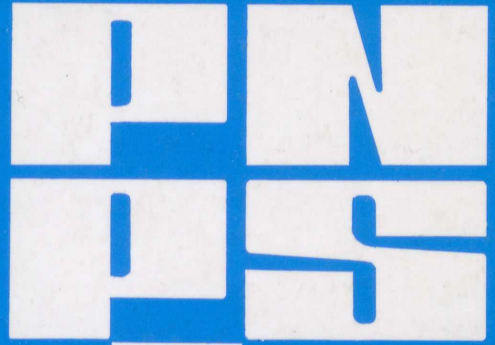


ISSN 0208-7979

**PRACE NAUKOWE
POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**



573

BOGDAN PIEKARSKI

**ODLEWY ZE STALIWA AUSTENITYCZNEGO
W BUDOWIE PIECÓW DO NAWĘGLANIA**

**TEORETYCZNE I PRAKTYCZNE
ASPEKTY PODWYŻSZANIA TRWAŁOŚCI**



SZCZECIN 2003

4

PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ NR 573
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ NR 18



BOGDAN PIEKARSKI

ODLEWY ZE STALI AUSTENITYCZNEJ W BUDOWIE PIECÓW DO NAWĘGLANIA

TEORETYCZNE I PRAKTYCZNE
ASPEKTY PODWYŻSZANIA TRWAŁOŚCI

Szczecin 2003

Recenzenci

ADAM HERNAS
MICHAŁ SZWEYCER



Opracowanie językowe

JOLANTA ORKISZ

P.111274

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ



Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. (091) 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@ps.pl
Wydanie pierwsze. Nakład 80 + 79. Ark. wydawniczych 11,5.
Druk: „Zapof”, 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. (091) 434 10 21

P.16343

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	7
2. CHARAKTERYSTYKA ŻAROWYTRZYMAŁEGO WYPOSAŻENIA PIECÓW DO NAWĘGLANIA	9
2.1. Warunki pracy	9
2.2. Odlowane oprzyrządowanie technologiczne	13
2.3. Wysokotemperaturowe stalowe stopowalniki w budowie pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej	22
2.4. Trwałość elementów wyposażenia	24
3. ODDZIAŁYWANIE ATMOSFERY NAWĘGLAJĄCEJ I UDARÓW CIEPLNYCH NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI STALWA AUSTENITYCZNEGO	27
3.1. Odporność na nawęglanie	28
3.2. Odporność na zmęczenie mechaniczne	36
3.3. Uwagi i wnioski wynikające z przeglądu literatury	33
4. TEŻKA, CEL I PROGRAM PRACY	43
5. PROCES NISZCZENIA ODLEWÓW STANOWIĄCYCH W WYPOSAŻENIU PIECÓW	45
5.1. Rury przemysłowe, łoty rolkowe i wędki	46
5.2. Palety i inne elementy służące do normowania i handlowania	47
5.2.1. Analiza przyczyn uszkodzeń i pęknięć palet	57
6. DOBÓR SKŁADU CHEMICZNEGO STALWA AUSTENITYCZNEGO: ASPEKTY OPRZYRZĄDOWANIA TECHNOLOGICZNEGO	53
6.1. Etap I – Dobór podstawowych składników stopu	55
6.1.1. Przygotowanie materiału technologicznego	59
6.1.2. Analiza skutków nawęglanych próbek	65
6.1.3. Właściwości mechaniczne i fizyczne	75
6.1.4. Opracowanie szesnastycznie stopowanej umiarkowanej i umiarkowanie obniżonej zawartości	83
6.1.5. Optymalizacja składu chemicznego stopu	93
6.2. Etap II – Rozstrzygnięcie składu chemicznego stali w procesach odlewania	94
6.2.1. Przygotowanie materiału podlewczego	94
6.2.2. Przebieg procesu oraz analiza wyników	97
6.2.2.1. Badania strukturalne	97
6.2.2.2. Właściwości mechaniczne i fizyczne	109
6.2.2.3. Optymalizacja składu chemicznego stali	113
7. ANTYNAWĘGLENOWE PODMIKI ODPORNE W WARUNKACH UDARÓW CIEPLNYCH	117
7.1. Dobór materiału na podmi	118
7.2. Metody badania trwałości podmi i metody ich stosowania w odlewnictwie	119
7.2.1. Metoda przelotowa	119
7.2.2. Metoda wagi	124
7.2.3. Metoda efektowa	133
8. PODSUMOWANIE WNIOSKÓW PRACY I WNIOSKI	171
LITERATURA	173
STRESZCZENIE	177
ABSTRACT	185
REZJME	185

Autor wyraża podziękowanie

Panu prof. dr. hab. inż. Mieczysławowi Wysiękiemu
za inspirujące rozmowy i wieloletnią opiekę naukową
Koleżankom i Kolegom z Zakładu Metaloznawstwa
i Odlewnictwa za pomoc w realizacji badań

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	7
2. CHARAKTERYSTYKA ŻAROWYTRZYMAŁEGO WYPOSAŻENIA PIECÓW DO NAWĘGLANIA	9
2.1. Warunki pracy	9
2.2. Odlewane oprzyrządowanie technologiczne	13
2.3. Wysokostopowe staliwa stosowane w budowie pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej	22
2.4. Trwałość elementów wyposażenia	24
3. ODDZIAŁYWANIE ATMOSFERY NAWĘGLAJĄCEJ I UDARÓW CIEPLNYCH NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI STALIWA AUSTENITYCZNEGO	27
3.1. Odporność na nawęglanie	28
3.2. Odporność na zmęczenie cieplne	36
3.3. Uwagi i wnioski wynikające z przeglądu literatury	31
4. TEZA, CEL I PROGRAM PRACY	43
5. PROCES NISZCZENIA ODLEWÓW STANOWIĄCYCH WYPOSAŻENIE PIECÓW	45
5.1. Rury promieniujące, tory rolkowe i wirniki	45
5.2. Palety i inne elementy służące do uformowania i transportu wsadu	47
5.2.1. Analiza przyczyn odkształcania i pękania palet	57
6. DOBÓR SKŁADU CHEMICZNEGO STALIWA AUSTENITYCZNEGO NA ELEMENTY OPRZYRZĄDOWANIA TECHNOLOGICZNEGO	63
6.1. Etap I - Dobór podstawowych składników staliwa	63
6.1.1. Przygotowanie materiału badawczego	63
6.1.2. Analiza struktury nawęglonych próbek	68
6.1.3. Właściwości mechaniczne i fizyczne	75
6.1.4. Opracowanie matematyczno-statystyczne wyników pomiarów i omówienie otrzymanych zależności	82
6.1.5. Optymalizacja składu chemicznego staliwa	90
6.2. Etap II — Rozszerzenie składu chemicznego staliwa o pierwiastki stabilizujące	94
6.2.1. Przygotowanie materiału badawczego	94
6.2.2. Przebieg badań oraz analiza wyników	97
6.2.2.1. Badania strukturalne	97
6.2.2.2. Właściwości mechaniczne i fizyczne	109
6.2.2.3. Optymalizacja składu chemicznego staliwa	113
7. ANTYNAWĘGLENIOWE POWŁOKI DO PRACY W WARUNKACH UDARÓW CIEPLNYCH	117
7.1. Dobór materiału na powłoki	117
7.2. Metody konstituowania powłok i oceny ich skuteczności ochronnej	118
7.2.1. Metoda proszkowa	119
7.2.2. Metoda pasty	124
7.2.3. Metoda odlewnicza	123
8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I WNIOSKI	127
LITERATURA	133
STRESZCZENIE	141
ABSTRACT	143
PE3IOME	145

1. WPROWADZENIE

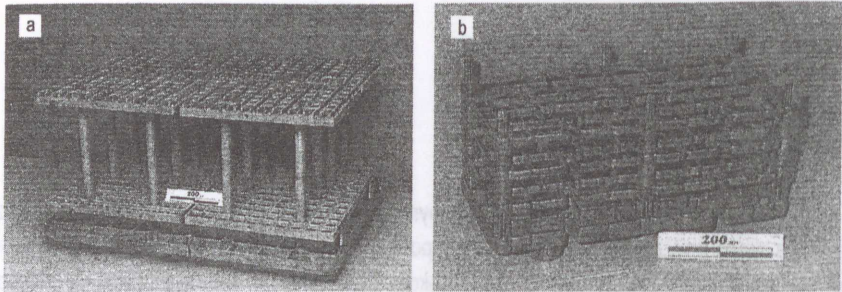
Nawęglanie jest najpowszechniej stosowanym procesem obróbki cieplno-chemicznej. Przynajmniej połowa części podzespołów mechanicznych podlega tej metodzie utwardzania powierzchniowego. Szacuje się, że w przemyśle światowym pracuje około 200 tysięcy pieców, agregatów lub pełnych linii technologicznych do nawęglania [86, 101].

O niezawodności i trwałości pieców do nawęglania decyduje przede wszystkim trwałość ich metalowego żarowytrzymałego wyposażenia, w którego skład wchodzi takie elementy jak: retorty, rury promieniujące, tory rolkowe, wirniki, palety, kosze, zawieszki z półkami, itp. [36, 50, 87, 101].

Wprowadzanie nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych, których celem jest podwyższenie trwałości elementów wyposażenia ze względu na tak istotne ich znaczenie dla kosztów eksploatacji pieców, jest z oczywistych powodów tematem niewielu publikacji, zwykle o ogólnym charakterze [87, 139, 140, 145, 147, 155, 160, 161, 162].

W kraju na przełomie lat 60. i 70. obszerne badania na temat stosowania stopów żaroodpornych i żarowytrzymałych w budowie pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej prowadził zespół kierowany przez Prof. M. Pachowskiego z Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. W okresie bardzo dużego deficytu niklu w krajowym przemyśle metalurgicznym zaprezentowane wyniki badań pozwoliły na przełamanie administracyjnej bariery ograniczeń materiałowych, a w konsekwencji na wprowadzenie do tej dziedziny techniki, wyżej stopowych gatunków stali (staliwa) [107, 108].

Problematyką podwyższania trwałości odlewanych wyposażenia pieców do nawęglania zespół Odlewni Politechniki Szczecińskiej został zainteresowany przez Fabrykę Samochodów Małolitrażowych w Bielsku-Białej w połowie lat 70. Początkowo współpraca ograniczała się jedynie do wykonywania krótkich serii odlewów. W skali potrzeb odbiorcy było to niewielkie uzupełnienie importu z Europy Zachodniej i dostaw z innych polskich odlewni. Trudności gospodarcze przełomu lat 70. i 80. zmusiły FSM do poszukiwania oszczędności — w tym przypadku głównie poprzez zastąpienie kosztownego importu krajową produkcją. Okazało się jednak, że dotychczasowi polscy wytwórcy wyposażenia pieców z różnych powodów nie byli zainteresowani zapewnieniem odbiorcy całego potrzebnego asortymentu odlewów o jakości porównywalnej z zagraniczną [122]. Ta sytuacja spowodowała, że współpraca pomiędzy FSM (obecnie Fiat Auto Poland SA) a Politechniką Szczecińską przybrała zupełnie inny charakter. W latach 80. Odlewnia P. Sz. została głównym dostawcą żarowytrzymałych odlewów do komorowych i przepychowych pieców do nawęglania. Realizowane do 2001 roku prace badawcze i wdrożeniowe objęły prawie wszystkie zagadnienia związane z projektowaniem, wytwarzaniem i eksploatacją tego typu odlewów [79]. W ostatnim dziesięcioleciu została nawiązana również współpraca z głównymi krajowymi producentami pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej: Seco/ Warwick Sp. z o. o. i LZT Elterma SA. Poszerzyło to obszar zainteresowań zespołu o odlewy pracujące w innego typu piecach, w tym piecach próżniowych (rys. 1) i jednocześnie umożliwiło wykorzystanie zdobytych wcześniej doświadczeń w szerszym zakresie. Prace badawcze były realizowane także za pomocą środków budżetowych w ramach programów: CPBP 02.09. „Krzepnięcie i krystalizacja metali” i CPBR 2.4. „Nowe materiały i technologie”.



Rys. 1. Przykłady odlewanych wielopoziomowych zestawów wykonanych w Odlewni Politechniki Szczecińskiej [36]: a) do pieca do nawęglania, b) do pieca próżniowego; zestaw b jest konstrukcją własną

Autor zajmuje się problematyką trwałości żarowytrzymałych odlewów stosowanych w budowie różnego typu pieców od początku lat 80. Z tego zakresu, ważniejszy opublikowany dorobek naukowo-badawczy mieści się w dwóch grupach tematycznych:

1. Zmiany struktury i właściwości odlewów w trakcie eksploatacji.
2. Podwyższanie trwałości odlewów poprzez:

- odpowiedni dobór składu chemicznego stopów,
- zastosowanie powłok ochronnych konstytuowanych różnymi metodami,
- analizę konstrukcji odlewów i procesu ich wykonywania.

Niniejsza rozprawa przedstawia rozwinięcie wyników indywidualnych i zespołowych badań autora z zakresu materiałowych aspektów podwyższania trwałości odlewanego wyposażenia pieców do nawęglania. Rozprawa składa się z dwóch części. W pierwszej części, w rozdziałach 2 i 3, na podstawie literatury i badań własnych scharakteryzowano i sklasyfikowano żarowytrzymałe elementy wyposażenia pieców, zestawiono typowe stopy stosowane do ich wykonywania oraz dokonano przeglądu dotychczas prowadzonych badań na temat wpływu atmosfery nawęglającej i cyklicznych zmian temperatury pracy na zmiany mikrostruktury i właściwości staliwa austenitycznego, a także możliwości podwyższania jego odporności na nawęglanie i zmęczenie cieplne. Zaprezentowano również przykłady rozwiązań konstrukcyjnych charakterystycznych dla tej grupy produktów. W drugiej, zasadniczej części rozprawy, w rozdziałach od 5 do 7, przedstawiono:

- proces niszczenia, jakiemu podlegają odlewane elementy wyposażenia pieców do nawęglania w trakcie eksploatacji,
- ilościowy opis wpływu składu chemicznego staliwa austenitycznego na jego odporność na nawęglanie, skłonność do tworzenia pęknięć i wybrane właściwości mechaniczne,
- przykłady optymalizacji składu chemicznego staliwa austenitycznego na elementy oprzyrządowania technologicznego pieców,
- badania nad wykorzystaniem żaroodpornych powłok na bazie aluminium w celu ograniczenia procesu nawęglania odlewów.

Rozdział 7, ze względu na obszerność przeprowadzonych badań i w dużej części zespołowy ich charakter, ma głównie postać przewodnika po wcześniejszych publikacjach. Do kompleksowego zaprezentowania i podsumowania całości badań nad antynawęgleniowymi powłokami upoważnia autora uczestnictwo w każdym z etapów ich realizacji.

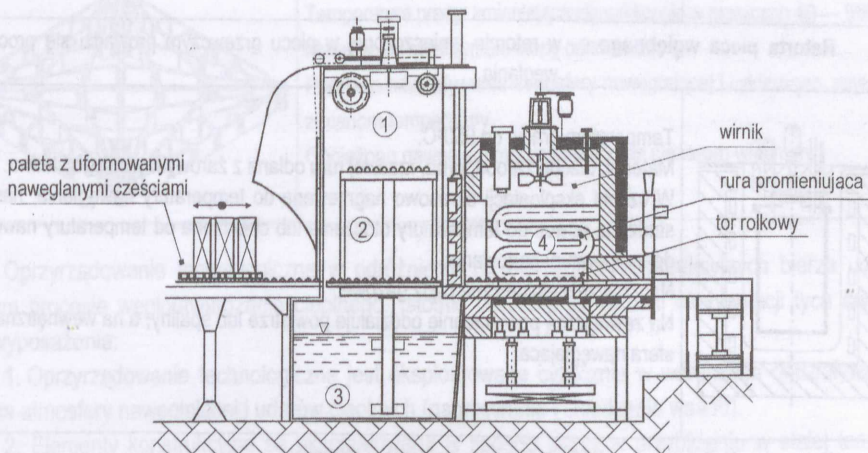
2. CHARAKTERYSTYKA ŻAROWYTRZYMAŁEGO WYPOSAŻENIA PIECÓW DO NAWĘGLANIA

Podstawowymi typami pieców do nawęglania są piece wgłębne, komorowe i przepychowe. Współpracują one z urządzeniami zapewniającymi wytworzenie atmosfery nawęglającej oraz załadunek, hartowanie, mycie i odpuszczanie nawęglanych części. Zastosowanie danego pieca uzależnione jest głównie od rodzaju części, wielkości produkcji i wymagań odnośnie warstwy nawęglonej [50, 101].

Żarowytrzymałe metalowe części wyposażenia pieców należy podzielić na dwie grupy:

1. **Elementy konstrukcyjne pieców.** Są nimi zamontowane w piecu na stałe takie części jak: retorty, rury promieniujące, tory rolkowe, wirniki, podpory (rys. 2). Ich kształt wynika z pełnionych funkcji, a wymiary uzależnione są od wielkości i typu pieca.

2. **Oprządowanie technologiczne służące do uformowania i transportu wsadu.** Zalicza się do niego: palety, kosze, zawieszki z półkami, itp. Ich kształt zależy przede wszystkim od wielkości i ilości nawęglanych części, a zewnętrzne wymiary dostosowane są do kształtu i rozmiarów komory roboczej pieca.



Rys. 2. Rozmieszczenie żarowytrzymałych elementów wyposażenia na przykładzie schematu komorowego pieca do nawęglania [36, 87, 101]: 1 — komora chłodnicza, 2 — winda hartowania zanurzeniowego, 3 — wanna hartownicza, 4 — komora robocza

2.1. Warunki pracy

Warunki pracy wyposażenia pieców do nawęglania wynikają głównie z:

1. Parametrów procesu węgłoutwardzania cieplnego, który jest opisany przede wszystkim przez temperaturę i czas nawęglania, potencjał węglowy atmosfery, temperaturę hartowania i rodzaj ośrodka chłodzącego.

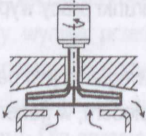
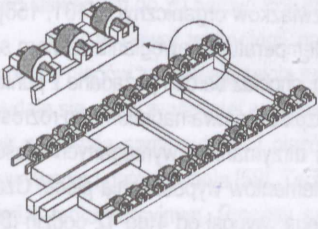
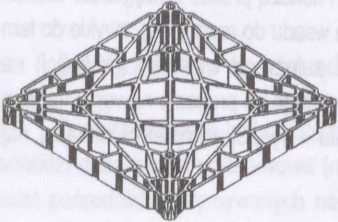
2. Zadań, jakie pełnią poszczególne elementy wyposażenia w procesie węgloutwardzania cieplnego.

Schematy podstawowych elementów wyposażenia pieców, funkcje jakie pełnią, warunki ich pracy oraz stopy stosowane do ich wykonywania zestawiono w tablicy 1. W zestawieniu pominięto cały szereg żarowytrzymałych elementów wyposażenia (na przykład podpory rur promieniujących montowane w wymurówce, wkłady w wymiennikach ciepła, progi w komorze roboczej), których trwałość przekracza czas pomiędzy planowanymi remontami pieca (ich obecność nie wpływa na awaryjność pieca). Należy również zaznaczyć, że w zależności od typu, dany piec, poza jednym lub kilkoma wirnikami i oprzyrządowaniem technologicznym, może nie mieć innych wymienionych w tablicy elementów.

Tablica 1. Charakterystyka wybranych elementów wyposażenia pieców do nawęglania [36, 50, 101]

<p>Retorta generatora atmosfery endotermicznej — w retorcie umieszczonej w piecu zachodzi konwersja gazu opałowego z powietrzem w obecności katalizatora niklowego</p>	
	<p>Temperatura pracy: 1020 — 1080°C. Materiał: żaroodporna walcowana lub odlewana rura. Obciążenie robocze ścianek retorty ciężarem własnym i katalizatora niklowego. Nagrzewanie elektryczne bądź gazowe. Na zewnętrzną powierzchnię oddziałuje powietrze lub spaliny, a na wewnętrzną atmosfera nawęglająca.</p>
<p>Retorta pieca wglębnego — w retorcie umieszczonej w piecu grzewczym prowadzi się proces nawęglania</p>	
	<p>Temperatura pracy: do 950°C. Materiał: blacha żaroodporna, rzadziej rura odlana z żarowytrzymałego staliwa. W czasie eksploatacji okresowo nagrzewana do temperatury nawęglania, następnie studzona powoli do temperatury otoczenia lub chłodzona od temperatury nawęglania do temperatury hartowania. Nagrzewanie elektryczne bądź gazowe. Na zewnętrzną powierzchnię oddziałuje powietrze lub spaliny, a na wewnętrzną atmosfera nawęglająca.</p>
<p>Rura promieniująca — pełni funkcję grzejnika komory roboczej</p>	
	<p>Temperatura pracy: 900 — 1050°C. Materiał: odlewana, rzadziej walcowana, żarowytrzymała rura jedno lub wieloczołnowa. W zależności od sposobu mocowania w piecu, pod własnym ciężarem, podlega obciążeniu rozciągającemu lub zginającemu. Ogrzewana elektrycznie bądź gazowo. Na zewnętrzną powierzchnię oddziałuje atmosfera nawęglająca, a na wewnętrzną powietrze bądź spaliny.</p>

Tablica 1 cd.

<p>Wirnik — zapewnia równomierną cyrkulację atmosfery nawęglającej w piecu</p>	
	<p>Temperatura pracy: 880 — 950°C. Materiał: żarowytrzymałe stopy odlewnicze, rzadziej żaroodporna blacha. Obciążony dynamicznie siłą odśrodkową (wykonuje do 2000 obr/min) przy jednoczesnym oddziaływaniu atmosfery nawęglającej.</p>
<p>Tor rolkowy — ułatwia przemieszczanie wsadu wewnątrz komory roboczej</p>	
	<p>Temperatura pracy: zróżnicowana na długości w granicach 650 — 950°C. Materiał: żarowytrzymałe stopy odlewnicze. Obciążony wsadem oraz siłami tarcia spowodowanymi jego przepychaniem. Poddany ciąglemu oddziaływaniu atmosfery nawęglającej w czasie eksploatacji pieca, a powietrza w czasie rozruchu.</p>
<p>Paleta oraz inne elementy służące do uformowania i transportu nawęglanych części</p>	
	<p>Temperatura pracy: zmieniająca się cyklicznie w granicach 40 — 950°C. Materiał: żarowytrzymałe stopy odlewnicze. Poddana oddziaływaniu atmosfery nawęglającej i cyklicznym, szybkim zmianom temperatury. Obciążona nawęglanymi częściami oraz ciężarem własnym.</p>

Oprzyrządowanie technologiczne w odróżnieniu od elementów konstrukcyjnych bierze udział w całym procesie węgloutwardzania cieplnego. Istotnie odróżnia to warunki eksploatacji tych dwóch grup wyposażenia:

1. Oprzyrządowanie technologiczne jest eksploatowane cyklicznie w warunkach oddziaływania głównie atmosfery nawęglającej i udarów cieplnych (nagrzewanie i chłodzenie wsadu).
2. Elementy konstrukcyjne są eksploatowane w sposób ciągły w przybliżeniu w stałej temperaturze, w atmosferze nawęglającej i utleniającej lub spalin (retorty, rury promieniujące) albo nawęglającej (wirniki, tory rolkowe).

Elementy wyposażenia pieców wykonuje się głównie z żarowytrzymałych stopów o osnowie austenicznej [47, 50, 80, 87, 101, 108, 149, 161]. Kształt większości elementów sprawia, że najprostszą i najtańszą techniką ich wytwarzania jest odlewanie [50, 87, 101]. Wyjątek stanowią retorty o dużych średnicach, które łatwiej i taniej jest zwinąć z blachy żaroodpornej. Podobnie można też wykonywać rury promieniujące. Jednak w tych dwóch przypadkach trwałość wyrobu zależy między innymi od wytrzymałości na pełzanie materiału użytego do jego wykonania, a ta jest zdecydowanie wyższa dla staliwa niż stali [7, 99, 162, 187]. W tej dziedzinie, tak jak w innych dziedzinach techniki, o sposobie wykonania elementu decyduje zawsze łączna analiza trwałości i kosztów wytwarzania [87, 154].

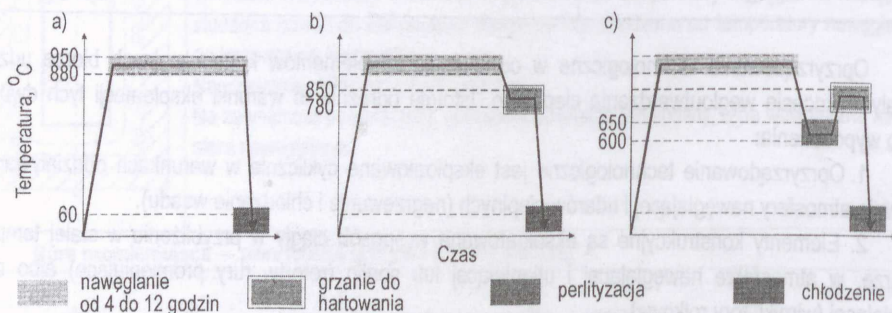
Odlewy elementów, poza nielicznymi wyjątkami, wykonywane są metodą odlewania grawitacyjnego w formach piaskowych formowanych ręcznie lub maszynowo [36, 73, 87, 145, 149]. Wprowadza się je do eksploatacji zwykle po wyżarzaniu odprężającym [36, 87, 161].

Poniżej uszczegółowiono, w stosunku do danych zawartych w tablicy 1, warunki pracy wyposażenia wynikające jedynie z technologii procesu węgłoutwardzania cieplnego.

Atmosfera nawęglająca. Najpowszechniej obecnie stosowaną metodą nawęglania jest nawęglanie w atmosferze endotermicznej wzbogaconej. Atmosferę tę wytwarza się poza piecem, w generatorze, poprzez niepełne spalanie gazu ziemnego lub propanu z powietrzem, a następnie po wzbogaceniu surowym gazem wprowadza do pieca. Atmosfera endotermiczna pozwala na otrzymanie dowolnego potencjału węglowego w całym, potrzebnym w procesach nawęglania zakresie (od 0,7 do 1,2%). Stosuje się również atmosfery niegeneratorowe wytworzone z ciekłych związków organicznych [101, 156].

Temperatura i czas nawęglania. Powszechnie stosowana temperatura nawęglania zawiera się w granicach 880 — 950°C. Wyższe wartości temperatury nawęglania, chociaż bardzo pożądane z punktu widzenia skrócenia czasu procesu są niekorzystne z powodu: niebezpieczeństwa nadmiernego rozrostu ziarn w nawęglanej stali, trudności związanych z zapewnieniem i utrzymaniem wymaganych właściwości atmosfery nawęglającej oraz istotnego obniżenia trwałości elementów wyposażenia pieca. Czas procesu nawęglania, w zależności od temperatury, w której przebiega, wynosi od 4 do 12 godzin [86, 101, 156].

Nagrzewanie i chłodzenie wsadu (nawęglanych części wraz z elementami służącymi do ich uformowania). Te czynności technologiczne kolejno rozpoczynają i kończą proces nawęglania. Charakteryzuje je szybki przebieg (rys. 3). Wynika on z faktu wprowadzania wsadu do rozgrzanej, zwykle do temperatury nawęglania, komory roboczej pieca. Czas nagrzewania zależy od wielkości (grubości) nawęglanych części, a także od masy wsadu. Szybkie chłodzenie następuje po procesie nawęglania (bezpośrednio lub po wstępnym chłodzeniu lub chłodzeniu i nagrzewaniu — rys. 3) w kąpeli chłodzącej, najczęściej w oleju o temperaturze 40 — 60°C.



Rys. 3. Schematy przebiegów temperatury w procesach nawęglania [101,156]: a) z hartowaniem bezpośrednim, b) z hartowaniem bezpośrednim i z podchładzaniem, c) z hartowaniem bezpośrednim i z przemianą perlityczną

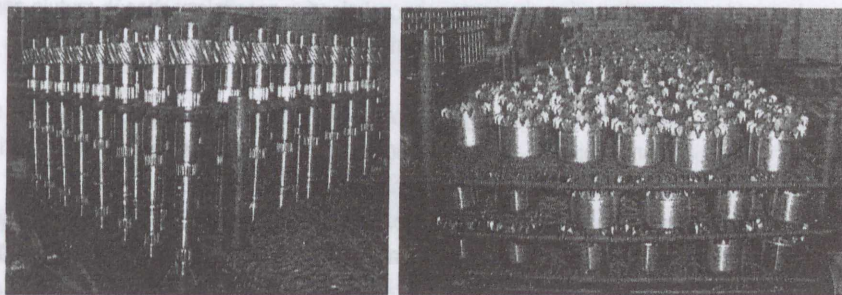
Proces węgłoutwardzania cieplnego kończy mycie wsadu w alkalicznych roztworach wodnych o temperaturze 90°C, płukanie, suszenie i wygrzewanie w temperaturze 180°C [86, 101, 156].

Przedstawione powyżej informacje opisują tradycyjną technologię nawęglania. Stosuje się ją od dziesięcioleci i, jak należy sądzić po ilości pracujących na świecie pieców, zachowa ona swój prymat jeszcze długo. W przyszłości zastąpi ją technologia nawęglania próżniowego. Pierwsze przemysłowe wersje pieców do nawęglania próżniowego pracują już z powodzeniem od lat 70. [86]. Atrakcyjność tej metody wynika przede wszystkim z faktu istotnego skrócenia czasu prowadzenia procesu dzięki zastosowaniu wyższych temperatur nawęglania (950 — 1050°C). Węgiel do dyfuzyjnego nasycania austenitu pozyskuje się w wyniku reakcji termicznego rozpadu węglowodorów alifatycznych (najczęściej propanu). Dla sprostania coraz ostrzejszym wymaganiom w zakresie ochrony środowiska oraz w celu ograniczenia odkształceń przedmiotów hartowanych często stosuje się w tego rodzaju piecach oziębianie wsadu w gazach obojętnych (zwykle w strumieniu azotu przepływającego przez komorę pieca pod ciśnieniem do 20 barów) [59, 85, 86].

Czy w nowej technologii nawęglania dotychczas stosowane żarowytrzymałe elementy wyposażenia pieców zachowają swoją funkcję i kształt? Na podstawie obecnie dostępnych informacji [85, 86] wydaje się, że przynajmniej w grupie oprzyrządowań technologicznych zmian takich nie będzie chociaż, jak przynajmniej sami wytwórcy pieców, szereg rozwiązań konstrukcyjnych jest jeszcze w fazie dopracowywania i patentowania [59]. Technologia nawęglania próżniowego jest stosowana najszerzej w przemyśle motoryzacyjnym. Procesy są prowadzone w temperaturze 960 — 980°C [86] i wymagają dla zapewnienia odpowiedniej cyrkulacji atmosfery luźniejszego (w stosunku do technologii tradycyjnej) załadunku nawęglanych części [180]. Jeżeli okaże się to trwałą cechą tego procesu, to stosowane dotychczas żarowytrzymałe metalowe materiały zachowają swoją przydatność.

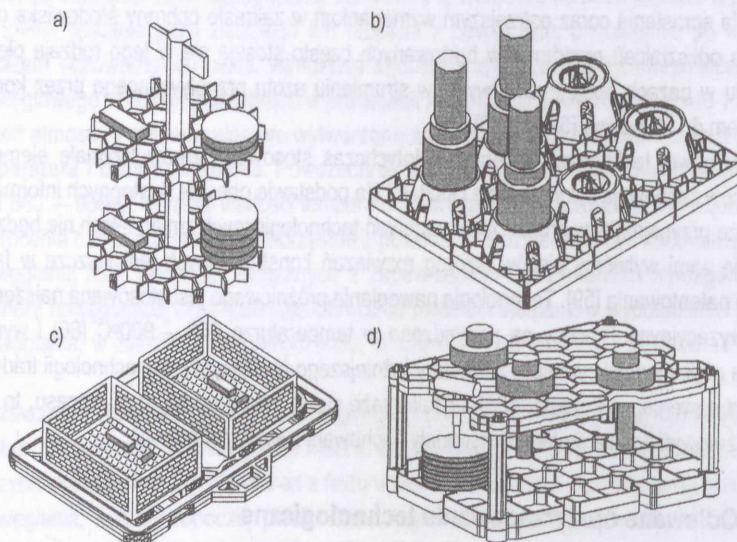
2.2. Odlewane oprzyrządowanie technologiczne

Oprzyrządowanie technologiczne jest zwykle konstrukcją złożoną z kilku elementów. W jej skład wchodzi duża paleta podstawowa (nośna) oraz, w zależności od potrzeb, kosze lub jedna bądź kilka palet pośrednich utrzymywanych nad podstawą za pomocą słupków (rys. 1, 4, 5d). Pomiędzy nimi, często z wykorzystaniem dodatkowych zawieszek, mocowane są nawęglane części. Zewnętrzne wymiary takich zestawów mogą wynosić 1500×1000×600 mm [36, 145]. Przykładem dużego zestawu jest zestaw do nawęglania półosi przedstawiony na rysunku 1a. Składa się z 335 części (odlewów) o łącznej masie 205 kg. Umieszcza się na nim 260 sztuk półosi o łącznej masie 572 kg.



Rys. 4. Przykłady rozmieszczenia nawęglanych części w oprzyrządowaniu technologicznym pieca przepychowego (paleta nośna o wym. 560×560×38 mm) [36]

W trakcie projektowania tego typu konstrukcji należy równocześnie zagwarantować właściwy przepływ atmosfery nawęglającej pomiędzy nawęglanymi częściami oraz minimalną masę oprzyrządowania przy maksymalnej jego wytrzymałości i ładowności [36, 145]. Kształty typowych konstrukcji oprzyrządowań przedstawiono na rysunku 1, 4 i 5. W przypadku pieców wgłębnych paleta nośna ma okrągły kształt (rys. 5a). W piecach komorowych i przepychowych jest ona kwadratowa lub prostokątna (rys. 4, 5b — d).



Rys. 5. Schematy typowych zestawów służących do uformowania i transportu nawęglanych części z pokazanymi sposobami ich rozmieszczania [36]: a) zawieszka z półkami, b) paleta ze stojakami, c) paleta z koszami siatkowymi, d) paleta dwupoziomowa

Poprawne zaprojektowanie oprzyrządowania ma decydujące znaczenie dla kosztów eksploatacji pieców [36, 50, 87, 101]. Wynika to przede wszystkim z następujących faktów:

- ukształtowanie oprzyrządowania zależy głównie od rodzaju i kształtu nawęglanych części, co powoduje, że w większości przypadków jest ono w części lub w całości projektowane indywidualnie,
- obecność oprzyrządowania w komorze roboczej pieca w zasadniczy sposób rzutuje zarówno na wydajność jak i przebieg procesu nawęglania, ponieważ jego masa stanowi nawet do 50% masy wsadu załadowywanego do pieca,
- awaria oprzyrządowania znajdującego się w piecu może spowodować bardzo duże straty. W przypadku gdy uszkodzone elementy zablokują piec, zachodzi konieczność jego wyłączenia i ostudzenia w celu usunięcia wsadu. Zwykle też trzeba złomować nawęglane części.

Poniżej scharakteryzowano zasady obowiązujące przy kształtowaniu odlewanego oprzyrządowania technologicznego. Za pomocą przykładów rozwiązań konstrukcyjnych, wybranych z praktyki autora, wskazano również na przyczyny obserwowanych w czasie eksploatacji różnic w trwałości (rozdział 2.4) pomiędzy odlewami pełniącymi te same zadania. Cienkościenna i dodatkowo, w przypadku palet, ażurowa konstrukcja oprzyrządowań odpowiada warunkom krzepnięcia jednoczesnego. Pozwala to na

wykorzystywanie przy ich projektowaniu rozwiązań, które stosuje się w celu zapobiegania tworzeniu się w odlewach wad wewnętrznych oraz nadmiernych naprężeń odlewniczych mogących stworzyć w czasie stygnięcia niebezpieczeństwo powstawania odkształceń i pęknięć [35 — 37, 73, 122, 123, 147, 163].

Ogólne wymagania dotyczące kształtowania tego typu odlewów sprowadzają się do przestrzegania czterech podstawowych zasad:

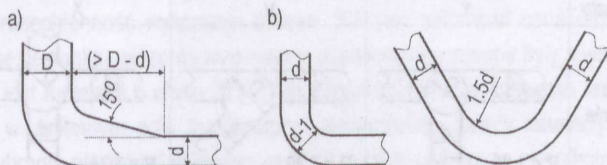
1. Grubość ścianek powinna być w miarę możliwości jednakowa i jak najcieńsza. Należy unikać większych skupień materiału oddzielonych od innych części cienkimi ściankami. Przejścia między ściankami o różnej grubości muszą być możliwie łagodne.

Komentarzem do tego zalecenia są dwie ważne informacje:

- ◆ Masa zaprojektowanej konstrukcji rzutuje wprost na wydajność i przebieg procesu nawęglania. Każdy ujęty z niej kilogram pozwala zaoszczędzić do 36€/ rok tylko z tytułu oszczędności energii grzewczej [164].

- ◆ O grubości ścianek z reguły nie decyduje masa załadowywanego wsadu, ale ich minimalna grubość gwarantująca w danej metodzie odlewania zachowanie minimalnego przekroju wnęki formy odlewniczej zapewniającego właściwe jej wypełnienie ciekłym metalem. Porównując teoretyczną i rzeczywistą nośność eksploatowanych zestawów można wykazać, że grubość ich ścianek mogłaby być cieńsza (dla danej masy nawęglanych części) niż zastosowana [52]. W praktyce grubość ścianek, w zależności od gabarytów odlewów, mieści się w granicach od 5 do 12 mm przy wysokości rzędu 30 do 60 mm. Podobną grubość mają pozostałe współpracujące elementy, przy czym wraz ze zmniejszaniem się przenoszonych przez odlewy obciążenia, ścianki o przekrojach prostokątnych zastępowane są ściankami o przekrojach kwadratowych.

Miejsca łączeń ścianek o różnej grubości oraz zmiany kierunku przebiegu ścianek są w odlewach potencjalnymi źródłami wzrostu koncentracji naprężeń cieplnych w trakcie eksploatacji. Poprawne ukształtowanie tych miejsc (rys. 6) zmniejsza negatywne dla trwałości odlewu skutki ich obecności. Przejście między grubszymi i cieńszymi przekrojami musi być łagodne (rys. 6a), a zaokrąglenia wykonane odpowiednio dużymi promieniami (rys. 6b). W miejscach łączenia ścian wprowadza się promienie zaokrąglenia, których wartość wynosi zwykle od 1/6 do 1/3 grubości [36, 154].

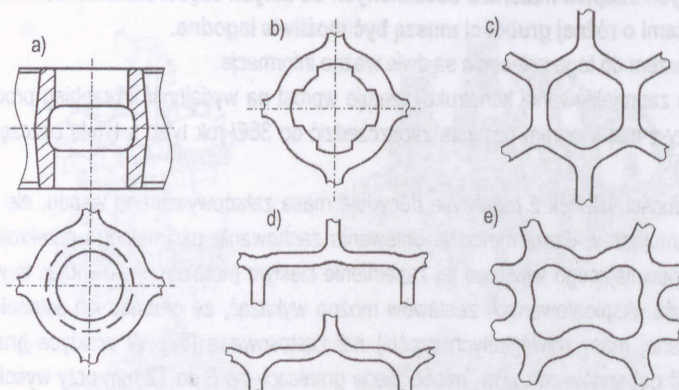


Rys. 6. Zalecane sposoby kształtowania naroży w odlewach palet o różnych (a) i jednakowych przekrojach ścian (b) [161]

2. Konstrukcja odlewu powinna być oparta na połączeniach ścianek typu T, Y, V oraz L w miarę konieczności uźebrowanych. Zgrubienia powstające w miejscach styku ścianek należy minimalizować.

Podstawowe sposoby łączenia ścianek palet przedstawiono na rysunku 7. Można podzielić je na dwie grupy: połączenia, które jednocześnie służą do montażu nawęglanych części (a, b) i połączenia zapewniające palecie jedynie odpowiednią zwartość i nośność (c — e). Połączenie (a) stosuje się w wysokich paletach nośnych przenoszących obciążenie nawęglanych części i pozostałych elementów

oprzyrządowania (otwory odwzorowuje się za pomocą rdzeni). Rozwiązanie (b) dotyczy mniej obciążonych niższych palet pośrednich (otwory odwzorowuje się z modelu bezpośrednio w masie formierskiej). Pozostałe połączenia ścianek oparte są głównie na węzłach typu „T”, „Y” oraz „Z” (unika się połączeń krzyżowych typu „X”). Połączenia „Y”, ze względu na równomierność odprowadzania ciepła i zmniejszoną koncentrację naprężeń, są najbardziej korzystne. Zaleca się również wprowadzanie ścianek wygiętych (rys. 7d, e) zamiast płaskich w celu unikania dużych spiężeń naprężeń cieplnych.



Rys. 7. Rodzaje połączeń ścianek w odlewach palet [123, 147, 154, 161]

Miejsca łączenia ścianek to obszary, w których ze względu na większe skupienie masy ciekłego metalu (węzły cieplne) wzrasta prawdopodobieństwo tworzenia się wad wewnętrznych typu rzadzina i jama usadowa [36, 73, 164]. Ograniczeniu objętości węzła cieplnego, a tym samym minimalizowaniu wielkości wad wewnętrznych służą jednostronne zagłębienia w materiale (rys. 8). Porównanie zestawionych na rysunku 8 wartości współczynnika $R [(D/d)^2]$ przed i po zmianie konstrukcji węzła dowodzi słuszności takiego sposobu postępowania.

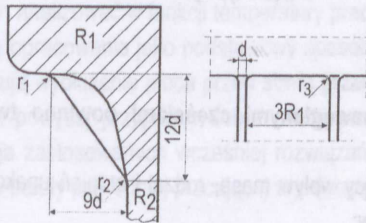
Typ węzła	T	V	X
Typowe rozwiązanie			
	$R = 1.96$ $R = 1.44$	$R = 2.89$ $R = 1$	$R = 3.24$ $R = 1.44$
Poprawione rozwiązanie			
			$(> 3d)$

Rys. 8. Rozwiązania konstrukcyjne połączeń ścianek odlewów [164]

W miejscach łączenia ścianek palet, szczególnie na zewnętrznym ich obrysie, lokuje się największa ilość pęknięć tworzących się w odlewie w trakcie eksploatacji (rozdział 5). Zarodkowanie i rozwój pęknięć można opóźnić stosując odpowiednie żebra wzorowane na żebrach skurczowych (za-

pobiegających pęknięciom na gorąco tworzącym się w odlewach w czasie krzepnięcia [73, 147, 190]). Ze względu na znacznie mniejszą grubość żeber, w stosunku do grubości ścianek odlewu, stygną one szybciej, przyjmując znaczną część naprężeń. Ponadto ułatwiają odprowadzanie ciepła z grubszych przekrojów. Wadą żeber może być dodatkowe usztywnianie konstrukcji. Wymiary żeber określa się na podstawie grubości ścianki odlewu d . Przyjmuje się grubość żeber $0,2 - 0,3d$, jednak nie mniejszą niż $2,5 \text{ mm}$, a ich wysokość w granicach $1,5 - 2,5d$ [73, 147]. Żebra dobiera się również na podstawie wartości określonego stosunku sprowadzonych grubości ścianek odlewu R ($R = V/F$ [73], gdzie: V — objętość elementu odlewu, F — powierzchnia jego stygnięcia) (rys. 9):

- $R_1/R_2 = 1 - 3$, grubość d żeber jest równa $0,3R_1$,
- wysokość przy ścianie R_1 powinna wynosić $9d$, przy ścianie $R_2 - 12d$,
- odległość między żebrami powinna wynosić $3R_1$,
- przy przejściu żebra w ściankę odlewu należy zastosować promień $r_1 = R_1$ i $r_2 = R_2$,
- połączenia między ścianką a żebrami powinny mieć promień $r_3 = d/2$.

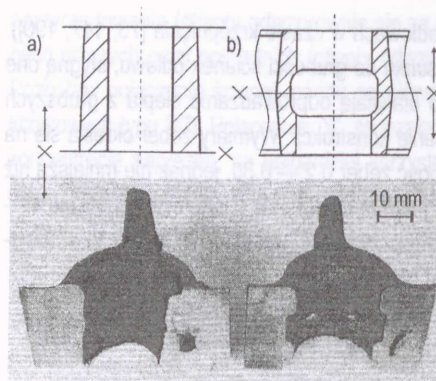


Rys. 9. Wytyczne do doboru wymiarów żeber skurczowych [190]

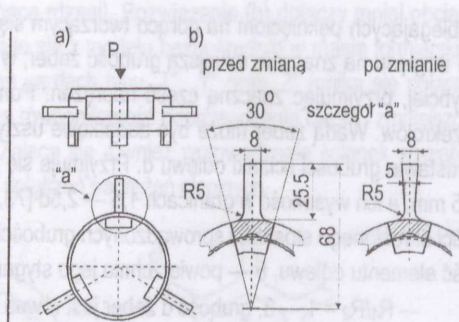
Celowość zaprojektowanej w określony sposób konstrukcji odlewu musi być następnie zrozumiała zarówno dla jego wykonawcy jak i użytkownika. W przeciwnym razie ten ostatni godzi się z wnioskiem wykonawcy na uproszczenia w konstrukcji ułatwiające wykonanie odlewu. Konsekwencją takiego postępowania może być obniżenie właściwości użytkowych odlewu (rys. 10).

W palecie nośnej (rys. 10a) maksymalnie uproszczono zarówno kształt otworów jak również sposób formowania odlewu. Oba rozwiązania zdecydowanie obniżyły koszt wykonania oprzyrządowania odlewniczego i pracochłonność wykonania odlewu. Wzrosła natomiast cena odlewu ze względu na większą jego masę. Z punktu widzenia wykonawcy wprowadzone zmiany były więc korzystne. W wersji „b” masa odlewu jest mniejsza o około 22% [79], a jego kształt zdecydowanie lepiej dostosowany do warunków pracy w zmiennym polu temperatury. Jednocześnie należy zauważyć, że zastosowanie wewnętrznego wybrania ujednorodniającego grubość ścianki całkowicie nie eliminuje obecności jamy usadowej (rys. 10b).

Przykład ilustrujący korzyści wynikające z dbałości o drobne z pozoru szczegóły konstrukcji odlewów przedstawiono na rysunku 11. Odlew oprawy jest w trakcie eksploatacji osiowo obciążony ciężarem nawęglanej części (rys. 11a). Przyczyną jego wycofywania z eksploatacji jest odłamywanie się ramion. Przed zmianą objętość węzła cieplnego w miejscu łączenia ramienia z pierścieniem zmniejszono za pomocą wybrania na wewnętrznej jego powierzchni. Następnie za pomocą kolejnego zewnętrznego wybrania pocieniano ramiona w miejscu ich łączenia z pierścieniem (rys. 11b), co dodatkowo zmniejszyło objętości węzła. Ta druga zmiana spowodowała, że wytrzymałość na zginanie połączenia ramię-oprawa wzrosło o około 15% [79].



Rys. 10. Ukształtowanie połączenia wysokich żeber w palecie z rys. 7a [122]: a) wersja uproszczona, b) wersja zmniejszająca wielkość węzła cieplnego w miejscach łączenia ścianek



Rys. 11. Konstrukcja ramienia oprawy [79]: a) schemat odlewu i sposobu jego obciążania w trakcie eksploatacji, b) zmiana kształtu w węźle typu „T”

3. Oprzyrządowanie technologiczne wraz z nawęglanymi częściami powinno tworzyć zwartą całość.

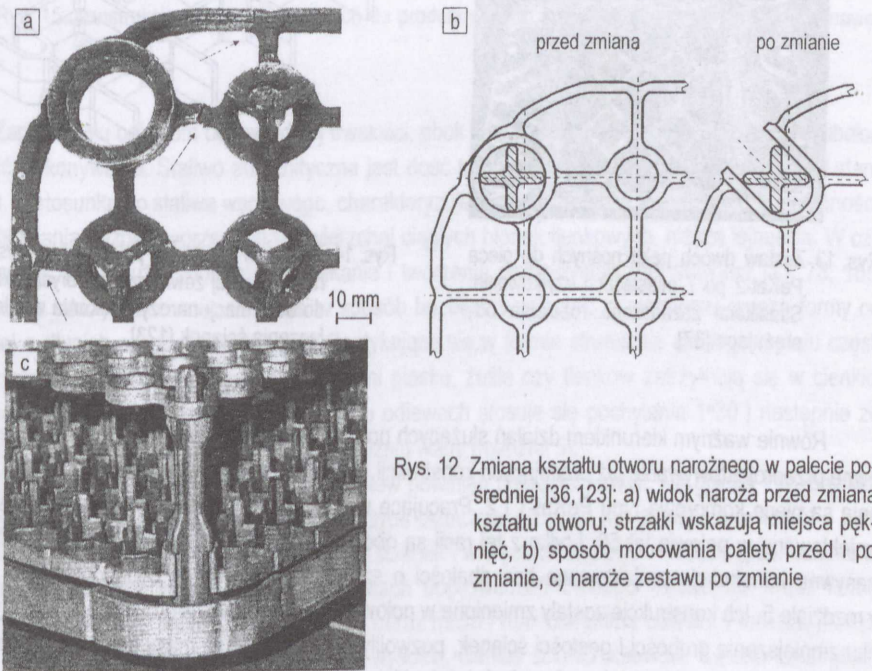
Na trwałość oprzyrządowania ma również znaczący wpływ masa, rodzaj i stopień upakowania nawęglanych części. Wynika to z następujących powodów:

- wprowadzania do konstrukcji dodatkowych naprężeń wywołanych obciążeniem nawęglanymi częściami,
- wpływu nawęglanych części na zmianę szybkości nagrzewania / chłodzenia poszczególnych elementów oprzyrządowania,
- wpływu równomierności rozłożenia nawęglanych części na powierzchni palety na zmniejszenie chwilowych różnic temperatury między jej fragmentami.

Jak podkreślano to już wcześniej, konstruktor oprzyrządowania musi kierować się zasadą jak najwyższego stopnia upakowania nawęglanych części (maksymalnego wykorzystania przestrzeni roboczej pieca) przy zapewnieniu między nimi właściwego przepływu atmosfery nawęglającej i minimalnej masy elementów konstrukcyjnych służących zamocowaniu części. Przykładem gęstego upakowania części są zestawy przedstawione na rysunku 4. Gęste upakowanie części powinno prowadzić do spadku wartości naprężeń cieplnych w konstrukcji oprzyrządowania. Z tego punktu widzenia korzystna byłaby taka sytuacja, w której gęstość upakowania malałaby ku środkowi, wyrównując w ten sposób (w trakcie nagrzewania i chłodzenia) temperaturę między obrzeżem i środkiem załadowanego zestawu. Musiałoby się to jednak odbyć kosztem wydajności procesu. W praktyce nie można jednak uniknąć przypadków, w których kształt i rozmiary części czynią konstrukcję, na której zostały ustawione, (choć ma ona sama w sobie zwarty charakter) narażoną w trakcie nagrzewania / chłodzenia na bardzo duże gradienty temperatury między jej środkiem a brzegami. Ma to zwykle miejsce, gdy na palecie znajdują się kosze lub duże pojedyncze części (rys. 5b, c).

4. Poszczególnym elementom konstrukcji oprzyrządowania i ich określonym fragmentom powinno się w miarę możliwości umożliwić względną swobodę zmiany wymiarów wywołanych zmianą temperatury pracy.

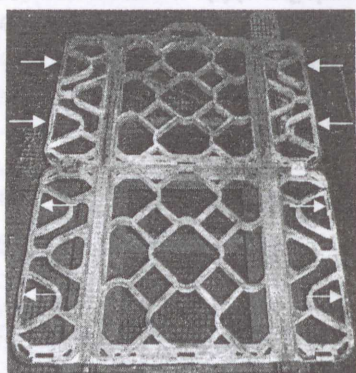
Zapewnienie możliwości swobodnej zmiany wymiarów konstrukcji nośnej w warunkach cyklicznych zmian temperatury może okazać się zadaniem bardzo trudnym do zrealizowania. Podstawową zasadą jest unikanie projektowania dużych, sztywnych konstrukcji. Jeżeli jest taka możliwość, należy je zastępować konstrukcjami składającymi się z mniejszych elementów. Stojące przed konstruktorem zadanie projektowe wydaje się stosunkowo łatwe do rozwiązania. Bez względu na kształt oprzyrządowania (zestaw pod konkretne części czy paleta pod kosz) musi być znana masa nawęglanych części lub wartość tę trzeba przyjąć. Na tej podstawie, w pierwszym etapie oblicza się średnią grubość ścianki odlewu palety nośnej (ścianki oprzyrządowania). Do obliczeń przyjmuje się wartość wytrzymałości na pełzanie danego typu staliwa austenitycznego (wartość czasowej granicy pełzania $R_{1/10000/t}$ [87, 163]) w temperaturze procesu. W drugim etapie, uwzględniając obecność nawęglanych części, należy poprzez nadanie odpowiedniego kształtu, zapewnić konstrukcji oprzyrządowania dobrą odporność na zmęczenie cieplne. To zadanie projektowe jest znacznie trudniejsze. Przykładem tych trudności może być analiza konstrukcji palety transportowej stosowanej w piecach tunelowych zaprezentowana w pracy [140]. Pomimo dostępu do zaawansowanych programów numerycznych z pakietu MAGMA pozwalających analizować w funkcji temperatury pracy panujący w odlewie stan odkształceń i naprężeń [139], autorzy opracowania jako podstawowy sposób podwyższenia odporności palety na zmęczenie cieplne proponują wydłużenie pieca przed strefą grzania (wieliminuje to udarowe nagrzewanie odlewu). W takim jak powyżej przypadku dobre skutki przynosi obserwacja pracujących odlewów i bieżąca modyfikacja zastosowanych wcześniej rozwiązań. Poniżej przedstawiono dwa takie przykłady. Pierwszy dotyczy palety pośredniej pracującej w jednopoziomowym zestawie (rys. 12).



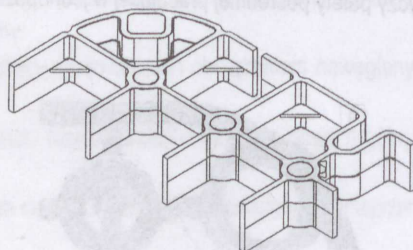
Rys. 12. Zmiana kształtu otworu narożnego w paletce pośredniej [36,123]: a) widok naroża przed zmianą kształtu otworu; strzałki wskazują miejsca pęknięć, b) sposób mocowania palety przed i po zmianie, c) naroże zestawu po zmianie

Paleta spoczywa na palecie nośnej, a jej zadaniem jest pozycjonowanie na specjalnych wypustach pionowo ustawionych nawęglanych wałków (rys. 12c). Spośród odlewów wchodzących w skład zestawu, paleta pośrednia była wycofywana z eksploatacji jako pierwsza z powodu wyłamywania naroży (rys. 12a). Zmiana konstrukcji narożnego otworu (rys. 12b) umożliwiła palecie względnie swobodną zmianę wymiarów w czasie pracy (rys. 12c).

Jednym z typowych uszkodzeń palet nośnych (podstawowych) jest wypychanie ich narożnych fragmentów (to zagadnienie zostanie szerzej omówione w rozdziale 5). W paletach do pieca PeKat-2, na ich bocznych ścianach, zastosowano po dwa rozcięcia o szerokości 10 mm (rys. 13). Takie rozwiązanie spowodowało, że po siedmiu miesiącach dwuzmianowej pracy na długich krawędziach palet (900 mm) nie wystąpiły żadne deformacje, natomiast na krótkich krawędziach (600 mm) były one minimalne. Podstawowe rozwiązania konstrukcyjne służące poprawie trwałości szybciej zużywającego się obrysu zewnętrznego palet (rozcięcia w pasie zewnętrznym, wygięcia odprężające typu „U” oraz żebra wzmacniające) zebrano na rysunku 14. Ich pojedyncze bądź łączne stosowanie uzależnione jest od konkretnych potrzeb, przy czym w większości przypadków przynosi dobre rezultaty [36]. Kolejnym krokiem w poprawianiu konstrukcji palet będzie opracowywanie takich rozwiązań konstrukcyjnych, które podczas zmian temperatury pracy zapewniłyby skierowane odkształcenie pasa zewnętrznego palet do środka, a nie jak obecnie na zewnątrz.



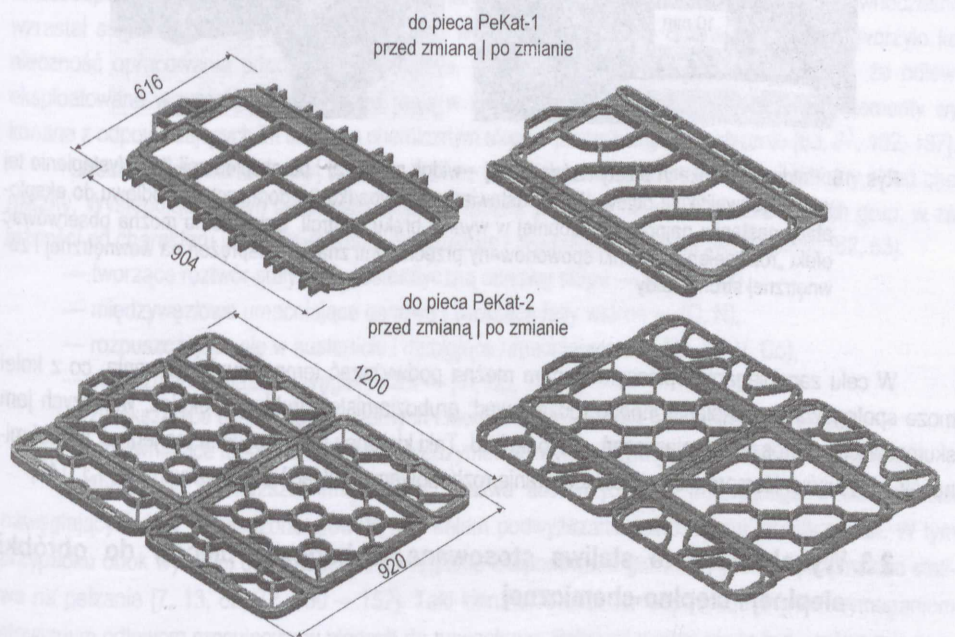
Rys. 13. Zestaw dwóch palet nośnych do pieca PeKat-2 po 7 miesiącach użytkowania. Strzałkami zaznaczono rozcięcia odprężające [37]



Rys. 14. Zmiany w konstrukcji palety nośnej (rys. 4) obniżające w jej zewnętrznym obrysie skłonność do deformacji naroży i pęknięcia w miejscach łączenia ścianek [123]

Równie ważnym kierunkiem działań służących podnoszeniu trwałości oprzyrządowania jest gruntowne przeprojektowanie już pracujących konstrukcji. Najpopularniejszymi w kraju piecami do nawęglania są piece komorowe typu PeKat-1 i 2. Pracujące w nich palety podstawowe (rys. 15) zostały zaprojektowane w połowie lat 50. i tylko z tej racji są obciążone wieloma wadami tamtych czasów (zbyt masywne konstrukcje projektowane bez dbałości o szczegóły). Odlewy te będą omawiane również w rozdziale 5. Ich konstrukcje zostały zmienione w połowie lat 90. [35, 36]. Wprowadzone zmiany, w wyniku zmniejszenia grubości i gęstości ścianek, pozwoliły na zmniejszenie masy odlewów o około 20%. Zachowując zasadę równomiernej grubości ścianki i unikania lokalnych zgrubień materiału, zabezpieczono konstrukcję przed spiętrzeniem naprężeń w newralgicznych punktach, w których powstają na-

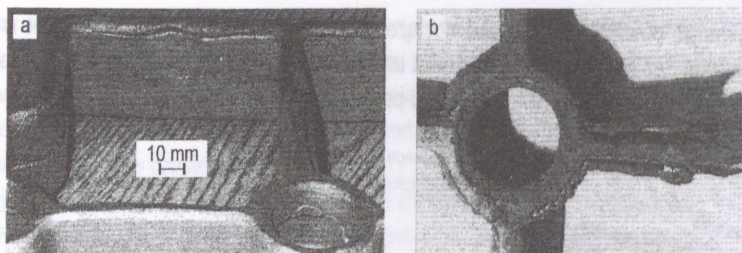
prężenia z innego powodu, na przykład obciążenia wsadem. Zmiana konstrukcji palet w przypadku zestawu do pieca PeKat-2 spowodowała nawet trzykrotny wzrost ich trwałości (z 7 — 9 miesięcy do ponad dwóch lat). Palety są przedmiotem ochrony patentowej [35].



Rys. 15. Konstrukcje palet podstawowych do produkowanych w kraju komorowych pieców do nawęglania [35]

Zapewnieniu odlewom odpowiedniej trwałości, obok poprawnego ich ukształtowania, służy dbałość o jakość wykonywania. Staliwo austenityczne jest dość trudnym technologicznie tworzywem. W stanie ciekłym, w stosunku do staliwa węglowego, charakteryzuje się wyższą lepkością, gęstością, skłonnością do pochłaniania gazów, tworzenia na powierzchni ciągłych błonek tlenkowych, niższą lejnnością. W czasie krzepnięcia ma dużą skłonność do pękania i tworzenia grubokrystalicznej struktury [43, 73, 155]. Tworzywo o takich właściwościach musi w sposób bezbłędny wypełnić rozgałęzioną wnękę formy odlewniczej o długich, wąskich przekrojach. Spotykające się w formie strumienie ciekłego metalu często zanieczyszczone pęcherzami gazów, cząstkami piasku, żużla czy tlenków zatrzymują się w cienkich ściankach o małych pochyleniach (w tego typu odlewach stosuje się pochylenia $1^{\circ}30'$) następnie zostają otoczone przez metal tworząc różnego rodzaju wady (rozdział 5).

Ze względu na warunki pracy surowy odlew powinien charakteryzować się gładką i pozbawioną wad powierzchnią oraz wewnętrznymi wadami typu skurczowego (o ile nie da się ich uniknąć) o minimalnej objętości, skoncentrowanymi wzdłuż osi ścianek i w węzłach cieplnych. Wraz z drobnociąską, równoosiową strukturą, pozbawioną (w miejscach doprowadzeń ciekłego metalu do wnęki formy) przegrzanych obszarów stanowi to oczekiwany obraz mikro i makrostruktury odlewu. Pierwszą przeszkodę w realizacji tak opisanego celu stanowią wysokie, cienkie ścianki odlewów. Są one szczególnie niebezpieczne ze względu na możliwość tworzenia się w nich niedolewów, fald i niespawów (rys. 16).



Rys. 16. Faldy w ściankach palety nośnej [114] – widok przed (a) i po eksploatacji (b). Wystąpienie tej wady dyskwalifikuje odlew. W przedstawianym przypadku (b) dopuszczenie odlewu do eksploatacji nastąpiło najprawdopodobniej w wyniku braku kontroli. Dzięki temu można obserwować efekt „rozdzielenia” ścianki spowodowany przeciwnymi znakami naprężeń na wewnętrznej i zewnętrznej stronie faldy

W celu zapobiegania opisanym wadom można podwyższać temperaturę zalewania, co z kolei może spotęgować wystąpienie innego rodzaju wad: gruboziarnistej struktury, pęknięć, większych jam skurczowych, zaprószeń, zapiaszczeń, przypaleń itd. Taki kierunek postępowania ma jednak więcej minusów niż plusów. Kompromisem jest stosowanie rozbudowanych układów wlewowych [39, 73, 147].

2.3. Wysokostopowe staliwa stosowane w budowie pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej

Na podstawie ogólnych wymagań stawianych materiałom żarowytrzymałym [62, 63] i znajomości warunków pracy wyposażenia pieców do nawęglania [36, 50, 101] można wskazać na te właściwości odlewniczego stopu, które powinny zagwarantować odpowiednią trwałość omawianym odlewom:

- wysoka granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie,
- wysoka wytrzymałość na zmęczenie cieplne,
- korzystne własności fizyczne, w tym możliwie duży współczynnik przewodnictwa cieplnego i mały współczynnik rozszerzalności temperaturowej,
- dobra odporność korozyjna w atmosferze nawęglającej i żaroodporność,
- dobre właściwości odlewnicze i spawalność.

