



PODZIAŁOWA PRACA WYKONANA

WYKONANA PRZEZ
STUDENTA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO
POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ

WYKONANA PRZEZ

STUDENTA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO

WYKONANA PRZEZ

STUDENTA WYDZIAŁU MECHANICZNEGO
POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ

WYKONANA PRZEZ



26427 M

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA

WYDZIAŁ MECHANICZNY
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
Pracownia „Odlewnia Doświadczalna”

mgr inż. Małgorzata GARBIAK

ROZPRAWA DOKTORSKA

OCENA WPŁYWU NIOBU I TYTANU
NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE
STALIWA TYPU 30Ni-18Cr

64824

Promotor:

dr hab. inż. Bogdan Piekarski

SZCZECIN 2006

PD-1446



M.26427

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

M. 26427



007-026427-00-0

D. 372/2006

Spis treści

Streszczenie w języku polskim i angielskim	3
--	---

STAN ZAGADNIENIA

1. WPROWADZENIE	5
2. CHARAKTERYSTYKA ŻAROWYTRZYMAŁEGO STALIWA TYPU Ni-Cr.....	8
2.1. Rys historyczny	9
2.2. Skład fazowy stopów	11
2.3. Znormalizowane typy staliwa.....	19
3. STABILNOŚĆ STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI STALIWA W TRAKCIE EKSPLOATACJI.	23
3.1. Strukturalna trwałość stopów	24
3.2. Wpływ procesów wydzieleniowych na zmianę właściwości mechanicznych staliwa.....	37
3.3. Wpływ korozji wysokotemperaturowej na zmianę właściwości staliwa	43
4. UWAGI I WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z PRZEGLĄDU LITERATURY	49

BADANIA EKSPERYMENTALNE

5. CEL, TEZA I ZAKRES ROZPRAWY	52
6. MATERIAŁ DO BADAŃ	53
6.1. Warunki prowadzenia wytopów i odlewania próbek.	53
6.1.1. Komentarz do wyników wytopów.....	55
6.2. Obróbka cieplna próbek.	59
7. METODYKA I WYNIKI BADAŃ.....	60
7.1. Badania właściwości fizycznych.....	60
7.2. Badania metalograficzne	63
7.3. Badania właściwości mechanicznych.....	98
8. OMÓWIENIE WYNIKÓW	109
9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	134
LITERATURA	136

OCENA WPŁYWU NIOBU I TYTANU NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE STALIWA TYPU 0.3C-30Ni-18Cr

Streszczenie

Staliwo austenityczne, pomimo szerokiego wprowadzania nadstopów, stanowi wciąż atrakcyjną grupę materiałów żarowytrzymałych, stosowanych w wielu gałęziach przemysłu. Jego skład chemiczny od ponad 50 lat ulega ciągłym modyfikacjom, mającym na celu osiągnięcie możliwie najkorzystniejszych właściwości użytkowych określonych elementów maszyn i urządzeń pracujących w wysokiej temperaturze.

Niniejsza rozprawa prezentuje wyniki badań oceny stabilności strukturalnej i właściwości mechanicznych stabilizowanego staliwa typu 0.3C-30Ni-18Cr, stosowanego do wytwarzania elementów nośnych wsadu w piecach do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej. Do badań przygotowano 15 stopów doświadczalnych w których zmieniano zawartość (% mas.): niobu w zakresie 0÷3%, tytanu 0÷1.5% oraz krzemu 1.4÷4.3%.

Praca składa się z dwóch części. Pierwsza część (rozdział 1÷4) zawiera przegląd literatury na temat staliwa austenitycznego, w tym charakterystykę staliwa, stabilność jego struktury i właściwości podczas eksploatacji. Druga część pracy (rozdział 5÷9) prezentuje wyniki badań własnych. W rozdziale 5÷7 przedstawiono materiał i metodykę badań, wyniki pomiarów właściwości fizycznych (temperatura początku i końca krzepnięcia, gęstość, współczynnik rozszerzalności cieplnej), mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, wydłużenie, udarność, twardość) oraz badania metalograficzne (rozdrobienie struktury, skład fazowy, skład chemiczny i mikrotwardość wydzieleni) a także zależności matematyczne opisujące wpływ składu chemicznego na właściwości staliwa. Stopy badano w dwóch stanach technologicznych: w stanie lanym i po procesie wyżarzania 300 godz./900°C. Omówienie wyników badań oraz wnioski zawarto w rozdziałach 8 i 9.

W wyniku badań stwierdzono, że na skutek wyżarzania w badanym staliwie zachodzi przemiana węglików prostych typu MC w fazę G. Udowodniono że przy określonym składzie chemicznym staliwa faza G może tworzyć się już w trakcie krzepnięcia stopu. Wykazano również, że pojedyncze bądź łączne wprowadzanie pierwiastków stabilizujących do staliwa ma z reguły negatywny wpływ na jego właściwości wytrzymałościowe i plastyczne w temperaturze 20 i 900°C.

ESTIMATED EFFECT OF NIOBIUM AND TITANIUM ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF 30Ni-18Cr CAST STEEL

Abstract

Though recently superalloys have been widely introduced to industry, austenitic cast steel continues being a very attractive creep-resistant material, recognised and used by numerous branches of industry. For over fifty years the chemical composition of this material has been subject to various modifications to ensure its possibly best utilisation properties in cast parts operating at high temperatures.

This study presents the results of tests and examinations concerning structural stability and mechanical properties of the stabilised 0.3C-30Ni-18Cr cast steel used for charge-bearing parts operating in furnaces for thermal and thermochemical treatment. Tests were made on 15 alloys with varying content (wt.%) of: niobium 0÷3%, titanium 0÷1.5%, and silicon 1.4÷4.3%.

The study falls into two parts. The first part (Chapters 1÷4) comprises a review of literature on austenitic cast steel, including its specification, structural stability, and performance characteristics. The second part (Chapters 5÷9) presents the results of own tests. In Chapters 5÷7 the test materials and methods were described, followed by the results of the measurements of physical properties (temperature of the beginning and end of solidification, density, coefficient of thermal expansion) and mechanical properties (tensile strength, proof stress, elongation, impact resistance and hardness), and by the results of metallographic examinations (grain refinement degree, phase constitution, chemical composition, and microhardness of precipitates). Some mathematical relationships describing the effect of chemical composition on cast steel properties were given. The alloys were examined in two conditions: as-cast and after annealing for 300 hours at 900°C. The discussion of results and conclusions are comprised in Chapters 8 and 9.

The results obtained enable a conclusion to be drawn that in the examined cast steel the process of annealing results in transformation of the simple MC type carbides into G phase. It has been proved that in the cast steel of certain chemical composition, phase G may form as early as during the stage of alloy solidification. It has also been proved that introducing stabilizing elements to cast steel, either separately or jointly, has as a rule an adverse effect on its mechanical and plastic properties at temperature of 20 and 900°C.

1. WPROWADZENIE

Żarowytrzymałe stal i staliwo austenityczne stanowią grupę wysokostopowych tworzyw konstrukcyjnych spełniających techniczne wymogi zastosowania w warunkach pracy maszyn i urządzeń eksploatowanych w wysokich temperaturach. Stabilna do temperatury otoczenia struktura austenityczna RSC (fcc) gwarantuje wykonanym z nich elementom dobre właściwości żarowytrzymałe w różnego typu atmosferach nawet do 1000°C. Pod względem właściwości konkurencją mogą być stopy na osnowie niklu i kobaltu. Jednak zdecydowanie niższa cena stopów na osnowie żelaza skutecznie pobudza ich stały rozwój zapewniając stopom typu Fe-Ni-Cr pozycję podstawowego żarowytrzymałego tworzywa konstrukcyjnego w wielu gałęziach przemysłu maszynowego, chemicznego i petrochemicznego [1÷7].

Główną cechą charakteryzującą materiały żarowytrzymałe jest zachowanie określonych właściwości mechanicznych w wysokiej temperaturze. Jakkolwiek temperatura nie jest jedynym czynnikiem decydującym o procesach odkształcenia i niszczenia, niemniej jednak jest czynnikiem najważniejszym [1, 2].

Na podstawie ogólnych wymagań stawianych materiałom żarowytrzymałym [1, 2] można wskazać te właściwości staliwa (stali) austenitycznego, które gwarantują jego odpowiednią trwałość w warunkach pracy w wysokiej temperaturze:

- ✓ wysoka długotrwała wytrzymałość na pełzanie,
- ✓ wysoka granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie,
- ✓ dobra plastyczność, ciągliwość i odporność na kruche pękanie,
- ✓ wysoka wytrzymałość na zmęczenie cieplne i cieplno-mechaniczne,
- ✓ korzystne właściwości fizyczne, w tym możliwie duży współczynnik przewodnictwa cieplnego i mały współczynnik rozszerzalności temperaturowej,
- ✓ bardzo dobra żaroodporność oraz dobra odporność korozyjna w różnego typu agresywnych atmosferach,
- ✓ dobra spawalność.

Dobór właściwego stopu do określonych warunków pracy zwykle wymaga znajomości charakterystyki materiału uwzględniającej te właściwości, które decydują o jego żywotności. Jak jednak pokazuje praktyka, równoczesne spełnienie wszystkich oczekiwań nie jest możliwe, gdyż z reguły poprawa jednych właściwości powoduje pogorszenie innych. W związku z tym, poszukiwanie racjonalnego kompromisu pomiędzy żarowytrzymałymi i żaroodpornymi właściwościami polega przede wszystkim na poszukiwaniu

optymalnego składu chemicznego i struktury materiału przy uwzględnieniu również ekonomicznych aspektów przedsięwzięcia [6].

Na podstawie dostępnych wyników badań laboratoryjnych i przemysłowych dotyczących przebiegu i skutków procesów wydzieleniowych w staliwie (stali) austenitycznym można stwierdzić, że bliskie jest osiągnięcie „górnego pułapu” w zapewnieniu stopom maksymalnej, dopuszczalnej temperatury pracy jak i właściwości mechanicznych. Jednocześnie badania nad doborem dodatków stopowych ukierunkowują właściwości stopu głównie pod kątem pojedynczych zastosowań, co gwarantuje im odpowiednią trwałość tylko w ściśle określonych warunkach pracy.

