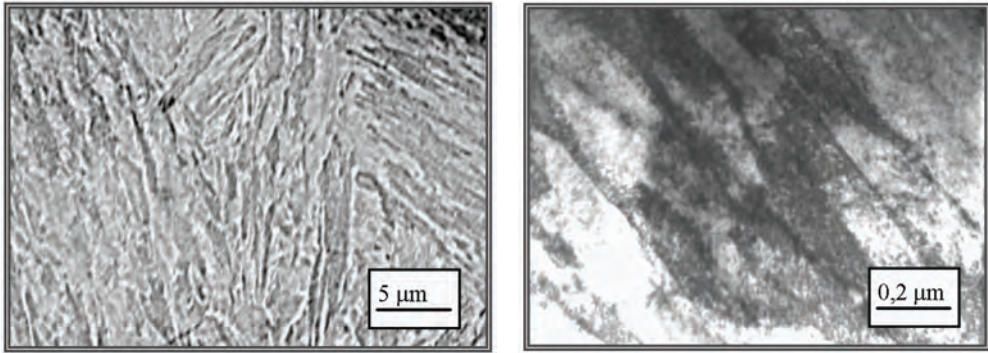
Rys. 11.18. Wpływ temperatury wygrzewania na stopień rozpadu austenitu żeliwa II wygrzewanego przez 5 h w temperaturze: a) 450 °C, b) 600 °C; traw. Mi1Fe



Rys. 11.19. Wpływ wartości ekwiwalentu niklowego na stopień rozpadu austenitu żeliwa wygrzewanego przez 10 h w temperaturze 500 °C: a) żeliwo I, b) żeliwo IV; traw. Mi1Fe

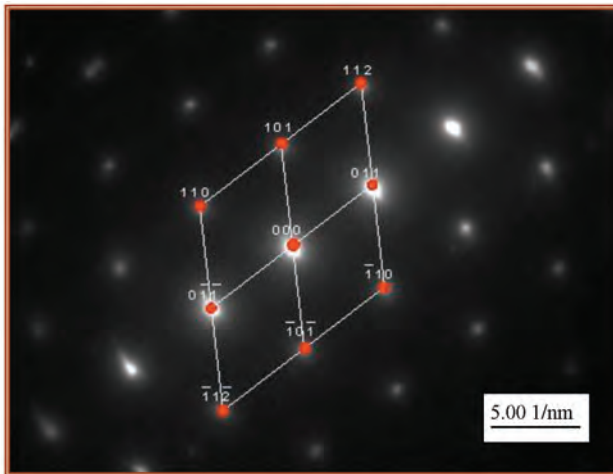
W austenitycznej strukturze próbek wygrzewanych w niższej temperaturze i/lub w krótszym czasie, w pobliżu wydzielań grafitu i cementytu (rys. 11.17a) pojawiają się pojedyncze wydzielenia nowej fazy. Jej liczba zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania, obejmując prawie cały obszar austenitu (rys. 10.19a).

Powstającą fazę charakteryzuje iglasta budowa zbliżona morfologicznie do ferrytu występującego w bainicie lub sorbicie (rys. 11.20). Potwierdziła to dyfrakcja elektronowa (TEM) wykonana na cienkiej folii uzyskanej metodą polerowania jonowego. Dyfraktogram wraz z rozwiązaniem przedstawiono na rysunku 11.21.

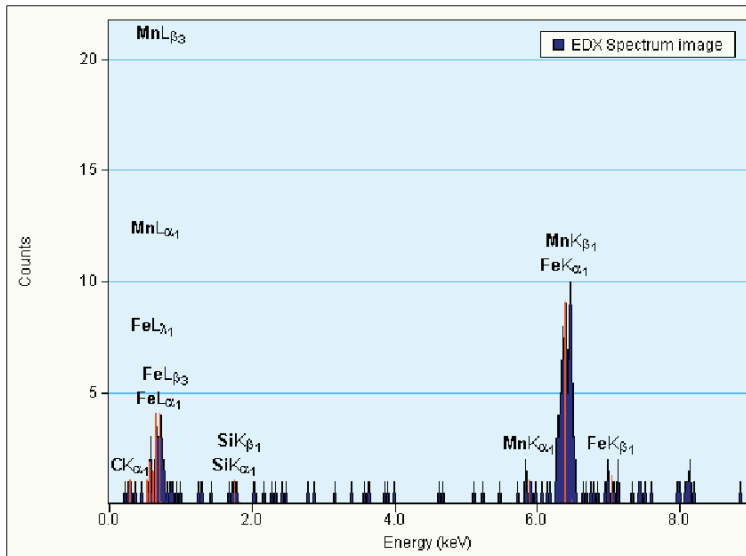


Rys. 11.20. Płytkowy ferryt występujący w żeliwie I. Wygrzewanie 550 °C/10 h

Rozwiązanie dyfrakcji wykazało, że powstającą z austenitu fazą jest przesycony węglem ferryt iglasty zawierający 0,32% C (rys. 11.22). Jego twardość wynosi 450–550 HV,



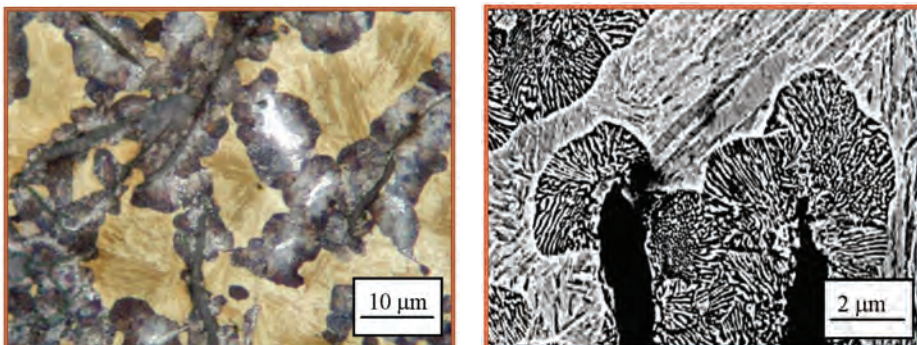
Rys. 11.21. Dyfraktogram (z rozwiązaniem) ferrytu iglastego występującego w żeliwie I wygrzewanym w temperaturze 550 °C przez 10 h: $a = b = c = 2,866 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma 90^\circ$



| | Pierwiastek | | | | |
|-----------------------------|-------------|------|------|------|------|
| | C | Si | Ni | Mn | Cu |
| Średnia zawartość w żeliwie | 3,3 | 1,8 | 4,9 | 3,4 | 3,1 |
| Zawartość w płycie ferrytu | 0,32 | 2,48 | 5,46 | 3,85 | 3,72 |

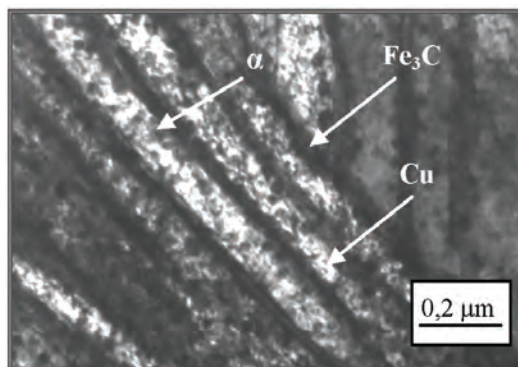
Rys. 11.22. Mikroanaliza składu ferrytu iglastego występującego w żeliwie I wygrzewanym w temperaturze 550 °C przez 10 h

Podwyższenie temperatury lub wydłużenie czasu wygrzewania powoduje zmianę sposobu rozpadu austenitu. W pobliżu wydzielenia grafitu powstaje drobnodispersyjny perlit (rys. 11.23). Ferryt iglasty występuje jedynie w środkowych obszarach austenitu. Twardość perlitu wynosi 370÷410 HV.



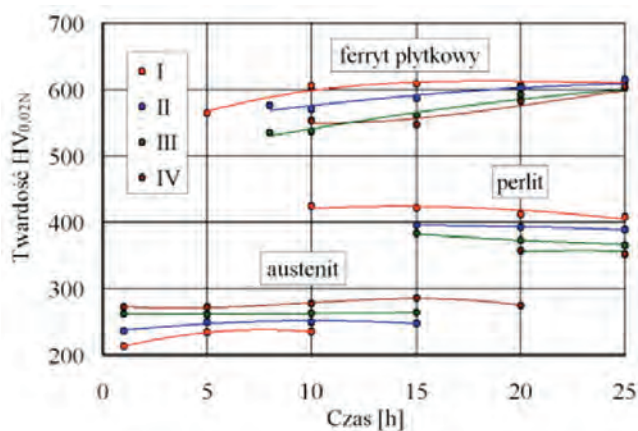
Rys. 11.23. Struktura żeliwa II wygrzewanego w temperaturze 600 °C przez 10 h: austenit, ferryt iglasty, perlit; traw. MiIFe

Ze względu na znacznie mniejszą rozpuszczalność miedzi w ferrycie niż w austenicie na płytkach ferrytu tworzącego perlit wydzielają się drobne wydzielania fazy miedziowej (rys. 11.24).



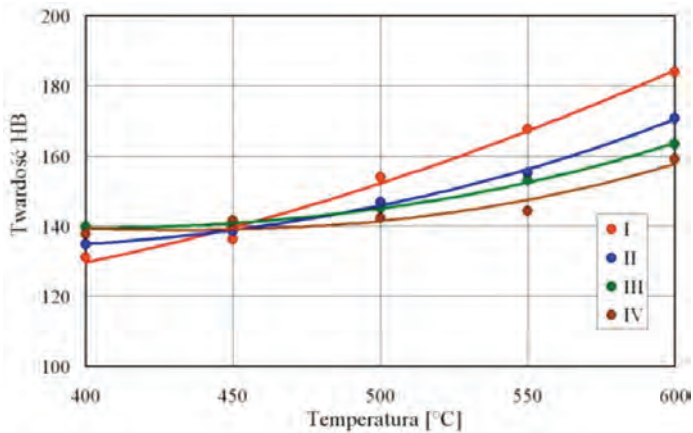
Rys. 11.24. Struktura żeliwa I temperaturze 600 °C przez 10 h.
Na płytkach ferrytu α widoczne jasne wydzielania fazy miedziowej Cu; traw. Mi1Fe

Odzwierciedleniem zmian zachodzących w strukturze wyżarzanych stopów są zmiany twardości odlewów, stanowiącej wypadkową ilości i twardości składników strukturalnych tworzących osnowę metalową żeliwa. Twardość HV austenitu, ferrytu iglastego i perlitu w niewielkim stopniu zależy od składu chemicznego oraz temperatury i czasu wygrzewania (rys. 11.25). Wyraźnie natomiast zależy od ilości składników strukturalnych, co z kolei wiąże się z wartością ekwiwalentu niklowego i parametrami obróbki cieplnej.



Rys. 11.25. Mikrotwardość HV składników strukturalnych żeliwa I-IV.
Temperatura wygrzewania 550 °C. Chłodzenie na powietrzu

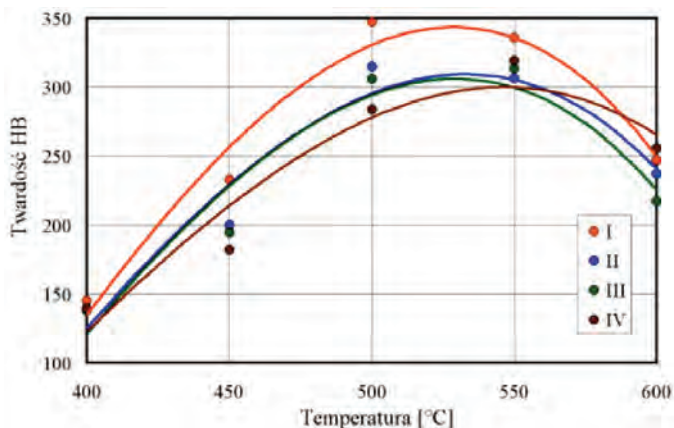
Wyrzwanie odlewów przez 1h w temperaturze 400 i 450 °C nie powoduje istotnych zmian ich twardości. Widoczne zmiany, świadczące o pojawieniu się pierwszych wydzielen ferrytu iglastego, występują dopiero w stopach wygrzewanych w temperaturze 500 °C. Przyrost twardości odlewów, związany ze zwiększaniem się ilości ferrytu, jest wprost proporcjonalne do temperatury wygrzewania i odwrotnie proporcjonalne do wartości ekwiwalentu niklowego (trwałości austenitu). Ilustruje to wykres zamieszczony na rysunku 11.26.



Rys. 11.26. Wpływ temperatury wygrzewania na twardość stopów I–IV. Czas wygrzewania 1 h. Chłodzenie na powietrzu

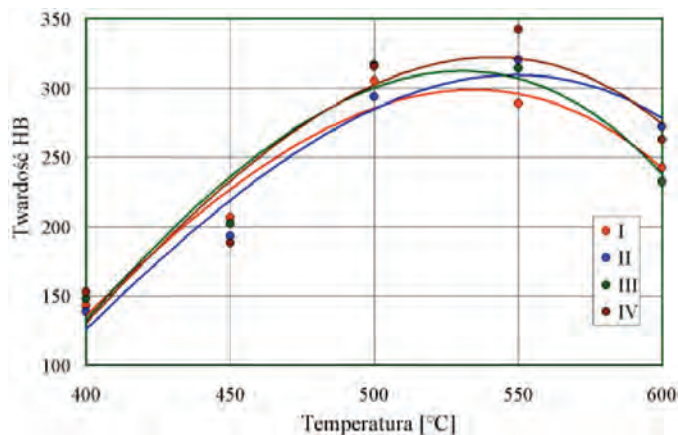
Wydłużenie czasu wygrzewania (2, 5 i 10 h) nie powoduje wyraźnych zmian twardości jedynie w odlewach wygrzewanych w temperaturze 400 °C. W wyższej temperaturze widoczne są zmiany. Podwyższenie temperatury, wydłużenie czasu wygrzewania lub zmniejszenie wartości ekwiwalentu niklowego początkowo powodują sukcesywne zwiększanie stopnia rozpadu austenitu i związany z tym wzrost twardości. Jest to efekt zwiększającej się ilości twardego, iglastego ferrytu. Jednak dla wyższej temperatury lub dłuższego czasu wygrzewania tempo wzrostu twardości odlewów maleje, a dla najwyższej temperatury i najdłuższego czasu obserwuje się jej obniżenie. Wprawdzie stopień rozpadu austenitu ciągle rośnie, lecz zamiast przesyconego węglem ferrytu powstaje perlit o znacząco mniejszej twardości.

Zjawisko to ilustruje wykres zamieszczony na rysunku 11.27. Przedstawia on zmiany twardości odlewów wygrzewanych przez 10 h. Wzrost twardości występuje we wszystkich odlewach wygrzewanych w temperaturze 450 i 500 °C. W temperaturze 550 °C dalszy wzrost twardości występuje jedynie w stopach o większym ekwiwalencie niklowym. Twardość stopów I i II zmniejsza się w wyniku zwiększającej się ilości perlitu, który w coraz większym stopniu zastępuje iglasty ferryt. To samo dzieje się w stopach III i IV wygrzewanych w wyższej temperaturze.