Żarowytrzymałe staliwo austenityczne stanowi grupę wysokostopowych tworzyw konstrukcyjnych spełniających w dużej części te wymogi. Stabilna do temperatury otoczenia struktura austenityczna RSC (fcc) gwarantuje elementom z nich wykonanym dobre właściwości żarowytrzymałe w atmosferach nawęglających nawet do 1000°C [7, 13, 99, 102]. Pod względem właściwości konkurencją dla staliwa austenitycznego mogą być stopy na bazie niklu i kobaltu. Jednak zdecydowanie niższa cena stopów żelaza skutecznie pobudza ich rozwój, zapewniając staliwu Ni–Cr pozycję podstawowego żarowytrzymałego tworzywa konstrukcyjnego w wielu gałęziach przemysłu maszynowego, chemicznego i petrochemicznego [1, 47, 63, 99, 102].

Rozwój wysokostopowego staliwa był naturalną konsekwencją wcześniejszego rozwoju wysokostopowych stali. W 1914 roku w Imphy opracowano najstarszy stop żaroodporny o zawartości 35%Ni i 10 — 15%Cr [29]. Równolegle w Essen [109] opracowano kwasoodporną stal austenityczną typu 18%Cr–8%Ni. Dała ona początek całej rodzinie wysokostopowych stali, których skład chemiczny

opierał się na tych dwóch pierwiastkach — na przykład: 18%Cr–10%Ni, 25%Cr–20%Ni, itd. Lawinowy rozwój nowych technologii wymagających wysokostopowych stali spowodował, że w następnych dziesięcioleciach poprzez modyfikację składu chemicznego oraz struktury powstawały kolejne gatunki stali kwasoodpornych, żaroodpornych i żarowytrzymałych oparte na różnych relacjach Cr/Ni. Równocześnie wzrastał stopień złożoności konstrukcji z nich wykonywanych, co w oczywisty sposób stworzyło konieczność opracowania odpowiedniego staliwa. Praktyka przemysłowa pokazała zresztą, że odlewy eksploatowane w wysokiej temperaturze mają w wielu przypadkach wyższą trwałość niż elementy wykonane z odpowiadających im składem chemicznym stopów przerobionych plastycznie [63, 87, 102, 187].

Obecnie stosowane żarowytrzymałe staliwo austenityczne ma coraz bardziej złożony skład chemiczny. Występujące w nim pierwiastki stopowe można podzielić na sześć podstawowych grup, w zależności od charakteru ich oddziaływania na strukturę i związane z nią właściwości stopu [62, 63]:

- tworzące roztwór stały γ , tj. austenityczną osnowę stopu — (Fe, Ni, Cr),
- międzywęzłowe umacniające osnowę i tworzące fazy wtórne — (C, N),
- rozpuszczające się w austenicie i działające umacniająco — (Mo, W, V, Co),
- stabilizujące (wiążące) węgiel i azot — (Ti, Nb, Ta, Zr),
- zwiększające dyspersję faz wtórnych i modyfikujące procesy wydzielania — (B, Zr),
- zapewniające umocnienie fazami międzymetalicznymi, w tym głównie fazą γ' — $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$.

Badania nad podwyższaniem trwałości staliwa austenitycznego pracującego w atmosferach nawęglających były prowadzone głównie pod kątem podwyższania trwałości rur pirolitycznych. W tym przypadku obok wysokiej odporności na nawęglanie ekspozowano głównie wysoką wytrzymałość staliwa na pełzanie [7, 13, 63, 72, 150 — 152]. Taki kierunek badań nie odpowiada w pełni wymaganiom stawianym odlewom pracującym w piecach do nawęglania. Potwierdzeniem może być porównanie czasu pracy rur pirolitycznych i wyposażenia pieców. Średnia trwałość pierwszych wynosi minimum 100 tysięcy godzin [7, 13]. Średnia trwałość wyposażenia pieców jest od kilku do kilkunastu razy niższa [107]. Z tego powodu można oczekiwać, że wykorzystywanie wyników badań dotyczących rur pirolitycznych w celu podwyższania trwałości odlewów wyposażenia pieców może nie przynieść oczekiwanych efektów.

W katalogach odlewni zajmujących się produkcją żarowytrzymałych odlewów ze staliwa austenitycznego znajduje się zawsze kilkanaście typów staliwa (o zawartości chromu od 18 do 25%, niklu 18% — 40% oraz podwyższonej do 2,5% zawartości krzemu), odlewnicze stopy na bazie niklu i liczna grupa staliw o niższej sumarycznej zawartości chromu i niklu [145]. Tak szeroki wachlarz stopów jest w stanie sprostać bardzo zróżnicowanym wymaganiom stawianym odlewom i jednocześnie gwarantuje racjonalne ich zastosowanie bez zużywania nadmiernych ilości pierwiastków stopowych (nieuzasadnione warunkami eksploatacji odlewów). Dobry pogląd na różnorodność wysokostopowego staliwa najczęściej stosowanego w budowie urządzeń do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej daje porównanie stopów zalecanych w tym celu przez normę DIN Deutsche Industrie Normen i ACI Alloy Casting Institute (tab. 2). Dla porównania z zagranicznymi normami, w zestawieniu ujęto również krajowe odpowiedniki staliwa według PN-90/H-83159 — Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. Polska Norma do 1990 roku zawierała jedynie dwa żarowytrzymałe stopy o minimalnej z punktu widzenia potrzeb przemysłu zawartości niklu (LH23N18G, LH25N19S2). Po nowelizacji dodano do niej staliwo typu 36%Ni–17%Cr.

Tablica 2. Staliwo stosowane w budowie urządzeń do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej [87, 145, 149, 158]

Znak gatunku			Skład chemiczny*, % masy				
DIN 17 465	ACI	PN-90/H-83159	C	Si	Cr	Ni	Inne
G-X40CrSi 29	HC	LH29S2G	0,30 — 0,45	1,0 — 2,5	27 — 30		
G-X40CrNiSi 27 4	HD	LH24N4S2	0,35 — 0,50	1,0 — 2,5	25 — 28	3,5 — 5,5	
G-X25CrNiSi 18 9	HF		0,15 — 0,30	1,0 — 2,5	17 — 19	8 — 10	
G-X40CrNiSi 22 9			0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	21 — 23	9 — 11	
G-X40CrNiSi 25 12	HH		0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	24 — 26	11 — 14	
G-X25CrNiSi 20 14			0,15 — 0,30	1,0 — 2,5	19 — 21	13 — 15	
		LH23N18G	max 0,25	max 1,25	22 — 24	16,5 — 18,5	
G-X40CrNiSi 25 20	HK	LH25N19S2	0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	24 — 26	19 — 21	
	HL		0,20 — 0,60	max 2,0	28 — 32	18 — 22	
G-X30CrNiSiNb 24 24			0,25 — 0,40	0,5 — 2,0	23 — 25	23 — 25	Nb; 1,2 — 1,8
	HN		0,20 — 0,50	max 2,0	19 — 23	23 — 27	
G-X45NiCrSi 35 25	HP		0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	24 — 25	33 — 36	
G-X40NiCrNb 35 25			0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	24 — 25	33 — 36	Nb; 0,8 — 1,8
G-X40NiCrSi 38 18	HT	LH17N36S2G	0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	17 — 19	36 — 39	
G-X40NiCrSiNb 38 18	HU		0,30 — 0,50	1,0 — 2,5	17 — 19	36 — 39	Nb; 1,2 — 1,8
G-NiCr 28 W			0,35 — 0,50	0,5 — 2,0	27 — 30	47 — 50	W; 4,0 — 5,5

* zawartość Mn jest zwykle ograniczona do 1,5%, a P i S do 0,04%

Omawiając żarowytrzymałe staliwo austenityczne należy również zaznaczyć, że w kraju prowadzono na jego temat wiele interesujących prac badawczych. Obok cytowanych już prac prowadzonych w IMP, poszukiwano możliwości zastąpienia części niklu manganem [2, 97, 110], opatentowano staliwo typu 36%Ni-17%Cr [111], badano stopy pracujące w instalacjach przemysłu chemicznego i petrochemicznego [6, 7, 12, 13, 33, 174, 175]. O staliwie austenitycznym informują obszernie również monografie traktujące o zagadnieniach żaroodporności i żarowytrzymałości materiałów metalicznych [46, 47, 62, 63, 99, 102, 158].

Dostępne dane statystyczne nie informują, jaki udział w krajowej i światowej produkcji odlewów mają żarowytrzymałe odlewy wykonywane ze staliwa austenitycznego [96, 170]. W Europie Zachodniej w latach 80. produkowano do 50 tysięcy ton tego typu odlewów [30]. W Polsce, na podstawie szacunków własnych autora, w skali roku wielkość produkcji nie przekracza poziomu 200 ton odlewów wyposażenia pieców przy łącznej produkcji około 8200 ton odlewów ze staliwa wysokostopowego [96].

2.4. Trwałość elementów wyposażenia

Trwałość, którą rozumiemy jako okres bezpiecznej i sprawnej pracy danego elementu bądź zespołu współpracujących ze sobą elementów, jest umownym kompleksowym wskaźnikiem będącym kombinacją wielu cech mikrostruktury i właściwości materiału oraz warunków obciążeniowych i eksploatacyjnych [62]. Czynniki mające istotny wpływ na trwałość wyposażenia pieców do nawęglania uszeregowano w tablicy 3.

Tablica 3. Czynniki wpływające na trwałość odlewów wyposażenia pieców do nawęglania

A. Czynniki związane z wykonaniem odlewów			B. Czynniki związane z eksploatacją		
A.1	Materiałowe	.1	Dobór składu chemicznego	B.1	Właściwa eksploatacja, diagnostyka i konserwacja pieca i wyposażenia
		.2	Dobór powłok ochronnych		
A.2	Konstrukcyjno-technologicznie	Odpowiednie zaprojektowanie i wykonanie		B.2	Modyfikacja materiału i konstrukcji odlewu wynikająca z doświadczeń zgromadzonych w trakcie eksploatacji

Przedstawione wcześniej warunki pracy wyposażenia wskazują na trzy grupy wzajemnie zależnych procesów jego niszczenia [36, 54, 79, 108]:

1. **Korozję wysokotemperaturową, głównie nawęglanie.** Podlegają jej wszystkie elementy wyposażenia. Ze względu na fakt, że rzeczywista temperatura pracy poszczególnych elementów może znacznie odbiegać od temperatury, w której prowadzi się proces nawęglania (tablica 1; temperatura pracy retorty generatora czy rur promieniujących jest z reguły najwyższa) intensywność przebiegu procesów ich niszczenia będzie zróżnicowana. Oddziaływanie atmosfery utleniającej (okresowe w trakcie czynności przygotowawczych takich jak czyszczenia komory grzejnej z sadzy, nagrzewania / chłodzenia pieca po / przed postojem, bądź ciągle jak ma to miejsce w przypadku wewnętrznych powierzchni rur) staje się niekorzystne dla właściwości elementów wyposażenia, gdy ich podpowierzchniowy obszar uległ już nawęglaniu [7, 13, 150, 161].

2. **Zmęczenie cieplne.** Jest wywołane cyklicznymi zmianami temperatury wynikającymi z charakteru procesu węgloutwardzania cieplnego. Zakres zmian temperatury pracy poszczególnych elementów wyposażenia oraz szybkość, z jaką te zmiany się dokonują, jest zróżnicowana i zależy przede wszystkim od ich funkcji. Na niekorzystne skutki oddziaływania tego procesu najbardziej narażone jest oprzyrządowanie technologiczne.

3. **Pełzanie.** Obciążenie elementów ciężarem własnym jak i wsadem może być przyczyną ich odkształcania w czasie pracy.

Podstawą do oceny trwałości elementów wyposażenia jest dokumentacja procesu produkcyjnego. Wynika to z bezpośredniego powiązania czasu niezawodnej pracy elementów z podstawowymi parametrami węgloutwardzania cieplnego: temperaturą nawęglania i przebiegiem zmian temperatury. Na przykład trwałość oprzyrządowania obsługującego proces nawęglania powinna być zdecydowanie niższa niż jego trwałość w procesie węglaozotowania. Warunki pracy oprzyrządowania mogą zmieniać się również w ramach tego samego rodzaju zabiegu — zmiana asortymentu obrabianych części może wymagać zmiany przynajmniej niektórych parametrów procesu obróbki. Generalnie można stwierdzić, że poza piecami przepychowymi o zwykle ustabilizowanym charakterze pracy, w pozostałych piecach warunki eksploatacji oprzyrządowania mogą zmieniać się często i w szerokich granicach. Nieuwzględnienie tych różnic musi prowadzić do błędnej oceny trwałości elementów. Rozważenia wymagać też powinien rodzaj kryterium użytego do oceny trwałości. W przypadku rur promieniujących, wimików, czy torów ich trwałość wystarczająco dokładnie można oceniać na podstawie całkowitego czasu eksploatacji, natomiast w przypadku oprzyrządowania technologicznego właściwszym byłoby posługiwanie się kryterium ilości przepracowanych cykli w danym procesie węgloutwardzania.

Innym przykładem trudności, jakie można napotkać oceniając trwałość wyposażenia, jest przykład zróżnicowanej trwałości palet pracujących w piecach przepychowych [50]. Przeciętna trwałość nawęglanej oraz chłodzonej w oleju 75 razy w ciągu miesiąca palety wynosi około dziewięciu miesięcy,

przy czym około 30% odlewów ulega zniszczeniu już w ciągu pierwszych sześciu miesięcy. Wskazuje to na jeszcze jedną, nie podnoszoną wcześniej przyczynę niskiej trwałości odlewów — dużą różnicę w jakości pomiędzy tymi samymi odlewami pochodzącymi od jednego lub różnych wykonawców.

Pogląd na temat trwałości poszczególnych elementów wyposażenia pieców do nawęglania dają wyniki badań prowadzonych w IMP (tab. 4).

Tablica 4. Średnia trwałości niektórych elementów wyposażenia pieców do nawęglania [107, 108]

Nazwa części	Producent	Rodzaj pieca, lub warunki eksploatacji	Max. temp. pracy, °C	Materiał	Trwałość, godz.
Mufła	zagraniczny	—	—	HT	24500
	krajowy	wgłębny C 105	920	H25N18	4020
Retorta: ø 385 ø 150 ø 160	zagraniczny	50 m ³ /h	1050	HT	28650
	krajowy	generator endo: 7 m ³ /h	1080		7800
			10 i 15 m ³ /h	1050	H23N18
Rura promieniująca pozioma	zagraniczny	agregat Birlec	1000	HT	16500
	krajowy			H23N18	840
Paleta	zagraniczny	nawęglanie/ 820°C → 70°C olej	900	HT	2800
	krajowy			LH25N18	3400
				LH26S2	800
Wirnik	krajowy	wgłębny C 105	920	H23N18	900
	zagraniczny	komorowy MK III Birlec		H18N35	9250
Tor rolkowy	zagraniczny				HU
	krajowy	H25T			1800

Powyższe dane pozwalają na sformułowanie następujących ogólnych uwag na temat trwałości elementów wyposażenia pieców:

- trwałość oprzyrządowania technologicznego jest wielokrotnie niższa niż trwałość elementów konstrukcyjnych, co stanowi dobre uzasadnienie celowości prowadzenia badań nad poprawą jego żywotności,
- niezależnie od rodzaju elementu, uwidacznia się wpływ zastosowanego gatunku stopu na czas pracy — krajowe elementy wykonane z niższej stopowego staliwa (stali) mają zdecydowanie niższą trwałość niż ich zagraniczne odpowiedniki wykonane ze stopów o wyższej przede wszystkim zawartości niklu,
- elementy wykonywane z żaroodpornego staliwa ferrytycznego mają wielokrotnie niższą trwałość w stosunku do tych samych części wykonanych z żarowytrzymałego staliwa austenitycznego.

3. ODDZIAŁYWANIE ATMOSFERY NAWĘGLAJĄCEJ I UDARÓW CIEPLNYCH NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI STALIWA AUSTENITYCZNEGO

Wyjściowym stanem struktury jest dla większości odlewów wyposażenia pieców do nawęglania stan lany ukształtowany w wyniku krzepnięcia odlewów w formach piaskowych. Jest on złożoną funkcją parametrów wytwarzania takich jak: temperatura zalewania, własności fizykochemiczne masy formierskiej i rdzeniowej, kształtu odlewu, składu chemicznego stopu [73].

W stanie lanym w tradycyjnych staliwach austenicznych typu Fe-Ni-Cr-C osnowę stanowi przesycony roztwór stały austenitu. W strukturze stopów jest też zwykle obecna eutektyka węglkowo-austeniczna rozlokowana głównie na potrójnych granicach ziarn, a w przypadku stopów zawierających poniżej 0,2% węgla, pojedyncze węgliki na granicach ziarn [3, 6, 45, 91, 166, 176]. Ilość i wielkość węglków zależy przede wszystkim od szybkości chłodzenia i zawartości węgla w stopie. Wzrost wartości tych parametrów, poprzez ograniczenie wzrostu ziarn austenitu pierwotnego i osi dendrytów, sprzyja bardziej drobnoziarnistej strukturze stopów [7]. Wydzielające się pierwotne węgliki to węgliki chromu typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$ (symbol M w zapisie stechiometrycznym węglków odpowiada przede wszystkim atomom chromu, a następnie żelaza, niklu i manganu [3, 49]).

Nowocześniejsze typy staliwa w składzie chemicznym zawierają dodatkowo również inne pierwiastki. Spośród nich, szczególnie niob i tytan, które mają duże powinowactwo z węglem, istotnie zmieniają mikrostrukturę staliwa, w stosunku do opisanej. Wysoka zawartość węgla sprawia, że obok węglków typu MC mogą być też obecne węgliki chromu [3, 7, 116, 132]. W stanie lanym eutektykę, w przypadku dodatków tytanu tworzą węgliki M_7C_3 i TiC, a przy dodatku niobu $M_{23}C_6$ i NbC. W stosunku do staliw niestabilizowanych, przy tej samej zawartości węgla w stopie, wzrasta zarówno udział eutektyki węglkowej jak i masywność węglków wchodzących w jej skład. Łączne wprowadzanie do stopu dodatku niobu i tytanu pozwala na tworzenie pojedynczych i złożonych węglków prostych [116, 167].

Proces starzenia prowadzi do istotnych zmian w mikrostrukturze staliwa austenicznego. W przypadku tradycyjnego staliwa Fe-Ni-Cr-C, w wyniku starzenia, wydzielają się przede wszystkim wtórne węgliki $M_{23}C_6$. Ich udział jest funkcją czasu i temperatury wyżarzania oraz składu chemicznego stopu – głównie zawartości węgla i chromu. Wzrostowi zawartości fazy węglkowej towarzyszy odpowiednia zmiana składu chemicznego osnowy, prowadząca przede wszystkim do znacznego jej zubożenia w chrom. Kształt wydzielających się węglków zdecydowanie wpływa na odporność na pęcznienie i plastyczność stopu. Z tego punktu widzenia bardziej korzystne są drobne globularne cząstki, zamiast dużych wydzieleni [7]. W strukturze obecne są w dalszym ciągu węgliki chromu typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$, przy czym udział pierwszych po określonym, długim czasie maleje, najprawdopodobniej na skutek przemiany w węgiel $M_{23}C_6$. Przemiana ta jest realizowana poprzez reakcję pomiędzy węglikiem M_7C_3 a austenitem, przy czym możliwa jest zarówno przemiana „in situ”, jak i niezależne zarodkowanie węglka $M_{23}C_6$ przy jednoczesnym rozpuszczaniu węglków M_7C_3 w osnowie. W przypadku staliw niskowęglowych procesy wydzielania przebiegają przede wszystkim na granicach ziaren, a w staliwach średnio i wysokowęglowych również wewnątrz ziarn austenitu [3, 102, 131]. Przy długotrwałym wyżarzaniu (w temperaturze poniżej 950°C [4]) zarówno węgliki $M_{23}C_6$ jak i M_7C_3 ulegają dalszej przemianie w węgliki typu

M_6C . W przeciwieństwie do przemiany $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, przemiana $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ nie zaczyna się na granicy węglik / osnowa, ale najprawdopodobniej w sieci przestrzennej węglika $M_{23}C_6$ [3, 169].

W staliwach stabilizowanych również pierwotne węgliki proste nie są stabilne. Ulegają one przemianie, tworząc fazę bogatą w nikiel i krzem. Wcześniej identyfikowano ją jako węglik chromu typu M_6C [19]. Obecnie podawane jest to w wątpliwość. Jest bardziej prawdopodobne, że wydzielającą się fazą jest faza G o symbolu $M_6Ni_{16}Si_7$ [5, 6, 39, 42, 116, 144].

W strukturze starzonych staliw mogą być również obecne węglikoazotki chromu typu $M_2(C, N)$ [3, 158, 172] oraz faza σ . Prawdopodobieństwo wydzielania się fazy σ jest jednak niewielkie ze względu na wysoką zawartość węgla w staliwach. Węgiel wiąże chrom w węgliki, w rezultacie jego zawartość w osnowie austenitycznej spada poniżej zawartości niezbędnej do jej wydzielenia [6].

Morfologia węglików pierwotnych i wtórnych na granicach ziarn austenitu zmienia się w efekcie zachodzących zmian strukturalnych, wywołanych ich rozpuszczaniem, koagulacją i koalescencją oraz dalszymi ich przemianami w procesie starzenia. Wydzielanie węglików zawsze powoduje obniżenie takich własności materiału jak udurowienie, odporność na korozję, plastyczność [102]. Dodatkowo, powstająca na granicach ziarn ciągła siatka węglików wtórnych czyni staliwo podatnym na tworzenie się mikroporów i mikropęknięć na granicach międzyfazowych węglik / osnowa [7]. W początkowym okresie starzenia, procesy wydzieleniowe mogą wpływać umacniająco na strukturę stopu między innymi poprzez wzrost jego umownej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie. Po zdecydowanie dłuższych czasach wyżarzania również i te parametry ulegają obniżeniu [148, 150].

3.1. Odporność na nawęglanie

Współczesna technika zna cały szereg przypadków, w których części maszyn, urządzeń lub całe instalacje narażone są na oddziaływanie agresywnych atmosfer gazowych o wysokim potencjale nawęglającym. Najszerzej te zagadnienia prezentowane są na przykładzie instalacji pracujących w:

- przemyśle chemicznym i petrochemicznym [30, 31, 65, 66, 72, 89, 92, 106, 137, 160, 168, 181, 183],
- przemyśle energetycznym [8, 57, 58, 100], w tym w elektrowniach jądrowych [17, 146].

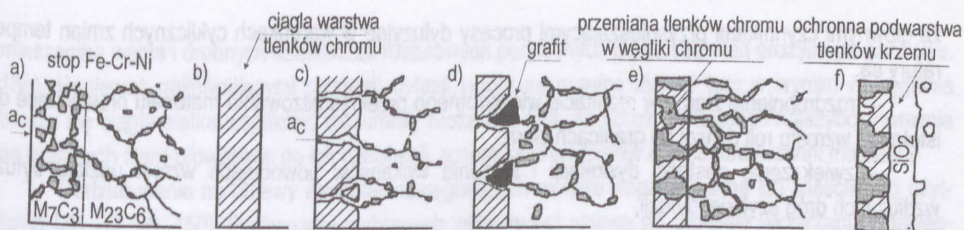
W trakcie eksploatacji odlewów, na zmiany w mikrostrukturze staliwa wywołane procesem starzenia nakładają się w wierzchniej warstwie odlewu zmiany wywołane dyfuzją węgla z atmosfery. Mechanizm oddziaływania dodatków stopowych na hamowanie procesu nawęglania nie jest dobrze poznany [14, 22, 40, 41].

Podsumowanie wiadomości o zachowaniu się stopów austenitycznych w atmosferach nawęglających zawiera rysunek 17.

Wskutek procesu nawęglania w warstwie wierzchniej stopu tworzą się znaczne ilości węglików M_7C_3 i $M_{23}C_6$ (rys. 17a). Przebieg tego procesu kontrolowany dordzeniową dyfuzją węgla jest następujący [104, 105, 105, 173]:

- wydzielanie i wzrost węglików $M_{23}C_6$,
- po osiągnięciu określonego stężenia węgla w osnowie stopu następuje przemiana $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3 + 9M$ (gdzie M to przede wszystkim atomy chromu, a następnie niklu i żelaza),
- przesunięcie frontu przemiany w głąb materiału wraz ze wzrostem stężenia węgla.

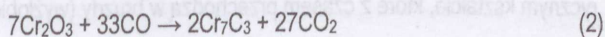
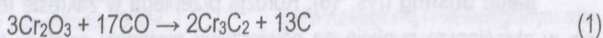
Efektom wysokiego stężenia węgla w warstwie nawęglonej może być też zanik fazy σ , o ile była ona wcześniej obecna w strukturze stopu. Faza σ jako bezwęglowy związek międzymetaliczny ulega karbonizacji w obecności węgla i przemienia się w węglik chromu, najczęściej $M_{23}C_6$ [6].



Rys. 17. Schematyczne przedstawienie przebiegu procesu nawęglania [49]: a) proces przebiegający bez żadnych zakłóceń, b) szczelna, powierzchniowa warstwa tlenków chromu zapobiegająca nawęglaniu, c) nawęglanie biegnące przez pęknięcia w warstwie tlenkowej, d) osadzanie grafitu w porach, e) konwersja tlenku chromu do węglika chromu, f) ochronna podwarstwa SiO₂ zabezpieczająca przed nawęglaniem

Przedstawiony mechanizm nawęglania ulega pewnemu zakłóceniu w obecności tlenu w atmosferze nawęglającej. W zależności od temperatury nawęglania wytwarza się stabilna, zwarta (do 1050°C) warstewka Cr₂O₃, która (jeżeli zachowuje swoją ciągłość) bardzo skutecznie chroni materiał przed nawęglaniem (rys. 17b). Aby warstwa tlenków bogatych w Cr₂O₃ stanowiła barierę przeciwnawęgleniową, muszą być spełnione następujące warunki:

— temperatura nawęglania nie może przekroczyć 1000 — 1100°C, ponieważ powyżej tego poziomu tlenek Cr₂O₃ ulega przemianie w węglík Cr₃C₂ lub Cr₇C₃ [89]:



— temperatura pracy elementu musi być stabilna, bowiem jej wahania bądź zmienne obciążenia mechaniczne powodują pęknięcie i odpadanie warstwy [89, 150].

W warunkach przemysłowych warstewki tlenków z reguły nie spełniają roli ochronnej, gdyż ulegają degradacji w wyniku oddziaływania naprężeń cieplnych, mechanicznych lub strukturalnych powodujących pęknięcie powłoki tlenkowej, umożliwiając dordzeniową dyfuzję węgla (rys. 17c). W tworzących się szczelinach i porach może osadzać się węgiel (grafit) (rys. 17d). Jest to wynik katalitycznego oddziaływania zawartego w osnowie niklu. Powyżej temperatury 1050°C Cr₂O₃ w obecności węgla ulega przemianie [równ. (1) i (2)] i przestaje chronić materiał przed dyfuzją węgla (rys. 17e). W takim przypadku dużą rolę może odgrywać podwyższona zawartość krzemu w stopie. Umożliwia ona tworzenie stabilnej, ciągłej podwarstewki SiO₂, przejmując ochronną rolę warstewki tlenków chromu (rys. 17f).

W rzeczywistych warunkach, oddziaływanie środowiska roboczego powoduje tworzenie się na powierzchni materiału zgorzeliny zawierającej tlenki chromu typu Cr₂O₃ i FeCr₂O₄. Od zgorzeliny utlenianie odchodzi wzdłuż granic ziarn austenitu. Utlenieniu ulegają cząstki węglików, a także obszary austenitu zubożonego w chrom, powstałego w wyniku wydzielania tych faz [162].

Kolejnym czynnikiem komplikującym przebieg oddziaływania atmosfery nawęglającej na materiał są cykliczne, szybkie zmiany temperatury. Ogólnie można stwierdzić, że powodują one przyspieszenie procesów związanych z nawęglaniem. Na podstawie analizy wyników licznych badań stwierdzono [189],

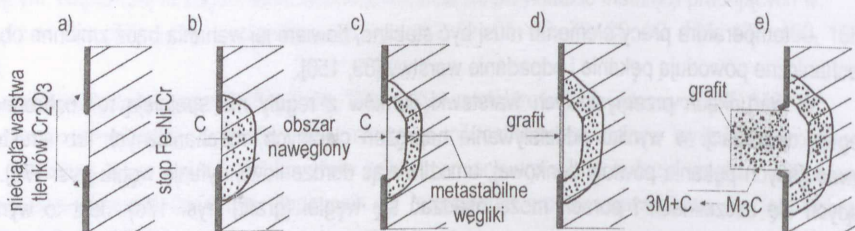
że głównymi czynnikami przyspieszającymi procesy dyfuzyjne w warunkach cyklicznych zmian temperatury są:

- rozdrobnienie ziarna w rezultacie wielokrotnego przekryształowania materiału prowadzące do istotnego wzrostu roli dyfuzji po granicach ziarn,
- zwiększenie gęstości dyslokacji i stężenia wakansów powodujące wzrost udziału dyfuzji wzdłuż tych dróg szybkiej dyfuzji,
- wytworzenie w rezultacie szybkich zmian temperatury i przemian fazowych znacznych naprężeń wewnętrznych,
- wytworzenie skutkiem szybkiego nagrzewania i chłodzenia gradientu temperatury na przekroju elementu.

W materiałach metalicznych pracujących w atmosferach nawęglających przebieg korozji może mieć też bardziej złożony, katastroficzny charakter — tworzeniu się warstwy nawęglonej towarzyszą ubytki materiału. Jest to korozja typu „green rot” lub „metal dusting” [7, 48, 92].

Green rot. Stale austenityczne chromowo-niklowe ulegają temu rodzajowi korozji, gdy atmosfera jest utleniająca względem chromu i redukująca w stosunku do niklu, natomiast temperatura pracy elementu mieści się w przedziale 650 — 1150°C (zwykle 900 — 1000°C). Jej wynikiem jest tworzenie się na powierzchni materiału kilkumilimetrowych wżerów, których rozrost jest zahamowywany na pewnej głębokości materiału. Mechanizm tego rodzaju korozji nie jest dobrze poznany, chociaż uważa się, że jest związany z obecnością ołowiu w składzie chemicznym materiału. Z tego powodu jego zawartość nie może przekraczać w stopie poziomu 100 ppm [92].

Metal dusting (rys. 18). Korozja przebiega w zakresie temperatur 350 — 1000°C. Rozpoczyna się w określonym punkcie na powierzchni materiału poprzez tworzenie się w nim wżerów o półsferycznym kształcie, które z czasem przechodzą w bruzdy (wyżłobienia).

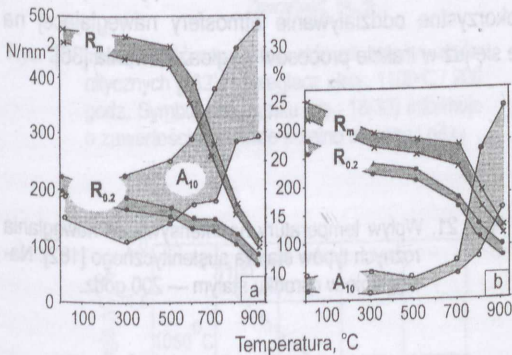


Rys. 18. Schemat przebiegu korozji typu „metal dusting” w stalach wysokostopowych [48]: a) powstanie nieciągłości w warstwie tlenków, b) nawęglanie, c) tworzenie niestabilnego węgliku przejściowego, d) osadzanie grafitu, e) osadzanie grafitu na cząstkach metalu

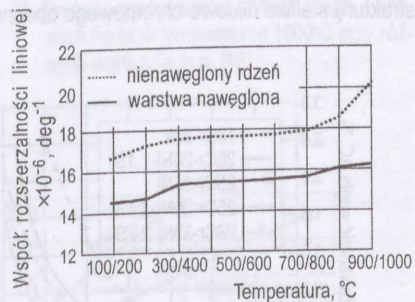
Warunkiem wstępnym zajścia tego rodzaju korozji jest obecność silnie nawęglającej atmosfery o aktywności węgla $a_c > 1$. W warstwie wierzchniej, w miejscu uszkodzenia warstwy tlenkowej (rys. 18a) tworzy się obszar nawęglony z wydzielonymi węglkami chromu typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$ (rys. 18b). W dalszym etapie procesu nawęglania wysoka aktywność węgla prowadzi jednak do powstania nietrwałych, metastabilnych węglków (rys. 18c), oraz osadzania się grafitu na powierzchni materiału w miejscach uprzywilejowanego zarodkowania, np. Ni(111) (rys. 18d). Rozpad metastabilnych węglków prowadzi jednocześnie do osadzania się grafitu na cząstkach metalu. Tworzy się w ten sposób proszkowa

mieszana węgla i drobnych cząsteczek metalowych porywanych przez strumień erozyjnego gazu (rys. 18e). Ponieważ najłatwiejszymi drogami dyfuzji węgla są granice ziarn i tam w wyniku nawęglania tworzy się ciągła siatka węglików, rozumiałby może być fakt, że korozja przebiega najszybciej właśnie po granicach ziarn prowadząc do ich dekohezji, a następnie usuwania ziarn z powierzchni materiału.

Oddziaływanie na odlewy atmosfer nawęglających wpływa negatywnie na ich właściwości użytkowe [30, 32, 98, 150]. Porównanie wybranych właściwości staliwa po procesie wyżarzania i nawęglania przedstawiono na rysunku 19 i 20.



Rys. 19. Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne staliwa G-X35NiCrSi 36-18 [54]: a) w stanie wyżarzonym, b) nawęglonym. Wyżarzanie / nawęglanie 900°C / 340 godzin¹⁾



Rys. 20. Zmiana współczynnika rozszerzalności liniowej w zakresie do 1000°C w warstwie nawęglonej i nienawęglonym rdzeniu w staliwi HK40 [188]

Negatywny wpływ warstwy nawęglonej na właściwości całego przekroju ścianki odlewu można rozpatrywać:

— w skali makro — poprzez obniżenie właściwości mechanicznych (rys. 19) i fizycznych [np.: współczynnika rozszerzalności liniowej (rys. 20) i przewodności cieplnej] [150, 153],

— w skali mikro — naprężenia strukturalne powstające w węglkach i osnowie, w rezultacie nawet niewielkiej zmiany temperatury pracy odlewu, sprzyjają powstawaniu i rozwojowi mikropęknięć [52, 53].

Na podstawie wcześniej cytowanych prac analizujących wpływ składu chemicznego staliwa (stali) austenitycznego na ograniczenie bądź wyeliminowanie procesu nawęglania można stwierdzić, że podwyższanie w stopie zawartości większości stosowanych dodatków stopowych jest pod tym względem korzystne. Oddziaływanie dodatków na hamowanie dyfuzji węgla jest skutkiem:

- obniżania rozpuszczalności węgla i prędkości jego dyfuzji w osnowie — np. Ni, Co,
- tworzenia strefy ochronnej na lub pod powierzchnią materiału blokującej dyfuzję węgla z atmosfery, jak również obniżającej jego rozpuszczalność w osnowie — np. Si, Al, Cr,

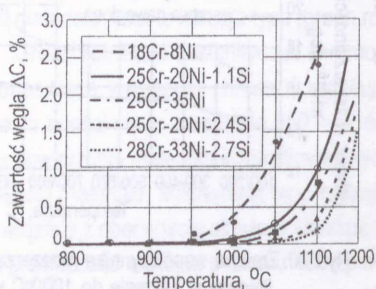
¹⁾ W próbkach nawęglanych grubość warstwy nawęglonej była rzędu 1 mm (średnica pomiarowa próbek $\phi = 5$ mm). Pomimo że w temperaturze otoczenia wartość umownej granicy plastyczności $R_{0.2}$ wzrasta w stosunku do próbek wyżarzanych o około 30%, to jednak w takim samym procencie maleje wartość R_m i o prawie 90% A_{10} . Staliwo z warstwą nawęgloną praktycznie do temperatury 600 — 700°C jest materiałem kruchym. Wraz z dalszym wzrostem czasu nawęglania również wartość $R_{0.2}$ ulegnie obniżeniu [150].

Istnieją jednak dwie bariery wpływające na ograniczanie zawartości dodatków stopowych:

1. Ekonomiczna; podwyższanie zawartości danego pierwiastka powoduje niewielki wzrost odporności stopu na nawęglanie, jednocześnie niewspółmiernie zwiększając koszt materiału.

2. Użytkowa; wzrostowi odporności na nawęglanie może towarzyszyć gwałtowny spadek innych właściwości stopu, na przykład odporności na zmęczenie cieplne.

Ze względu na dyfuzyjny charakter procesu nawęglania, pierwszą barierą mogącą go ograniczyć jest temperatura. Panuje pogląd, że proces nawęglania staliwa austenitycznego, szczególnie zawierającego podwyższoną zawartość krzemu nie zachodzi do temperatury 1000°C (rys. 21). W rzeczywistości, w warunkach przemysłowych, niekorzystne oddziaływanie atmosfery nawęglającej na strukturę staliwa niklowo-chromowego obserwuje się już w trakcie procesów węglazotowania [36].

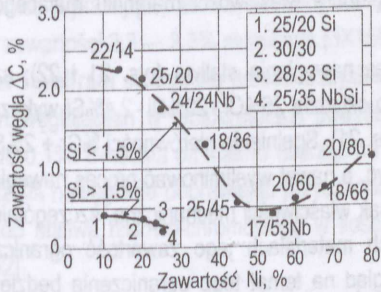


Rys. 21. Wpływ temperatury na intensywność nawęglania różnych typów stali austenitycznego [162]. Nawęglanie w ośrodku stałym — 200 godz.

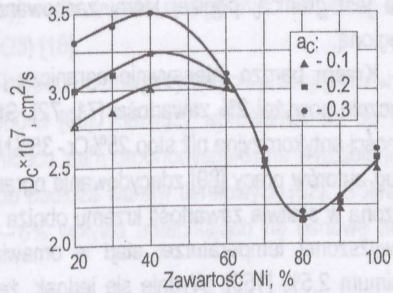
Odpowiednią do określonych warunków pracy odporność na nawęglanie stali austenitycznego osiąga się przede wszystkim poprzez właściwy dobór składu chemicznego stopu. Wiedza z tego zakresu ma obecnie uporządkowany charakter.

Nikiel w całym zakresie stosowanych w staliwie niklowo-chromowym zawartości wykazuje istotny wpływ na wzrost jego odporności na nawęglanie [114, 162]. Optymalna z tego punktu widzenia zawartość niklu w staliwie wynosi 40 — 60% (rys. 22). Minimalna wartość współczynnika dyfuzji węgla w stopach Fe-Ni w temperaturze 950 — 1100°C przypada w przedziale 70 — 90% niklu (rys. 23). Fakt ten tylko pozornie jest sprzeczny z wynikami przedstawionymi na rysunku 22. Stopy przemysłowe są stopami wieloskładnikowymi, zawierających poza żelazem i niklem dużą między innymi ilość chromu. W procesie nawęglania przede wszystkim chrom, a potem żelazo zostają związane w węglkach, wskutek czego stosunek Fe/Ni w osnowie maleje. Zmiany te są korzystne z punktu widzenia hamowania dyfuzji węgla w głąb materiału i mogą tłumaczyć rozbieżność wyników przedstawionych na rysunkach 22 i 23. Uważa się, że w stalach austenitycznych przy wartości stosunku Fe/Ni równym ¼ osiąga się maksymalną odporność stopu na nawęglanie [150, 151]. Jednocześnie zwiększenie zawartości niklu w stopach austenitycznych powyżej 60% jest niecelowe (rys. 22).

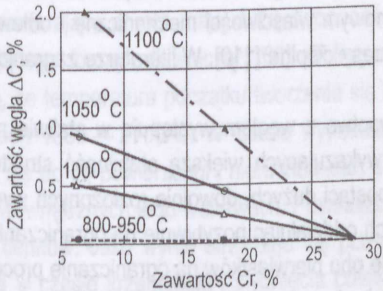
Chrom jest dodatkiem stopowym gwarantującym staliwu odpowiednią żaroodporność. Jego zawartość w stopach austenitycznych może dochodzić do 30% (tab. 2). W ferrytycznych stalach chromowych taka zawartość chromu eliminuje całkowicie ich nawęglanie (rys. 24). Ten gatunek stali, ze względu na swoją kruchość, ma jednak małą odporność na zmęczenie cieplne (rys. 25).



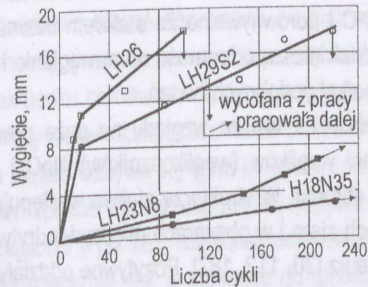
Rys. 22. Intensywność nawęglania różnych stopów austenitycznych [162]. Nawęglacz stały: 1100°C / 200 godz. Symbol na rysunku (np.: 18/36) informuje o zawartości w staliwie kolejno chromu i niklu



Rys. 23. Zmiana współczynnika dyfuzji węgla w stopach Fe-Ni w temperaturze 1000°C przy różnych wartościach a_c [16]



Rys. 24. Zależność intensywności nawęglania od zawartości chromu w stalach chromowych [162]



Rys. 25. Odształcanie nakładek wykonanych z różnych materiałów w zależności od liczby cykli [107]; warunki eksploatacji: masa wsadu od 40 do 90 kg, proces węglazotowania — 850°C / olej

Węgiel wykazuje przeciwstawny wpływ na różne cechy użytkowe staliwa. Podwyższenie zawartości węgla ogranicza nawęglanie [114, 131], ale sprzyja jednocześnie procesowi wydzielania węglików chromu, co z kolei obniża właściwości mechaniczne i odporność na zmęczenie cieplne [107, 137]. Dostępna literatura nie opisuje badań uwzględniających łączny wpływ węgla na właściwości użytkowe stopów austenitycznych, tj.: odporność na nawęglanie, udary cieplne i właściwości mechaniczne. Przy doborze składu chemicznego staliwa, wysoka zawartość węgla (0,25 — 1,00%) jest podyktowana chęcią poprawienia jego właściwości odlewniczych, odporności na nawęglanie i obniżenia kosztów wytwarzania [73, 80]. Obecność w staliwach dwóch stref: wierzchniej nawęglonej (charakteryzującej się dużą kruchością) i nienawęglonego rdzenia wymaga, aby ta druga była dostatecznie plastyczna, umożliwiając przenoszenie zmiennych obciążeń mechanicznych i cieplnych i spowalniała jednocześnie rozwój pęknięć zarodkujących w strefie pierwszej. Takiego działania nie wywiera wewnętrzna (nienawęglona) strefa o dużej zawartości węglików. Badając wpływ zawartości węgla w stopie, nawęglania i wyżarzania na udarność na gorąco staliwa typu 36%Ni - 18%Cr wykazano [131], że zawartość 0,39%

węgla jest granicą, poniżej której zachowane są dobre właściwości materiału mającego warstwę nawęgloną.

Krzem bardzo intensywnie ogranicza proces nawęglania staliwa (rys. 21 i 22); szczególnie skutecznie powyżej 2% zawartości [71, 72]. Stop o składzie 25%Cr-20%Ni-2,4%Si wykazuje lepsze własności antykorozyjne niż stop 25%Cr-35%Ni (rys. 21). Spełnienie nierówności $\%Cr + 2\%Si > 24$ ma według autorów pracy [89] zdecydowanie ograniczyć, a nawet wyeliminować proces nawęglania. Podwyższona w staliwie zawartość krzemu obniża jednak właściwości mechaniczne, szczególnie w niskiej i podwyższonej temperaturze, stąd w omawianych materiałach jego zawartość ogranicza się do maksimum 2,5% [150]. Wydaje się jednak, że pogląd na temat tego ograniczenia będzie podlegać jeszcze wielokrotnej ocenie ze względu na fakt niskiej ceny żelazokrzemu i istotnej roli, jaką pełni ten pierwiastek w hamowaniu procesu nawęglania staliwa.

Mangan nie przekracza w żarowytrzymałym staliwie zawartości 1,5%, chociaż z racji możliwości pełnienia roli zamiennika wobec niklu (staliwo oszczędnościowe) podejmowano próby stosowania staliw typu Cr-Ni-Mn w piecach do obróbki cieplnej i ciepło-chemicznej [2, 97]. W wyniku przeprowadzonych na staliwie LH26G8N3 badań stwierdzono, że charakteryzuje go dobra żaroodporność w temperaturze do 950°C i porównywalne ze staliwem bezmanganowym właściwości mechaniczne i odlewnicze. Ma ono jednak niższą odporność na nawęglanie i wstrząsy ciepłe [110]. W literaturze zagranicznej autor nie napotkał podobnych badań.

Niob i tytan ze względu na duże powinowactwo z węglem występują w staliwie najczęściej w postaci węglików (węglikoazotków) NbC i TiC wykazujących większą stabilność strukturalną niż węgliki chromu. W strukturze staliwa występują w postaci dużych, dowolnie rozłożonych wydzielen na granicach ziarn i w obszarach międzydendrytycznych oddziałując pozytywnie na ograniczanie procesu nawęglania [30, 112, 187]. Pozytywne oddziaływanie obu pierwiastków na ograniczanie procesu nawęglania wynika z ich wydzielenia na uprzywilejowanych płaszczyznach krystalograficznych austenitu hamującego dyfuzję węgla do wnętrza ziarn oraz wbudowywania się w warstwę tlenkową [7]. Pierwiastki stabilizujące pełnią w stopach żarowytrzymałych dwie funkcje [31, 60, 74, 102, 189]:

— ograniczają możliwość wydzielenia węglików chromu, przede wszystkim po granicach ziarn, przeciwdziałając tym samym zubożeniu osnowy w chrom,

— zwiększają, poprzez zmianę typu i morfologii węglików, odporność na pelzanie.

W drugim przypadku, znacznie korzystniejszym od tytanu okazał się niob i dlatego częściej jest stosowany jako dodatek stabilizujący (tab. 2). Zmiany w strukturze staliwa spowodowane wprowadzeniem pierwiastków stabilizujących nie muszą okazać się korzystne z punktu widzenia właściwości mechanicznych i odporności na zmęczenie ciepłe [124]. Dotychczasowe badania dotyczące w większości trwałości rur pirolitycznych, łączyły w sobie odporność na nawęglanie i wytrzymałość na pelzanie [60, 150], bądź tylko dotyczyły tej drugiej własności [66, 152]. W ich wyniku proponuje się, by ilość połączonych bądź pojedynczych dodatków niobu i tytanu wynosiła do 1,5%. Brak jest natomiast szczegółowych danych na temat wpływu niobu lub / i tytanu na odporność na zmęczenie ciepłe i inne poza wytrzymałością na pelzanie, właściwości mechaniczne. Uwaga ta dotyczy tylko staliwa austenitycznego zawierającego powyżej 0,12% węgla.

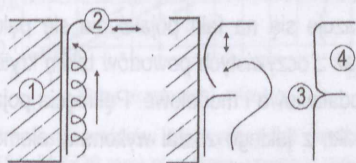
Aluminium ogranicza, a nawet eliminuje nawęglanie [18]. Jednocześnie jednak powoduje bardzo gwałtowny spadek właściwości mechanicznych, szczególnie udarność. Negatywne oddziaływanie tego pierwiastka na właściwości mechaniczne uwidacznia się już w procesie odtleniania staliwa [133]. Są

jednak prace wykazujące, że na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania nadaje się staliwo duplex o zawartości 2,3 — 3,3% aluminium (3X15H13K03) [18].

Cer i wolfram stosuje się przede wszystkim w stopach żarowytrzymałych pracujących w atmosferach nawęglających w temperaturach powyżej 1000°C [60]. Pierwszy wprowadza się do staliwa w ilości do 0,1%. Umacnia on staliwo tworząc na granicach ziarn drobnodispersyjne wydzielenia oraz przeciwdziałając nawęglaniu poprawiając przyczepność do podłoża warstw tlenkowych [62]. Wolfram dodawany do staliwa niklowo-chromowego w ilości 3 — 6% wpływa umacniająco na osnowę austenityczną [62].

Kobalt podobnie jak nikiel nie tylko poprawia żarowytrzymałość, ale również odporność na nawęglanie stopów [63], stąd często podejmuje się próby zastąpienia nim części żelaza w staliwie austenitycznym [30, 31]. Dodatek kobaltu wpływa przede wszystkim stabilizująco na roztwór stały γ . Jednak ze względu na strategiczne zastosowanie i cenę nie należy spodziewać się szerokiego jego użycia w materiałach do budowy pieców do nawęglania.

Na proces nawęglania odlewu ma również duży wpływ stan technologiczny jego powierzchni. Staliwa zawierające chrom mają dużą skłonność do tworzenia błonek tlenkowych na lustrze metalu wypełniającego formę odlewniczą [166]. Obliczenia termodynamiczne potwierdzone badaniami [188] wskazują, że temperatura początku tworzenia się błonek tlenku chromu na ciekłym metalu zawiera się w granicach 1500 — 1700°C. W czasie wypełniania formy odlewniczej przez metal warstwa tlenków przykleja się do jej powierzchni i nieruchomieje, a ruch metalu odbywa się tylko ku górze i w kierunku ścian, w wewnętrznych jego warstwach. Powstający w ten sposób wirowy ruch metalu rozrywa i zalewa warstwę tlenków. Jako wynik otrzymuje się przerwy ciągłości (rys. 26). Naskórek odlewniczy kształtujący się w czasie krzepnięcia i stygnięcia odlewu charakteryzuje się, w stosunku do głębszych obszarów odlewu, obniżoną gęstością spowodowaną dużą ilością defektów, między innymi mikrorzadziżn. Ułatwia to wnikanie węgla z atmosfery do odlewu oraz obniża właściwości mechaniczne [166]. Generalnie można stwierdzić, że odlewy z naskórkem odlewniczym podlegają intensywniejszemu nawęglaniu, niż wyroby o tym samym składzie chemicznym, ale przerobione plastycznie. Usunięcie z odlewu wierzchniej jego warstwy eliminuje to niekorzystne zjawisko. W przypadku rur pirolitycznych usuwa się warstwę o grubości do ośmiu milimetrów [188].



Rys. 26. Tworzenie się fałd i innych nieciągłości na powierzchni odlewów ze staliwa chromowo-niklowego [154]: 1 — ścianka formy, 2 — warstwa tlenków, 3 — fałda, 4 — odlew

Obróbka mechaniczna, jeżeli wprowadza zgniot (warstwa Beilby'ego) do wierzchniej warstwy odlewu, może spowodować (w temperaturze do 925°C) istotne zahamowanie dyfuzji węgla w głąb materiału [28]. Powyżej temperatury 925°C stan technologiczny powierzchni nie wywiera istotnego wpływu na kinetykę nawęglania stopów austenitycznych [106].

Przedmiotem badań był również wpływ mikrostruktury materiału na jego odporność na nawęglanie [7]. Badania wycinków rur pirolitycznych po eksploatacji oraz wyniki laboratoryjnego nasycania

stali węglem nie wykazały istotnych różnic w stopniu nawęglenia (przyrost masy próbek, grubość warstwy nawęglonej) stali przerobionej plastycznie o równoosiowej mikrostrukturze ziarn austenitu i staliwa odlewanego odśrodkowo o strukturze kryształów słupkowych. Widoczne były natomiast różnice w wielkości, kształcie i rozmieszczeniu wydzielonych węglików.

3.2. Odporność na zmęczenie ciepłe

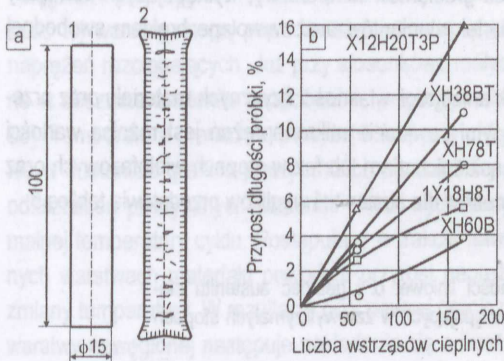
W ostatnich dziesięcioleciach, ze względu na coraz większy udział w technice i przemyśle procesów prowadzonych w wysokiej temperaturze, zwiększa się zainteresowanie problematyką zmęczenia cieplnego materiałów i konstrukcji. Potwierdzeniem tego jest coraz większa ilość publikowanych z tego zakresu prac badawczych. Z krajowej literatury na szczególną uwagę zasługują następujące publikacje [10, 69, 103, 178, 179, 182, 192, 193].

Odporność materiału na zmęczenie ciepłe jest to zdolność do przenoszenia określonej liczby cykli cieplnych bez zniszczenia [62]. Zmęczenie ciepłe materiału prowadzi do powstawania i rozwoju pęknięć w materiale oraz zmiany jego właściwości, wywołane działaniem wielokrotnych zmian temperatury. W efekcie, po pewnej liczbie cykli następuje dekohezja materiału. Powstanie w pracującym elemencie określonego stanu naprężenia, wywołanego cykliczną zmianą temperatury, nie zawsze musi wywoływać powstanie rys lub pęknięć. Przy wartościach naprężeń przekraczających granicę plastyczności materiału, ale nieprzekraczających jego wytrzymałości na rozciąganie następuje trwałe odkształcenie elementu [192].

Zasadniczymi przyczynami zmęczenia cieplnego elementów konstrukcji są cykliczne zmiany temperatury i całkowite lub częściowe (na skutek istnienia więzów) ograniczenie swobody ich odkształceń cieplnych. Ze względu na sposób hamowania odkształceń cieplnych zmęczenie ciepłe można podzielić na dwie grupy [179] obejmujące zmęczenie ciepłe z ograniczeniami zewnętrznymi i wewnętrznymi. Zewnętrznymi ograniczeniami swobody odkształceń cieplnych są więzy narzucone na elementy konstrukcyjne przemiennie nagrzewane i chłodzone. Przyczynami wewnętrznych ograniczeń są na przykład gradient temperatury, anizotropia struktury [62, 178].

Opracowano wiele kryteriów oceny odporności materiału na zmęczenie ciepłe. Kryterium jego zniszczenia w stanie sprężysto-plastycznym może być [62]: liczba cykli, po której następuje istotna zmiana wymiarów, kształtu, złom albo też pojawienie się pęknięcia, co uniemożliwia dalszą eksploatację elementu (urządzenia). W literaturze najczęściej wskazuje się na fakt pojawienia się pęknięć jako możliwe do przyjęcia kryterium jego zniszczenia, chociaż z oczywistych powodów takim kryterium niechętnie posługują się badacze prowadzący badania podstawowe i modelowe. Pęknięcia pojawiają się po określonej liczbie cykli zależnej od rodzaju materiału, z jakiego został wykonany element, parametrów procesu i otaczającego środowiska [178, 179, 192, 193].

Zmęczenie ciepłe należy do procesów zmęczeniowych o małej liczbie cykli, dla których istotną składową amplitudy odkształcenia jest odkształcenie plastyczne, będące wynikiem kumulacji skutków różnorodnych procesów zachodzących w materiale w każdym cyklu zmiany temperatury. Do ważniejszych z nich należy zaliczyć zjawisko pełzania i relaksacji naprężeń oraz wzrost objętości materiału wynikający z łączenia się mikroszczelin, przerw i porów (rys. 27a) [21, 192, 193]. Istotny wpływ na skalę dokonujących się w materiale zmian, obok warunków, w jakich prowadzone są badania, ma jego skład chemiczny (rys. 27b).



Rys. 27. Wyniki badań procesu zmęczenia ciepłego stopów austenitycznych [21]: a) zniekształcenie makrostruktury wewnątrz stopu XH78T i zmiany wymiarów liniowych powstałe w wyniku zmęczenia ciepłego. 1 — próbka przed badaniem, 2 — przekrój próbki po zakończeniu badań; 500 cykli 900°C/ woda, b) wpływ udarów cieplnych na zmianę długości próbek wykonanych z różnych stopów

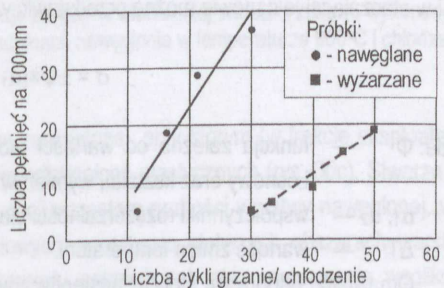
Należy również uwzględnić fakt dużego obniżenia strukturalnej i wymiarowej stabilności materiału w wypadku nakładania się oddziaływania czysto cieplnego z oddziaływaniem chemicznych ośrodków czynnych oraz / lub z obciążeniem mechanicznym [102, 103] (rys. 28 i 29). Obok maksymalnej temperatury pracy i kształtu cyklu grzanie / chłodzenie, wpływ rodzaju ośrodka, w którym dany element pracuje determinuje jego odporność na zmęczenie cieplne [178, 179, 192, 193].

Wyniki badań przemysłowych oceniających stabilność wymiarową odlewów palet eksploatacyjnych w procesie węglazotowania przedstawia rysunek 28. W tym przypadku, jako kryterium zniszczenia przyjęto określoną wartość dopuszczalnego odkształcenia. Obserwowane różnice w wymiarach pomiędzy trzema grupami odlewów należy przypisać różnicą w ich składzie chemicznym. W mniejszym stopniu mogą być one również wynikiem różnic w jakości wykonania odlewów.

W przypadku pracy w atmosferach nawęglających spadek odporności materiału na zmęczenie cieplne, w stosunku do pracy w atmosferach utleniających, może być wielokrotnie (rys. 29).



Rys. 28. Przyrost wymiarów liniowych palet (wym. 558x558x36 mm) eksploatowanych w procesie węglazotowania [79]



Rys. 29. Liczba pęknięć tworzących się w ściankach odlewów w procesie zmęczenia ciepłego [55]. Jeden cykl wyżarzania/nawęglania: 20 godzin w temperaturze 890°C z następnym chłodzeniem w bieżącej wodzie

Kształtujące się w odlewach pola naprężeń własnych, w zależności od obszarów, w których się równoważą, można podzielić na dwa rodzaje [103, 178, 192]:

1. **Makronapężenia**; powstające na skutek gradientów temperatury, występujących pomiędzy ściankami o różnej grubości i na przekrojach ścianek elementów oraz wywołane brakiem swobodnej rozszerzalności elementów.

2. **Mikronapężenia**; powstające na skutek anizotropii własności fizycznych materiału oraz przemian fazowych. Głównymi czynnikami powodującymi powstanie mikronapężeń jest różnica wartości współczynników rozszerzalności cieplnej dwóch sąsiednich ziarn lub faz w stopach wielofazowych oraz różnica gęstości tych faz [192]. Wartości tych parametrów dla austenitu i węglików przedstawia tablica 5.

Tablica 5. Współczynniki rozszerzalności liniowej α i gęstość austenitu stopowego oraz węglików występujących w żarowytrzymałych stopach typu Fe-Ni-Cr-C [52, 171]

Składnik stopu	Współczynnik rozszerzalności liniowej α , $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Gęstość, g/cm^3
Austenit	15,1	7,8
M ₂₃ C ₆	10,5	7,0
M ₇ C ₃	10,9	6,9
Węgliki: M ₃ C ₂	10,3	6,7
NbC	6,7	7,6
TiC	7,7	4,9

Żarowytrzymałe staliwo austenityczne w całym zakresie temperatury, w której jest stosowane, charakteryzuje się stabilną strukturą austenityczną. Wyklucza to przemiany fazowe jako jedno ze źródeł mikronapężeń. W tym przypadku należy analizować naprężenia strukturalne σ związane z obecnością i wydzielaniem się węglików. Ogólne wyrażenie na naprężenia tego typu powstające wewnątrz wydzieliń i w otaczającej je osnowie można przedstawić w postaci równania [88]:

$$\sigma = \pm \Phi \times (\alpha_1 - \alpha_2) \times \Delta T \quad (3)$$

gdzie: Φ — funkcja zależna od wartości modułu Younga i współczynnika Poissona wydzieliń i osnowy oraz kształtu, wymiarów i rozkładu wydzieliń w osnowie,

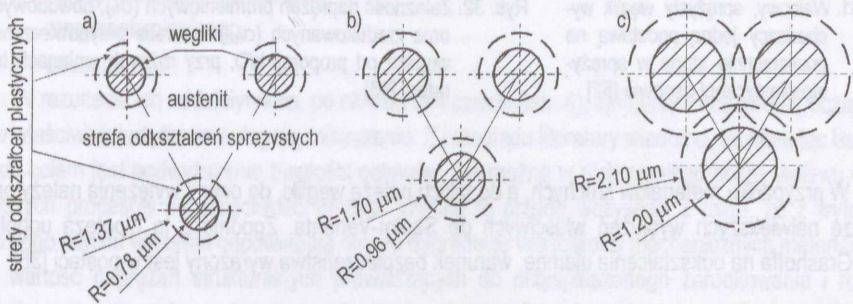
α_1, α_2 — współczynniki rozszerzalności cieplnej odpowiednio wydzieliń i osnowy,

ΔT — wartość zmian temperatury.

Omawiając odporność stopów austenitycznych na nawęglanie sygnalizowano już problem wpływu warstwy nawęglonej na wartość naprężeń występujących w czasie zmian temperatury w warstwie oraz strefie przejściowej między nią a nienawęglonym rdzeniem. Jako źródło tych naprężeń wskazywano różnicę wartości współczynników rozszerzalności (rys. 20) i przewodności cieplnej nawęglonej warstwy i rdzenia. Takie jednak podejście nie wyczerpuje całości zagadnienia. Traktowanie nawęglanych elementów jako ciał niejednorodnych, ale tylko w skali makroskopowej (ciał złożonych z dwóch różnych materiałów: warstwy nawęglonej i nienawęglonego rdzenia), jest niewystarczające.

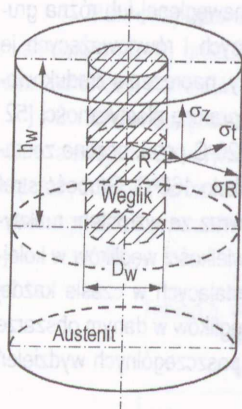
Z punktu widzenia odporności staliwa austenitycznego na zmęczenie cieplne, proces nawęglania (zarodkowania i wzrost węglików chromu w wierzchnim obszarze materiału odlewu) jest bardzo niekorzystny. Wynika to przede wszystkim z dużej skłonności warstwy nawęglonej do pęknięcia (rys. 29)

spowodowanego między innymi dużą różnicą wartości współczynników rozszerzalności cieplnej osnowy i węglików (tab. 5). Również nierównomierny rozkład węglików w warstwie nawęglonej lub różna grubość tej warstwy mogą powodować lokalne spiętrzenie naprężeń ściskających i równoważących je naprężeń rozciągających. Już przy stosunkowo małych zmianach temperatury, naprężenia zredukowane w obszarze austenitu bezpośrednio przyległym do węglika, przekraczają granicę plastyczności [52, 53]. Temperatura graniczna, powyżej której przy chłodzeniu do temperatury 20°C przekroczona zostanie w austenicie granica plastyczności, wynosi dla węglików $M_{23}C_6$ i M_7C_3 około 160°C. Grubość stref odkształceń plastycznych austenitu wokół wydzielonych węglików wzrasta wraz ze wzrostem maksymalnej temperatury cyklu. Postępujący w trakcie nawęglania wzrost ilości i wielkości węglików w kolejnych warstwach materiału powoduje przyrost naprężeń strukturalnych powstających w czasie każdej zmiany temperatury. W rezultacie przy pewnej granicznej wielkości i liczbie węglików w danym obszarze warstwy nawęglonej następuje nakładanie się odkształceń plastycznych od poszczególnych wydzieli węglików (rys. 30).