Stan „nasylenia” w osiąganiu maksymalnych, dla danych warunków pracy, właściwości użytkowych poszczególnych typów stopów austenitycznych nie jest dla badaczy, jak pokazują to wciąż publikowane wyniki badań, stanem zniechęcającym do prowadzenia dalszych prac [4, 7].

Obecnie badania skupiają się na dokładnej analizie mikrostruktury stopów zarówno w stanie po odlaniu jak i po wyżarzaniu, identyfikacji faz, ich udziału w mikrostrukturze, składu chemicznego wydzieleni oraz modelowaniu termodynamicznym i kinetycznym procesów wydzieleniowych, co powinno stworzyć podstawy do optymalizacji składu chemicznego stopów z możliwością adaptacji do różnych warunków pracy. Takie kompleksowe badania, łącznie z ich weryfikacją w warunkach przemysłowych prowadzi się na przykład w Stanach Zjednoczonych nad staliwem typu 25Cr-20Ni i modyfikowanym staliwem typu 35Ni-25Cr [8]. Celem projektu jest podniesienie żarowytrzymałości o 50% i temperatury pracy o 30 do 60°C w przypadku staliwa HK oraz 100 do 200°C dla staliwa HP. Wymierną korzyścią tych prac mają być oszczędności energii o ponad 35 trylionów Btu/rok (brytyjska jednostka ciepła 1Btu = $2,930 \cdot 10^{-4}$ kWh) oraz oszczędności finansowe rzędu 185 mln \$ rocznie [8].

Zespół pracowników Pracowni „Odlewnia Doświadczalna” Politechniki Szczecińskiej od szeregu lat prowadzi badania nad żarowytrzymałym staliwem austenitycznym. Początek badaniom dała rozpoczęta w połowie lat 70. współpraca z Fabryką Samochodów Małolitrażowych w Bielsku-Białej (obecnie Fiat Auto Poland S.A.) nad zagadnieniami związanymi z zastosowaniem żarowytrzymałego staliwa austenitycznego w budowie pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej. Głównym tematem realizowanych prac było podwyższanie trwałości żarowytrzymałych elementów konstrukcyjnych służących do uformowania i transportu wsadu w piecach do nawęglania. Prace badawcze i wdrożeniowe objęły prawie wszystkie zagadnienia związane z projektowaniem, wytwarzaniem i eksploatacją

tego typu odlewów [9÷12]. W ostatnim dziesięcioleciu nawiązane zostały również kontakty z czołowymi krajowymi producentami pieców do obróbki cieplnej: Seco/Warwick Sp. z o.o. i LZT Elterma S.A. oraz Remix S.A. ze Świebodzina. W wyniku współpracy powstało szereg nowych odlewanych konstrukcji żarowytrzymałych zestawów przeznaczonych do uformowania i transportu wsadu we wszystkich typach pieców do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej, w tym również pieców próżniowych [11].

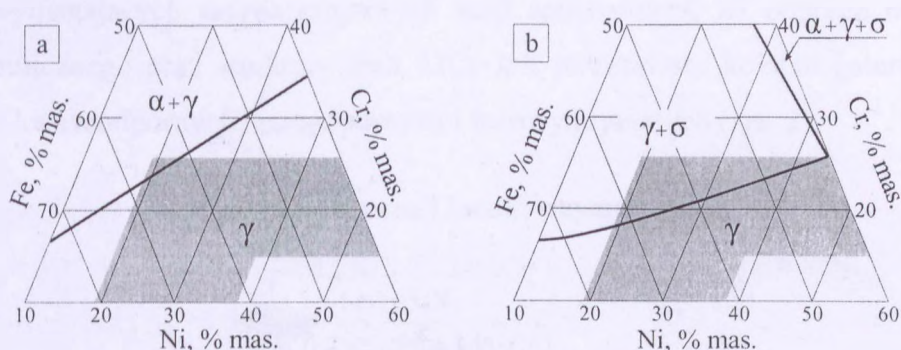
Jednym z ważniejszych wyników badań było opracowanie austenitycznego staliwa typu 0.3C-30Ni-18Cr [12], którego skład chemiczny został zaprojektowany pod kątem zastosowania stopu do pracy w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i uderzeń cieplnych. Dwuletnie badania przemysłowe, przeprowadzone na dużej grupie odlewów palet nośnych wykonanych z tego stopu, potwierdziły ich dobrą trwałość w warunkach pracy w przepychowych piecach do nawęglania [9].

Pozytywna opinia użytkowników na temat trwałości odlewów wykonywanych ze staliwa austenitycznego typu 0.3C-30Ni-18Cr upoważniła zespół Odlewni PS do kontynuowania badań nad podniesieniem walorów użytkowych opracowanego stopu poprzez rozszerzenie jego składu chemicznego o niob i tytan oraz podwyższenie zawartości krzemu. Prace były realizowane przy pomocy środków budżetowych w ramach programu CPBR 2.4. „Nowe materiały i technologie” [13] oraz badań własnych. W trakcie prowadzenia badań wykazano między innymi, że odporność staliwa na nawęglanie rośnie wraz ze wzrostem zawartości niobu, tytanu i krzemu [14] oraz, że tworzące się w strukturze fazy tj. węgliki niobu i/ lub tytanu nie są fazami stabilnymi - w wyniku wyżarzania staliwa w temperaturze 900°C ulegają przemianie w międzymetaliczną fazę bogatą w krzem, nikiel, niob lub/ i tytan, prawdopodobnie fazę G o symbolu $M_6Ni_{16}Si_7$ ($M = Nb$ lub/ i Ti) [15, 16].

Niniejsza praca jest kontynuacją tej części badań prowadzonych nad staliwem 0.3C-30Ni-18Cr, które zmierzają do opisu wpływu dodatków stabilizujących na jego stabilność strukturalną i właściwości mechaniczne.

2. CHARAKTERYSTYKA ŻAROWYTRZYMAŁEGO STALIWA TYPU Ni-Cr

Spośród licznych typów staliwa austenitycznego największe znaczenie dla zastosowań w wysokiej temperaturze ma staliwo zawierające nikiel w przedziale od 18 do 38%, chrom od 15 do 26%, krzem do 2.5% oraz węgiel od 0,15 do 0,6% (% mas.)^{*/}. Taki skład chemiczny gwarantuje stabilną strukturę austenityczną zarówno w wysokiej temperaturze (rys. 1) jak i w temperaturze otoczenia. Zwiększanie ilości żelaza w stopach Fe-Ni-Cr powoduje zdecydowane pogorszenie ich żaroodporności i żarowytrzymałości, ale z drugiej strony stanowi podstawowy czynnik obniżający cenę materiału.



Rys. 1. Przekroje izotermiczne układu równowagi stopów Fe-Ni-Cr [17]: a) 1100°C, b) 650°C

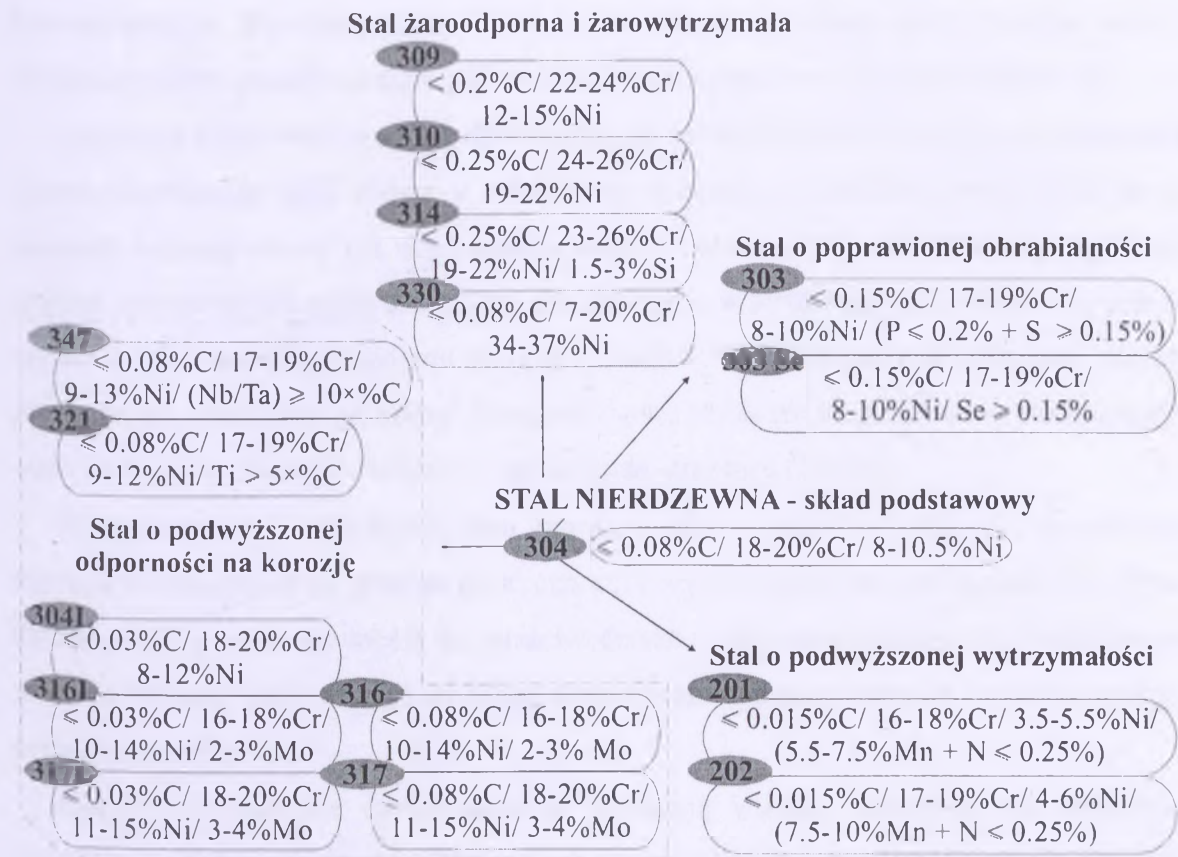
Skład chemiczny staliwa (stali) austenitycznego jest zwykle bardziej złożony i zawiera poza niklem, chromem i krzemem inne dodatki stopowe. Występujące w stopach pierwiastki stopowe można podzielić na sześć podstawowych grup, w zależności od charakteru ich oddziaływania na strukturę i związane z nią właściwości stopu. Są to następujące grupy pierwiastków [1, 2]:

- ✓ 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 na granicach ziarn – (B, Zr),
- ✓ zapewniające umocnienie fazami międzymetalicznymi, w tym głównie fazą γ' – $\text{Ni}_3(\text{Ti, Al})$.