Rys. 11.27. Wpływ temperatury wygrzewania na twardość stopów I–IV.
Czas wygrzewania 10 h. Chłodzenie na powietrzu

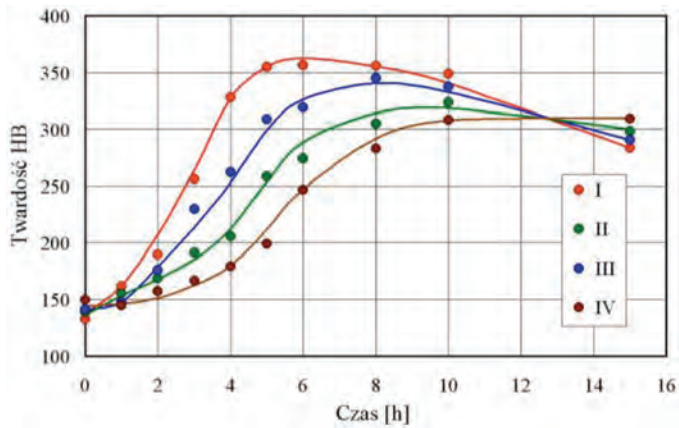
Wydłużenie czasu wygrzewania do 20 h nie przynosi jakościowych zmian twardości odlewów. W odlewach wygrzewanych w temperaturze 450 i 500 °C nieznacznie zwiększa się ilość ferrytu (wzrost twardości odlewów). Wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje zwiększenie ilości perlitu i związane z tym obniżenie twardości, widoczne głównie w stopach o mniejszym ekwiwalencie niklowym (rys. 11.28).



Rys. 11.28. Wpływ temperatury wygrzewania na twardość stopów I–IV.
Czas wygrzewania 20 h. Chłodzenie na powietrzu

Największy wzrost twardości uzyskują odlewy wygrzewane w temperaturze 500 i 550 °C. Jest to efekt powstania w tym zakresie temperatury największej ilości iglastego ferrytu z minimalną ilością perlitu. Z zamieszczonego na rysunku 11.29 wykresu

wynika, że najkorzystniejszy pod tym względem czas wygrzewania stopów wynosi 5–8 h. W krótszym czasie wygrzewania twardość odlewów jest mniejsza ze względu na zbyt mały stopień rozpadu austenitu. Z kolei wydłużenie czasu również prowadzi do spadku twardości żeliwa, z powodu pojawienia się i wzrostu ilości perlitu.



Rys. 11.29. Wpływ czasu wygrzewania na twardość stopów I–IV.
Temperatura wygrzewania 500 °C. Chłodzenie na powietrzu

12. Wyniki badań elementów maszyn wykonanych z żeliwa Ni-Mn-Cu

Różnorodność struktur możliwych do uzyskania w odlewach wykonanych z żeliwa Ni-Mn-Cu umożliwia wykorzystanie tego stopu do produkcji części maszyn, od których wymagane są specjalne właściwości eksploatacyjne. Przeprowadzone w skali półtechnicznej próby zmierzały w dwóch kierunkach, czyli wykorzystania żeliwa Ni-Mn-Cu

- jako tańszego zamiennika wysokoniklowego żeliwa Ni-Resist [228],
- do produkcji elementów maszyn narażonych na korozję i intensywne zużycie ścierne (po zmianie struktury w wyniku obróbki cieplnej) [125].

W pierwszym przypadku wykonano serię bimetalicznych tłoków wyposażonych w żeliwne wkładki nośne pod pierścienie uszczelniające, w drugim przypadku – odlewy łopatek do narzucarek pracujących w odlewni żeliwa.

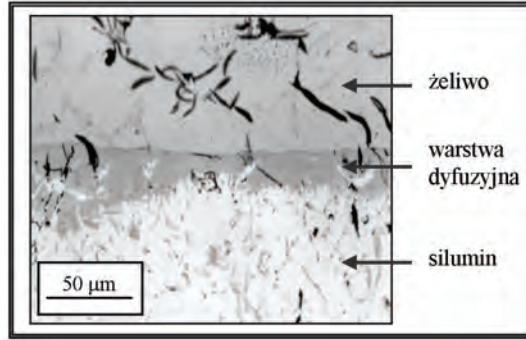
12.1. Bimetaliczne odlewy tłoków

W celu zwiększenia trwałości eksploatacyjnej tłoków stosowanych w silnikach wysokopiętnych, wyposaża się je w żeliwne wkładki nośne pod pierwszy pierścień uszczelniający [250] (rys. 12.1).



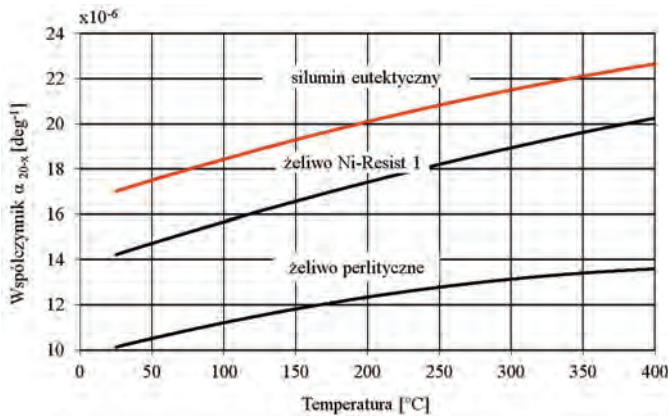
Rys. 12.1. Tłok z żeliwną wkładką nośną

Wkładka połączona jest z materiałem tłoka dyfuzyjną warstwą uzyskaną metodą Alfer [57], [70], [237]. Ciągłość tej warstwy zapewnia bezprogową przewodność cieplną połączenia stop aluminium–żeliwo [86], [313]. Zbudowana jest z twardych i kruchych faz międzymetalicznych typu Al_xFe_y [217], [292] (rys. 12.2).



Rys. 12.2. Dyfuzyjne połączenie żeliwnej wkładki z materiałem tłoka

Zachowanie ciągłości warstwy wymaga zastosowania na wkładki stopu o rozszerzalności cieplnej zbliżonej do rozszerzalności siluminów. Spośród różnych gatunków żeliwa największą rozszerzalnością charakteryzuje się żeliwo austenityczne. Z tego względu tradycyjnie jako materiał wkładek stosowane jest żeliwo Ni-Resist. Na rysunku 12.3 przedstawiono wartości średnich współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej α eutektycznego siluminu AC- $AlSi12CuNiMg$, austenitycznego żeliwa Ni-Resist zawierającego 2,9% C, 1,93% Si, 15,9% Ni, 1,03% Mn, 6,45% Cu, 2,11% Cr, 0,41% P i 0,03% S ($S_C = 1,23$, $Ek_{W_{Ni}} = 23,0$) i niestopowego żeliwa perlitycznego.



Rys. 12.3. Rozszerzalność cieplna siluminu AC- $AlSi12CuNiMg$, żeliwa Ni-Resist 1 i niestopowego żeliwa perlitycznego

Zastąpienie żeliwa Ni-Resit żelivem Ni-Mn-Cu wymagało więc doboru takiego składu chemicznego stopu, który może zagwarantować uzyskanie trwałej, austenitycznej struktury żeliwa w zakresie temperatury pracy tłoka (20–400 °C) i rozszerzalność cieplną nie mniejszą niż żeliwa Ni-Resit 1. Badaniom poddano 6 stopów ekwiwalentu niklowego większej od 16,0%, różniących się głównie zawartością manganu i miedzi. Ich skład chemiczny przedstawiono w tabeli 12.1.

Tabela 12.1. Skład chemiczny żeliwa

| | Oznaczenie żeliwa | | | | | |
|-----------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A |
| C | 3,1 | 3,2 | 3,2 | 3,3 | 3,3 | 3,3 |
| Si | 2,3 | 2,1 | 2,1 | 2,22 | 2,2 | 2,2 |
| Ni | 5,9 | 5,9 | 6,1 | 6,1 | 6,1 | 6,9 |
| Mn | 3,1 | 3,1 | 4,4 | 4,4 | 6,0 | 6,1 |
| Cu | 3,2 | 4,6 | 3,0 | 4,5 | 3,0 | 4,8 |
| P | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| S | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| S_C | 0,96 | 1,00 | 0,96 | 1,03 | 0,99 | 1,04 |
| Ek_{Ni} | 16,6 | 17,4 | 19,9 | 20,8 | 23,9 | 26,0 |
| HB | 176 | 168 | 161 | 155 | 168 | 162 |

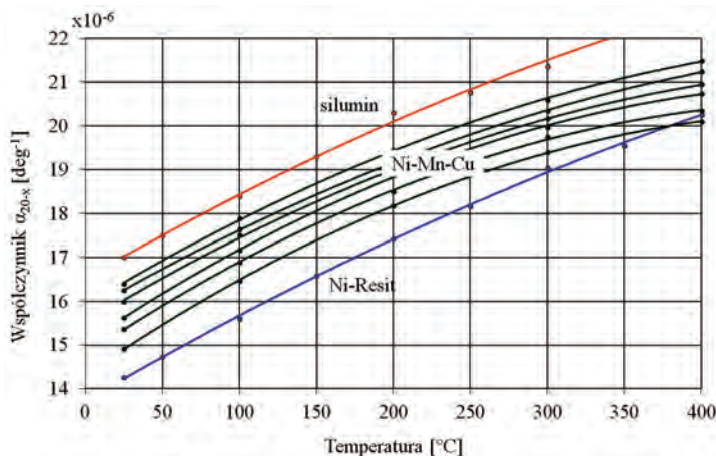
Wkładki wykonywane są z odlewanych odśrodkowo tulei. Z tego względu wstępne badania metalograficzne i dylatometryczne przeprowadzono na próbkach wyciętych z kokilowych odlewów wałków średnicy 30 mm, krzepnących z szybkością zbliżoną do szybkości krzepnięcia tulei. Wszystkie odlewy wykazały austenityczną strukturę bez widocznych śladów zabielenia. Ich twardość wynosiła 155–168 HB.

Pomiary dylatometryczne wykazały nieznaczne zróżnicowanie rozszerzalności cieplnej badanych stopów. W tabeli 12.2 zamieszczono wartości średnich współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej α_{20-X} dla zakresu różnej temperatury: 20–100, 20–200, 20–300 i 20–400 °C. Rozszerzalność wszystkich stopów jest mniejsza niż siluminu, ale większa od rozszerzalności żeliwa Ni-Resit (rys. 11.4). Należy przypuszczać, że przyczyną nieznacznie mniejszej rozszerzalności żeliwa Ni-Resit w stosunku do żeliwa Ni-Mn-Cu jest obecność w jego składzie chromu.

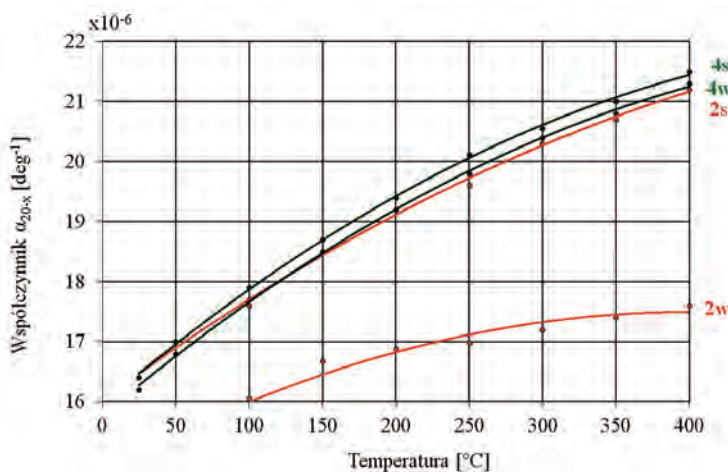
Spśród badanych stopów nieznacznie większą rozszerzalność od pozostałych wykazały stopy nr 2A i 4A. Jednak po kilku cyklach nagrzewania obydwu stopów do temperatury 500 °C nastąpił wyraźny spadek rozszerzalności żeliwa nr 2A, stopu o mniejszym ekwiwalencie niklowym. Wartości współczynników α surowych odlewów i po pięciu cyklach nagrzewania przedstawiono na wykresie zamieszczonym na rysunku 12.5.

Tabela 12.2. Średnie współczynniki cieplnej rozszerzalności cieplnej $\alpha_{20-x} \cdot 10^{-6}$ [deg⁻¹]

| Temperatura [°C] | Oznaczenie żeliwa | | | | | |
|---------------------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A |
| α_{20-100} | 16,9 | 17,6 | 17,5 | 17,9 | 16,5 | 17,2 |
| α_{20-200} | 18,5 | 19,2 | 18,9 | 19,4 | 18,2 | 18,9 |
| α_{20-300} | 19,7 | 20,3 | 20,2 | 20,6 | 19,4 | 20,0 |
| α_{20-400} | 20,3 | 21,2 | 20,9 | 21,5 | 20,1 | 20,7 |

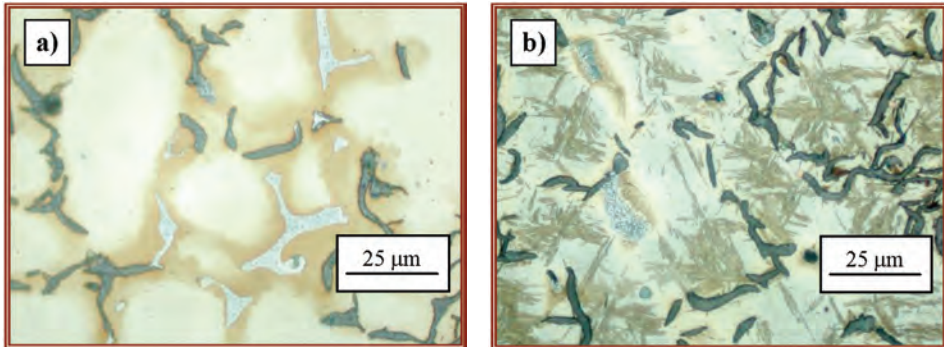


Rys. 12.4. Średnie współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej siluminu, żeliwa Ni-Mn-Cu (stopy 1A–6A) i żeliwa Ni-Resit 1

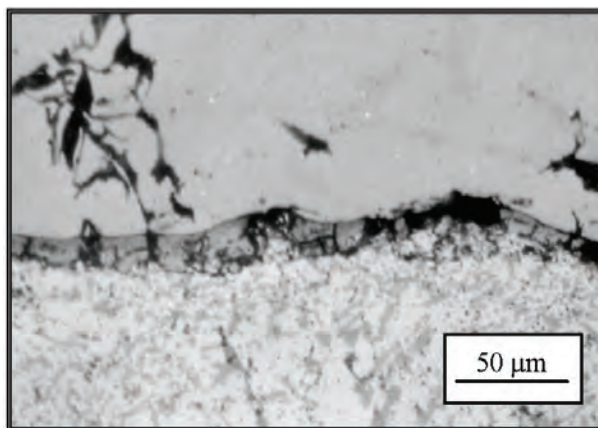


Rys. 12.5. Średnie współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej żeliwa nr 2A i 4A: s – odlewy surowe, w – po pięciu cyklach nagrzewania do temperatury 500 °C

Przyczyną zmiany rozszerzalności cieplnej żeliwa 2A był częściowy rozpad austenitu spowodowany cyklicznym nagrzewaniem (rys. 12.6). Współczynnik α powstającego martenzytu jest o około 30% mniejszy od rozszerzalności austenitu [200]. Z tego względu, po cyklicznym nagrzewaniu i związanej z tym zmianie struktury żeliwa doszło do mechanicznego zniszczenia ciągłości warstwy przejściowej (rys. 12.7). Może stanowić to barierę w przepływie ciepła, która doprowadza do nadmiernego wzrostu temperatury pierścieni tłokowych.