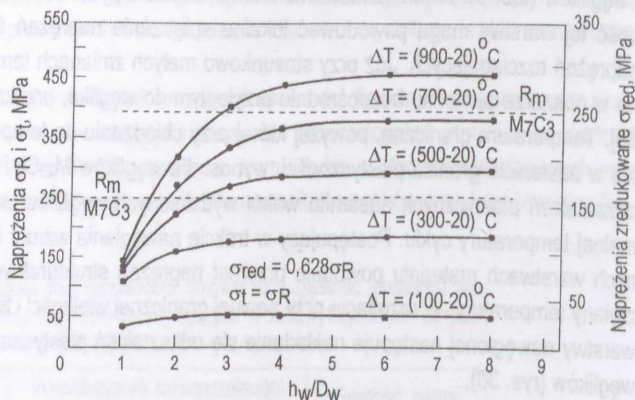


Rys. 30. Zasięg stref odkształceń plastycznych austenitu w zależności od wielkości węglików i odległości między nimi w przejściowym (a), środkowym (b) i podpowierzchniowym obszarze warstwy nawęglonej. Przedstawiony model obrazuje zmiany w wierzchniej warstwie odlewu wykonanego ze staliwa typu 36%Ni - 17%Cr po 340 godzinach nawęglania w temperaturze 900°C i chłodzeniu $\Delta T = 700 - 20^\circ\text{C}$ [52]

Możliwe jest więc takie ukształtowanie warstwy nawęglonej, przy którym (w trakcie eksploatacji) cały obszar osnowy znajdować się będzie w zakresie odkształceń plastycznych (rys. 30c). Stwarza to, wraz ze wzrostem czasu eksploatacji, a w konsekwencji wzrostem grubości warstwy nawęglonej, warunki do powstawania i rozwoju pęknięć zmęczeniowych w coraz to głębszych obszarach warstwy wierzchniej odlewu. Szczególnie sprzyjające zarodkowi pęknięć jest takie usytuowanie węglików, w których mają one jedną powierzchnię swobodną – węgiel „wychodzi” na powierzchnię. Przeprowadzone modelowe obliczenia symulacyjne [52, 53], przy założeniu walcowego kształtu wydzieli węglików (rys. 31) wykazały, że wartości naprężeń promieniowych (σ_R) i obwodowych (σ_t) w węgliku i otaczającej go osnowie istotnie zależą od wartości ilorazu h_w/D_w (gdzie h_w i D_w oznaczają odpowiednio długość i średnicę węglika). Zmianę wartości naprężeń σ_R i σ_t w centralnej strefie węglika M_7C_3 w zależności od proporcji h_w/D_w przy chłodzeniu z temperatur 900, 700, 500, 300 i 100°C do temperatury 20°C pokazano przykładowo na rysunku 32. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że przy chłodzeniu z niskich temperatur (100 — 400°C) do temperatury 20°C naprężenia σ_R i σ_t nie będą przekraczały wytrzymałości R_m węglików na rozciąganie ($R_m = 250 \text{ N/mm}^2$).



Rys. 31. Walcowy, sprężysty węglik wychodzący jedną podstawą na powierzchnię stopu w sprężysto-plastycznej osnowie [52]



Rys. 32. Zależność naprężeń promieniowych (σ_R), obwodowych (σ_t) oraz zredukowanych (σ_{red}) w strefie przypowierzchniowej węglika od proporcji h/D , przy różnych zmianach temperatury [53]

W przypadku materiałów kruchych, a do takich należą węgliki, do oceny wyężdżenia należy przyjąć hipotezę największych wydłużeń właściwych de Saeint-Venanta. Zgodnie z tą hipotezą uogólnioną przez Grashoffa na odkształcenia ujemne, warunek bezpieczeństwa wyrażony jest w postaci [38]:

$$\epsilon_{Zc} \leq \epsilon \quad (4)$$

gdzie: ϵ_{Zc} — skrócenie względne na granicy wytrzymałości R_c przy jednoosiowym ściskaniu,

ϵ_i — wydłużenia główne ($i = 1, 2, 3$),

ϵ_{Zr} — wydłużenie względne na granicy wytrzymałości R_m przy jednoosiowym rozciąganiu.

Przy założeniu liniowej zależności odkształceń od naprężeń, wykorzystując uogólnione prawo Hooke'a, powyższy warunek przyjmuje postać:

$$\sigma_{red} = \sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3) \leq R_m \quad (5)$$

$$\sigma_{red} = \left| \sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2) \right| \leq R_c \quad (6)$$

gdzie: R_m — wytrzymałość materiału na rozciąganie,

R_c — wytrzymałość materiału na ściskanie,

ν — współczynnika Poissona,

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ — naprężenia główne ($\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$).

Na swobodnej powierzchni węglika panuje płaski stan naprężenia o naprężeniach głównych $\sigma_1 = \sigma_R > 0$ i $\sigma_2 = \sigma_t > 0$, przy czym w pobliżu osi węglika zachodzi związek $\sigma_R = \sigma_t$. W tych obszarach węglik podlega więc równomiernemu dwuosowemu rozciąganiu i wzór (5) na naprężenia zredukowane przyjmuje postać:

$$\sigma_{red} = \sigma_R(1 - \nu) \quad (7)$$

dlatego też w analizowanym przypadku wartość naprężeń zredukowanych można wprost odczytać z wykresów naprężeń σ_R i σ_t (rys. 32) przyjmując tylko inną podziałkę na osi rzędnych. Posługując się powyższym rysunkiem widać, że w odpowiednio długich wydzieleniach naprężenia zredukowane przekraczające wytrzymałość węglików na rozciąganie mogą pojawić się przy chłodzeniu do temperatury 20°C z temperatur niewiele wyższych niż 700°C. Stąd należy sądzić, że w węglkach ulokowanych na granicach ziarn i „wychodzących” na powierzchnię już po pierwszych cyklach grzania i chłodzenia występują bardzo duże naprężenia rozciągające, prowadzące do ich pęknięcia. Tym obliczeniom mogą odpowiadać rozlokowane po granicach ziarn pęknięcia (rozdział 5).

3.3. Uwagi i wnioski wynikające z przeglądu literatury

W żarowytrzymałych elementach wyposażenia pieców do nawęglania, w trakcie eksploatacji, następuje gromadzenie mikro i makro uszkodzeń, których przyczyną są wzajemnie zależne procesy:

- korozji wysokotemperaturowej,
- zmęczenia cieplnego,
- pęcznienia.

W rezultacie ich oddziaływania, po określonym czasie (tab. 4), elementy tracą swoje początkowe, dobre właściwości użytkowe i ulegają zniszczeniu. Z przeglądu literatury wiadomo, że planując badania, których celem jest podwyższenie trwałości odlewów, nie można w nich pominąć oceny wpływu dwóch pierwszych procesów na właściwości staliwa. Wynika to przede wszystkim z faktu, że z wytrzymałościowego punktu widzenia odpowiadają one za degradację właściwości mechanicznych materiału oraz dużą wartość naprężeń strukturalnych prowadzących do przyspieszonego zarodkowania i rozwoju pęknięć zmęczeniowych w wierzchnim obszarze odlewów. Brakuje natomiast udokumentowania roli (istotności) procesu pęcznienia w niszczeniu odlewów. W celu rozstrzygnięcia wątpliwości w tym zakresie i jednocześnie ustalenia odpowiednich kryteriów doboru staliwa przeznaczonego na elementy wyposażenia pieców do nawęglania, należy przeprowadzić na reprezentatywnej grupie odlewów wycofanych z eksploatacji, analizę przyczyn ich uszkodzeń.

Opóźnienie przebiegu procesów prowadzących do niszczenia odlewów jest realizowane poprzez modernizacje materiałowe i konstrukcyjno-technologiczne dokonywane zarówno na etapie ich projektowania jak i eksploatacji (tab. 3). W przypadku materiałowych aspektów podwyższania trwałości, niepożądanym zmianom właściwości odlewów można przeciwdziałać przede wszystkim przez ograniczanie procesu ich nawęglania. Wynika to z wielokrotnie szybszego, w warunkach oddziaływania udarów cieplnych, niszczenia odlewów nawęglanych niż nienawęglanych (rys. 18). W praktyce, podwyższenie odporności materiału na nawęglanie, realizowane jest poprzez (tab. 3):

- dobór dodatków stopowych ograniczających bądź eliminujących dyfuzję węgla w osnowie stopu,
- nakładanie powłok ochronnych obniżających aktywność powierzchni odlewu względem otoczenia,

przy czym, wzrostowi odporności na nawęglanie nie może towarzyszyć obniżanie odporności materiału na zmęczenie cieplne.

Dotychczasowe badania opisujące intensywność i przebieg procesu nawęglania staliwa austenitycznego w zależności od aktywności atmosfery nawęglającej, temperatury pracy, czy stanu powierzchni, tylko w niewielkim stopniu umożliwiały ilościową ocenę wpływu poszczególnych jego dodatków stopowych na badane właściwości. Jeszcze mniej miejsca w literaturze zajmują zagadnienia

dotyczące takiego opisu w odniesieniu do odporności staliwa na zmęczenie cieplne. Przedstawiane na ten temat informacje zwykle mają charakter sugestii [178, 192, 193].

Opracowanie nowego stopu czy uściślenie składu chemicznego znanego stopu w celu osiągnięcia możliwie najkorzystniejszych właściwości użytkowych wymaga poszukiwania „najlepszego” rozwiązania drogą optymalizacji [102, 184]. Wykorzystanie w badaniach statystycznych metod planowania eksperymentu i opracowywanie matematyczno-statystyczne wyników badań pozwala na wyznaczenie ilościowych zależności umożliwiających indywidualną ocenę istotności i intensywności wpływu poszczególnych składników stopu na badane właściwości. W aspekcie praktycznym, opracowanie takich zależności stwarza podstawę do doboru składu chemicznego oraz kształtowania właściwości użytkowych odlewów w zależności od funkcji, jakie pełnią one w piecach do nawęglania.

Materiałowe aspekty podwyższania trwałości elementów wyposażenia pieców do nawęglania można rozpatrywać w układzie: skład chemiczny → właściwości. Wynika to z cech konstrukcyjnych odlewów (cienkościenne elementy odlewane grawitacyjnie do form piaskowych) i stanu technologicznego, w jakim wprowadza się je do eksploatacji (struktura stopu oraz budowa warstwy wierzchniej elementów kształtują się w procesie krzepnięcia i stygnięcia).

Powłoki żaroodporne na osnowie aluminium stosuje się powszechnie w celu zwiększenia odporności materiału na korozję wysokotemperaturową. Literatura przedmiotu prezentuje szereg opracowań wykazujących korzystną rolę powłok aluminiowych (niekiedy z udziałem innych pierwiastków lub związków) w ograniczaniu oddziaływania atmosfer nawęglających na właściwości żarowytrzymałych elementów [23, 75, 102, 161, 168]. Jednocześnie wiadomo, że obecność powłok z reguły istotnie zmienia właściwości żaroodporne i mechaniczne warstwy wierzchniej. Należy więc przewidywać, że nałożenie powłoki, pomimo jej antynawęgleniowego charakteru, może spowodować przyspieszenie procesu niszczenia odlewu. W związku z tym, podobnie jak w przypadku doboru składu chemicznego staliwa, koniecznością jest wielokryterialne ocenianie trwałości powłok. Dobór powłoki sprowadza się zwykle do wyboru jej typu, składu fazowego i grubości [20]. W omawianym przypadku te parametry charakteryzujące powłokę muszą być powiązane z jej skutecznością ochronną (odpornością na nawęglanie w warunkach zmiennej temperatury pracy).

Większa część powierzchni odlewów pracujących w piecach do nawęglania, a szczególnie powierzchnia oprzyrządowania technologicznego nie jest obrabiana mechanicznie (ma naskórek odlewniczy), dlatego z możliwych do zastosowania metod konstituowania powłok ochronnych najbardziej interesujące byłoby opracowanie metody bezpośredniego ich wytwarzania na powierzchni odlewów w trakcie krzepnięcia i stygnięcia w formie odlewniczej. W takim przypadku należy oczekiwać, że doborem powłoki (jej składu fazowego i grubości) będzie można sterować poprzez odpowiedni dobór parametrów przygotowania formy i zalewania jej ciekłym metalem.

4. TEZA, CEL I PROGRAM PRACY

Spełnienie wymogu wysokiej odporności na udary cieplne w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej jest jednym z podstawowych warunków gwarantujących żarowytrzymałym, odlewanym elementom wyposażenia pieców do nawęglania odpowiednią trwałość. Tym problemom poświęcona jest ta część rozprawy.

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz dotychczasowych wyników badań własnych i ekspertyz sformułowano następującą tezę:

W obszarze składów chemicznych żarowytrzymałego staliwa austenicznego stosowanego w budowie pieców do obróbki cieplno-chemicznej można opracować taki skład chemiczny stopu, przeznaczony do wykonywania elementów wyposażenia pieców do nawęglania, który będzie charakteryzował się jednocześnie:

- optymalną odpornością na nawęglanie przy zachowaniu wysokiej odporności na udary cieplne,
- odpowiednimi właściwościami mechanicznymi.

Trwałość elementów wyposażenia pieców do nawęglania wykonanych z żarowytrzymałego staliwa austenicznego można zwiększyć poprzez stosowanie żaroodpornych powłok na osnowie aluminium, które mogą czasowo zablokować dyfuzję węgla z atmosfery gazowej do odlewów.

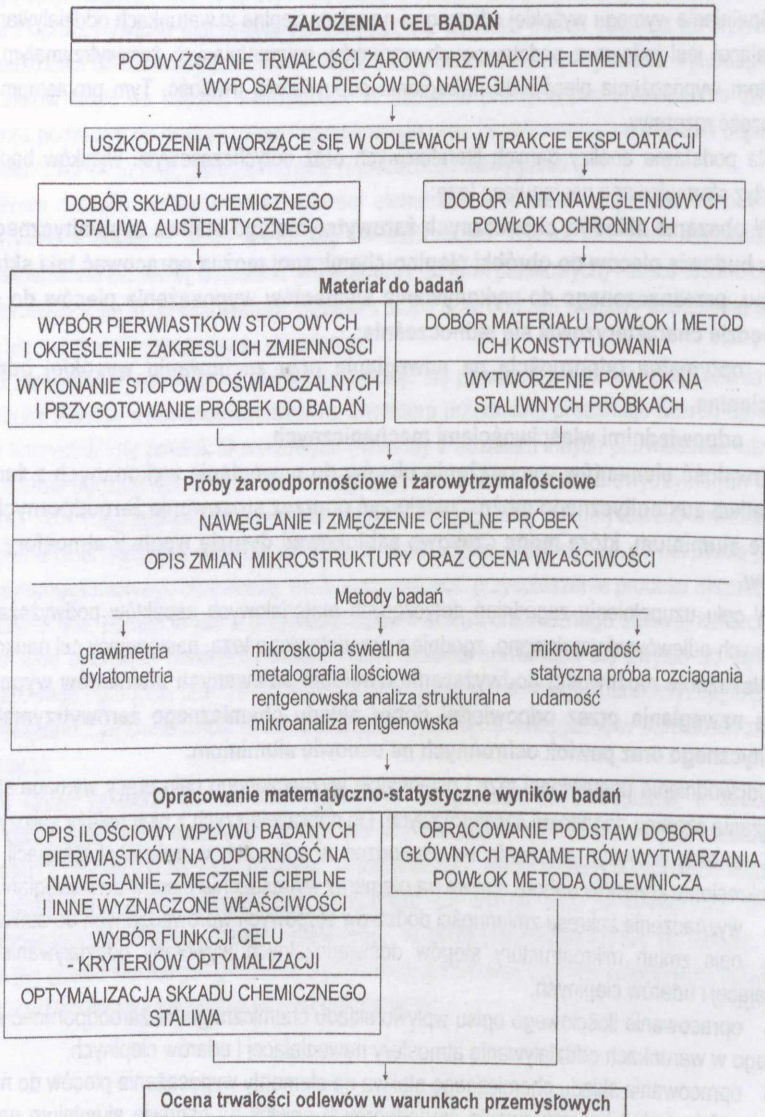
W celu uzupełnienia zagadnień dotyczących materiałowych aspektów podwyższania trwałości omawianych odlewów sformułowano, zgodnie z przedstawioną tezą, następujący cel naukowy pracy: -

Wskazanie możliwości podwyższania trwałości odlewanymi elementami wyposażenia pieców do nawęglania przez odpowiedni dobór składu chemicznego żarowytrzymałego staliwa austenicznego oraz powłok ochronnych na osnowie aluminium.

Udowodnienie postawionej tezy i osiągnięcie wyznaczonego celu pracy wymaga sformułowania i rozwiązania szeregu zagadnień szczegółowych. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć:

- analizę przyczyn tworzenia się uszkodzeń w odlewach w trakcie eksploatacji i na tej podstawie określenie kryteriów doboru staliwa na elementy wyposażenia pieców do nawęglania,
- wyznaczenie zakresu zmienności dodatków stopowych wprowadzanych do staliwa,
- opis zmian mikrostruktury stopów doświadczalnych wywołany oddziaływaniem atmosfery nawęglającej i uderzeń cieplnych,
- opracowanie ilościowego opisu wpływu składu chemicznego na żaroodporność staliwa austenicznego w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i uderzeń cieplnych,
- opracowanie składu chemicznego staliwa na elementy wyposażenia pieców do nawęglania,
- wybór metod konstytuowania żaroodpornych powłok na osnowie aluminium na austenitycznym podłożu staliwnym,
- ocena efektywności powłok jako bariery dyfuzyjnej,
- opracowanie metod oceny zdolności ochronnych powłok w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i uderzeń cieplnych,
- doświadczalne sprawdzenie skuteczności działania powłok,
- opracowanie zasad doboru parametrów wytwarzania powłok metodą odlewniczą.

Przyjęty do realizacji program badań przedstawiono schematycznie na rysunku 33. Szczegółowy opis zadań badawczych służących osiągnięciu celu pracy, w tym dobór materiału do badań i metod badań znajduje się w odpowiednich podrozdziałach.



Rys. 33. Schemat programu badań

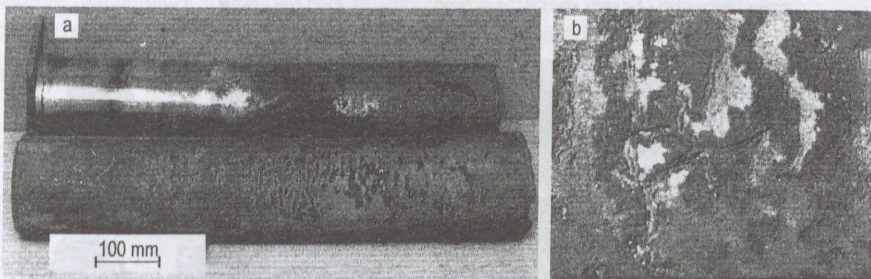
5. PROCES NISZCZENIA ODLEWÓW STANOWIĄCYCH WYPOSAŻENIE PIECÓW

W niniejszym rozdziale opisano na podstawie badań własnych wszystkie podstawowe rodzaje uszkodzeń tworzących się w odlewach wyposażenia pieców do nawęglania w trakcie eksploatacji. Możliwie szeroko potraktowano proces niszczenia elementów oprzyrządowań technologicznych, ponieważ w ich cyklu pracy są obecne wszystkie czynniki oddziałujące na trwałość elementów wyposażenia.

5.1. Rury promieniujące, tory rolkowe i wirniki

Zniszczoną, poziomą rurę promieniującą ogrzewaną elektrycznie przedstawiono na rysunku 34a. Rura składa się z dwóch członów wykonanych metodą odlewania grawitacyjnego, które wraz z kołnierzem służącym do montażu oraz denkiem połączono w całość metodą spawania gazowego. Zewnętrzne powierzchnie odlewów obrobiono mechanicznie.

Stan powierzchni rury wskazuje na duże różnice w wartościach temperatury panującej na jej długości. Najwyższą temperaturę, sądząc po stopniu uszkodzenia powierzchni, miała jej środkowa część. Zróznicowanie temperatury na długości rury promieniującej, a także w komorze roboczej pieca, choć technologicznie niekorzystne, z technicznych powodów może być zrozumiałe [101].



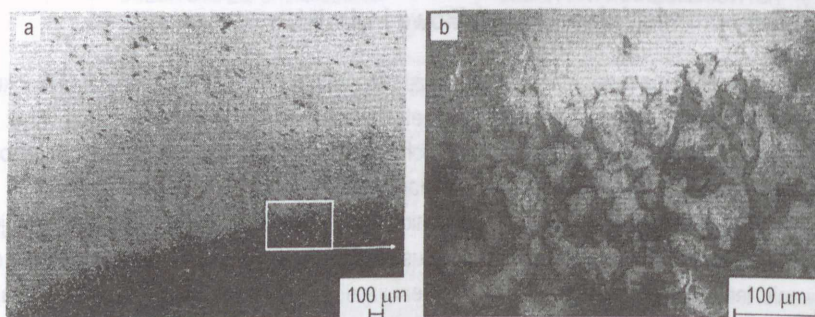
Rys. 34. Rura promieniująca wymontowana z pieca PeKat-2: a) widok ogólny, b) fragment powierzchni środkowego odcinka rury

Konsekwencją panującego w piecu rozkładu temperatury jest intensywniejsze nawęglanie środkowego odcinka rury, a co za tym idzie szybszy, w stosunku do odcinków skrajnych, spadek jego właściwości fizycznych i mechanicznych. Obniżanie się właściwości fizycznych materiału odlewu (w tym głównie współczynnika przewodności cieplnej) wymusza, dla utrzymania żądanej temperatury nawęglania, podwyższania temperatury elementów grzejnych. Taki sam skutek może też wywołać nieusunięty z powierzchni rury osad z sadzy.

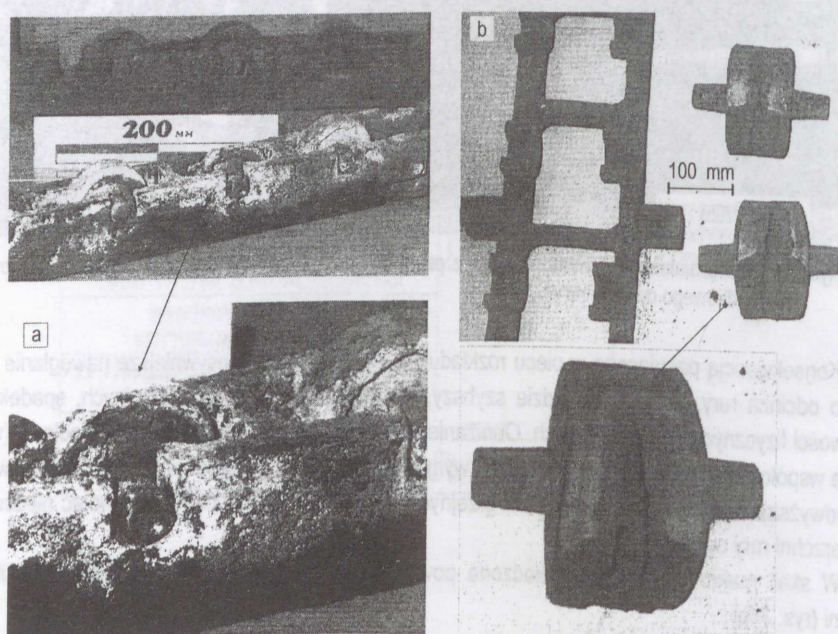
W skali makro najbardziej uszkodzona powierzchnia charakteryzuje się przynajmniej trzema cechami (rys. 34b):

- istotnym przyrostem średnicy,
- pojedynczymi głębokimi wżerami, które mogą łączyć się w wyżłobione pasma,
- pęknięciami tworzącymi się w dnie wyżłobień.

Obszar korozji wewnętrznej wżeru ma dwustrefową budowę (rys. 35). W części wewnętrznej obserwuje się typowy obraz warstwy nawęglonej [49, 121] (podwyższoną w stosunku do nienawęglonego środka ścianki rury koncentracją węglików chromu). W części zewnętrznej widoczna jest natomiast silna korozja międzykrystaliczna (rys. 35b). Brak spójności między ziarnami to najprawdopodobniej skutek utlenienia wcześniej wydzielonych na granicach ziarn węglików chromu. W utworzonych przestrzeniach może być również osadzony węgiel (grafit). Mocno zaatakowane są powierzchnie samych ziarn, wewnątrz których widoczne są wydzielenia węglików. Obserwowane zmiany mikrostruktury są zbliżone do uszkodzeń spowodowanych działaniem korozji typu „metal dusting” (rozdział 3). Skutkiem zmian zachodzących w materiale rur jest ich rozszczelnienie. Rura nie wykazuje wygięć w miejscach podparcia oraz odkształceń pod wpływem grawitacji spowodowanych pelzaniem materiału.



Rys. 35. Mikrostruktura dna wżeru utworzonego w środkowej części rury promieniującej: a) widok ogólny dwustrefowego obszaru korozji, b) skorodowana zewnętrzna strefa

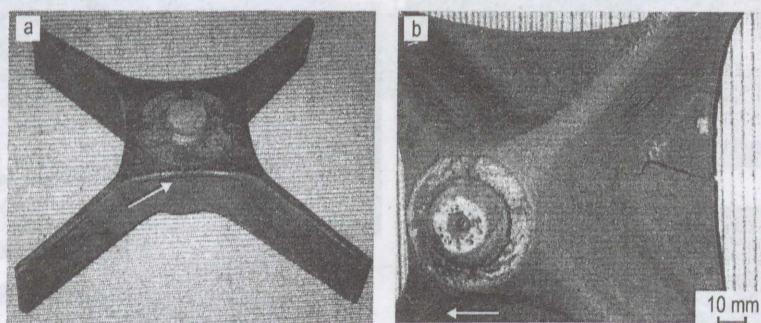


Rys. 36. Fragmenty zużytych torów rolkowych z pieców komorowych: a) PeKat-2, b) Super-36 ALLACAS

Fragmenty wycofanych z eksploatacji torów rolkowych przedstawia rysunek 36. Pierwszy pochodzi z pieca PeKat-2 (rys. 36a). W całości składa się z czterech połączonych kołkami członów, z których widoczny jest środkowy i końcowy (na drugim planie). Tak jak we wcześniej opisanym przypadku, widać wyraźnie niekorzystny wpływ wyższej temperatury środkowego obszaru komory roboczej pieca na stopień korozyjnego uszkodzenia toru — część środkowa wykazuje duży stopień zużycia, przy praktycznie nieuszkodzonej części tylnej. Na powierzchni środkowego członu widoczne są zarówno gruba warstwa zgorzeliny jak i miejsca, z których odpadła ona dużymi fragmentami. Nie obserwuje się natomiast wżerów. Duża chropowatość powierzchni to również efekt złej jakości surowej powierzchni odlewu (po odlaniu). Najłabszym ogniwem torów są rolki. Wykruszająca się bieżnia uniemożliwia płynne przesuwanie po nich palet i może być powodem poważnych awarii: na przykład spadania palet z wsadem z torów i ich klinowania się w piecu. Drugi z fragmentów torów pochodzi z pieca Super-36 ALLACAS (rys. 36b). W jednym rzędzie współpracują ze sobą dwa człony. Również w tym przypadku widoczny jest zły stan techniczny rolek, których bieżnia uległa w trakcie eksploatacji starciu, a przenoszące teraz całe obciążenie wsadem ścianki boczne okazały się za słabe i uległy rozgięciu.

Częstym uszkodzeniem torów jest również ich odkształcanie (wyginanie na długości) spowodowane brakiem możliwości swobodnej zmiany wymiarów odpowiednio do zmian temperatury komory pieca. Sposób mocowania torów zabezpiecza taką zmianę, o ile zapychające się sadzą, odpadającymi produktami korozji i innymi zanieczyszczeniami przestrzenie dylatacyjne są regularnie czyszczone.

Uszkodzony wirnik przedstawia rysunek 37. Powodem jego demontażu są widoczne w cieńszych ściankach pęknięcia, które rozwinęły się od powierzchniowych wad odlewniczych (fałd) umiejscowionych na krawędziach. Można założyć, że obserwowane pęknięcia tworzą się na skutek dużych gradientów temperatury (na przykład w czasie chłodzenia) między zróżnicowanymi pod względem grubości częściami wirnika. Wartość naprężeń rozciągających jest funkcją zarówno grubości ścianek jak i szybkości chłodzenia.



Rys. 37. Uszkodzony wirnik: a) widok ogólny, b) pęknięcia biegnące wzdłuż fałd

5.2. Palety i inne elementy służące do uformowania i transportu wsadu

Do analizy uszkodzeń powstających w trakcie eksploatacji wybrano dwa typy oprzyrządowania, które przepracowały w piecach do nawęglania po około 5000 godzin [119, 120]:

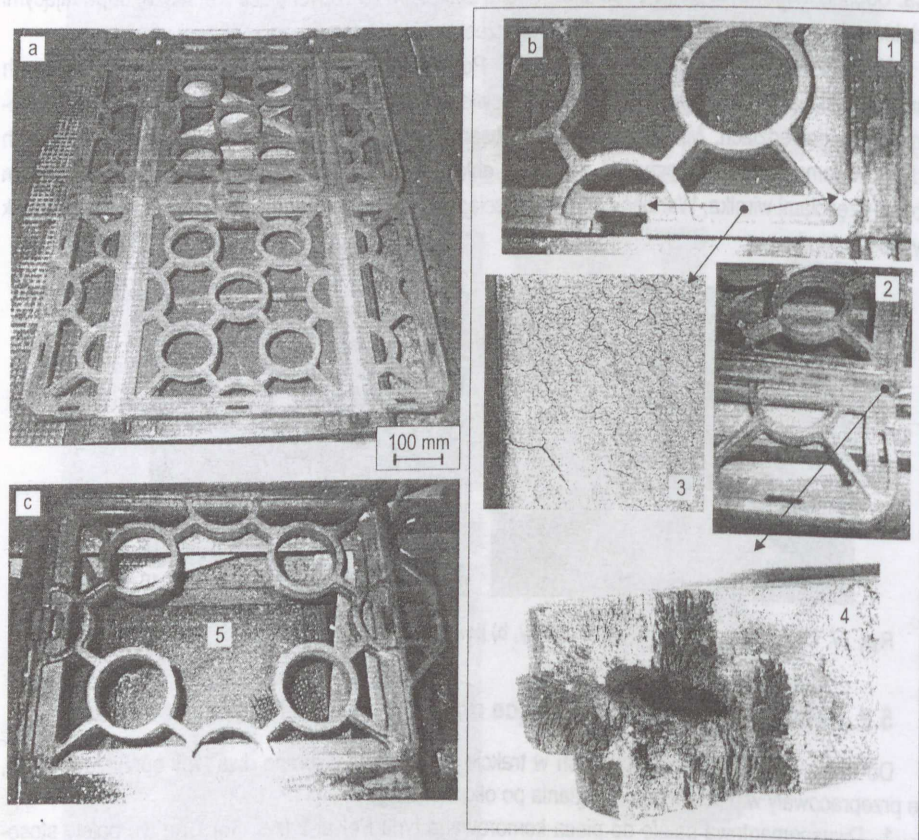
1. Dwusegmentową paletę do pieca komorowego typu PeKat-2 (rys. 38). Ten typ palety stosowany jest w kraju od lat 50.

2. Zestaw do włoskiego pieca przepychowego typu Humbert z zakładów Fiat Auto Poland SA w Bielsku-Białej (rys. 39).

Odlewy zostały wykonane ze staliwa typu 37%Ni-17%Cr oznaczonego wg PN-90/H-83159 symbolem LH17N37S2G. Jest to jeden z najpowszechniej stosowanych w świecie stopów na elementy wyposażenia pieców do nawęglania. Jego odpowiednikiem w normie DIN 17 465 jest staliwo o symbolu G-X40NiCrSi 38 18, a w normie ACI – HT (tab. 2).

Wycofanie oprzyrządowania z eksploatacji nastąpiło w wyniku nadmiernego odkształcenia oraz odłamywania fragmentów (rys. 38b i c oraz 39b i e).

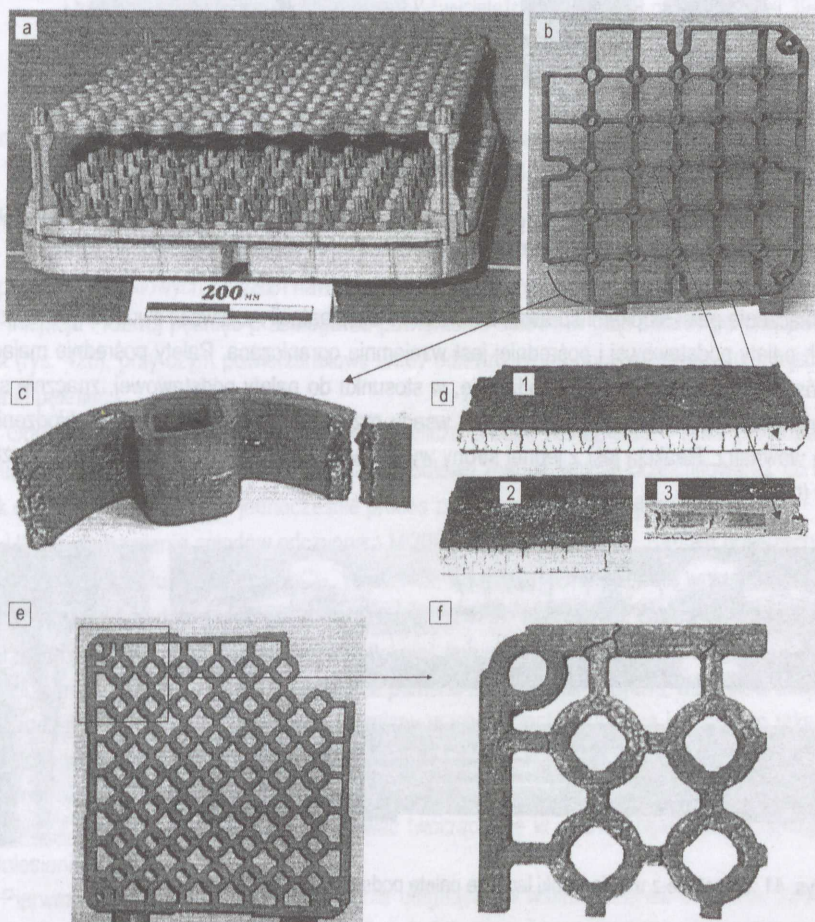
Odkształcenia ścianek i pęknięcia w dwusegmentowej paletce (rys. 38b — 1, 2) to wynik naprężeń spowodowanych gradientem temperatury zarówno pomiędzy zewnętrznymi (szybciej nagrzewanymi i chłodzonymi), a wewnętrznymi obszarami odlewu jak i na przekroju pojedynczej ścianki. Powierzchniowa siatka pęknięć (rys. 38b — 3) to efekt zmęczenia cieplnego. Zarodkowiowi i rozwojowi pęknięć sprzyja między innymi duża chropowatość surowej powierzchni odlewu. Wielokrotnie powtarzające się w trakcie pracy udary cieplne powodują, że mikropęknięcia i pęknięcia powiększają swoje wymiary, co z kolei prowadzi do lokalnej lub całkowitej dekohezji odlewu (rys. 38c i 39b, e). Obecność wad odlewniczych (na przykład jam skurczowych zlokalizowanych w węzłach cieplnych — rys. 38b — 4) zdecydowanie przyspiesza proces niszczenia.



Rys. 38. Dwusegmentowa paleta: a) widok ogólny, b i c) uszkodzenia tworzące się w trakcie eksploatacji; 1, 2 — pęknięcia i odkształcenia ścianek, 3 — powierzchniowa siatka pęknięć, 4 — przełom przy pęknięciu; w środku widoczna jama skurczowa, 5 — złom palety

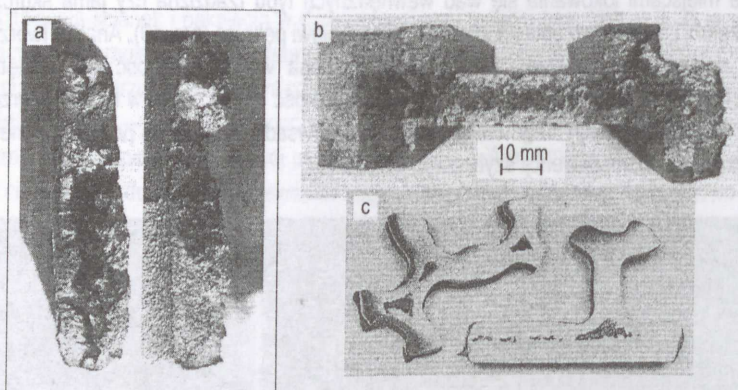
Na marginesie prowadzonych rozważań nasuwa się krytyczna uwaga na temat niekorzystnego sposobu połączenia ścianek w narożach odlewu — (rys. 38b — 1, 2, 4). Można z dużym prawdopodobieństwem założyć, że przyjęte rozwiązanie „prze grubienie” węzła, już w trakcie krzepnięcia odlewu w formie, będzie sprzyjać tworzeniu się mikropeknięć w tym obszarze.

Najgroźniejsze dla trwałości odlewu pęknięcia lokują się w narożach palet w miejscach łączenia ścianek [obserwuje się to zarówno w paletce z rysunku 38 jak i w zestawie z rysunku 39 (rys. 39c, f)]. Miejsca te ze względu na ażurową konstrukcję palet i wynikający z niej sposób krzepnięcia odlewu są jednocześnie miejscami lokowania się wad wewnętrznych typu rzadzina czy jama skurczowa osłabiających przekrój i dodatkowo sprzyja szybszemu rozwojowi pęknięć (rys. 40). Analiza tworzącej się na powierzchni odlewu siatki pęknięć wskazuje, że ma ona większą gęstość na zewnętrznych niż wewnętrznych krawędziach odlewu (rys. 39d — 1, 2). Bliskość źródła ciepła w trakcie nagrzewania lub chłodzenia i brak osłony tych fragmentów palety przez wsad sprawia, że podlegają one większym udom ciepłym, a w konsekwencji szybszemu niszczeniu.



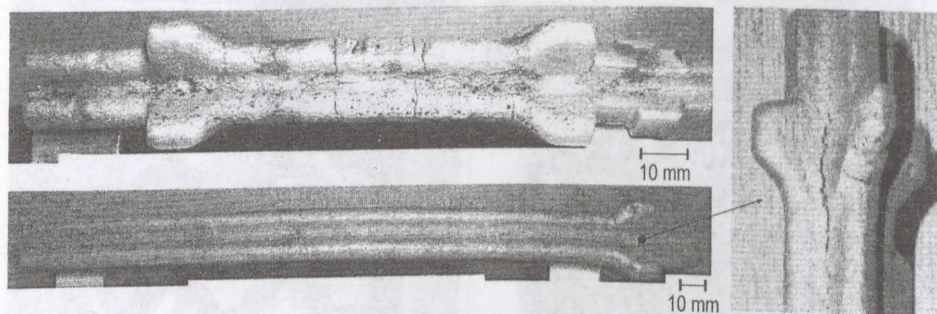
Rys. 39. Zestaw składający się z palety podstawowej i dwóch pośrednich: a) widok ogólny, b — d) złom palety podstawowej; 1, 2 — pęknięcia na zewnętrznym i środkowym żebrze, 3 — warstwa nawęglona na przekroju żebra, c) odłamane naroże z widocznym kruchym przełomem, e) złom palety pośredniej (gómej), f) powierzchniowa siatka pęknięć i pęknięcia na wskroś w węzłach typu „T”

Dekohezja naroży palety dolnej, podstawowej (rys. 39b) i górnej, pośredniej (rys. 39e) to efekt zewnętrznych ograniczeń, reakcji więzów. Zróżnicowanie masy jak i grubości ścianek powoduje, że czas ich nagrzewania / stygnięcia jest różny (niekorzystne, z punktu widzenia odporności na zmęczenie cieplne, różnice w kształcie i masie pomiędzy paletą podstawową i pośrednimi wynikają nie tylko z funkcji, jakie one pełnią, ale też z ekonomicznej konieczności minimalizowania masy oprzyrządowania w stosunku do masy wsadu).



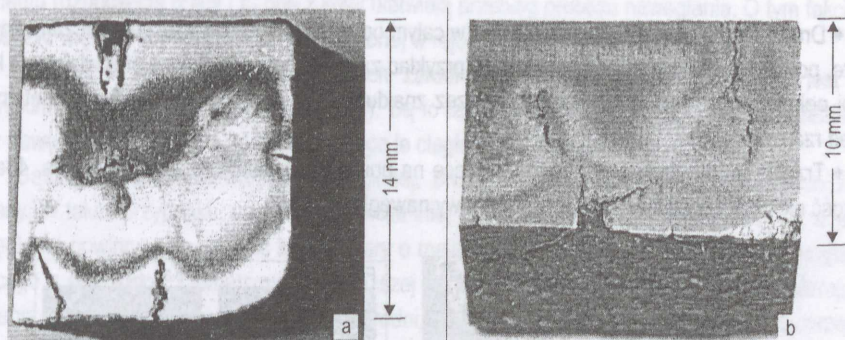
Rys. 40. Wtrącenia żuźla, pęcherz gazowy, rzadzizny i jamy skurczowe w omawianych odlewach; fragmenty palet z rysunków: a) 39b, b) 38b, c) 39f

Połączenie palet słupkami sprawia, że w trakcie eksploatacji możliwość swobodnych odkształceń cieplnych palety podstawowej i pośredniej jest wzajemnie ograniczana. Palety pośrednie mające z reguły cieńsze ścianki nagrzewają / chłodzą się, w stosunku do palety podstawowej, znacznie szybciej. Łączące je słupki są w procesie nagrzewania wsadu rozginane na zewnątrz, a przy chłodzeniu wyginane do wewnątrz. Reakcją jest z jednej strony wyłamywanie naroży, a z drugiej strony odkształcenia słupków (rys. 41).



Rys. 41. Wycofane z użycia słupki łączące paletę podstawową z pośrednią

Makrostruktury poprzecznych przekrojów ścianek omawianych odlewów przedstawiono na rysunku 42. Pozwalają one na obserwację pęknięć wewnątrz materiału, ukazując jednocześnie efekt oddziaływania drugiego z czynników zewnętrznych decydujących o trwałości odlewów — nawęglania.



Rys. 42. Makrostruktura poprzecznego przekroju zewnętrznej ścianki odlewu z widoczną nawęgloną strefą, pęknięciami i osiową rzadziną: a) próbka wycięta z odlewu palety podstawowej (rys. 38c) i trawiona odczynnikami Mi20Fe, b) próbka wycięta z odlewu palety pośredniej (rys. 39e) — odczynnik Murakami

Analiza zgładów upoważnia do sformułowania następujących uwag:

1. W wyniku nawęglania, w wierzchnim obszarze ścianki została utworzona przynajmniej dwustrefowa warstwa nawęglona.

2. Obecność pęknięć przyspiesza proces nawęglania i sprawia, że wnikały z atmosfery węgiel dociera przez nie do osiowych rzadzin nawęglając materiał również od wewnątrz.

3. Inicjacja i rozwój pęknięć przebiega od powierzchni odlewu w głąb ścianki po granicach ziarn austenitu (rys. 42b), przy czym powierzchniowe wady odlewnicze są uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania pęknięć.

4. Obróbka mechaniczna zdecydowanie ogranicza proces nawęglania. Prawa prostopadła powierzchnia na rysunku 42a w procesie wykańczania odlewu została ręcznie przeszlifowana, co usunęło naskórek odlewniczy. Opóźniło to jednocześnie proces zarodkowania i rozwoju pęknięcia.

5. Użycie do trawienia zgładów odczynnika Mi20Fe (wg PN-/H-04503), zamiast powszechnie stosowanego odczynnika Murakami (3g FeCl₃, 10 ml HCl, 90 ml C₂H₅OH) pozwala wnioskować nie tylko o grubości i strefowej budowie warstwy nawęglonej (rys. 42b), ale również obserwować granice ziarn oraz zgorzelinę na powierzchni odlewu i wzdłuż pęknięć (rys. 42a).

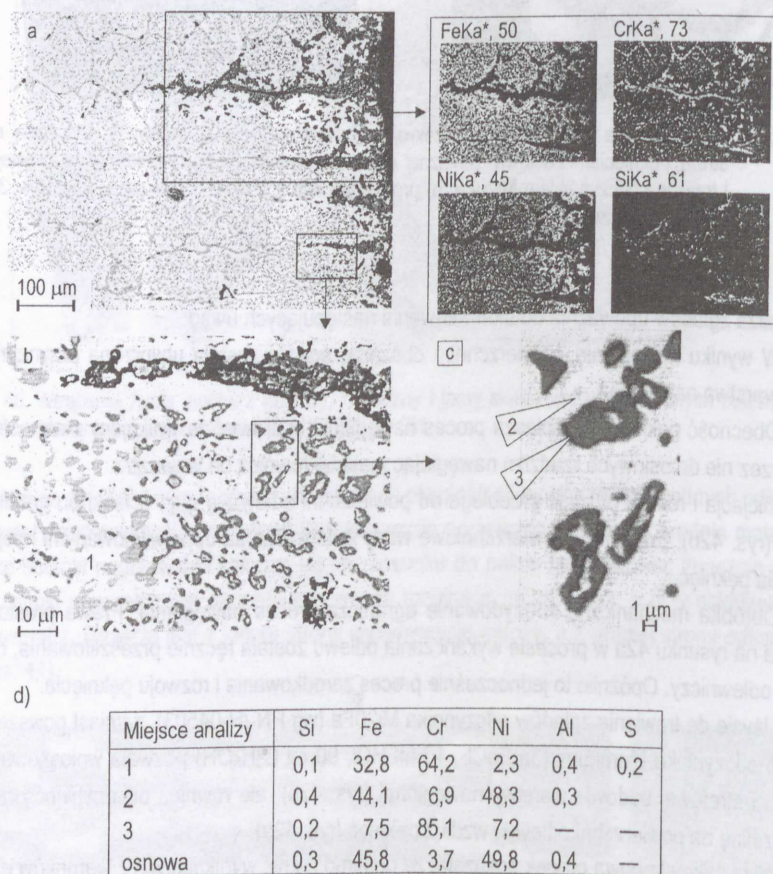
Analiza mikroskopowa próbek pokazała, że pomimo różnic wynikających z warunków eksploatacji odlewów (rodzaj pieca, kształt odlewów, itp.), zmiany w ich mikrostrukturze są jakościowo takie same, dlatego dalsze wyniki badań przedstawiono wspólnie bez wskazywania, którego odlewu dotyczy.

Mikrostrukturę wierzchniego obszaru odlewu przedstawiono na rysunku 43. Porównując obrazy na rysunkach 42a, b oraz 43a można pogrupować tworzące się w odlewie pęknięcia, przyjmując jako punkt odniesienia ich długość:

♦ Pierwsza grupa; bardzo długie pęknięcia biegnące na wskroś ścianek odlewów, zwykle zlokalizowane w miejscach ich łączenia. Rozwój pęknięć ułatwiają wady wewnętrzne ulokowane w węzłach cieplnych. W przypadku palet łączonych za pomocą stojaków (rys. 39a) pęknięcia zgrupowane są przede wszystkim wokół naroży, dlatego właśnie te części odlewów jako pierwsze ulegają dekohezji [119, 120].

♦ Druga grupa; długie pęknięcia obecne w całym odlewie, przy czym miejscem ich zarodkowania są duże, powierzchniowe wady odlewnicze (na przykład zaproszenia) wywołujące efekt działania karbu. Rozwój pęknięć może być wyhamowywany przez znajdujące się w osi ścianki wady wewnętrzne (na przykład rzadzinny).

♦ Trzecia grupa; krótkie pęknięcia tworzące na powierzchni odlewu ciągłą siatkę (rys. 43a). Ich głębokość nie przekracza zwykle grubości warstwy nawęglonej.



Rys. 43. Mikrostruktura podpowierzchniowego obszaru odlewu: a) widok ogólny oraz powierzchniowe rozmieszczenie Fe, Cr, Ni i Si wokół pęknięcia, b) granica pomiędzy dwoma rodzajami (jasnych i ciemnych) wydzielań, c) fragment (z rys. 43b) pokazujący dwu i jednofazowe wydzielenia, d) wyniki punktowej mikroanalizy (% mas.) w wydzieleniach z rys. 43b i c

Przedstawione obrazy struktur z pęknięciami wskazują, że zarodkowanie pęknięć może, ale nie musi być poprzedzone procesem nawęglania. Ta sugestia dotyczy przede wszystkim pęknięć z dwóch pierwszych grup. Szczególnie bardzo długie pęknięcia, których powstawanie związane jest z naprężeniami cieplnymi wynikającymi z konstrukcji odlewu bądź zestawu odlewów mogą zarodkować już od

momentu rozpoczęcia pracy i to one z kolei ułatwiają przebieg procesu nawęglania. O tym fakcie może świadczyć większa grubość warstwy nawęglonej w rejonie pęknięć (rys. 42).

Niezależnie od wielkości pęknięć, ich zarodkowanie i dalszy rozwój związany jest przede wszystkim z granicami ziarn (rys. 42a i 43a). Są to także miejsca uprzywilejowane dla przebiegu procesu nawęglania, o czym świadczy dekorująca je ciągła siatka węglików (rys. 43a).

Sądząc po grubości warstwy nawęglonej, proces nawęglania odlewów jest bardzo zaawansowany. W takim przypadku, na podstawie wcześniej przytaczanych danych literaturowych, w warstwie nawęglonej powinno się wyróżnić trzy obszary o malejącym w kierunku rdzenia stężeniu węgla dyfundującego z atmosfery. Zewnętrzny, o najwyższej aktywności rozpuszczonego węgla, zawierający wydzielienia węglików chromu typu M_7C_3 , pośredni, w którym węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ przechodzą w M_7C_3 oraz wewnętrzny zawierający wydzielienia węglików $M_{23}C_6$.

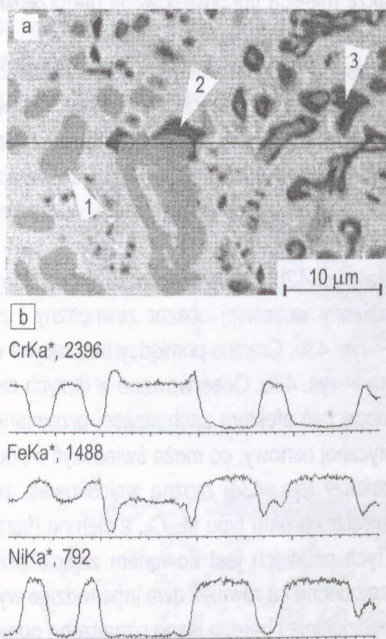
W miejscach, w których pęknięcia nie występują (rys. 42b, górne lewe naroże próbki) grubość warstwy nawęglonej wynosi około 3 mm, z czego opisany wcześniej obszar zewnętrzny i pośredni warstwy nawęglonej sięga do głębokości około 1 mm — rys. 43b. Granica pomiędzy tworzącymi warstwę nawęgloną węglikami $M_{23}C_6$ i M_7C_3 jest bardzo wyraźna — rys. 43b. Obserwowane w dużych ciemnych węglkach wewnętrzne wydzielienia (rys. 43c), które mogą być efektem zachodzącej przemiany węglików $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$ mają kontrast zbliżony do austenitycznej osnowy, co może świadczyć o podobnym składzie chemicznym. Na podstawie wyników mikroanalizy (rys. 43d) można wnioskować, że jasne wydzielienia (faza 1, rys. 43b) to najprawdopodobniej węgliki chromu typu $M_{23}C_6$, a ciemne (faza 3, rys. 43c) to węgliki M_7C_3 . Wyższa zawartość chromu w tych ostatnich jest dowodem zajścia przemiany węglkowej $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$ [104, 105, 150]. W strukturze obecne są również dwa inne rodzaje wydzielań (rys. 43c). Ciemne, małe bez jasnego wewnętrznego wydzielenia i bardzo jasne oznaczone numerem 2. Jednakowy kontrast małych (ciemnych, bez wydzielonej wewnątrz fazy) wydzielań i dużych węglików M_7C_3 (z wewnątrz wydzieloną jasną fazą) pozwala przypuszczać, że mamy do czynienia z jednym rodzajem węglika M_7C_3 , wydzielonym bezpośrednio z osnowy, a nie powstałym w wyniku wcześniej opisanej przemiany węglików. Obecność bardzo jasnych wydzielań, które z reguły tworzą nieciągłą otoczkę wokół węglików M_7C_3 można również potraktować jako efekt przemiany węglików. W tym przypadku segregacji w składzie chemicznym w obszarze granicy międzyfazowej.

Fazy tworzące się w wyniku nawęglania w wierzchnim obszarze odlewów przedstawiono powtórnie na rysunkach 44 i 45. Fazy 1 i 3 (rys. 44a), sądząc po kontraście i składzie chemicznym (rys. 44c) to węgliki $M_{23}C_6$ i M_7C_3 . W mikrostrukturze jest obecna również inna wysokochromowa faza — faza 2 (rys. 44a, b, c). Zawiera najwyższą, spośród identyfikowanych faz, zawartość chromu oraz wydziela się na międzyfazowej granicy osnowa / węgiel $M_{23}C_6$. Może nią być węglikoazotek chromu typu $M_2(C,N)$. Tworzy się on w wierzchnim obszarze warstwy nawęglonej, w której osnowa jest drastycznie zubożona w chrom (pozbawiona odporności na utlenianie). Nawet przy niewielkim dostępie powietrza, zdysocjowany azot łatwo dyfunduje z atmosfery do stopu tworząc węglikoazotek [3, 173].

Obecność jaśniejszych otoczek (jak na rys. 43c) wokół dwu i jednofazowych wydzielań węglików M_7C_3 jest charakterystyczna dla zewnętrznej, o wyższym stężeniu węgla, części warstwy nawęglonej (rys. 45a). Tu również obserwuje się obecność obszarów wzbogaconych w żelazo i nikiel wewnątrz węglików M_7C_3 (rys. 45b).

Procesom wydzieleniowym towarzyszą zmiany składu chemicznego osnowy, przede wszystkim w powierzchniowym obszarze materiału. Udział objętościowy faz węglkowych maleje na przekroju warstwy nawęglonej w kierunku rdzenia. W konsekwencji tych procesów, w osnowie wzrasta zawartość

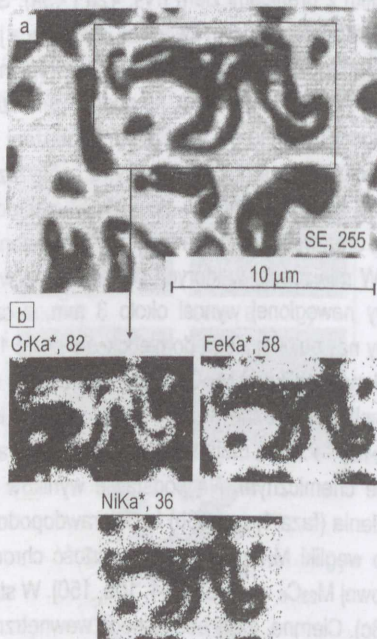
niklu i żelaza, a maleje zawartość chromu. Stopień zubożenia osnowy w chrom do głębokości pośredniego obszaru nawęglenia jest bardzo duży, czyniąc go praktycznie nieodpornym na utlenianie (tab. 6).



c)

Miejsce analizy	Si	Fe	Cr	Ni	V
1	0,1	39,5	58,0	2,4	—
2	0,2	5,2	93,1	1,2	0,3
3	0,3	11,3	79,7	8,7	—

Rys. 44. Wydzielenia faz węglkowych w nawęglonej warstwie w odległości ok. 100 µm od powierzchni: a) widok ogólny, b) liniowa analiza rozkładu Cr, Ni i Fe w wydzieleniach i osnowie, c) wyniki mikroanalizy punktowej (% mas.) w wydzieleniach

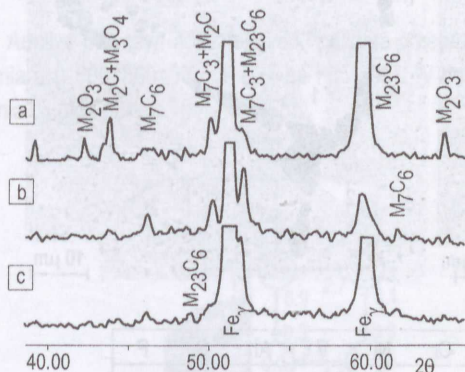


Rys. 45. Wydzielenia węglków bez i z wewnętrznymi „wysepkami”: a) widok ogólny, b) powierzchniowe rozmieszczenie Cr, Fe i Ni w „dwufazowym” wydzieleniu z rys. 45a

Tablica 6. Wyniki punktowej mikroanalizy osnowy, % mas.

Odległość od pow., mm	Si	Fe	Ni	Cr	Al
0,10	—	53,9	44,6	1,3	0,2
0,23	1,2	50,4	43,9	4,0	0,5
0,50	1,5	48,0	46,0	4,3	0,2
1,50	1,4	48,2	45,6	4,6	0,2
3,30	1,3	45,6	37,4	15,4	0,3

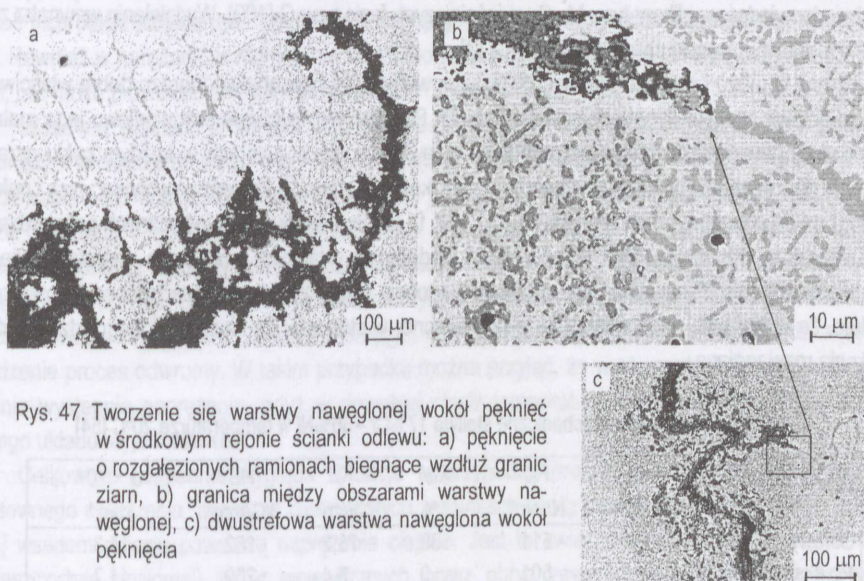
Analizę mikroskopową warstwy nawęglonej uzupełniono identyfikacją rentgenograficzną jej składu fazowego (rys. 46).



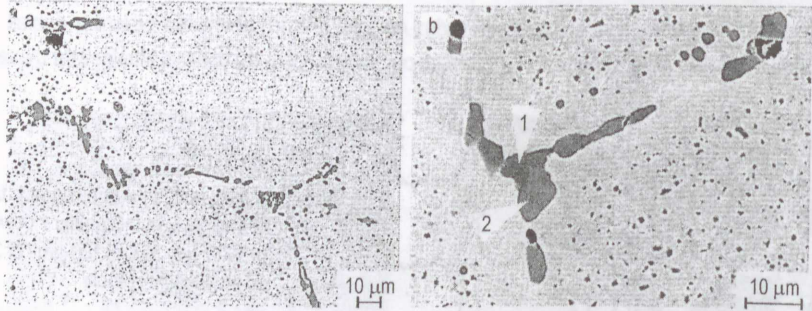
Rys. 46. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej: a) fragment dyfraktogramu z powierzchni próbki z rys. 30a, b) 100 μm i c) 300 μm od powierzchni próbki

W obszarze powierzchniowym odlewu mogą być obecne tlenki typu M_2O_3 i M_3O_4 (rys. 46a). Nie tworzą one ciągłej warstwy (rys. 43a) na powierzchni stopu, co zresztą byłoby utrudnione przy cyklicznie powtarzających się uderzeniach cieplnych w trakcie pracy odlewów. Nie pozwala na to również zbyt niskie stężenie chromu w tym obszarze (tab. 6). Produkty korozji, przede wszystkim tlenki, lokują się w rozwartych przestrzeniach pęknięć. Stąd powierzchniowe rozmieszczenie chromu i krzemu właśnie w tych rejonach jest szczególnie wysokie (rys. 43b). Od powierzchni, wokół pęknięć, proces korozji wewnętrznej utworzył odwęglone obszary o podwyższonej koncentracji niklu i żelaza. Wyniki badań rtg (rys. 46) wskazują na obecność w nawęglonej warstwie węglików chromu typu: M_{23}C_6 , M_7C_3 i M_2C .

Tworzące się w wyniku zmęczenia cieplnego pęknięcia są drogami łatwego wnikania węgla do wewnętrznych rejonów materiału (rys. 42b i 47). Stąd porażenie korozyjne nie ogranicza się tylko do pęknięć biegnących po granicach ziarn (rys. 42a i 47a), ale też atakuje obszary w ich sąsiedztwie.



Rys. 47. Tworzenie się warstwy nawęglonej wokół pęknięć w środkowym rejonie ścianki odlewu: a) pęknięcie o rozgałęzionych ramionach biegnące wzdłuż granic ziarn, b) granica między obszarami warstwy nawęglonej, c) dwustrefowa warstwa nawęglona wokół pęknięcia



c)

Miejsce analizy	Si	Fe	Cr	Ni	V	Al	S	P
1	0,2	17,5	75,6	6,5	—	—	0,2	—
2	8,8	4,6	48,1	37,4	0,4	0,2	0,3	0,2
osnowa	1,6	46,2	13,8	38,4	—	—	—	—

Rys. 48. Mikrostruktura nienawęglonego obszaru: a) widok ogólny, b) wydzielienia faz na granicach ziarn austenitu o zróżnicowanym składzie chemicznym, c) wyniki punktowej mikroanalizy (% mas.) w wydzieleniach z rys. 36b

W nienawęglonym materiale odlewu, w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, zachodzą procesy wydzielania i koagulacji (rys. 48). W mikrostrukturze widoczne są duże, skoagulowane pierwotne wydzielienia po granicach ziarn austenitu i wtórne w ich wnętrzu. Oba obszary oddziela strefa wolna od wydzieleni (rys. 48a,b). W dużych wydzieleniach na granicach ziarn widoczne jest zróżnicowanie w ich składzie chemicznym (rys. 48b). Wyniki mikroanalizy (rys. 48c) wskazują, że jaśniejsze wydzielienia są bogatsze w nikiel i krzem, auboższe w chrom i żelazo, przy czym skład chemiczny ciemniejszych wydzieleni może odpowiadać węglikom typu $M_{23}C_6$, a jaśniejszych fazie typu G [109]. Wydzielenia wewnątrz ziarn austenitu to głównie węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ [3].

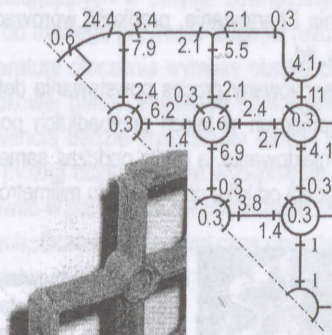
Zmiany w mikro i makrostrukturze odlewów powodują, że początkowo, bardzo dobre właściwości materiału odlewu szybko ulegają degradacji (tab. 7). Po określonym czasie pracy odlewu jego materiał nie ma już tak zwanego zapasu plastyczności i pojawiające się w paletach w każdym cyklu grzania/chłodzenia naprężenia w początkowym okresie nieszkodliwe, mogą z czasem wywoływać rysy i pęknięcia (podobne do pokazanych na rys. 38b1 — 3 i 39d, f). Utratę właściwości plastycznych potwierdza też kruchy charakter przelomów (rys. 38b4 i 39c). Dodatkowo, warstwa nawęglona charakteryzuje się niższą w stosunku do nienawęglonego materiału wartością współczynnika rozszerzalności liniowej α , co powoduje, że w procesie nagrzewania są w niej obecne, w stosunku do nienawęglonego rdzenia, duże naprężenia rozciągające.