^{*/} w dalszej części rozprawy zawartości pierwiastków podawane będą w % masowych. W innym przypadku stosowane będzie odpowiednie oznaczenie.

2.1. Rys historyczny

Rozwój wysokostopowych stopów odlewniczych był naturalną konsekwencją wcześniejszego rozwoju wysokostopowych stali. Najstarszy stop żaroodporny zawierający 35% Ni i 10÷15%Cr opracowano w Imphy w 1914 roku [18]. Jednak początek rozwojowi austenitycznych stopów na osnowie żelaza dała stal nierdzewna zawierająca 21% chromu i 7% niklu, opatentowana przez dwóch niemieckich pracowników zakładów Krupa w Essen Eduarda Maurera i Benno Straussa w 1912 roku [19]. W czasie I wojny światowej stal tego typu była już szeroko stosowana do produkcji silników samolotowych [19]. W latach 20. i 30. poprzedniego wieku lawinowy rozwój nowych technologii przemysłowych wymagających wysokostopowych stali spowodował, że poprzez modyfikację składu chemicznego oraz struktury stali 21Cr-7Ni powstawały kolejne gatunki stopów, w tym stali kwasoodpornych, żaroodpornych i żarowytrzymałych (rys. 2).



Rys. 2. Rozwój znormalizowanych stali austenitycznych na przykładzie stali ujętych w amerykańskiej normie AISI (American Iron and Steel Institute) [19]

Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na stale stopowe wzrastał również stopień złożoności wykonywanych z nich konstrukcji, co w naturalny sposób stworzyło konieczność

opracowania odlewniczych wersji stopów przerabianych plastycznie. Praktyka przemysłowa pokazała zresztą, że eksploatowane w wysokich temperaturach odlewane elementy maszyn i urządzeń mają w wielu przypadkach wyższą trwałość niż elementy wykonane z odpowiadających im składem chemicznym stopów przerobionych plastycznie [6].

Produkowane obecnie w świecie żarowytrzymałe stopy na osnowie żelaza odznaczają się znacznym zróżnicowaniem składu chemicznego, a co za tym idzie właściwości i zastosowań. Ogólnie można stwierdzić, że staliwo niklowo-chromowe jest bardziej stabilne strukturalnie niż staliwo chromowo-niklowe [1÷7]. Trwający nieprzerwanie rozwój nowych stopów żarowytrzymałych oraz modyfikowanie składu chemicznego i technologii wytwarzania stopów już stosowanych, wpływają na zacieranie się granic istniejących klasyfikacji i podziałów, które z konieczności mają często umowny charakter [2] - na przykład zanikają różnice między staliwem typu Ni-Cr, a stopami na osnowie niklu.

Podstawowa różnica pomiędzy stalą a staliwem, generalnie rzecz ujmując, leży w ich mikrostrukturze. Wynikające stąd różnice powodują, że te dwie grupy stopów zwykle różnią się takimi właściwościami jak: właściwości mechaniczne czy magnetyczne [6].

Struktura pierwotna stopów odlewanych jest strukturą dendrytyczną i pod pojęciem ziarna rozumianego jako obszar o jednakowej orientacji krystalograficznej, kryje się tu znacznie większy obszar niż w przypadku ziarn równoosiowych, charakterystycznych dla stopów przerabianych plastycznie [20]. Każde ziarno w strukturze lanej składa się z dendrytów z wieloma odgałęzieniami wyższych rzędów. Charakteryzuje je odległość między pierwotnymi i wtórnymi gałęziami dendrytów, przy czym ten drugi parametr stosuje większość badaczy w celu opisu stopnia rozdrobnienia struktury [21÷24].

Wraz ze wzrostem wielkości ziarn zwiększa się wytrzymałość odlewów na pełzanie, natomiast zmniejszają się granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie [25]. Przykładem takiej przeciwstawności we właściwościach są żarowytrzymałe stale austenityczne (np.: H17N13M2 [26]) charakteryzujące się niską granicą plastyczności i wysoką wytrzymałością na pełzanie.

Odlewy o strukturze drobnoziarnistej wykazują większą odporność na zmęczenie cieplne lecz równocześnie charakteryzują się zwiększoną szybkością pełzania [24, 25, 27]. Z powodu możliwej obecności dużych ziarn, wydzielen międzyziarnowych oraz segregacji stopowej, właściwości mechaniczne staliwa na ogół są niższe w porównaniu z właściwościami stali o tym samym bądź zbliżonym składzie chemicznym [27, 28]. Natomiast ich odporność na oddziaływanie różnych środowisk korozyjnych jest porównywalna [28, 29].

W Stanach Zjednoczonych odlewane wersje stali (odpowiadające stopom z normy AISI – rys. 2) opisuje norma ACI (American Casting Institute). Wprowadzony w niej sposób oznaczenia żaroodpornego i żarowytrzymałego staliwa jest obecnie powszechnie stosowany w światowej technice. Przykładowo, stali typu 25Cr-20Ni (AISI typ 310, AISI typ 314) odpowiada staliwo o symbolu HK, a stali typu 330 staliwo o symbolu HT (obydwa staliwa zawierają po około 0.40%C). Powszechnie stosowane, znormalizowane typy żarowytrzymałego staliwa austenitycznego przedstawiono w tablicy 4 w rozdziale 2.3.

Obecnie stosowane żarowytrzymałe staliwo austenityczne można podzielić na trzy generacje [5]:

- **Pierwsza generacja.** Staliwo konwencjonalne. Głównymi jego składnikami stopowymi jest nikiel, chrom i krzem. Zaczęto je stosować w światowej technice w latach 50. i 60.
- **Druga generacja.** Staliwo konwencjonalne, stabilizowane przede wszystkim niobem, ale też tytanem opracowane w latach 70.
- **Trzecia generacja.** Staliwo konwencjonalne stabilizowane niobem i/ lub tytanem oraz modyfikowane pierwiastkami ziem rzadkich stosowane od lat 80.

Opracowując kolejne modyfikacje składu chemicznego żarowytrzymałego staliwa austenitycznego kierowano się w badaniach przede wszystkim potrzebą jednoczesnego podwyższania jego wytrzymałości na pełzanie, temperatury pracy oraz odporności na oddziaływanie agresywnych środowisk gazowych [1÷7].

2.2. Skład fazowy stopów

W celu osiągnięcia odpowiednich właściwości użytkowych staliwa (stali) chromowo-niklowego i niklowo-chromowego wprowadza się do niego pojedynczo bądź łącznie wiele pierwiastków takich jak Nb, Ti, Zr, V, W, Co, Mo w ilości od kilku dziesiątych do kilku procent. Poprzez odpowiedni dobór pierwiastków uzyskuje się jednocześnie możliwość umocnienia roztworowego osnowy (austenitu), umocnienia wydzieleniowego osnowy jak też granic ziarn. Przy czym regułą jest, że stopy przerobione plastycznie mają bardziej złożony skład chemiczny niż stopy odlewnicze [1, 2].

Z wielu dobrze udokumentowanych prac opisujących mikrostrukturę stopów austenitycznych należy wskazać przede wszystkim na dwa ostatnio opublikowane obszernie opracowania [30, 31]. Na ich podstawie zestawiono poniżej podstawowe wiadomości na temat składników fazowych identyfikowanych w stopach typu Fe-Ni-Cr (tab. 1÷3). Fazy te mogą być obecne w mikrostrukturze zarówno stopów przerobionych plastycznie jak

i lanych. W zdecydowanej większości wydzielają się one w stopach w wyniku długotrwałego wyżarzania, przy czym ich tworzeniu może sprzyjać duży stopień odkształcenia w czasie przeróbki plastycznej. Ze względu na fakt, że charakterystyka tych faz była wielokrotnie opisywana (w tym również obszernie w polskiej literaturze np.: [1÷3, 5, 32, 33]) w niniejszym opracowaniu ograniczono się przede wszystkim do ich zestawienia. Krótko, dodatkowo opisano jedynie te fazy, które zwykle obecne są w staliwie austenitycznym.

Zasadniczymi fazami występującymi w staliwie austenitycznym są węgliki (tab. 1). Są zwykle główną fazą umacniającą stop wydzieleniowo. Ilość oraz rodzaj tworzących się węglików zależą od rodzaju i ilości pierwiastków węglotwórczych wprowadzanych do stopów.