Rys. 12.6. Żeliwo nr 2A: a) austenityczna struktura surowego odlewu, b) austenityczno-martenzytyczna struktura odlewu po cyklicznym nagrzewaniu; traw. Mi1Fe



Rys. 12.7. Zniszczona warstwa dyfuzyjna łącząca żeliwo nr 2A z siluminem eutektycznym

Można stwierdzić, że przeprowadzone próby wykazały możliwość zastąpienia w bimetalicznych odlewach Al-Fe wysokoniklowego żeliwa Ni-Resist żelivem Ni-Mn-Cu, zawierającym o 8–10% mniej niklu. Wartość ekwiwalentu niklowego tego żeliwa musi być jednak większa niż 20%. W przeciwnym przypadku może dojść,

w wyniku obniżenia wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej α , do zniszczenia warstwy dyfuzyjnej.

12.2. Odlewy łopatek do narzucarek

Możliwość zmiany struktury odlewów wykonanych z żeliwa Ni-Mn-Cu w wyniku obróbki cieplnej wykorzystano do wytworzenia odlewów narażonych na intensywne zużycie ściernie. Za odlew przeznaczony do badań eksploatacyjnych wybrano łopatkę narzucarki pracującej w odlewni żeliwa. O wyborze zadecydowało występujące podczas pracy narzucarki bardzo intensywne zużycie ściernie łopatek. Ułatwiło to przetestowanie w krótkim czasie wielu odlewów. Sprzyjała temu dodatkowo możliwość zamontowania w urządzeniu ośmiu łopatek i bezpośredniego porównania zużycia kilku różnych stopów. W efekcie w każdym zestawie montowano sześć łopatek wykonanych z badanego żeliwa i dwie łopatki wykonane ze stosowanego w odlewni hartowanego staliwa wysokowęglowego.

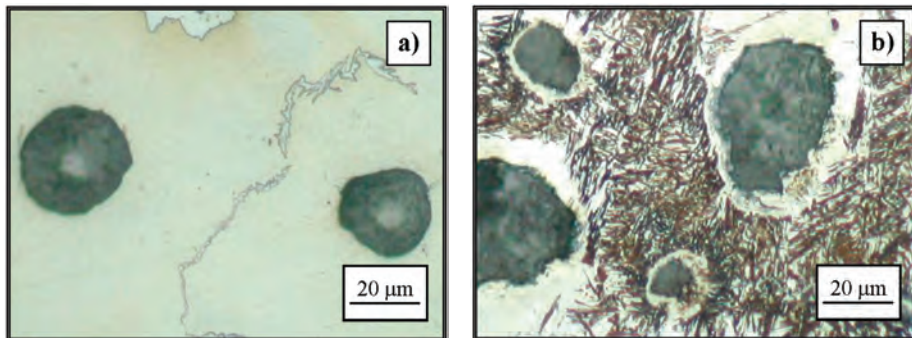
Dobór składu chemicznego stopów przeznaczonych na odlewy łopatek oparto na wynikach wcześniej prowadzonych badań. Ich skład chemiczny zamieszczono w tabeli 12.3. W pierwszej kolejności wytypowano austenityczne stopy, które po przeprowadzonej obróbce cieplnej wykazywały wzrost twardości, zapewniający uzyskanie dużej odporności na zużycie ściernie, udokumentowane wynikami prób ścieralności przeprowadzonymi w warunkach laboratoryjnych. Wytypowano bezchromowe żeliwo nr 1 i 2, zawierające dodatek chromu żeliwo nr 3 oraz dwa stopy z grafitem sferoidalnym: żeliwo nr 4 i zawierające dodatkowo chrom żeliwo nr 5. W celach porównawczych dołączono do stopów austenitycznych niestopowe żeliwo perlityczne (żeliwo nr 6) oraz hartowane staliwo wysokowęglowe, z którego standardowo wytwarzano odlewy łopatek (stop nr 7).

Tab. 12.3. Skład chemiczny łopatek narzucarki

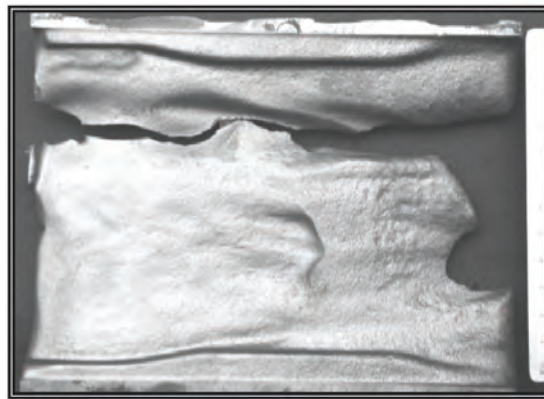
| Nr | Skład chemiczny | | | | | | | | | | S_C | $Ek_{W_{Ni}}$ |
|----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|-------|---------------|
| | C | Si | Mn | Ni | Cu | Cr | Mo | Mg | P | S | | |
| 1B | 2,9 | 2,2 | 2,9 | 5,0 | 2,1 | – | – | – | 0,16 | 0,008 | 0,78 | 18,0 |
| 2B | 1,9 | 2,1 | 4,2 | 5,2 | 2,3 | – | – | – | 0,17 | 0,010 | 0,67 | 17,7 |
| 3B | 3,4 | 1,9 | 4,4 | 3,6 | 1,7 | 0,8 | 0,4 | – | 0,18 | 0,005 | 0,83 | 16,7 |
| 4B | 3,3 | 2,3 | 4,4 | 3,0 | 2,3 | – | – | 0,12 | 0,15 | 0,010 | 0,84 | 16,5 |
| 5B | 3,3 | 1,9 | 3,9 | 4,1 | 1,8 | 0,9 | – | 0,14 | 0,16 | 0,007 | 0,85 | 16,0 |
| 6B | 3,3 | 1,8 | 0,6 | 2,9 | 1,6 | – | – | – | 0,17 | 0,010 | 0,90 | 6,5 |
| 7B | 1,3 | 2,2 | 0,6 | – | – | – | – | – | 0,08 | 0,014 | 0,31 | 2,2 |

Po przeprowadzeniu obróbki mechanicznej, w celu uzyskania jednakowej masy łopatek wynoszącej 2,25 kg, odlewy wykonane z żeliwa 1–4 poddano obróbce cieplnej polegającej na wygrzewaniu ich przez 4 h w temperaturze 500°C i chłodzeniu na powietrzu. Łopatki wykonane z żeliwa szarego i staliwa zahartowano.

Zgodnie z oczekiwaniami obróbka cieplna spowodowała zwiększenie twardości wszystkich odlewów średnio o 130 jednostek HB. Największy przyrost twardości (o 170 jednostek HB) wystąpił w żelwie o najmniejszej wartości ekwiwalentu niklowego. Było to sferoidalne żeliwo nr 4 (z dodatkiem chromu), o największym stopniu rozpadu austenitu (rys. 12.8).



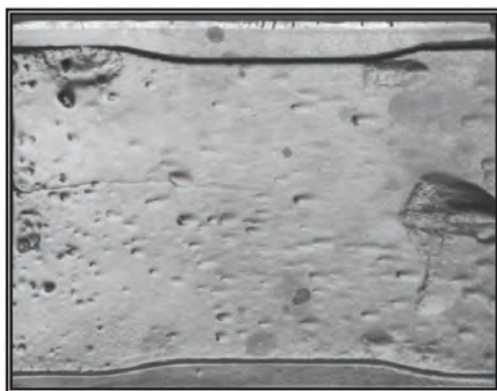
Rys. 12.8. Żeliwo nr 4: a) austenityczna struktura surowego odlewu (225 HB), b) ferryt płytkowy z austenitem w odlewie obrobionym cieplnie (395 HB); traw. Mi1Fe



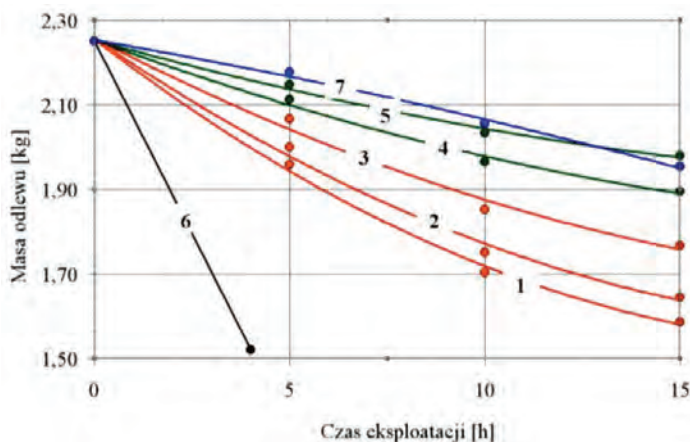
Rys. 12.9. Powierzchnia robocza zniszczonej podczas eksploatacji łopatki wykonanej z perlitycznego żeliwa nr 6B

Zamontowane w narzucarce odlewy łopatek poddano badaniom eksploatacyjnym. Ze względu na to, że narzucarka nie pracuje w trybie ciągłym, sumowano czas jej pracy. Co 5 godzin eksploatacji łopatki demontowano i ważono, w celu określenia

ubytku masy spowodowanego zużyciem ściernym. Wyjątek stanowiły łopatki wykonane z żeliwa perlitycznego (żeliwo nr 6B), które uległy zniszczeniu po 3–4 godzinach sumarycznego czasu pracy (rys. 12.9). Dla pozostałych łopatek próby przerwano po 15 godzinach pracy, gdyż w kilku odlewach wystąpiło zużycie zagrażające ich zniszczeniem. Przyczyną przedwczesnego zużycia tych odlewów były wady, które ujawniły się podczas pracy narzucarki. Na rysunku 12.10 przedstawiono powierzchnię odlewu z wyraźnymi ubytkami materiału wokół rzadzisz.



Rys. 12.10. Robocza powierzchnia łopatki wykonanej ze sferoidalnego żeliwa nr 4B po 15 h pracy. Widoczne ubytki materiału w obszarze rzadzisz



Rys. 12.11. Zmiana masy odlewów łopatek (wykonanych ze stopów 1–7) w zależności od czasu pracy

Ubytek masy odlewów wyraźnie zależał od rodzaju stopu, z których je wykonano. Na rysunku 12.11 zamieszczono wykres przedstawiający zmianę masy odlewów po

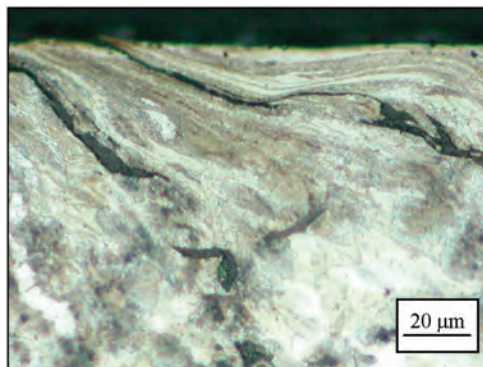
5, 10 i 15 h pracy. Najmniejsze zużycie, porównywalne ze zużyciem staliwa (rys. 12.12), wykazało żeliwo sferoidalne z dodatkiem chromu (rys. 12.13). Twardość odlewu żeliwnego (416 HB) była o przeszło 100 jednostek HB niższa od twardości odlewu stalowego (520 HB). Potwierdza to tezę, że nie zawsze i nie dla każdego rodzaju zużycia twardość jest jedynym wyznacznikiem odporności na ścieranie.



Rys. 12.12. Przelom wzdłużny łopatki wykonanej ze staliwa (stop nr 7B).
Zużycie po 15 h pracy



Rys. 12.13. Przelom wzdłużny łopatki wykonanej ze sferoidalnego żeliwa nr 5B.
Zużycie po 15 h pracy



Rys. 12.14. Plastyczne odkształcenie struktury łopatek wykonanych z żeliwa nr 2;
traw. $MnFe$

Cechą charakterystyczną żeliwa Ni-Mn-Cu jest to, że w przeciwieństwie do żeliwa szarego i staliwa, tempo zużycia odlewów nr 1B–5B nieznacznie maleje (rys. 12.11). Przyczyną tego jest odkształcenie plastyczne i związane z tym utwardzenie struktury pracujących łopatek (rys. 12.14).

Przeprowadzone próby wykazały możliwość wykorzystania żeliwa Ni-Mn-Cu do produkcji odlewów o podwyższonej, porównywalnej z hartowanym staliwem, odporności na zużycie ściernie. Uzyskana w wyniku wygrzewania mieszanina austenitu i przesyconego węglem ferrytu iglastego zapewnia dużą odporność nie tylko z powodu dużej twardości odlewów, lecz również z wywołanego zgniotem utwardzenia. W stosunku do staliwa, żeliwo Ni-Mn-Cu ze względu na dobrą lejność, ułatwia produkcję odlewów o skomplikowanych kształtach. Dodatkowo, zastąpienie zabiegu hartowania (stosowanego zwykle w procesie wytwarzania odlewów odpornych na ścierania) wygrzewaniem zapewnia jednorodną strukturę w całym przekroju ścianek odlewów, w tym również odlewów grubościennych.

13. Podsumowanie

W procesie wytwarzania części maszyn wykonanych z żeliwa austenitycznego, w tym również z żeliwa Ni-Mn-Cu, decydujące znaczenie ma przebieg ich krzepnięcia w formie odlewniczej. Jest to ten etap procesu technologicznego, w którym kształtują się w zasadzie wszystkie najważniejsze cechy odlewów.

Żeliwo Ni-Mn-Cu jest jednak nie tylko typowym przedstawicielem żeliwa austenitycznego, porównywalnym z wysokoniklowym żeliwem Ni-Resit. Przy odpowiednim doborze składu chemicznego możliwa jest diametralna zmiana jego struktury i właściwości w wyniku obróbki cieplnej surowych odlewów. W tym przypadku również istotnego znaczenia jak etap krzepnięcia, nabierają przemiany fazowe zachodzące podczas obróbki cieplnej. Z tego względu w pracy analizowano zarówno proces krzepnięcia żeliwa, jak i przemiany fazowe zachodzące w nim w stanie stałym. Główny nacisk położono na analizę wpływu składu chemicznego na przebieg tych procesów. Analizowano wpływ pięciu pierwiastków: węgla i krzemu decydujących o sposobie krzepnięcia odlewów (np. zgodnie z układem stabilnym lub/i metastabilnym) oraz niklu, manganu i miedzi, których głównym zadaniem było stabilizowanie austenitu.

Przede wszystkim określono jakościowy i ilościowy wpływ tych pierwiastków na przebieg procesu krzepnięcia badanego żeliwa w warunkach zbliżonych do równowagowych. Wykorzystano w tym celu metodę analizy termiczno-deriwacyjnej (ATD).