Tablica 7. Właściwości mechaniczne staliwa 17%Cr–36%Ni w temperaturze 20°C [54]

Odlew	R_e N/mm ²	R_m N/mm ²	A_{10} %	KU J/cm ²	HB kg/mm ²	$\alpha \times 10^{-6}$ deg ⁻¹
Surowy	285	511	30	78,2	162	14,3
Po eksploatacji	—	501	0	6,4	269	11,7

5.2.1. Analiza przyczyn odkształcania i pęknięcia palet

Analizę przyczyn odkształcania i pęknięcia przeprowadzono na grupie 60 zużytych odlewów palet o wymiarach 560×560×38 mm (jak na rys. 39b). W odlewach lokalizowano miejsca i częstość występowania długich pęknięć (rys. 49) [55].



Rys. 49. Miejsce po odlamanym narożu oraz rozkład liczby pęknięć występujący w zużytych paletach [55]



Rys. 50. Umowny podział palety na część środkową, obciążoną wsadem oraz obrys zewnętrzny [37]

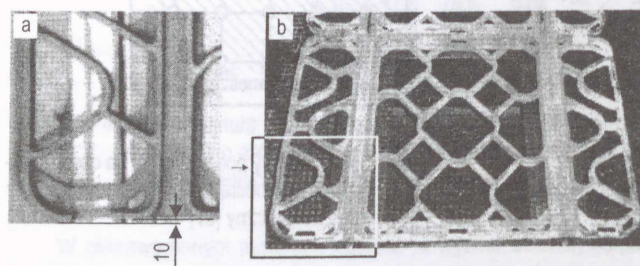
Przy każdej ukośnej kresce symbolizującej pęknięcie podano częstość ([liczba pęknięć w danym miejscu/całkowitą liczbę pęknięć]×100%) jego występowania. Rozkład pęknięć nie jest przypadkowy. Pęknięcia lokują się przede wszystkim w narożach oraz w pasie zewnętrznym palety obejmującym dwa pierwsze rzędy żeber poprzecznych. Wcześniej wskazano na fakt łączenia palety podstawowej z pośrednią (zmęczenie cieplne z ograniczeniami zewnętrznymi) jako przyczynę tworzenia się pęknięć w narożach i ich odkształcania (rys. 39b,f). Nie wyczerpuje to jednak wszystkich przyczyn tego uszkodzenia [39]. Również w narożach, w których nie są montowane słupki, obecne są takie „wypchnięcia”. Mechanizm, jaki może prowadzić do tego typu uszkodzeń, zaproponowano poniżej.

Wsad na paletach z konieczności rozmieszczony jest tak, że zewnętrzny obrys palety jest wysunięty w stosunku do niego (rys. 4.5). W związku z tym, do analizy zachowania się palety podczas nagrzewania bądź chłodzenia, możemy podzielić ją umownie na dwa rejony (rys. 50). Pierwszy rejon będzie stanowiła część środkowa mechanicznie obciążona wsadem. Na panujący w niej chwilowy rozkład temperatury w istotny sposób będzie wpływać masa wsadu. Drugi rejon to pas stanowiący obrys palety. Można przyjąć, że panujący w nim w danym momencie rozkład temperatury jest niezależny od wsadu. Powolne nagrzewanie powoduje przyrost wymiarów liniowych palety o wartość ΔL , a powolne chłodzenie proces odwrotny. W takim przypadku można przyjąć, że w elementach konstrukcyjnych palety nie występują naprężenia, gdyż w dowolnej chwili temperatury wszystkich elementów rozpatrywanego układu są jednakowe.

Całkowicie odmiennie wygląda sytuacja w przypadku procesów szybkiego nagrzewania lub gwałtownego chłodzenia, a więc w rzeczywistych warunkach pracy palety. Wówczas nawet w nieobciążonej wsadem paletce powstaną naprężenia cieplne. Jest to związane z częściowym przysłanianiem (w płaszczyźnie poziomej) żeber wewnętrznych przez obrys zewnętrzny. Mogą być to naprężenia związane z gradientem temperatury występującym na przekroju poprzecznym pojedynczych ścianek palety oraz związane z większą szybkością wymiany ciepła w pasie stanowiącym obrys palety w sto-

sunku do jej środka. Różnice w szybkości zmian temperatury jeszcze bardziej rosną, gdy na paletach znajduje się wsad. Stanowi on rodzaj ekranu i jednocześnie „akumulatora” opóźniającego wpływ promieniowania na szybkość wzrostu temperatury uźebrowań wewnętrznych. Powstające w takich warunkach naprężenia, w istotny sposób zależą od ilości i sposobu umieszczenia wsadu. Są to główne czynniki decydujące o chwilowych wartościach gradientów temperatury w palecie, przy ustalonych pozostałych parametrach procesu takich jak temperatura nawęglania i hartowania, prędkość wprowadzania palety z wsadem do komory pieca, rodzaj środka chłodzącego, itd.

Opisany stan ma prawdopodobnie wpływ na obserwowany proces powstawania deformacji plastycznych naroży palet. Poznanie mechanizmów występujących w takich przypadkach pozwoliłoby zapobiegać tego rodzaju odkształceniom już na etapie projektowania, a także podczas samej eksploatacji palet. „Wypchnięcia” naroży na zewnątrz obrysu palet sięgają od kilku do kilkunastu milimetrów (rys. 51).



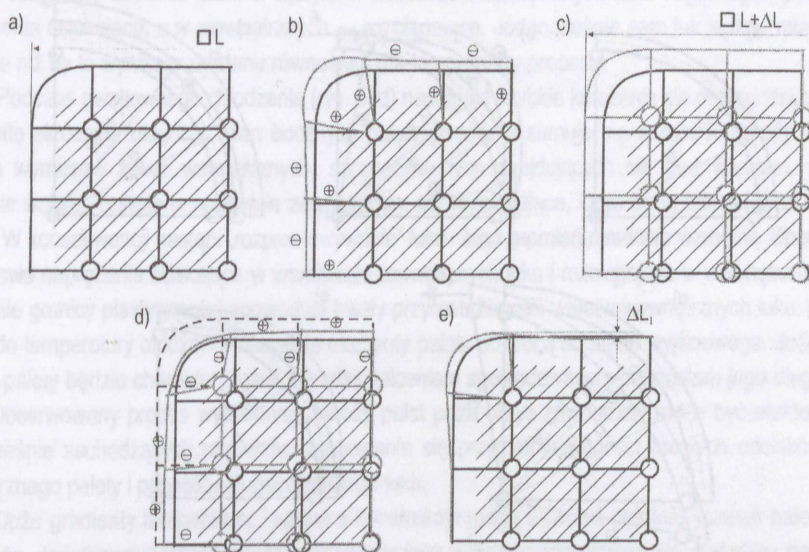
Rys. 51. Zdeformowany w trakcie rocznej eksploatacji narożnik palety do pieca PeKat-2 [37]: a) odkształcony narożnik, b) widok ogólny

Narożnik palety został „wypchnięty” o około 10 mm poza obrys pierwotny (rys. 51a). Jeżeli przyjmiemy, że paleta obsługiwała dwa procesy nawęglania dziennie, to przez 260 dni roboczych średnie odkształcenie przypadające na pojedynczy cykl grzanie / chłodzenie wyniosło około 0,02 mm, jest więc wartością mierzalną. Problem odkształcania naroży ma szczególne znaczenie, gdy rozważana jest praca palety w piecu przepychowym, gdzie palety muszą zajmować ściśle określoną pozycję ze względu na współpracę z przepychaczem i innymi paletami. Poważnym problemem jest także sumowanie się odkształceń palet na długości komory pieca.

Na podstawie analizy wymiarowo-kształtowej kilku rodzajów palet, można zaproponować schemat przebiegu kolejnych odkształceń podczas cykli grzanie / chłodzenie prowadzących do końcowego odkształcenia naroży. Wstępne rozważania najłatwiej jest przeprowadzić na modelu szkieletowym fragmentu palety, analizując zmiany jej kształtu w kolejnych stanach podczas szybkiego nagrzewania i chłodzenia (rys. 52).

Stan wyjściowy, ćwiartkę palety w temperaturze otoczenia przedstawia rysunek 52a. Po wprowadzeniu palety z wsadem do rozgrzanej komory pieca (rys. 52b), następuje szybka wymiana ciepła w obrysie zewnętrznym i znacznie wolniejsza w części środkowej palety (ze względu na obecność wsadu). W pewnej chwili procesu, obrys palety ma znacznie wyższą temperaturę niż jej część zasłonięta wsadem. W konsekwencji jego wymiary liniowe wzrosną w stosunku do stanu wyjściowego, a efekt wydłużenia zsumuje się w obrębie narożników. Obrys zewnętrzny będzie podlegał naprężeniom ściskającym, natomiast środek palety rozciągającym. Najbardziej narażonymi na odkształcenia trwale będą żebra przylegające bezpośrednio do obrysu w rejonie narożników, gdyż tam będzie następować najszybsza, ze względu na wzajemne nakładanie się strumieni ciepła pochodzących z różnych kierunków, wymiana ciepła. W przypadku przekroczenia granicy plastyczności nastąpi trwałe wydłużenie tych żebier. Po pewnym czasie temperatury wszystkich części palety ustabilizują się w temperaturze nawęglania,

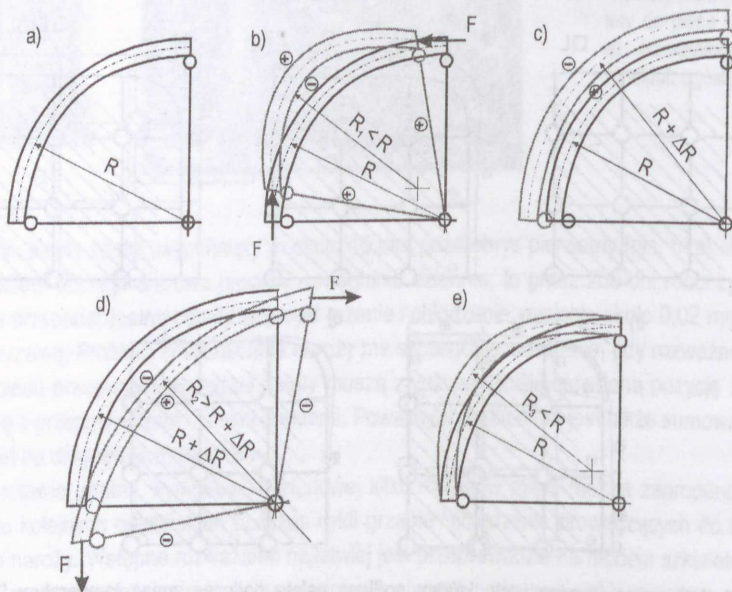
a wymiary obrysu zwiększą się o wartość ΔL (rys. 52c). Dla uproszczenia analizy nie uwzględniono ewentualnego przyrostu długości żeber wewnętrznych w rejonie narożników spowodowanego pojedynczym ich nagrzewaniem i związanego z tym stanu naprężeń. Podczas gwałtownego chłodzenia, ponownie najszybsze zmiany nastąpią w obrysie zewnętrznym (rys. 52d). Na skutek zmniejszenia jego wymiarów liniowych nastąpi zaciskanie się obwodu palety na części środkowej. Spowoduje powstanie naprężeń rozciągających w obrysie zewnętrznym i ściskających w środkowej części palety. Może to doprowadzić do trwałego przyrostu długości rozciąganych elementów obrysu palety. Po ostygnięciu palety do temperatury otoczenia wymiary obrysu będą powiększone w stosunku do żeber usytuowanych w części środkowej palety. Ponieważ sumowanie się tych odkształceń następuje na końcach palety, jego konsekwencją będzie wypychanie naroży palety poza obrys pierwotny. Po odpowiednio długim czasie pracy można oczekiwać, że wypchnięcie będzie bardzo wyraźne (rys. 52e). Takie same efekty mogą powstawać w paletce bez przekraczania, dopuszczalnego dla danej temperatury, zakresu naprężeń sprężystych. Dostatecznie długi czas obciążenia może spowodować odkształcenia związane z pełnieniem materiału.



Rys. 52. Cykl zmian wymiarowych, którym podlega paleta podczas zmian temperatury [37]: a) stan wyjściowy, b) stan podczas szybkiego nagrzewania; chwilowe temperatury obrysu zewnętrznego są wyższe niż części środkowej, c) stan stabilny po nagrzaniu do temperatury procesu, d) stan podczas gwałtownego chłodzenia; chwilowe temperatury obrysu zewnętrznego są niższe niż części środkowej, e) stan stabilny w temperaturze otoczenia; widoczna jest deformacja plastyczna („wypchnięcie”) naroża palety

Zastosowanie do powyższej analizy modelu szkieletowego jest bardzo wygodne. Umożliwia on ocenę prawdopodobnych, spowodowanych udarami cieplnymi, reakcji pomiędzy prostymi elementami składowymi palety. Jednak występujące w nim uproszczenia nie w każdym przypadku mogą być akceptowane. Ponadto trzeba zdawać sobie sprawę, że zaznaczone umownie na rysunku 52 znaki naprężeń są prawdziwe (w większości przypadków) tylko dla środkowych części poszczególnych elementów. Tylko w tych miejscach bowiem mają prawo powstać proste stany naprężeń. W rejonach

połączeń obrysu zewnętrznego z żebrami wewnętrznymi, naprężenia te będą zarówno funkcją prostego rozciągania lub ściskania, jak również zginania pochodzącego od rzeczywistej reakcji żeber. W obrębie łukowych naroży palety w ogóle nie może powstać prosty stan naprężeń, gdyż siły działające na ten fragment są wzajemnie prostopadłe. W zależności od fazy procesu, powodują one zginanie lub prostowanie łuku wywołując różniące się co do wartości i znaku naprężenia na wewnętrznej i zewnętrznej jego stronie. Łatwo jest wyobrazić sobie zmianę wymiarów liniowych poszczególnych elementów palety, w których stwierdzono przekroczenie granicy odkształcenia sprężystego podczas prostego rozciągania. Dla naroży jest to znacznie trudniejsze zadanie. Przyrost długości samego łuku naroża palety może być wywołany cyklicznym przekraczaniem granicy dopuszczalnych naprężeń rozciągających raz w zewnętrznych warstwach ścianki łuku, raz w wewnętrznych. Do analizy stanu naprężeń w części środkowej łuku stanowiącego naroże palety konieczne jest przyjęcie niezerowej grubości jego ścianki. Ponadto, wygodnie jest przyjąć, że połączenia żeber wewnętrznych zarówno z rozpatrywanym łukiem jak również z częścią wewnętrzną palety, są beztarciovymi przegubami. Niezbędny do analizy schemat pokazano na rysunku 53.



Rys. 53. Hipotetyczna zmiana stanu naprężeń w części środkowej łuku naroża palety podczas pracy [37]: a) stan wyjściowy, b) szybkie grzanie, c) stabilizacja na poziomie temperatury procesu nawęglania, d) gwałtowne chłodzenie, e) powrót do temperatury otoczenia

Podczas szybkiego nagrzewania palety nastąpi przyrost długości elementów obrysu zewnętrznego wyprzedzający analogiczne zmiany części środkowej. W przypadku braku elementów odprężających, przyrosty te zsumują się na narożach palety, powodując powstanie tendencji do dodatkowego wyginania łuku naroża zmniejszania jego promienia (rys. 53b). Stan taki będzie powodował powstanie naprężeń rozciągających w warstwach zewnętrznych łuku i ściskających w warstwach wewnętrznych. Jeżeli w jakimś momencie procesu nastąpi przekroczenie granicy plastyczności materiału, spowoduje to trwałe przyrost wymiarów warstw zewnętrznych rozpatrywanego fragmentu. Po ustabilizowaniu się tem-

peratury wszystkich części układu (palety z wsadem) elementy palety powinny zwiększyć wymiary o wartości wynikającej ze współczynników rozszerzalności liniowej, a naprężenia własne w palecie powinny zaniknąć. Nie dotyczy to rozpatrywanego fragmentu łuku. Ponieważ nastąpił w nim przyrost długości warstw zewnętrznych, to po ustabilizowaniu się temperatury pojawią się tam naprężenia ściskające, a w warstwach wewnętrznych łuku rozciągające (rys. 53c).

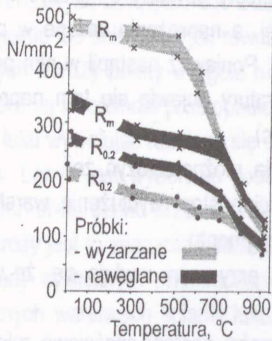
W trakcie trwania wygrzewania, w tej fazie procesu nawęglania, można założyć, że:

- w stanie naprężeń przekraczającym granicę plastyczności nastąpi wydłużenie warstw wewnętrznych łuku, co doprowadzi do trwałej zmiany wymiarów tego fragmentu,
- stan naprężeń utrzyma się przez cały czas wygrzewania, przy czym wydaje się, że w temperaturze nawęglania i wyższych jest to mało prawdopodobne,
- w stanie naprężeń nie przekraczającym granicy plastyczności nastąpi częściowa relaksacja naprężeń związana z mechanizmami starzeniowymi, co w konsekwencji spowoduje niewielki, trwały przyrost długości łuku i odpowiadający mu spadek naprężeń.

Jeżeli przyjmijemy, że ostatnia ewentualność jest najbardziej realna, to już w trakcie hartowania wsadu osiągnięty zostanie stan, w którym w warstwach zewnętrznych łuku ciągle będą pozostawały naprężenia ściskające, a w wewnętrznych — rozciągające. Jednocześnie sam łuk będzie miał wymiary większe niż by to wynikało ze stanu równowagi dla temperatury procesu.

Podczas gwałtownego chłodzenia (rys. 53d) następuje szybkie kurczenie się obrysu zewnętrznego. Całkowite skrócenie długości ścian bocznych palety ponownie sumuje się w rejonie naroży. Ponieważ zmiana wymiarów żeber wewnętrznych, szczególnie tych znajdujących się pod wsadem, następuje znacznie wolniej, powstaną w obrysie zewnętrznym siły rozciągające, które będą oddziaływać na naroża palety. W konsekwencji nastąpi „rozprostowywanie” łuku. Jego promień chwilowo wzrośnie. Spowoduje to dodatkowe naprężenia ściskające w warstwach zewnętrznych łuku i rozciągające w wewnętrznych. Przekroczenie granicy plastyczności spowoduje trwały przyrost długości warstw wewnętrznych łuku. Po ostygnięciu do temperatury otoczenia wszystkie elementy palety powrócą do stanu wyjściowego. Jednakże łuk naroża palety będzie charakteryzował się odkształceniem spowodowanym przyrostem jego długości (rys. 53e). Obserwowany proces wypychania naroży palet poza obrys zewnętrzny może być efektem dwóch jednocześnie zachodzących procesów. Sumowania się przyrostów długości prostych odcinków obrysu zewnętrznego palety i przyrostu długości samego łuku.

Duże gradienty temperatury i sztywne konstrukcje mogą wywołać pękanie ścianek palet. Proces ten może dodatkowo zostać znacznie przyspieszony wskutek nawęglania się materiału palety (rys. 30 — 32). Gdy doraźna wytrzymałość na rozciąganie materiału palety zostaje przekroczona podczas nagrzewania, wówczas dochodzi do pęknięć uźebrowań wewnętrznych. Szybko nagrzewający się obrys zewnętrzny powoduje powstanie naprężeń rozciągających w wewnętrznych rejonach palety, sam podlegając ściskaniu. Gdy taka sytuacja nastąpi podczas chłodzenia, dojdzie do pęknięcia w obrysie zewnętrznym, gdyż to on będzie podlegał rozciąganiu na skutek gwałtownego zmniejszania się wymiarów liniowych. Rozpiętość między wartością naprężeń rozciągających powodującą tylko odkształcenie plastyczne ($R_{0,2}$) a wartością naprężeń powodującą zerwanie ciągłości materiału (R_m) jest bardzo duża w zakresie do 600°C dla materiału poddanego procesowi wyżarzania (rys. 54). Natomiast już po 340 h pracy w atmosferze nawęglającej, niezależnie od poziomu temperatury, różnice między wartościami tych naprężeń stają się minimalne. Wynika to zarówno ze spadku wartości doraźnej wytrzymałości na rozciąganie jak również ze wzrostu wartości granicy plastyczności dla materiału nawęglonego.



Rys. 54. Zmiana własności mechanicznych stali austenitycznej G-X35NiCrSi 36 18 w funkcji temperatury po procesie wyżarzania i nawęglania: 900°C/ 340 godzin [56]

Analiza uszkodzeń powstałych w odlewach w czasie eksploatacji pokazuje jak złożony mają one charakter. Na niekorzystne zmiany w strukturze odlewów ma wpływ kilka nakładających się procesów, przy czym podstawowymi są nawęglanie i zmęczenie cieplne. W wyniku ich oddziaływania w materiale odlewów obserwuje się następujące zmiany:

1. Proces nawęglania. Tworząca się podpowierzchniowa dwustrefowa warstwa nawęglona charakteryzuje się podwyższoną, w stosunku do nienawęglonego materiału, koncentracją węglików chromu. W skład fazowy zewnętrznej strefy wchodzi węgliki typu M_2C i M_7C_3 oraz wydzielająca się wewnątrz drugiego węglika faza bogata w nikiel i żelazo. Strefę wewnętrzną tworzą głównie węgliki typu $M_{23}C_6$. Konsekwencją procesu nawęglania jest zubożenie osnowy w chrom w obrębie warstwy nawęglonej. W obszarze brzegowym jest ono tak duże, że materiał staje się podatny na utlenianie wewnętrzne, co między innymi skutkuje odwęglaniem powierzchni odlewów.

2. Proces zmęczenia cieplnego. Jego skutkiem jest tworzenie i rozwój od powierzchni odlewu pęknięć prowadzących do dekohezji ścianek. Pęknięcia mogą być wywołane naprężeniami cieplnymi jak i strukturalnymi. Niezależnie od przyczyny powstawania pęknięcia, proces nawęglania przyspiesza jego rozwój. Zachodzi również odwrotna relacja — poprzez pęknięcia atmosfera nawęglająca wnika w głąb materiału odlewu. Pęknięcia zarodkują przede wszystkim na granicach ziarn wychodzących na powierzchnię odlewu, a następnie rozwijają się wzdłuż nich. Powierzchniowe wady odlewnicze intensyfikują zarówno proces zmęczenia cieplnego jak i nawęglania.

Z przedstawionego opisu wynikają trzy generalne uwagi ukierunkowujące sposób postępowania, którego celem jest podwyższenie trwałości odlewanego wyposażenia pieców:

1. Wobec niemożności całkowitego wyeliminowania procesu nawęglania się odlewów, możliwość wpływania (na przykład poprzez dobór składu chemicznego staliwa) na budowę warstwy nawęglonej w sensie ilości, wielkości i rozmieszczenia zawartych w niej faz węglikowych ma istotne znaczenie dla poprawy odporności staliwa na zmęczenie cieplne.

2. W procesie zużywania się oprzyrządowania technologicznego ważną rolę odgrywa zarówno zmęczenie cieplne z ograniczeniami zewnętrznymi jak i wewnętrznymi, bowiem kształtujące się w odlewach pola naprężeń własnych mają swoje źródło w czynnikach pochodzących z tych dwóch grup.

3. W odlewach nie stwierdzono odkształceń trwałych, które mogły być spowodowane procesem pełzania. Analizowane przykłady odlewów palet mogą wskazywać, że ani statyczne (zginające) obciążenia wsadem, ani pełzanie nie są bezpośrednimi przyczynami ich pęknięcia. Dowodami na to są nie-zdeformowany kształt palet oraz lokalizacja pęknięć — głównie w żebrach zewnętrznych.

6. DOBÓR SKŁADU CHEMICZNEGO STALIWA AUSTENITYCZNEGO NA ELEMENTY OPRZYRZĄDOWANIA TECHNOLOGICZNEGO

Żarowytrzymałe staliwo austenityczne stosowane obecnie, ze względu na skład chemiczny, można podzielić na dwie grupy. Grupa pierwsza obejmuje tradycyjne staliwo, którego podstawowymi składnikami stopowymi są węgiel, nikiel i chrom. W drugiej grupie znajdują się stopy, których skład chemiczny wzbogacono o inne dodatki stopowe takie jak niob, tytan, wolfram [145]. W przypadku elementów wyposażenia pieców do obróbki cieplno-chemicznej stosowane jest głównie staliwo z pierwszej grupy [50, 80, 87, 145, 161]. Kierując się tym podziałem postanowiono prowadzić badania dwuetapowo. W pierwszym etapie przedmiotem eksperymentu będzie tradycyjne staliwo. W drugim etapie zostanie podjęta próba rozszerzenia składu stopu o niob i tytan oraz podwyższenia w nim zawartości krzemu.

6.1. Etap I — Dobór podstawowych składników staliwa

Na podstawie normy DIN 17 465 „Staliwo żaroodporne. Warunki techniczne dostawy” zakres zmienności węgla, chromu i niklu dobrano tak, by obejmował on wszystkie powszechnie stosowane żarowytrzymałe staliwo austenityczne (% mas.):

C; 0,05 — 0,6% — Cr; 17 — 30% — Ni; 18 — 40%.

Taki zakres zawartości pierwiastków nadaje badaniom charakter rozpoznawczy i jednocześnie jest dobrą podstawą do ich kontynuacji w kierunku rozszerzania składu o inne pierwiastki. Zawartość pozostałych składników staliwa postanowiono utrzymać w następujących granicach: Si; 1,2 — 1,5%, Mn — max. 1,5%, P — max. 0,040%, S — max. 0,030% reszta żelazo i nieuniknione zanieczyszczenia.

Celem maksymalnego ograniczenia liczby badanych stopów, a tym samym drogich i pracochłonnych eksperymentów, badania przeprowadzono wykorzystując optymalny plan eksperymentu [95, 114]. Metody statystycznego planowania eksperymentu z zakresu doboru składu chemicznego stopów były już wcześniej z powodzeniem stosowane w pracach badawczych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej [184 — 186].

Zakładając, że do badań zostanie przygotowanych 11 stopów, ich skład chemiczny ustalono na podstawie planu o rozkładzie równomiernym [95] dla liczby zmiennych $x = 3$ (C, Cr, Ni) (tab. 8 — Skład planowany).

6.1.1. Przygotowanie materiału badawczego

Analizując kształt, wymiary i liczebność próbek użytych do badań przyjęto że:

◆ Próbki będą mieć naskórek odlewniczy, ponieważ omawiane odlewy poza niewielkimi powierzchniami współpracującymi z innymi odlewami nie są obrabiane mechanicznie. Jednocześnie inten-

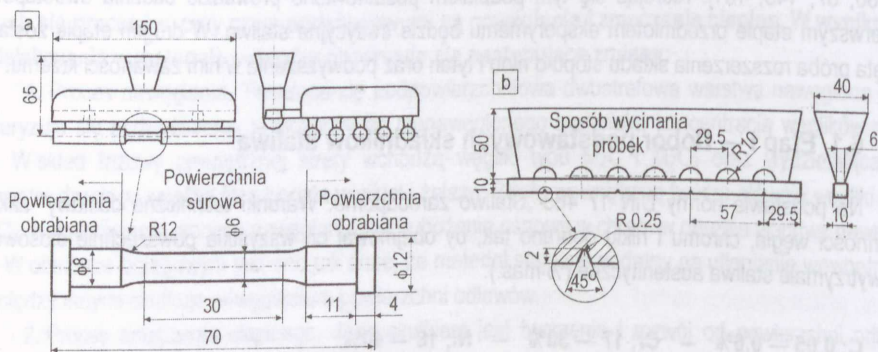
sywność nawęglania się odlewów z powierzchnią surową jest wielokrotnie wyższa niż z powierzchnią obrabianą [28, 187].

- ◆ Sposób odlania próbek do statycznej próby rozciągania (rys. 55a) będzie wzorowany na normie PN-/H-04305 — Staliwo stopowe trudno obrabialne. Odlanie i pobieranie próbek.

- ◆ Próbkę do pomiaru udarności o wym. 55×10×10 mm będą wycięte z odlewanych prętów o przekroju kwadratowym (rys. 55b). O zastosowaniu w próbkach karbu w kształcie litery V zamiast U zdecydowały wyniki wcześniejszych badań [131].

- ◆ Próbkę do badań strukturalnych zostaną wycięte z próbek do oceny właściwości mechanicznych.

- ◆ Na każdy punkt pomiarowy powinno przypadać po pięć próbek.



Rys. 55. Kształt i wymiary odlewów, z których wycięto próbki do: a) statycznej próby rozciągania, b) udarności

Do wytopów użyto elektrycznego pieca indukcyjnego IMSK-100 o wyłożeniu kwaśnym. Przed przystąpieniem do wykonania stopów doświadczalnych przeprowadzono wytopy kontrolne staliwa G-X40NiCrSi 36 17 w celu doboru odtleniacza oraz sprawdzenia systemu pomiaru temperatury [51, 83, 133]. Metal zalewano do form wykonanych z masy z żywicą Karbafur Z utwardzanej kwasem ortofosforowym. Surowe powierzchnie próbek miały chropowatość $R_a = 40 - 60 \mu\text{m}$ (PN-90/H-83140). Szczegółowy opis prowadzenia wytopów oraz parametry charakteryzujące proces krystalizacji stopów wyznaczone z użyciem metody ATD przedstawiono w pracy [130]. Składy chemiczne wytopów zestawiono w tabelicy 8. Różnią się one od zaplanowanych, poza stopem 11, w dopuszczalnych praktyką granicach. W stopie 11 na skutek błędu w przygotowaniu namiaru wsadowego otrzymano niższą niż zaplanowano zawartość węgla. Niższa zawartość węgla we wsadzie spowodowała wzrost temperatury kąpieli metalowej i najprawdopodobniej, w wyniku przebiegu reakcji wykładzinowej [141], otrzymano wyższą niż zaplanowano zawartość krzemu w stopie.

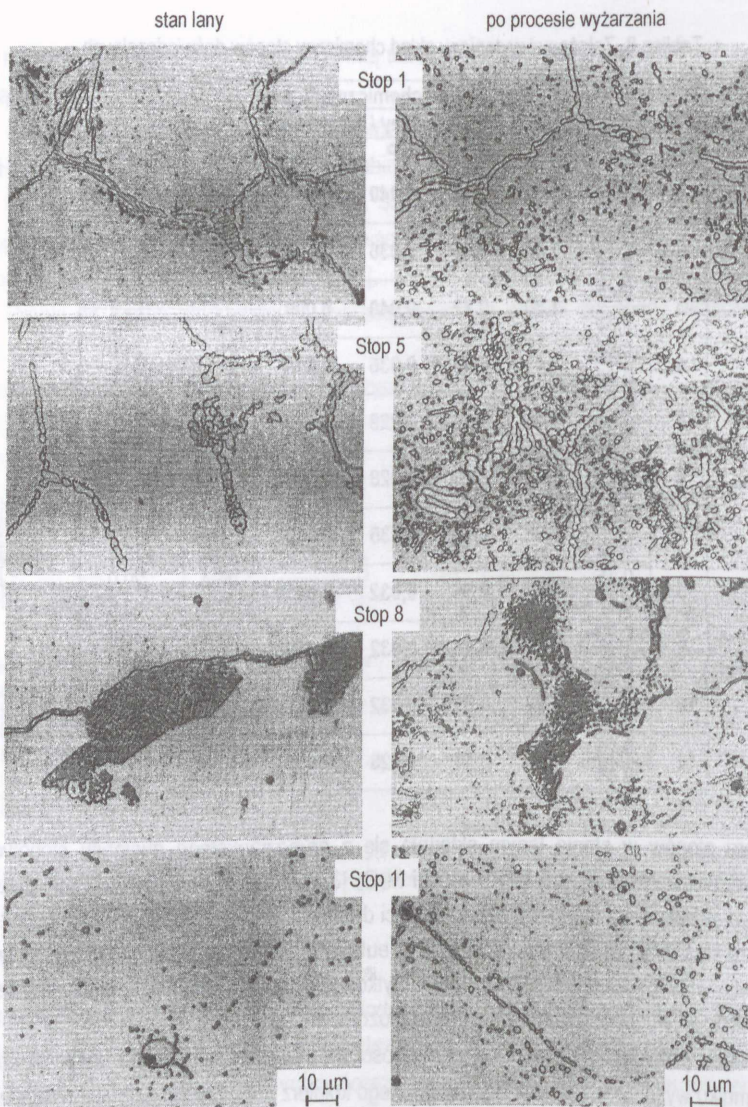
Tablica 8. Założony i wytopiony skład chemiczny stopów doświadczalnych

Nr stopu	Skład chemiczny, % mas,						
	Planowany / Rzeczywisty						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1	0,35	1,20	0,63	0,040	0,013	17,0	34,0
	0,37					17,3	33,8
2	0,60	1,30	0,68	0,036	0,010	22,8	36,0
	0,58					23,1	36,5
3	0,45	1,30	0,72	0,040	0,009	27,6	32,0
	0,45					28,1	32,3
4	0,50	1,41	0,58	0,036	0,013	29,5	24,0
	0,59					30,8	24,0
5	0,55	1,20	0,68	0,029	0,013	19,2	26,0
	0,61					20,5	25,7
6	0,30	1,18	0,68	0,028	0,014	18,2	22,0
	0,33					19,5	22,2
7	0,40	1,28	0,64	0,035	0,012	25,2	18,0
	0,40					25,9	18,0
8	0,15	1,37	0,64	0,032	0,013	26,4	20,0
	0,17					27,1	20,0
9	0,20	1,30	0,52	0,032	0,009	28,8	30,0
	0,22					29,9	30,2
10	0,10	1,22	0,61	0,032	0,013	20,6	28,0
	0,16					21,8	28,1
11	0,25	1,65	0,51	0,028	0,010	27,0	38,0
	0,05					26,5	41,0

Struktura stopów w stanie lanym składała się z gruboziarnistego austenitu stopowego oraz pierwotnych węglików chromu typu $M_{23}C_6$ lub / i M_7C_3 [3, 13, 45, 91, 176] tworzących z austenitem eutektykę, bądź występujących pojedynczo w postaci drobnych globularnych wydzieliń, rozłożonych po granicach ziarn (rys. 56). W stopie 8 i 9 węgliki w eutektyce przyjmują dość nietypowe ułożenie płytkowe, co nadaje jej wygląd przypominający perlit płytkowy. Obrazy mikrostruktur wskazują, że wraz ze wzrostem zawartości węgla w stopie ziarna ulegają rozdrobnieniu [130].

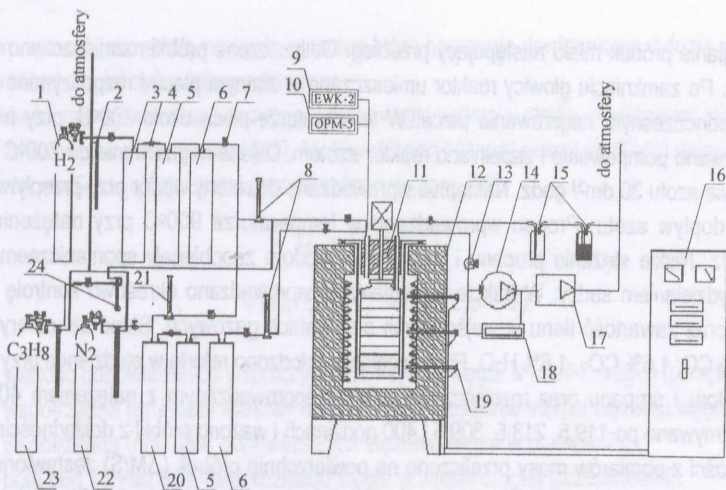
Wyżarzanie próbek. Próbkę do oceny własności mechanicznych w stanie wyżarzonym umieszczono w pojemniku wykonanym ze stali typu 18/9, a jego kołnierz zaizolowano szmatą. Pojemnik załadowano do pieca sylitowego typu KS 520/14 i wyżarzano w procesie ciągłym w temperaturze $900 \pm 5^\circ C$ przez 500 godzin.

Wyżarzanie spowodowało, że cząstki węglików stworzyły wyraźne, prawie zamknięte masywne struktury na granicach ziarn austenitu, natomiast wewnątrz ziarn wydzieliły się duże ilości drobnych cząstek węglików wtórnych (rys. 55). Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej zidentyfikowano w stopach zarówno węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ jak i M_7C_3 , przy czym należy sądzić, że drobnymi cząstkami wydzielnymi wewnątrz ziarn są węgliki $M_{23}C_6$ [3,117]. Udział objętościowy wydzielenych faz węglkowych zawiera się w przedziale od 3,2% (stop 11) do 14,4% (stop 4) [121]. Intensywność przebiegu procesów wydzieleniowych wzrasta przede wszystkim wraz ze wzrostem zawartości węgla, a następnie chromu w stopie [121].



Rys. 56. Przykładowe mikrostruktury staliwa. Na tle austenicycznej osnowy widoczne są wydzielenia węglików chromu o zróżnicowanej morfologii. Trawiono odczynnikami Mi19Fe wg PN-/H-04503

Stanowisko do nawęglania i przebieg nawęglania próbek. Nawęglanie prowadzono w temperaturze $900 \pm 5^\circ\text{C}$ w atmosferze wytworzonej z mieszaniny propanu i wodoru w piecu węglowym PEG-Lab produkcji LZT „Elterma” o mocy znamionowej 27 kW. Schemat stanowiska do nawęglania przedstawia rysunek 57. Umowny potencjał węglowy atmosfery wynosił $c_p = 0,9\%$. Przyjęte warunki doświadczenia można traktować jako reprezentatywne dla przemysłowych procesów nawęglania [101, 156].



Rys. 57. Schemat stanowiska do nawęglania: 1 — butla wodorowa, 2 — bezpiecznik nadmiarowy, 3 — katalizator Kontakt 7748, 4 — zawór próżniowy, 5 — żel krzemionkowy, 6 — sita molekularne 5A, 7 — zawór odcinający, 8 — przepływomierz TGL220, 9 — wilgotnościomierz EWK-2, 10 — analizator zawartości tlenu OPM-5, 11 — retorta, 12 — piec PEG-lab., 13 — zawór próżniowy, 14 — pompa olejowa BL15P, 15 — płuczki wylotowe, 16 — szafa sterownicza, 17 — pompa dyfuzyjna PDO-200, 18 — próżniomierz oporowy Pn03, 19 — termoelement PtRh10-Pt, 20 — katalizator Kontakt 6525, 21 — przepływomierz TGL30, 22 — butla azotowa, 23 — butla propanowa, 24 — fleometr

Nawęglanie przebiegało w reaktorze przepływowym, z którego produkty gazowe odprowadzane były poprzez zespół płuczek do atmosfery. Zespół pomp próżniowych umożliwiał wytworzenie w reaktorze i instalacji podciśnienia. Ponadto zapewniono możliwość przepłukania reaktora i instalacji azotem. Jako gazowe substraty stosowano wodór, propan i azot. Ograniczenie potencjału tlenowego atmosfery uzyskano przez oczyszczanie stosowanych do wytwarzania atmosfery substratów. Odtlenianie wodoru zapewniał katalizator palladowy Kontakt 7748 (3), a w przypadku azotu katalizator niklowy Kontakt Nr 6525 (20). Kontrolę odtlenienia przeprowadzano analizatorem zawartości tlenu OPM-5 (10). Osuszanie gazów zapewniały sita molekularne 5A(6). Skuteczność osuszenia kontrolowano elektronicznym wilgotnościomierzem kondensacyjnym EWK-2 (9). Gazowe substraty dozowano iglicowymi zaworami próżniowymi, a natężenia przepływu kontrolowano rotametrami TGL220 (8) i TGL30 (21) oraz fleometrem własnej konstrukcji w przypadku propanu. Reaktor o wymiarach $\varnothing 220 \times 900$ mm (11) wykonano ze stali 0H22N24M4TCu. Uszczelnienia wału wentylatora oraz złącza głowicy z reaktorem chłodzono płaszczem wodnym. Próżnię w reaktorze przed wprowadzeniem gazowych substratów wytwarzano dwustopniową pompą olejową BL30P (14).

Do sterowania i kontroli parametrów procesu nawęglania przewidziano: 3-punktowy pomiar temperatury pieca termoelementami PtRh10-Pt (19) sterującymi ponadto trójstrefowym grzaniem pieca, tak aby uzyskać wyrównany rozkład temperatury na długości retorty, pomiar ciśnienia próżniomierzem oporowym Pn03 (18), regulację ciśnienia w instalacji wysokością słupa wody w płuczce na przewodzie wylotowym, pomiar natężenia przepływu gazowych substratów na przewodach doprowadzających fleometrami i przepływomierzami.

Za miarę potencjału węglowego atmosfery przyjęto zawartość węgla w folii z żelaza Armco, będącej w równowadze z daną atmosferą w temperaturze 900°C .

Nawęglanie próbek miało następujący przebieg. Odtuszczone próbki rozmieszczano w środkowej strefie retorty. Po zamknięciu głowicy reaktor umieszczano w zimnym piecu i rozpoczynano wytwarzanie próżni przy jednoczesnym nagrzewaniu pieca. W temperaturze pieca około 300°C, przy próżni poniżej 50 Pa, przerywano pompowanie i zapełniano reaktor azotem. Dalsze nagrzewanie do 700°C prowadzono przy przepływie azotu 30 dm³/godz. Następnie wprowadzano do retorty wodór przy przepływie 150 dm³/h i zamykano dopływ azotu. Propan wprowadzano w temperaturze 900°C przy natężeniu przepływu 1,5 dm³/godz. Niskie stężenie propanu i duży udział wodoru zapobiegały spontanicznemu rozpadowi propanu z wydzielaniem sadzy. W trakcie nawęglania przeprowadzono okresowo kontrolę temperatury punktu rosy oraz zawartość tlenu w wejściowych substratach gazowych. Skład atmosfery na wylocie: 96% H₂, 0,8% CO, 1,6% CO₂, 1,6% H₂O. Po nawęglaniu chłodzono retortę w studzience przy zamkniętym dopływie wodoru i propanu oraz rozcieńczaniu azotem doprowadzanym z natężeniem 400 dm³/godz. Proces zatrzymywano po 119,5, 213,5, 309,5 i 400 godzinach i ważono próbki z dokładnością ± 0,05 mg. Średnie wartości z pomiarów masy przeliczone na powierzchnię próbek ($\Delta M/S$) zestawiono w tabelicy 9 (podane wraz z wartością średnią przedziały ufności obliczono używając testu t-Studenta na poziomie istotności $\alpha = 0,05$; podobnie opracowano pozostałe stabelaryzowane wyniki badań przedstawione w tym i następnym rozdziale).

Tabela 9. Wyniki pomiarów grawimetrycznych

Nr stopu	Czas nawęglania, godz.				
	119,5	213,5	309,5	400	500
Przyrost masy próbek w wyniku nawęglania $\Delta M/S$, mg/mm ²					
1	0,040 ± 0,015	0,075 ± 0,012	0,132 ± 0,011	0,197 ± 0,015	0,230 ± 0,019
2	0,015 ± 0,006	0,050 ± 0,008	0,096 ± 0,005	0,142 ± 0,006	0,163 ± 0,007
3	0,010 ± 0,003	0,035 ± 0,011	0,102 ± 0,006	0,161 ± 0,023	0,195 ± 0,038
4	0,020 ± 0,007	0,060 ± 0,009	0,128 ± 0,017	0,194 ± 0,032	0,231 ± 0,043
5	0,044 ± 0,008	0,086 ± 0,006	0,152 ± 0,007	0,226 ± 0,011	0,266 ± 0,016
6	0,076 ± 0,007	0,122 ± 0,005	0,200 ± 0,012	0,284 ± 0,017	0,331 ± 0,018
7	0,031 ± 0,009	0,084 ± 0,003	0,216 ± 0,010	0,368 ± 0,099	0,457 ± 0,099
8	0,022 ± 0,009	0,083 ± 0,008	0,202 ± 0,036	0,340 ± 0,071	0,418 ± 0,083
9	0,019 ± 0,007	0,045 ± 0,017	0,135 ± 0,020	0,253 ± 0,032	0,326 ± 0,041
10	0,040 ± 0,004	0,081 ± 0,014	0,170 ± 0,035	0,271 ± 0,058	0,322 ± 0,064
11	0,013 ± 0,005	0,036 ± 0,012	0,093 ± 0,017	0,155 ± 0,018	0,192 ± 0,025

6.1.2. Analiza struktury nawęglonych próbek

Badania strukturalne warstw nawęglonych przeprowadzono na zglądach wyciętych z nawęglonych próbek udarnościowych.

Liniowy rozkład węgla. Jakościową informację na temat liniowego rozkładu węgla na przekroju warstwy nawęglonej otrzymano skanując ją wiązką pomiarową o średnicy 100 μm uzyskaną w mikro-analizatorze JEOL 50 SM. Uśrednienie stężenia węgla w takim obszarze w istotny sposób „wygładziło” przebieg krzywych. Przykładowy wynik pomiaru przedstawiono na rysunku 58a. Na podstawie kształtu krzywych można stwierdzić, że warstwy nawęglone składają się, z co najmniej dwóch stref. Sposób podziału na poszczególne strefy i wyznaczenie ich grubości pokazuje rysunek 58a. Pierwszą strefę

można zinterpretować jako strefę nawęgloną, przez którą następuje dordzeniowa dyfuzja węgla do drugiej strefy, w której węgiel dyfunduje w roztworze.

O szybkości nawęglania stopu decyduje dyfuzja węgla w drugiej strefie, przejściowej między warstwą nawęgloną i nienawęglonym rdzeniem [15]. Możliwość przybliżonej oceny wielkości współczynnika dyfuzji węgla w tej strefie dają zależności przedstawione w pracy [15]:

$$D_c = (Z_c / 2\xi)^2 / t \quad (8)$$

$$\sqrt{\pi} \xi / \xi^2 \operatorname{erfc} \xi = Z_c c / (Z_c c + S) \quad (9)$$

gdzie: D_c — wartość odpowiadająca współczynnikowi dyfuzji węgla w strefie drugiej (przejściowej),

Z_c — współrzędna (grubość) warstwy nawęglonej o względnie stałym stężeniu węgla (rys. 58a),

c — współrzędna (rys. 58a) odpowiadająca stężeniu węgla w punkcie Z_c ,

S — pole pod krzywą (rys. 58a) rozkładu węgla w strefie drugiej (przejściowej),

ξ — współczynnik uwzględniający odchylenie procesu dyfuzji od parabolicznego prawa nasycenia.

Zmierzone z rysunków odpowiednie wielkości oraz obliczone wartości D_c przedstawia tablica 10. Wartość ξ dobrano po przeliczeniu prawej strony równania (8) ze stabelaryzowanych wartości tej funkcji zamieszczonych w pracy [15].

Tablica 10. Parametry zmierzone z wykresów liniowego rozkładu stężenia węgla i obliczone wartości współczynnika dyfuzji węgla D_c .

	Nr stopu										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Z_c , mm	1,00	0,47	0,35	0,37	0,72	0,80	0,60	0,40	0,44	0,47	0,40
Z , mm	1,75	1,25	1,10	1,50	1,65	2,00	1,80	1,85	1,00	1,55	1,00
M_c , mm	76	72	76	101	59	75	106	122	97	72	97
c , mm	34	45	52	71	40	39	63	85	75	58	83
S , mm ²	8,80	7,60	12,75	10,63	9,60	13,07	16,30	29,55	13,55	16,47	19,08
ξ	1,20	0,95	0,55	0,85	1,00	0,85	0,80	0,50	0,85	0,65	0,65
$D_c \times 10^8$ cm ² /s	0,0965	0,0340	0,0562	0,0263	0,2630	0,1230	0,0781	0,0889	0,0372	0,0726	0,0526

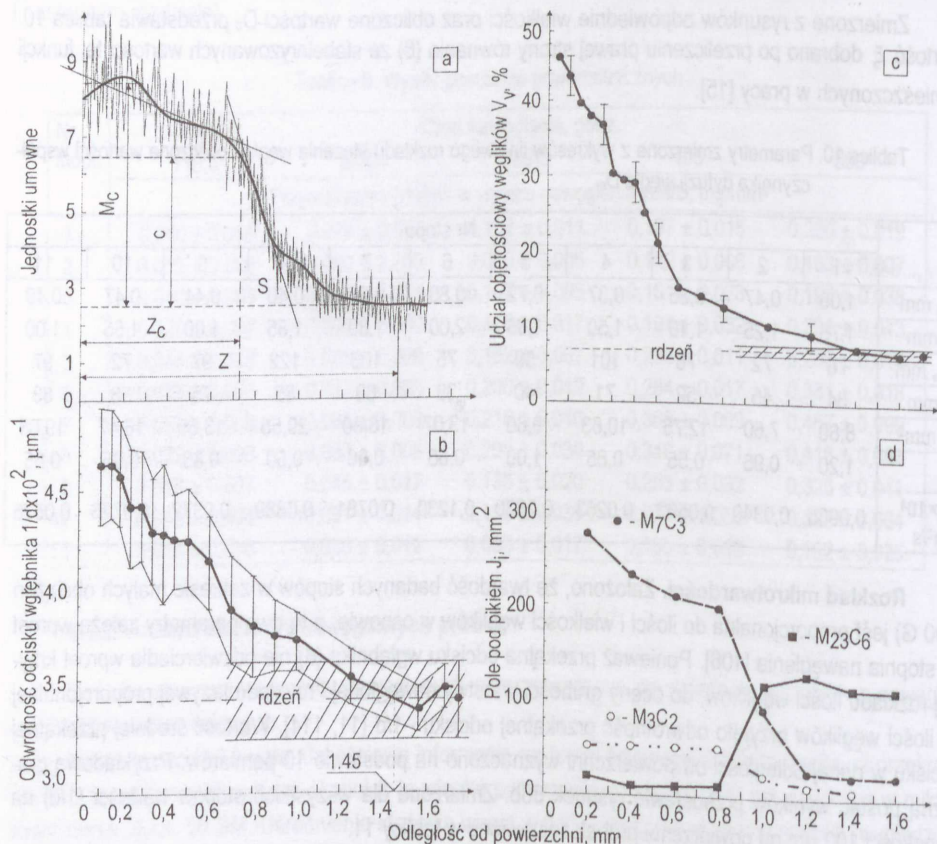
Rozkład mikrotwardości. Założono, że twardość badanych stopów w zakresie małych obciążeń (100 G) jest proporcjonalna do ilości i wielkości węglików w osnowie, a te dwa parametry zależą wprost od stopnia nawęglania [106]. Ponieważ przekątna odcisku węgelnika (d) nie odzwierciedla wprost krzywej rozkładu ilości węglików, do oceny grubości warstwy nawęglonej i rozkładu krzywej proporcjonalnej do ilości węglików przyjęto odwrotność przekątnej odcisku $-1/d$ [11, 114]. Wartość średniej przekątnej odcisku w danej odległości od powierzchni wyznaczono na podstawie 10 pomiarów. Przykładową graficzną postać wyników przedstawia rysunek 58b. Zmierzone dla wszystkich stopów wartości $(1/d)$ na głębokości 100 μm od powierzchni próbek zestawiono w tablicy 11.

Udział objętościowy węglików. Do analizy użyto komputerowego analizatora obrazu CLEMEX 102 4C sprzężonego z mikroskopem optycznym OLYMPUS PMG 3. Pomiarów dokonywano w kierunku prostym do powierzchni próbek, w polach o szerokości 100 μm , w sześciu losowo wybranych

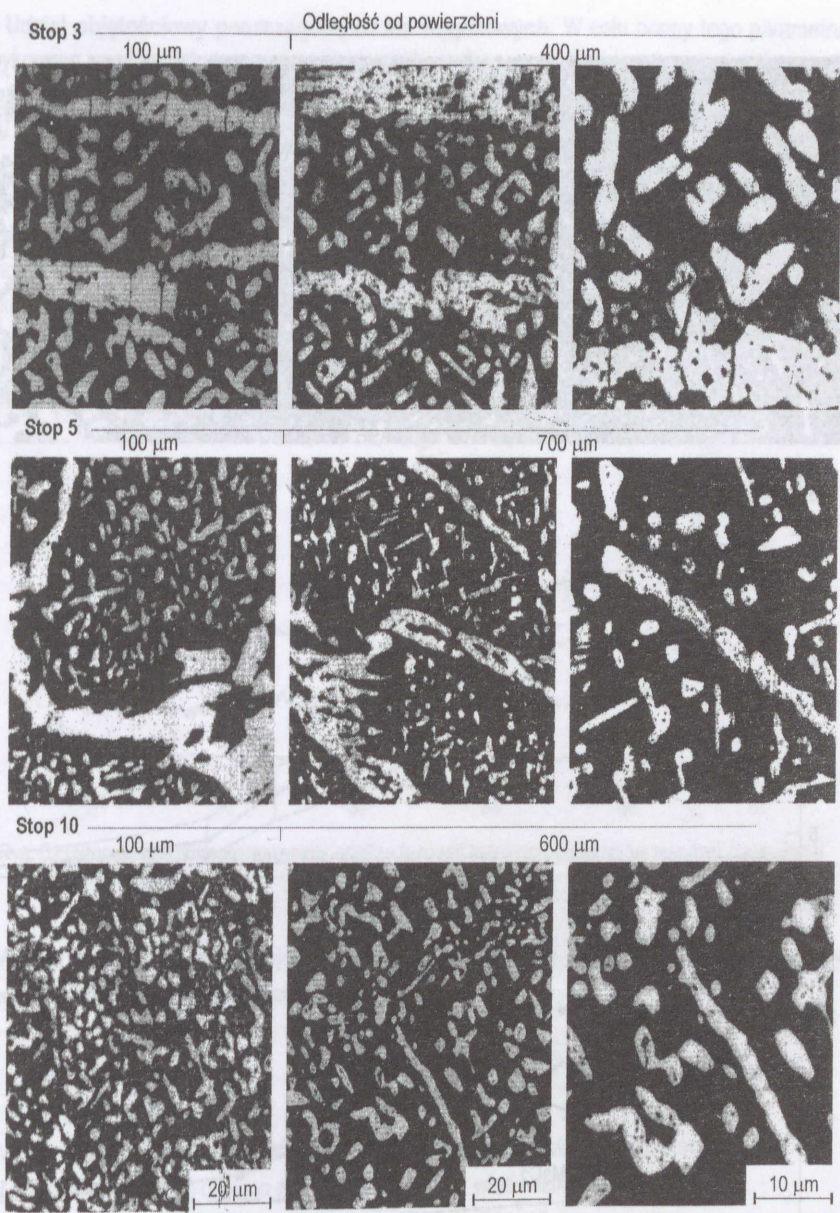
miejscach. Zglądy trawiono odczynnikiem Berahy'a (10% wodny roztwór HCl z dodatkiem 1g K₂S₂O₅ na 100 ml roztworu). Zmierzono udział objętościowy węglików V_v i średnie cięciwy węglików l w kierunku prostopadłym i równoległym do powierzchni próbki. Przykładowe mikrostruktury stopów wraz z wynikami pomiarów zestawiono na rysunkach 58c, 59 i 60a, b. Wyniki pomiarów udziału objętościowego węglików (V_v) w pierwszej podpowierzchniowej warstwie i w rdzeniu (V_{vrdzeń}) zestawiono w tabelicy 11.

Tabela 11. Wyniki pomiarów ilościowych charakteryzujących warstwy nawęglone

	Nr stopu										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1/dx × 10 ²	4,26	4,35	4,7	5,19	4,63	4,41	5,12	4,92	5,02	5,02	4,29
μm ⁻¹	±0,31	±0,31	±0,25	±0,32	±0,27	±0,40	±0,31	±0,38	±0,27	±0,27	±0,26
V _v	30,2	34,2	40,2	49,5	40,2	40,0	48,1	47,8	43,0	41,7	38,4
%	±1,0	±1,9	±2,7	±3,3	±2,5	±7,1	±3,7	±1,9	±3,0	±4,4	±6,4
V _{v rdzeń}	4,9	9,2	8,2	14,4	7,8	5,9	8,8	4,7	7,3	4,1	3,2
%	±0,6	±1,4	±0,8	±1,3	±0,7	±0,9	±1,3	±0,7	±1,1	±0,6	±0,3

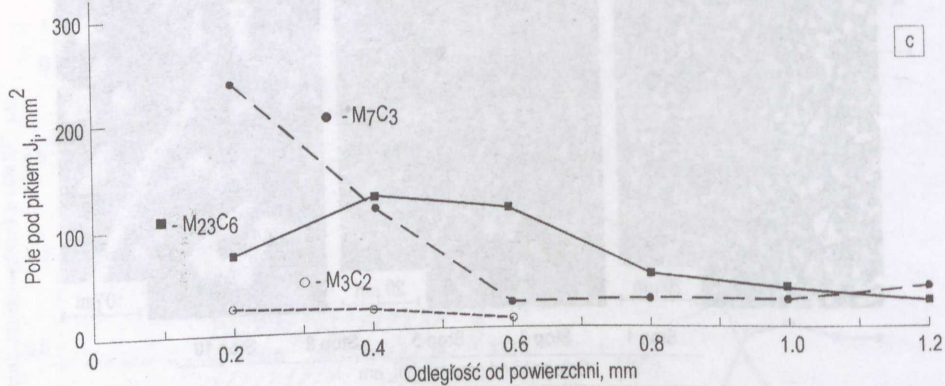
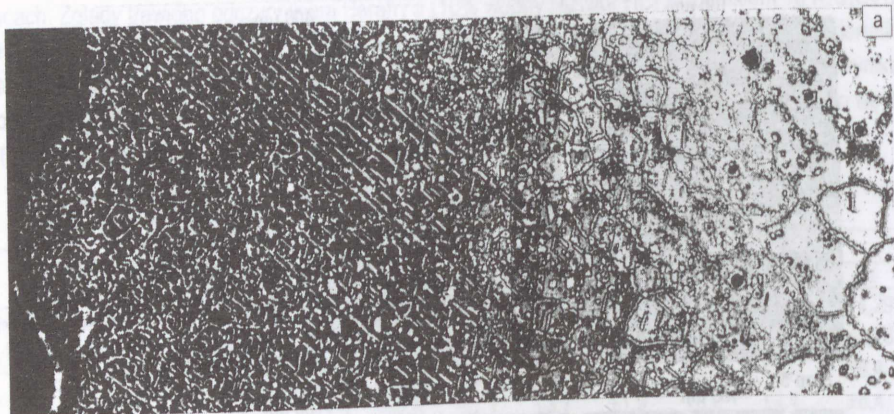


Rys. 58. Stop 5. Zestawienie wyników badań strukturalnych warstwy nawęglonej: a) „wygladzona” postać liniowego rozkład stężenia węgla, b) odwrotność przekątnej odcisku węglownika twardościomierza, c) udział objętościowy węglików, d) względny udział objętościowy poszczególnych faz węglinkowych



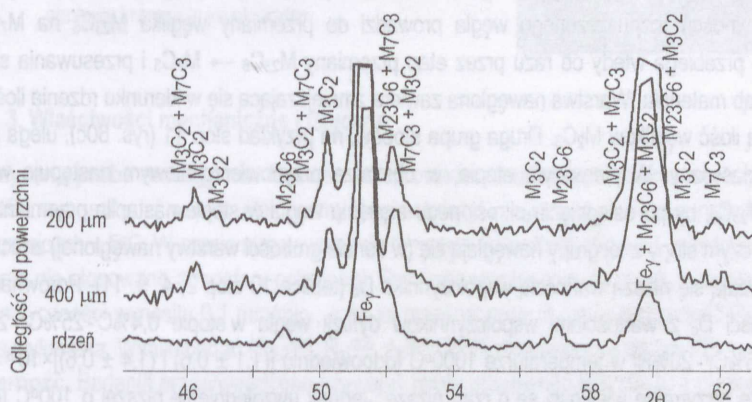
	Stop 1		Stop 3		Stop 5		Stop 8		Stop 10	
	Odległość od powierzchni, μm									
$V_v, \%$	100	800	100	400	100	700	100	600	100	600
$l_{\perp}, \mu\text{m}$	2,1	1,2	2,3	1,7	2,1	1,7	2,3	2,3	1,5	1,7
$l_{\parallel}, \mu\text{m}$	2,0	1,2	2,3	1,6	2,0	1,6	1,8	1,7	1,5	1,7

Rys. 59. Przykładowe mikrostruktur warstw nawęglonych wraz z parametrami opisującymi ilość i wielkość występujących w nich faz węglkowych



Rys. 60. Stop 11. Zestawienie wyników badań strukturalnych warstwy nawęglonej: a) mikrostruktura warstwy, b) udział objętościowy węglików, c) względny udział objętościowy poszczególnych faz węglkowych

Udział objętościowy poszczególnych faz węglkowych. W celu oceny tego parametru struktury wykonano pomiary dyfrakcyjne na powierzchniach równoległych do powierzchni próbek co 200 μm do głębokości 1600 μm [117]. Kolejne warstwy zdejmowano przez szlifowanie. Użyto dyfraktometru Rigaku (promieniowanie $K\alpha\text{Co}$ filtrowane Fe). Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej na przekroju warstwy nawęglonej w stopie 5 przedstawiono na rysunku 61. We wszystkich warstwach zidentyfikowano trzy typy węglka chromu: M_3C_2 , M_7C_3 i M_{23}C_6 . W cytowanych wcześniej pracach na temat nawęglania stopów austenitycznych nie stwierdzano obecności węglka M_3C_2 w warstwach nawęglonych, pomimo że teoretycznie można się go spodziewać [34, 102]. Obecność węglka M_3C_2 wskazuje, że dla warunków przeprowadzonych badań, jest możliwe jego tworzenia w strefie korozji wewnętrznej. Może ono przebiegać bądź przez przemianę $\text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_3\text{C}_2$, bądź przez samodzielne zarodkowanie. Stała jego zawartość (rys. 58d, 60c) wskazuje raczej na ten drugi sposób tworzenia.



Rys. 61. Stop 5. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej kolejnych przekrojów warstwy nawęglonej

W celu określenia udziału objętościowego danego węglka w badanym obszarze warstwy nawęglonej posłużono się zależnością przedstawioną w pracy [105]:

$$V_{vi} \approx J_i / (F_i^2 \times P_i) \quad (10)$$

gdzie: V_{vi} — udział objętościowy danej fazy określany na podstawie tego refleksu,

J_i — intensywność danego refleksu „i” wyrażona wielkością pola pod pikiem,

F_i — współczynnik struktury płaszczyzny dającej „i”-ty refleks,

P_i — współczynnik krotności „i”-tej płaszczyzny.

Udział danej fazy można w przybliżeniu określić na podstawie intensywności refleksu wyrażonej wielkością pola pod pikiem o ile założymy, że wartości F_i oraz P_i mają stałą wartość. Dla węglków M_3C_2 , M_7C_3 i M_{23}C_6 zmierzono odpowiadające im pola pod refleksami od płaszczyzn odpowiednio (420), (422) i (230). Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiają rysunki 58d i 60c. Na surowej powierzchni próbek, obok węglków chromu, zidentyfikowano również tlenki typu $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ i SiO_2 .

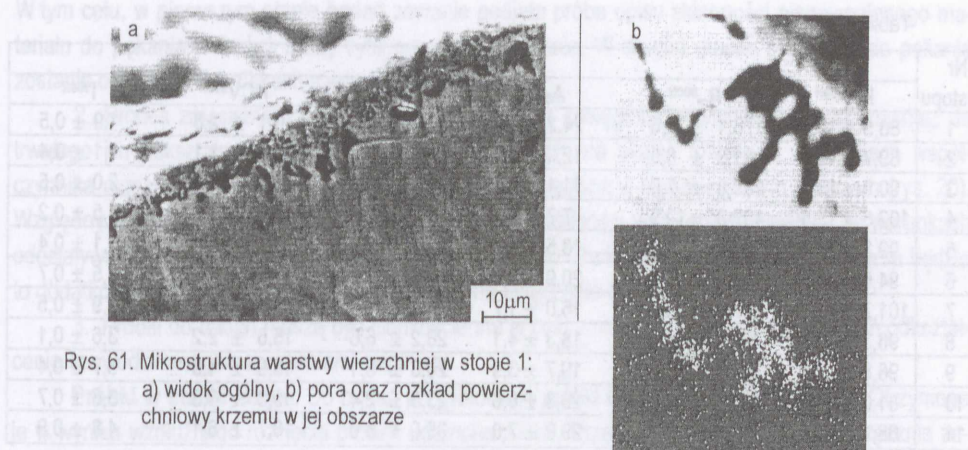
W wyniku nawęglania próbek w ich podpowierzchniowym obszarze utworzyły się warstwy nawęglone o zróżnicowanej grubości oraz ilości, wielkości i rodzaju faz węglkowych (rys. 58 — 60). Grubość warstw, w zależności od składu chemicznego stopu, waha się w przedziale od 1 mm (stop 9 i 11) do 2 mm (stop 6) (tab. 10, wartość Z_c i Z). W stosunku do nienawęglonego rdzenia, warstwy charakteryzują się bardzo wysoką koncentracją węglków chromu. Na przykład, w odległości 100 μm od powierzchni próbek ilość faz węglkowych zmienia się od 30,2% (stop 1) do 49% (stop 4) — tablica 11, wartość V_v .