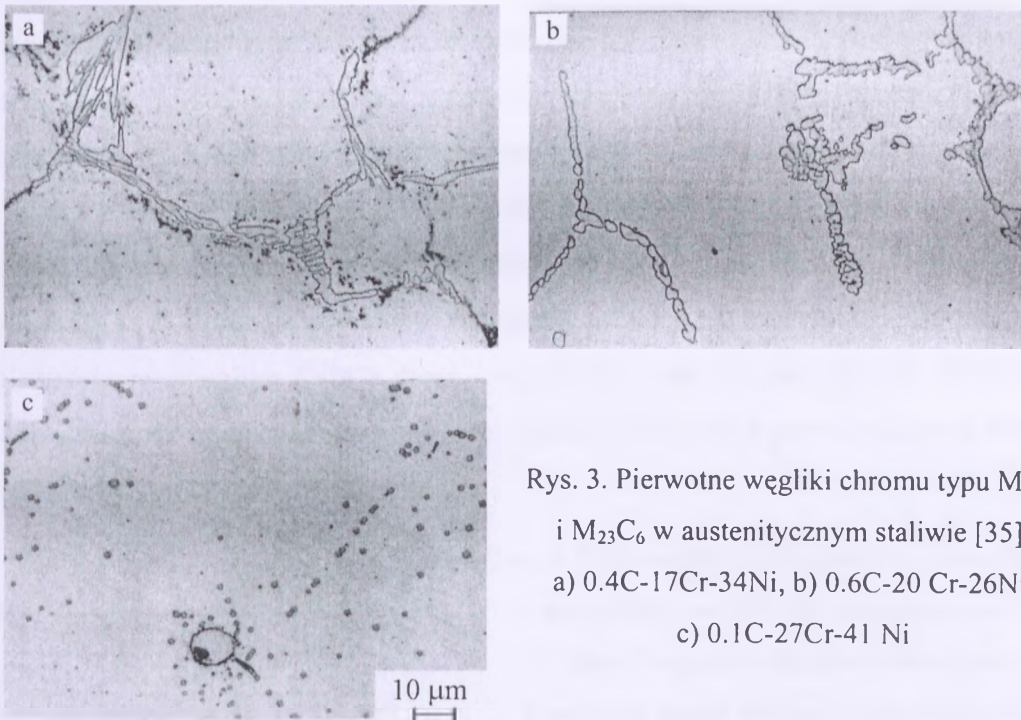
Tablica 1. Struktura i skład chemiczny węglików występujących w stopach Fe-Ni-Cr [30, 31]

Typ węglika	Typ sieci	Liczba atomów w komórce	Grupa przestrzenna	Parametr sieciowy, nm	Główne składniki metaliczne
M_7C_3	pseudo heksagonalna	80	Fm3m	a = 0.6928÷0.6963 c = 0.4541÷0.4511	Cr, Mn, Fe
$M_{23}C_6$	fcc	116	Fm3m	a = 1.057÷1.068	Cr, Mn, Fe, Mo, Ni
MC	ord fcc	8	Fd3m	a = 0.4131÷0.4698	Ti, Nb, V, Zr
M_6C	fcc	112	Pnma	a = 1.085÷1.128	Fe, Mo, Cr

Węglik M_7C_3 izomorficzny do węglika Cr_7C_3 spotyka się w stopach nie zawierających innych poza chromem pierwiastków węglotwórczych. Można stwierdzić, że występuje on jedynie w tradycyjnym średnio i wysokowęglowym chromowo-niklowym staliwie austenitycznym w stanie odlanym, przy czym obok wysokiej zawartości węgla również podwyższona zawartości krzemu zwiększa ilość i wielkość tego typu węglików eutektycznych [41]. Zwykle mają one kształt wydłużonych pałeczek rozmieszczonych po granicach ziarn (rys. 3a, b). W węgliku M_7C_3 do 50% atomów chromu może być zastępowanych przez większość składników stopowych występujących w stopie [32, 33].

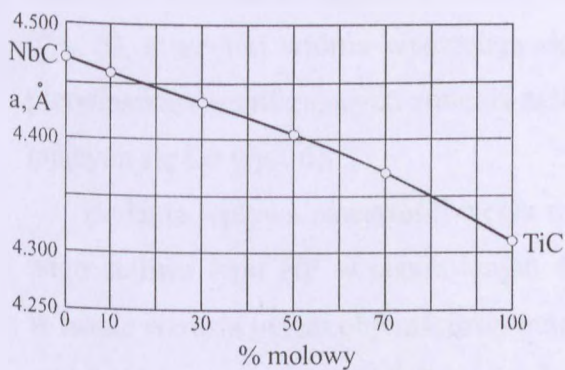
Węglik $M_{23}C_6$ izomorficzny do węglika $Cr_{23}C_6$ jest najbardziej rozpowszechnionym węglikiem występującym w konwencjonalnym staliwie austenitycznym o dużym stosunku chromu do węgla jak również w stopach drugiej i trzeciej generacji [34÷36]. Wydziela się na granicach ziarn w czasie krzepnięcia staliwa, przeważnie w kształcie nieregularnych dużych wydzieleni, czasem w postaci płytek i wieloboków (rys. 3b, c). Najbardziej uprzywilejowanymi miejscami dla wydzielania węglika $M_{23}C_6$ są w kolejności: granice ziarn,

granice bliźniacze i dyslokacje. W tym węgliku do 35% atomów chromu może być zastępowanych przez inne pierwiastki obecne w stopie, z wyjątkiem pierwiastków stabilizujących [32÷34].



Rys. 3. Pierwotne węgliki chromu typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$ w austenitycznym staliwie [35]:
 a) 0.4C-17Cr-34Ni, b) 0.6C-20Cr-26Ni,
 c) 0.1C-27Cr-41 Ni

Węglík MC tworzą głównie metale: Ti, Ta, Nb i V, które wykazują szeroki zakres wymienności w tej fazie. Przykładem są węgliki złożone (Ti,Nb)C (rys. 4). Stabilność węglíka MC wzrasta według następującej kolejności: VC, NbC, TaC, TiC. W stopach trzeciej generacji węgliki te tworzą również cyrkon i hafn. Chrom, molibden i wolfram, a w szczególności te dwa ostatnie pierwiastki, rozpuszczając się w węglíku MC osłabiają siły jego wiązań międzyatomowych. Prowadzi to do rozpadu węglíka MC na węgliki $M_{23}C_6$ i M_6C [1, 5, 32].

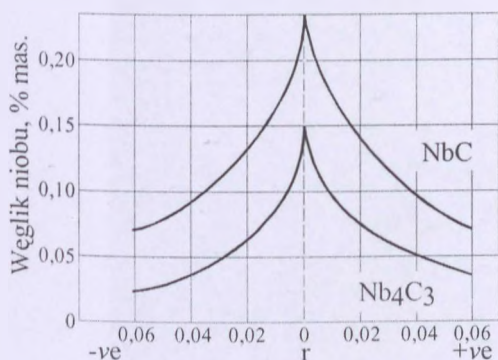


Rys. 4. Zmiana parametru sieciowego węglíków NbC i TiC w przypadku wzajemnego zastępowania się niobu i tytanu w sieci przestrzennej węglíka [37]

Obecność pierwiastków stabilizujących w stopie ma na celu zmniejszenie jego wrażliwości na korozję międzykrystaliczną, utwardzenie wydzieleniowe i poprawę żarowy-

trzymałości [1]. Efektem wprowadzania pierwiastków stabilizujących powinno być uzyskanie takiej mikrostruktury, która jest odporna na tworzenie węglików chromu, ale również takie, która jest odporna na koagulację drobno dyspersyjnych wydzieleni węglików typu MC.

Węgliki pierwotne typu MC są rozmieszczone bądź nierównomiernie w austenitycznej osnowie, bądź tworzą skupiska po granicach ziarn nie wykazując określonej orientacji krystalograficznej z osnową. Cechuje je zmienność składu chemicznego spowodowana tym, że w ich sieci część pozycji, które powinien zajmować węgiel lub azot, pozostaje nie obsadzona. Skutkiem tego wzór stechiometryczny MC odpowiada ich idealnej strukturze krystalograficznej, podczas gdy skład chemiczny odbiega od tego wzoru. Tak na przykład skład chemiczny węglika (NbC) może być zbliżony do węglika Nb_4C_3 . Stechiometria związku jak i ilość powstających wydzieleni zależy od proporcji pierwiastków dodanych do stopu i tworzących te wydzielenia (rys. 5).

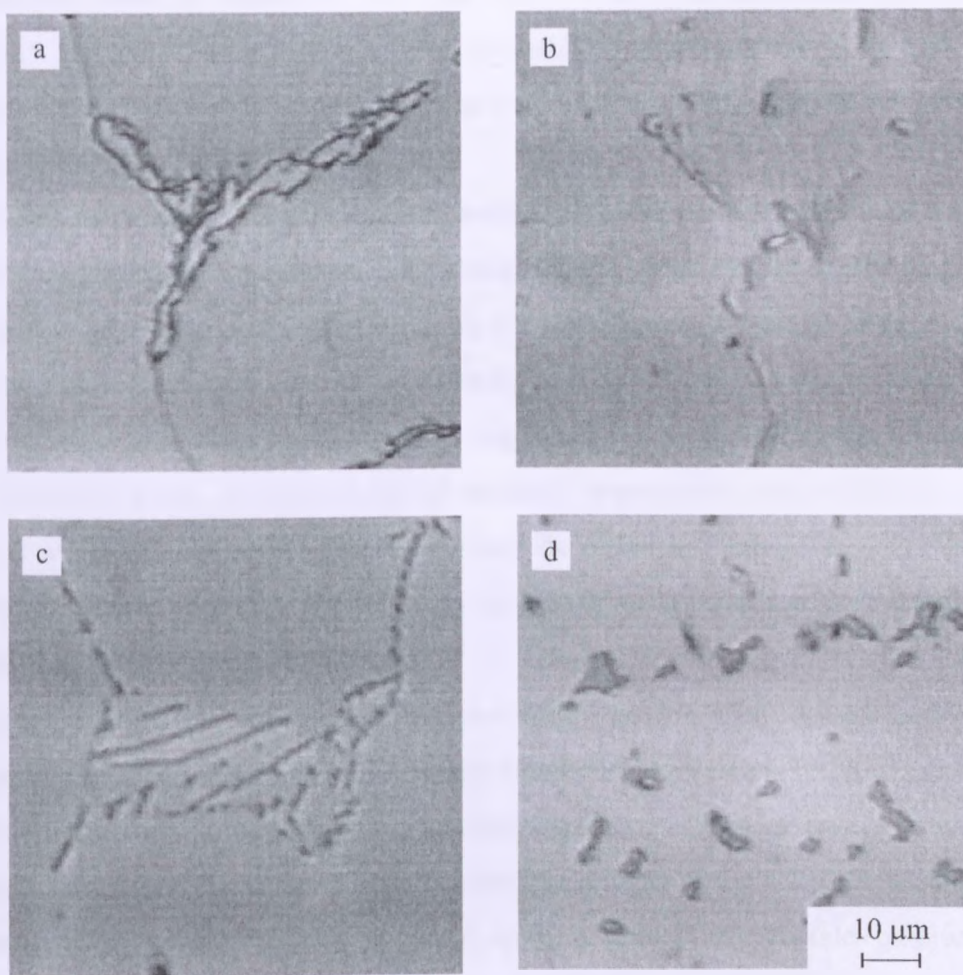


Rys. 5. Ilość węgla niobu możliwa do wydzielenia w temperaturze $650^{\circ}C$ (po przesycaniu w $1100^{\circ}C$) w funkcji stopnia odchylenia zawartości niobu i węgla od składu stechiometrycznego r definowanego jako $r = pB_T - qA_T$, gdzie p i q to udziały masowe pierwiastków A i B w związku AB_n , A_T i B_T – udziały masowe tych pierwiastków w stopie [38]