W badanym żeliwie, podobnie jak w żeliwie niestopowym, o przebiegu krzepnięcia odlewów decyduje przede wszystkim węgiel i krzem. Intensywność wpływu niklu, manganu i miedzi jest znacząco mniejsza. Jednak ze względu na stosunkowo dużą, sumaryczną zawartość tych pierwiastków jest to wpływ statystycznie istotny.

W żeliwie Ni-Mn-Cu średnia intensywność wpływu poszczególnych pierwiastków na aktywność węgla w ciekłym żeliwie nieznacznie różni się od wpływu określonego przez wartości powszechnie stosowanych współczynników m' (por. rozdz. 4). Konsekwencją tych różnic jest przesunięcie punktu eutektycznego w kierunku mniejszej zawartości węgla – średnio o 0,11% C. Oznacza to, że stopy o składzie eutektycznym lub lekko nadeutektycznym (obliczonym z wykorzystaniem współczynników m') mogą krzepnąć jak żeliwo podeutektyczne. Tłumaczy to tendencję do międzydendrytycznego rozmieszczenia grafitu w badanych odlewach (por. rozdz. 7).

W warunkach krzepnięcia nierównowagowego pierwiastki stopowe nie tylko przesuwają położenie punktu eutektycznego na osi stężeń, lecz również zmieniają temperaturę maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego. W żeliwie Ni-Mn-Cu wszystkie pierwiastki, z wyjątkiem manganu, podwyższają obydwie temperatury, sprzyjając krzepnięciu odlewów w układzie stabilnym. Sumaryczny wpływ pierwiastków stabilizujących austenit zależy więc w tym przypadku od stosunku zawartości niklu i miedzi do zawartości manganu. Zwiększenie tego stosunku zmniejsza możliwość krzepnięcia ledeburytu. Potwierdzają to wyniki standardowej próby technologicznej określającej skłonność żeliwa do zabielen. Pierwiastkami przeciwdziałającymi zabieleniu są (w kolejności rosnącej intensywności) nikiel, krzem i przede wszystkim węgiel. Jedynym, spośród rozpatrywanych, pierwiastkiem zabielającym jest mangan. Na uwagę zasługują dwa zjawiska: zmiana kierunku oddziaływania miedzi po przekroczeniu jej granicznej rozpuszczalności w ciekłym żeliwie i zmniejszenie intensywności działania manganu w miarę wzrostu jego stężenia. Może to oznaczać możliwość uzyskania odlewów bez zabielen w stopach o podwyższonej zawartości Mn. W technologicznym ujęciu jest to istotne zagadnienie związane bezpośrednio ze skrawalnością odlewów.

Wyniki próby klinowej nie dają bezpośredniej odpowiedzi na pytanie czy w odlewie o określonej grubości ścianek wystąpią zabielenia. Z tego względu opracowano kryteria doboru składu chemicznego zapewniającego krzepnięcie eutektyki grafitowej w odlewach o reprezentatywnej grubości ścianki wynoszącej 10, 15 i 20 mm, dzięki temu można ustalić odpowiednie zawartości pierwiastków kompensujących zabielające działanie manganu.

Brak zabielen jest jednym z podstawowych kryteriów oceny poprawności procesu technologicznego. Jednak z perspektywy możliwości uzyskania odpowiednich właściwości odlewów, istotny jest nie tylko sam fakt krystalizacji grafitu, lecz również jego cechy i ilość (zdefiniowana jako procentowy udział na powierzchni zglądu). Związek występujący pomiędzy składem chemicznym badanego żeliwa i ilością krystalizującego grafitu jest złożony. Gdy ilość grafitu przekracza 7,5%, zmienia się charakter tej zależności. Przy tej ilości grafitu w odlewach zanika zabielenie i w związku z tym zmienia się sposób rozdziału węgla pomiędzy fazy tworzące strukturę żeliwa.

Jakościowy wpływ poszczególnych pierwiastków na ilość powstającego grafitu (zdolność do grafityzacji) jest odwrotny niż w przypadku ich wpływu na skłonność żeliwa do zabielen. Pierwiastkiem wiodącym jest węgiel. W odlewach częściowo zabielenych jest to zależność eksponentalna, w odlewach niezabielenych – liniowa. Wpływ pozostałych pierwiastków jest wprawdzie istotny statystycznie, ale znacznie słabszy. Należy przypuszczać, że sprowadza się on głównie do zmiany rozpuszczalności węgla w austenicie (wszystkie odlewy) i zmiany temperatury maksymalnego i minimalnego przechłodzenia eutektycznego (odlewy częściowo zabielenie).

Zmianie ilości grafitu towarzyszy zmiana jego cech. Kształt, wielkość i rozmieszczenie wydzielen grafitu zmieniają się w zależności od sposobu krzepnięcia odlewów (kierunkowe lub objętościowe) oraz stopnia eutektyczności żeliwa.

Pierwiastkiem, który w największym stopniu decyduje o cechach wydzielen grafitu jest węgiel. Wzrost jego zawartości powoduje sukcesywne ich zwiększenie wielkości wydzielen. Od 1–15 μm w stopach o najmniejszej zawartości węgla (2,00–2,40% C), przez 60–90 μm w żeliwie eutektycznym (co w badanych stopach odpowiada zawartości węgla wynoszącej 3,20–3,60% C), do 200–300 μm w stopach nadeutektycznych zawierających powyżej 4,5% C.

Równocześnie ze wzrostem zawartości węgla zmienia się rozmieszczenie grafitu; od rozmieszczenia międzydendrytycznego typu E w stopach o najmniejszej zawartości węgla, przez rozmieszczenie równomierne typu A, z pewnymi cechami rozmieszczenia typu D i E w stopach okołoeutektycznych, do rozmieszczenia typu C charakterystycznego dla żeliwa nadeutektycznego (powyżej 4,0% C).

Zmiana zawartości węgla powoduje zmianę kształtu wydzielen grafitu określonego współczynnikiem ζ . W silnie zablonych odlewach (poniżej 2,5% C) występują pojedyncze wydzielienia grafitu kulkowego ($\zeta = 0,065\text{--}0,080$). W miarę wzrostu zawartości węgla wartość współczynnika kształtu zmniejsza się do 0,002–0,008 dla wydzielen grafitu pierwotnego.

Wpływ pozostałych pierwiastków na cechy grafitu można scharakteryzować następująco:

- krzem w stopach podeutektycznych sprzyja zmianie kształtu grafitu z typu III w grafit typu I (następuje nieznaczne obniżenie wartości współczynnika kształtu),
- nikiel utrwała rozmieszczenie międzydendrytyczne typu D i E. Dla podwyższonej zawartości Ni takie rozmieszczenie występuje nawet w stopach nadeutektycznych,
- mangan zmniejsza wielkość wydzielen i sprzyja rozmieszczeniu typu C (rozetkowe).

Miedź, występująca w ilości nie przekraczającej granicznej rozpuszczalności w ciekłym żeliwie, powoduje przede wszystkim rozdrobnienie grafitu w centralnych obszarach kolonii eutektycznych. Po przekroczeniu granicznej rozpuszczalności, krystalizująca bezpośrednio z cieczy miedź pierwotna, która przechładzając lokalnie kąpiel metalową, powoduje silne rozdrobnienie grafitu eutektycznego. Bezpośrednio w otoczeniu fazy miedziowej krystalizuje bardzo drobny grafit postrzępiony.

Sumaryczny wpływ składu chemicznego żeliwa na cechy wydzielen grafitu określono z wykorzystaniem metody analizy dyskryminacyjnej. Szczególny nacisk położono na określenie zakresu zawartości pierwiastków, który umożliwi uzyskanie w odlewach równomiernie rozmieszczonego grafitu typu A. Uzyskanie takiego grafitu wymaga spełnienia warunków opisanych równaniami (7.5) i (7.6).

Po zakończeniu procesu krzepnięcia, strukturę osnowy metalowej żeliwa stanowi austenit. Utrzymanie tej struktury w niższych temperaturach wymaga obniżenia temperatury lub/i wydłużenia czasu inkubacji przemian fazowych, które mogą zachodzić podczas stygnięcia odlewów. Wymaga to wprowadzenia do żeliwa odpowiedniej liczby pierwiastków stabilizujących austenit. Konieczną do tego sumaryczną zawartość tych pierwiastków określa minimalna wartość ekwiwalentu niklowego, równania

uwzględniającego intensywność wpływu każdego z nich na proces stabilizacji austenitu.

Dla żeliwa Ni-Mn-Cu równanie ekwiwalentu niklowego przybiera postać (8.3):

$$Ek_{w_{Ni}} = 0,32 \cdot +0,13 \cdot Si + Ni + 2,48 \cdot Mn + 0,53 \cdot Cu \quad [\%]$$

W badanych stopach wszystkie analizowane pierwiastki stabilizują austenit. Intensywność ich oddziaływania jest jednak silnie zróżnicowana.

Pierwiastkiem najsilniej stabilizującym austenit jest mangan. Intensywność jego oddziaływania jest ponaddwukrotnie większa niż niklu, drugiego pod tym względem stabilizatora austenitu. Wyniki badań wykazały jednoznacznie, że w badanych stopach różnice w intensywności działania obydwu pierwiastków są większe, niż wynika to z danych literaturowych. Wpływ miedzi jest dwukrotnie słabszy niż niklu. W tym przypadku jest to wynik pozostający w pełnej zgodności z danymi literaturowymi. Dodatnie wartości współczynników regresji dla węgla i krzemu świadczą o tym, że w pewnych warunkach ułatwiają one stabilizację austenitu (równanie ekwiwalentu określa uśrednioną intensywność działania każdego z pierwiastków w badanym zakresie stężeń).

Zakres możliwości zmian zawartości niektórych pierwiastków jest ograniczony i zależy od stężenia pozostałych dodatków. W przypadku węgla jest to z jednej strony możliwość powstania zabielen, a w przypadku zbyt dużego stężenia – nadmierna ilość wydzielen grafitu pierwotnego, który w znacznym stopniu pogarsza właściwości mechaniczne odlewów. Zawartość miedzi ograniczona jest jej maksymalną rozpuszczalnością w ciekłym żelwie, a manganu – jego węglilotwórczym charakterem.

Analiza wyników wykazała, że uzyskanie w temperaturze otoczenia austenitycznej struktury odlewów jest możliwe już wówczas, gdy wartość ekwiwalentu niklowego jest większa od 16%. Jest to wartość o 2–4% mniejsza od wartości podawanych w literaturze. W części jest to efektem uwzględnienia w równaniu ekwiwalentu niklowego zawartości węgla i krzemu.

Jeżeli wartość ekwiwalentu jest niższa od 16%, podczas stygnięcia odlewów następuje częściowy rozpad austenitu – powstaje wysokowęglowy martenzyt płytkowy. Jego ilość zwiększa się w miarę obniżania wartości ekwiwalentu. Zależność ta ma charakter eksponentyjny – równanie (8.5). Jeżeli wartość ekwiwalentu obniża się poniżej 7%, przemiana austenitu zaczyna przebiegać w sposób dyfuzyjny – w strukturze odlewów powstaje perlit.

O trwałości austenitycznej osnowy w niższych temperaturach decyduje stężenie rozpuszczonych w niej pierwiastków, głównie węgla. Dla większości analizowanych pierwiastków odbiega ono od ich średniej zawartości w żelwie. Skalę tych różnic określa wartość współczynników segregacji całkowitej.

Analiza WDS wykazała, że zawartość węgla w austenicie (w temperaturze otoczenia), w zależności od stężenia pozostałych pierwiastków, wynosi 0,26–0,63% C. Są to wartości mniejsze niż dla żeliwa niestopowego (w temperaturze przemiany eutektoidalnej).

Stopień segregacji całkowitej pozostałych pierwiastków jest zdecydowanie mniejszy. W odlewach niezabielonych stężenie wszystkich pierwiastków rozpuszczonych w austenicie jest tylko nieznacznie większe od ich średniej zawartości w żeliwie i zależy od ilości grafitu. W odlewach zabielonych w podobny sposób kształtują się wartości współczynników K_C dla krzemu, niklu i miedzi. Mniejsze od jedności są natomiast wartości K_C dla manganu, który częściowo koncentruje się również w cementycie. Oznacza to, że uzyskanie austenicznej osnowy w żeliwie białym wymaga wprowadzenia do stopu większej zawartości manganu niż w żeliwie szarym (bez zabielen).

Pierwsze igły martenzytu powstają w bezpośrednim sąsiedztwie wydzieleni faz wysokowęglowych – grafitu lub cementytu. Wynika to z mikrosegregacji pierwiastków w austenicie. Z analizy WDS wynika, że krzem, nikiel i miedź wykazują segregację odwrotną, natomiast mangan segregację prostą.

Segregacja pierwiastków w austenicie zmniejsza jego trwałość termodynamiczną. Jednak w żeliwie Ni-Mn-Cu efekt ten powinien być znacząco osłabiony w wyniku odwrotnej segregacji niklu i miedzi oraz zwykłej segregacji manganu nawzajem kompensujących niejednorodność swojego rozmieszczenia.

Częściowy rozpad austenitu w stopach o małej wartości ekwiwalentu niklowego ($Ek_{wNi} < 16\%$) oznacza, że austeniczna struktura surowych odlewów, którą uzyskuje się dla stopów o ekwiwalencie większym od 16%, jest wprawdzie trwała w temperaturze otoczenia, lecz znacznie się różni od stanu równowagi termodynamicznej. W przypadku odlewów pracujących w podwyższonych temperaturach może nastąpić jej zmiana. Badania metalograficzne i dylatometryczne odlewów wyżarzanych w temperaturze 900 °C wykazały, że stabilny termodynamicznie austenit można uzyskać w żeliwie o wartości ekwiwalentu większej od 20%. Potwierdziły to wyniki badań bimetalicznych tłoków.

Rozpad austenitu w stopach o mniejszych wartościach ekwiwalentu niklowego (niekorzystny z perspektywy możliwości uzyskania trwałej struktury) może przynieść również pozytywne efekty. W odlewach wygrzewanych w temperaturze 400–600 °C powstaje, jak wykazała dyfrakcja elektronowa, przesycony węglem iglasty ferryt, morfologicznie zbliżony do ferrytu występującego w bainicie lub ausferrycie. Jego ilość zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury i wydłużeniem czasu wygrzewania odlewów oraz zmniejszeniem wartości ekwiwalentu niklowego żeliwa. Zależność pomiędzy stopniem rozpadu austenitu i wartością ekwiwalentu może wynikać z wpływu niklu, manganu i miedzi na ograniczenie szybkości dyfuzji węgla w austenicie. Ilość powstającego ferrytu zwiększa się jednak tylko do pewnego momentu. Zbyt wysoka temperatura lub zbyt długi czas obróbki prowadzi do powstania obszarów perlitu. Moment, w którym to następuje, zależy, podobnie jak stopień rozpadu austenitu, od ekwiwalentu niklowego. Zwiększenie wartości Ek_{wNi} przeciwdziała przemianie eutektoidalnej.