Analiza mikroskopowa nawęglonych warstw pozwala na stwierdzenie, że korozja badanych staliw przebiegała zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 3. W obszarze dyfuzyjnego nasycenia węglem istnieją co najmniej dwie strefy (rys. 58b-d i 60b,c) świadczące o reakcyjnym charakterze dyfuzji. Stopy można podzielić na dwie grupy różniące się przebiegiem procesu nawęglania. W pierwszej grupie, którą reprezentuje stop 5 (rys. 58d), skład chemiczny staliwa powoduje, że każde zwiększenie stężenia (aktywności) rozpuszczonego węgla prowadzi do przemiany węglka $M_{23}C_6$ na M_7C_3 . Proces nawęglania przebiega wtedy od razu przez etap przemiany $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$ i przesuwania się strefy tej reakcji w głąb materialu. Warstwa nawęglona zawiera zmniejszającą się w kierunku rdzenia ilość węglków M_7C_3 i stałą ilość węglków $M_{23}C_6$. Druga grupa stopów, na przykład stop 11 (rys. 60c), ulega nawęglaniu w sposób klasyczny. W pierwszym etapie, w obszarze przypowierzchniowym następuje wzrost ilości węglków $M_{23}C_6$, by po osiągnięciu określonego stężenia węgla w stopie nastąpiła przemiana $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$. Przy czym stopy z tej grupy nawęglają się (w sensie grubości warstwy nawęglonej) znacznie wolniej i charakteryzują się niższą wartością współczynnika D_c (tablica 10 stop 2, 4, 9, 11). Porównanie obliczonych wartości D_c z wartościami współczynników dyfuzji węgla w stopie 0,4%Cr-25%Ni oraz 0,06%Cr-25%Cr-20%Ni w temperaturze 1000°C {odpowiednio $[(1,1 \pm 0,6)$ i $(1,4 \pm 0,6)] \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, [58]} pokazuje, że otrzymane wielkości są o rząd niższe. Jednak uwzględnienie niższej o 100°C temperatury nawęglania, może wskazywać na poprawność założeń przyjętych do ich obliczenia. Niezależnie od niskiej wiarygodności otrzymanych bezwzględnych wartości D_c , mogą być one podstawą do porównywania względnych zmian w badanych stopach.

Obserwacja mikroskopowa nawęglonych warstw ujawnia jeszcze inne ich cechy:

1. Pękane węgliki. Pęknięcia lokują się zwykle w dużych wydzieleniach rozlokowanych wzdłuż granic ziarn (rys. 59, stop 3 i 5). Najprawdopodobniej w węglkach typu M_7C_3 . Według autorów prac [7, 151], w rurach pirolitycznych, takie pęknięcia są wynikiem działania bardzo dużych naprężeń wywołanych pęczaniem materialu. Fakt pękania węglków w nieobciążonym materiale, jakim są omawiane próbki, takiej opinii nie potwierdza. Kierując się opisem naprężeń panujących w walcowym węgluku wychodzącym na powierzchnię stopu (rys. 31, 32), należy sądzić, że węgliki pękają w momencie rozcinania próbek i przygotowania zglądów.

2. Nierównomierny rozkład krzemu. Przed nawęglaniem krzem rozłożony był w austenicznej osnowie równomiernie. Nawęglanie spowodowało wzrost jego koncentracji w utworzonych pod zgorzeliłą porach (rys. 62b). Wskazuje to na jego dyfuzję w czasie nawęglania w kierunku granic ziarn, gdzie ulega utlenieniu przypuszczalnie po uprzednim utlenieniu węgla [89]. W badanych stopach nie stwierdzono ciągłej podwarstwy SiO_2 mogącej pełnić rolę bariery przeciwnawęgleniowej (rys. 17f).



Rys. 61. Mikrostruktura warstwy wierzchniej w stopie 1:
a) widok ogólny, b) pora oraz rozkład powierzchniowy krzemu w jej obszarze

6.1.3. Właściwości mechaniczne i fizyczne

Statyczna próba rozciągania. Badania przeprowadzono używając maszyny wytrzymałościowej Instron 1196 wyposażonej w piec elektryczny gwarantujący utrzymanie w trakcie próby temperatury 900°C w granicach $\pm 5^\circ\text{C}$. W czasie nagrzewania do temperatury badania (50 min), wygrzewania (20 min) i rozciągania nie stosowano atmosfery ochronnej. Prędkość rozciągania do chwili osiągnięcia umownej granicy plastyczności wynosiła 0,1 mm/min., a po jej przekroczeniu 2 mm/min. Wartość $R_{0,2}$ wyznaczono metodą wykreślną. Wyniki badań ($R_{0,2}^{900}$, R_m^{900} , A_5^{900} i Z^{900}) zestawiono w tabelicy 12.

Udarność. Badania przeprowadzono używając młota udarowego PSWO-30 z piezoelektrycznym urządzeniem pomiarowym typu PM-5 pozwalającym na otrzymanie na ekranie oscyloskopu stabilnego obrazu próby w układzie: siła uderzenia — ugięcie próbki. Próbki udarnościowe przed przeniesieniem na podpory młota wygrzewano przez 30 minut w temperaturze $950 \pm 5^\circ\text{C}$. Energia łamania wynosiła 150J. Wyniki pomiaru udarności KCV^{900} próbek i ich ugięcia f^{900} odczytane z zarejestrowanych wykresów zestawiono w tabelicy 12. Możliwości szerszej interpretacji graficznej postaci wyników pomiaru udarności przedstawiono w pracy [26].

Tabela 12. Wyniki badań właściwości mechanicznych

Nr stopu	Próbki wyżarzane					
	$R_{0,2}^{900W}$ N/mm ²	R_m^{900W} N/mm ²	A_5^{900W} %	Z^{900W} %	KCV^{900W} J/cm ²	f^{900W} mm
1	82,4 ± 5,7	145,3 ± 6,2	37,9 ± 3,4	47,2 ± 3,7	31,0 ± 3,3	6,5 ± 1,0
2	87,6 ± 12,0	155,6 ± 8,0	34,3 ± 4,6	43,1 ± 5,0	15,5 ± 4,4	3,0 ± 1,0
3	96,9 ± 13,4	165,5 ± 6,4	36,3 ± 7,7	34,2 ± 4,0	17,8 ± 1,2	3,0 ± 0,8
4	92,2 ± 11,7	181,6 ± 12,0	29,7 ± 4,8	41,7 ± 13,9	19,6 ± 2,4	3,4 ± 0,6
5	106,2 ± 10,9	195,2 ± 7,8	21,2 ± 8,8	40,6 ± 10,7	22,3 ± 4,4	4,4 ± 0,4
6	85,0 ± 19,2	156,3 ± 1,6	28,2 ± 3,2	45,3 ± 17,6	39,7 ± 5,7	9,2 ± 0,9
7	108,8 ± 8,5	188,5 ± 11,7	26,3 ± 5,6	37,8 ± 9,8	31,9 ± 4,9	6,2 ± 0,8
8	95,8 ± 17,6	156,8 ± 3,0	25,5 ± 8,6	33,9 ± 2,1	54,5 ± 5,6	10,6 ± 0,8
9	99,5 ± 4,0	178,1 ± 7,7	28,5 ± 4,5	33,6 ± 5,9	43,7 ± 7,2	7,3 ± 0,9
10	83,5 ± 7,4	135,2 ± 6,7	17,4 ± 10,9	19,3 ± 16,2	51,5 ± 10,4	9,3 ± 0,6
11	70,3 ± 3,0	126,8 ± 11,4	25,8 ± 2,1	37,1 ± 16,2	54,7 ± 3,5	9,7 ± 1,1

Tablica 12 cd.

Nr stopu	Próbki nawęglane					
	$R_{0,2}^{900N}$	R_m^{900N}	A_s^{900N}	Z^{900N}	KCV ^{900N}	f_{900N}
1	86,5 ± 13,4	176,1 ± 2,6	24,2 ± 5,9	32,5 ± 0,9	9,1 ± 2,8	1,9 ± 0,5
2	89,7 ± 12,7	191,3 ± 8,5	12,2 ± 3,1	16,2 ± 2,2	7,7 ± 1,1	1,1 ± 0,4
3	90,9 ± 13,8	189,8 ± 7,0	11,1 ± 6,1	15,8 ± 7,7	9,2 ± 1,3	2,0 ± 0,5
4	102,5 ± 15,5	197,3 ± 10,9	7,7 ± 3,9	4,2 ± 2,6	7,1 ± 2,2	1,5 ± 0,2
5	99,3 ± 17,7	202,8 ± 3,1	18,5 ± 6,4	22,0 ± 1,3	6,1 ± 0,0	1,1 ± 0,4
6	94,6 ± 15,1	182,2 ± 7,4	20,9 ± 9,0	26,7 ± 13,2	11,6 ± 3,9	2,5 ± 0,7
7	101,7 ± 2,3	217,4 ± 13,4	16,0 ± 1,7	20,7 ± 11,4	9,5 ± 1,1	1,9 ± 0,5
8	96,3 ± 9,8	201,5 ± 6,5	18,3 ± 4,1	28,2 ± 6,6	15,6 ± 2,2	3,6 ± 0,1
9	96,8 ± 7,8	200,6 ± 15,6	19,7 ± 3,9	20,6 ± 8,1	15,9 ± 1,9	3,7 ± 0,4
10	81,0 ± 4,3	175,0 ± 8,2	23,3 ± 0,6	23,5 ± 2,4	15,3 ± 5,3	3,6 ± 0,7
11	68,1 ± 5,2	149,1 ± 10,1	29,9 ± 7,8	35,0 ± 6,0	18,7 ± 6,1	4,8 ± 0,9

Dylatometria. Na próbkach o wym. $\varnothing 4 \times \varnothing 2 \times 30$ mm wyciętych z wyżarzonych próbek wytrzymałościowych, wyznaczono dla badanych stopów z użyciem bezpośredniego dylatometru optycznego typu DO 105, współczynniki rozszerzalności liniowej w zakresie 20 — 900°C. Szybkość nagrzewania próbek wynosiła 180°C/ godzinę. Współczynnik rozszerzalności liniowej α , średni w badanym zakresie, obliczono ze wzoru [135]:

$$\alpha = \Delta l / (P \times l_0) \times 1/\Delta t + \alpha_k \quad (11)$$

gdzie: α — współczynnik rozszerzalności liniowej, deg⁻¹, Δl — przyrost długości próbki w trakcie nagrzewania, mm, P — powiększenie rzeczywiste dylatometru, l_0 — długość początkowa próbki, mm, Δt — zakres zmian temperatury, deg, α_k — współczynnik rozszerzalności kwarcu ($0,5 \times 10^6$, deg⁻¹).
Obliczone wartości α zestawiono w tablicy 13.

Tablica 13. Wyniki pomiarów dylatometrycznych w zakresie temperatur 20 — 900°C

Nr stopu										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Średni współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha \times 10^6$, 1/deg										
15,24	15,08	15,46	15,74	15,64	15,91	16,22	16,36	15,56	16,12	15,54

Ocena odporności na zmęczenie cieplne. W przypadku odlewów oprzyrządowania technologicznego pieców do nawęglania, w ujęciu makroskopowym, początkowym stadium ich zniszczenia jest tworząca się na powierzchni siatka pęknięć (rys. 38b3). Pęknięcia na przekroju ścianki elementu przebiegają w głąb materiału według linii łamanej (rys. 39d), na ogół wzdłuż granic ziarn (rys. 42a). Taki obraz niszczenia pozwala w niniejszych badaniach na przyjęcie jako kryterium oceny trwałości stopów doświadczalnych liczby i średniej głębokości (długości) pęknięć.

Rozważając warunki, w jakich należy przeprowadzić pomiary odporności na zmęczenie cieplne oraz kształt i wymiary próbek, przyjęto następujące założenia:

1. Odporność staliwa na zmęczenie cieplne zależy od jego składu chemicznego. Oddziaływanie korozyjne atmosfery nawęglającej jedynie przyspiesza proces niszczenia spowodowany zmęczeniem cieplnym (rys. 29). Ponieważ przebieg procesów korozyjnych jest również funkcją składu chemicznego stopu, powinna istnieć dająca się opisać współzależność pomiędzy przebiegiem obydwu procesów.

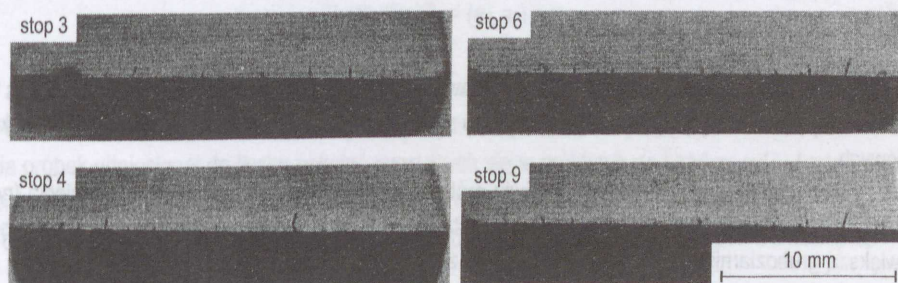
W tym celu, w pierwszym etapie badań zostanie podjęta próba opisu skłonności nienawęglanego materiału do pęknięcia w funkcji liczby cykli grzanie / chłodzenie. W drugim etapie, skłonność do pęknięcia zostanie oceniona na próbkach z warstwą nawęgloną.

2. Proces zmęczenia cieplnego próbek z warstwą nawęgloną powinien prowadzić również do trwałego ich odkształcenia (przyrostu wymiarów) (rys. 28) na skutek różnicy w wartościach współczynnika rozszerzalności liniowej pomiędzy warstwą nawęgloną a nienawęglonym rdzeniem (rys. 20). Względny przyrost długości można przyjąć jako miarę stabilności wymiarowej materiału, w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i udarów cieplnych. Obok skłonności próbek do pęknięcia będzie to dodatkowe kryterium oceny odporności staliwa na zmęczenie cieplne.

3. Próbkę do badań muszą być cienkościenne w celu zminimalizowania możliwości ich odkształcenia spowodowanego naprężeniami cieplnymi.

Próbki w stanie lanym. Do badań przygotowano próbki o wymiarach 25×10×5 mm. Otrzymano je w wyniku wzdłużnego rozcięcia próbek udarnościowych. Przeciętą powierzchnię próbek ręcznie zeszlifowywano i polerowano. Następnie próbki poddano siedemdziesięciu pięciu cyklom procesu zmęczenia cieplnego, z których każdy składał się z: nagrzewania w piecu elektrycznym sylitowym typu KS 520/14 o temperaturze $900 \pm 5^\circ\text{C}$, wytrzymałowania w nim przez 30 minut i chłodzenia w bieżącej wodzie przepływającej przez zbiornik o wysokości 1 metra. Po każdym piętnastu cyklach, za pomocą mikroskopu świetlnego (przy powiększeniu $\times 10$) zliczano ilość pęknięć oraz mierzono ich długość (zakładając prostoliniowy przebieg pęknięć) na dwóch dłuższych krawędziach próbek. Wygląd powierzchni próbek po zakończeniu badań pokazuje rysunek 63. Średnie wartości liczby pęknięć (L_p) oraz ich długości (D_p) zestawiono w tablicy 14. Ze względu na porównywalną, po pierwszym procesie, długość pęknięć z wartością chropowatości krawędzi próbek wynik tego pomiaru pominięto w zestawieniu. Do tablicy wprowadzono także dodatkowy punkt pomiarowy (0, 0) opisujący stan próbek przed rozpoczęciem badań.

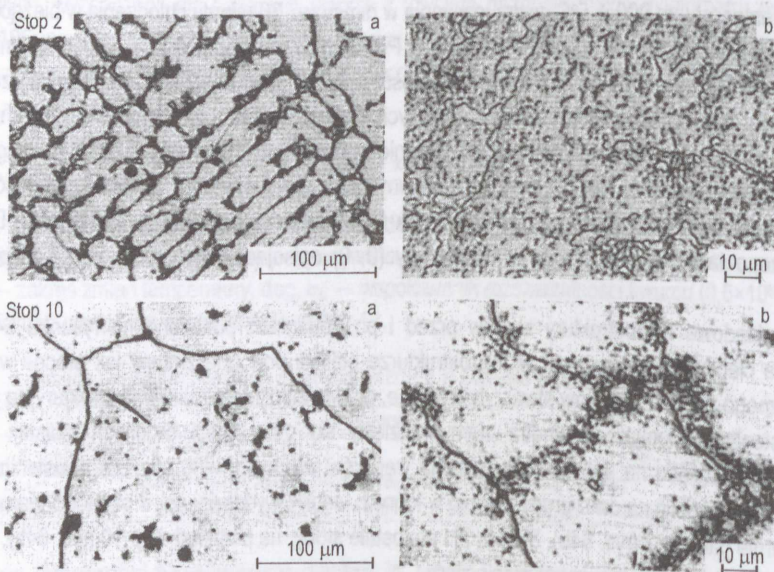
Przykładowe mikrostruktury stopów przed i po badaniach pokazano na rysunku 64. Proces zmęczenia cieplnego spowodował w mikrostrukturze staliwa podobne zmiany jak proces wyżarzania izotermicznego. Cząstki węglików stworzyły wyraźne, prawie zamknięte masywne struktury na granicach ziarn austenitu, natomiast wewnątrz ziarn wydzieliły się duże ilości drobnych cząstek węglików wtórnych. Ze względu na sposób rozlokowania węglików wtórnych wewnątrz ziarn austenitu, badane stopy można podzielić na dwie grupy. Stopy, w których węgliki wydzieliły się w objętości ziarna w miarę równomiernie [stop 1, 2 (rys. 64b), 3, 4, 5, 7] i pozostałe stopy, na przykład stop 10 (rys. 64b), w których węgliki wydzieliły się głównie wokół granic ziarn.



Rys. 63. Polerowana powierzchnia próbek z widocznymi pęknięciami utworzonymi po 75 cyklach grzanie / chłodzenie

Tablica 14. Wyniki pomiaru liczby i długości pęknięć

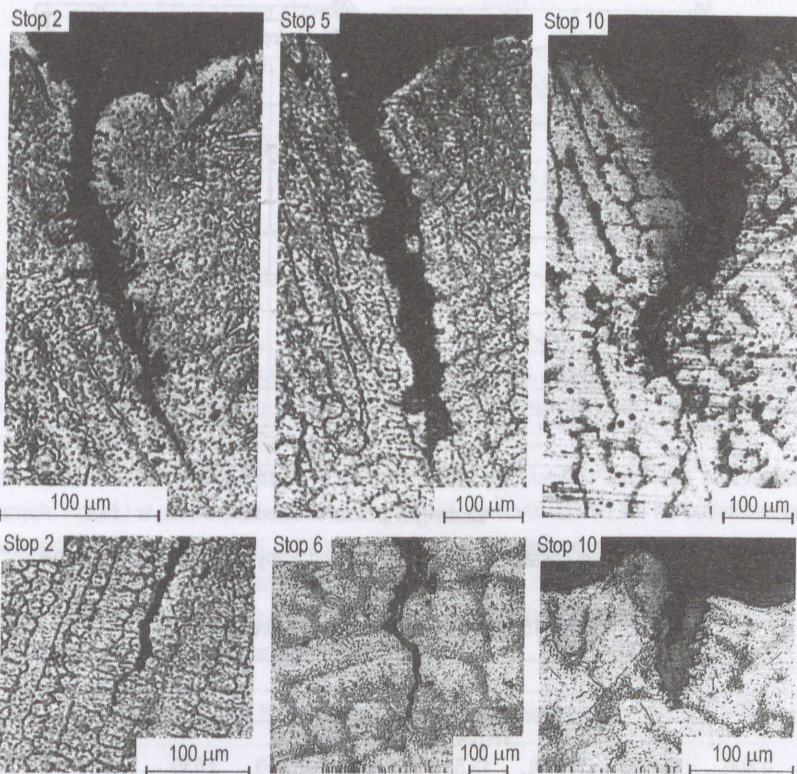
Liczba cykli	Nr stopu										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Średnia liczba pęknięć na krawędzi próbki Lp										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	10	12	10	17	15	9	7	5	9	3	5
30	16	17	20	22	23	13	15	11	12	4	5
45	19	21	23	27	28	20	21	12	17	5	7
60	22	24	31	31	29	21	22	13	19	5	7
75	26	27	31	31	29	24	30	15	20	5	7
	Średnia długość pęknięć na krawędzi próbki Dp, mm										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0,19	0,19	0,23	0,26	0,23	0,47	0,21	0,24	0,19	0,20	0,22
45	0,20	0,24	0,29	0,33	0,24	0,49	0,27	0,30	0,18	0,21	0,26
60	0,23	0,30	0,36	0,40	0,34	0,53	0,32	0,32	0,20	0,30	0,28
75	0,32	0,35	0,42	0,48	0,42	0,57	0,36	0,36	0,29	0,40	0,34



Rys. 64. Mikrostruktury stopów: a) stan lany, b) środkowy obszar próbki po 75 cyklach grzanie / chłodzenie

O miejscu wydzielenia wtórnych węglków decyduje najprawdopodobniej zawartość węgla w staliwie. Stopy pierwszej grupy należy zaliczyć do średnio i wysokowęglowych, a drugiej grupy niskowęglowych.

Tworzące się w wierzchniej warstwie próbek w wyniku zmęczenia cieplnego pęknięcia (rys. 53) mają przede wszystkim charakter międzykrystaliczny, dlatego stopy drugiej grupy (ze względu na większą gruboziarnistość — rys. 56 i 65) mają z reguły mniejszą liczbę pęknięć (tab. 14). W tej grupie obserwuje się także więcej krótkich pęknięć (stop 10, rys. 65).



Rys. 65. Pęknięcia utworzone w próbkach po 75 cyklach grzanie / chłodzenie

Zależność liczby tworzących się pęknięć i ich średniej długości od liczby cykli zmęczenia cieplnego jest zależnością zbliżoną do parabolicznej. Przykładowo zilustrowano ten fakt za pomocą wyników pomiarów wykonanych na próbkach ze stopu 1 i 7 (rys. 66).

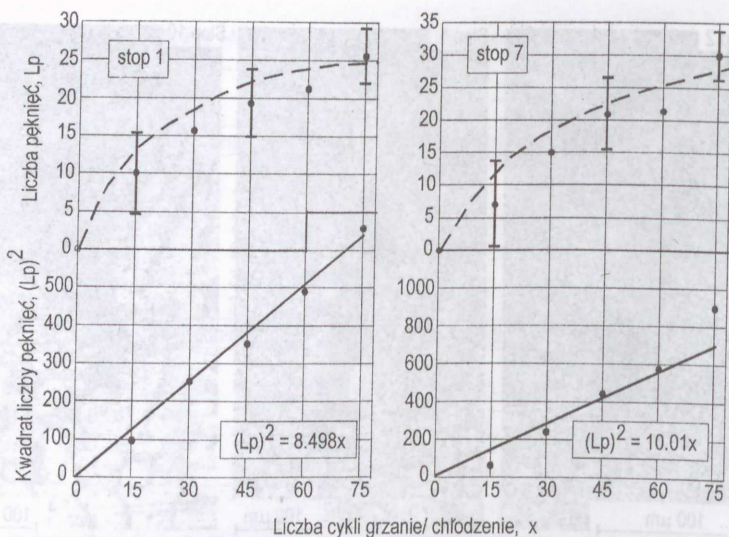
Wyniki pomiarów liczby i długości pęknięć można przedstawić w postaci analogicznej do równania krzywej kinetycznej dla przypadku utleniania wg prawa parabolicznego [64]:

$$\{(Lp)^2, (Dp)^2\} = (a_1, a_2) \times x \quad (12)$$

gdzie: a_1, a_2 — odpowiednie stałe, x — liczba cykli grzanie / chłodzenie.

Wartość współczynników kierunkowych prostych a_1 i a_2 informuje wprost o stałej szybkości pęknięcia próbek odniesionej do liczby pęknięć tworzących się w próbkach po każdym cyklu badań oraz odpowiadającej im wzrastającej średniej długości (rys. 66).

Obliczone wartości a_1 i a_2 wraz z parametrami oszacowania statystycznego zestawiono w tablicy 15.

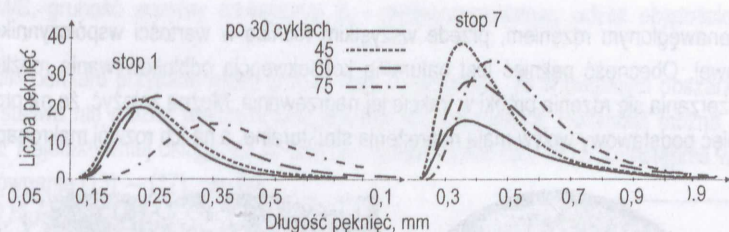


Rys. 66. Przykład graficznej postaci zależności L_p i $(L_p)^2$ od liczby cykli grzanie / chłodzenie

Tablica 15. Wartości współczynników kierunkowych

Nr stopu											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Współczynnik kierunkowy a_1											
8,498	9,690	10,489	14,658	13,581	7,592	10,010	3,030	5,673	0,413	0,804	
Współczynnik determinacji, R^2											
0,99	0,99	0,98	0,99	0,97	0,99	0,96	0,99	0,99	0,96	0,95	
Statystyka, F											
1323	91579	267	356	148	435	120	366	683	108	87	
Współczynnik kierunkowy $a_2 \times 10^3$											
1,131	1,503	2,171	2,783	2,004	1,827	1,685	2,516	2,926	1,694	1,447	
Współczynnik determinacji, R^2											
0,96	0,99	0,99	0,99	0,96	0,97	0,99	0,99	0,94	0,94	0,96	
Statystyka, F											
95	396	441	363	107	146	2216	272	68	59	103	

Stosując rozkład logarytmiczno-normalny, po każdym piętnastocyklowym procesie dokonano opisu rozkładu długości pęknięć w próbkach z poszczególnych stopów. Wynik przeprowadzonych obliczeń na przykładzie pęknięć utworzonych w stopach 1 i 7 przedstawia rysunek 67. Krzywe opisujące rozkład długości pęknięć są jednowierzchołkowe i asymetryczne o wartościach modalnych przesuniętych w stronę krótszych pęknięć. Do 45 cykli grzanie / chłodzenie, średnia wartość długości pęknięć praktycznie jest stała przy rosnącej ich liczbie (rys. 67). Wraz z dalszym wzrostem liczby cykli obserwuje się wzrost średniej długości pęknięć i towarzyszące mu zahamowanie procesu powstawania nowych pęknięć. Wzrost ilości cykli powoduje również w niektórych stopach, na przykład w stopie 1 (rys. 67) zwiększenie rozrzutu długości pęknięć.



Rys. 67. Przykładowe rozkłady długości pęknięć tworzących się w próbkach dla różnej liczby cykli grzanie / chłodzenie

Próbki z warstwą nawęgloną. Odporność na zmęczenie cieplne po nawęglaniu oceniono na podstawie pomiaru ilości i długości pęknięć w nawęglonych próbkach o wym. $\varnothing 6 \times 30$ mm (część pomiarowa próbek wytrzymałościowych – rys. 55a).

Próbki poddano 50 cyklom grzanie / chłodzenie według schematu wcześniej zastosowanego dla próbek lanych. Przed i w czasie procesu mierzono długości próbek. Obliczone na podstawie pomiarów, średnie względne przyrosty długości ($\Delta L/L$) po 50 cyklach zestawiono w tablicy 16. Następnie każdą z próbek rozcięto poprzecznie w czterech miejscach i używając mikroskopu świetlnego zliczono ilość pęknięć (Lp^n) oraz (zakładając prostoliniowy przebieg pęknięć) ich sumaryczną długość (Dp^n). Średnie wyniki z przeprowadzonych pomiarów zestawiono w tablicy 16.

Tablica 16. Wyniki pomiarów uszkodzenia próbek

Nr stopu										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Średni, względny przyrost długości próbek, $(\Delta L/L) \times 10^3$										
0,85	3,68	4,11	4,94	3,66	2,27	2,65	1,07	1,39	3,58	0,00
Sumaryczna liczba pęknięć, Lp^n										
12	29	42	47	26	26	52	45	48	33	18
Sumaryczna długość pęknięć Dp^n , mm										
5,3	15,7	22,2	28,3	16,0	12,1	20,5	26,0	18,5	12,9	8,1

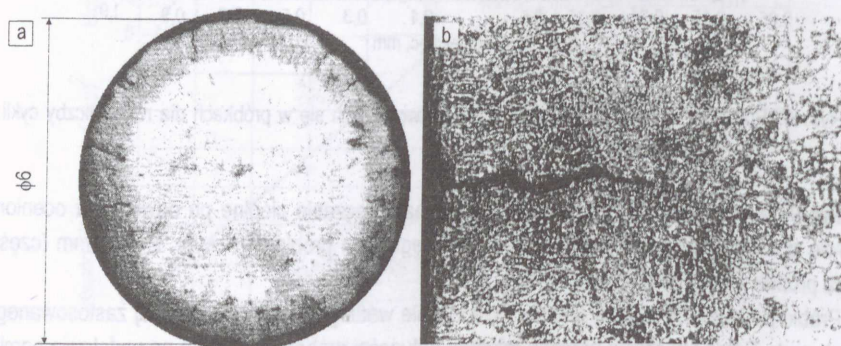
Przykładowe pęknięcia utworzone w wyniku zmęczenia cieplnego w warstwie nawęglonej przedstawiono na rysunku 68. Ich obraz można skomentować w następujący sposób:

1. Pęknięcia przebiegają od powierzchni próbek w głąb, nie wykraczając poza warstwę nawęgloną (rys. 68). Promieniowe ułożenie najlepiej widocznych, najdłuższych pęknięć sugeruje, że przebiegają one po granicach międzyziarnowych.

2. Zahamowanie przez nienawęglony materiał propagacji pęknięć potwierdza, że niezależnie od składu chemicznego stopu, jego odporność na pękanie jest zdecydowanie wyższa niż nawęglonego obszaru. Wskazuje również na konieczność ograniczania grubości warstwy nawęglonej w elementach konstrukcyjnych maszyn i urządzeń pracujących w atmosferach nawęglających (o ile są one narażone na udary cieplne), ponieważ decyduje ona o utracie odpowiednich własności mechanicznych materiału wskutek zmniejszenia ich przekroju czynnego (im grubsza warstwa, tym głębsze pęknięcia).

3. Proces nawęglania powoduje, że źródłem pęknięć są nie tylko naprężenia strukturalne, ale również naprężenia spowodowane różnicą w fizykochemicznych własnościach między warstwą na-

węgloną a nienawęglonym rdzeniem, przede wszystkim różnica w wartości współczynników rozszerzalności liniowej. Obecność pęknięć jest naturalną konsekwencją odblokowywania możliwości swobodnego rozszerzania się rdzenia próbki w trakcie jej nagrzewania. Można założyć, że na proces zarodkowania pęknięć podstawowy wpływ mają naprężenia strukturalne, a na ich rozwój makronaprężenia.



Rys. 68. Stop 9. Makro i mikrostruktura próbki po nawęglaniu i zmęczeniu cieplnym. Trawiono odczynnikiem $Mi19Fe$ wg PN/H-04503

6.1.4. Opracowanie matematyczno-statystyczne wyników pomiarów i omówienie otrzymanych zależności

Do doboru i estymacji zależności funkcyjnych opisujących wpływ składu chemicznego staliwa (C, Si, Cr, Ni — tab. 8) na wartość wyznaczonych w wyniku badań wielkości (tablice 9 — 16) wykorzystano moduł Regresja wielokrotna pakietu STATISTICA PL. v.5.1. Podstawowym problemem statystycznym jest dobór właściwych zmiennych niezależnych w proponowanym modelu zależności regresyjnej. Dokonywany jest on ze zbioru funkcji zmiennych niezależnych potencjalnych, poprzez ich redukcję w podzbiór zmiennych (funkcji) dopuszczalnych. Ogólną zasadą wyboru zmiennych jest preferowanie takich zmiennych niezależnych, które są statystycznie istotnie powiązane ze zmienną zależną i jednocześnie nie są statystycznie powiązane między sobą. Wykorzystuje się w tym celu procedury regresji krokowej z dołączaniem oraz odrzucaniem zmiennych [95]. Po ukształtowaniu ostatecznej listy zmiennych (funkcji) niezależnych wchodzących do zależności dokonuje się estymacji współczynników strukturalnych i stochastycznych, stosując metodę najmniejszych kwadratów. Oceny zgodności wyestymowanej zależności z danymi doświadczalnymi dokonuje się na podstawie współczynnika determinacji R^2 . Jest on miarą dobroci dopasowania regresyjnego, tym lepszą im jego wartość liczbowa jest bliższa 1. Oceny zdolności predykcyjnej zależności dokonuje się badając jej istotność za pomocą statystyki F-Snedecora. Obliczona wartość statystyki F powinna być większa od wartości krytycznej F_α dla określonych liczb stopni swobody statystyki, przy przyjętym poziomie istotności α .

Otrzymane w wyniku obliczeń równania regresji (wraz z parametrami oszacowania statystycznego R^2 i F) zestawiono i omówiono poniżej.

Wpływ składu chemicznego staliwa na odporność na nawęglanie. Spośród zmierzonych parametrów opisujących skutki oddziaływania atmosfery nawęglającej na staliwo, można wskazać na trzy z nich mogące być dobrymi kryteriami oceny odporności staliwa na nawęglanie: przyrost masy

próbek $\Delta M/S$, grubość warstwy nawęglonej Z_c i podpowierzchniowy udział objętościowy faz węglowych V_v .

Wyniki pomiaru przyrostu masy próbek (tab. 7) pokazują, że w badanym obszarze składu chemicznego staliwa nie można wyeliminować procesu ich nawęglania, natomiast można go skutecznie ograniczać. Najefektywniej osiąga się to poprzez wzrost zawartości niklu, a następnie węgla i krzemu w stopie [równania (13) — (17), rys. 69].

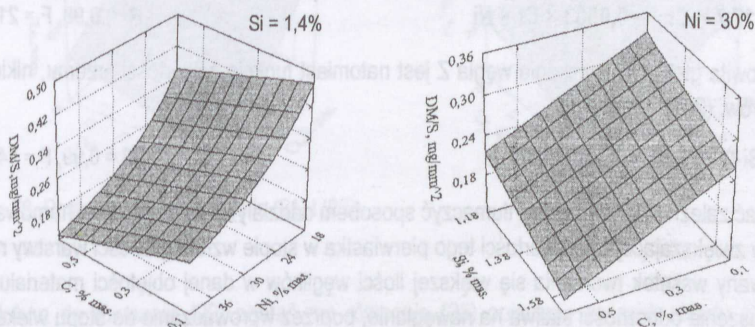
$$\Delta M/S^{119,5} = 0,148 - 0,003 \times Cr - 0,001 \times Ni \quad R^2 = 0,77, F = 13 \quad (13)$$

$$\Delta M/S^{213,5} = 0,24 - 0,004 \times Cr - 0,003 \times Ni \quad R^2 = 0,91, F = 39 \quad (14)$$

$$\Delta M/S^{309,5} = -1,346 + 1,807 \times Si - 0,028 \times Cr - 0,011 \times C \times Ni \quad R^2 = 0,91, F = 24 \quad (15)$$

$$\Delta M/S^{400} = 0,254 - 0,181 \times C - 0,149 \times Si + 6,459 \times Ni^{-1} \quad R^2 = 0,97, F = 67 \quad (16)$$

$$\Delta M/S^{500} = 0,269 - 0,235 \times C - 0,157 \times Si + 8,145 \times Ni^{-1} \quad R^2 = 0,94, F = 37 \quad (17)$$



Rys. 69. Postać graficzna równania (17)

Postać wyznaczonych zależności należy wiązać z wpływem tych pierwiastków na obniżanie rozpuszczalności węgla oraz prędkości jego dyfuzji w austenicie. Jednocześnie kształt tych równań sugeruje, że ustalenie się procesu nawęglania w sensie mechanizmów jego przebiegu nastąpiło po około 400 godzinach procesu. Stąd ewentualne wnioski o kinetyce tego procesu wyciągnięte na podstawie badań próbek po 500 godzinach nawęglania można uznać za dobre oszacowanie prognoz dalszego rozwoju nawęglania. Postać równania (17) wskazuje nie tylko na dominującą rolę niklu w hamowaniu procesu nawęglania, ale również na fakt, że maksimum jego oddziaływania znajduje się poza zakresem badanych stopów (powyżej 41%). Stwierdzenie to jest zgodne z wynikami badań innych autorów (rys. 22, 23). We wcześniejszych etapach nawęglania [równ. (13) — (15)] pewną rolę w przyroście masy próbek odgrywała również zawartość chromu. Mogło być to związane z procesem powstawania zgorzeliny i wpływem naskórka odlewniczego.

Przekształcając równanie (9) do postaci:

$$Z_c = 2(\xi \sqrt{D_c}) \sqrt{t} \quad (18)$$

tworzymy parametr $A = (\xi\sqrt{D_c})$, który jest charakterystyczny dla danego stopu i opisuje kinetykę wzrostu nawęglonej warstwy. Na podstawie danych z tablicy 10 wyznaczono zależność pomiędzy parametrem A a składem chemicznym staliwa (% mas.):

$$A \times 10^8 = -1,64 + 0,03 \times Cr + 25 \times Cr^{-1} + 1,73 \times Ni^{-1} \quad R^2 = 0,93, F = 29 \quad (19)$$

Mniejsza wartość A oznacza mniejszą grubość warstwy nawęglonej. Znajomość jej wartości pozwala na przewidywanie wzrostu warstwy nawęglonej po czasie większym od 500 godzin (dla warunków przeprowadzonego eksperymentu) informując tym samym o zmianie przekroju czynnego odlewu. To może mieć duże znaczenie przy projektowaniu grubości ścianek odlewów tak, by nie powodować szybkiego ich przewęglania, a w konsekwencji całkowitej utraty własności użytkowych.

Podobną interpretację można nadać zależności opisującej zmianę wartości D_c w funkcji składu chemicznego staliwa [równ. (20)].

$$D_c \times 10^8 = -0,093 - 0,06 \times C + 1,642 \times Ni^{-1} + 2,846 \times Cr^{-1} \quad R^2 = 0,86, F = 14 \quad (20)$$

Grubość warstwy o względnie stałym stężeniu węgla Z_c (warstwy przesyconej węglem) zależy głównie od zawartości chromu w staliwie [równ. (21), rys. 70].

$$Z_c = 17,7 \times Cr^{-1} - 0,0003 \times Cr \times Ni \quad R^2 = 0,98, F = 213 \quad (21)$$

Całkowita głębokość wnikania węgla Z jest natomiast funkcją zawartości krzemu, niklu i chromu w staliwie [równ. (22)].

$$Z = Si - 0,05 \times Ni + 36,98 \times Cr^{-1} \quad R^2 = 0,99, F = 1410 \quad (22)$$

Postać zależności (21) można tłumaczyć sposobem oddziaływania chromu na hamowanie dyfuzji węgla. Przy zwiększającej się zawartości tego pierwiastka w stopie wzrost grubości warstwy nawęglonej jest hamowany wskutek tworzenia się większej ilości węglików w danej objętości materiału [równ. (23, 24)]. Podnoszenie odporności staliwa na nawęglanie, poprzez wprowadzanie do stopu większych ilości chromu, może mieć negatywne skutki dla trwałości odlewu spowodowane większym zróżnicowaniem we właściwościach fizycznych i chemicznych pomiędzy warstwą nawęgloną a nienawęglonym rdzeniem. W zależności (22) zgodny kierunek oddziaływania niklu i chromu w ograniczaniu głębokości warstwy nawęglonej odpowiada obniżaniu rozpuszczalności węgla w osnowie. Podobnie powinien oddziaływać krzem, ale nie potwierdza tego postać równania.

$$V_v = 40,4 + 0,78 \times Cr - 0,67 \times Ni \quad R^2 = 0,96, F = 79 \quad (23)$$

$$(V_v - V_v \text{ rdzeń}) = 46 + 0,6 \times Cr - 0,6 \times Ni + 51,8 \times C^2 - 41,2 \times C \times Si \quad R^2 = 0,97, F = 59 \quad (24)$$

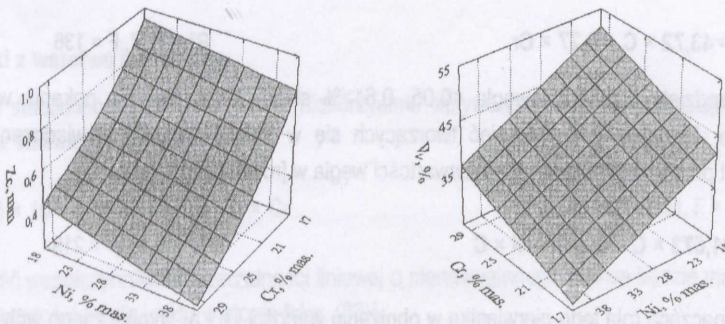
Z analizy postaci równań (17) i (21) wynika, że mniejszy przyrost masy próbek w wyniku nawęglania nie musi oznaczać mniejszej grubości warstwy nawęglonej i odwrotnie. Wybór kryterium służącego do oceny odporności staliwa na nawęglanie (grubość warstwy nawęglonej lub przyrost masy) jest więc ważną decyzją. Wydaje się, że dla odlewów o małych przekrojach ścianek bardziej istotna jest grubość warstwy nawęglonej, a w pozostałych przypadkach różnica między tymi kryteriami powinna się zacierać wraz ze wzrostem przekroju odlewu (maleje wpływ warstwy nawęglonej na własności całego przekroju).

Grubość warstwy Z_c i udział objętościowy węglików V_v , ze względu na łatwość ich interpretacji w odniesieniu do opisywanych przez nie uszkodzeń materiału:

— Z_c ; opisuje grubość obszaru, który uległ „przewęgleniu” (maksymalnemu, w danych warunkach, nasyceniu węglem),

— V_v lub $(V_v - V_v \text{ rdzeń})$; wraz ze wzrostem udziału węglików w danej objętości materiału maleje jego żaroodporność i wzrasta kruchość, wydają się najlepszymi kryteriami odporności na nawęglanie.

Postać równań opisujących zmianę wartości Z_c i V_v wskazuje, że kierunek oddziaływania niklu jest zgodny (obniża ich wartość), natomiast chromu przeciwny (rys. 70). Stąd dla osiągnięcia wyższej odporności stopu na nawęglanie, nie powodującej jednocześnie przewęglenia materiału, należy przede wszystkim rozpatrywać możliwość podwyższania w stopie zawartości niklu.



Rys. 70. Postać graficzna równania (21) i (23)

Podobną do równania (22) postać ma równanie (25) opisujące związek składu chemicznego stopu z wartością umownego, maksymalnego stężenia węgla w podpowierzchniowej strefie warstwy nawęglonej M_c oraz równanie (26) wiążące skład staliwa z wartością odwrotności przekątnej wgłębnika $1/d$.

$$M_c = 59,1 - 140,3 \times C + 3,7 \times C \times Ni - 0,12 \times Cr \times Ni + 3,77 \times Si \times Cr \quad R^2 = 0,94, F = 22 \quad (25)$$

$$(1/d) \times 10^2 = 3,8 + 0,4C + 0,06 \times Cr - 0,03 \times Ni \quad R^2 = 0,91, F = 23 \quad (26)$$

Podobieństwo postaci równań (22), (24) i (25) pozwala przypuszczać, że wymienne stosowanie technik pomiaru (z użyciem mikrosondy, analizatora obrazu czy mikrotwardościomierza) do metalograficznej oceny skutków, jakie wywołuje w strukturze materiału nawęglanie jest w tym przypadku możliwe (prowadzi do tych samych wniosków).

Otrzymane wyniki badań odporności staliwa austenitycznego na nawęglanie skonfrontowano z podobnymi wynikami prac prowadzonych wcześniej przez kanadyjskich badaczy [160]. Stosując ten sam aparat matematyczny przy opracowywaniu wyników pomiarów wykazano, że pomimo różnic w procesie nawęglania stopów doświadczalnych (tj.: temperatura, czas, zastosowana atmosfera nawęglająca) wnioski wyciągnięte z obydwu eksperymentów są zgodne. Ponadto, na podstawie wyników

obu prac stworzono ilościowy opis ujmujący wpływ zawartości chromu i niklu na odporność na nawęglanie staliwa austenitycznego w warunkach pracy odlewów w piecach do nawęglania w zakresie temperatury 900 — 960°C [118].

Wpływ składu chemicznego staliwa na jego odporność na zmęczenie cieplne. W badaniach odporności staliwa na zmęczenie cieplne ilościową jego miarą była liczba i długość pęknięć utworzonych w próbkach. Wyniki przeprowadzonych pomiarów i obliczeń pozwalają na następujący komentarz:

Próbki w stanie lanym

1. Istotny wpływ na liczbę tworzących się pęknięć ma zawartość węgla i w zdecydowanie mniejszym stopniu chromu [równ. (27) i (28), rys. 71].

$$Lp^{45} = 36,27 \times C + 0,21 \times Cr \quad R^2 = 0,98, F = 218 \quad (27)$$

$$Lp^{75} = 43,72 \times C + 0,27 \times Cr \quad R^2 = 0,97, F = 136 \quad (28)$$

W przedziale zawartości węgla <0,05, 0,61>% skłonność staliwa do pęknięcia wzrasta około czterokrotnie. Również liczba pęknięć tworzących się w trakcie trwania doświadczenia (szybkość pęknięcia) jest przede wszystkim funkcją zawartości węgla w [równ. (29)].

$$a_1 = 31,673 \times C - 0,349 \times Ni \times C \quad R^2 = 0,98, F = 219 \quad (29)$$

Tak znacząca rola tego pierwiastka w obniżaniu wartości Lp i a_1 wynika z jego wpływu na wzrost w materiale:

— ilości węglików obecnych zarówno na granicach jak i wewnątrz ziarn. Konsekwencją podwyższenia zawartości węgla w staliwie jest tworzenie na granicach ziarn ciągłej i bardziej masywnej siatki węglików (rys. 64), co już wcześniej uznano za szczególnie niekorzystne dla odporności materiału na pęknięcie. Zależność pomiędzy odpornością na zmęczenie cieplne, a ilością cząstek jest jednak złożona. Wpływ węgla i chromu na ilość wydzielonych faz międzymetalicznych [$V_{\text{rdzeń}}$ — równanie (30)] ma nieco inny charakter niż na ilość pęknięć (rys. 71).

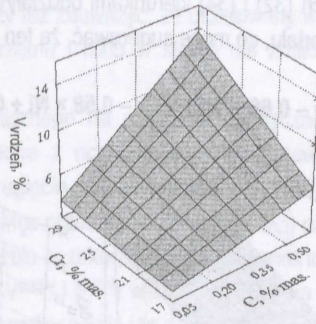
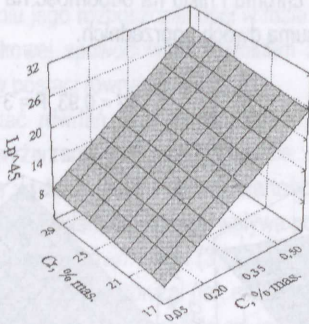
$$V_{\text{rdzeń}} = 2,61 - 10,78 \times C + 0,97 \times C \times Cr \quad R^2 = 0,95, F = 74 \quad (30)$$

Należy jednocześnie wskazać na rolę rozmiarów, rozmieszczenia i typu węglika chromu (rozdział 3) jako czynników wpływających na proces niszczenia materiału.

— ilości granic ziarn i granic międzofazowych spowodowany rozdrobnieniem struktury.

2. Jeżeli uznamy, że wzrost średniej długości pęknięć może być miarą szybkości ich rozprzestrzeniania w materiale, to podwyższenie w staliwie zawartości chromu sprzyja (skraca czas eksploatacji odlewu od momentu pojawienia się pierwszych pęknięć w ściankach, aż do chwili ich dekohezji), a niklu przeciwdziała (wydłuża czas eksploatacji odlewu) temu procesowi [równ. (31)].

$$a_2 \times 10^3 = 0,098 \times Cr - 0,0005 \times Ni^2 \quad R^2 = 0,98, F = 219 \quad (31)$$



Rys. 71. Postać graficzna równania (27) i (30)

Próbki z warstwą nawęgloną

1. Na stabilność wymiarową próbek niekorzystnie wpływa głównie wzrost początkowej zawartości węgla w staliwie [równ. (32)].

$$(\Delta L/L) \times 10^3 = -0,17 + 0,29 \times C \times Cr \quad R^2 = 0,91, F = 90 \quad (32)$$

Wartość współczynnika rozszerzalności liniowej α nienawęglanego staliwa będzie malała wraz ze wzrostem zawartości węgla i niklu w stopie [równ. (33)].

$$\alpha \times 10^6 = 13,19 - 1,05 \times C + 0,3 \times Cr - 0,006 \times Cr^2 - 0,0008 \times Ni^2 \quad R^2 = 0,94, F = 24 \quad (33)$$

Efektom obniżania się wartości α powinno być mniejsze zróżnicowanie we właściwościach między nawęglonym i nienawęglonym materiałem (wynikające z większej odporności materiału na nawęglanie), a w konsekwencji mniejsza wartość $\Delta L/L$. Takie rozumowanie nie znajduje potwierdzenia w postaci równania (32). Postać równania wskazuje raczej na taki sam związek przyczynowo-skutkowy jak w równaniach (27) i (28) — im większa liczba pęknięć, tym większy przyrost długości próbki.

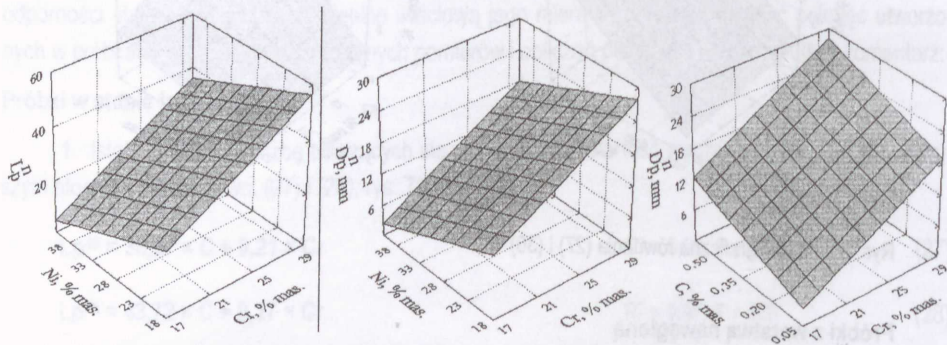
2. Negatywny wpływ na skłonność staliwa do pęknięcia ma rosnąca w nim zawartość chromu [równ. (34)]. Postać równania, ze względu na nieobecność w nim początkowej zawartości węgla, jest nieco inna niż równania (27) czy (28). Jest to najprawdopodobniej konsekwencja przejścia przez węgiel dyfundujący z atmosfery roli węglilotwórczej. Sytuacja, w stosunku do próbek nienawęglonych, jest więc odwrotna. Im wyższa jest zawartość chromu w stopie, tym większa ilość węglików utworzy się w strefie materiału poddanej oddziaływaniu środowiska roboczego (rys. 70) i tym większy jest stopień jego degradacji. Podwyższanie zawartości niklu oddziałuje przeciwnie, co można wiązać z jego wpływem na ograniczanie procesu nawęglania staliwa, bądź wzrostem plastyczności osnowy.

$$Lp^n = 2,418 \times Cr - 0,891 \times Ni \quad R^2 = 0,98, F = 269 \quad (34)$$

3. W równaniu opisującym wpływ składu chemicznego staliwa na sumaryczną długość tworzących się w nim pęknięć (D_p^n) obecne są, poza krzemem, wszystkie badane pierwiastki — równanie (35). Kierunek ich oddziaływania na wartość D_p^n jest zgodny (rys. 72) z wcześniej obserwowanymi

w równaniach (32) i (34) kierunkami oddziaływania węgla, chromu i niklu na odporność na zmęczenie cieplne materiału, co może sugerować, że ten pomiar jest sumą dwóch poprzednich.

$$Dp^n = -0,66 + 1,21 \times Cr - 0,58 \times Ni + 0,42 \times C \times Ni \quad R^2 = 0,93, F = 31 \quad (35)$$



Rys. 72. Postać graficzna równania (33) i (34)

4. Badania nie wykazały istotnej zależności między zawartością krzemu a odpornością na zmęczenie cieplne zarówno materiału nienawęglanego jak i nawęglanego.

Wpływ składu chemicznego staliwa na właściwości mechaniczne. Wydzielanie się równowagowych faz, głównie węglików spowodowane wyżarzaniem powinno prowadzić do umocnienia stopu. Postać równań (36) i (37) potwierdza taki sposób oddziaływania, chociaż stopień tego wpływu maleje w kierunku wzrastającej zawartości jednego lub obydwu pierwiastków. Wpływ zawartości pierwiastków na wartość $R_{0,2}$ i R_m przestaje być istotny w przypadku, w którym zawartość jednego z nich zbliża się do maksymalnej (rys. 73).

$$R_{0,2}^{900W} = 43,8 + 271 \times C - 59,7 \times Si + 4,8 \times Cr - 8,1 \times C \times Cr - 1,8 \times C \times Ni \quad R^2 = 0,93, F = 13 \quad (36)$$

$$R_m^{900W} = 31,2 + 521,4 \times C - 66,1 \times Si + 7,7 \times Cr - 13,4 \times C \times Cr - 4,1 \times C \times Ni \quad R^2 = 0,98, F = 56 \quad (37)$$

$$A_5^{900W} = -62,3 + 186,4 \times C + 35,2 \times Si + 0,5 \times Ni - 231,3 C^2 \quad R^2 = 0,90, F = 13 \quad (38)$$

Z^{900W} — brak korelacji

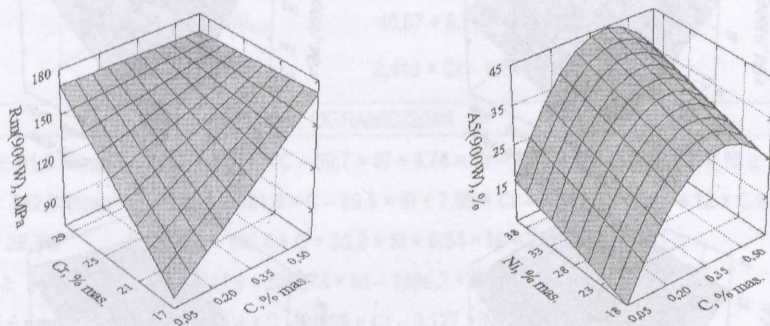
$$KCV^{900W} = 126,9 + 47,6 \times Si - 2,7 \times Ni - 1386,2 \times Ni^{-1} - 2,9 \times C \times Cr \quad R^2 = 0,98, F = 75 \quad (39)$$

$$f^{900W} = 19,4 - 14,4 \times C - 0,16 \times Cr - 0,13 \times Ni \quad R^2 = 0,94, F = 35 \quad (40)$$

O wartości umownej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie decyduje również zawartość krzemu i niklu w staliwie. Kierunek ich wpływu na żarowytrzymałość stopu jest jednak odwrotny niż węgla i chromu, gdy tymczasem należało raczej spodziewać się zgodnego co do kierunku oddziaływania tych czterech pierwiastków. Taki pogląd wypływa z ogólnego przekonania, że wzrost zawartości krzemu i niklu powoduje intensyfikację wydzielenia węglików poprzez oddziaływanie tych pierwiastków na podwyższanie termodynamicznej aktywności węgla w austenicie przy jednoczesnym

zmniejszeniu jego rozpuszczalności w fazie γ [62]. Należy też zauważyć, że oczekiwany wzrost udziału fazy węglkowej spowodowany wzrostem zawartości krzemu i niklu w stopie nie znajduje odzwierciedlenia w postaci równania (29).

Postać równań opisujących wpływ składu chemicznego na własności plastyczne staliwa po procesie wyżarzania nie jest całkowicie spójna i zgodna z oczekiwaną. Wzrost zawartości niklu podwyższa wydłużenie, ale obniża wartość udarności i ugięcia próbek [równ. (38) — (40)]. Natomiast podwyższanie zawartości krzemu wpływa pozytywnie (a więc przeciwnie niż na R_m i $R_{0,2}$) na wydłużenie i udarność staliwa [równ. (36) i (37)]. Jednocześnie należało oczekiwać, że wzrost zawartości w stopie węgla i chromu będzie obniżał (jak ma to miejsce dla KCV^{900W} i f^{900W}) wartość wydłużenia próbek. Taki kierunek oddziaływania obserwuje się jednak tylko w przypadku węgla i to dopiero od zawartości 0,35% [równ. (36), rys. 73].



Rys. 73. Postać graficzna równania (34) oraz (35) dla Si = 1,4% i Ni = 30%

Porównując właściwości mechaniczne staliwa (tablica 12), można stwierdzić, że dla większości stopów doświadczalnych proces nawęglania, w stosunku do wyżarzania, spowodował podwyższenie ich wytrzymałości na rozciąganie R_m i obniżenie plastyczności A_5 , Z , KCV^{900N} i f^{900N} . Pomimo wysokiej temperatury, w której prowadzono badania, spadek własności plastycznych jest bardzo duży. W przypadku próbek nawęglanych, chrom i węgiel w całym badanym zakresie zawartości podwyższa wartość R_m i $R_{0,2}$, natomiast obniża A_5 i Z . Przy czym z wyjątkiem $R_{0,2}$, gdzie to oddziaływanie jest wprost proporcjonalne, w pozostałych przypadkach stopień tego wpływu maleje przy wyższych zawartości tych pierwiastków [równ. (40) — (43), rys. 74]. Również kierunek oddziaływania krzemu lub niklu na badane właściwości (o ile te pierwiastki występują w danej zależności) jest taki sam jak w staliwie wyżarzonym. Zmienił się natomiast kierunek wpływu chromu na wartość udarności i ugięcia próbek. Chociaż stopień tego oddziaływania jest niewielki, to jednak istotny dla podwyższania wartości tego parametru. Można ten fakt wiązać z rolą chromu w ograniczaniu grubości warstwy nawęglonej (Z_c) — wartość udarności jest tym większa im cieńsza jest warstwa nawęglona.

$$R_{0,2}^{900N} = 138,7 + 22,7 \times C - 44,9 \times Si - 0,7 \times Ni + 0,7 \times Si \times Cr \quad R^2 = 0,92, F = 18 \quad (40)$$

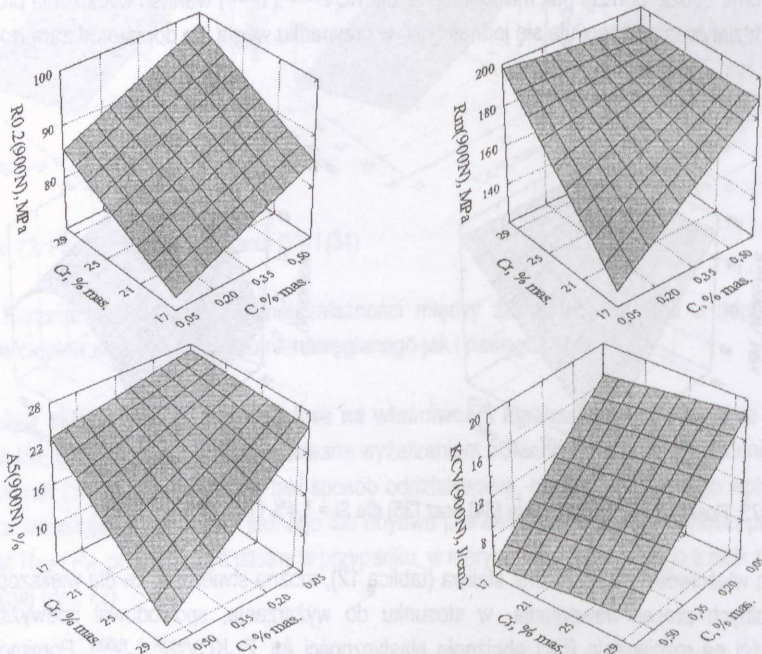
$$R_m^{900N} = 146,5 + 269,5 \times C - 59,3 \times Si + 5,8 \times Cr - 1,3 \times Ni - 9,4 \times C \times Cr \quad R^2 = 0,94, F = 15 \quad (41)$$

$$A_5^{900N} = 9,5 + 71,4 \times C + 0,6 \times Ni - 2 \times C \times Cr - 1,5 \times C \times Ni \quad R^2 = 0,99, F = 130 \quad (42)$$

$$Z^{900N} = 10,8 - 3,5 \times C \times Cr + 60,6 \times C + 15,7 \times Si \quad R^2 = 0,94, F = 35 \quad (43)$$

$$KCV^{900N} = 15,5 - 21,3 \times C + 0,14 \times Cr \quad R^2 = 0,97, F = 116 \quad (44)$$

$$f^{900N} = 3,5 - 6,1 \times C + 0,05 \times Cr \quad R^2 = 0,97, F = 120 \quad (45)$$



Rys. 74. Postać graficzna równań (40) — (42) i (44) dla Si = 1,4% oraz Ni = 30%

6.1.5. Optymalizacja składu chemicznego staliwa

Jednym z głównych celów prowadzonych badań był dobór składu chemicznego staliwa austenitycznego przeznaczonego na żarowytrzymałe elementy wyposażenia pieców do nawęglania. Odlewy wykonane z tego staliwa powinny zachowywać dobrą odporność na nawęglanie i zmęczenie cieplne przy zachowaniu wybranych właściwości mechanicznych i fizycznych na określonym poziomie (po 500 godzinach nawęglania i 50 cyklach zmęczenia cieplnego). W ogólnym przypadku jest to optymalizacja statyczna zadania programowania nieliniowego z ograniczeniami [95].

Kierując się niekorzystnymi dla trwałości odlewów zmianami zachodzącymi w ich strukturze w trakcie eksploatacji, spośród wyznaczonych równań regresji (17) do (45), jako funkcje celu przyjęto do obliczeń następujące zależności:

1. V_v — [równ. (23)]; liczbę węglików utworzoną w wierzchniej warstwie odlewu po 500 godzinach nawęglania, która będzie miarą odporności staliwa na „przewęglenie”.

2. L_p — [równ. (48)]; ilość utworzonych w stopie pęknięć po 500 godzinach nawęglania i 50 cyklach zmęczenia cieplnego, którą można przyjąć jako miarę odporności nawęglanego staliwa na pękanie.

Do ograniczeń, poza odpowiednio wymienianymi funkcjami celu, wprowadzono pozostałe wyznaczone równania. Przyjęto, że występujące w ograniczeniach wartości muszą być nie mniejsze (większe) od średniej wartości danego wskaźnika dla określonego stopu. Równania wraz z wartościami ograniczeń zebrano w tablicy 17.