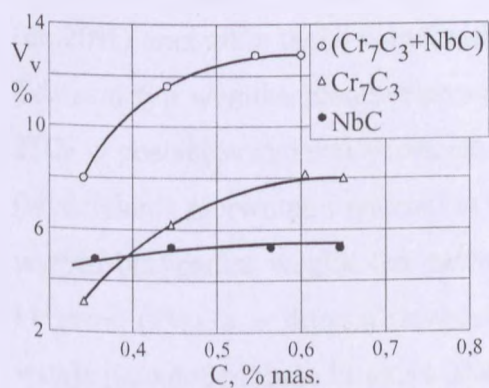
Wiele węglików i azotków typu MC tworzy roztwory stałe, przy czym są to roztwory stałe ciągłe – na przykład TiC i TiN [1, 32, 37]. Dodatki niobu i tytanu wpływają nieco odmiennie na morfologię wydzieleni eutektycznych i wtórnych [39]. W staliwie niestabilizowanym węgliki eutektyczne tworzą ciągłe, masywne wydzielenia na granicach ziarn (rys. 3), a węgliki wtórne wydzielają się głównie w sąsiedztwie granic ziarn. Obecność pierwiastków stabilizujących zmienia zarówno skład fazowy jak i morfologię [16] wydzielających się faz (rys. 6).

Badania wpływu zawartości węgla w przedziale $0.35 \div 0.62\%$ na strukturę stabilizowanego staliwa typu HP w stanie lanym wykazały, że wraz ze wzrostem jego zawartości w stopie wzrasta udział objętościowy eutektycznych węglików chromu typu M_7C_3 podczas gdy ilość węglików niobu NbC pozostaje niemal na stałym poziomie (rys. 7). Jedynie przy zawartości węgla około 0.35% węgiel NbC stanowi główny składnik eutektyki węglikowej (niezależnie od udziału węgla w stopie, nie zmienia się morfologia wydzieleni – w prze-

syconej osnowie austenicznej obserwuje się szkieletowe wydzielenia węglika Cr_7C_3 i blokowe wydzielenia węglika NbC).



Rys. 6. Zmiana mikrostruktury staliwa 0.3C-30Ni-18Cr w stanie lanym w wyniku wprowadzenia dodatków stabilizujących [16]: a) 0.03Nb i 0.03Ti, b) 1Ti, c) 1.67Nb, d) 0.83Ti i 1.75Nb



Rys. 7. Zmiana udziału objętościowego eutektycznych węglików w staliwie 35Ni-25Cr-1Nb w stanie lanym wraz ze wzrostem zawartości węgla [36]

Badania wpływu krzemu (1.84% i 2.62%) na strukturę staliwa 0.4C-33Ni-20Cr-1.97Nb w stanie lanym potwierdziły z kolei, że ilość eutektycznych węglików NbC wzrasta wraz ze wzrostem jego zawartości [40].

W praktyce pełna stabilizacja i zahamowanie wydzielenia węgliku $M_{23}C_6$ w staliwie (stali) nie są osiągalne nawet w przypadku stopów silnie stabilizowanych [41, 42]. Najkorzystniejszy stosunek atomowy Ti/C lub Nb/C w przypadku staliwa typu 25Cr-20Ni wynosi 0.5, ponieważ taka ilość pierwiastków stabilizujących powoduje, że cały tytan lub niob wprowadzany do stopu jest związany w węglkach typu MC i dodatkowo w strukturze nie obserwuje się fazy σ [41].

Dodatek niobu powoduje tworzenie drobnych, iglastych lub płytkowych wydzieleni węglików eutektycznych w postaci „chińskiego pisma” (rys. 6c), znacznie rozbudowując w ten sposób granicę ziarna i zmieniając jej charakter na mniej ciągły. Tytan nie zmienia tak istotnie natury wydzieleni węglików eutektycznych, chociaż siatka powstałych węglików prostych na granicach ziarn jest mniej ciągła niż w przypadku stopów niestabilizowanych. Obecność tytanu sprzyja natomiast bardziej równomiernemu rozłożeniu wydzieleni wtórnych w osnowie stopu, w przeciwieństwie do niobu którego dodatek powoduje wydzielenie węglików wtórnych głównie przy granicach ziarn i tym samym niejednorodność ich rozmieszczenia w osnowie [41, 43].

Drobne wydzielenia wtórne typu MC powodują znaczny efekt utwardzenia wydzieleniowego, tym większy im mniejsze są odległości między wydzieleniami [41].

Węglik M_6C znany również jako węglik η (ale nie faza η - faza Lavesa). Ten typ węglik jest rzadko spotykany w stopach austenitycznych, a jego obecność została słabo udokumentowana w literaturze. Może zawierać dwa, a nawet trzy metale przejściowe np. $M_2(Ti, Nb)_4C$. W stali pojawia się po bardzo długich czasach starzenia. W stopach odlewanych 35Ni-25Cr stabilizowanych niobem identyfikowano go na przykład jako produkt przemiany węgliku NbC [44]. Jednak wysoka zawartość krzemu (nawet do 10%), niobu (do 20%) oraz niklu budzi wątpliwość, czy był to rzeczywiście węglik M_6C a nie inna faza. Ten sam typ węglik identyfikowano [34] w stabilizowanym staliwie 25Cr-20Ni i 35Ni-25Cr w postaci wydzieleni wtórnych po wyżarzaniu oraz w stanie odlanym i wyżarzone (wydzielenia pierwotne i wtórne) w stabilizowanym (1.33Nb) staliwie 25Cr-25Ni. W pierwszym przypadku węglik ten zawierał oprócz chromu również dużą ilość niklu (34%) i krzemu (9%), a w drugim przypadku również niob (19%). Według [34] węglik ten powstaje prawdopodobnie in-situ w siatce węgliku $M_{23}C_6$.

Spośród faz międzymetalicznych topologicznie zwarcie wypełnionych (TZW) (tab. 2) tylko fazę σ oraz fazę G spotyka się zarówno w konwencjonalnym jak i stabilizowanym staliwie austenitycznym. Są to fazy wydzielające się w trakcie długotrwałej eksploatacji

w temperaturze wyżarzania powyżej 760°C [30÷33, 34, 39, 43]. Występują w postaci igieł, płytek oraz nieregularnych cząstek obniżając właściwości plastyczne a zwiększając kruchość stopów. Fazy te mają większą skłonność do tworzenia się w żarowytrzymałych i żaroodpornych stopach żelaza niż w stopach niklu [5].

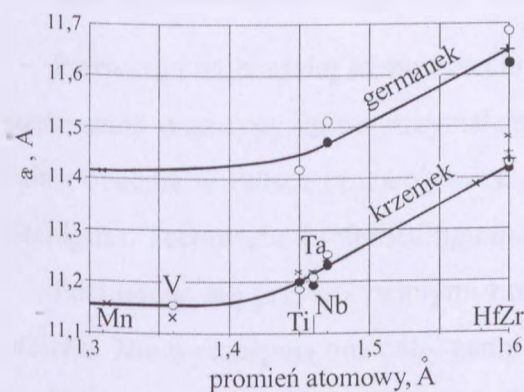
Tablica 2. Struktura i parametry sieciowe faz międzymetalicznych występujących w stopach Fe-Ni-Cr [30, 31]

Faza	Typ sieci	Liczba atomów w komórce	Grupa przestrzenna	Parametr sieciowy, nm	Symbol
Sigma σ	bct	30	P4 ₂ /mnm	a = 0.87÷0.92 c = 0.4554÷0.48	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y
Chi χ	bcc	58	I43m	a = 0.881÷0.895	(Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀
Lavesa η	heksa-gonalna	12	P6 ₃ /mmc	a = 0.473÷0.483 c = 0.772÷0.786	Fe ₂ Mo, Fe ₂ Nb, Fe ₂ Ta, Fe ₂ Ti, Fe ₂ W
G	fcc	116	Fd3m	a = 1.115÷1.120	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇ , Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ , (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb,Ti) ₆ Si ₇
R	heksa-gonalna	53 (159)	R3	a = 1.090 c = 1.934	Fe ₂₂ Mo ₁₈ Cr ₁₃ , (Fe,Ni) ₁₀ Cr ₅ Mo ₃ Si ₂
Mu μ	rombo-edryczna	13	R3m	a = 0.4762 c = 2.5015	(Fe,Co) ₇ (Mo,W) ₆ , (Cr,Fe)Mo ₂ (Cr,Fe,Mo) ₄
γ'	fcc	4	Pm3m	a = 0.3624 c = 0.4706	(Ni,Co,Fe,Cr) ₃ ((Al,Ti))
γ''	bct	8	P4 ₂ /mnm I4/mmm	a = 0.3565÷0.3601	Ni ₃ Nb
η	heksa-gonalna	8	P6 ₃ /mmc	a = 0.5105 c = 0.8299	Ni ₃ Ti
δ	ortoromb-oetryczna	8	Pmmn	a = 0.5116 b = 0.4259 c = 0.4565	Ni ₃ Nb

Faza σ jest najlepiej poznana z grupy faz TZW. Największe znaczenie techniczne ma faza σ tworząca się w temperaturze 815°C, w chromowych i chromowo-niklowych stopach żelaza przy stężeniu 45% chromu (około 47% at. Cr). Można jej przypisać wzór FeCr. Jest to faza twarda i krucha, wydzielająca się w strukturze staliwa w kształcie igieł. Niskowęglowe staliwo ferrytyczne i austenityczne jest szczególnie podatne do wydzielania tej fazy. Skłonność stopów do wydzielania fazy σ określa się za pomocą metody PHACOMP pozwalającej wyznaczyć graniczne stężenie poszczególnych pierwiastków w stopie, po przekroczeniu którego zachodzi jej tworzenie [1, 45].