Zależność stopnia przemiany austenitu od wartości parametrów obróbki cieplnej umożliwia, podobnie jak w żeliwie hartowanym z przemianą izotermiczną, kontrolo-

waną zmianę stosunku ilości fazy plastycznej (austenitu) do ilości fazy twardej (iglastego ferrytu). Dla żeliwa Ni-Mn-Cu kontrola ta może być nawet pełniejsza z racji silnego spowolnienia przez dodatki stopowe zachodzących procesów.

Powstawanie ferrytu (530–600 HV_{0,02N}) powoduje wzrost twardości odlewów proporcjonalny do jego ilości. Przy odpowiednim doborze składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej możliwe jest uzyskanie w niezabielonych odlewach twardości 300–350 HB, co sytuuje żeliwo Ni-Mn-Cu w grupie stopów o zwiększonej odporności na zużycie ścierne. Świadczą o tym wyniki prób eksploatacyjnych łopatek stosowanych w narzucarkach.

Literatura

- [1] Abramenko Y.E., Aptekar L.I., Tiskovich N.L., *Conditions of stability of the structure of Ni-resist alloys*, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 6, 61–64, 1978.
- [2] Ahmadabadi M.N., Shamloo R., *Control of Austenitic Transformation in Ductile Iron Aided by Calculation of Fe-C-Si-X Phase Boundaries*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 22, No. 3, 194–198, 2001.
- [3] Aleksandrov N.A., Gushchin N. S., *Effect of Silicon and of Inoculation of the Melt on the Stability of Austenite in Cooling of Chromium-Nickel Cast Iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 48, No. 7, 34–40, 2006.
- [4] Aptekar L.L., Abramenko J.J., *Struktura i svojstva austenitnych, nikelvych čugunov*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 4, 28–32, 1977.
- [5] Arabasz S., Wojtas J., Skupień P., Wiedermann J., *Możliwości badawcze ultrawysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego Titan 80–300*, Prace IMŻ, nr 1, 18–24, 2011.
- [6] ASM metals handbook, Vol. 1, *Properties and selection: irons, steels, and high performance alloys*, Ohio ASM International, 1992.
- [7] Asta M., Beckermann C., Karma A., Kurz W., Napolitano R., Plapp M., Purdy G., Rappaz M., Trivedi R., *Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions*, Acta Materialia, No. 57, 941–971, 2009.
- [8] Bain E.C., Paxton H.W., *Alloying elements in Steel*, Am. Sos. For Metals Park, Cleveland, 1961.
- [9] Balyts'kyi O.I., Kolesnikov V.O., *Investigation of the Wear Products of Austenitic Manganese Cast Irons*, Materials Science, No. 1, 78–82, 2004.
- [10] Balyts'kyi O.I., Kolesnikov V.O., Kawiak P., *Triboengineering Properties of Austenitic Manganese Steels and Cast Irons Under the Conditions of Sliding Friction*, Materials Science, Vol. 41, No. 5, 624–630, 2005.
- [11] Bartocha D., Gawroński J., Janerka K., *Zależność właściwości żeliwa od materiałów wsadowych*, Archives of Foundry, vol. 3, nr 9, 2003.
- [12] Bartocha D., Janerka K., Suchoń J., *Charge materials and technology of melt and structure of gray cast iron*, Journal of Materials Processing Technology, No. 162–163, 465–470, 2005.
- [13] Barton R., *Constitution, Production and mechanical properties of Ni-Resist*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 17, No. 7, 299–306, 1958.
- [14] Benjamin J.R., Cornell C.A., *Rachunek prawdopodobieństwa, statystyka matematyczna i teoria decyzji dla inżynierów*, WNT, Warszawa, 1977.
- [15] Blanter M.E., *Martensitic transformation and mechanical condition of phases*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 5, 7–12, 1975.
- [16] Bobrowski D., Maćkowiak-Lybacka K., *Wybrane metody wnioskowania statystycznego*, Wyd. Pol. Poznańskiej, 2006.
- [17] Boeri R., Weinberg F., *Microsegregation of Alloying Elements in Cast Iron*, International Journal of Cast Metals Research, Vol. 6, No. 3, 153–158, 1993.

- [18] Boeri R.E., Sikora J.A., *Inte`et du mangan`ese dans les fontes GS austenitiques*, Fonderie, Fondateur Aujoard, No. 58, 35–41, 1986.
- [19] Bogačev I.N., Niemirowskij J.R., *O dilatometričeskich efektach pri martensitnyh prevraščeniach v splavach Fe-Mn*, Fizika Metallov i Metallovedenie, Vol. 44, No. 3, 542–550, 1977.
- [20] Borkowski R., Guzik E., Kopyciński D., *Shape of solid-liquid interface of oriented irregular eutectic*, XXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, 28 IX–1 X 1999, Kraków, 91–94, 1999.
- [21] Boyes J.W., *Influence of silicon content on chill and mottle formation*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Report No. 622, 9–16.
- [22] Boyes J.W., Fuller A.G., *Chill and Mottle formation in cast iron*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 12, No. 4, 424–431, 1964.
- [23] Brooks J.A., Williams J.C., Thompson A.W., *STEM analysis of primary austenite solidified stainless steel welds*, Metall. Trans., 14A, 23–31, 1983.
- [24] Bulloch J.H., *Near threshold fatigue behaviour of flake graphite cast irons microstructures*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, No. 24, 65–78, 1995.
- [25] Burbelko A.A., Kapturkiewicz W., Gurgul D., Strek P., *Modeling of the dendrite arms behavior during solidification*, Archives of Foundry, Vol. 9, No. 4, 3–16, 2009.
- [26] Campos M., Blanco L., Torralba J.M., *Thermal Analysis of Prealloyed Fe-3Cr-0.5Mo Sintered Steel*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 84, No. 2, 483–487, 2006.
- [27] Caspers K.H., *Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Austenitic Iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 23, No. 1, 69–72, 1981.
- [28] Chang C.H., Shih T.S., *Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Austenitic Iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 23, No. 1, 69–72, 1981.
- [29] Chang L.C., *An Analysis of Retained Austenite in Austempered Ductile Iron*, Metallurgical and Materials Transactions, A 34A, 211–214, 2003.
- [30] Chang L.C., *Microstructures and reaction kinetics of bainite transformation in Si-rich steels*, Materials Science and Engineering, A368, 175–182, 2004.
- [31] Chen I.G., Stefanescu D.M., *Computer-aided differential thermal analysis of spheroid and compacted graphite cast irons*, AFS Trans., No. 92, 947–962, 1984.
- [32] Chen I.G., Stefanescu D.M., *Study on the eutectic modification level of Al–7Si Alloy by computer aided recognition of thermal analysis cooling curves*, Materials Science and Engineering, A 419, 283–289, 2006.
- [33] Chentsov Y.N., *Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Austenitic Iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 23, No. 1, 69–72, 1981.
- [34] Chorzępa S., Janus A., *Niskoniklowe żeliwo austenityczne*, Metaloznawstwo i Obróbka Ciepłna, nr 78, 11–14, 1985.
- [35] Clarke A.J., Speer J.G., Miller M.K., Hackenberg R.E., Edmonds D.V., Matlock D.K., Rizzo F.C., Clarke K.D., Moor De E., *Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q & P) process: A critical assessment*, Acta Materialia, No. 56, 16–22, 2008.
- [36] D’Hondt T., Corbin S.F., *Thermal Analysis of the Compositional Shift in a Transient Liquid Phase during Sintering of a Ternary Cu-Sn-Bi Powder Mixture*, Metallurgical and Materials Transactions, A 37A, 217–220, 2006.
- [37] Das R.N., Motz J.U., *Über die nichtzellulare Kristallisation von Gußeisen mit Lamellengraphi*, Giessereiforschung, Nr. 24, 171–84, 1972.
- [38] Dawson J.V., Oldfield W., *Eutectic cell count-an index of metal quality*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, No. 8, 221–31, 1960.
- [39] Dews J.W., Fuller A.G., *Sinking under bosses on thin plates*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, No. 3, 392–400, 1958.

- [40] Diez F.M., Liu S., *Compositional boundary between primary austenitic and ferritic Mn–Cr and Ni–Cr steel weld metals*, Materials Science and Engineering, A, No. 452–453, 1–7, 2007.
- [41] Dilevijs J., Defracq C., *Donnees quantitatives sur les fontes grises allies au cuivre et au cuivre-chrome-molybdene*, Fonderie Belge, No. 1, 5–12, 1970.
- [42] Dilewinns J., Defrancq C., *Influence des elements cuivre et nickel sur les temperatures eutectiques stable de la fonte*, Fonderie, No. 1, 17–22, 1967.
- [43] Dioszegi A., Svensson I.L., *On the problems of thermal analysis of solidification*, Materials Science and Engineering, A, No. 413–414, 474–479, 2005.
- [44] Doepp R., Schwenkel S., *Contribution to the influence of chemical composition and cooling conditions on the eutectic solidification range of Fe-C-X-melts*, Materials Science and Engineering A, No. 413–414, 334–338, 2005.
- [45] Dresler W., *Activity of Silicon and Carbon in Liquid Iron-Silicon-Carbon Alloys*, Journal Iron and Steel Institute, Vol. 3, No. 17, 95–100, 1990.
- [46] Dudyk M., Kosibór K., *Use results of ATD-AED method to estimation aluminum alloys*, Archives of Foundry, Vol.2, No. 4, 105–112, 2002.
- [47] Dymski S., Giętka T., Stawicka Z., *Analiza statystyczna wpływu składu chemicznego na własności mechaniczne żeliwa ADI. Cz. II. Żeliwo stopowe*, Archives of Foundry, Vol. 6, No. 18, 150–156, 2006.
- [48] Dymski S., Trepeczyńska-Lent M., Ławrynowicz Z., *Badanie wpływu temperatury hartowania na udział austenitu w osnowie żeliwa ADI*, Archiwum Odlewnictwa, vol. 6, nr 21, 2006.
- [49] Emadi D., Whiting L.V., Nafisi S., Ghomashchi R., *Applications of Thermal Analysis in Quality Control of Solidification Processes*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, No. 81, 235–242, 2005.
- [50] Engler S., *Zur Morphologie erstarrender Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*, Giesserei technisch-wissensch, Beihefte Nr. 17, 169–202, 1965.
- [51] Fałęcki Z., *Odlewnictwo żeliwa*, Wyd. AGH, Kraków, 1981.
- [52] Fałęcki Z., *Analiza wad odlewów*, Wyd. AGH, Kraków, 1997.
- [53] Farge J.C., *Lattice parameters and thermal expansion coefficients of 18 Cr-10 Ni and 20 Cr-25 Ni austenites*, Journal Iron and Steel Institute, Vol. 32, No. 2, 368–376, 1971.
- [54] Fatahalla N., Abu El Ezzb A., Semeidab M., *C, Si and Ni as alloying elements to vary carbon equivalent of austenitic ductile cast iron: Microstructure and mechanical properties*, Materials Science and Engineering, A 504, 81–89, 2009.
- [55] Ferry M., Margerie J.C., *Le grain dans la fonte*, Fonderie, Vol. 138, 303–315, 1957.
- [56] Ferry M., Margerie J.-C., *Causes and defects of grain size in pearlitic gray cast iron*, Transactons AFS, Vol. 64, 41–53, 1956.
- [57] Fidoss H., *Nowoczesne metody odlewania*, Wyd. PWT, Warszawa, 1959.
- [58] Filippov M.A., Lhagvadorzh P., Plotnikov G.N., *Structural Factors of Elevation of Wear-Resistance of White Chromium Cast Iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 42, No. 11, 24–30, 2000.
- [59] Fraś E., *Krystalizacja żeliwa*, Skrypt AGH, Kraków, 1981.
- [60] Fraś E., Wienczek K., Górny M., Lopez H.F., *Graphite Nodule and Eutectic Cell Count in Cast Iron: Theoretical Model Based on Weibull Statistics and Experimental Verification*, Metallurgical and Materials Transactions, A 38A, 385–391, 2007.
- [61] Fraś E., Górny M., Lopez H.F., *The Transition from Gray to White Cast Iron during Solidification: Part III. Thermal Analysis*, Metallurgical and Materials Transactions, A 36A, 3094–3098, 2005.
- [62] Fraś E., Kapturkiewicz W., Burbielko A., Lopez H.F., *Numerical Simulation and Fourier Thermal Analysis of Solidification Kinetics in High-Carbon Fe-C Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions, A 28B, 115–120, 1997.
- [63] Fujii E., Patent: GB2220707, UK, 1989, *Rotary compresor casing*.

- [64] Garcia-Junceda A., Caballero F.G., Capdevila C., Garcia de Andres C., *Determination of local carbon content in austenite during intercritical annealing of dual phase steels by PEELS analysis*, Scripta Materialia, No. 57, 89–92, 2007.
- [65] Gawrilin V., *O mechanizmie powstawania ciekłych stopów odlewniczych ich dziedziczności*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 10, 54–60, 1999.
- [66] Georgieva I.J., Maksimova O.P., *O vzaimosviasi meždu kinetikoj i strukturoj pri martensitnyh prevraščeniach čuguna*, Fizika Metallov i Metallovedenie, Vol. 32, No. 2, 364–370, 1971.
- [67] Georgieva I.J., Matjušenko L.A., *Vlijanie termičeskoj obrabotki na kinetiku martensitnovo prevraščeniya Fe-Ni-Mn splavov*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 5, 3–10, 1980.
- [68] Ghosh M., Zehtab M., Kondic V., *Primary Austenite Dendrites in Grey Cast Irons*, The British Foundryman, No. 75, 277–280, 1980.
- [69] Giacomini A., Boeri R.E., Sikora J.A., *Carbide dissolution in thin wall iron casting*, Materials Science and Technology, Vol. 19, No. 12, 1755–1760, 2003.
- [70] Gierek A., Bajka L., *Żeliwo stopowe jako tworzywo konstrukcyjne*, Wyd. Śląsk, Katowice, 1976.
- [71] Gierek A., Sioda H., *Technologiczne podstawy projektowania odlewni*, Wyd. Śląsk, Katowice, 1973.
- [72] Gilbert G.N.J., *Properties of arc furnace melted cast iron-significance of eutectic cell count as a control parameter*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Report 511, 692–728.
- [73] Girszowicz N.G., *Kristalizacija i svojstva čuguna v otlivkach*, Mašinostroenie, Moskva–Leningrad, 1966.
- [74] Glover D., Raven S.P., Thompson H., *The relationship among CE, microstructure and solidification characteristics and their effects on strength and chill in gray cast iron*, AFS Trans., Vol. 90, 745–750, 1982.
- [75] Gojic M., Suceška M., Rajic M., *Thermal Analysis of Low Alloy Cr–Mo Steel*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 75, 947–956, 2004.
- [76] Goodhew P., Humphries J., Beanland R., *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, 2001.
- [77] Granat K., Janus A., *Nowoczesne stopy odporne na korozję i zużycie*, Raporty Inst. Technol. Masz. Autom. PWr., SPR 34, 1996.
- [78] Grech M., Young J.M., *Influence of Austempering Temperature on the Characteristics of Austempered Ductile Iron alloyed with Cu and Ni*, AFS Trans., No. 98, 345–352, 1990.
- [79] Greenbank J.C., *Carbon Solute Interactions in Fe-Ni-C Alloys*, Journal Iron and Steel Institute, Vol. 209, 819–825, 1971.
- [80] Greń J., *Statystyka matematyczna*, Wyd. PWN, Warszawa, 1987.
- [81] Gulaev A.P., Saparov K., *Issledovanie vlijaniya nikela i medi na fazovoj sostav i svojstva čuguna s šarovidnym grafitom*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 1, 31–37, 1999.
- [82] Gulaev A.P., Volynova T.F., *Chladnolomkost α , γ , ϵ rastvorov splavov sistemy Fe-Mn*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 2, 17–23, 1979.
- [83] Ulaev A.P., Volynova T.F., Georgieva I.J., *Fazovye prevraščeniya v splavach sistemy Fe-Mn*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 3, 2–8, 1978.
- [84] Gumienny G., *Odporność na zużycie żeliwa sferoidalnego z węglkami*, 52 Międzynarodowa konferencja naukowa „Krzepnięcie i krystalizacja metali”, 2011.
- [85] Gunnarson S., *A proposal for the structure classification of grey iron*, The British Foundryman, Vol.61, 279–290, 1968.
- [86] Gürtler G., Thielte W., *Messungen an Eisen-Aluminium-Verbundguss Zylinderen für Tuftgekuhlte Motoren*, Motor Technische Zeitung, Vol. 14, 3–12, 1963.
- [87] Guzik E., Stypuła B., Banaś J., *A modern ausferrite ADI cast iron and its corrosion resistance*, Ochrona przed Korozją, Vol. 47, No. 11, 49–55, 2004.