Tablica 17. Równania regresji użyte w obliczeniach optymalizacyjnych

FUNKCJE CELU	
$V \rightarrow V_{vmin}$	$40,67 + 0,78 \times Cr - 0,67 \times Ni$
$L_p \rightarrow L_{pmin}$	$2,418 \times Cr - 0,891 \times Ni$
OGRANICZENIA	
$R_{0,2}^{900W} \geq 91,6 \text{ N/mm}^2$	$-47,8 + 271 \times C - 59,7 \times Si + 4,76 \times Cr - 8,06 \times C \times C - 1,78 \times C \times Ni \geq 0$
$R_m^{900W} \geq 162,3 \text{ N/mm}^2$	$-131,1 + 521,4 \times C - 66,1 \times Si + 7,69 \times Cr - 13,4 \times C \times Cr - 4,12 \times C \times Ni \geq 0$
$A_5^{900W} \geq 28,3\%$	$-90,6 + 186,4 \times C + 35,2 \times Si + 0,54 \times Ni - 231,3 \times C^2 \geq 0$
$KCV^{900W} \geq 34,7 \text{ J/cm}^2$	$92,2 + 47,6 \times Si - 2,74 \times Ni - 1386,2 \times Ni^{-1} - 2,86 \times C \times Cr \geq 0$
$f^{900W} \geq 6,6 \text{ mm}$	$12,8 - 14,4 \times C - 0,165 \times Cr - 0,127 \times Ni \geq 0$
$R_{0,2}^{900N} \geq 91,9 \text{ N/mm}^2$	$47,1 + 22,7 \times C - 44,9 \times Si - 0,73 \times Ni + 0,7 \times Si \times Cr \geq 0$
$R_m^{900N} \geq 189,4 \text{ N/mm}^2$	$-42,9 + 269,5 \times C - 59,3 \times Si + 5,84 \times Cr - 1,31 \times Ni - 9,4 \times C \times Cr \geq 0$
$A_5^{900N} \geq 18,3\%$	$-8,8 + 71,4 \times C + 0,56 \times Ni - 2,03 \times C \times Cr - 1,5 \times C \times Ni \geq 0$
$Z^{900N} \geq 2,3\%$	$-11,5 - 3,5 \times C \times Cr + 60,6 \times C + 15,7 \times Si \geq 0$
$KCV^{900N} \geq 11,4 \text{ J/cm}^2$	$4,1 - 21,3 \times C + 0,143 \times Cr \geq 0$
$f^{900N} \geq 2,5 \text{ mm}$	$1 - 6,1 \times C + 0,048 \times Cr \geq 0$
$D_c \leq 0,087 \text{ cm}^2/\text{s}$	$-0,18 - 0,06 \times C + 1,642 \times Ni^{-1} + 2,846 \times Cr^{-1} \leq 0$
$\alpha \times 10^6 \leq 15,72 \text{ deg}^{-1}$	$-1,82 - 1,05 \times C + 0,3 \times Cr - 0,006 \times Cr^2 - 0,0008 \times Ni^2 \leq 0$
$Z_c \leq 0,55 \text{ mm}$	$5,48 - 0,34 \times Cr - 0,06 \times Ni + 0,006 \times Cr^2 + 0,001 \times Ni^2 \leq 0$
$Z \leq 1,5 \text{ mm}$	$-1,4 - 0,05 \times Ni + 36,13 \times Cr^{-1} + 0,94 \times Si \leq 0$
$(V_v - V_{vrtzen}) \leq 34,1\%$	$11,9 + 0,62 \times Cr - 0,59 \times Ni + 51,8 \times C^2 - 41,2 \times C \times Si \leq 0$
$(1/d \times 10^2) \leq 4,65 \mu\text{m}^{-1}$	$-0,85 + 0,4C + 0,06 \times Cr - 0,03 \times Ni \leq 0$
$(\Delta L/L) \times 10^3 \leq 2,65$	$-2,7 + 0,29 \times C \times Cr \leq 0$
$D_p \leq 16,9 \text{ mm}$	$-17,6 + 1,21 \times Cr - 0,58 \times Ni + 0,42 \times C \times Ni \leq 0$
$\Delta M/S^{500} \leq 0,285 \text{ mg/mm}^2$	$-0,016 - 0,235 \times C - 0,157 \times Si + 8,145 \times Ni^{-1} \leq 0$
$L_p \leq 34,4$	$-34,4 + 2,418 \times Cr - 0,891 \times Ni \leq 0$
$V_v \leq 41,2\%$	$-0,53 + 0,78 \times Cr - 0,67 \times Ni \leq 0$

Dwa kolejne zadania rozwiązano za pomocą program MATLAB wersja 6.1 wg procedury f_{\min} con. (tab. 18).

Tablica 18. Rozwiązania zadań optymalizacyjnych

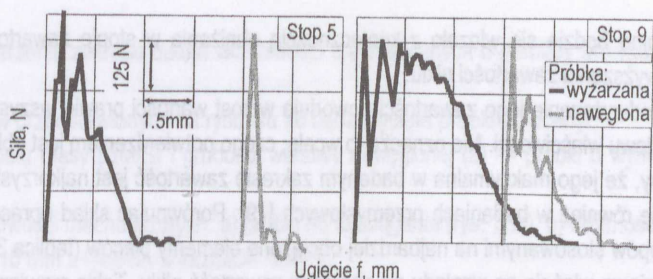
Nr i treść zadania	Skład chemiczny, % mas.			
	C	Si	Cr	Ni
1. V_{\min}	0,26	1,26	18,50	32,2
2. Lp_{\min}	0,34	1,40	17,95	28,9

Opracowane staliwo, uwzględniając praktykę odlewniczą, ma następujący skład chemiczny (% mas.): (0,25 — 0,35)% C, (1,3 — 1,5)% Si, (0,5 — 0,8)% Mn, (18 — 20)% Cr (29 — 32)% Ni, reszta żelazo i nieuniknione zanieczyszczenia. Taki skład chemiczny ma zapewnić odlewom, w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i wstrząsów cieplnych, dobrą odporność na nawęglanie, stabilność wymiarową i małą skłonność do pęknięcia przy odpowiednich własnościach mechanicznych.

Planując badania, z góry nie zakładano, że ich celem będzie poszukiwanie składu chemicznego staliwa, który ze względu na zawartość pierwiastków stopowych, będzie „oszczędnościowy”. Z drugiej strony porównanie składów chemicznych żarowytrzymałego staliwa (tab. 2) zalecanego przez Polską Normę ze składami w normach zagranicznych inspirowane takie poszukiwania. Bazując na PN, pomiędzy staliwem 25%Cr-19%Ni i staliwem 17%Cr-36%Ni polski projektant i użytkownik nie ma żadnego wyboru. Nie wie też, jak mógłby go dokonywać, gdyby taki wybór miał. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ogólne przekonanie użytkowników tego typu odlewów: „im wyższa jest w staliwie zawartość niklu tym korzystniejsze jego właściwości użytkowe” znajduje potwierdzenie. Uwzględniając jednak koszt 1 kilograma tego typu odlewanych elementów, wynoszący w zależności od zawartości niklu i chromu od 5 do 15€ [36], przy podejmowaniu decyzji o zakupie trzeba kierować się szerszą wiedzą na temat tych materiałów. Ogólnie można stwierdzić, że w przypadku odlewów narażonych w mniejszym stopniu na udary cieplne możemy korzystać z tańszych staliw chromowo-niklowych. Do tej grupy odlewów zaliczają się tory jezdne i inne elementy konstrukcyjne pieca. Mogą one również, ze względu na przenoszenie dużych obciążeń mechanicznych, zawierać wyższe (rzędu 0,4 — 0,5%) zawartości węgla. Pozostałe odlewy, w tym głównie oprzyrządowania technologiczne (palety i ich zestawy), muszą być wykonywane ze staliwa niklowo-chromowego.

Uzyskane informacje o roli poszczególnych składników chemicznych staliwa w kształtowaniu właściwości odlewów pozwalają na następujące podsumowanie:

Węgiel. Wysoka jego zawartość ogranicza proces nawęglania oraz podwyższa $R_{0,2}$ i R_m stopu. Jest również korzystna ze względu na lejność metalu [83], co w przypadku cienkościennych odlewów o ażurowym zwykle kształcie jest ważną własnością technologiczną. Jednocześnie wysoka zawartość węgla powoduje znaczny spadek plastyczności i odporności stopu na zmęczenie cieplne. W pałecie wycofanej z eksploatacji (rys. 39d) pęknięcia przebiegają przez cały przekrój ścianek, nie ograniczając się jedynie, [jak miało to miejsce w badanych próbkach (rys. 68)] do obszaru warstwy nawęglonej. W obecności kruchej warstwy nawęglonej korzystne jest by nienawęglony rdzeń zachował dobrą plastyczność. Wysoka zawartość węgla w staliwie tego nie gwarantuje. Dobrą ilustracją powyższego stwierdzenia są graficzne wyniki pomiaru udarności (rys. 75).



Rys. 75. Przebieg zmian siły działającej na próbkę w trakcie procesu łamania

Pomiar udarności wykazuje dużą wrażliwość na obecność węglików, szczególnie rozlokowanych po granicach ziarn [131] (decydujących o skłonności staliwa austenitycznego do kruchego pęknięcia [73]). Pomiary pokazują, że stopy o najwyższej zawartości węgla (stop 2, 4, 5 i 7) charakteryzują się małą odpornością na pęknięcie. Na podstawie przebiegu krzywej obciążenie — odkształcenie, o próbkach z tej grupy można powiedzieć, że mają one przełom mieszany [158]. Ten typ przełomu charakteryzuje wzrost obciążenia do wartości maksymalnej, a następnie szybki jego spadek do pewnej wartości siły (występującej na krzywej przegięcie wskazujące na zmianę mechanizmu procesu), po przekroczeniu której spadek obciążenia jest łagodniejszy (ten fragment wykresu odpowiada pękaniu ciągliwemu). Pozostałe stopy, które reprezentuje stop 9 (rys. 75) należy zaliczyć do materiałów ciągliwych. Dla nich, po osiągnięciu maksimum, obciążenie płynnie maleje do zera. Gdy w próbkach z pierwszej grupy powstanie warstwa nawęglona, pękają one już w sposób charakterystyczny dla materiałów kruchych — po maksimum następuje gwałtowny spadek obciążenia. Próbkę z drugiej grupy, pomimo obecności warstwy nawęglonej, zachowują natomiast niewielką ciągliwość — rozwój pęknięcia jest wyhamowywany dzięki zachowaniu przez nienawęglony rdzeń pewnej zdolności do odkształcenia plastycznego. Obliczona zawartość około 0,3% węgla w staliwie jest więc kompromisem pozwalającym na zachowanie dobrych właściwości wytrzymałościowych i szerzej rozumianych właściwości plastycznych.

Krzem. Pomimo niewielkiego zakresu zmienności, wzrost jego zawartości okazał się istotny w ograniczaniu dyfuzji węgla z atmosfery, obniżaniu wytrzymałości i podwyższaniu własności plastycznych stopu. Nie stwierdzono natomiast jego wpływu na odporność na zmęczenie cieplne, stąd w opracowanych stopach jego zawartość jest średnią wartością w badanym obszarze. Gdyby jako funkcję celu wybrano odporność na nawęglanie $\Delta M/S$ [równ. (17)], można się spodziewać, że zalecana zawartość krzemu byłaby równa maksymalnej wartości badanej — 1,6%.

Chrom. Bardzo skutecznie ogranicza grubość warstwy nawęglonej, jednak z punktu widzenia odporności stopu na zmęczenie cieplne zawartość chromu może być zbliżona do wartości minimalnej (17%), jaka występuje w tej grupie materiałów. Taki właśnie wynik otrzymano w pierwszej turze obliczeń [137]. Zalecana w literaturze zawartość chromu wynosi do 25% [163]. Znacząc przeciwstawne oddziaływanie składników staliwa na wartość wyznaczonych w trakcie badań parametrów, można wskazać na przyczynę takiej rozbieżności. Skład nowo opracowanego staliwa zależy w dużym stopniu od przyjętych do obliczeń wartości ograniczeń. Chcąc załadować na paletę większą masę wsadu, należy podwyższyć wartość $R_{0,2}$ i R_m materiału. Zachowując w miarę możliwości pozostałe warunki (tak by wszystkie ograniczenia były spełnione) w wyniku przeprowadzonych obliczeń powinniśmy otrzymać stop o wyższej niż wyznaczono wcześniej zawartości chromu i węgla. Natomiast podwyższenie odporności odlewu na

zmęczenie cieplne będzie się wiązało z koniecznością obniżania w stopie zawartości obydwu pierwiastków i podwyższania zawartości niklu.

Nikiel. Podwyższanie jego zawartości powoduje wzrost wartości prawie wszystkich korzystnych dla trwałości odlewu właściwości. Nie oznacza to wcale, czego potwierdzeniem jest obliczony optymalny skład chemiczny, że jego maksymalna w badanym zakresie zawartość jest najkorzystniejsza. Znalazło to potwierdzenie również w badaniach przemysłowych [79]. Porównując skład opracowanych stopów, ze składami stopów stosowanymi na najbardziej obciążone elementy pieców (tablica 3) należy uznać je za oszczędnościowe właśnie ze względu na obniżoną zawartość niklu. Takie rozwiązanie z punktu widzenia użytkownika może być interesujące (cena niklu może stanowić nawet 70% wartości materiałów metalicznych użytych do wytopu).

Dwie serie palet podstawowych (rys. 39b), po 20 sztuk, wykonanych z nowo opracowanego stopu poddano dwuletnim badaniom przemysłowym w Fabryce Samochodów Małolitrażowych w Bielsku-Białej [79]. Ich trwałość porównywano z równocześnie eksploatowanymi w tym samym przepychowym piecu do nawęglania, paletami innych wytwórców (rys. 28). Przedmiotem oceny była stabilność wymiarowa odlewów (palety, których przyrost wymiarów w trakcie eksploatacji przekracza określoną przez producenta pieca wartość są wycofywane z obiegu). Badania przemysłowe potwierdziły dobrą trwałość odlewów. Odlewy palet wykonywane z tego stopu eksploatuje się do chwili obecnej.

6.2. Rozszerzenie składu chemicznego staliwa o pierwiastki stabilizujące

Wyniki badań I etapu pracy oraz pozytywna opinia użytkowników o trwałości odlewów wykonywanych ze staliwa 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr [79, 136] upoważniły do kontynuowania badań nad podniesieniem walorów użytkowych opracowanego stopu poprzez rozszerzenie jego składu chemicznego o niob i tytan oraz podwyższenie zawartości krzemu.

Decydując o objęciu badaniami określonych zakresów zawartości wyżej wymienionych pierwiastków chciano, by z jednej strony były one możliwie szerokie (zawierały się w przedziałach, które były przedmiotem wcześniejszych badań innych autorów [68, 153, 156]), a z drugiej strony umożliwiały prowadzenie wytopów w dotychczasowej technologii (w piecach z kwaśną wykładziną). W rezultacie tych rozważań wyznaczono następujące przedziały zmienności badanych pierwiastków (% mas.):

Nb; 0,0 — 3,0% — Ti; 0,0 — 2,0% — Si; 1,2 — 3,0%

przy utrzymaniu zawartości pozostałych składników staliwa w granicach: C; 0,25 — 0,35%, Mn — max. 1,5%, Cr; 18 — 20%, Ni; 29 — 32%, P — max. 0,040%, S — max. 0,030%, reszta żelazo i nieuniknione zanieczyszczenia.

6.2.1. Przygotowanie materiału badawczego

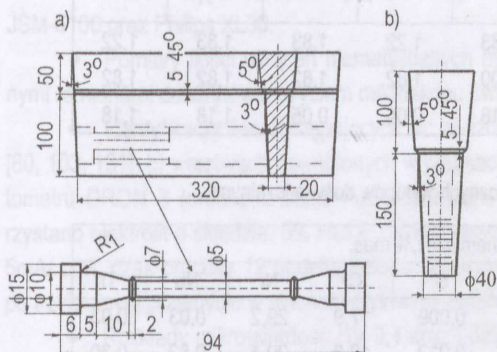
Przygotowując próbki do badań zdecydowano o wprowadzeniu, w stosunku do założeń przyjętych w I etapie badań, dwóch zmian:

1. Zastąpieniu próbek z naskórkim odlewniczym próbkami wycinanymi z odlewów, co powinno zapobiec wcześniejszym dużym rozrzutom wyników pomiaru w danym punkcie pomiarowym oraz dużej ilości próbek z wadami odlewniczymi.

2. Rozszerzeniu zakresu badań właściwości mechanicznych o pomiary prowadzone w temperaturze 20°C.

Z wlewków przedstawionych na rysunku 76 będą wycięte próbki do oceny:

- ◆ Przyrostu masy ($\Delta M/S$) i grubości warstwy nawęglonej (Z) — próbki o wymiarach $25 \times 20 \times 10$ mm.
- ◆ Właściwości mechanicznych: a) próbki do rozciągania (rys. 76a), b) uderności — próbki o wymiarach $55 \times 10 \times 10$ mm z karbem w kształcie litery V.

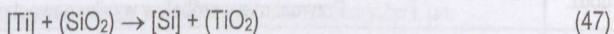


Rys. 76. Kształt i wymiary wlewków oraz sposób wycięcia próbek do oceny: a) odporności na nawęglanie i własności mechanicznych, b) odporności na zmęczenie cieplne

- ◆ Oceny liczby pęknięć powstałych w nawęglanych próbkach w wyniku uderów cieplnych — próbki o wymiarach $\text{Ø}35 \times 5$ mm (rys. 76b).

Do oceny mikrostruktury tworzącej się w ściankach odlewów w czasie krzepnięcia przygotowano oddzielną próbkę o wymiarach $\text{Ø}20 \times 70$ mm.

Na podstawie lokalnego planu sympleksowego o symetrii obrotowej i rozkładzie równomiernym wyznaczono liczbę i skład chemiczny wytopów doświadczalnych [128, 136]. Plan eksperymentu przewidywał wykonanie piętnastu stopów. Wytopy prowadzono ponownie w piecu IMSK-100 z wyłożeniem kwaśnym. W wytopach z użyciem wykładziny kwaśnej należy liczyć się z procesami redukcji krzemionki przez niektóre pierwiastki znajdujące się we wsadzie. Prowadzą one do niepożądanego zmiany w składzie chemicznym kąpieli metalowej oraz przyspieszonego zużycia wymurówki. W planowanych wytopach reakcje te mogą mieć następujący przebieg [141]:



Wobec niewielkiego własnego doświadczenia w planowaniu tego typu namiarów wsadowych i prowadzenia wytopów [83, 136], kierowano się w tym zakresie przede wszystkim wskazaniem zawartymi w literaturze [141, 143]. Relacje z wytopów przedstawiono w pracach [129, 136]. Metal zalewano do form otwartych wykonanych z masy furanowej utwardzanej kwasem ortofosforowym. W czasie zalewania temperatura metalu wynosiła $1470 \pm 25^\circ\text{C}$.

Wyniki analiz chemicznych wytopów pokazały, że w przypadku siedmiu stopów, w których chciano uzyskać zawartość ponad 2% niobu lub / i 1% tytanu, zmiany w składzie kąpieli metalowej (głównie w zawartości krzemu i tytanu) były dużo wyższe niż planowano. Również ta część stopów

charakteryzowała się dużą niejednorodnością własności technologicznych i mechanicznych [136]. Z konieczności ograniczono więc ilość badanych stopów do pozostałych ośmiu. Planowane w nich zawartości badanych pierwiastków zestawiono w tablicy 19. Skład chemiczny wytopów przedstawiono w tablicy 20.

Tablica 19. Zaplanowana w stopie zawartość Si, Nb i Ti, % mas.

Nr stopu	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	1,83	1,39	1,22	1,83	1,22	1,83	1,83	1,22
Nb	0,03	0,49	0,10	0,00	1,82	1,82	1,82	1,82
Ti	0,03	0,30	1,18	1,18	0,05	0,05	1,18	1,18

Tablica 20. Wyniki analiz chemicznych wytopów doświadczalnych

Nr stopu	Skład chemiczny, % mas.								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti
1	0,29	1,91	0,97	0,013	0,009	17,9	29,2	0,03	0,03
2	0,34	1,61	0,97	0,017	0,012	18,3	29,4	0,52	0,30
3	0,36	2,07	0,94	0,013	0,010	18,3	29,2	0,10	0,70
4	0,31	2,21	1,05	0,018	0,012	18,3	29,6	0,00	1,00
5	0,30	1,34	0,91	0,015	0,009	18,3	29,5	1,67	0,05
6	0,31	2,41	0,96	0,015	0,010	18,2	29,3	1,71	0,05
7	0,39	2,48	0,94	0,019	0,010	18,2	29,2	1,66	0,68
8	0,30	1,62	0,92	0,017	0,009	17,5	29,3	1,75	0,83

Nawęglanie. Całkowity czas nawęglania próbek wyniósł 300 godzin. Pomiaru grawimetryczne wykonywano co sto godzin. Średnie wartości z pomiarów masy próbek przeliczone na ich powierzchnię ($\Delta M/S$) zestawiono w tablicy 21.

Tablica 21. Wyniki pomiarów grawimetrycznych

Czas procesu godz.	Nr stopu								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Przyrost masy próbek w wyniku nawęglania $\Delta M/S$, mg/cm ²								
100	6,15 ± 0,55	5,68 ± 0,35	6,44 ± 0,43	5,75 ± 0,66	6,44 ± 0,39	7,01 ± 0,51	5,27 ± 0,49	5,71 ± 0,38	
200	9,09 ± 0,68	8,00 ± 0,41	8,10 ± 0,44	7,54 ± 0,47	7,37 ± 0,56	7,57 ± 0,58	5,73 ± 0,62	6,88 ± 0,69	
300	11,46 ± 2,06	8,80 ± 0,85	9,37 ± 0,90	8,72 ± 0,64	7,97 ± 0,81	8,04 ± 0,75	6,18 ± 0,45	7,65 ± 0,59	

$$\Delta M/S^{100} = 5,96 - 1,1 \times C \times Nb + 0,06 \times Ti^{-1} \quad R^2 = 0,86, F = 15 \quad (48)$$

$$\Delta M/S^{200} = 7,93 - 2,66 \times C \times Nb + 0,04 \times Ti^{-1} \quad R^2 = 0,87, F = 17 \quad (49)$$

$$\Delta M/S^{300} = 9,22 - 4,39 \times C \times Nb + 0,06 \times Ti^{-1} \quad R^2 = 0,94, F = 36 \quad (50)$$

Wyżarzanie. Odpowiednią ilość wlewków (rys. 76) wyżarzano przez 300 godzin w temperaturze 900°C, a następnie wycięto z nich próbki do badań.

6.2.2. Przebieg badań oraz analiza wyników

6.2.2.1. Badania strukturalne

Na odpowiednio przygotowanych zgładach przeprowadzono następujące badania:

- ◆ Obserwację mikrostruktury za pomocą mikroskopu świetlnego Jenavert i skaningowego Jeol JSM-6100 oraz Philips XL30.
- ◆ Pomiaru ilości wtrąceń niemetalicznych metodą siatkową [42] oraz odległości między wtórnymi ramionami dendrytów z użyciem mikroskopu świetlnego [46].
- ◆ Identyfikację faz występujących w: a) izolatach wyekstrahowanych z wyżarzonych próbek [80, 103, 131], b) warstwach nawęglonych w próbkach litych [10, 50, 127]. Do identyfikacji użyto dyfraktometru DRON 3 (promieniowanie $K\alpha$ Co filtrowane Fe) i programu XRAYAN. Do izolacji faz wykorzystano elektrolit o składzie: 5% HCl + 5g/dm³ kwasu cytrynowego. Warunki elektrolizy: gęstość prądu 5mA/cm², czas procesu 12 godzin, katoda wykonana z drutu chromowo-niklowego. Otrzymany osad, po trzykrotnym przemyciu w alkoholu etylowym, odwirowano i suszono w temperaturze 70°C.
- ◆ Rozkłady mikroktwardość HV 0,1 oraz udziału objętościowego węglików na przekroju warstw nawęglonych. Pomiarów dokonywano na tych samych zasadach, co w pierwszej części eksperymentu.
- ◆ Analizę chemiczną w mikroobszarach (prowadzoną na próbkach nietrawionych) z użyciem mikroskopu Philips XL30 wyposażonego w spektrometr dyspersji promieniowania rentgenowskiego Link IS-IS [50, 80, 103, 127, 131].

Struktura stópów w stanie lanym. Wprowadzenie do staliwa 0,3%C-30%Ni-18%Cr zróżnicowanych ilości pierwiastków stabilizujących znajduje odzwierciedlenie zarówno w ich makro jak i mikrostrukturze (rys. 77) Prezentowane w pracy mikrostruktury ograniczono do mikrostruktur staliwa 1, 4, 5 i 8, ponieważ są one, ze względu na skład chemiczny, reprezentatywne dla pozostałych.

Wzrost zawartości niobu lub / i tytanu ma bardzo silny wpływ na rozdrobnienie ziarn (dendrytów) oraz zmiany morfologii faz węglkowych. Nie prowadzi natomiast do zaniku kryształów słupkowych w cienkościennych odlewach. Takiego rodzaju zmiany w strukturze charakteryzują również efekt modyfikacji staliwa austenitycznego [46]. W celu ilościowej oceny rozdrobnienia struktury zmierzono mikroskopem świetlnym zaopatrzonym w śrubę mikrometryczną odległości (\bar{l}) między wtórnymi gałęziami dendrytów. W każdym stopie wykonano po 10 pomiarów. Ich średnie wartości zestawiono w tablicy 22.

Tablica 22. Średnia odległość między wtórnymi ramionami dendrytów \bar{l} , μm

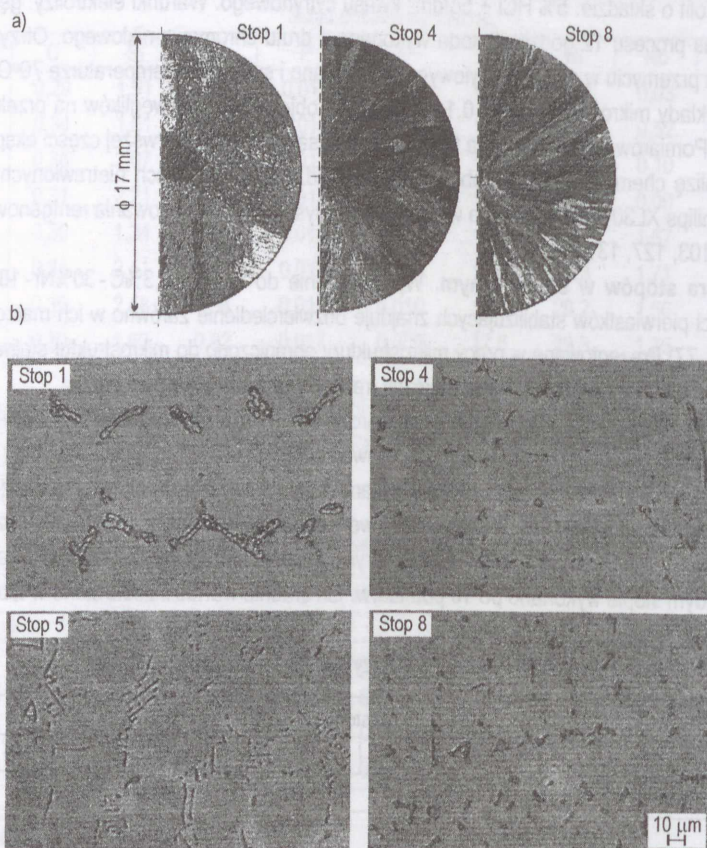
Nr stopu							
1	2	3	4	5	6	7	8
54,2 ± 5,54	36,0 ± 3,11	36,7 ± 3,21	34,4 ± 4,22	33,7 ± 6,45	31,4 ± 4,23	26,8 ± 6,22	27,7 ± 4,92

$$\bar{l} = 51,7 - 11,2 \times \text{Nb} - 18,3 \times \text{Ti} + 6,7 \times \text{NbTi} \quad R^2 = 0,98, F = 68,4 \quad (51)$$

Podwyższanie w stopie zawartości niobu i / lub tytanu obniża wartość \bar{l} , przy czym łączne oddziaływanie obydwu pierwiastków jest skuteczniejsze. Jednocześnie pojedynczy dodatek tytanu ma większy

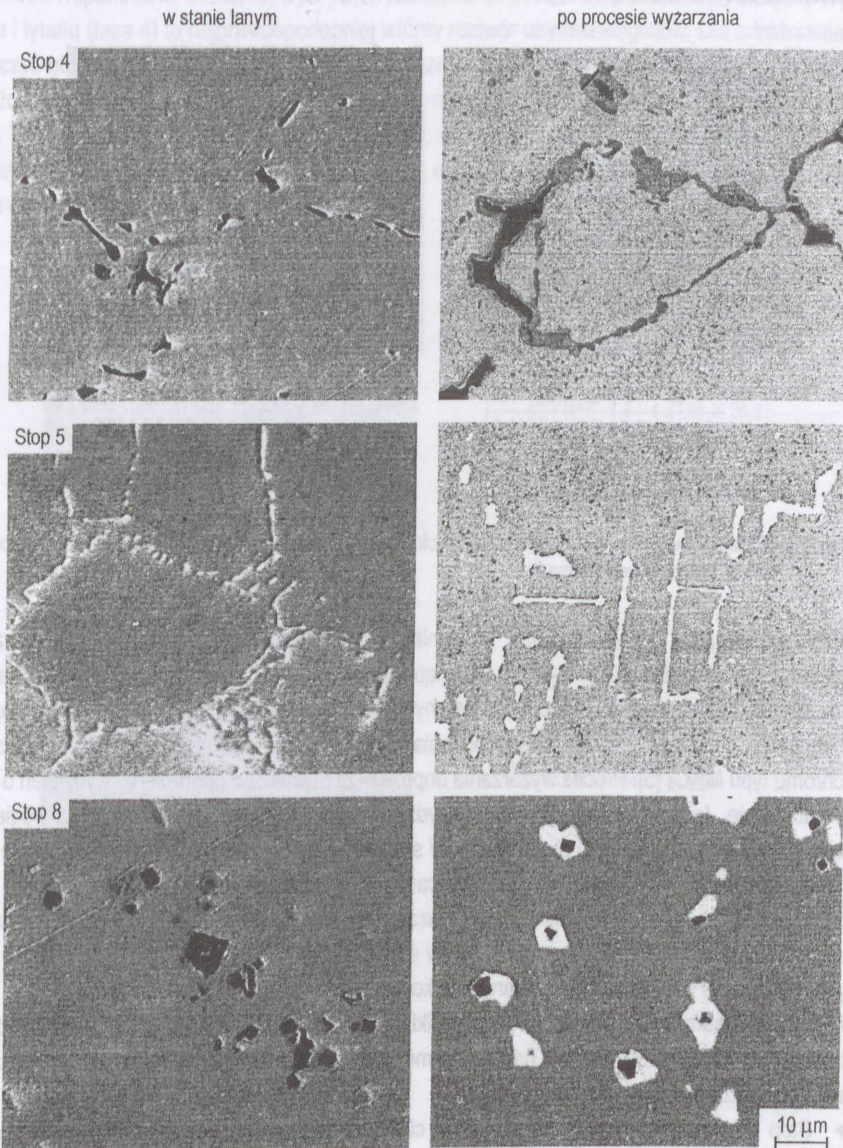
wpływ na wartość tego parametru niż równoważny mu ilościowo dodatek niobu (na przykład : równanie przyjmuje wartość $\bar{\lambda} = 35 \mu\text{m}$ dla około 1,4% niobu lub 0,9% tytanu) [równ. (51)].

Strukturę stopów współtworzy austenityczna osnowa oraz pierwotne wydzielenia węglików obecne w przestrzeniach międzydendrytycznych i rzadziej na granicach ziarn (rys. 77b, 78). Widoczne istotne różnice w morfologii węglików wynikają z różnego ich typu. W stopie 1 pierwotnymi wydzieleniami są przede wszystkim węgliki chromu typu M_{23}C_6 . Mają one wydłużony masywny kształt. W stopie 4 i 5, w efekcie oddzielnego wprowadzenia dodatków tytanu i niobu, w strukturze obserwuje się pojedyncze węgliki (odpowiednio TiC , lub NbC) o dwojakim kształcie — ilościowo dominujące większe płytkowe oraz bardzo drobne, globularne. W przestrzeniach międzydendrytycznych tworzą one ułożenie węglików, charakterystyczne dla tego rodzaju stopów, tak zwane: chińskie pismo [176]. Szczególnie wyraźne obserwuje się je w stopie 5 (rys. 77, 78). W stopie 8 (z tytanem i niobem) morfologia węglików eutektycznych jest zupełnie inna. Węgliki tytanu występują w postaci drobnych, nierównomiernie rozłożonych w strukturze wydzieli w kształcie wieloboków. Są one zawsze otoczone wydzieleniami węglików niobu (rys. 78, 79).



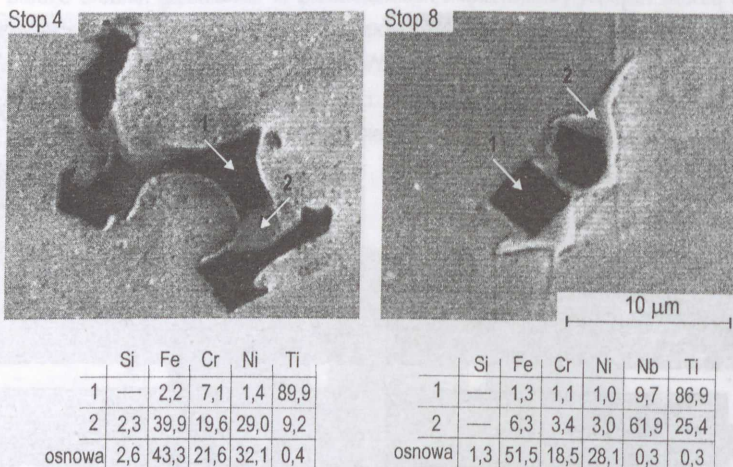
Rys. 77. Makro (a) i mikrostruktura (b) stopów w stanie lanim. Zglady trawiono odczynnikami o składzie: a) 10 ml HNO_3 , 20 ml HCl i 30 ml gliceryny w temperaturze 50°C , b) 10 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10 g KOH i 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Wielkość tak utworzonych kompleksów węglików jest bardzo zróżnicowana, przy czym wydaje się, że o tym zróżnicowaniu decyduje wielkość węglików tytanu. Umieszczenie węglików tytanu wskazuje, że w procesie krzepnięcia zarodkują one i rozrastają się pierwsze, będąc dla części węglików niobu fazą wiodącą. Węgliki niobu występują również samodzielnie. Wszystkie zachowują zwarty, gładki kształt (rys. 78). Pozwala on sądzić, że w przeciwieństwie do stopów z pojedynczymi dodatkami pierwiastków stabilizujących, wartość energii międzyfazowej pomiędzy austenitem i węglkami jest na tyle duża, że wydzielenia te mogą przyjmować gładki regularny kształt, zamiast płytkowego.



Rys. 78. Mikrostruktura badanych stopów

Przykładowe wydzielenia węglików w stopie 4 i 8 przedstawiono na rysunku 79. W stopie 4, już przy mniejszych powiększeniach (rys. 77) widoczne były obszary, wokół niektórych dużych wydzielań, o zdecydowanie innym kontraście niż osnowa i węgliki. Wyniki mikroanalizy chemicznej pokazują, że różnica pomiędzy tymi obszarami, a osnową sprowadza się do wielokrotnie wyższej zawartości tytanu. Można więc sądzić, że ten efekt fluktuacji składu związany jest z procesem tworzenia węglika tytanu. W stopie 8, wyniki mikroanalizy wydzielań tworzących kompleksy węglików wskazują, że przy łącznym wprowadzeniu do staliwa tytanu i niobu tworzą się w stopie samodzielne ich węgliki, ale też pierwiastki te są wzajemnie obecne w każdym węgliku, niezależnie od jego typu.



Rys. 79. Morfologia węglika TiC i węglika NbC wokół węglika TiC w stanie lanym oraz wyniki punktowych analiz chemicznych (% mas.)

Struktura stopów po wyżarzaniu. W wyniku wyżarzania w mikrostrukturze stopów zaszły istotne zmiany (rys. 78). Przede wszystkim wewnątrz ziarn austenitu i wokół ich granic obecna jest bardzo duża ilość bardzo drobnych wydzielań wtórnych. Dekorowane są nimi również granice międzyfazowe: węgliki MC / osnowa. Z dużym prawdopodobieństwem możemy przyjąć, że tymi wydzieleniami są węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ [3]. Proces wyżarzania doprowadził również do pogrubienia wydzielań o pierwotnym rodowodzie. Jedynie w stopie 8 brak jest wydzielań węglika chromu, co wskazuje, że węgiel został w całości związany w węglkach pierwotnych. W stopie 4 i 8 można także obserwować jeszcze inne wydzielenia wtórne (rys. 78). W stopie 4 na granicach ziarn obok węglików tytanu widoczne są dwie (sądząc po kontraście) fazy: szara i jasna. Jasna faza otacza węgliki tytanu, natomiast szare wydzielenia ułożone są na granicy jasna faza / austenit. W stopie 8, pomiędzy otoczką z węglika niobu a węglikiem tytanu widoczne są wydzielenia o pośrednim kontraście.

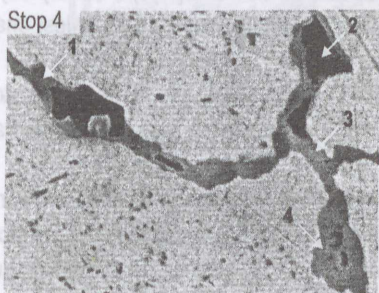
Wielofazowe kompleksy wydzielań oraz wyniki punktowej mikroanalizy ich składu chemicznego przedstawiono na rysunku 80. Na ich podstawie można sformułować następujące uwagi dotyczące mikrostruktury poszczególnych stopów:

- ◆ Stop 4 (z dodatkiem Ti); widoczne dwie ciemniejsze fazy to: wydzielenie 1. węgiel chromu typu $M_{23}C_6$, wydzielenie 2. węgiel TiC. Miejsca analiz 3. i 4. wskazują na obecność w strukturze trzeciej fazy bogatej (w stosunku do osnowy i pozostałych wydzielań) w krzem i nikiel. Ponadto zawiera ona

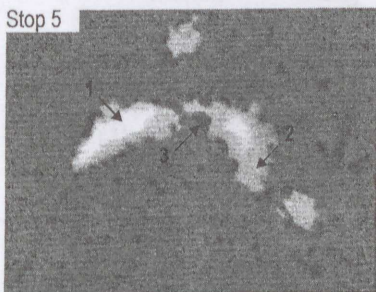
również duże ilości tytanu. Skład chemiczny osnowy stopu wskazuje, że duża ilość tytanu pozostała niezwiązana pomimo zachodzących procesów wydzielenia i koagulacji (rys. 79, 80).

♦ Stop 5 (z dodatkiem Nb); wydzielenie 1. to najprawdopodobniej węglik NbC, a wydzielenie 3. (podobnie jak wydzielenie 1. w stopie 4) węglik chromu typu $M_{23}C_6$. Analiza chemiczna szarych otoczek 2. wskazuje na obecność fazy bogatej w krzem i nikiel. W tym jednak przypadku obok krzemu i niklu występuje duża ilość niobu. Nie stwierdzono obecności niobu w osnowie.

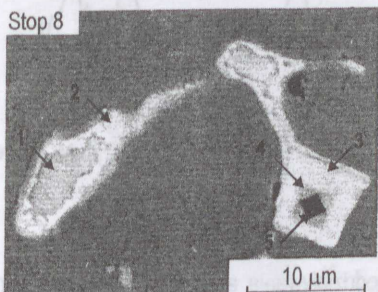
♦ Stop 8 (z dodatkami Nb i Ti); wydzielenia 1. i 3. to węgliki NbC, a wydzielenie 5. jest węglikiem TiC. Wspomniane wcześniej (rys. 78) wydzielenia (o pośrednim kontraście) pomiędzy węglnikami niobu i tytanu (faza 4) to najprawdopodobniej wtórny roztwór obydwu węglników. Dla odróżnienia można oznaczyć go symbolem (Nb, Ti)C, przy czym jeszcze raz należy zaznaczyć, że niob i tytan jest zawarty w każdym z węglników typu MC. Pomiędzy granicą międzyfazową MC / osnowa, zarówno wokół kompleksu TiC-NbC, jak i samodzielnych węglników NbC, widoczna jest jaśniejsza obwódka oznaczona cyfrą 2. Jest ona bogata w krzem, nikiel, niob i tytan. Jej obecność może dowodzić, że węgliki MC podlegają przemianie w trakcie procesu wyżarzania.



	Si	Fe	Cr	Ni	Ti
1	0,57	15,1	71,9	9,3	3,13
2	0,70	3,4	3,9	6,6	85,4
3	10,6	7,7	4,3	51,2	26,2
4	10,4	5,8	9,7	48,4	25,7
osnowa	2,27	49,1	19,2	29,2	0,23



	Si	Fe	Cr	Ni	Nb
1	0,45	1,1	1,6	2,15	94,7
2	8,0	6,3	2,6	35,9	47,2
3	0,36	15,0	76,5	6,44	1,7
osnowa	2,10	47,9	19,2	30,8	—



	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Ti
1	—	0,6	0,7	0,7	71,7	26,3
2	7,3	4,2	1,1	33,3	40,0	14,1
3	—	0,7	0,4	0,3	74,5	24,1
4	—	0,6	0,5	0,4	68,8	29,7
5	—	0,6	0,5	0,4	33,6	64,9
osnowa	1,6	48,3	20,0	29,6	—	0,5

Rys. 80. Wielofazowe kompleksy wydzieleni na granicach ziarn oraz wyniki punktowych analiz chemicznych (% mas.)

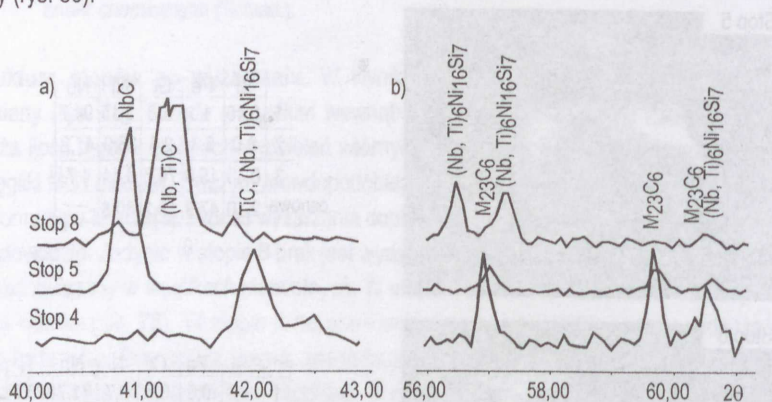
O obecności w austenitycznych stopach stabilizowanych niobem fazy bogatej w krzem, nikiel i niob informują również autorzy wielu wcześniejszych prac, na przykład [4, 5, 19, 39, 67, 169]. Nazwano tę fazę fazą G i przyporządkowano symbol $Nb_6Ni_{16}Si_7$. Ma ona strukturę regularną złożoną o centrowanych ścianach. Wydaje się, że gdy stop zawiera obok niobu również tytan, oczywista może być możliwość wzajemnego, nieograniczonego zastępowania się w sieci przestrzennej fazy G przez pierwiastki. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku węglików typu MC [167].

W celu rozszerzenia informacji na temat składu fazowego badanych stopów wyekstrahowano je z osnowy, a izolaty poddano analizie rentgenostrukturalnej. Wyniki zestawiono na rysunku 81. Potwierdzają one następujące wcześniejsze spostrzeżenia:

- ◆ Stop 8; na dyfraktogramie są obecne trzy refleksy odpowiadające trzem rodzajom węglika MC (rys. 81a, zakres kątowy 2θ ; 40 — 42°). Dwa o niewielkiej intensywności (NbC i TiC) oraz trzeci ulokowany pomiędzy nimi, który może być dowodem na tworzenie się wtórnego roztworu węglików. Oznaczono go symbolem (Nb, Ti)C. Jednocześnie na dyfraktogramie brak jest refleksów od węglika chromu typu $M_{23}C_6$. Natomiast obecne są refleksy o dużej intensywności, które przyporządkowano fazie G i oznaczono symbolem $(Nb, Ti)_6Ni_{16}Si_7$ (rys. 81b). Obecność linii należącej tylko do tej fazy oraz ich duże natężenie pozwoliło na pomiar stałej sieciowej. Jej wartość wyniosła 11,23Å. Jest ona zgodna z wartością stałej sieciowej fazy G wyznaczonej w pracy [144].

- ◆ Stop 4 i 5; obok węglików prostych, odpowiednio TiC i NbC (rys. 81a), w obu stopach są obecne węgliki złożone typu $M_{23}C_6$ (rys. 81b). Obecności fazy G nie można uznać za wystarczająco udowodnioną.

Na podstawie zgromadzonych wyników badań trudno jest wskazać na mechanizm tworzenia się fazy G w badanych stopach. W stopie 8 przemiana $MC \rightarrow G$ może przebiegać in situ. W stopie 4 i 5, drobne wydzielenia węglików chromu, obecne na granicy faza G / austenit, mogą być produktem tej przemiany (rys. 80).



Rys. 81. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej izolatów: a) refleksy od węglików typu MC, b) refleksy od fazy G i węglików $M_{23}C_6$

Struktura warstw nawęglonych. W wyniku oddziaływania atmosfery nawęglającej na próbki utworzył się w nich obszar wewnętrznej korozji o zróżnicowanej, w zależności od składu chemicznego stopu, głębokości oraz ilości faz węglkowych (tab. 23).

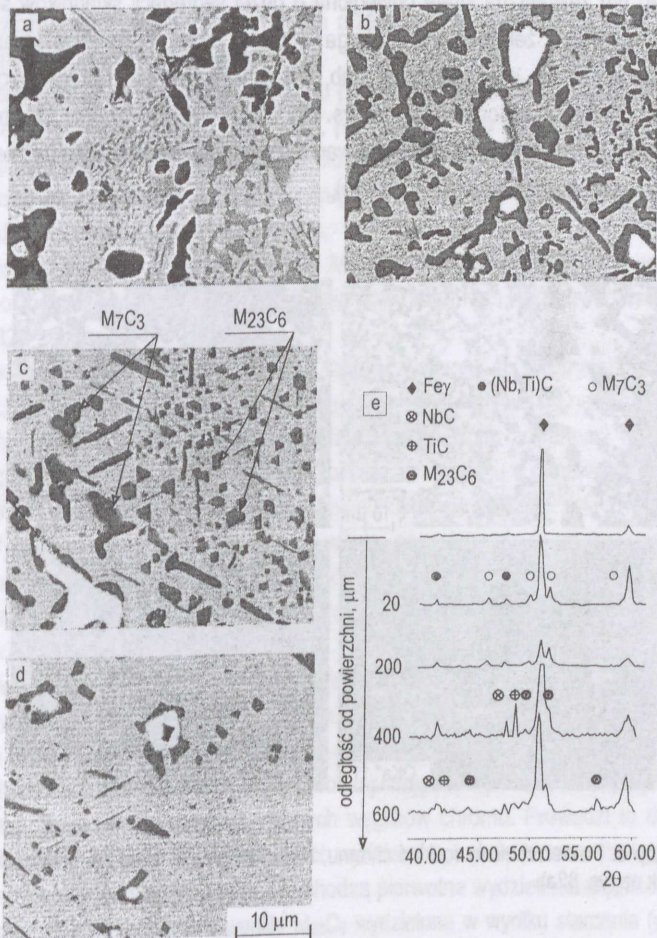
Tablica 23. Wyniki pomiaru wielkości charakteryzujących warstwę nawęglone

Nr stopu							
1	2	3	4	5	6	7	8
Średnia grubości warstwy nawęglonej Z, mm							
1,01	0,83	0,78	0,68	0,70	0,67	0,72	0,84
Średni udział objętościowy węglików w odległości 100 μm od powierzchni V _v , %							
34,3 ± 4,33	29,4 ± 4,70	23,6 ± 2,71	26,0 ± 1,73	34,6 ± 2,92	31,7 ± 3,84	31,8 ± 4,27	34,8 ± 2,83

$$Z = 1,02 - 0,34 \times Ti - 0,66 \times C \times Nb + 0,31 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,99, F = 232 \quad (52)$$

$$V_v = 20,1 + 5,8 \times Nb \times Ti + 10,5 \times Si^{-1} + 0,3 \times Ti^{-1} \quad R^2 = 0,92, F = 15 \quad (53)$$

Wyniki badań opisujące uszkodzenie korozyjne wierzchniej warstwy w stopie 8 przedstawiono w tablicy 23 oraz na rysunkach 82 i 83. Jej obraz jest jakościowo zgodny z obrazem zmian w mikrostrukturze pozostałych stopów.



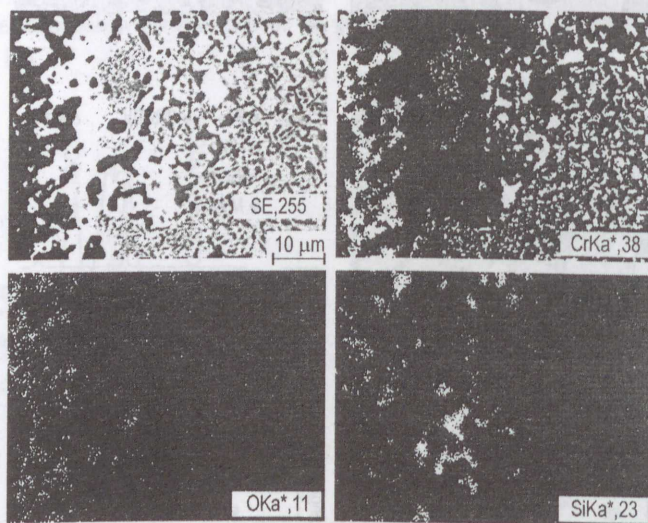
Rys. 82. Stop 8. Mikrostruktura warstwy nawęglonej: a) obszar wierzchni, b — d) 200, 400, i 600 μm od powierzchni, e) wyniki rentgenowskiej analizy fazowej na przekrojach równoległych

Proces nawęglania spowodował, że w strefie korozyjnego oddziaływania atmosfery nawęglającej zostały utworzone przynajmniej dwie strefy o zróżnicowanym stopniu degradacji — zewnętrzna utleniona i wewnętrzna nawęglona. Należy sądzić, że powstanie zewnętrznej strefy jest procesem wtórnym. Poprzedziły go zmiany w mikrostrukturze wierzchniej warstwy próbki spowodowane procesem nawęglania. Tworzące się w jego wyniku, po granicach i wewnątrz ziarn austenitu, wydzielania węglików chromu doprowadziły do znacznego zubożenia osnowy w chrom. W odległości 200 μm od powierzchni zawartość chromu w osnowie spadła poniżej 5%, przy czym w nienawęglonym rdzeniu wynosi około 18% (tab. 24). Tak niska zawartość chromu czyni podpowierzchniową warstwę materiału nieodporną na utlenianie.

Skutkiem procesu wewnętrznego utleniania jest bardzo duże, sięgające do głębokości około 40 μm , zniszczenie podpowierzchniowego obszaru próbki. Obserwujemy w nim następujące uszkodzenia:

- ◆ Postrzępione, poroździelane porami ziarna austenitu (rys. 82a, 83). Głębokość występowania por jest jednocześnie grubością strefy wewnętrznego utleniania.

- ◆ 10 — 20 μm zewnętrzną strefę odwęgloną o dużej segregacji składników stopowych. Jest ona wzbogacona w nikiel i żelazo, bardzo uboga w chrom oraz pozbawiona krzemu i manganu w stosunku do osnowy spoza obszaru korozji (tab. 24). Na jej zewnętrznej powierzchni obecne są produkty utleniania chromu, a w porach krzemu (rys. 83). Niskie stężenie chromu nie pozwala na utworzenie ciągłej warstwy jego tlenków. Takiej ciągłej warstwy nie mogą również utworzyć tlenki krzemu (ze względu na zgrupowanie atomów krzemu w porach).



Rys. 83. Stop 8. Powierzchniowy rozkład chromu, tlenu i krzemu w wierzchnim obszarze próbki (obszar jak na rys. 82a)

Tablica 24. Zmiana składu chemicznego osnowy na przekroju warstwy nawęglonej

Odległość od powierzchni, μm	Skład chemiczny, % mas.					
	Si	Mn	Fe	Ni	Cr	Ti
10	—	—	58	39	2,6	0,4
200	1,9	1,0	53	39	4,7	0,4
400	1,9	1,0	53	37	6,5	0,6
600	1,7	0,8	49	34	14,0	0,5
rdzeń	1,6	0,8	50	29	18,0	0,5

Poniżej strefy odwęglonej, aż do głębokości około 0,84 mm, obserwuje się wydzielenia węglików chromu zarówno po granicach jak i wewnątrz ziarn austenitu (rys. 82b — d). Wydzielenia te tworzą warstwę nawęgloną, o której można powiedzieć że:

- ◆ Procentowy udział i wielkość węglików maleje w niej w kierunku rdzenia.
- ◆ Warstwę do głębokości 400 μm tworzą głównie węgliki chromu typu M_7C_3 , a poniżej typu M_{23}C_6 (rys. 82b-c).
- ◆ Obecność węglików M_7C_3 jest wynikiem przemiany $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3$ spowodowanej wzrostem aktywności węgla w stopie w trakcie nawęglania.
- ◆ Przesuwanie się w głąb materiału frontu przemiany $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3$ wraz ze wzrostem czasu nawęglania, jest stosunkowo łatwe do obserwacji, ponieważ te dwa typy węglików różnią się istotnie morfologią i stopniem szarości wynikającym z różnic w składzie chemicznym. Dodatkowo węgliki M_7C_3 zawierają w swoim wnętrzu drobne wydzielenia drugiej fazy zbliżonej odcieniem do osnowy. Przykład takiego typu wydzielenia wskazano na rysunku 82c.
- ◆ Granica międzyfazowa osnowa / węgliki MC jest miejscem zarodkowania węglików chromu. Prowadzi to do otaczania pierwotnych wydzieleni węglików drugą fazą węglkową (warstewką węglików wtórnych) (rys. 82b — d).

Skład chemiczny osnowy stopu 8 wskazuje, że wprowadzony do stopu niob lokuje się w całości w węglkach, a chrom w austenicie. Z punktu widzenia odporności staliwa na nawęglanie jest to bardzo korzystne zjawisko. Natomiast tylko połowa wprowadzonej do stopu zawartości tytanu bierze udział w tworzeniu węglików (tab. 24). Fakt częściowego pozostawiania tytanu w osnowie miał również miejsce w stopach wyżarzanych (rys. 80). W tym jednak przypadku, gdy w procesie nawęglania, przez nawęgloną warstwę, dyfundują w głąb materiału atomy węgla, pozostawanie w osnowie węglkotwórczego pierwiastka wymaga dalszych badań. Niezależnie od tego faktu, wysoka początkowa zawartość węgla w stopie sprawia, że niob i tytan lokują się głównie w pierwotnych wydzieleniach nie tworząc w trakcie nawęglania wydzieleni wtórnych.

Przykładowe mikrostruktury nawęglonych warstw w innych badanych stopach oraz wyniki mikroanaliz chemicznych w wydzieleniach i osnowie przedstawiono na rysunkach 84 — 86. Analiza tych danych pozwala na uzupełnienie wcześniejszych uwag na temat ukształtowania warstw nawęglonych:

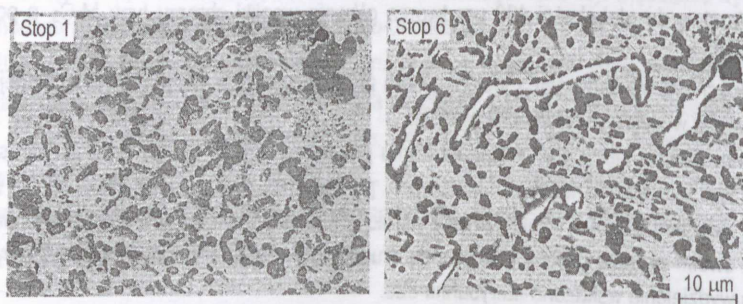
- ◆ Niezależnie od występującego w stopie rodzaju węglika typu MC, na jego granicy z austenitem obserwuje się zarodkowanie i rozrost wtórnych węglików chromu. Prowadzi to do tworzenia się zwartych otoczek z tych węglików wokół pierwotnych wydzieleni w trakcie procesu nawęglania.
- ◆ W skład fazowy warstwy nawęglonej wchodzi pierwotne wydzielenia węglików typu MC równomiernie rozłożone po granicach ziarn, węgliki M_{23}C_6 wydzielone w wyniku starzenia (występujące zarówno po granicach jak i wewnątrz ziarna) oraz węgliki M_{23}C_6 i M_7C_3 wydzielone w wyniku nawęglania w tych samych miejscach — po granicach i wewnątrz ziarn austenitu. Niezależnie od pochodzenia węgli-

ków $M_{23}C_6$, przy odpowiednio wysokiej aktywności węgla rozpuszczonego w warstwie nawęglonej, ulegają one przemianom w węgliki M_7C_3 . Odmienne rodowody węglików złożonych powodują, że zarówno ich morfologia jak i skład chemiczny są inne, a przez to są one rozróżnialne (rys. 85 i 86).

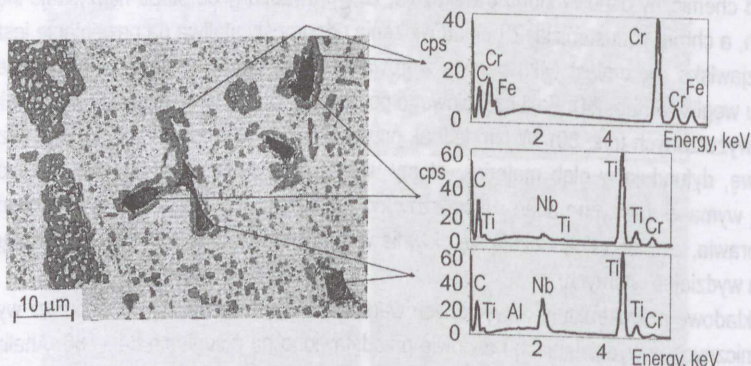
- ◆ Część tytanu wprowadzonego do stopu 7 pozostała w osnowie (podobnie jak w stopie 8) (rys. 86).

- ◆ W obrębie warstw nawęglonych stwierdzono obecność niewielkich ilości fazy G, w porównaniu z odpowiadającymi im mikrostrukturami próbek wyżarzanych.

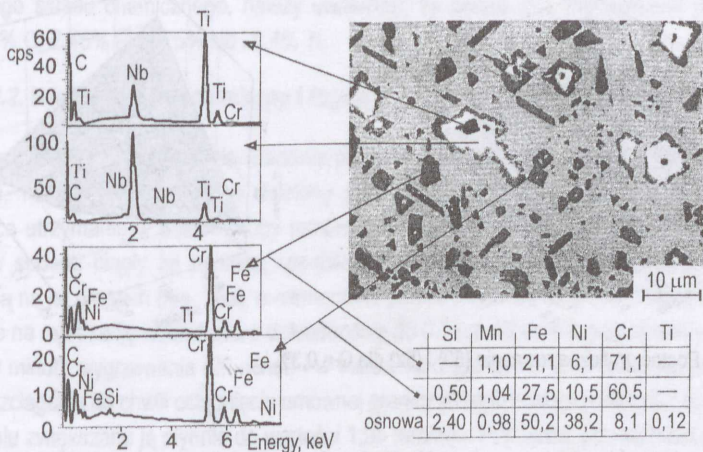
Oceny wpływu badanych pierwiastków na odporność staliwa na nawęglanie można dokonywać na podstawie trzech wcześniej wyznaczonych zależności: $\Delta M/S$ [równ. (52)] charakteryzującej masowy pobór węgla z atmosfery, Z [równ. (53)] określającej głębokość dyfuzji węgla w materiale i V_v [równ. (54)] będącej miernikiem „przewęglenia” (przesycenia węglem) stopu.



Rys. 84. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w stopie 1 (po 0,03% Nb i Ti) i stopie 6 (1,71% Nb, 0,05% Ti) w odległości 400 μm od powierzchni



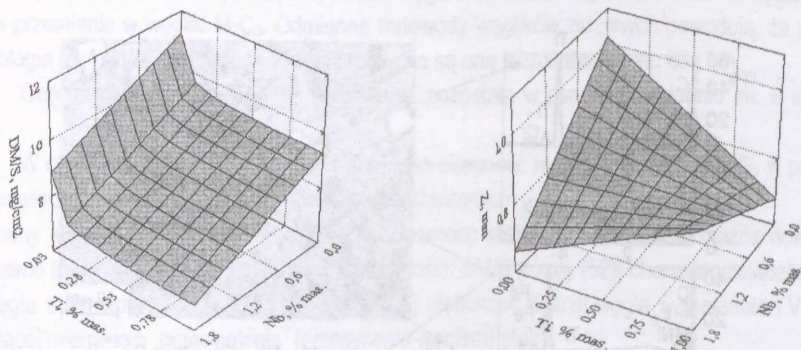
Rys. 85. Stop 3. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w odległości 400 μm od powierzchni oraz wyniki punktowych mikroanaliz chemicznych



Rys. 86. Stop 7. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w odległości 400 μm od powierzchni oraz wyniki punktowych analiz chemicznych (% mas.)

Podwyższanie zawartości niobu lub / i tytanu w stopie ogranicza przyrost masy próbek w wyniku nawęglania [równ. (48) — (50)]. Zgodna postać równań sugeruje również, że przebieg procesu ustabilizował się w czasie pierwszych stu godzin. Pomimo wspólnego kierunku oddziaływania obydwu pierwiastków, mechanizmy ich oddziaływania są najprawdopodobniej różne. Wpływ niobu na wartość $\Delta M/S$ ma liniowy charakter, a tytanu przebieg typu hiperbolicznego, przy czym zwiększanie jego zawartości powyżej 0,28% jest niecelowe (rys. 87). Równania pokazują również, że wzrost początkowej zawartości węgla w staliwie podwyższa liniowo jego odporność na nawęglanie. Natomiast postać równań nie potwierdza znanej z literatury i wyników badań I etapu pracy pozytywnej roli krzemu w ograniczaniu procesu nawęglania.

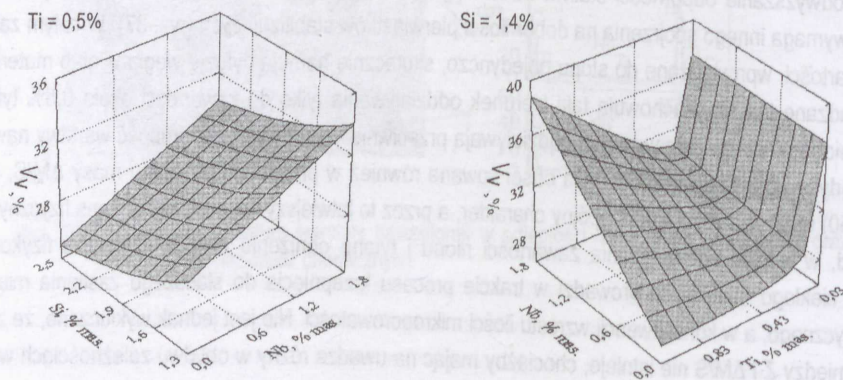
Podwyższanie odporności staliwa na nawęglanie drogą ograniczania grubości warstwy nawęglonej Z wymaga innego spojrzenia na dobór ilości pierwiastków stabilizujących (rys. 87). W całym zakresie zawartości, wprowadzane do stopu pojedynczo, skutecznie hamują dyfuzję węgla w głąb materiału. Wprowadzane łącznie, zachowują taki kierunek oddziaływania tylko do zawartości około 0,5% tytanu i 0,8% niobu. Wyższe ich zawartości oddziałują przeciwnie — podwyższają grubość warstwy nawęglonej. Gdyby podobna zależność była obserwowana również w przypadku przyrostu masy $\Delta M/S$, równania (50) i (52) miałyby bardziej spójny charakter, a przez to łatwiejszy do interpretacji sens fizyczny. Na przykład, w wyniku podwyższania zawartości niobu i tytanu obniżeniu ulegają własności fizykochemiczne ciekłego staliwa, co prowadzi w trakcie procesu krzepnięcia do słabszego zasilania międzydendrytycznego, a w konsekwencji wzrostu ilości mikroporowatości. Nie jest jednak wykluczone, że związek pomiędzy Z i $\Delta M/S$ nie istnieje, chociażby mając na uwadze różny w obydwu zależnościach wpływ zawartości tytanu na przyrost masy i grubość warstwy nawęglonej.