Faza G została zidentyfikowana w 1956 roku [46] w stali 26Ni-15Cr stabilizowanej tytanem (0÷2.3%). Długo panował pogląd, że tworzy się ona w stalach austenitycznych pod wpływem promieniowania jądrowego [3, 47]. Dopiero w 1988 roku wykazano [47], że faza G powstaje również podczas starzenia (bez udziału promieniowania) w stali 25Cr-20Ni stabilizowanej niobem. Dodatkowo wykazano też, że we wcześniejszych badaniach prowadzonych na tym stopie przez innych autorów (patrz [47]) fazę G zidentyfikowano błędnie jako węgiel typu M_6C . W celu rozróżnienia węgla M_6C od fazy G konieczne jest oznaczenie zawartości pierwiastków lekkich (C, N) (na przykład metodą WDS).

Obecnie fazę G identyfikuje się jako krzemek w austenitycznych stalach kwasoodpornych i żarowytrzymałych, stabilizowanych Ti lub Nb oraz zawierających podwyższoną zawartość krzemu [40]. Ma ona ogólny wzór $A_{16}D_6C_7$, gdzie A i D to pierwiastki przejściowe a C jest pierwiastkiem z grupy IV-krzem lub german, przy czym ten drugi jest mniej efektywny w tworzeniu fazy G (rys. 8). Żelazo ani chrom nie tworzą fazy G, jednakże mogą one, w małych ilościach, zastępować pierwiastki z grupy „D” [48, 49]. Morfologicznie faza G jest podobna do węgla $M_{23}C_6$ i wydziela się najczęściej na granicach ziarn [5].



Rys. 8. Zmiana parametru sieciowego fazy G w funkcji promienia atomowego pierwiastka z grupy „D” [49]

Faza G jest najprawdopodobniej fazą bezwęglową [47, 49], chociaż można znaleźć doniesienia badaczy tego nie potwierdzające - w fazie G stwierdzono zawartość węgla na poziomie $1\pm 0,7$ % at. [50] lub 0,02 % mas. [51]. Obecność węgla w przeprowadzanych analizach może być spowodowana obecnością drobnych wydzieleni węglików, na przykład TiC [43], w obszarze wydzieleni fazy G.

Austenityczne stopy zawierają również domieszki lub dodatki azotu, boru i siarki. Niska rozpuszczalność tych pierwiastków w stopach typu Fe-Cr-Ni powoduje tworzenie w ich strukturze azotków, borków i siarczków (tab. 3).

Tablica 3. Struktura i parametry sieciowe azotków, borków i siarczków występujących w stopach Fe-Ni-Cr [30, 31]

Faza	Typ sieci	Liczba atomów w komórce	Grupa przestrzenna	Parametr sieciowy, nm	Symbol
MN	fcc	8	Fm3m	$a = 0.4097 \div 0.4577$	ZrN, TiN, NbN, VN
M ₂ N	heksagonalna	9	P31m	$a = 0.478 \div 0.480$ $c = 0.444 \div 0.447$	(Cr,Fe) ₂ N
Z	tetragonalna	6	P4/nmm	$a = 0.3037$ $c = 0.7391$	CrNNb
M ₂ B	ortoromboetryczna	48	Fddd	$a = 1.4585$ $b = 0.7331$ $c = 0.4223$	Cr _{1,04} Fe _{0,96} B
M ₃ B ₂	tetragonalna	10	P4/mbm	$a = 0.5807$ $c = 0.3142$	FeMo ₂ B ₂
M ₄ C ₂ S ₂	heksagonalna	8	P6 ₃ /mmc	$a = 0.320 \div 0.339$ $c = 1.118 \div 1.210$	TiC ₂ S ₂ , ZrC ₂ S ₂

2.3. Znormalizowane typy staliwa

Pierwszą i najbardziej rozpowszechnioną w światowej gospodarce normą porządkującą oznaczenia oraz typy żarowytrzymałego staliwa austenitycznego była norma ACI. Natomiast obecnie w Polsce przywoływana jest częściej norma DIN 17 465 (Hitzebeständiger Stahlguss. Technische Lieferbedingungen).

Posługując się przywoływanymi normami, w tablicy 4, zestawiono podstawowe typy staliwa. Nie wyczerpują one całej gamy stopów stosowanych przez poszczególnych producentów żarowytrzymałych odlewów, ale dają dobry pogląd o ich różnorodności. W tablicy zamieszczono także krajowe odpowiedniki żarowytrzymałego staliwa według PN-90/H-83159 – Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. W porównaniu z normami zagranicznymi, polska norma zawiera zdecydowanie mniej stopów. Do 1990 roku zawierała ona tylko dwa staliwa żarowytrzymałe, o minimalnej z punktu widzenia potrzeb przemysłu, zawartości niklu. Po nowelizacji dodano do niej staliwo typu 36Ni-17Cr.

Oferta produkcyjna odlewni zajmujących się produkcją odlewów żarowytrzymałych jest zdecydowanie bogatsza (w porównaniu z normami) w ilość proponowanych gatunków staliwa. W katalogach firmowych [52] znajduje się zawsze kilkanaście typów staliwa, odlewnicze stopy na bazie niklu i liczna grupa staliw o niższej sumarycznej zawartości

chromu i niklu. Dopiero tak szeroki wachlarz stopów jest w stanie sprostać bardzo zróżnicowanym wymaganiom stawianym odlewom przez użytkowników i jednocześnie gwarantuje ich racjonalne zastosowanie - bez nieuzasadnionego warunkami eksploatacji zużywania nadmiernych ilości pierwiastków stopowych.

Polski przemysł odlewniczy, poza odlewami dla energetyki, nie stanowi zaplecza produkującego dla nowoczesnych dziedzin techniki związanych z wykorzystaniem stopów żarowytrzymałych. Natomiast w kraju prowadzono wiele interesujących prac badawczych, których przedmiotem było żarowytrzymałe staliwo austenityczne [39, 53÷61]. Szeroką wiedzę z zakresu żarowytrzymałego staliwa austenitycznego można też znaleźć w publikacjach traktujących o zagadnieniach żaroodporności materiałów metalicznych [1, 2, 5, 62].

Porównanie właściwości fizycznych i mechanicznych podstawowych typów staliwa (tab. 5) pokazuje, że wzrost zawartości niklu i/ lub chromu w stopie nie znajduje wprost odzwierciedlenia we wzroście ich właściwości. By móc efektywnie wykorzystywać poszczególne typy staliwa w różnych warunkach eksploatacji należy posiadać informacje znacznie wykraczające poza dane zawarte w normach - szczególnie gdy odlewy eksploatowane będą w złożonych, agresywnych środowiskach gazowych.

Tablica 4. Typowe żarowytrzymałe staliwo stosowane w budowie maszyn i urządzeń [62÷66]

Znak gatunku			Skład chemiczny, % masy							
DIN	ASTM / INCO	PN	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb
G-X25CrNiSi 18 9	HF		0.15-0.30	1.0-2.5	max 1.5	max 0.035	max 0.030	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	/ IN 519		0.25-0.40	0.5-2.0				23-25	23-25	1.2-1.8
	/ IN 519 TZ		0.30-0.50	1.0-2.5				23-25	23-25	1.2-1.8
	HN		0.20-0.50	max 2.0				19-23	23-27	
G-X50CrNi 30 30			0.40-0.60	1.0-2.5				28-32	28-32	
G-X10NiCrNb 32 30			0.40-0.60	1.0-2.5				28-32	30-34	1.2-1.8
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	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	1.2-1.8

Tablica 5. Przykładowe właściwości wybranych typów żarowytrzymałego staliwa austenitycznego wg normy DIN 17 465

Gatunek	Wytrzymałość na pełzanie, 1%-10000 godz., N/mm ² ; w temperaturze			Maksymalna temperatura pracy, °C	Współczynnik rozszerzalności cieplnej, 10 ⁻⁶ /m°C; od 20°C do			R _{0.2} , N/mm ² min.	R _m , N/mm ² min.	A ₁₀ , % min. (L ₀ =5d ₀)
	800°C	900°C	1000°C		400°C	800°C	1000°C			
G-X40CrNiSi 25 20	36	17	7.0	1100	17.0	18.0	19.0	230	440	6
G-X30CrNiSiNb 24 24	46	22	7.5	1050	17.0	18.0	18.5	230	440	5
G-X45NiCrSi 35 25	40	20	8.0	1100	15.5	17.0	18.0	230	440	5
G-X40NiCrNb 35 25	41	22	9.0	1100	15.5	17.0	18.0	220	400	5
G-X40NiCrSi 38 18	32	16	6.5	1050	16.0	17.0	18.5	230	400	5
G-X40NiCrSiNb 38 18	38	20	8.0	1000	16.0	17.0	18.5	220	400	5

3. STABILNOŚĆ STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI STALIWA W TRAKCIE EKSPLOATACJI

Zapewnienie odpowiedniej trwałości elementom maszyn i urządzeń pracującym w wysokich temperaturach jest złożonym zadaniem projektowym wymagającym rozpatrzenia wielu czynników decydujących o czasie ich eksploatacji. Czynniki te mieszczą się w trzech podstawowych grupach: czynniki materiałowe, środowiskowe i techniczno-technologiczne. Ich wpływ na efektywny czas eksploatacji materiału (odlewu) można ogólnie scharakteryzować w następujący sposób:

1. **Czynniki materiałowe** - czynniki uwarunkowane rodzajem materiału i sposobem jego wytwarzania [6]. Zależy od nich tak zwana strukturalna trwałość materiału. W materiale bowiem, w trakcie eksploatacji, zachodzą przemiany wywołane dążeniem do uzyskania stanu bardziej zbliżonego do stanu równowagi termodynamicznej w porównaniu z wyjściowym stanem materiału, który jest zwykle optymalny z punktu widzenia właściwości użytkowych. Są to procesy rekrytalizacji, koagulacji wydzieleni i przemian fazowych, które prowadzą do zmian makro i mikrostruktury materiału, pogarszając jego właściwości użytkowe. W wysokich temperaturach procesy te przebiegają ze znaczną szybkością, w konsekwencji czego często decydują o możliwości zastosowania określonego materiału. Oczywiście im wolniej przebiegają samorzutne procesy zbliżające układ do stanu równowagi, tym dłużej materiał wykazuje odpowiednie właściwości użytkowe. Dlatego też przy projektowaniu materiałów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach zwraca się szczególną uwagę na zwiększenie trwałości ich struktury. Zahamowanie wspomnianych procesów osiąga się głównie przez odpowiedni dobór składników chemicznych i fazowych materiału.
2. **Czynniki środowiskowe** - czynniki związane z warunkami pracy [6]. Należą do nich działanie obciążeń mechanicznych, fizykochemiczne oddziaływanie środowiska (korozja), wstrząsy cieplne, promieniowanie jonizujące, erozja i tarcie. Działanie tych czynników powoduje bądź ubytki materiału, bądź przemiany fizyko-chemiczne w jego wnętrzu, pogarszając właściwości użytkowe. Procesy te mogą współdziałać ze sobą i nakładać się na wspomniane powyżej samorzutne przemiany, przyspieszając lub modyfikując ich przebieg.
3. **Czynniki konstrukcyjno-technologiczne** – czynniki związane z projektowaniem i eksploatacją konstrukcji. Mieszczą się tutaj trzy grupy zagadnień:

- ✓ poprawne konstrukcyjnie i technologicznie zaprojektowanie i wykonanie elementu (odlewu),
- ✓ przestrzeganie zaleceń dotyczących właściwej eksploatacji oraz diagnostyki, konserwacji i technologii napraw zarówno urządzenia, w którym pracują elementy jak i samych elementów (odlewów),
- ✓ modyfikacja materiału i konstrukcji elementu (odlewu) wynikająca ze zgromadzonych doświadczeń w czasie eksploatacji.

Działanie wyżej wymienionych czynników powoduje, w zależności od ich wzajemnej kombinacji, występowanie następujących grup procesów niszczenia materiału: pełzania, zmęczenia cieplnego lub cieplno-mechanicznego, korozji i erozji [1, 6].

3.1. Strukturalna trwałość stopów

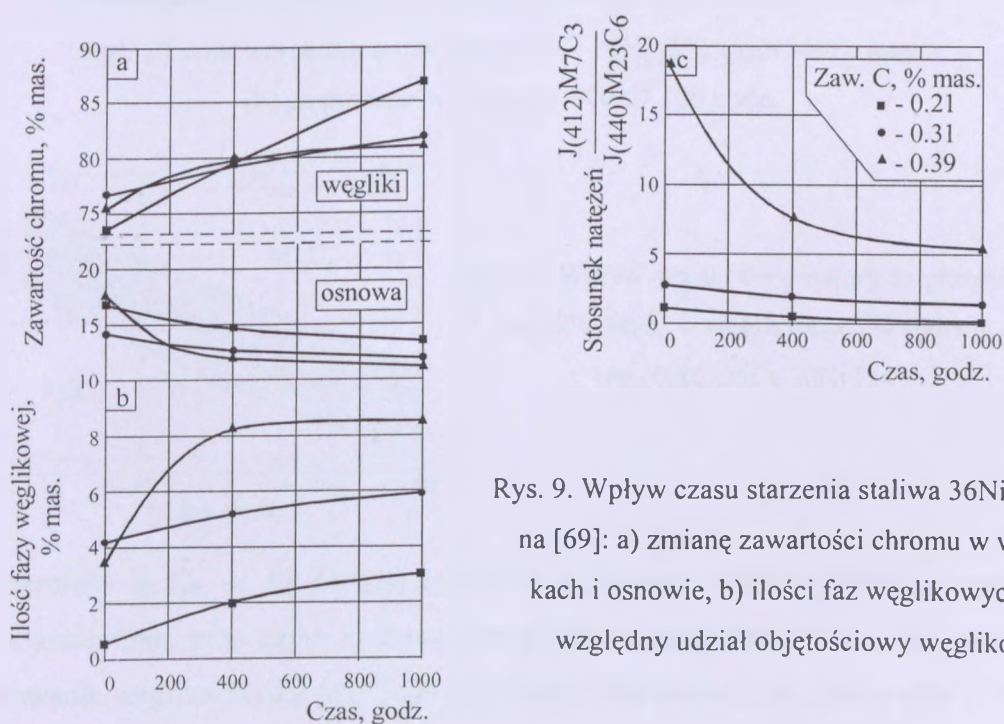
Wyjściowym stanem struktury żarowytrzymałych odlewów jest stan lany ukształtowany w trakcie krzepnięcia. Niezależnie od przeznaczenia odlewu, trudno jest uznać taką strukturę za optymalną z punktu widzenia właściwości użytkowych. Jest ona złożoną funkcją parametrów wytwarzania takich jak: temperatura zalewania, właściwości fizykochemiczne formy odlewniczej oraz masy rdzeniowej, kształt odlewu, skład chemiczny stopu, itd. [64÷67].

W stanie lanym w konwencjonalnym staliwie austenitycznym typu Ni-Cr osnowę stanowi przesycony roztwór stały austenitu. W strukturze stopów jest też zwykle obecna eutektyka węglkowo-austenityczna rozlokowana głównie na potrójnych granicach ziarn, a w przypadku stopów zawierających poniżej 0.2% węgla, pojedyncze węgliki na granicach ziarn [34, 35, 68, 69]. Ilość i wielkość cząstek węglków zależy przede wszystkim od szybkości chłodzenia i zawartości węgla w stopie (rys. 9). Wzrost wartości tych parametrów, poprzez ograniczenie wzrostu ziarn austenitu i osi dendrytów, sprzyja bardziej drobnoziarnistej strukturze stopów [21÷24, 36, 62]. Wydzielające się węgliki pierwotne to węgliki chromu typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$ (rys. 10a) [34, 35, 68]. Udział węglków chromu typu M_7C_3 w strukturze staliwa w stanie lanym wzrasta (w stosunku do ilości węgla $M_{23}C_6$ – rys. 9c) wraz ze wzrostem zawartości węgla [68, 69].

Staliwo II i III generacji w swoim składzie chemicznym zawiera również inne (poza Ni, Cr i Si) pierwiastki. Spośród nich szczególnie niob i tytan, które mają duże powinow-

*/ symbol M w zapisie stechiometrycznym węglków odpowiada przede wszystkim atomom chromu, a następnie żelaza, niklu, manganu, itd. [1, 32÷36].

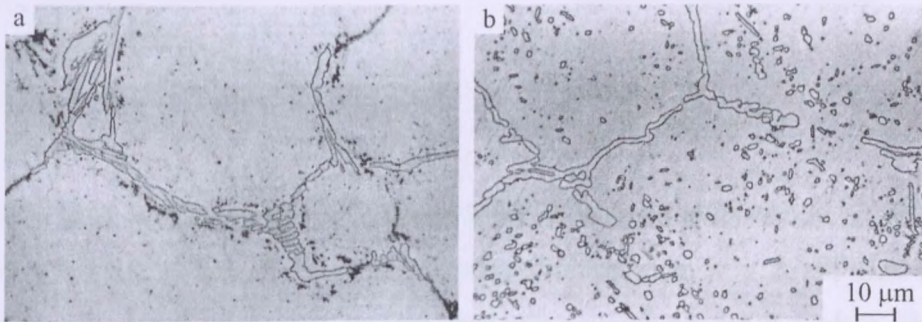
wactwo do węgla, zmieniają w zasadniczy sposób strukturę staliwa w stosunku do opisanej powyżej. W stanie lanym, ze względu na wysoką zawartość węgla w staliwie, eutektykę tworzą węgliki M_7C_3 i/ lub $M_{23}C_6$ (w zależności od udziału Cr/ C) oraz w zależności od rodzaju dodatków stabilizujących węgliki proste TiC i/ lub NbC [5, 34, 41, 57, 59, 70]. W stosunku do staliwa niestabilizowanego, przy tej samej zawartości węgla w stopie, wzrasta zarówno udział eutektyki węglkowej jak i wielkość węglików wchodzących w jej skład [44]. Łączne wprowadzanie do stopu dodatku niobu i tytanu pozwala na tworzenie pojedynczych i podwójnych węglików prostych. W każdym z tych przypadków węgliki charakteryzują się odrębną morfologią [70, 71].



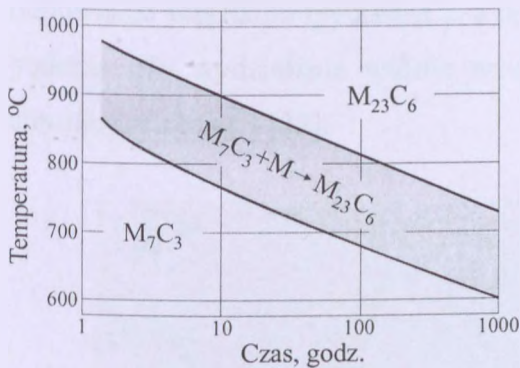
Rys. 9. Wpływ czasu starzenia staliwa 36Ni-18Cr na [69]: a) zmianę zawartości chromu w węglkach i osnowie, b) ilości faz węglkowych, c) względny udział objętościowy węglików

Proces wyżarzania istotnie zmienia skład fazowy i morfologię wydzielań w staliwie austenitycznym. W przypadku konwencjonalnego staliwa Ni-Cr wydzielają się wtórne węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ (rys. 10) o znaczącej zawartości niklu [34, 69]. Ich udział w strukturze stopu jest funkcją czasu i temperatury wyżarzania oraz jego składu chemicznego – głównie zawartości węgla i chromu. Wzrostowi zawartości fazy węglkowej towarzyszy odpowiednia zmiana składu chemicznego osnowy, prowadząca przede wszystkim do jej znacznego zubożenia w chrom – rys. 9a. Kształt i wielkość wydzielających się węglików wtórnych zdecydowanie wpływa na odporność na pełzanie i plastyczność stopu. Bardziej korzystne są drobne globularne cząstki, zamiast dużych wydzielań [6, 39, 58]. 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 wyżarzania maleje do zera (rys. 9 i 11) wskutek przemiany w węglík $M_{23}C_6$ [34, 41]:



Rys. 10. Mikrostruktura staliwa 0.4C-17Cr-34Ni [35]: (a) w stanie lanym (b) po procesie wyżarzania 900°C/ 100 godz.