- [88] Guzik E., *Austempered cast iron as a modern constructional material*, Inżynieria Materiałowa, Vol. 24, No. 6, 677–680, 2003.
- [89] Guzik E., *Some selected problems concerning the formation of microstructure and mechanical properties ausferritic*, Archives of Foundry, Vol. 21, No.6, 33–42, 2006.
- [90] Guzik E., Kopyciński D., *Struktura oraz udarność żeliwa austenitycznego przeznaczonego do pracy w niskich temperaturach*, Archives of Foundry, Vol. 12, No. 4, 115–121, 2004.
- [91] Guzik E., Kopyciński D., *Želiwo sferoidalne o osnowie austenitycznej*, Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity, Ostrava, Vol. 40, No. 1, 51–56, 2006.
- [92] Guzik E., Kopyciński D., *Properties of the austenitic ductile iron*, Archives of Foundry, Vol. 18, No. 6, 103–110, 2006.
- [93] Guzik E., Kopyciński D., *The austenitic ductile iron*, Transactions of the VSB – Technical University of Ostrava, Metallurgical Series, Vol. 49, No. 1, 51–56, 2006.
- [94] Guzik E., Kapturkiewicz W., Lelito J., *Zasady otrzymywania żeliwa ausferrytycznego*, Międzynarodowa Konferencja Naukowa, nt. „Želiwo ADI – oferta odlewnictwa dla konstruktorów i użytkowników odlewów”, Kraków, 23–24.IX.2000.
- [95] Guzik E., *Analiza wzrostu zorientowanej eutektyki grafitowej w żeliwie*, Solidification of Metals and Alloys, Vol. 22, 88–93, 1995.
- [96] Haimann R., *Metaloznawstwo*, Wyd. PWr., Wrocław, 1980.
- [97] Hann S.K., Gates J.D., *A transformation toughening white cast iron*, Journal of Materials Science, Vol. 32, 1249–1259, 1997.
- [98] Hansen N., Anderko K., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Co., New York, 1958.
- [99] Hasse S., *Bainitic cast iron with nodular graphite--a material with optimum properties*, Giesserei praxis, Vol. 7, No. 4, 152–160, 1997.
- [100] Hatate M., Shoita T., Takahashi N., Shimizu K., *Influence of graphite shapes on wear characteristics of austempered cast iron*, Wear, Vol. 251, 885–889, 2001.
- [101] Hecht R.L., Dinwiddie R.B., Wang H., *The effect of graphite flake morphology on the thermal diffusivity of gray cast irons used for automotive brake discs*, Journal of Materials Science, Vol. 34, 4775–4781, 1999.
- [102] Heine R.W., Loper C.R., *On dendrite and eutectic cells in gray cast affects UTS and fracture toughness*, Trans. Am. Foundryman's Soc., Vol. 77, 185–191, 1969.
- [103] Heine R.W., *The Fe-C-Si Solidification Diagram for Cast Iron*, Giesserei praxis, Vol. 17, 239–247, 1987.
- [104] Hejazi M.M., Divandari M., Taghaddos E., *Effect of copper insert on the microstructure of gray iron produced via lost foam casting*, Materials and Design, Vol. 30, 1085–1092, 2009.
- [105] Hemanth J., *Effect of sub-zero (cryogenic) and water-cool chilling on solidification and mechanical behavior of cast iron*, Materials Science and Engineering A., Vol. 318, 244–253, 2001.
- [106] Hemanth J., Rao K.V., *Effect of Cooling Rate on Eutectic Cell Count, Grain Size, Microstructure, and Ultimate Tensile Strength of Hypoeutectic Cast Iron*, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 8, No. 4, 417–423, 1999.
- [107] Hemanth J., Rathnakar K.L., Shashishekar K.S., Suresh R., Umashankar, *Effect of high rate heat transfer during solidification of alloyed cast iron using water-cooled and sub-zero chills on mechanical behavior*, Materials and Design, Vol. 24, 37–45, 2003.
- [108] Higgins R.I., *The Corosion of Cast Irons*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 14, No. 6, 165–176, 1963.
- [109] Hillert M., Högund L., Ågren J., *Role of Carbon and Alloying Elements in the Formation of Bainitic Ferrite*, Metallurgical and Materials Transactions, A 35A, 3693–3698, 2004.
- [110] Holmgren D., Diószegi A., Svensson I.L., *Effects of Carbon Content and Solidification Rate on the Thermal Conductivity of Grey Cast Iron*, Tsinghua Science and Technology, Vol. 13, No. 2, 170–176, 2008.

- [111] Hsu C.-H., Chen M.-L., Hu C.-J., *Microstructure and mechanical properties of 4% cobalt and nickel alloyed ductile irons*, Materials Science and Engineering, A 444, 339–346, 2007.
- [112] Hsu C.-H., Chen M.-L., *Corrosion behavior of nickel alloyed and austempered ductile irons in 3.5% sodium chloride*, Corrosion Science, Vol. 52, 2945–2949, 2010.
- [113] Hughes I.C.H., *Production of sound grey-iron castings*, Foundry Trade Journal, 491–497, 1961.
- [114] Hughes I.C.H., *The metallurgy of feeding grey cast iron*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 13, 340–354, 1965.
- [115] Hughes I.C.H., Nicholas K.E.L., Fuller A.G., Szajda T.J., *Factors influencing soundness of gray iron castings*, Modern Castings, 149–165, 1959.
- [116] Humphreys J.G., *Effect of composition on the liquidus and eutectic temperatures and on the eutectic point of cast irons*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 9, No. 5, 609–621, 1961.
- [117] Jansen H., *Bainitic Cast Iron*, Giesserei praxis, Vol. 4, No. 2, 45–52, 1990.
- [118] Janus A., *Wpływ zawartości manganu i miedzi na strukturę żeliwa Ni-Mn-Cu przeznaczonego na odlewy kokilowe*, Pr. Nauk. Inst. Technol. Bud. Masz. PWr. vol. 37, nr 17, 57–64, 1988.
- [119] Janus A., *Sferoidalne żeliwo austenityczne niklowo-manganowo-miedziowe*, Krzepnięcie Metali i Stopów, 61–66, 1995.
- [120] Janus A., *Wpływ chromu i aluminium na proces krzepnięcia, strukturę i wybrane właściwości żeliwa typu Ni-Mn-Cu*, Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, No. 18, 173–180, 1998.
- [121] Janus A., Chorzępa S., Ankudowicz B., *Patent. Polska, No. 174712. Żeliwo stopowe austenityczne*. IntCl6: C22C 37/00 C22C 37/08, 1995.
- [122] Janus A., Ankudowicz B., Chorzępa S., Przystupiński H., *Procesy krystalizacji średnoniklowego austenitycznego żeliwa oraz możliwość jego zastosowania. Etap IV. Procesy krystalizacji żeliwa Ni-Mn-Cu z dodatkami stopowymi oraz technologia obróbki cieplnej*, Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr., SPR 63, 1989.
- [123] Janus A., Ankudowicz B., Chorzępa S., *Określenie wpływu chromu i aluminium na strukturę żeliwa austenitycznego Ni-Mn-Cu*, Raporty Inst. Technol. Masz. Autom. PWr., SPR 35, 1991.
- [124] Janus A., Ankudowicz B., Chorzępa S., Przystupiński H., *Procesy krystalizacji średnoniklowego austenitycznego żeliwa oraz możliwości jego zastosowania. Etap II. Określenie związków pomiędzy parametrami krystalizacji a składem chemicznym i wybranymi właściwościami żeliwa Ni-Mn-Cu*, Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr., SPR 59, 1987.
- [125] Janus A., Granat K., *Austenityczno-bainityczne żeliwo Ni-Mn-Cu odporne na zużycie ściernie*, Raporty Inst. Technol. Masz. Autom. PWr., SPR 28, 2005.
- [126] Janus A., Kaczmar J., *Ekwiwalent niklowy w austenitycznym żeliwie typu Ni-Mn-Cu*, Acta Metall. Slovaca, Vol. 5, No. 2, 452–457, 1999.
- [127] Januszewicz P., Kalata C., Kobyliński S., *Systematyka wad odlewów żeliwnych*, Wyd. PWT, Warszawa, 1966.
- [128] Javaid A., Thompson J., Sahoo M., Davis K.G., *Factors Affecting the Formation of Carbides in Thin-Wall DI Castings*, AFS Trans., Vol. 107, 441–456, 1999.
- [129] Jemielniak K., *Obróbka skrawaniem*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
- [130] Jiyang Z., *Colour Metallography of Cast Iron*, China Foundry, Vol. 6, No. 4, 366–374, 2006.
- [131] Jura S., *Ocena właściwości mechanicznych staliwa L30H przy pomocy metody ATD*, Nowoczesne metody oceny jakości stopów, 127–131, Gliwice 1985.
- [132] Jura S., *Istota metody ATD*, Nowoczesne metody oceny jakości stopów, 5–15, Gliwice, 1985.
- [133] Jura S., *Metoda ATD*, Wyd. STOP, Gliwice, 1981.
- [134] Jura S., Sakwa J., *Określenie zawartości niektórych pierwiastków oraz wskaźników składu chemicznego żeliwa szarego*, Nowoczesne metody oceny jakości stopów, 15–23, Gliwice, 1985.
- [135] Jura S., Sakwa J., *Zastosowanie metody ATD do oceny właściwości mechanicznych żeliwa*, Nowoczesne metody oceny jakości stopów, 23–28, Gliwice, 1985.

- [136] Jura S., Sakwa J., Borek K., *Analiza termiczna i różniczkowa krzepnięcia i krystalizacji żeliwa*, Przegląd Odlewnictwa, nr 1, 7–10, 1980.
- [137] Kaczorowski M., *Struktura i właściwości mechaniczne żeliwa ADI*, Archives of Foundry, No. 1/2, 149–158, 2001.
- [138] Kaczorowski M., Borowski A., Waszkiewicz S., *Badania struktury i własności żeliwa syntetycznego hartowanego izotermicznie w złożu fluidalnym*, Solidification of Metals and Alloys, Vol. 40, No. 1, 159–164, 1999.
- [139] Kaczorowski M., Krzyńska A., *Analiza relacji struktura – właściwości w żelwie z grafitem mieszanym po dwustopniowym hartowaniu izotermicznym*, Archives of Foundry, Vol. 18, No. 6, 84–89, 2006.
- [140] Kaczorowski M., Mysza D., *Badania strukturalne żeliwa ADI w transmisyjnym mikroskopie elektronowym*, Archives of Foundry, Vol. 8, No. 3, 266–273, 2003.
- [141] Kilariski J., *Stopy odlewnicze stosowane w złożonych procesach zużycia*, Solidification of Metals and Alloy, Vol. 34, 152–160, 1997.
- [142] Kondracki M., Gawroński J., Szajnar J., Grzelczak R., Podsiadło K., *Crystallization process investigation of leaded brass MO59 with TDA*, Archives of Foundry, Vol. 4, No. 2, 128–134, 2002.
- [143] Kopyciński D., Guzik E., Dorula J., *Forming of primary austenite in low-sulphur cast iron*, Archives of Foundry, Vol. 11, No. 1, 57–60, 2011.
- [144] Kositsyna I.I., Sagaradze V.V., Makarov A.V., *Effect of the structure on the properties of white cast iron*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 4, 7–10, 1996.
- [145] Kosowski A., Podrucki C., *Żeliwo stopowe*, Wyd. AGH, Kraków, 1977.
- [146] Kosowski A., Tyrała S., *Wybrane właściwości mechaniczne i użytkowe żeliwa Ni-Hard 4 obrabianego cieplnie*, Archives of Foundry, Vol. 11, No. 4, 57–70, 2004.
- [147] Kostyleva L.V., Ilinskii V.A., *Microsegregation of Silicon in Iron-Carbon Alloys*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 31, 905–909, 1989.
- [148] Kraevoj V.I., *Vlijanie medi na kristalizaciju čuguna*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 4, 3–11, 1979.
- [149] Kurz W., Trivedi R., *Solidification microstructures: Recent developments and future directions*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, 1141–1153, 1990.
- [150] Kuzmenko A.E., Platonov E.A., Fedorov G.E., *A new nickel-free cast iron for the manufacture of articles of the systems of hydraulic ash handling for thermal power plants*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 4, 9–10, 2001.
- [151] Labrecque C., Gagne M., *Interpretation of cooling curves of cast irons: a literature review*, AFS Trans., Vol. 106, 83–90, 1998.
- [152] Lacaze J., *Solidification of spheroidal graphite cast irons: III Microsegregation related effects*, Acta Mater., Vol. 47, No. 14, 3779–3792, 1999.
- [153] Lacaze J., Boudot A., Gerval V., Oquab D., Santos H., *The Role of Manganese and Copper in the Eutectoid Transformation of Spheroidal Graphite Cast Iron*, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 28, No. 10, 2015–2025, 1997.
- [154] Larsson L.E., *On the Effect of Cu on the Fe-C Diagram*, Z. Metallkd., Vol. 66, No. 4, 220–223, 1975.
- [155] Latour A., *Skrawalność metali i metody jej określania*, Wyd. WNT, Warszawa, 1992.
- [156] Lee S., Lee C., *The Effects of Heat Treatment and Alloying Elements on Fracture Toughness of Bainitic Cast Iron*, Transactions of the American Foundrymen's Society, Vol. 96, 1988.
- [157] Lerner Y.S., Kingsbury G.R., *Wear Resistance Properties of Austempered Ductile Iron*, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 7, No. 1, 48–52, 1998.
- [158] Li C.G., Zhou Q.D., Song G.S., *Influence of carbon content of martensitic matrix and retained austenite on wear of martensitic cast iron*, Wear, Vol. 162–164, 75–82, 1993.
- [159] Li Y., Wang Q., *Intelligent evaluation of melt iron quality by pattern recognition of thermal analysis cooling curves*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 161, 430–434, 2005.