Rys. 87. Postać graficzna równania (50) i (52) dla $C = 0,3\%$

Trzecia zależność opisująca wpływ składu chemicznego staliwa na udział objętościowy węglików V_v w wierzchniej warstwie materiału zawiera w sobie jednocześnie dwie informacje: o odporności stopu na nawęglanie i pośrednio o jego skłonności do pęknięcia powodowanej procesem zmęczenia cieplnego. Jak już wcześniej wykazywano, niski udział faz węglkowych w podpowierzchniowym obszarze próbek nie powoduje tak dużego zróżnicowania własności pomiędzy nawęgloną i nienawęgloną jego częścią jak ma to miejsce w przypadku „przewęglenia” warstwy nawęglonej.

Analizując postać równania (53), stosunkowo łatwo jest odnieść się do wpływu, jaki na wartość V_v ma zawartość niobu i krzemu w staliwie. Większa ilość wprowadzonego niobu do stopu wiąże w węglkach więcej węgla, pozostawiając odpowiednio większe zawartości chromu w osnowie. To z kolei sprzyja wydzielaniu się w trakcie nawęglania, w danej objętości materiału, większych ilości węglików chromu, a więc prowadzi między innymi do wzrostu wartości V_v (rys. 88). Natomiast przeciwny i jednocześnie dużo słabszy wpływ krzemu na wartość tego parametru może wynikać z wpływu tego pierwiastka na obniżanie rozpuszczalności węgla w austenicie. Postać, jaką nadaje równaniu obecny w nim tytan, jest bardzo podobna do postaci równania (50). Z punktu widzenia korzystnej dla własności stopu wartości V_v , zawartość tytanu w staliwie powinna mieścić się w przedziale (0,2 — 0,4)%.



Rys. 88. Postać graficzna równania (53)

Sumując wnioski z analizy postaci zależności opisujących odporność staliwa na nawęglanie w funkcji jego składu chemicznego, należy stwierdzić, że będzie ona maksymalna przy składzie (% mas.): 0,39% C, 2,45% Si, 1,75% Nb i 0,4% Ti.

6.2.2.2. Właściwości mechaniczne i fizyczne

Statyczna próba rozciągania. Badania przeprowadzono używając maszyny wytrzymałościowej typu ZD-10, na której umieszczono dzielony piec silitowy z automatyczną regulacją temperatury gwarantującą utrzymanie w trakcie próby temperatury 900°C w granicach $\pm 5^\circ\text{C}$. Wydłużenie próbek mierzono w sposób ciągły za pomocą specjalnie skonstruowanego ekstensometru, którego cięgna zaciskane są na jej progach (rys. 76a), a elementami pomiarowymi są czujniki indukcyjne typu Gimetr-1 pozwalające na rejestrację wydłużenia z dokładnością do 0,1 μm . W czasie nagrzewania do temperatury badania (50 minut), wygrzewania (20 minut) i w trakcie rozciągania nie stosowano atmosfery ochronnej. Prędkość rozciągania do chwili osiągnięcia umownej granicy plastyczności wynosiła 0,5 mm/min., a po jej przekroczeniu zwiększono ją płynnie do wartości 1,95 mm/min. Pomiarów przewężenia względnego nie wykonywano ze względu na tworzenie się w próbkach szyjek o nieregularnych przekrojach. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 25.

Tablica 25. Wyniki statycznej próby rozciągania

Nr stopu	$R_{0,2}$, N/mm ²	R_m , N/mm ²	A_{10} , %
	Temperatura badania: 20 / 900°C		
	Próbki wyżarzane, W		
1	253,5 \pm 10,2 / 78,9 \pm 6,0	490,4 \pm 18,2 / 118,7 \pm 6,5	6,70 \pm 2,6 / 24,5 \pm 5,8
2	243,5 \pm 12,0 / 77,1 \pm 8,3	442,7 \pm 14,2 / 117,2 \pm 7,4	6,40 \pm 2,2 / 19,0 \pm 4,8
3	242,6 \pm 14,3 / 72,6 \pm 5,8	428,3 \pm 12,9 / 111,0 \pm 8,1	5,90 \pm 2,3 / 24,3 \pm 6,1
4	236,4 \pm 14,4 / 68,7 \pm 6,6	400,0 \pm 16,4 / 101,2 \pm 7,7	6,40 \pm 1,9 / 30,4 \pm 7,0
5	239,1 \pm 10,6 / 80,5 \pm 6,2	447,8 \pm 10,5 / 120,3 \pm 8,0	8,00 \pm 3,1 / 20,7 \pm 6,4
6	231,9 \pm 18,6 / 74,8 \pm 7,2	429,2 \pm 16,6 / 119,1 \pm 6,2	8,00 \pm 2,2 / 31,3 \pm 4,4
7	225,1 \pm 13,3 / 62,6 \pm 5,5	429,1 \pm 14,8 / 104,8 \pm 6,8	8,30 \pm 2,8 / 33,4 \pm 5,1
8	186,3 \pm 12,5 / 57,9 \pm 7,8	427,0 \pm 18,8 / 98,7 \pm 6,9	7,30 \pm 2,3 / 22,9 \pm 5,9
	Próbki nawęglane, N		
1	307,6 \pm 12,9 / 87,1 \pm 8,3	397,8 \pm 10,7 / 141,0 \pm 5,0	1,60 \pm 0,1 / 14,8 \pm 0,6
2	309,1 \pm 14,3 / 82,3 \pm 6,5	372,7 \pm 12,6 / 134,7 \pm 4,6	1,80 \pm 0,2 / 14,0 \pm 0,6
3	308,8 \pm 14,0 / 80,0 \pm 7,1	385,7 \pm 12,7 / 128,7 \pm 4,6	2,20 \pm 0,3 / 22,3 \pm 0,7
4	298,8 \pm 15,8 / 82,4 \pm 8,0	378,0 \pm 12,2 / 125,8 \pm 4,8	1,90 \pm 0,2 / 20,7 \pm 0,5
5	314,8 \pm 12,7 / 95,0 \pm 6,0	382,6 \pm 14,3 / 140,1 \pm 3,8	1,60 \pm 0,2 / 12,1 \pm 0,5
6	314,4 \pm 12,1 / 83,8 \pm 6,7	394,9 \pm 16,3 / 134,2 \pm 6,3	1,80 \pm 0,2 / 15,6 \pm 0,6
7	288,1 \pm 14,4 / 75,2 \pm 5,9	362,8 \pm 11,4 / 117,1 \pm 3,4	2,10 \pm 0,2 / 21,5 \pm 0,7
8	263,8 \pm 13,7 / 81,6 \pm 6,1	321,2 \pm 11,1 / 125,6 \pm 5,4	1,90 \pm 0,1 / 14,5 \pm 0,6

$$R_{0,2}^W = 254,8 - 63,7 \times Nb - 17,4 \times Ti + 176,9 \times C \times Nb - 24,1 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,98, F = 41 \quad (54)$$

$$R_m^W = 489,3 - 30,3 \times Nb - 90,1 \times Ti + 44,8 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,94, F = 19 \quad (55)$$

$$A_5^W = 6,32 + 0,6 \times Nb^2 \quad R^2 = 0,92, F = 66 \quad (56)$$

$$R_{0,2}^{900W} = 89 - 6,2 \times Nb - 23,8 \times Ti + 0,008 \times Nb^{-1} \times Ti^{-1} \quad R^2 = 0,96, F = 23 \quad (57)$$

$$R_m^{900W} = 108,1 + 42,3 \times C - 19 \times Ti - 4,9 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,98, F = 77 \quad (58)$$

$$A_5^{900W} = 13,61 + 3,08 \times Si^2 \quad R^2 = 0,93, F = 67 \quad (59)$$

$$R_{0,2}^N = 269,4 + 148,3 \times C - 17,2 \times Ti - 24,5 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,98, F = 68 \quad (60)$$

$$R_m^N = 353,4 + 21,7 \times Si - 21 \times Ti - 31,6 - Nb \times Ti \quad R^2 = 0,96, F = 32 \quad (61)$$

$$A_5^N = 0,72 + 3,08 \times C + 0,25 \times Ti \quad R^2 = 0,91, F = 24 \quad (62)$$

$$R_{0,2}^{900N} = 109,1 - 78,6 \times C - 3,2 \times Ti \quad R^2 = 0,91, F = 26 \quad (63)$$

$$R_m^{900N} = 172 - 67,2 \times C - 4,9 \times Si - 3,1 \times Nb - 14,6 \times Ti \quad R^2 = 0,98, F = 37 \quad (64)$$

$$A_5^{900N} = 7,39 \times Si + 5,18 \times Ti \quad R^2 = 0,99, F = 277 \quad (65)$$

Udarność. Warunki prowadzenia badań były identyczne jak w pierwszej części eksperymentu. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 26.

Tablica 26. Wyniki pomiaru udarowości

Nr stopu	KCV	f	KCV	f
	J/cm ²	mm	J/cm ²	mm
	Temperatura badania, °C			
	20		900	
	Próbki wyżarzane, W			
1	40,5 ± 3,3	2,1 ± 0,6	45,8 ± 3,1	6,5 ± 0,8
2	39,0 ± 3,6	1,7 ± 0,4	45,4 ± 2,1	5,2 ± 1,6
3	36,8 ± 2,8	1,6 ± 0,4	42,9 ± 2,2	6,4 ± 1,4
4	39,2 ± 4,6	1,7 ± 0,4	42,7 ± 4,0	7,1 ± 1,4
5	35,6 ± 3,1	2,4 ± 0,8	49,9 ± 2,6	5,5 ± 0,8
6	30,7 ± 3,9	1,6 ± 0,6	37,8 ± 3,7	7,5 ± 0,9
7	42,3 ± 3,6	2,5 ± 0,4	52,7 ± 3,6	7,3 ± 1,4
8	31,4 ± 4,4	1,8 ± 0,2	38,2 ± 4,6	6,1 ± 1,2
	Próbki nawęglane, N			
1	27,0 ± 1,6	0,4 ± 0,1	30,5 ± 3,0	3,9 ± 1,3
2	25,7 ± 2,8	0,6 ± 0,2	30,1 ± 3,2	3,3 ± 1,1
3	27,2 ± 2,4	0,6 ± 0,2	28,2 ± 2,8	3,1 ± 1,2
4	26,3 ± 1,8	0,6 ± 0,3	29,4 ± 3,4	2,2 ± 1,4
5	24,2 ± 2,6	0,5 ± 0,2	27,2 ± 2,6	3,9 ± 1,2
6	23,4 ± 3,4	0,5 ± 0,3	27,0 ± 2,4	5,3 ± 1,8
7	28,8 ± 2,0	0,7 ± 0,2	30,7 ± 1,8	5,8 ± 1,4
8	23,5 ± 2,2	0,4 ± 0,2	25,7 ± 3,1	4,0 ± 1,6

$$KCV^W = 47,8 - 4,4 \times Si - 30,5 \times Nb + 86,3 \times Si \times Nb \quad R^2 = 0,91, F = 13 \quad (66)$$

$$f^W = 1,01 \times Si - 0,55 \times Ti + 6,99 \times C \times Nb - 1,06 \times Si \times Nb \quad R^2 = 0,99, F = 225 \quad (67)$$

$$KCV^{900W} = 43,4 - 33,3 \times Nb + 159,8 \times C \times Nb - 5,7 \times Nb \times Ti - 7,9 \times Si \times Nb \quad R^2 = 0,95, F = 14 \quad (68)$$

$$f^{900W} = 4,6 - 7,5 \times C + 2,19 \times Si \quad R^2 = 0,94, F = 40 \quad (69)$$

$$KCV^N = 26,7 - 12 \times Nb + 33,8 \times C \times Nb \quad R^2 = 0,93, F = 31 \quad (70)$$

$$f^N = 1,79 + 0,0013 \times Nb^{-1} \times Ti^{-1} - 0,4 \times C^{-1} - 0,29 \times C \times Ti \quad R^2 = 0,96, F = 34 \quad (71)$$

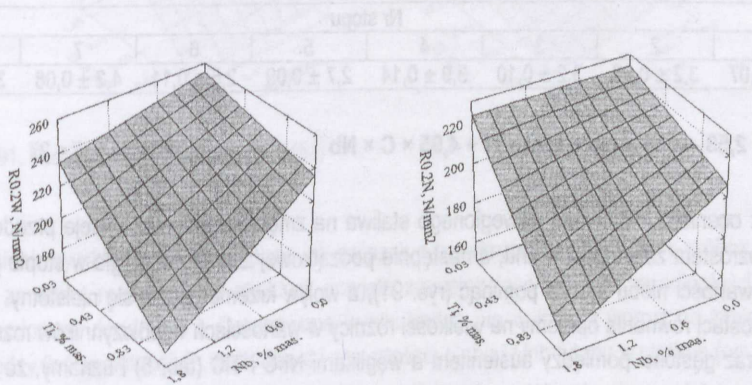
$$KCV^{900N} = 30,5 - 11,4 \times Nb - 1,58 \times Ti + 31,2 \times C \times Nb \quad R^2 = 0,91, F = 14 \quad (72)$$

$$f^{900N} = 2,29 \times Si - 2,73 \times Ti + 1,79 \times Nb \times Ti \quad R^2 = 0,99, F = 234 \quad (73)$$

Porównanie wartości wyników pomiaru własności mechanicznych stopów po procesie wyżarzania i nawęglania zestawionych w tablicy 25 i 26 dowodzi kolejny raz, że zapobieganie nawęglaniu się żarowyttrzymałych elementów konstrukcyjnych pieców do nawęglania ma podstawowe znaczenie dla zachowania ich odpowiednich (szczególnie plastycznych) własności w trakcie eksploatacji. Na podstawie wyznaczonych równań regresji (54) — (73) najpełniej, spośród badanych pierwiastków, można ocenić istotność wpływu niobu i/ lub tytanu na wartość zmierzonych wielkości. Ocena ich oddziaływania sprowadza się do dwóch podstawowych stwierdzeń:

— łączny bądź pojedynczy wzrost ich zawartości obniża z reguły wartość $R_{0,2}$, R_m , KCV i f staliwo wyżarzanego i nawęglanego, zarówno w temperaturze otoczenia jak i 900°C, przy czym stopień wpływu tytanu jest na ogół większy,

— proces nawęglania, w stosunku do wyżarzania, nie zmienia kierunku wpływu pierwiastków stabilizujących na wartość danego parametru (rys. 89).



Rys. 89. Postać graficzna równań (54) i (60) dla C = 0,3%

(62) Wpływ krzemu uwidacznia się w wyznaczonych równaniach przede wszystkim w pozytywnym oddziaływaniu na wzrost własności plastycznych staliwa.

(70) Poszukując związku między składem chemicznym staliwa, jego strukturą a następnie własnościami mechanicznymi (postacią równań) należy wskazać, że wraz ze wzrostem zawartości niobu i/lub tytanu w stopie obserwuje się następujące niekorzystne zmiany w składzie fazowym i mikrostrukturze:

(83) — spadek ilości wydzielających się wewnątrz ziarn austenitu w wyniku wyżarzania, drobnych, wtórnych węglików chromu, które mogą pełnić rolę fazy umacniającej,

(97) — wzrost ilości, wielkości i rodzaju faz, które tworzą ciągle masywne wydzielenia na granicach ziarn i najprawdopodobniej mają negatywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe i plastyczne staliwa,

— wzrost ilości fazy G, która wydzielając się głównie na granicach ziarn wywołuje efekt kruchości zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w podwyższonej [62, 63].

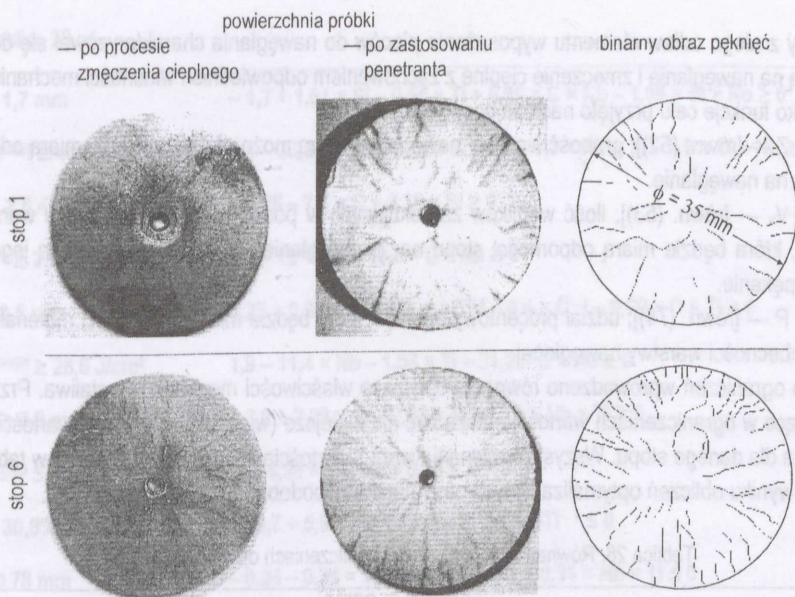
Odporność nawęglanych próbek na pęknięcie. Próbki $\varnothing 35 \times 5$ mm po procesie nawęglania poddano zmęczeniu cieplnemu w trzydziestu cyklach (każdy z nich składał się z nagrzewania w piecu elektrycznym sylitowym typu KS 520/14 o temperaturze $900 \pm 5^\circ\text{C}$, wytrzymywania w nim przez 30 minut i chłodzenia w bieżącej wodzie przepływającej przez zbiornik o wysokości 1 metra). W jego wyniku na powierzchniach próbek utworzyła się siatka pęknięć. W celu lepszego jej ujawnienia zastosowano penetrant f-y Helling (medium nr 2 i 3). Stan powierzchni próbek przed i po użyciu penetranta przedstawia rysunek 90. Obrazy próbek zarejestrowano w programie Corel Photo Paint 8 z użyciem kamery cyfrowej KC 7609CP Super-BLC i programu Adobe Premiere 5. Następnie zmieniono je na obrazy szare o 8-bitowej skali szarości dokonując jednocześnie niezbędnych korekt związanych z poprawą wyrazistości pęknięć. W kolejnym kroku przeniesiono obrazy do programu Visilog 4. Wykonano ich binaryzację (rys. 90) i po usunięciu elementów, które mogłyby w jakikolwiek sposób wpłynąć na błąd pomiaru (na obrazie binarnym wykonano „operację otwarcia”) poddano je analizie ilościowej w celu określenia udziału procentowego pęknięć. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 27.

Tablica 27. Udział procentowy pęknięć P, %

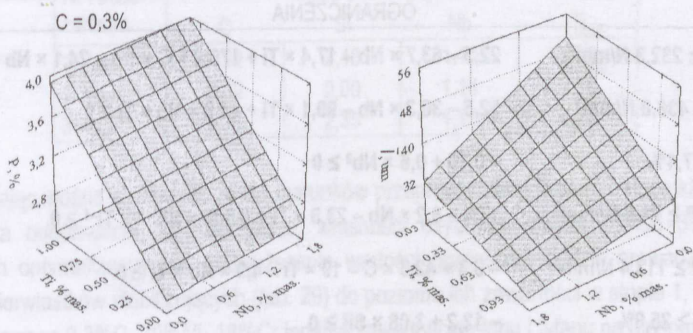
Nr stopu							
1	2	3	4	5	6	7	8
$2,6 \pm 0,07$	$3,2 \pm 0,08$	$3,2 \pm 0,10$	$3,9 \pm 0,14$	$2,7 \pm 0,09$	$2,6 \pm 0,11$	$4,2 \pm 0,08$	$3,7 \pm 0,09$

$$P = 2,53 - 1,45 \times Nb + 1,28 \times Ti + 4,95 \times C \times Nb \quad R^2 = 0,95, F = 27 \quad (74)$$

Tak oceniona odporność nawęglonego staliwa na zmęczenie cieplne maleje przede wszystkim wraz ze wzrostem zawartości tytanu, a następnie początkowej zawartości węgla w stopie [równ. (74)]. Wpływ zawartości niobu można pominąć (rys. 91), a wpływ krzemu okazał się nieistotny. Jeżeli interpretację postaci równania oprzemy na wielkości różnicy w wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej oraz gęstości pomiędzy austenitem a węglnikami NbC i TiC (tab. 5) i uznamy, że większa ich wartość powoduje powstanie większych mikronaprężeń (w konsekwencji większych ilości pęknięć), to takie porównanie jest bardziej niekorzystne dla węglika tytanu.



Rys. 90. Widok powierzchni próbek po procesie zmęczenia cieplnego oraz kolejne etapy jej przygotowania do pomiaru ilości pęknięć



Rys. 91. Postać graficzna równań (74) i (51)

Promieniowy układ pęknięć sugeruje ich związek z transkrystaliczną strukturą próbek (rys. 77a). Wcześniej, za miarę rozdrobnienia struktury przyjęto zmniejszające się średnie odległości pomiędzy wtórnymi ramionami dendrytów I. Opracowane wyniki badań nie wskazują wprost na istnienie zależności pomiędzy ilością pęknięć P , wartością d i zawartością niobu i / lub tytanu w staliwie (rys. 91).

6.2.2.3. Optymalizacja składu chemicznego staliwa

Do obliczeń ponownie użyto programu MATLAB wersja 6.1 według procedury $f_{\min \text{ con}}$. Celem obliczeń był taki dobór zawartości węgla, krzemu, niobu i tytanu w staliwie typu 30%Ni-18%Cr, by

wykonany z niego odlew elementu wyposażenia pieców do nawęglania charakteryzował się dobrą odpornością na nawęglanie i zmęczenie cieplne z zachowaniem odpowiednich własności mechanicznych.

Jako funkcje celu przyjęto następujące wielkości:

1. Z — [równ. (52)]; grubość warstwy nawęglonej, którą można traktować jako miarą odporności materiału na nawęglanie.

2. V_v — [równ. (53)]; ilość węglików zarodkujących w podpowierzchniowej strefie warstwy nawęglonej, która będzie miarą odporności stopu na „przewęglenie”, a jednocześnie miarą jego podatności na pękanie.

3. P — [równ. (74)]; udział procentowy pęknięć, który będzie miarą odporności materiału na pękanie w obecności warstwy nawęglonej.

Do ograniczeń wprowadzono równania opisujące właściwości mechaniczne staliwa. Przyjęto, że występujące w ograniczeniach wartości muszą być nie mniejsze (większe) od średniej wartości danego wskaźnika dla danego stopu. Wszystkie równania wraz z wartościami ograniczeń zebrano w tablicy 28.

W wyniku obliczeń optymalizacyjnych otrzymano trzy podobne rozwiązania (tab. 29).

Tablica 28. Równania regresji użyte w obliczeniach optymalizacyjnych

FUNKCJE CELU	
$Z \rightarrow Z_{\min}$	$1,02 - 0,34 \times Ti - 0,66 \times C \times Nb + 0,31 \times Nb \times Ti$
$V_v \rightarrow V_{v\min}$	$20,1 + 5,8 \times Nb \times Ti + 10,5 \times Si^{-1} + 0,3 \times Ti^{-1}$
$P \rightarrow P_{\min}$	$2,53 - 1,45 \times Nb + 1,28 \times Ti + 4,95 \times C \times Nb$
OGRANICZENIA	
$R_{0,2}^W \geq 232,3 \text{ N/mm}^2$	$22,5 - 63,7 \times Nb - 17,4 \times Ti + 176,9 \times C \times Nb - 24,1 \times Nb \times Ti \geq 0$
$R_m^W \geq 436,8 \text{ N/mm}^2$	$52,5 - 30,3 \times Nb - 90,1 \times Ti + 44,8 \times Nb \times Ti \geq 0$
$A_5^W \geq 7,1\%$	$-0,78 + 0,6 \times Nb^2 \geq 0$
$R_{0,2}^{900W} \geq 71,6 \text{ N/mm}^2$	$17,4 - 6,2 \times Nb - 23,8 \times Ti + 0,008 \times Nb^{-1} \times Ti^{-1} \geq 0$
$R_m^{900W} \geq 113,4 \text{ N/mm}^2$	$-3,3 + 42,3 \times C - 19 \times Ti - 4,9 \times Nb \times Ti \geq 0$
$A_5^{900W} \geq 25,8\%$	$-12,2 + 3,08 \times Si^2 \geq 0$
$R_{0,2}^N \geq 300,7 \text{ N/mm}^2$	$-31,3 + 148,3 \times C - 17,2 \times Ti - 24,5 \times Nb \times Ti \geq 0$
$R_m^N \geq 347,5 \text{ N/mm}^2$	$-21,1 + 21,7 \times Si - 21 \times Ti - 31,6 \times Nb \times Ti \geq 0$
$A_5^N \geq 1,86\%$	$-1,14 + 3,08 \times C + 0,25 \times Ti \geq 0$
$R_{0,2}^{900N} \geq 83,4 \text{ N/mm}^2$	$25,7 - 78,6 \times C - 3,2 \times Ti \geq 0$
$R_m^{900N} \geq 130,9 \text{ N/mm}^2$	$41,4 - 67,2 \times C - 4,9 \times Si - 3,1 \times Nb - 14,6 \times Ti \geq 0$
$A_5^{900N} \geq 16,94\%$	$-16,94 + 7,39 \times Si + 5,18 \times Ti \geq 0$
$KCV^W \geq 36,9 \text{ J/cm}^2$	$10,9 - 4,4 \times Si - 30,5 \times Nb + 86,3 \times C \times Nb \geq 0$

Tablica 28 cd.

$f^w \geq 1,7 \text{ mm}$	$-1,7 + 1,01 \times \text{Si} - 0,55 \times \text{Ti} + 6,99 \times \text{C} \times \text{Nb} - 1,06 \times \text{Si} \times \text{Nb} \geq 0$
$\text{KCV}^{900W} \geq 44,4 \text{ J/cm}^2$	$-1 - 33,3 \times \text{Nb} + 159,8 \times \text{C} \times \text{Nb} - 5,7 \times \text{Nb} \times \text{Ti} - 7,9 \times \text{Si} \times \text{Nb} \geq 0$
$f^{900W} \geq 6,4 \text{ mm}$	$-1,85 - 7,5 \times \text{C} + 2,19 \times \text{Si} \geq 0$
$\text{KCV}^N \geq 25,8 \text{ J/cm}^2$	$0,9 - 12 \times \text{Nb} + 33,8 \times \text{C} \times \text{Nb} \geq 0$
$f^N \geq 0,5 \text{ mm}$	$1,25 + 0,000013 \times \text{Nb}^{-1} \times \text{Ti}^{-1} - 0,4 \times \text{C}^{-1} - 0,29 \times \text{C} \times \text{Ti} \geq 0$
$\text{KCV}^{900N} \geq 28,6 \text{ J/cm}^2$	$1,9 - 11,4 \times \text{Nb} - 1,58 \times \text{Ti} + 31,2 \times \text{C} \times \text{Nb} \geq 0$
$f^{900N} \geq 3,9 \text{ mm}$	$-3,9 + 2,29 \times \text{Si} - 2,73 \times \text{Ti} + 1,79 \times \text{Nb} \times \text{Ti} \geq 0$
$\Delta\text{M/S}^{300} \leq 8,52 \text{ mg/cm}^2$	$0,7 - 4,39 \times \text{C} \times \text{Nb} + 0,06 \times \text{Ti}^{-1} \leq 0$
$V_v \leq 30,8\%$	$-10,7 + 5,8 \times \text{Nb} + 10,5 \times \text{Si}^{-1} + 0,3\text{Ti}^{-1} \leq 0$
$Z \leq 0,78 \text{ mm}$	$-0,24 - 0,34 \times \text{Ti} - 0,66 \times \text{C} \times \text{Nb} + 0,31 \times \text{Nb} \times \text{Ti} \leq 0$
$P \leq 3,3\%$	$-0,73 - 1,45 \times \text{Nb} + 1,28 \times \text{Ti} + 4,95 \times \text{C} \times \text{Nb} \leq 0$

Tablica 29. Rozwiązania zadań optymalizacyjnych

Nr i treść zadania	Skład chemiczny, % mas.			
	C	Si	Nb	Ti
1. Z_{\min}	0,32	2,48	1,10	0,50
2. V_{\min}	0,32	2,00	1,14	0,39
3. P_{\min}	0,33	2,35	1,15	0,42

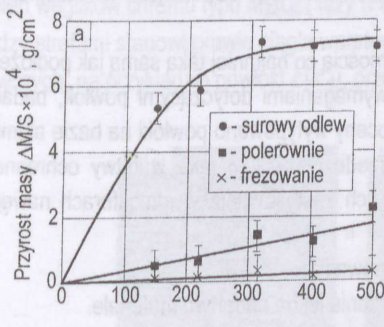
Uogólniając można stwierdzić, że dla warunków przeprowadzonych badań, dodatki niobu i tytanu obniżają, poza odpornością na nawęglanie, własności użytkowe staliwa 0,3%C-30%Ni-18%Cr. W obliczeniach optymalizacyjnych, podwyższanie wartości ograniczeń będzie prowadzić do zmniejszenia ilości pierwiastków stabilizujących (tab. 29) do poziomu ich zawartości w stopie 1, który różni się od staliwa bazowego 0,3%C-30%Ni-18%Cr jedynie zawartością niobu i tytanu na poziomie po 0,03%.

Mając na uwadze tylko podstawowy cel badań, jakim było podwyższenie właściwości użytkowych staliwa 0,3%C-30%Ni-18%Cr, przedstawione w tablicy 29 wyniki są interesujące jedynie w przypadku wyznaczonych zawartości węgla i krzemu. Porównując je z zawartością węgla i krzemu w bazowym staliwie widać, że różnica pomiędzy nimi sprowadza się do różnicy w zawartości krzemu — wyniki II etapu badań pozwalają na podniesienie w staliwie zawartości krzemu do poziomu 2 — 2,5%. Dodatkowo, można jeszcze analizować możliwość wprowadzenia do bazowego staliwa dodatku niobu w ilości około 0,6 — 0,8%. Taka zawartość niobu, korzystna ze względu na wzrost odporności stopu na nawęglanie, jest prawie neutralna dla jego odporności na zmęczenie cieplne i właściwości mechanicznych.

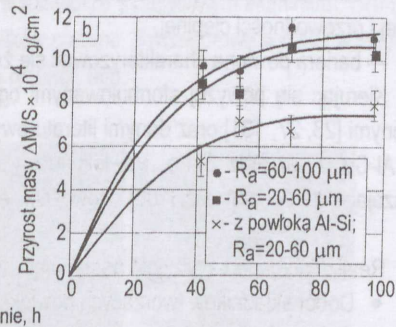
7. ANTYNAMĘGLIOWE POWŁOKI DO PRACY W WARUNKACH UDARÓW CIEPLNYCH

Obok doboru składu chemicznego staliwa, dobór powłok ochronnych jest naturalną drogą poszukiwania rozwiązań mogących zabezpieczyć odlewy przed negatywnym wpływem atmosfery nawęglającej. To stwierdzenie jest konsekwencją faktu, że odporność na korozję wysokotemperaturową zależy w znacznym stopniu od właściwości warstwy wierzchniej materiału [94, 101].

Ograniczenie procesu nawęglania drogą obróbki mechanicznej, choć bardzo skuteczne (rys. 92), ze względu na kształty odlewów i związane z tym koszty obróbki, jest w przypadku większości elementów wyposażenia pieców niemożliwe do zastosowania. Poza obróbką mechaniczną, do dyspozycji technologów, pozostają jeszcze inne metody zmiany aktywności powierzchni względem otoczenia: zastosowanie powłok ochronnych (rys. 93), utwardzanie powierzchni śrutowaniem [80].



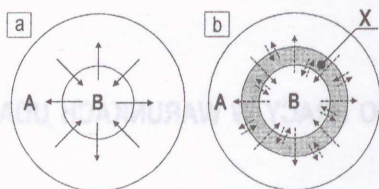
Rys. 92. Kinetyka nawęglania próbek o różnym stanie technologicznym powierzchni. Nawęglanie gazowe — 900°C



Rys. 93. Kinetyka nawęglania próbek o różnym stanie powierzchni surowej. Nawęglanie gazowe — 900°C

7.1. Dobór materiału na powłoki

Idea zastosowania powłoki ochronnej na odlewach żarowytrzymałych elementów wyposażenia pieców do nawęglania jest następująca: element B (odlew) pracuje w nawęglającej atmosferze A (rys. 94a). Oddziaływanie atmosfery ma degradujący wpływ na początkowe, dobre właściwości użytkowe materiału odlewu. Aby przynajmniej ograniczyć negatywny skutek kontaktu odlewu z otoczeniem można, za pomocą bariery dyfuzyjnej X, oddzielić fizycznie odlew od agresywnego otoczenia (rys. 94b). W tym przypadku, użycie pojęcia bariery dyfuzyjnej nie wynika z techniki jej wytwarzania, ale odzwierciedla jej funkcję — blokady procesów dyfuzji.



Rys. 93. Schemat działania bariery X. Strzałki ciągłe symbolizują procesy dyfuzyjne, a strzałki przerywane reprezentują potencjalne procesy dyfuzyjne

Układ A-X-B uznamy za idealny, jeżeli spełni on następujące ogólne warunki:

- szybkość transportu atomów węgla z A i B przez X jest możliwie mała,
- bariera X jest stabilna w stosunku do A i B,
- ubytek bariery X wskutek dyfuzji do A i B powinien być możliwie mały,
- utworzenie bariery X nie zmienia istotnie technologii wytwarzania wyrobu,
- zastosowanie bariery X musi być uzasadnione ekonomicznie.

Dodatkowo, uwzględniając specyfikę pracy elementów wyposażenia pieców do nawęglania, należy wyżej wymienione warunki uzupełnić dalszymi wymaganiami:

- pomiędzy odlewem i barierą powinny działać możliwie duże siły adhezji,
- bariera powinna mieć zbliżoną do materiału odlewu wartość współczynnika rozszerzalności liniowej i przewodności cieplnej,
- bariera powinna charakteryzować się żaroodpornością co najmniej taką samą jak podłoże.

Kierując się powyżej sformułowanymi ogólnymi wymaganiami dotyczącymi powłok, badaniami wstępnymi [23, 27, 131] oraz danymi literaturowymi, do oceny wytypowano powłoki na bazie aluminium typu Al-Cu, Al-Si oraz Al-Fe. Powłoki te są znane przede wszystkim jako warstwy ochronne powiększające żaroodporność [102]. Nowością jest próba ich zastosowania w atmosferach nawęglających.

Realizując badania przyjęto następujący tok postępowania:

- ◆ Dobór składników tworzących powłokę i wytworzenie jej na badanym materiale.
- ◆ Ocena efektywności powłok jako barier dyfuzyjnych i wybór najskuteczniejszej powłoki.
- ◆ Analiza przepływu węgla z atmosfery do podłoża poprzez barierę i ilościowego opisu zjawiska.
- ◆ Doświadczalne sprawdzenie skuteczności działania powłoki w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i udarów cieplnych.

7.2. Metody konstyтуowania powłok i oceny ich skuteczności ochronnej

Ze względu na łatwość wykonania, w pierwszym etapie badań, zdecydowano się na prostkową metodę nakładania powłok. W kolejnych etapach technologii wytwarzania powłok rozszerzono o metodę pasty i odlewniczą (nakładania mieszanin proszkowych o odpowiedniej konsystencji wprost na powierzchnię odlewu bądź formy odlewniczej). W każdym przypadku podłożem było staliwo G X35NiCrSi 36 17.

Poniżej przedstawiono przebieg i wyniki badań powłok wytwarzanych tymi trzema metodami [23, 27, 43, 75, 78, 131, 134]. Ze względu na bardzo duży obszar przeprowadzonych badań, w niniejszym rozdziale przedstawiono jedynie syntetyczne rysunki oraz inne ważniejsze dane ilustrujące zebrane wyniki.

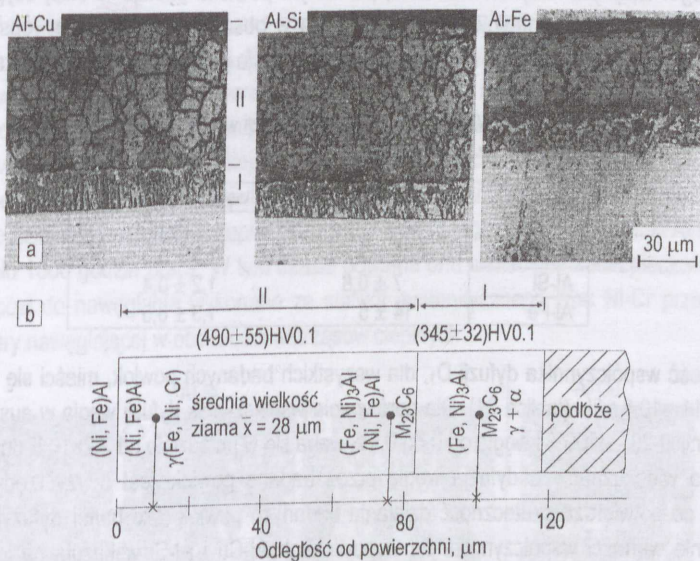
7.2.1. Metoda proszkowa

Nasycanie dyfuzyjne próbek w mieszaninach proszkowych (tab. 30) prowadzono w temperaturze 950°C w czasie 3 godzin. Szczegółową relację z przeprowadzonych badań zawierają prace [23, 24, 27].

Tablica 30. Skład proszkowych mieszanin nasycających, % mas.

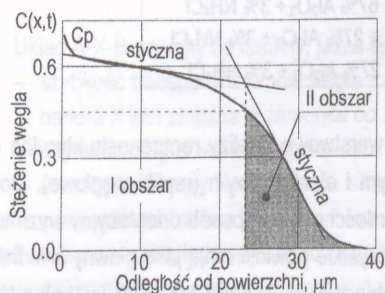
Typ powłoki	Skład chemiczny
Al-Cu	15% Al + 15% Cu + 67% Al ₂ O ₃ + 3% NH ₄ Cl
Al-Si	35% Al + 35% FeSi + 27% Al ₂ O ₃ + 3% NH ₄ Cl
Al-Fe	35% Al + 35% Fe + 27% Al ₂ O ₃ + 3% NH ₄ Cl

W zakresie badań metalograficznych wykonano warstwowe analizy rentgenostrukturalne dokonując jednocześnie obserwacji na mikroskopie świetlnym i elektronowym (repliki węglowe). Dokonywano również pomiarów grubości powłok i ich mikrotwardości oraz w sposób orientacyjny wyznaczano średnią wielkość ziarn zewnętrznej warstwy powłoki. Wszystkie powłoki mają jako główny składnik aluminium, stąd ich budowa jest zbliżona (rys. 95a). Charakteryzuje je wyraźna dwustrefowa, heterofazowa budowa. Zewnętrzna strefa składa się głównie z fazy (Ni, Fe)Al, a wewnętrzna jest mieszaniną wydzielań węglików chromu typu M₂₃C₆ i fazy (Fe, Ni)₃Al w roztworze γ nasyconym aluminium. Granicę pomiędzy strefami stanowi prawie ciągła warstewka węglików chromu. Szczegółowe wyniki badań metaloznawczych, na przykładzie powłoki Al-Cu, przedstawia rysunek 95b.



Rys. 95. Mikrostruktury powłok otrzymanych metodą proszkową w stanie wyjściowym: a) widok ogólny. Trawiono: 3 g FeCl₃ + 10 ml HCl + 90 ml C₂H₅OH. Tego samego odczynnika użyto do trawienia pozostałych zgładów prezentowanych w tym rozdziale, b) wyniki badań metaloznawczych powłoki Al-Cu; punktami zaznaczono miejsca pomiarów warstwowych

Zdolność ochronną powłok oceniono na podstawie wartości współczynników dyfuzji węgla. Do tego celu wykorzystano izotopową metodę autoradiografii zglądów skośnych, która umożliwiła wyznaczenie profilu stężenia węgla w cienkich warstwach [93]. Jako znacznika użyto izotopu węgla ^{14}C . Próbkę z powłokami nawęglano w atmosferze wytworzonej z metanolu i octanu etylu przez 15 godzin w temperaturze 900°C . Potencjał węglowy atmosfery wynosił $c_p = 0,7 - 0,8\%$. Przykładowy rozkład stężenia węgla w powłoce Al-Si przedstawiono na rysunku 96. Jest on reprezentatywny dla wszystkich próbek.



Rys. 96. Przykład rozkładu stężenia węgla w powłoce Al-Si po 15 godzinach nawęglania w temperaturze 900°C

W warstwie nawęglonej można wyróżnić przynajmniej dwa obszary (rys. 96): obszar I — o stałym stężeniu węgla oraz obszar II — przejściowy. Współczynniki dyfuzji węgla w poszczególnych obszarach (odpowiednio D_1 i D_2) badanych powłok wyznaczono korzystając z zależności przedstawionych w pracy [16]. Wyniki obliczeń zestawiono w tabelicy 31. Wskazują one, że proces nawęglania powłok przebiega dwuetapowy. Etap pierwszy określa czas, po którym powłoka zostaje w całej objętości nasycona węglem. Ten proces jest kontrolowany dyfuzją węgla w obszarze przejściowym (obszar II, rys. 96). Drugi etap odpowiada transportowi węgla do podłoża. Limituje go dyfuzja węgla w obszarze I.

Tabela 31. Wartość współczynnika dyfuzji węgla w powłokach w temperaturze 900°C

Powłoka	Współczynnik dyfuzji węgla $\times 10^9, \text{m}^2/\text{s}$	
	D_1	D_2
Al-Cu	8 ± 3	$1,3 \pm 0,3$
Al-Si	$7 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,4$
Al-Fe	14 ± 5	$1,3 \pm 0,5$

Wartość współczynnika dyfuzji D_1 , dla wszystkich badanych powłok, mieści się w przedziale od 8×10^{-9} do $14 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ (tabela 31). Dla porównania współczynnik dyfuzji węgla w austenicie Fe-Ni dla zawartości niklu 20 — 100% i węgla od 0 do 0,4% waha się w przedziale od $2,2 \times 10^{-12}$ do $10,1 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ [17]. Można więc uznać, że dyfuzja węgla przez badane powłoki jest o trzy rzędy wolniejsza niż w podłożu, co potwierdza skuteczność działania badanych powłok jako barier dyfuzyjnych dla węgla. Jednocześnie wartości współczynnika D_1 w powłokach Al-Cu i Al-Si wskazują na ich zdecydowaną wyższość nad powłoką Al-Fe. Z tego powodu dalszą relację z badań oceniających stabilność strukturalną powłok w warunkach nawęglania i oddziaływania wstrząsów cieplnych ograniczono tylko do dwóch pierwszych powłok.

Próbki z powłokami Al-Cu i Al-Si nawęglano w temperaturze 900°C przez 10 godzin i chłodzono w oleju o temperaturze 60°C . Cykl powtórzono 100 razy. Umowny potencjał atmosfery nawęglającej wy-

tworzony z mieszaniny propanu i wodoru wynosił $c_p = 0,7 - 0,8\%$. Proces prowadzono na stanowisku przedstawionym na rysunku 57. Mikrostruktury próbek po 500 i 1000 godzinach procesu przedstawiają rysunki 97 i 98.

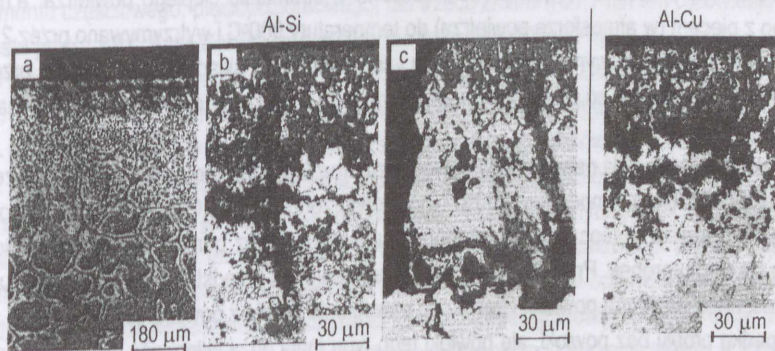


Rys. 97. Porównanie mikrostruktury nawęglonych próbek bez powłoki i zabezpieczonych powłokami po 500 godzinach badań

Powłoki przez 500 godzin zadowalająco blokowały dyfuzję węgla z atmosfery, wykazując jedynie pojedyncze pęknięcia i początki utlenienia warstewki węglików wydzielonej wewnątrz powłoki (rys. 97). Natomiast po 1000 godzinach procesu (rys. 98) degradacja powłok była już bardzo widoczna. Pomiar grubości warstwy nawęglonej wykazał głębokość dyfuzji węgla do około 0,5 mm pod powłoką Al-Si i 0,25 mm pod powłoką Al-Cu. Zmierzona grubość warstwy nawęglonej w próbce bez powłoki wynosiła około 2,5 mm. W powłoce Al-Si obserwowano liczne pęknięcia i utlenienie na powierzchni i na granicy rozdziału podłoże / powłoka (rys. 98a — c). Powłoka Al-Cu zachowała natomiast ciągłość.

Na podstawie badań rentgenostrukturalnych oraz mikroanalizy rentgenowskiej ustalono, że:

- o dobrych właściwościach ochronnych powłok w trakcie eksploatacji decyduje wysoka i stabilna w czasie zawartość aluminium, a ściślej fazy (Ni, Fe)Al w powłoce,
- w powłoce Al-Cu zawartość aluminium ulegała wolniejszemu obniżeniu niż w powłoce Al-Si,
- czasowe działanie ochronne najlepiej ocenionej w teście laboratoryjnym powłoki Al-Cu można szacować na około 1000 godzin pracy. W tym czasie powinna ona skutecznie zabezpieczać elementy wyposażenia pieców do nawęglania wykonane ze stali austenitycznego typu Ni-Cr przed oddziaływaniem atmosfery nawęglającej w obecności wstrząsów cieplnych.



Rys. 98. Mikrostruktura powłoki Al-Si (a — c) i Al-Cu po 1000 godzinach badań

Wynikiem tej części pracy była następująca konkluzja: dla warunków przeprowadzonych badań, powłoka Al-Cu charakteryzuje się, w porównaniu z powłoką Al-Si i Al-Fe, najwyższą skutecznością ochronną. Zabezpiecza ona czasowo staliwo typu 0,35%C - 36%Ni - 18%Cr przed dyfuzją węgla w warunkach oddziaływania atmosfer nawęglających i udarów cieplnych. Jej wytworzenie na odlewach elementów wyposażenia pieców do nawęglania powinno więc mieć wpływ na wzrost ich trwałości. Badania eksploatacyjne odlewów z powłokami Al-Cu przeprowadzone w Fabryce Samochodów Małolitrażowych w Bielsku-Białej potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych [79]. Jednak wysoki koszt wytwarzania połączony z uciążliwością dla środowiska spowodował, że dla tego typu zastosowań opracowana metoda była zbyt kosztowna.

Wyniki badań trwałości powłok otrzymanych metodą proszkową potwierdziły zasadniczą tezę badań — odpowiednie powłoki na bazie aluminium czasowo zabezpieczając odlewy przed dyfuzją węgla zwiększają ich trwałość w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i udarów cieplnych. Ponieważ obiektem badań są odlewy, których powierzchnia prawie w całości nie podlega obróbce skrawaniem przyjęto, że badania będą kontynuowane z zamiarem wytworzenia przeciwnawęgleniowej powłoki Al-Cu technologią odlewniczą, bezpośrednio w trakcie wykonywania odlewów.

7.2.2. Metoda pasty

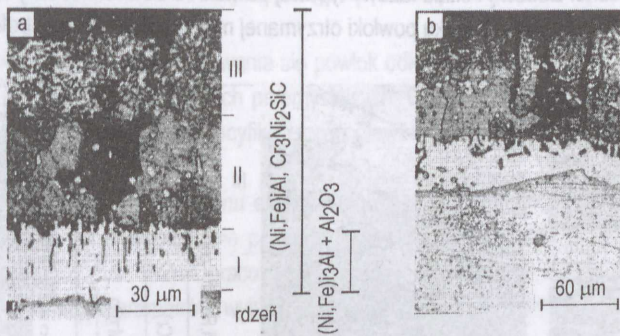
Metoda pasty jest uproszczoną odmianą metody proszkowej. W metodzie tej do masy nasycającej wprowadzono dodatkowo lepiszcze jako składnik wiążący. Dzięki temu mieszanina uzyskała odpowiednią konsystencję i można ją było nakładać bezpośrednio na powierzchnię odlewu. Jednocześnie w celu podwyższenia żaroodporności powłoki Al-Cu postanowiono wzbogacić ją o krzem. Powinno to dodatkowo zahamować dyfuzję aluminium do podłoża [102].

Do sporządzenia past zastosowano:

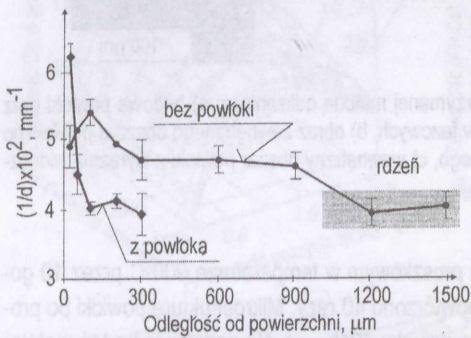
- proszki metali (% mas.): 45% Al + 45% Fe-Si (żelazokrzem o zawartości 75%Si) + 10% Cu,
- lepiszcze: wodny roztwór (1:1) szkła wodnego o module 3 lub 6% klej skrobiowy w ilości 32 — 38% w stosunku do masy proszków metali,
- topnik: (KCl+ NaCl+ NaF) w ilości 1 — 11% w stosunku do masy proszków metali.

Plan badań, w którym zmiennymi był skład mieszanin i czas procesu ich wygrzewania opracowano na podstawie planu trójparametrycznego, rotabilnego z dwoma punktami gwiazdowymi [95]. Zgodnie z planem przygotowano dwie partie po 20 próbek. Pasty nanoszono na oczyszczoną i odtłuszczoną powierzchnię przeszlifowanych próbek, suszono w strumieniu ciepłego powietrza, a następnie nagrzewano z piecem (w atmosferze powietrza) do temperatury 900°C i wytrzymywano przez 2,5 do 9,5 godziny. Gęstość pokrycia wynosiła około 0,5 g / cm². Budowę i skład fazowy powłoki przedstawia rysunek 99a. W odróżnieniu od powłok otrzymanych metodą proszkową, charakteryzuje się ona trójstrefową budową.

Tak otrzymane powłoki nawęglano w nawęglaczu proszkowym w temperaturze 900°C przez 10 godzin i chłodzono w oleju o temperaturze 60°C. Cykl powtórzono 20 razy. Oceny skuteczności ochronnej powłok dokonywano za pomocą badań rentgenostrukturalnych oraz pomiarów mikrotwardości na poprzecznym przekroju próbek. Przykładowy wynik takiego pomiaru przedstawia rysunek 100. Ilustruje on dobrą skuteczność ochronną powłoki. Głębokość nawęglania próbki z powłoką jest trzykrotnie mniejsza niż w przypadku próbki bez powłoki, ale powłoki tego typu mają dużą skłonność do pęknięcia (rys. 99a). Ta tendencja jest szczególnie wyraźna w przypadku powłok, w których lepiszczem był klej skrobiowy.



Rys. 99. Mikrostruktura i skład fazowy powłoki Al-Cu-Si otrzymanej metodą pasty: a) powłoka po wytworzeniu, b) powłoka po procesie nawęglania i zmęczenia cieplnego z widocznymi pęknięciami biegnącymi przez dwie zewnętrzne strefy



Rys. 100. Ocena ochronnego działania powłoki Al-Cu-Si za pomocą pomiaru mikrotwardości. Wynik pomiaru przedstawiony jest za pomocą odwrotności przekątnej odcisku (1/d) węgelnika

7.2.3. Metoda odlewnicza

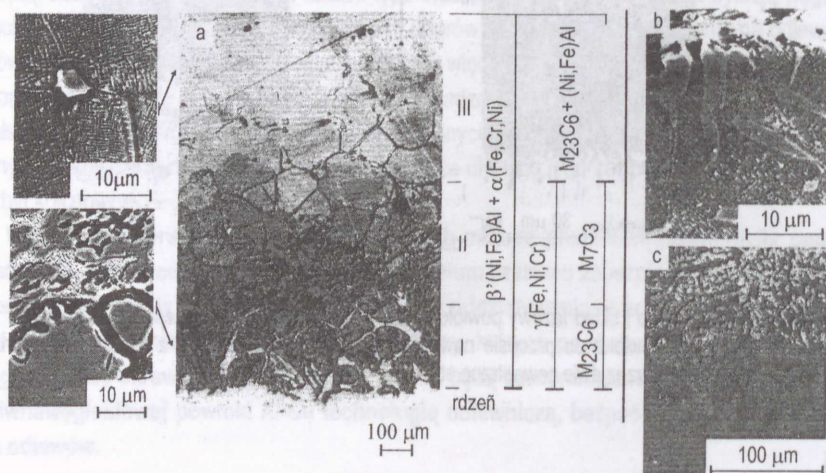
Opracowanie podstaw metody nanoszenia powłok bezpośrednio w formie odlewniczej było końcowym etapem prac nad zastosowaniem powłok ochronnych. Uwzględniając wcześniejsze doświadczenia, badania prowadzono tylko na powłokach typu Al-Cu bez dodatku krzemu. Szczegółową relację z badań zawierają prace [75, 82]. Zdecydowano, że badania zostaną przeprowadzone według planu eksperymentu częściowego, pięciopoziomowego, dla trzech zmiennych. Plan ten przewiduje wykonanie dwudziestu prób z sześcioma doświadczeniami w punkcie centralnym [75].

W skład mieszanin nakładanych na powierzchnię formy odlewniczej wchodziły:

- proszki Al i Cu o ziarnistości 71 — 100 μm mieszane w proporcjach Al/Cu = 1,5 — 2,5,
- szkło wodne R145 w ilości 12% w odniesieniu do masy proszków,
- topnik KCl+ NaCl+ NaF w ilości 5% w stosunku do masy proszków metali.

Powłoki nałożono na powierzchnię odpowiednio ukształtowanych wnek form odlewniczych, a następnie formy suszono w temperaturze 200°C przez 40 godzin i zalewano. Gęstość pokrycia powierzchni formy mieszaniną aktywną wynosiła od 0,01 do 0,3 g/cm³, co odpowiadało grubości warstwy 0,11 — 0,25 mm. W doświadczeniach zmieniano równocześnie: gęstość pokrycia formy mieszaniną, grubość ścianki odlewu, temperaturę zalewania staliwa, szybkość podnoszenia metalu w formie i ciśnienie.

nie metalostatyczne. Budowę i skład fazowy typowej powłoki Al-Cu w stanie lanym przedstawia rysunek 101. Widoczna jest, jak w przypadku powłoki otrzymanej metodą pasty, jej trójstrefowa budowa.



Rys. 101. Mikrostruktura typowej powłoki Al-Cu otrzymanej metodą odlewniczą: a) budowa powłoki oraz rozkład zidentyfikowanych jej składników fazowych, b) obraz zewnętrznego obszaru powłoki po procesie nawęglania i zmęczenia cieplnego, c) wewnętrzny obszar powłoki z wyraźnie widoczną granicą frontu nawęglania

Próbki z powłokami nawęglano w nawęglaczu proszkowym w temperaturze 900°C przez 10 godzin i chłodzono w oleju o temperaturze 60°C. Cykl powtórzono 40 razy. Mikrostrukturę powłoki po procesie nawęglania i zmęczenia cieplnego pokazano na rysunku 101b — c. Na podstawie badań metalograficznych stwierdzono, że odlewnicze powłoki Al-Cu charakteryzują się dobrą odpornością na nawęglanie i udary cieplne gdy:

- zawierają dużą ilość Al i Cu,
- mają umiarkowaną grubość 650 — 800 μm,
- odznaczają się wysoką jednostkową gęstością Cu i zawierają następujące składniki fazowe — β' Al(Ni, Fe), α (Fe, Cr, Ni) oraz γ (Fe, Ni, Cr).

Wyżej wymienione parametry osiąga powłoka, gdy podczas jej wytwarzania zapewni się:

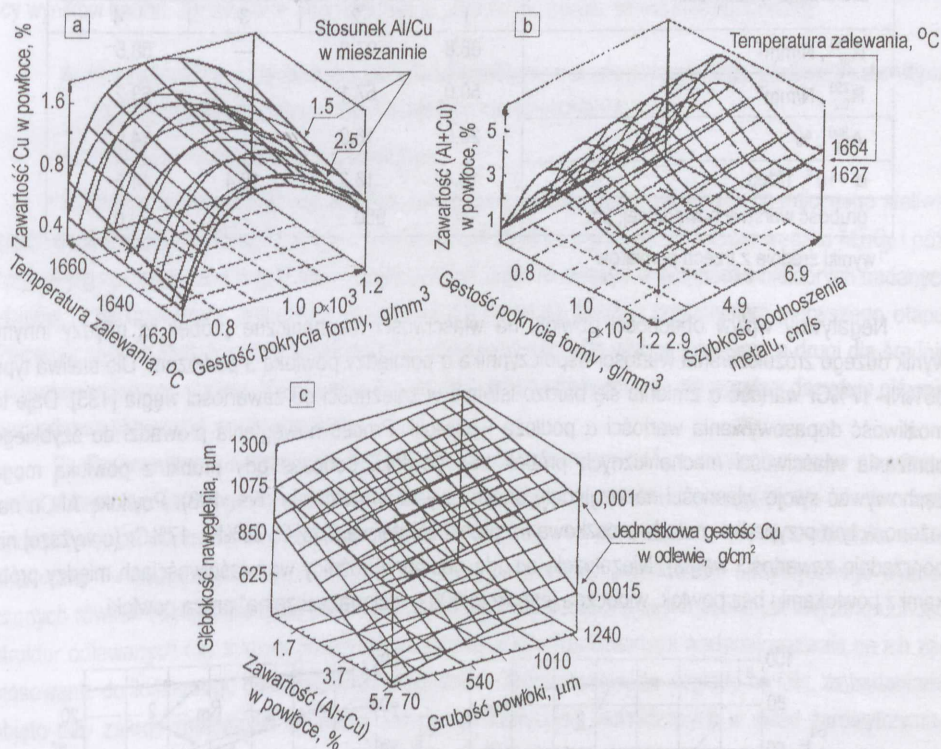
- objętościową gęstość pokrycia formy rzędu $(1,02 — 1,1) \times 10^3 \text{ g/mm}^3$,
- szybkość podnoszenia metalu we wnęce formy większą niż 6 cm/s,
- temperaturę zalewania powyżej 1630°C.

Powłoki uzyskane metodą odlewniczą są niestety od 5 do 10 razy grubsze (rys. 101) niż uzyskane metodami nasycania dyfuzyjnego (rys. 97 i 99). Różni je też budowa strukturalna. Zewnętrzna strefę powłok otrzymanych metodą proszkową stanowi ciągła warstewka kryształów (Ni, Fe)Al (rys. 95b), która skutecznie hamuje dyfuzję węgla z atmosfery. Natomiast cienka (około 20 μm) strefa pośrednia sprawia, że powłoki są mniej odporne na wstrząsy cieplne. W czasie badań skutkuje to pękaniem strefy zewnętrznej i korozją międzykrystaliczną (rys. 98). W powłokach odlewniczych zewnętrzna strefa zbudowana jest z mieszaniny faz $\{(Ni, Fe)Al + \alpha(Fe,Cr,Ni), \gamma(Fe, Ni, Cr)\}$ przez co gorzej hamuje dyfuzję węgla, za to rozbudowana strefa pośrednia (około 30 μm) powoduje, że powłoki te są odpor-

niejsze na nagłe zmiany temperatury. Ich zużycie polega na powolnym tworzeniu się kruchej zgorzeliny na całej powierzchni.

Pełniejszą informację na temat zachowania się powłok odlewniczych w trakcie eksploatacji odlewów dadzą dopiero ich badania w warunkach przemysłowych. Obecnie trwają przygotowania do uruchomienia takich testów. Ze względu na specyfikę pracy odlewów ich wyniki będą znane za około trzy lata.

Zastosowanie w tej części badań planu eksperymentu i matematycznego opracowania danych doświadczalnych pozwoliło na przygotowanie podstaw technologii wytwarzania powłok bezpośrednio w formie odlewniczej [85, 92] (rys. 102). Opracowane statystyczne zależności ujmują skład chemiczny i grubość powłoki jako funkcję parametrów wytwarzania oraz wiążą je z odpornością powłoki na nawęglanie.



Rys. 102. Przykłady opracowania wyników badań: a) wpływ temperatury zalewania, objętościowej gęstości pokrycia formy oraz stosunku Al/Cu w mieszaninie na zawartość Cu w powłoce, b) wpływ objętościowej gęstości pokrycia formy, szybkości podnoszenia metalu oraz temperatury zalewania na sumaryczną zawartość Al i Cu w powłoce, c) wpływ sumarycznej zawartości Al i Cu w powłoce, grubości powłoki oraz jednostkowej gęstości Cu w odlewie na głębokość nawęglania

Zgodnie z przyjętymi wcześniej założeniami, obecność powłoki ma nie tylko zabezpieczać materiał podłoża przed nawęglaniem, ale też nie powinna pogarszać jego mechanicznych i fizycznych właściwości. Jak ważnym i trudnym zadaniem jest prowadzony pod tym kątem dobór powłoki do podłoża doku-

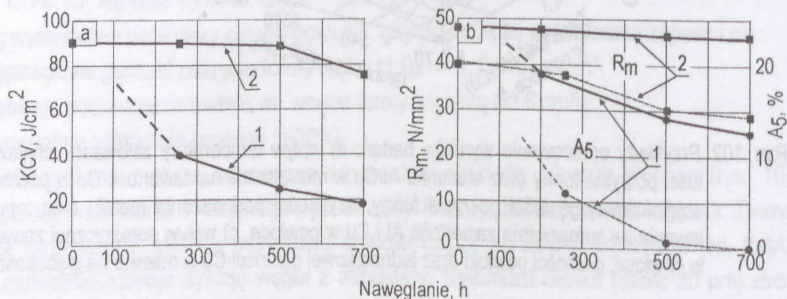
mentują wyniki badań zawarte w tablicy 32. Na próbki do statycznej próby rozciągania nałożono metodą proszkową powłokę Al-Cu i poddano je procesowi wyżarzania lub nawęglania w temperaturze 950°C w czasie 100 godzin. Wytrzymałość na rozciąganie — R_m , umowna granicę plastyczności — $R_{0,2}$ i wydłużenie względne — A_5 wyznaczono w temperaturze 950°C. Średni współczynnik rozszerzalności liniowej — α zmierzono w zakresie 20 — 900°C. Obecność powłoki, pomimo skutecznej ochrony podłoża przed oddziaływaniem atmosfery nawęglającej, obniża badane właściwości staliwa (tab. 32).

Tablica 32. Wpływ stanu technologicznego próbek na wybrane właściwości staliwa G-X04NiCrSi 36 17.
Próbki: (1) — wyżarzane, (2) — nawęglane, (3) — z powłoką Al-Cu, (4) — nawęglane z powłoką

Zmierzone właściwości ¹⁾	Stan technologiczny			
	1	2	3	4
R_m^{950} , N/mm ²	68,8	97,2	—	58,5
$R_{0,2}^{950}$, N/mm ²	50,0	57,1	—	53,2
A_{10}^{950} , %	20,0	16,9	—	14,5
$\alpha \times 10^{-6}$, 1/deg	16,4	16,2	15,4	14,5
grubość warstwy nawęglonej, μm	—	950	—	0,0

¹⁾ wyniki średnie z trzech pomiarów

Negatywny wpływ obecności powłoki na właściwości mechaniczne próbek to między innymi wynik dużego zróżnicowania wartości współczynnika α pomiędzy powłoką a podłożem. Dla staliwa typu 36%Ni-17%Cr wartość α zmienia się bardzo istotnie w zależności od zawartości węgla [135]. Daje to możliwość dopasowywania wartości α podłoża i powłoki. Proces nawęglania prowadzi do szybkiego obniżania właściwości mechanicznych próbek bez powłoki, podczas gdy próbki z powłoką mogą zachowywać swoje własności na względnie stałym, wysokim poziomie (rys. 103). Powłokę Al-Cu nałożono w tym przypadku metodą proszkową na próbki ze staliwa 0,2%C-36%Ni-17%Cr (o wyższej niż poprzednio zawartości węgla). Niezależnie od zdecydowanej różnicy we właściwościach między próbkami z powłokami i bez powłok, widoczna jest około 500 godzinna „szczelna” praca powłoki.