- [160] Li Z.H., Li Y.X., *Evaluation of melt quality and graphite degeneration prediction in heavy section ductile iron*, Metall.Mater. Trans. A, Vol. 36A, 2455–2460, 2005.
- [161] Linares E., Gervail V., Lacaze J., *On the Characteristic Temperatures of the Euyectoid Reaction in cast Iron*, Scripta Materialia, Vol. 38, 279–285, 1998.
- [162] Loehberg K., Roehrig K., *The Stable and Metastable Solidification Equilibria of Iron Rich Iron-Carbon-Copper-Alloys*, Giesserei technisch wissenschaft, Beihefte, Vol. 17, No. 3, 91–98, 1965.
- [163] Lohberg K., Weis W., *Untersuchungen über den Einfluss des Sauerstoffs nach Menge und Bindungsform auf die Eigenschaften von Gusseisen mit Lamellengraphit*, Giesserei technisch-wissenschaft, Beihefte, No. 16, 15–34, 1964.
- [164] Lohberg K., Weis W., *Untersuchungen über den Einfluss des Sauerstoffs nach Menge und Bindungsform auf die Eigenschaften von Gusseisen mit Lamellengraphit*, Giesserei technisch-wissenschaft, Beihefte, Vol. 16, 15–34, 1964.
- [165] Longa W., *Krzepnięcie odlewów*, Wyd. Śląsk, Katowice 1985.
- [166] Lozano A., Alvarez A., Vander Voort G.F., *Identification and quantification of active manufacturing factors for graphite formation in centrifugally cast Nihard cast irons*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 206, 202–215, 2008.
- [167] Lu Z.-L., Zhou Y.-X., Rao Q.-C., *An investigation of the abrasive wear behavior of ductile cast iron*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 116, 176–181, 2001.
- [168] Lutasławski J., *Topienie metali w odlewniach*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1997.
- [169] Lux B., *Konstitutionelle Unterkühlung und Bildung eutektischer Subkornen in Fe-C-Si-Legierungen mit Lamellengraphit*, Giesserei technisch-wissenschaft, Beihefte, Vol. 18, 219–29, 1966.
- [170] Lux B., *Subgrain formation in Fe-C-Si alloys due to constitutional Undercooling*, AFS Cast Metals Research Journal, No. 3, 90–94, 1967.
- [171] Macnaughtan M.P., *The Inoculation of Grey Cast Iron*, Foundryman, No. 5, 139–143, 2001.
- [172] Magnin P., Kurtz W., *An analytical model of irregular eutectic growth and its application to Fe-C*, Acta Metallurgica, Vol. 35, 1119–1124, 1987.
- [173] Maijer D., Cockcroft S.L., Patt W., *Mathematical Modeling of Microstructural Development in Hypoeutectic Cast Iron*, Metallurgical and Materials Transactions A 30A, 2147–2151, 1999.
- [174] Malinochka Y.N., Dolinskaya V.Z., *A New Metastable Equilibrium Diagram and Structure of Iron-Carbon-Silicon Alloys*, Liteinoe Proizvodstvo, No. 7, 26–27, 1970.
- [175] Malkiewicz T., *Metaloznawstwo stopów żelaza*, Wyd. PWN, Warszawa–Kraków, 1968.
- [176] Mampaey Xu Z.A., *Mold filling and solidification of thin-wall ductile iron casting*, AFS Trans., Vol. 105, 1131–1148, 1997.
- [177] Marukowic E.M., Ctecenko W.J., *Mechanizm formoobrazovanja grafita pri kristalizaciji čuguna*, Litejnoje Proizvodstvo, No. 11, 18–19, 2000.
- [178] Mayer H., *Kontrolle der chemischen Zusammensetzung untereutektisches Gusseisens durch termische Analyse*, Giesserei, No. 2, 31–45, 1967.
- [179] Miyake H., Okada A., *Nucleation and Growth of Primary Austenite in Hypoeutectic Cast Iron*, AFS Trans., Vol. 106, 581–587, 1998.
- [180] Mizoguchi T., Perepezko J.H., Loper Jr C.R., *Nucleation during Solidification of Cast Irons*, AFS Trans., Vol. 105, 89–94, 1997.
- [181] Morrison J.C., Rohring K., *Manufacturing of castings from austenitic cast iron (NiResist)*, Giesserei Praxis, Vol. 17, No. 8, 361–372, 1997.
- [182] Morrogh H., *The solidification of cast iron and the interpretation of results obtained from chilled test pieces*, The British Foundryman, Vol. 42, 221–228, 1960.
- [183] Motz J., Rohring K., *Über den Einfluss einiger Legierungselemente auf die Liquidus- und Solidustemperaturen von weissen Gusseisen*, Giessereiforschung, Vol. 24, No. 4, 25–45, 1969.
- [184] Murza Mucha P., *Metalurgia. Topienie metali*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1997.

- [185] Nastac L., Stefanescu D.M., *Prediction of gray to white transition in cast iron by solidification modeling*, AFS Trans., Vol. 103, 329–337, 1995.
- [186] Nayyar V., Kaminski J., Kinnander A., Nyborg L., *An Experimental Investigation of Machinability of Graphitic Cast Iron Grades; Flake, Compacted and Spheroidal Graphite Iron in Continuous Machining Operations*, Procedia CIRP, No. 1, 488–493, 2012.
- [187] Neumann F., *Research in Cast Iron*, Merchant, Gordon & Breach, London, 659–664, 1965.
- [188] Neumann P., Schenck H., Patterson W., *Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in in thermodynamischer Betrachtung*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol.23, 25–34, 1960.
- [189] Neumann P., Schenck H., Patterson W., *Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in in thermodynamischer Betrachtung*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 24, 146–156, 1961.
- [190] Neumann P., Schenck H., Patterson W., *Einfluss der Eisenbegleiter auf Kohlenstofflöslichkeit, Kohlenstoffaktivität und Sättigungsgrad in Gusseisen*, Giesserei, No. 2, 25–32, 1960.
- [191] Nickel Mond Company, *Ni-Resist Austenitic Cast Iron. Properties and Applications*, London, 1962.
- [192] Norma EN 13835, *Founding – Austenitic Cast Iron*, 2002.
- [193] Norma PN-76/H-83114, *Żeliwo wysokomanganowe. Gatunki*, 1976.
- [194] Norma PN-85/H-83105, *Odlew. Podział i terminologia wad*, 1985.
- [195] Norma PN-EN 12513:2011, *Odlewnictwo – Żeliwo odporne na ścieranie (Ni-Hard)*, 2011.
- [196] Norma PN-EN 13835:2005, *Żeliwo austenityczne*, 2005.
- [197] Norma PN-EN 1562:2000, *Żeliwo ciągliwe*, 2000.
- [198] Norma PN-EN 1564:2000, *Żeliwo sferoidalne hartowane z przemianą izotermiczną*, 2000.
- [199] Norma PN-EN ISO 945:1999, *Określenie cech wydzielen grafitu*, 1999.
- [200] Novikova S.I., *Teplovoje rošširenije tverdych tel*, Wyd. Nauka, Moskva, 1974.
- [201] Nyquist O., Lange K.W.K., Chipman J., *Influence of Silicon on the Activity of Carbon in Liquid Iron*, J. Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 224, 714–718, 1962.
- [202] Oddy A.S., McDill J.M., Karlsson L., *Microstructural predictions including arbitrary thermal histories, re-austenization and carbon segregation effects*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 35, No. 3, 275–283, 1996.
- [203] Oldfield W., *The chill-reducing mechanism of silicon in cast iron*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 10, No. 1, 17–24, 1962.
- [204] Oldfield W., *The solidification of hypo-eutectic grey cast iron*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, Vol. 8, No. 1, 77–91, 1960.
- [205] Parent P., Margerie F., *Etude des fontes hématites par un essai de seconde fusion*, Fonderie, 61–76, 1968.
- [206] Park J.Y., Choi K.T., Szpunar J.A., Oh K.H., Ra H.Y., *Effect of Mn negative segregation through the thickness direction on graphitization characteristics of strip-cast white cast iron*, Scripta Materialia, Vol. 46, 199–203, 2002.
- [207] Patterson W., Ammann D., *Beitrag zur Kristallisation des lamellaren Eisen-Graphit-Eutektikums in Gusseisen*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 11, 1247–1275, 1959.
- [208] Patterson W., Döpp R., *Zum Einfluss der Rohstoffe, der Schmelzföhrung und der Schmelzbehandlung auf das Erstarrungsverhalten von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen besonders Temperguß*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 16, 49–86, 1964.
- [209] Patterson W., Engler S., *Über den Erstarrungsablauf und die Größe und Aufteilung des Volumendefizits bei Gußlegierungen*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte., Vol. 13, 123–156, 1961.
- [210] Patterson W., Siepmann H., Hauptvogel W., *Änderungen des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Lamellengraphit infolge Absteigens der Schmelze bei sinkender Temperatur*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 17, 141–49, 1965.

- [211] Patterson W., Standke W., *Einfluss der Einsatzstoffe, der Schmelzföhrung im Induktionsofen und der Impfbhandlung auf das Gefüge und die mechanische Eigenschaften von Gußeisen mit Lamellengraphit*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 15, 1–24, 1963.
- [212] Patterson W., Standke W., Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 48, 174–183, 1961.
- [213] Peet M., Babu S.S., Miller M.K., Bhadeshia H.K., *Three-dimensional atom probe analysis of carbon distribution in low-temperature bainite*, Scripta Materialia, Vol. 50, 1277–1281, 2004.
- [214] Pelhan C., *Wachstum des eutektischen Kornes im Gußeisen mit Lamellengraphit in Abhängigkeit von Überhitzung und Abkühlungsgeschwindigkeit*, Giesserei praxis, 445–452, 1967.
- [215] Pietrowski S., *Żeliwo sferoidalne o strukturze ferrytu bainitycznego z austenitem lub bainitycznej*, Archiwum Nauki o Materiałach, Vol. 18, 253–260, 1997.
- [216] Pietrowski S., *Kontrola skrawalności żeliwa metodą ATD*, Archives of Foundry, Vol. 2, No. 1, 164–170, 2001.
- [217] Pietrowski S.L., Klimek T., Szymczak P., *Badania dyfrakcyjne warstwy alfinowanej na stopach żelaza*, Archives of Foundry, Vol. 22, No. 6, 392–398, 2006.
- [218] Pietrowski S., Pisarek B., Władysiak R., *System komputerowy kontroli i sterowania jakością żeliwa z wykorzystaniem metody ATD*, Archives of Foundry, Vol. 4, No. 2, 222–229, 2002.
- [219] Pietrowski S., Szymczak T., *Wpływ wybranych czynników technologicznych na budowę warstwy alfinowanej na stopach żelaza*, Archives of Foundry, Vol. 19, No. 6, 124–130, 2010.
- [220] Pietrowski S.Z., Bajerski P., *Żeliwo Ni-Resist o obniżonej zawartości niklu*, Archives of Foundry, Vol. 17, No. 5, 445–458, 2005.
- [221] Piwowarsky E., *Hochwertiges Gusseisen*, Springer-Verlag, Berlin, 1951.
- [222] Plenard E., *Relations entre la capacite d’amortissement, la structure et diverses propriete’s mecaniques des fontes*, Fonderie, 201, 1962.
- [223] Podrzucki C., *Żeliwo – struktura, właściwości, zastosowanie*, Wyd. ZG STOP, Kraków, 1991.
- [224] Pour Asiabi H., *Microstructure and tribological beha viour of ausferritic Mn-Ni-Cu-Mo alloyed ductile iron*, International Iron & Steel Symposium, Karabük, Türkiye, 2012.
- [225] Prowans S., *Metaloznawstwo*, Wyd. PWN, Warszawa, 1997,
- [226] Przybyłowicz K., *Metaloznawstwo*, Wyd. PWN, Warszawa, 1996,
- [227] Przystupiński H., Chorzępa S., Janus A., *Wpływ wybranych parametrów aluminiowania żeliwnych wkładek Nir-Rsist do połączeń Alfer*, Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr., Nr 395, 56–64, 1977.
- [228] Przystupiński H., Chorzępa S., Janus A., *Badania jakosci polaczen dyfuzyjnych: wkładka zeliwna-material tloka*, Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr., Nr 423, 57–63, 1978.
- [229] Przystupiński H., Chorzępa S., Janus A., Orzechowski W., Bialek Z., Zajączkowski T., Patent No. P 220448 *Żeliwo stopowe austenityczne*, 1982.
- [230] Przystupiński H., Janus A., Ankudowicz B., Chorzępa S., Cichon J., *Zastosowanie metody ATD do okreslania wpływu zmian składu chemicznego na proces krystalizacji zeliwa austenitycznego*, Raporty Inst. Technol. Bud. Masz. PWr., SPR, Nr 81, 1986.
- [231] Putatunda S.K., Yang J., Gundlach R.B., *Development of an austenitic structural steel*, Materials and Design, Vol. 26, 534–544, 2005.
- [232] Radzikowska J.M., *Effect of specimen preparation on evaluation of cast iron microstructures*, Materials Characterization, Vol. 54, 287–304, 2005.
- [233] Radzikowska J.M., *Metallography and Microstructures of Cast Iron*, ASM Handbook, Vol. 9: Metallography and Microstructures, 1987.
- [234] Rajasekhar K., Harendranath C.S., Raman R., Kulkarni S.D., *Microstructural Evolution during Solidification of Austenitic Stainless Steel Weld Metals: A Color Metallographic and Electron Microprobe Analysis Study*, Materials Characterization, Vol. 38, 53–65, 1997.
- [235] Ramanathan S., Mallya U.D., *Properties of arc furnace melted cast iron-significance of eutectic cell count as a control parameter*, British Foundryman, Vol. 89, 13–19, 1982.