Rys. 103. Zmiana właściwości staliwa typu 0,2%C-36%Ni-18%Cr bez (1) i z powłoką (2) w wyniku nawęglania: a) KCV, b) R_m i A_5 . Nawęglacz proszkowy, 900°C

8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY I WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań laboratoryjnych i częściowo przemysłowych należy uznać, że podstawowy cel naukowy pracy został osiągnięty, a postawiona w pracy teza udowodniona. W toku realizacji pracy wykazano, że podwyższenie trwałości żarowytrzymałych odlewów pracujących w piecach do nawęglania można osiągnąć zarówno poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego staliwa austenitycznego jak i powłok na osnowie aluminium. Zasadnicze wnioski z prezentowanych w pracy wyników badań, zgrupowane odpowiednio do przedmiotu badań, sformułowano poniżej.

A. Wnioski dotyczące doboru składu chemicznego żarowytrzymałego staliwa austenitycznego na elementy wyposażenia pieców do nawęglania

A.1. Wnioski o charakterze poznawczym

1. Proces kształtowania się warstwy nawęglonej, w zależności od składu chemicznego staliwa, może mieć dwojaki przebieg. Zgodny z opisem literaturowym: wydzielanie i wzrost węglika $M_{23}C_6$ i późniejsza jego przemiana w węgiel M_7C_3 . Bądź też, jak miało to miejsce w przypadku niektórych badanych stopów, natychmiastowa przemiana węglika $M_{23}C_6$ w węgiel M_7C_3 z pominięciem pierwszego etapu. Pierwszy sposób kształtowania warstwy był charakterystyczny dla niskowęglowego, a drugi dla średnio i wysokowęglowego staliwa. Należy więc uznać, że o przebiegu tworzenia się warstwy decyduje głównie początkowa aktywność węgla w stopie.

2. Opracowany ilościowy opis wpływu składu chemicznego staliwa austenitycznego na właściwości charakteryzujące jego trwałość w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i udarów cieplnych potwierdził poprawność przyjętego założenia o możliwości prowadzenia badań w układzie: skład chemiczny \rightarrow badane właściwości. Wysoka wartość parametrów oszacowania statystycznego wyznaczonych równań regresji (pomimo obecności wielu czynników zakłócających takich jak niejednorodność struktur odlewanych czy surowa powierzchnia próbek z jej nieuniknionymi wadami) pozwala na ich zastosowanie do ilościowego opisu badanych zagadnień. Jednocześnie, ze względu na fakt, że badaniami objęto cały zakres zmienności dodatków stopowych tradycyjnie wchodzących w skład żarowytrzymałego staliwa (stosowanego w budowie pieców do obróbki cieplno-chemicznej) powoduje, że otrzymane zależności mają także pewien uniwersalny charakter pozwalający na ich wykorzystanie w podobnych badaniach (przy projektowaniu elementów w innych rodzajach pieców, na przykład do azotowania).

3. Dobór składu chemicznego staliwa na elementy wyposażenia pieców do nawęglania należy prowadzić na podstawie analizy wielokryterialnej. Wynika to z przeciwstawnego oddziaływania badanych pierwiastków na ograniczanie procesu nawęglania, odporność na zmęczenie cieplne, właściwości mechaniczne i inne kryteria przyjęte do badań a wynikające z analizy przyczyn niszczenia odlewów.

4. Interpretacja postaci równań regresji pod kątem ich zgodności z możliwymi procesami fizycznymi zachodzącymi w badanym materiale była możliwa w większości przypadków. Należy jednocześnie

podkreślić, że postać wielu równań [np. równ. (27)], jest zgodna z wcześniej odnotowanymi w literaturze sugestiami, które nie znajdowały dotychczas rozwiązania ilościowego.

5. Wykazano, że otrzymany zbiór równań regresji może być podstawą do optymalizacji składu chemicznego staliwa austenitycznego na elementy wyposażenia pieców do nawęglania. Tym samym osiągnięto jeden z dwóch celów badań.

A.2. Wnioski o charakterze użytkowym

• *Dotyczące opracowania składu chemicznego staliwa*

1. W wyniku przeprowadzonych obliczeń zaproponowano stop o następującym składzie chemicznym (% mas.): (0,25 — 0,35)% C, (1,3 — 1,5)% Si, (0,5 — 0,8)% Mn, (18 — 20)% Cr, (29 — 32)% Ni, reszta żelazo i nieuniknione zanieczyszczenia. W warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i uderów cieplnych powinien on zapewnić odlewom dobrą odporność na nawęglanie, stabilność wymiarową i małą skłonność do pęknięcia przy odpowiednich właściwościach mechanicznych. Dwuletnie badania przemysłowe, przeprowadzone na zaplanowanej grupie odlewów palet nośnych wykonanych z tego stopu, potwierdziły dobrą ich trwałość w warunkach pracy w przepychowych piecach do nawęglania pracujących w Fabryce Samochodów Małolitrażowych w Bielsku Białej.

2. Podwyższenie właściwości użytkowych opracowanego staliwa 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr drogą rozszerzenia jego składu chemicznego o niob i / lub tytan i podwyższenie zawartości krzemu, tylko w przypadku ostatniego z pierwiastków dało pozytywny rezultat. Wyniki badań i obliczeń pozwalają podnieść zawartość krzemu w stopie do poziomu 2 — 2,5%.

- *Dotyczące analizy zależności opisujących wpływ składu chemicznego staliwa na jego właściwości fizyczne i mechaniczne*

Składniki podstawowe

1. Podwyższanie zawartości krzemu i niklu w staliwie ma korzystny wpływ na jego fizyczne i mechaniczne właściwości. Natomiast wzrost zawartości węgla i chromu, w zależności od badanego parametru, wykazuje dwoisty charakter oddziaływania: negatywny (obniżając na przykład odporność na zmęczenie cieplne i plastyczność) bądź pozytywny (ograniczając nawęglanie, podwyższając wytrzymałość na rozciąganie i umowną granicę plastyczności) [równ. (17) — (45)]. Wynika stąd, że zawartość tych dwóch pierwiastków w staliwie powinna być wynikiem kompromisu pomiędzy dobrymi jego właściwościami fizycznymi a mechanicznymi, przy czym ten kompromis może być inny w zależności od funkcji, jaką pełni dany odlew w piecu do nawęglania. Jeżeli jest on elementem konstrukcyjnym, to staliwo powinno charakteryzować się wyższymi właściwościami mechanicznymi, a w przypadku elementów oprzyrządowań technologicznych wyższa powinna być jego odporność na zmęczenie cieplne. W pierwszym przypadku będzie to więc staliwo z przedziału średnio i wysokowęglowych o zawartości chromu rzędu 25% i wyższej. W drugim przypadku staliwo średniowęglowe o zawartości chromu około 20% (zbliżonego typu do opracowanego staliwa 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr).

2. W przypadku zastosowania do oceny odporności na nawęglanie dwóch tradycyjnie przyjmowanych w tego typu badaniach kryteriów, to jest przyrost masy i grubość warstwy nawęglonej, wnioski z przeprowadzonych badań mogą być różne. Wynika to z faktu, że w przypadku tradycyjnych staliw wartość przyrostu masy jest głównie kontrolowana przez zawartość niklu, a następnie krzemu i początkową ilość węgla w staliwie [równ. (17)], a grubość warstwy przede wszystkim przez zawartość

chromu [równ. (21)]. W celu eliminowania takich wątpliwości, przy doborze składu chemicznego stopu charakteryzującego się dobrą odpornością na nawęglanie należy wybrane kryterium łączyć z innym ograniczeniem wynikającym z warunków pracy odlewów.

3. Odporność nienawęglanego staliwa na zmęczenie cieplne (oceniana jako skłonność stopu do tworzenia pęknięć wywołanych udarami cieplnymi) maleje głównie w funkcji zawartości węgla [równ. (27) — (29)]. Zależność ta ma w przybliżeniu liniowy charakter. W przypadku niklu i chromu, intensywność ich oddziaływania jest dużo niższa, przy czym nikiel podwyższa, a chrom obniża tak rozumianą odporność staliwa na zmęczenie cieplne. Badania nie wykazały istotnego wpływu krzemu na tę właściwość.

Natomiast wyniki badań prowadzone na próbkach z warstwą nawęgloną wskazują na podstawowe znaczenie zawartości chromu (negatywne) i niklu (pozytywne) w kształtowaniu odporności staliwa na pękanie [równ. (34) i (35)].

Staliwo 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr z dodatkami Nb lub / i Ti oraz Si

4. Odporność staliwa na nawęglanie rośnie wraz ze wzrostem zawartości niobu, tytanu i krzemu. Łącznie oddziałują one skuteczniej niż gdy są wprowadzane do staliwa pojedynczo. Pozytywny wpływ niobu i / lub tytanu jest wynikiem hamowania dyfuzji węgla w głąb materiału na skutek:

- pozostawania w osnowie większości chromu wprowadzonego do stopu,
- utworzenia uprzywilejowanych międzyfazowych granic osnowa / węgliki MC, na których zarodkują i rosną węgliki chromu wydzielające się w wyniku nawęglania.

Ograniczanie procesu nawęglania drogą podwyższania zawartości krzemu (z 1,5% do 2,5%) to najprawdopodobniej efekt zmniejszenia wartości współczynnika dyfuzji węgla w austenicie.

5. Pojedyncze bądź łączne wprowadzanie do staliwa pierwiastków stabilizujących ma z reguły negatywny wpływ na jego właściwości wytrzymałościowe i plastyczne w stanie po wyżarzaniu jak i nawęglaniu, zarówno w temperaturze otoczenia jak i w temperaturze 900°C [równ. (54) — (73)]. Postać wyznaczonych zależności wskazuje też, że dodatek tytanu jest pod tym względem bardziej niekorzystny. Jednocześnie można zaobserwować pozytywne oddziaływanie krzemu na wzrost właściwości plastycznych stopu.

6. Odporność nawęglanego staliwa na zmęczenie cieplne mierzona ilością tworzących się pęknięć maleje wraz ze wzrostem początkowej zawartości węgla oraz niobu i / lub tytanu, przy czym niekorzystne oddziaływanie tytanu jest wielokrotnie wyższe niż niobu [równ. (74)].

- *Dotyczące struktury stabilizowanego staliwa 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr*

1. Wprowadzenie do staliwa niobu i / lub tytanu istotnie zmienia ilość i morfologię występujących w nim faz węglkowych. Główne wnioski z badań metalograficznych sprowadzają się do następujących uogólnień:

- ◆ Wzrost zawartości niobu i / lub tytanu w stopie od 0,03% do odpowiednio: 1,8% Nb i 1% Ti nie usuwa w cienkościennych odlewach (na ogół niekorzystnej) struktury transkrystalicznej, natomiast powoduje rozdrobnienie ziarna. Lepszy efekt rozdrobnienia struktury można osiągnąć stosując łączny dodatek pierwiastków stabilizujących. Pojedyncze ich wprowadzanie jest bardziej efektywne dla dodatku tytanu.

- ◆ Łączne wprowadzenie dodatków niobu i tytanu prowadzi do tworzenia się w strukturze staliwa oddzielnych węglków NbC i TiC obok węglków chromu typu $M_{23}C_6$ (w obydwu typach węglków pro-

tych rozpuszczony jest wymiennie zarówno niob jak i tytan). Jedynie łączne wprowadzenie niobu i tytanu, w maksymalnych ilościach z badanych zakresów, zapobiega tworzeniu się węglików chromu typu $M_{23}C_6$.

♦ Węgliki typu MC nie są fazami stabilnymi. W wyniku wyżarzania staliwa w temperaturze 900°C ulegają przemianom. Jej wynikiem jest tworzenie się bogatej w krzem, nikiel, niob lub / i tytan między-metalicznej fazy, prawdopodobnie fazy G o symbolu $M_6Ni_{16}Si_7$ ($M = \text{Nb}$ lub / i Ti).

2. Przy wysokich zawartościach tytanu wprowadzonego do stopu, zarówno po procesie wyżarzania jak i nawęglania, znacząca jego część pozostaje w osnowie. W przypadku niobu, cała jego ilość zostaje związana w węglkach już w trakcie wyżarzania. Jeżeli więc rola tytanu miałaby głównie polegać na ograniczaniu, poprzez tworzenie węglików prostych, stref zubożonego w chrom austenitu, to jego dodatki do staliwa wyższe niż 0,4 — 0,5% nie są celowe. Niezależnie od tych faktów, „zanik węglikotwórczego charakteru” części wprowadzonego tytanu jest ciekawym zagadnieniem, które będzie rozpoznawane w dalszych badaniach.

B. Wnioski dotyczące możliwości zablokowania, a przynajmniej zahamowania za pomocą żaroodpornych powłok na bazie aluminium dyfuzji węgla z atmosfery nawęglającej do odlewu poddawanego cyklicznie udomom ciepłym

Nałożenie na powierzchnię elementów oprzyrządowania technologicznego pracującego w piecach do nawęglania powłoki, która w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i udomom ciepłym może zapewnić ochronę przed nawęglaniem, powinno w wymierny sposób wydłużyć czas ich eksploatacji. Przeprowadzone pod tym kątem badania oceniające trwałość różnego typu powłok na osnowie aluminium wytworzonych na staliwie typu 36%Ni-17%Cr potwierdziły powyższe założenie, co pozwala na sformułowanie stwierdzeń i wniosków ujmujących zasadnicze udomom aspekty badanego zagadnienia.

1. Powłoki typu Al-Cu, Al-Si i Al-Fe konstytuowane na podłożu staliwym metodą proszkową wykazały dobre właściwości ochronne.

2. Powłoki należy zaliczyć do barier protektorowych — hamują dyfuzję węgla przez pewien czas, po przekroczeniu którego ich działanie słabnie lub całkowicie zanika. Utrata ich właściwości ochronnych ma miejsce wskutek korozji międzykrystalicznej, polegającej na dyfuzji węgla wzdłuż granic ziarn fazy $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Al}$ i tworzeniu węglików M_7C_3 , które w wyniku dalszej eksploatacji powłoki ulegają utlenianiu.

3. Do oceny jakości powłok konieczne jest stosowanie przynajmniej trzech kryteriów:

♦ współczynnik dyfuzji węgla — określa zdolność powłoki do zabezpieczania materiału przed nawęglaniem,

♦ stabilność mikrostruktury powłoki w warunkach pracy — określa trwałość powłoki,

♦ stopień nawęglania materiału — określa rzeczywistą skuteczność powłoki w warunkach przemysłowych.

4. Z punktu widzenia stabilności fazowej, odporności na zmęczenie cieplne i rzeczywistej skuteczności ochronnej powłoki (rozumianej jako grubość nawęglania materiału podłoża), powłoka typu Al-Cu jest zdecydowanie lepsza niż powłoka Al-Si i Al-Fe.

5. Obecność powłoki może wpływać ujemnie na właściwości odlewu. Obserwowane w trakcie badań obniżenie właściwości mechanicznych materiału z powłoką jest jednak wielokrotnie mniejsze niż w przypadku nawęglania materiału nieosłoniętego powłoką. Negatywny wpływ obecności powłoki na

badane właściwości odlewu można minimalizować poprzez dostosowywanie współczynnika rozszerzalności cieplnej podłoża do powłoki.

Porównanie właściwości powłoki typu Al-Cu konstytuowanej metodą proszkową, pasty i odlewniczą prowadzi do następujących wniosków:

1. Powłoki, niezależnie od metody wytwarzania, zachowują czasową zdolność do hamowania dyfuzji węgla z atmosfery do podłoża.

2. O skuteczności działania powłoki decyduje początkowa zawartość aluminium, szybkość jego utleniania oraz szybkość rozpuszczania się powłoki w podłożu.

3. Najlepsze właściwości ochronne wykazała powłoka wykonana metodą proszkową, następnie odlewniczą i pasty.

4. Metoda wytwarzania powłoki ma istotny wpływ na jej grubość oraz udział i morfologię poszczególnych składników strukturalnych. Wynikiem tych różnic jest obserwowane zróżnicowanie trwałości powłoki.

5. Dobrą odporność powłoki na nawęglanie zapewnia wysoki udział fazy (Ni, Fe)Al w jej zewnętrznej strefie. Taką budową charakteryzuje się powłoka wykonana metodą proszkową i pasty. Natomiast obecność w zewnętrznej strefie wydzielań węglików $M_{23}C_6$ czy fazy α (Fe, Cr, Ni) o odmiennych niż faza (Ni, Fe)Al właściwościach (na przykład różnice w wartości współczynnikach rozszerzalności cieplnej i gęstości) wpływa negatywnie na odporność powłoki na wstrząsy cieplne.

LITERATURA

- [1] Adamczyk J., Szkaradek K., *Materiały metalowe dla energetyki jądrowej*. Wydaw. Polít. Śląskiej, Gliwice 1992.
- [2] Andrzejewski Cz., Staliwo chromowo-niklowo-manganowe na płyty denne pieców do obróbki cieplnej. *Metaloznawstwo i obr. cieplna*, 1979, nr 37, s. 6.
- [3] Aydin I., Bühler H.-E., Rahmel A., Ausscheidungsverhalten der hitzebeständigen austenitischen Gußstähle G-X40CrNiSi 25 20, G-X40NiCrSi 35 25 und G-X35CrNiSiNb 24 24. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1983, nr 10, s. 421.
- [4] Barbabela G. D. i inni, Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-resistant Cast HP Steel. *Mat. Char.*, 1991, nr 26, s. 1.
- [5] Barbabela G. D. i inni, Phase Characterization in Two Centrifugally Cast HK Stainless Steel Tubes. *Mat. Char.*, 1991, nr 26, s. 193.
- [6] Barcik J., Proces wydzielania fazy sigma w chromowo-niklowych stalach austenitycznych. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 340, Katowice 1979.
- [7] Barcik J., Stopy na rury pirolityczne. Skład chemiczny, struktura i właściwości eksploatacyjne. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 1487, Katowice 1995.
- [8] Beck K. E., *Zum Kriechverhalten der hochwärmfesten Gußlegierung G-X40NiCrNb3525 in aufkohlender, oxidierender-aufkohlender und oxidierender-aufschwefelnder-aufkohlender Atmosphäre*. Praca doktorska, Technischen Hochschule Darmstadt, Darmstadt 1986.
- [9] Biedunkiewicz A., Piekarski B., Microstructure of Carburized Zone in Cast Steel Type 30-18. *Mater. EUROMAT'99*, WILEY-VCH Verlag GmbH, FRG 2000, v. 7, s. 281.
- [10] Blicharski M., *Odkształcenie i pęknięcie*. Wydaw. AGH, Kraków 2002.
- [11] Błażewski S., Mikoszewski J., *Pomiary twardości metali*. WNT, W-wa 1981.
- [12] Bojarski Zb., Barcik J., Bogdańska-Skuza K., Struktura staliwa H25N20Nb stosowanego na rury piecowe do rozkładu gazu ziemnego. *Hutnik*, 1977, nr 7/8, s. 331.
- [13] Bojarski Zb. i inni, Problemy eksploatacyjne rur katalitycznych reformingu parowego. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 266, Katowice 1978.
- [14] Bongartz K., Lupton D. F., Schuster H. A Model to Predict Carburization Profiles in High Temperature Alloys. *Metall. Trans. A*, vol. 11a, Nov. 1980, s. 1884.
- [15] Borisow W. T., Borisow W. I., Primienienie EBM dla izuczenia kinetiki rosta sloev pri gieterofaznoj diffuzii. *Zašč. Pokr. Metall.*, 1977, nr 11, s. 24.
- [16] Bose S. K., Grabke H. J., Diffusion Coefficient of Carbon in Fe-Ni Austenite in the Temperature Range 950 — 1100°C. *Z. Metallkde.*, 1976, nr 1, s. 8.
- [17] Brandis H. i inni, Reaktionskinetische Vorgänge in Eisen-Nickel-Chrom-Wolfram Legierungen an der Grenzfläche Gas/Metall in dotiertem Helium bei Temperaturen bis 950°C (Teil 1/2). *Thyssen Edelst. Techn. Ber.*, 1984, nr 2, s. 199, 229.
- [18] Bulietov J. B. i inni: Uvličenje stóikosti žaroprocnyh otlivok dla detaliej termiceskovo oborudovania. *Lit. Proizv.*, 1981, nr 11, s. 21.
- [19] Bühler H. E., Rahmel A., Schüller H. J., Beobachtungen bei der Aufkohlung und „irreversiblen“ Umwandlung von Eisen-Chrom-Nickel-Kohlenstoff-Legierungen. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1967, nr 3, s. 223.
- [20] Cieśla M., Analiza procesów pęknięcia aluminiowych warstw żaroodpornych i ocena ich wpływu na trwałość stopu ŻS6U w warunkach obciążeń o charakterze małowykłowym. *Inż. Mat.* 2000, nr 4, s. 160.

- [21] **Chimuszyn F.**, *Żaroproczyne stali i spławy*. Wydaw. Metalurgia, Moskwa 1964.
- [22] **Christ H. J., Christi W., Sockel H. G.**, Aufkohlung von Hochtemperaturwerkstoffen, Teil 1, 2. *Werkst. u. Korrosion*, 1986, nr 37, s. 385, 437.
- [23] **Christodulu P.**, *Przeciwawęgleniowe powłoki na bazie Al, Cu, Fe, i Si na wysokostopowym podłożu stalowym*. Praca doktorska, Polit. Szczecińska, Szczecin 1984 (praca niepublikowana).
- [24] **Christodulu P., Kubicki J., Piekarski B.**, Sposób zabezpieczenia części konstrukcyjnych narażonych na nawęglanie i utlenianie. *Patent PRL nr 137851* z dn. 22.10.1987.
- [25] **Christodulu P., Kubicki J., Piekarski B.**, Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. *Patent PRL nr 148 506* z dn. 12.04.1990.
- [26] **Christodulu P., Piekarski B.**, Wpływ Ni, Cr i C na energię łamania staliwa austenitycznego w próbie udamności w wysokiej temperaturze. *Mater. Symp. Nauk. ITMO AGH, Kraków 1986*, s. II, s. 95.
- [27] **Christodulu P., Piekarski B.**, Schutz von G-XNiCrSi 37.17 - Stahlguß mittels eines Al-Cu- Überzugs vor den Auswirkungen aufkohlender Atmosphäre. *Neue Hütte*, 1986, v. 5, s. 196.
- [28] **Christodulu P., Piekarski B., Kubicki J.**, Wpływ obróbki mechanicznej na kinetykę nawęglania staliwa L35H17N36S w atmosferze gazowej. *Prac. Nauk. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 1985*, nr 281, s. 61.
- [29] **Colombier L., Hochmann J.**, *Stale odporne na korozję i żaroodporne*. Wydaw. Śląsk, Katowice 1964.
- [30] **Cox G. J.**, A re-examination of compositional effects in cast, austenitic heat-resisting steels with particular reference to the use of niobium. *Brit. Foundryman*, 1978, nr 12, s. 263.
- [31] **Cox G. J.**, Some effects of composition on the properties of cast, austenitic heat-resisting steels. *Brit. Foundryman*, 1981, nr 1, s. 1.
- [32] **Czyrska-Filemonowicz A., Ennis P. J.**, Impact Strength and Transmission Electron Microscopy Investigations of Aged and Carburized Alloy 800H. *Nuclear Tech.*, 1984, v. 66, s. 149.
- [33] **Czyrska-Filemonowicz A., i inni**, Analiza zmian strukturalnych staliwa HK40 wywołanych eksploatacją rur w instalacji do parowego reformingu metanu. *Hutnik*, 1981, nr 11/12, s. 469.
- [34] **Detroye M. i inni**, Synthesis and characterisation of chromium carbides. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, nr 120, s. 85.
- [35] **Drotlew A., Piekarski B.**, Paleta piecowa. *Zgłoszenie w UP RP nr Wp-842* w dniu 2002.03.15.
- [36] **Drotlew A., Piekarski B.**, *Oprządkowanie technologiczne do pieców do obróbki cieplno-chemicznej. Projektowanie i eksploatacja*. Szczecin 1998 (praca niepublikowana).
- [37] **Drotlew A., Piekarski B.**, Żarowytrzymałe odlewy palet- uwagi konstrukcyjne i technologiczne. *Arch. Odlew.*, 2001, nr 1 s. 446.
- [38] **Dyląg Z., Jakubowicz A., Orłoś Zb.**, *Wytrzymałość materiałów*. T. 1, WNT, W-wa 1999.
- [39] **Ecob R. C., Lobb R. C., Kohler V. L.**, The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties. *J. Mater. Sc.*, 1987, nr 22, s. 2867.
- [40] **Farkas D., Ghasemi H., Grantz K.**, Computer Simulation of Sulfidation and Carburization Corrosion of Superalloys. High-Temperature Alloys. A publication of *Metall. Soc. AIME*. Edited by J. O. Stiger. 1984, s. 125.
- [41] **Farkas D., Ohla K.**, Modeling of Diffusion Processes During Carburization of Alloys. *Oxid. Met.*, 1983, vol. 19, nos. 3/4, s. 99.
- [42] **Garbiak M., Piekarski B.**, Influence of annealing/ carburizing on structure of 30%Ni/ 18%Cr NbTi cast steel. *Medziagotyra (Materials Science)*, 1999, v. 2(9), s. 58.
- [43] **Garbiak M., Piekarski B., Kubicki J.**, Anti-carburization coatings in Ni-Cr cast steel. *Mater. Inter. Baltic Conf. ME&BALTRIB'2001*, Jurmala, Latvia, Sept. 27 — 28, 2001, s. 125.
- [44] **Garbiak M., Piekarski B., Wysiecki M.**, Assessment of resistance to carburization of the cast austenitic steel 30%Ni/18%Cr-NbTi. *Archiwum TMiA, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 1999*, vol. 19 nr 1, s. 23.
- [45] **Geier M., Gobin F.**, Contribution à l'étude de la fissuration en cours solidification des austénites alliées à 25%Cr – 20%Ni en rapport avec leur teneur en carbone. *Métaux*, 1969, nr 8, s. 280.
- [46] **Głownia J.**, *Krystalizacja staliwa*. Skrypt AGH nr 1074, Kraków 1986.

- [47] Głownia J., *Odlewy ze stali stopowej — zastosowanie*. Wydaw. Fotobit, Kraków 2002.
- [48] Grabke H. J., Metal Dusting of Low- and High-Alloy Steels. *Corrosion*, 1995, nr 9, s. 711.
- [49] Grabke H. J., Wolf L., Carburization and Oxidation. *Mater. Sc. Eng.*, 1987, nr 87, s. 23.
- [50] Grzyb J., Trzciałkowski J., *Urządzenia do obróbki cieplnej w atmosferach regulowanych*. WNT, W-wa 1975.
- [51] Grzywacz B., Piekarski B., Stanowisko do analizy termicznej i różniczkowej stopów. *Prac. Nauk. Polít. Szczecińskiej*, Szczecin 1985, nr 281, s. 93.
- [52] Gutowski P., *Badanie przyczyn pęknięcia palet używanych w piecach do nawęglania*. Praca doktorska, Polít. Szczecińska, Szczecin 1989 (praca niepublikowana).
- [53] Gutowski P., The use of finite element method to calculate tessellated stresses in multiphase alloys. *Mater. 10th Congress on Material Testing, Budapest 1991*, 7-11 Oct. 1991, v. 1, s. 267.
- [54] Gutowski P., Piekarski B., Analiza przyczyn niszczenia palet do pieców do obróbki cieplno-chemicznej. *Prac. Nauk. Polít. Szczecińskiej*, Szczecin 1985, nr 281, s. 33.
- [55] Gutowski P., Piekarski B., *Wpływ kształtu ścianki odlewu na jej odporność na zmęczenie cieplne*. Szczecin 1989 (praca niepublikowana).
- [56] Gutowski P., Piekarski B., Zmiana własności mechanicznych staliwa typu 17/36 w zakresie temperatur 293 - 1173 K. *Mater. XIV Symp. Nauk. ITMO AGH, Kraków 1988*, s. 123.
- [57] Hall D. J., Hossain M. K., Jones J. J., Factors affecting carburization behaviour of cast austenitic steels. *Mater. Performance*, 1985, Jan., s. 25.
- [58] Harrison J. M. i inni, The Gaseous Carburisation of Austenitic Steels. *Werkst. u. Korrosion*, 1979, nr 30, s. 785.
- [59] Heimann P., Die Vakuumwärmebehandlung. Heutiger Stand und die zukünftigen Entwicklung. *Mater. IV Semin. „Obróbka cieplna“*, SECO/WARWICK, Świebodzin, 1998, 16 — 17.09.1998.
- [60] Hemptenmacher J., Grabke H. J., Einflüsse kleiner Zusätze von Niob oder Cer auf Korrosion und Kriechen von Incoloy 800 in CO-H₂O-H₂-Atmosphären. *Werkst. u. Korrosion*, 1983, nr 34, s. 333.
- [61] Hernas A., Stabilność strukturalna i procesy dekohezji stali typu 0H2M(Nb) poddanych pelzaniu i zmęczeniu w podwyższonej temperaturze. Wydaw. Polít. Śląskiej, Hutnictwo nr 38, Gliwice 1990.
- [62] Hernas A., *Żarowytrzymałość stali i stopów — cz. I*. Wydaw. Polít. Śląskiej, Gliwice 1999.
- [63] Hernas A., Maciejny A., *Żarowytrzymałe stopy metali*. Wydaw. PAN Oddz. Katowice -Wrocław 1989.
- [64] Hetmańczyk M., *Podstawy nauki o materiałach*. Wydaw. Polít. Śląskiej, Gliwice 1998.
- [65] *High Temperature Materials Corrosion in Coal Gasification Atmospheres*. Edited by J. F. Norton. Elsevier Sc. Publishers, London — New York 1984.
- [66] Holm R. A., Evans H. E., The resistance of 20Cr/25Ni steels to carbon deposition. I, II, III. *Werkst. u. Korrosion*, 1987, nr 38, s. 115, 166, 219.
- [67] Ibañez R. A. P. i inni, Effects of Si Content on the Microstructure of Modified-HP Austenitic steels. *Mat. Char.*, 1993, nr 30, s. 243.
- [68] Ivanov W. N., Konov A. U., Legirovanie niobem żaroprocznych staley. *Lit. Proizv.*, 1987, nr 4, s. 12.
- [69] Jakowluk A., *Procesy pelzania i zmęczenia w materiałach*. WNT, W-wa 1993.
- [70] Jasiński W., Piekarski B., Badanie wydzielen w stabilizowanym staliwie żarowytrzymałym przy pomocy mikroskopu skaningowego. *Arch. Odlew.*, 2001, nr 1, s. 155.
- [71] Kane R. H., Effect of Silicon Content and Oxidation Potential on the Carburization of Centrifugally Cast HK-40. *Corrosion-NACE*, 1981, nr 4, s. 187.
- [72] Kane R. D., Cayard M. S., Select Materials for High Temperatures. *Chemical Eng. Prog.*, 1995, March, s. 83.
- [73] Kniaginín G., *Staliwo. Metalurgia i Odlewnictwo Staliwo*. Wydaw. Śląsk, Katowice 1977.
- [74] Kołokolcev W. M. i inni, Povyšenie sroka služby otlivok iz žarostojkoj stali modyficirovaním. *Lit. Proizv.*, 1991, nr 5, s. 8.
- [75] Kubicki J., *Odlewnicze powłoki ochronne Al-Cu na staliwie żarowytrzymałym*. *Prac. Nauk. Polít. Szczecińskiej*, Szczecin 1996, nr 529.

- [76] Kubicki J., Piekarski B., Austenitic steel castings resistant against high-temperature corrosion. *Mater. Inter. Sc. Conf. CO-MAT-TECH 2001*, Trnava, Slovakia, Okt. 25-26, 2001, s. 227.
- [77] Kubicki J., Piekarski B., Cast steel castings resistant to high-temperature corrosion. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Katowice 1999, nr 41, s. 210.
- [78] Kubicki J., Piekarski B., Methods of improvement of resistance to carburization of creep-resistant cast steel. *Metallurgia*, 2001, nr 1, s. 47.
- [79] Kubicki J., Piekarski B., Podwyższenie trwałości odlewanych elementów konstrukcyjnych pieców do obróbki cieplno-chemicznej. *Przeg. Odlew.*, 1995, nr 4, s. 149.
- [80] Kubicki J., Piekarski B., Staliwo austenityczne stosowane do budowy pieców do nawęglania — stan obecny i kierunki rozwoju. *Mater. Konf. „Podwyższanie trwałości elementów maszyn”*. Prac. Nauk. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 1988, nr 372, s. 73.
- [81] Kubicki J., Piekarski B., Structure and Carburization Resistance of Al-Cu Casting Coatings. *Mater. Inter. Conf. AMT' 98*, 17-21.05.1998, Krynica 1998, Inż. Mat., 1998, nr 4, s. 1104.
- [82] Kubicki J., Piekarski B., Structure and Properties of Protective Coatings Al-Cu Obtained by the Casting Method. *Mater. Inter. Conf. EUROMAT' 98*, 22-24. July 1998, Lisboa, Portugal, v. II, s. 141.
- [83] Kubicki J., Piekarski B., Zur Bewertung des Desoxydations-effekts von Cr-Ni- Stahlguß. *Gießereitechnik*, 1986, v. 11, s. 339.
- [84] Kubicki J., Piekarski B., Lenart St., Przemiany fazowe w strukturze odlewniczych powłok Al-Cu zachodzące podczas eksploatacji. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Rzeszów 1998, nr 36, s. 129.
- [85] Kula P., Olejnik J., Nawęglanie próżniowe; technologia, ekonomia, przyszłość. *Mat. V Semin. „Nowoczesne trendy w obróbce cieplnej”*, SECO/WARWICK, Świebodzin, 2001, 20 — 21.09.2001.
- [86] Kula P. i inni, Postęp w technologii nawęglania. *Inż. Mat.*, 2000, nr 3, s. 101.
- [87] Lai G. Y., Heat-Resistant Materials for Furnace Parts, Trays, and Fixtures. *ASM Handbook — Heat Treating*, 1991, v. 4, s. 510.
- [88] Laszlo F., Tessellated stresses. *Trans. JISI*, 1943, v. 147, s. 173.
- [89] Ledjef K., Rahmel A., Schorr M., Oxidation und Aufkohlung hochlegierter Werkstoffe für Crackrohre — Teil 1/2. *Werkst. u. Korrosion*, 1979, nr 30, s. 767 oraz 1980, nr 31, s. 83.
- [90] Lenart St., Piekarski B., Mikrostruktura i własności staliwa L30H18N30SiNbTi po procesie starzenia. *Archiwum TMI*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań-Szczecin 1995, z. 14, s. 93.
- [91] Lenart St., Piekarski B., Przydatność pomiaru indukcji magnetycznej do oceny zmian zachodzących w staliwie typu 17/36 w wyniku starzenia. *Mater. XIII Symp. Nauk. Wydz. TIMO AGH, Kraków 1987*, s. 169.
- [92] Lewis H., Factors affecting corrosion-resistance of high-temperature alloys in carburising gases. *Br. Corros. J.*, 1968, v. 3, s. 165.
- [93] Lutze-Birk A., Wnuk W., Stverka B., Radioizotopowa metoda zglądów skośnych do badania dyfuzji w cienkich warstwach. *Radiostopy*, 1978, nr 6, s. 795.
- [94] Łaskawiec J., *Fizykochemia powierzchni ciała stałego*. Wydaw. Polit. Śląskiej, Gliwice 2000.
- [95] Mańczak K., *Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania*. Wydaw. N-T, W-wa 1977.
- [96] Martynowicz-Lis K., Informacja o produkcji odlewów stalowych w Polsce. *Biulet. IO*, 2000, nr 3, s. 25.
- [97] Maślanka F., Pakulski F., *Żaroodporność staliwa austenitycznego z obniżoną zawartością niklu*. Współ. Osiągnięcia Odlew., Kraków 1975, z. 1, s. 114.
- [98] Matsushima M. i inni, Effect of Carburizing on High Temperature Tensile Properties of Centrifugally Cast HK 40. *Trans. ISIJ*, 1985, v. 25, s. B-271.
- [99] Mikułowski B., *Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe — Nadstopy*. Wydaw. AGH, Kraków 1997.
- [100] Mitchell D. R. G., Young D. J., A kinetic and morphological study of the coking of some heat-resistant steels. *J. Mater. Sc.*, 1994, v. 15, s. 357.
- [101] Moszczyński A., *Nawęglanie gazowe stali*. WNT, W-wa 1983.

- [102] Mrowec St., Werber T., *Nowoczesne materiały żaroodporne*. WNT, W-wa 1982.
- [103] *Naprężenia cieplne*. Praca zbiorowa pod red. **Zb. Ortosia**. PWN, W-wa 1991.
- [104] Niemczura Z., Trójfazowy obszar równowagi $\gamma/M_{23}C_6/M_7C_3$ w układach Fe-Cr-C i Fe-Cr-Ni-C. *Prac. Nauk. Polif. Poznańskiej*, Poznań 1991. Rozprawy Nr 247.
- [105] Niemczura Z., Kunze J., Carbide equilibria in austenitic Cr-Ni steel at 1273 K. *S. Research*, 1990, nr 2, s. 77.
- [106] Norton J. F. i inni, Factors affecting the high-temperature carburisation behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments. *Werkst. u. Korrosion*, 1981, nr 32, s. 467.
- [107] Pachowski M., Żaroodporne materiały metaliczne do budowy urządzeń do obróbki cieplnej metali. *Biul. IMP*, 1971, z. 1(93), s. 3.
- [108] Pachowski M., Andrzejewski Cz., *Stopy żaroodporne w budowie urządzeń technologicznych*. Wydaw. IMP, A-13, W-wa 1973.
- [109] Padilha A. F., Rios P. R., Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels, *ISIJ Inter.*, 2002, nr 4, s. 325.
- [110] Pakulski J., Badania niektórych własności austenitycznego staliwa żaroodpornego z obniżoną zawartością niklu. *Zesz. Nauk. AGH, Kraków* 1974, s. Metalurgia i Odlewnictwo z. 59, nr 438, s. 53.
- [111] Pawłowski W. i inni, Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. *Patent PRL nr 111575*, 15.11. 1981.
- [112] Piekarski B., A study of the carburizing of cast steel type 30/18 Nb-Ti. *Corr. Rev.*, 2001, v. 19, nr 5-6, s. 453.
- [113] Piekarski B., Carburized zone in austenitic cast steel type 18/30 with additions Nb and Ti. *Mater. VI Inter. Conf. „ Carbides-nitrides-borides”*, Polit. Poznańska, Kołobrzeg 1993, s. 17.
- [114] Piekarski B., *Dobór podstawowych składników staliwa austenitycznego na elementy pieców do nawęglania*. Praca doktorska, Polit. Szczecińska, Szczecin 1986 (niepublikowana).
- [115] Piekarski B., Dobór zawartości Nb i Ti w staliwie typu 18/30 pod kątem jego zastosowania na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Słowacja – Żilina 1997, nr 33, s. 80.
- [116] Piekarski B., Effect of Nb and Ti additions on microstructure and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Mater. Char.*, 2002, nr 47/3-4, s. 181.
- [117] Piekarski B., Einfluß von Nickel, Chrom und Kohlenstoff auf die Aufkohlungstandigkeit von austenitischen Stahlguß. *Neue Hütte*, 1990, v. 3, s. 92.
- [118] Piekarski B., Korozja staliwa austenitycznego w atmosferze nawęglającej. *Archiwum TMiA*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 1993, z. 12, s. 169.
- [119] Piekarski B., Makroskopowe aspekty zużycia odlewów palet stosowanych w piecach do nawęglania. *Archiwum TMiA*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 2000, vol. 20, nr 1, s. 127.
- [120] Piekarski B., Mikrostrukturalne aspekty zużycia odlewów pracujących w piecach do nawęglania. *Archiwum TMiA*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 2001, vol. 21, nr 1, s. 127.
- [121] Piekarski B., Nawęglanie odlewanych, wysokostopowych materiałów przeznaczonych na ruszty do nawęglania. *Acta Metallurgica Slovaca*, 1999, nr 5, s. 519.
- [122] Piekarski B., Palety do pieców do obróbki cieplno-chemicznej - uwagi konstrukcyjne i technologiczne. *Przeg. Odlew.*, 1984, nr 5, s. 181.
- [123] Piekarski B., Projektowanie odlewanych nośników wsadu w piecach do nawęglania w oparciu o badania ich zużycia. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Kielce 1995, nr 24, s. 95.
- [124] Piekarski B., Staliwo G-X30NiCrSiNbTi 30-18 do pracy w atmosferach nawęglających. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Katowice-Opole 1999, nr 40, s. 183.
- [125] Piekarski B., The characteristic of precipitates in 18%Cr/ 30%Ni cast steel with additions of Nb and Ti. *Mater. 14th Inter. Sc. Conf. AMT' 95*, May 17-21, Gliwice-Zakopane 1995, „Scripta”, s. 103.
- [126] Piekarski B., Uvlicenie stoikosti otlivok dlia detaliej termiceskovo oborudovania. *Mater. VI-th Inter. Baltic Conf. ME' 96*, KUT Department of Materials Engineering, 22-23 Oct. 1996, Kaunas 1996, Lithuania, s. 102.

- [127] **Piekarski B.**, Węgliki w stabilizowanym staliwie austenitycznym. *Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN Oddz. Katowice, Katowice 2000, nr 42, s. 96.
- [128] **Piekarski B.**, Wpływ Si, Nb i Ti na temperaturę początku i końca krzepnięcia staliwa austenitycznego typu 18/30. *Mater. Konf. AMT' 92, Stopy żelaza „B”*, Warszawa - Popowo 1992, s. 215.
- [129] **Piekarski B.**, Wytapianie staliwa austenitycznego w piecu indukcyjnym z wyłożeniem kwaśnym. *Mater. I Inter. Conf. of Faculty of Foundry Eng.*, 8-9.VI.1995, Wyd. Odlew. AGH, Kraków 1995, s. 65.
- [130] **Piekarski B.**, Zakres temperatur krzepnięcia staliwa austenitycznego. *Mater. Symp. „Tendencje rozwojowe w technologii maszyn”*, KTBM PAN Oddz. Poznań, WSI Zielona Góra 1992, sekcja III, s. 153.
- [131] **Piekarski B., Christodulu P., Kubicki J.**, Wpływ nawęglania i wyżarzania na udarność na gorąco staliwa LH17N36S. *Ochrona przed korozją*, 1984, nr 4, s. 230.
- [132] **Piekarski B., Garbiak M.**, Effect of Nb and Ti on microstructure and mechanical properties of 30%Ni–18%Cr cast steel after annealing. *Metalurgija*, 2002, nr 2, s. 77.
- [133] **Piekarski B., Kubicki J.**, Ocena efektu odtleniania staliwa L40H17N36S różnymi odtleniaczami. *Nowoczesne metody oceny jakości stopów*. PAN Oddz. Katowice, Polit. Śląska, Gliwice 1985, s. 159.
- [134] **Piekarski B., Kubicki J.**, Ochrona oceli na odlitki 36%Ni/18%Cr powłaki na bazi gliniku przed wlvem atmosfery nasycenę uhlkem. *Slévárenství*, 2002, nr 4, s. 140.
- [135] **Piekarski B., Lenart St., Kubicki J.**, Badania dylatometryczne staliwa LH17N36S w stanie lanym i nawęglonym. *Prac. Nauk. Polit. Szczecińskiej*, Szczecin 1985, nr 281, s. 43.
- [136] **Piekarski B., Prowans St.**, *Sprawozdanie CPBR 2.4, cel A 1.2.3 „Opracowanie i wdrozenie technologii odlewania nowego staliwa typu Fe-Ni-Cr-C na części konstrukcyjne pieców do nawęglania”*, Polit. Szczecińska, Szczecin 1989 (niepublikowana).
- [137] **Piekarski B., Wysiecki M.**, Staliwo żarowytrzymałe na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania. *Inż. Mat.*, 1987, nr 5-6, s. 135.
- [138] **Piekarski B., Wysiecki M.**, Wpływ niklu, chromu i węgla na odporność na nawęglanie staliwa austenitycznego. *Mater. Konf. „Podwyższanie trwałości elementów maszyn” Prac. Nauk. Polit. Szczecińskiej*, Szczecin 1988, nr 372, s. 106.
- [139] **Piekło J.**, Analiza odkształceń i naprężeń podczas krzepnięcia i stygnięcia odlewu na podstawie obliczeń numerycznych wykonanych z wykorzystaniem modułu MAGMAstress. *Biulet. IO*, 1999, nr 4, s. 17.
- [140] **Piekło J., Pysz St.**, Kształtowanie wytrzymałościowe odlewu palety transportowej stosowanej w piecach tunelowych na podstawie analizy numerycznej pola temperatury i stanu naprężenia. *Biulet. IO*, 2000, nr 1, s. 3.
- [141] **Podrzucki Cz., Szopa J.**: *Piece i urządzenia metalurgiczne stosowane w odlewnictwie*. Wydaw. „Śląsk”, Katowice 1982.
- [142] **Pomorski K., Piekarski B., Kubicki J.**, O przydatności pomiaru wielkości momentu magnetycznego do oceny stopnia nawęglania staliwa Ni-Cr. *Prac. Nauk. Polit. Szczecińskiej*, Szczecin 1985, nr 281, s. 53.
- [143] *Poradnik inżyniera – Odlewnictwo*. Praca zbiorowa. Wydaw. N-T, W-wa 1986.
- [144] **Powell D. J., Pilkington R., Miller D. A.**, The precipitation characteristics of 20%Cr/25% Ni-Nb stabilised stainless steel. *Acta Metall.*, 1988, nr 36, s. 713.
- [145] *Prospekty firm: AFE, BOUTTÉ, COURTH, CRONITE, FAI, Lohmann, POSE-MARRE, TECHNOALLOY.*
- [146] **Quadackers W. J., Schuster H.**, Corrosion of High Temperature Alloys in the Primary Circuit Helium of High Temperature Gas Cooled Reactors – Part 1 and 2. *Werkst. u. Korrosion*, 1985, nr 36, s. 141, 335.
- [147] **Richert R.**, *Form-und gießgerechtes Konstruieren*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984.
- [148] **Roach D. B., VanEcho J. A.**, Comparison of the Properties of the HK-40 and HP-45 Cast Heat-Resistant Alloys. *Stainless Steel Castings*. ASTM Special Technical Publication 756, Philadelphia 1980, s. 275.
- [149] **Roesch K., Zimmermann K.**: *Stahlguß*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1966.

- [150] Schnaas A., *Veränderung der Eigenschaften hochwarm fester Stähle durch Aufkohlung und karbidenscheidung*. Praca doktorska, Max-Planck-Institut, Düsseldorf 1977.
- [151] Schnaas A., Grabke H. J., High-Temperature Corrosion and Creep of Ni-Cr-Fe Alloys in Carburizing and Oxidizing Environments. *Oxid. Metals*, 1977, nr 5, s. 387.
- [152] Shinoda L., T. I inni, The Effect of Single and Combined Additions of Ti and Nb on the Structure and Strength of the Centrifugally Cast HK40 Steel. *Trans. ISIJ*, 1978, v. 18, s. 139.
- [153] Shinohara T. i inni, Development of Non-Destructive Technique for Measuring Carburization Thickness and of a New Carburization-Resistant Alloy. *Werkst. u. Korrosion*, 1986, nr 37, s. 410.
- [154] Skarbiński M., Skarbiński J., *Technologiczność konstrukcji maszyn*. WNT, W-wa 1982.
- [155] Soares G. i inni, Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels. *Mat. Char.*, 1992, nr 39, s. 387.
- [156] Sobusiak T., *Przepływ węgla w procesie nawęglania stali w atmosferach endotermicznych*. Wydaw. IMP, A-29, W-wa 1979.
- [157] Sourmall T., Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels, *Mater. Sci. Tech.*, 2001, vol. 17, s. 1.
- [158] Staub F. i inni, *Metaloznawstwo*. Śląskie Wydaw. Techniczne, Katowice 1994.
- [159] *Steel Castings Handbook*, Supplement 2, Steel Founder's Society of America, 1999.
- [160] Steel C., Engel W., A Study of the Carburization Resistance and Ranking of Cast Heat Resistant Stainless Steels. *AFS Inter. Cast Met. J.*, 1981, Sept., s. 28.
- [161] Steinkusch W., Hitzebeständiger Stahlguß für Wärmebehandlungsanlagen. *Gas Wärme Inter.*, 1987, nr 6, s. 340.
- [162] Steinkusch W., Neue Ergebnisse über das Aufkohlungsverhalten von Stählen für Pyrolyserohre und Entwicklungstendenzen. *Werkst. u. Korrosion*, 1986, nr 37, s. 398.
- [163] Steinkusch W., Verbesserte Werkstoff und Konstruktionen verringern Betriebskosten bei der Wärmebehandlung. *Fachberichte Hütten. Metall.*, 1985, nr 9, s. 746.
- [164] Swales G. L., Materials selection consideration for petrochemical furnace tubes. *Rev. int. Htes. Temp. et Réfract.*, 1976, nr 3, s. 146.
- [165] Telejko J., Temperatura odlewania staliwa chromowego i chromowo-niklowego. *Przeg. Odlew.*, 1978, nr 12, s. 293.
- [166] Thomas C. W., Borshevsky M., Marshall A. N., Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes microstructural methods. *Mater. Sc. Technol.*, 1992, nr 10, s. 855.
- [167] Thorvaldsson T., Dunlop G. L., Effect of stabilizing additions on precipitation reactions in austenitic stainless steel. *J. Met. Sc.*, 1982, nr 16, s. 184.
- [168] Tillack D. J., Guthrie J. E., Select the Right Alloys for Refineries and Petrochemical Plants. *Chem. Eng. Prog.*, 1999, Feb., s. 59.
- [169] Tůma H., Ciznerová M., Vyklický M., Precipitace karbidu typu M_6C u materiálu Cr25 Ni35Nb v závislosti na obsahu přítomného uhlíku a křemíku. *Hutnické listy*, 1991, nr 11/12, s. 43.
- [170] Tybulczuk J., Martynowicz-Lis K., Produkcja odlewów w świecie. *Biulet. IO*, 2000, nr 3, s. 26.
- [171] *Union Carbide Corporation*, Dec. 1986, ME, s. 198.
- [172] Vyklický M. i inni, Änderungen der Structure und der chemischen Zusammensetzung von Rohrwerkstoffen bei der Hochtemperaturpyrolyse. *Werkst. u. Korrosion*, 1987, nr 38, s. 237.
- [173] Vyklický M., Měřička M., Widerstandsfähigkeit hitzebeständiger Stähle gegen Aufkohlung. *Werkst. u. Korrosion*, 1969, nr 11, s. 931.
- [174] Wala A. i inni, Wpływ temperatury na własności mechaniczne staliwa HK-40. *Ochrona przed korozją*, 1984, nr 4, s. 84.
- [175] Wala A., Kupka M., Wróblewski J., Własności mechaniczne i struktura staliwa HK-40 nawęglonego w procesie pirolizy. *Ochrona przed korozją*, 1984, nr 3, s. 56.

- [176] Wang F., Northwood D. O., The Effect of Carbon Content on the Microstructure of an Experimental Heat-Resistant Steel. *Mat. Char.*, 1993, nr 31, s. 3.
- [177] Wen-Tai H., Honeycombe R. W. K., Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels. *Mater. Sc. Technol.*, 1985, v. 1, s. 390.
- [178] Weroński A., *Zmęczenie cieplne metali*. Wydaw. N-T, W-wa 1983.
- [179] Weroński A., Hejwowski T., *Problematyka trwałości elementów pracujących przy podwyższonych temperaturach*. Wydaw. Polit. Lubelskiej, Lublin 1993.
- [180] Widanka K., Nawęglanie próżniowe – doświadczenia badawcze. *Mater. IV Semin. „Obróbka cieplna” SECO/WARWICK*, Świebodzin, 16-17.09.1998.
- [181] Williams D. S., Möller R., Grabke H. J., The High-Temperature Corrosion of Alloy 800 in Carburizing, Oxidizing, and Sulfidizing Environments. *Oxid. Met.*, 1981, nr 3/4, s. 253.
- [182] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J., *Odształcenie i pękanie metali*. Wydaw. N-T, W-wa 1999.
- [183] Wu X. Q. i inni, Structure Degradation of 25Cr35Ni Heat-Resistant Tube Associated with Surface Coking and Internal Carburization. *J. Mater. Eng. Perf.*, 1998, nr 7, s. 667.
- [184] Wysiecki M., Komputerowe programowanie składu chemicznego i właściwości mechanicznych stopów wieloskładnikowych. *Archiwum TMiA*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 1993, z. 12, s. 63.
- [185] Wysiecki M., Łabuć L., Methode der Polyoptimierung zur Ermittlung am Beispiel der Mehrstoffbronzen. *Neue Hütte*, 1989, v. 10, s. 391.
- [186] Wysiecki M., Łabuć L., Polyoptimierung der Legierungszusammensetzung von Mehrstoff-Aluminium-Bronzen. *Neue Hütte*, 1990, v. 2, s. 46.
- [187] Yamasaki D., Hirata I., Study on the Carburizing Phenomenon of Heat-Resisting Cast Steel for Pyrolysis Tubes. *Tech. Rev.*, 1977, nr 1, s. 294.
- [188] Yoshikawa K. i inni, The Relation between Carburization Resistance and Surface Oxide Film of Heat Resistant Steels for Petrochemical Plants. *Sumitomo Search*, 1986, nr 33, s. 45.
- [189] Zabelin S. F., Tichonov A. S., Zemskij S. W., Diffuzija pri termocikličeskoj obrabotkie stali. *Fizika i Chimia Obrabotki Materialow*, 1982, nr 6, s. 115.
- [190] *Zarys metalurgii i odlewnictwa staliwa*. Praca zbiorowa pod red. A. Staronki. Wydaw. AGH, nr 1023 – cz. I, II, Kraków 1986.
- [191] Zhu S. J. i inni, Effect of niobium on creep and creep crack growth of cast Ni-Cr austenitic steel. *Mater. Sc. Technol.*, 1990, nr 5, s. 1193.
- [192] Żuchowski R., *Analiza procesu zniszczenia podczas zmęczenia cieplnego metali*. Prac. Nauk. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1986. Monografie nr 18.
- [193] Żuchowski R., *Zmęczenie cieplne metali i elementów konstrukcji*. Prac. Nauk. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1981. Monografie nr 15.

STRESZCZENIE

ODLEWY ZE STALIWA AUSTENITYCZNEGO W BUDOWIE PIECÓW DO NAWĘGLANIA.

Teoretyczne i praktyczne aspekty podwyższania trwałości

Prezentowana praca dotyczy zagadnień związanych z podwyższaniem trwałości odlewanych żarowytrzymałych elementów wyposażenia pieców do nawęglania, a w szczególności odlewów służących do uformowania i transportu nawęglanego wsadu.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów i można ją umownie podzielić na część literaturową i badawczą. W pierwszej części, w rozdziałach od 1 do 3, na podstawie literatury i badań własnych, scharakteryzowano i sklasyfikowano żarowytrzymałe elementy wyposażenia pieców, zestawiono typowe stopy stosowane do ich wykonywania oraz dokonano przeglądu dotychczas prowadzonych badań na temat wpływu atmosfery nawęglającej i cyklicznych zmian temperatury pracy na zmiany mikrostruktury i właściwości staliwa austenitycznego, a także możliwości podwyższania jego odporności na nawęglanie i zmęczenie cieplne. Zaprezentowano również przykłady rozwiązań konstrukcyjnych charakterystycznych dla tej grupy produktów. W drugiej zasadniczej części rozprawy dokonano rozwinięcia indywidualnych i zespołowych wyników badań autora z zakresu materiałowych aspektów podwyższania trwałości odlewanych elementów wyposażenia pieców do nawęglania. W rozdziale 4 sformułowano cel i tezę pracy. W rozdziale 5 omówiono proces niszczenia odlewów, na przykładzie odlewów wycofanych z eksploatacji. W rozdziale szóstym przedstawiono wyniki badań nad doborem składu chemicznego klasycznego (typu Fe-Ni-Cr-C) i stabilizowanego staliwa austenitycznego przeznaczonego na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania. Badania prowadzono w typowych warunkach nawęglania stali: temperatura 900°C, potencjał węglowy atmosfery 0,9%. W pierwszym etapie objęto badaniami następujący zakres zawartości składników stopowych (%mas.): 18 — 40% niklu, 17 — 30% chromu i 0,05 — 0,6% węgla. Wyznaczono matematyczne zależności opisujące wpływ poszczególnych pierwiastków na odporność na nawęglanie i własności mechaniczne po procesie nawęglania oraz na skłonność do pęknięć i stabilność wymiarową po nawęglaniu i zmęczeniu cieplnym. Wyprowadzone zależności dały podstawę do optymalizacji składu chemicznego stopu. W jej wyniku otrzymano staliwo o składzie 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr. W drugim etapie badań przeanalizowano, wykorzystując te same kryteria doboru, możliwość rozszerzenia składu opracowanego stopu o niob, tytan oraz podwyższenia w nim zawartości krzemu. Zawartość niobu zmieniano w przedziale 0 — 2%, tytanu 0,03 — 1%, a krzemu 1,2 — 3% (% mas.). W wyniku przeprowadzonych badań i obliczeń wykazano, że dodatki niobu i tytanu, poza odpornością na nawęglanie, obniżają właściwości użytkowe staliwa 0,3%C - 30%Ni - 18%Cr. W rozdziale siódmym przedstawiono wyniki badań nad zapewnieniem odlewom ochrony przed negatywnym oddziaływaniem atmosfery nawęglającej za pomocą powłok na osnowie aluminium. Powłoki wytwarzano trzema metodami: proszkową, pasty i odlewniczą. Wykazano, że są one w stanie czasowo zabezpieczyć żarowytrzymałe elementy wyposażenia pieców do nawęglania przed korozją wysokotemperaturową. W rozdziale 8 dokonano podsumowania uzyskanych wyników badań podając wnioski i uwagi.

ABSTRACT

AUSTENITIC STEEL CASTINGS USED IN CONSTRUCTION OF CARBURISING FURNACES.

Theoretical and practical aspects of increasing operating life

The study presented here relates some problems of increasing the life on performance of the creep-resistant cast elements used in carburising furnaces, specially of the castings used for preparation and transport of the charge to be carburised.

The study consists of eight chapters and conventionally can be divided into a reference literature part and a research part. In part first, in Chapters 1 to 3, basing on the data given in literature and own research, the creep-resistant elements of carburising furnaces were characterised and classified. The typical alloys used in their manufacture were compared, and the studies carried out so far on the effect of carburising atmosphere and cyclic changes of temperature on changes in the microstructure and properties of austenitic cast steel were reviewed, discussing also the possibilities of increasing the steel resistance to the carburising effect and to thermal fatigue. Some examples were given of novel designs, typically encountered in this group of products. The second and most important part of the dissertation discloses an output of the author's individual and joint researches on some material-related aspects of increasing the performance life of cast elements of the carburising furnaces. In Chapter 4 the objective of the study and its basic assumptions were formulated. In Chapter 5 the process of casting degradation was described, using as examples the castings withdrawn from use. Chapter 6 discloses the results of studies on the choice of chemical composition of a conventional Fe-Ni-Cr-C cast steel and of the stabilised austenitic cast steel used for construction elements of carburising furnaces. The research was conducted under typical conditions of the steel carburising process, i.e. at the temperature of 900°C, and carbon potential of the carburising atmosphere amounting to 0.9%. The first stage of the research covered the following range of the content of alloying elements (wt. %): 18 — 40% nickel, 17 — 30% chromium, and 0.05 — 0.6% carbon. Mathematical relationships were derived to describe the effect of individual elements on the resistance to carburising and mechanical properties after the process of carburising and on the tendency to crack formation and dimensional stability after carburising and under the effect of thermal fatigue. The derived relationships were used in optimising of the chemical composition of alloys. As a result of this optimising, cast steel of the following composition was produced: 0.3%C - 30%Ni - 18%Cr. At the second stage of the research an attempt was made to examine, basing on the same criteria of choice, the possibility of extending further the chemical composition of alloy to include niobium, titanium and increased silicon content. The content of niobium was changed in a range of 0 — 2%, of titanium in a range of 0.03 — 1%, and of silicon in a range of 1.2 — 3% (wt. %). As an output of the conducted research and calculations it has been proved that additions of niobium and titanium, besides resistance to carburising, reduce the performance properties of 0.3%C-30%Ni-18%Cr cast steel. Chapter 7 presents the results of investigation on the possibility to protect castings from an adverse effect of the carburising atmosphere by means of coatings based on aluminium. The coatings were fabricated by three methods, i.e. as powders, as paste, and by casting. It has been proved that coatings can serve as a temporary protection against high-temperature corrosion for creep-resistant construction elements of carburising furnaces. Chapter 8 is a summary of the obtained results of research with conclusions and final remarks.

РЕЗЮМЕ

ЛИТЕЙНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ ЛИТОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ.

Теоретические и практические аспекты по проблеме повышения прочности

Настоящая работа охватывает проблему, связанную с повышением прочности жаропрочных литейных элементов, предназначенных для цементационных печей, в частности литейных элементов, служащих для формовки и транспортировки обуглероженной шихты.

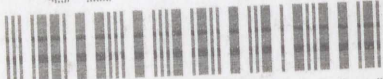
Работа состоит из восьми глав и условно можно ее разделить на теоретическую и исследовательскую. В первой части, в главах с 1 по 3, на базе литературных и собственных данных представлены классификация и характеристика жаропрочных элементов, предназначенных для печей, сопоставлены типовые сплавы и проведен анализ проводимых исследований на тему влияния науглероженной атмосферы и циклического перепада температур на изменение микроструктуры и свойств аустенитной литой стали, а также возможности повышения ее прочности к обуглероживанию и термической усталости. Представлены примеры конструктивных решений, характерных для этой группы продуктов. Во второй части диссертации проведен расширенный авторский анализ индивидуальных и групповых результатов исследования, касающихся материалов по прочности литейных элементов, предназначенных для цементационных печей. В четвертой главе сформулированы цель и тезисы диссертации. В пятой главе оговорен процесс уничтожения литейных элементов на примере изъятых из эксплуатации. В шестой главе представлены результаты исследования по проблеме подбора классического химического состава (типа Fe-Ni-Cr-C) и стабилизированной аустенитной литой стали, предназначенной для конструктивных элементов цементационных печей. Исследования проводились в типичных условиях обуглероживания стали (температура 900°C, углеродный потенциал атмосферы 0,9%). На первом этапе исследования были следующие данные по содержанию составных компонентов сплавов (% вес.): 18 — 40% никеля, 17 — 30% хрома и 0,05 — 0,6% углерода. Определены математические зависимости, описывающие влияние отдельных элементов на прочность к обуглероживанию и механические свойства после процесса обуглероживания, а также склонность к образованию трещин и размерную стабильность после обуглероживания и термической усталости. Выведенные зависимости дали основания для оптимизации химического состава сплава. В результате этого получена литая сталь следующего состава: 0,3%С - 30%Ni - 18%Cr. Во втором этапе исследования проведен анализ, на базе этих же критериев выбора, возможностей расширения состава на следующие элементы: ниобий и титан, а также повышения в нем содержания кремния. Содержание ниобия изменялось в диапазоне 0 — 2%, титана 0,003 — 1% и кремния 1,2 — 3% (% вес.). В результате проведенных исследований и вычислений показано, что примесь ниобия и титана кроме прочности к обуглероживанию, понижает потребительские свойства литой стали 0,3%С - 30%Ni - 18%Cr. В седьмой главе представлены результаты исследования по вопросу обеспечения литейным элементам защиты от отрицательного воздействия науглероженной атмосферы с помощью алюминиевых оболочек. Эти оболочки были выполнены тремя методами: порошковым, пастой и литейным. Показано, что они в состоянии временно обеспечить жаропрочные элементы, предназначенные для цементационных печей, против высокотемпературной коррозии. В восьмой главе подытожены результаты исследования, даны окончательные выводы и предложения.

42, -

P16343/2003

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

CZ-P.16343



013-111274-00-0