- [236] Reed S.J., *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, 1993.
- [237] Riabov V., *Alitirovanie stali*, Izd. Metallurgija, Moskva, 1964.
- [238] Ribeiro C.A.S., Santos D., Baumgart W., *The use of thermal analysis techniques into the prediction of shape factor of graphite*, Mater. Sci. Forum, 455/456, 699–702, 2004.
- [239] Rickard J., *A note on the influence of furnace holding time on chill and mottle formation*, B.C.I.R.A. Journal of Research and Development, No. 5, 23–28, 1957.
- [240] Rivera G.L., Boeri R.E., Sikora J.A., *Solidification of gray cast iron*, Scripta Materialia, Vol. 50, 331–335, 2004.
- [241] Rohrig K., *Austenitic cast iron--properties and applications*, Konstruieren & Giessen, Vol. 18, No. 3, 1993.
- [242] Röhring K., Wolters D., *Legiertes Gusseisen T.I. Gusseisen mit Lamellengraphit und karbidisches Gusseisen*, Düsseldorf, Giesserei-Verlag, 1970.
- [243] Rudnik S., *Metaloznawstwo*, Wyd. PWN, Warszawa, 1996.
- [244] Rukadikar M.C., Reddy G.P., *Influence of chemical composition and microstructure on thermal conductivity of alloyed pearlitic flake graphite cast irons*, Journal of Materials Science, Vol. 21, No. 12, 4403–4410, 1986.
- [245] Rundman K.B., Parolini J.R., Moore D.J., *Relationship Between Tensile Properties and Matrix Microstructure in Austempered Gray Iron*, AFS Trans., Vol. 145, 3–15, 2005.
- [246] Ruxanda R.E., Stefanescu D.M., Piwonka T.S., *Microstructure Characterization of Ductile Thin-Wall Iron Castings*, AFS Trans., Vol. 110, 1131–1148, 2002.
- [247] Sakwa W., *Żeliwo*, Wyd. Śląsk, Katowice, 1974.
- [248] Sakwa W., Jura S., Sakwa J., *Odporne na ścieranie stopy żelaza*. Wyd. ZG STOP, Kraków, 1980.
- [249] Santofimia M., Zhao L., Sietsma J., *Model for the interaction between interface migration and carbon diffusion during annealing of artensite – austenite microstructures in steels*, Scripta Materialia, Vol. 59, 159–162, 2008.
- [250] Schmidt K., *Elementy silników samochodowych*, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1973.
- [251] Schuermann E., Hirsch J.V., *Solidification and Transformation Equilibria of the Stable Fe-C-Si System*, Giesserei technisch-wissensch. Beihefte, Vol. 53, 398–400, 1966.
- [252] Schuermann E., Schmidt T., Tillmann F., *Activities of Carbon in γ and α Mixed Crystal of the Iron-Carbon-Silicon Alloys*, Giessereiforschung, Vol. 19, No. 1, 25–34, 1967.
- [253] Seah K.H., Hemanthb J., Sharma S.C., Rao K.V.S., *Solidification behaviour of water-cooled and subzero chilled cast iron*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 290, 172–180, 1999.
- [254] Seifer W., *Relationships Between the Mechanical Properties of Bainitic Cast Iron With Spherulitic Graphite*, Giesserei, Vol. 80, No. 4, 100–104, 1993.
- [255] Selig C., Lacaze J., *Study of Microsegregation Buildup during Solidification of Spheroidal Graphite Cast Iron*, Metallurgical and Materials Transactions B, 31B, 827–832, 2000.
- [256] Šerman P., *Vlijanie Si i C na rastvorimost medi v čugunach*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 6, 32–37, 1981.
- [257] Seyedi S., Rikhtegar R., *Reducing the nickel content by using manganese in austenitic ductile iron*, Journal of Iranian Foundryment's Society, Vol. 14, No. 4, 122–136, 1994.
- [258] Shcherbedinskii G.V., Shaidurov V.I., *Diffusion Coefficients and Thermodynamic Activity of Carbon in Iron-Manganese-Carbon Alloys*, Russ. J. Phys. Chem., Vol. 45, 1113–1115, 1971.
- [259] Shebatinov M.P., Abramenko J.E., *Properties and Wear Resistance of Austenitic Cast Iron*, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metalloy, No. 6, 32–36, 1986.
- [260] Sheiko A.A., *The influence of metallurgical factors on mechanical properties of nickel-manganese highstrength austenitic cast iron*, Protsessy Litiya, No. 1, 65–71, 1994.
- [261] Showmen R.E., Aufderheide R.C., *Process For Thin-Wall Sand Casting*, AFS Trans., Vol. 111, 567–578, 2003.

- [262] Silman G.I., Kamynin V.V., Tarasov A.A., *Effect of Copper on Structure Formation in Cast Iron*, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 7, 15–20, 2003.
- [263] Silman G.I., *Vlijanie legirujuščich elementov na metastabilnost cementita v austenite*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 5, 25–30, 1975.
- [264] Silman G.I., Pristupluk N.I., Frolcov M.S., *O nekotorych osobennostiach strukturoobrazovanija v margacevistykh čugunach i stalach*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 2, 6–10, 1977.
- [265] Silman G.I., Kamynin V.V., Goncharov V.V., *On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 49, No. 1, 387–393, 2007.
- [266] Sjo Gren T., Svensson I.L., *The Effect of Graphite Fraction and Morphology on the Plastic Deformation Behavior of Cast Irons*, Metallurgical and Materials Transactions A 38A, 840–846, 2007.
- [267] Soiński M.S., *Postać wydzielenia grafitu w sferoidyzowanym żeliwie niskoaluminowym*, Krzepnięcie Metali i Stopów, vol. 31, 189–196, 1997.
- [268] Speer J., Matlock D.K., Cooman De B.C., Schroth J.G., *Carbon partitioning into austenite after martensite transformation*, Acta Materialia, Vol. 51, 2611–2622, 2003.
- [269] Stefanescu D.M., Loper C.R. Jr, Voigt R.C., *Cooling curve structure analysis of compacted/vermicular graphite cast irons produced by different melt treatments*, AFS Trans., Vol. 90, 333–348, 1982.
- [270] Stefanescu D.M., *Mittel- und hochlegiertes Mangangusseisen*, Giesserei praxis, Vol. 21, No. 4, 419–425, 1974.
- [271] Stefanescu D.M., *Solidification and modeling of cast iron – A short history of the defining moments*, Materials Science and Engineering A, 413–414, 322–333, 2005.
- [272] Stefanescu D.M., *Modeling of Cast Iron Solidification – The Defining Moments*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38A, 1433–1447, 2007.
- [273] Stradomska J., Stradomski Z., Soiński M.S., *The Analysis of Solidification Process of Ferritic-Austenitic Cast Steel*, Arch. Foundry Eng., Vol. 9, No. 1, 83–86, 2009.
- [274] Studnicki A., Jura S., *Identyfikacja charakterystycznych temperatur krzepnięcia żeliwa chromowego*, Krzepnięcie Metali i Stopów, vol. 40, 25–31, 1999.
- [275] Studnicki A., Jura S., *Wykresy fazowe żeliwa chromowego z dodatkami Ni, Mo, V i B w zakresie krzepnięcia*, Solidification of Metals and Alloys, Vol. 40, No. 1, 197–205, 1999.
- [276] Suarez O.M., Loper Jr. C.R., *Discussion of “The Role of Manganese and Copper in the Eutectoid Transformation of Graphite Cast Iron”*, Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, 2131–2133, 2001.
- [277] Sugishita J., Fujiyoshi S., *The effect of cast iron graphite on friction and wear performance III: The lubricating effect of graphite under rolling-sliding contacts*, Wear, Vol. 77, No. 2, 181–193, 1982.
- [278] Sun G.X., Loper Jr C.R., *Influence of Hypereutectic Graphite on the Solidification of Grey Cast Iron*, AFS Trans., Vol. 91, 217–224, 1983.
- [279] Sun X.J., Li Y.X., Chen X., *Identification and evaluation of modification level for compacted graphite cast iron*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 200, 471–480, 2008.
- [280] Sy de A., *Use of cooper (an alloying element) in flake graphite cast iron*, Giesserei, No. 2, 25–32, 1964.
- [281] Sy de A., *Copper in cast iron*, AFS Trans., Vol. 67, 321–328, 1959.
- [282] Sy de A., van Eeghem Z., *Résultats des recherches sur les fontes amagnetiques au Ni-Mn-Cu*, 25-eme Congres Internationale de Fonderie, Menoire No. 6, Bruxelles 1958.
- [283] Szala J., *Zastosowanie metod komputerowej analizy obrazu do ilościowej oceny struktury materiałów*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.

- [284] Szala J., *Komputerowa analiza obrazu w metalografii ilościowej*, Informatyka w Technologii Materiałów, vol. 3, nr 1, 41–57, 2003.
- [285] Szpunar E., Patent: 66653, UKD, *Sferoidalne żeliwo austenityczne niklowo-manganowo-miedziowe*, 1973.
- [286] Szpunar E., *Wpływ miedzi na strukturę sferoidalnych żeliw austenitycznych niklowo-manganowo-miedziowych*, Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, No. 1, 12–25, 1967.
- [287] Szpunar E., *Wpływ miedzi i chromu na mikrostrukturę, twardość i zużycie ściernie żeliwa perlitycznego*, Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, nr 3–4, 77–85, 1965.
- [288] Szummer A., Sikorski K., Kaczyński Ł., Paduch J., Stróż K., *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Wyd. WNT, Warszawa, 1994.
- [289] Tabor A., Putyra P., Zarębski K., Maguda T., *Austenityczne żeliwo sferoidalne do pracy w obniżonych temperaturach*, Mechanika, vol. 106, nr 12, 21–34, 2009.
- [290] Tvrđy M., *Vyroba nosicu pistnych krouzku*, Slevarenství, No. 5, 195–202, 1981.
- [291] Vadiraj A., Balachandran G., Kamaraj K., *Structure and Property Studies on Austempered and As-Cast Ausferritic Gray Cast Irons*, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 19, No. 7, 976–983, 2010.
- [292] Vaščenko K.I., Zišcenko V.V., *Polučenje i primenenie bimetalličeskich otlivok aluminij-čugun*, Wyd. Mašinostroenie, Kijów ITI, 1961.
- [293] Vethers H., *Transformation of Austenite into Bainitic Ferrite and Martensite*, Steel Research, Vol. 67, No. 10, 408–411, 1996.
- [294] Volk W., *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Wyd. PWN, Warszawa, 1965.
- [295] Volkov A.N., Ladsky V.B., Tessaev S.T., *Austenitynyj margancovistnyj čugun*, Litejnoe Proizvodstvo, No. 1, 49–54, 1966.
- [296] Voronichin L.D., Georgieva I.J., *Dve kinetiki marternsitnogo prevraščeniya v splavach Fe-Ni-Mn*, Fizika Metallov i Metallovedenie, Vol. 44, No. 1, 207–211, 1977.
- [297] Voronenko B.I., Romatovskii I., *Bainitic High Strength Cast Iron*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 10, 28–34, 1991.
- [298] Warchala T., Borkowski S., *Zastosowanie analizy termicznej i derywacyjnej w badaniach krystalizacji żeliwa niskotytanowego*, Nowoczesne metody oceny jakości stopów, 146–151, Gliwice, 1985.
- [299] Warchala T., Soiński M.S., *Charakterystyki wydzielenia grafitu w żeliwie modyfikowanym dodatkami bizmutu i metali ziem rzadkich*, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji, nr 18, 297–306, 1998.
- [300] Wasilewski P., *Siluminy – modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości*, Solidification of Metals and Alloys No. 21, 1993.
- [301] Wesołowski K., *Metaloznawstwo i obróbka cieplna*, Wyd. WNT, Warszawa, 1981.
- [302] Williams R., Bordsworth C., *Effect of Cobalt, Copper and Manganese on the Thermodynamic Activity of Carbon in Iron-Base Austenites*, Journal Iron and Steel Institute, Vol. 210, 106–110, 1972.
- [303] Williams R., Bordsworth C., *Influence of Cooper on Properties of Austenitic Cast Iron*, Journal Iron and Steel Institute, Vol. 245, No. 5, 1143–1152, 1972.
- [304] Wołczyński W., Guzik E., *Selected problems bound with the segregation of chemical elements in massive castings*, Tendencje i kierunki rozwoju produkcji walców, XIII konferencja naukowo-techniczna, Ustroń, 2008 Kraków, Wyd. Akapit, 2008.
- [305] Wu Z.-C., Shih T.-S., *Phase Transformation and Fatigue Properties of Alloyed and Unalloyed Austempered Ductile Irons*, 2002 World Conference on ADI Paper Template, 2002.
- [306] Yiqing W., Zhikang F., Yu G., Xianhua Z., *Eutectic solidification characteristic of commercial grey cast iron*, Conference Proceedings, Cast Iron IV, Materials Research Society, 1990.
- [307] Zakharov V.A., Lazareva N.K., Chichagova N.P., *The Stability of Austenite in Alloyed Cast Iron at Low Temperatures*, Metallovedenie i Termičeskaja Obrabotka Metallov, No. 12, 49–55, 1970.

-
- [308] Zhang M.X., Kelly P.M., Gates J.D., *The effect of heat treatment on the toughness, hardness and microstructure of low carbon white cast irons*, Journal of Materials Science, Vol. 36, 3865–3875, 2001.
- [309] Zhang Y., Chen Y., He R., Shen B., *Investigation of tribological properties of brake shoe materials—phosphorous cast irons with different graphite morphologies*, Wear, Vol. 166, 179–186, 1993.
- [310] Zhenhua L., Yanxiang L., Rong Z., *Melt Quality Evaluation of Ductile Iron by Pattern Recognition of Thermal Analysis Cooling Curves*, Tsinghua Science and Technology, Vol. 23, No. 2, 142–146, 2008.
- [311] Zhou R., Jiang Y., Lu D., Zhou R., *Development and characterization of a wear resistant bainite/martensite ductile iron by combination of alloying and a controlled cooling heat-treatment*, Wear, Vol. 250, 529–534, 2001.
- [312] Zhu P., Smith R.W., *The prediction of the microstructure of cast iron using thermal analysis*, Materials Science Forum, Vol. 503, 215–216, 1996.
- [313] Zilberg J.J., Chruščova K.M., Geršman G.B., *Aluminievye splavy v traktorostroenii*, Wyd. Mašinstroenie, Moskva, 1971.
- [314] Zych J., *Analiza wad odlewów; wybrane zagadnienia*, Wyd. AGH, skrypt No. 1623, Kraków, 2001.
- [315] Żelechower M., *Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.

Forming cast structure of austenitic nickel-manganese-copper cast iron

Presented is a research into influence of chemical composition and manufacturing practice (solidification rate and heat-treatment parameters) on structure and selected properties of castings made of an alloyed nickel-manganese-copper cast iron.

Examined were over a hundred alloys with their chemical composition ranging within 1.8 to 5.0% C, 1.3 to 3.0% Si, 3.1 to 9.9% Ni, 0.3 to 7.7% Mn and 0.1 to 5.9% Cu. The test specimens were cast in shell moulds as shafts dia. 10, 20, 30 and 40 mm.

Within the performed examinations determined was, among others, qualitative and quantitative effect of chemical composition of the alloy on liquidus and solidus temperatures, solubility limit of carbon in liquid alloy and in austenite, recalescence, solidification temperature ranges of graphite eutectic and ledeburite, location of eutectic point, tendency to whitening (forming hard spots), quantity and features of graphite particles. The nickel-equivalent equation was modified by adding concentrations of carbon and silicon, as well as new values of impact intensity factors of individual elements.

The obtained results indicate that obtaining austenitic structure of castings at ambient temperature is possible when the nickel equivalent value is higher than 16%. This result is 2 to 4% lower than the values mentioned in literature.

In the alloys with the equivalent value from 16 to 20%, created is thermodynamically unstable austenite that can undergo decomposition due to a heat treatment. Tempering raw castings at 400 to 600 °C resulted in crystallisation of supersaturated lamellar ferrite, morphologically similar to that present in a cast iron hardened with the isothermal transformation (e.g. in austempered ductile iron). By changing treatment parameters (tempering time and temperature, cooling rate), the austenite decomposition ratio can be controlled to obtain, in a specific application, the most beneficial compromise between strength and plasticity of the material, like it is in the alloys with ausferritic structure. This permits producing castings characterised by good machinability in as-cast condition (austenitic structure), as well as by high strength and abrasive-wear resistance after heat treatment.

The obtained results made it possible to carry out, on a semi-technical scale, successful trials of using the Ni-Mn-Cu cast iron for inserts in cast bimetallic pistons and for cast blades of sand-slingers, exposed to intensive abrasion.