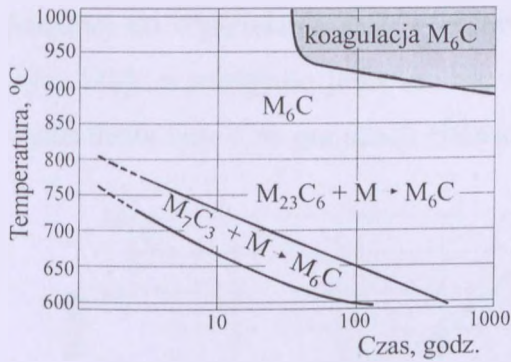
Rys. 11. Wpływ czasu i temperatury na przemianę węglika M_7C_3 w węglík $M_{23}C_6$ w staliwie typu 0.4C-25Cr-20Ni [34]

Przemiana $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ jest realizowana poprzez reakcję pomiędzy węglikiem M_7C_3 a austenitem, przy czym możliwa jest zarówno przemiana in-situ, jak i niezależne zarodkowanie węglika $M_{23}C_6$ przy jednoczesnym rozpuszczaniu węglików M_7C_3 w osnowie. W przypadku niskowęglowego staliwa procesy wydzielania przebiegają przede wszystkim na granicach ziarn, a w średnio i wysokowęglowym staliwie również wewnątrz ziarn austenitu [35, 36, 68, 73, 74]. W strukturze wyżarzanego staliwa austenitycznego mogą być obecne również węglikoazotki chromu typu $M_2(C,N)$ [34].

Przy długotrwałym wyżarzaniu (w temperaturach poniżej 950°C [34]) zarówno węgliki $M_{23}C_6$ jak i M_7C_3 mogą ulegać dalszej przemianie w węgliki typu M_6C (rys. 12):

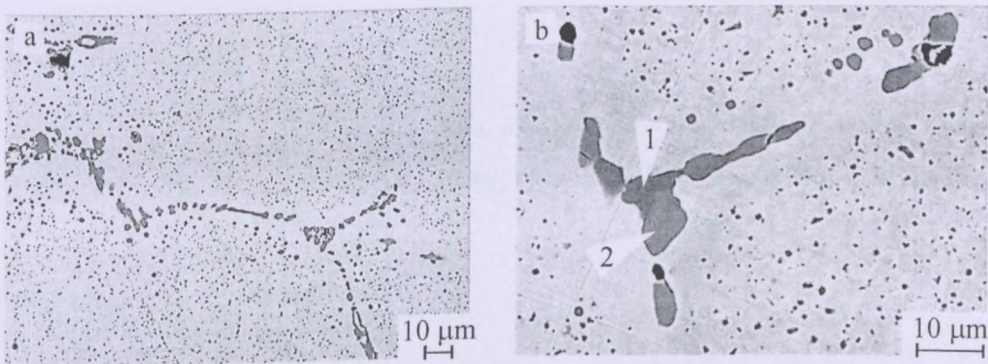


W przeciwieństwie do przemiany $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, przemiana $M_7C_3 (M_{23}C_6) \rightarrow M_6C$ nie zaczyna się na granicy węglík/ osnowa, ale najprawdopodobniej w sieci przestrzennej węglików chromu [34, 72].



Rys. 12. Wpływ czasu i temperatury na tworzenie się węgliku M_6C w staliwie typu 0.4C-55Ni-25Cr [34]

Według [34] węglik M_6C mogą zawierać nawet do 40% niklu i 10% krzemu. Wydzielenia bogate w nikiel i krzem odnotowano również w mikrostrukturze odlewu wykonanego z konwencjonalnego staliwa austenitycznego po 5000 godzin eksploatacji, rys. 13. W dużych wydzieleniach na granicach ziarn obserwowano dość znaczne zróżnicowanie składu chemicznego (rys. 13b). Skład chemiczny ciemniejszych (1) wydzielen odpowiadał węglikom typu $M_{23}C_6$, a jaśniejszych (2) węglikom typu M_6C (rys. 13c) [34], podczas gdy wydzielenia wtórne wewnątrz ziarn austenitu stanowiły głównie węglik chromu typu $M_{23}C_6$ [35].



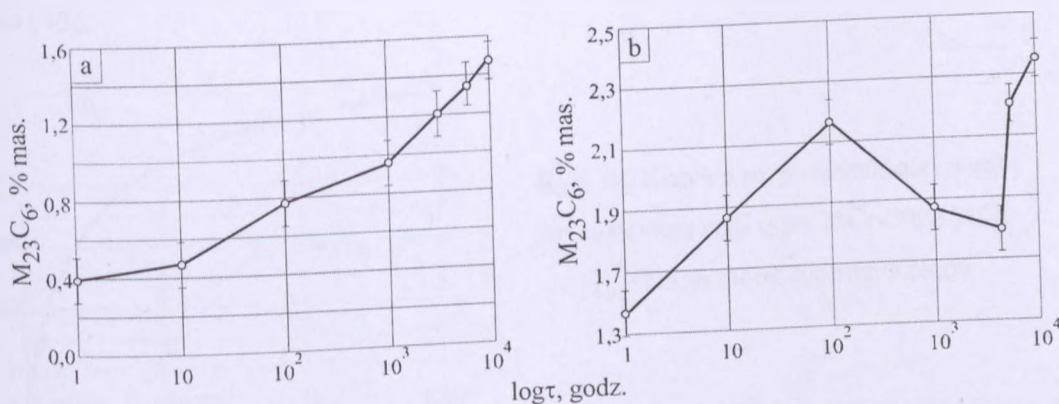
c)

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. 13. Staliwo typu 36Ni-17Cr. Mikrostruktura odlewu eksploatowanego w piecu do obróbki cieplnej przez około 5000 godzin [73]: a) widok ogólny, b) węglik na granicach ziarn austenitu o zróżnicowanym składzie chemicznym, c) wyniki mikroanalizy punktowej (% mas.) w wydzieleniach z rys. 13b

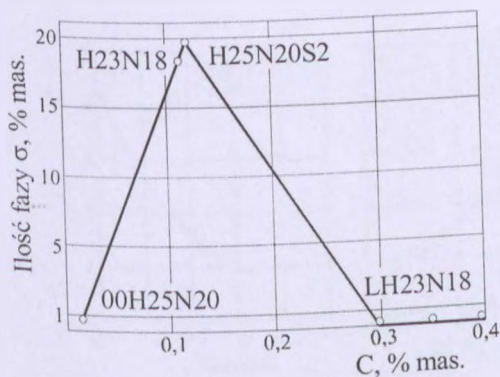
W niestabilizowanej stali chromowo-niklowej wyżarzanie powoduje wydzielenie węglik $M_{23}C_6$ i fazy σ (rys. 14). W stali niepodatnej do wydzielenia fazy σ (rys. 14a) ilość wydzielającego się węglik wzrasta liniowo z logarytmem czasu wyżarzania, a w stali

podatnej do wydzielenia fazy σ obserwuje się początkowo wzrost ilości węgliku $M_{23}C_6$ (rys. 14b), a następnie jego spadek. Obserwowany spadek pokrywa się z początkiem wydzielenia fazy σ na granicach ziarn austenitu [45].



Rys. 14. Krzywa kinetyczna wydzielania węgliku $M_{23}C_6$ w stali austenitycznej [45]: a) stal 18Cr-9Ni niepodatna do tworzenia fazy σ , b) stal 25Cr-20Ni podatna do tworzenia fazy σ

Ilość fazy σ wydzielonej w niestabilizowanej stali zależy w pierwszej kolejności od zawartości węgla (rys. 15).

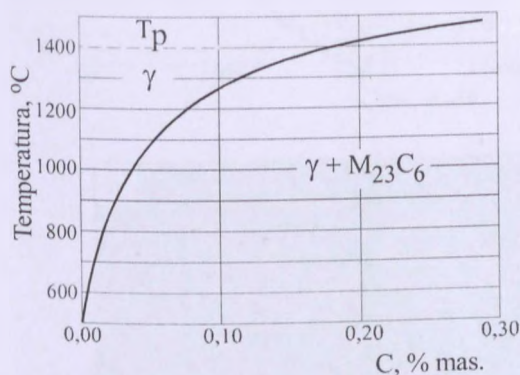


Rys. 15. Ilość fazy σ wydzielonej w stali austenitycznej typu 25Cr-20Ni w zależności od zawartości węgla [45]

Prawdopodobieństwo wydzielenia fazy σ w staliwie austenitycznym jest niewielkie ze względu na z reguły dużo wyższą zawartość węgla w stopach odlewanych niż przerabianych plastycznie. Węgiel wiąże chrom w węgliki i w rezultacie zawartość chromu w osnowie spada poniżej zawartości niezbędnej do wydzielenia fazy σ .

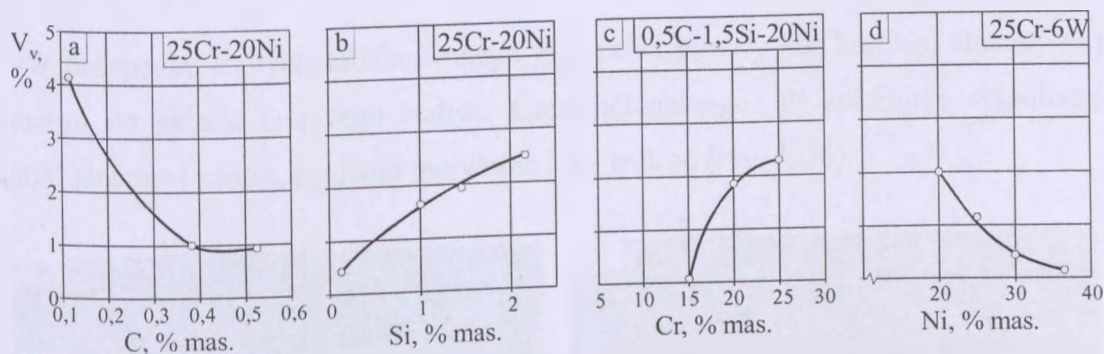
Stale zawierające powyżej 0,05% węgla mają po przesyleniu strukturę austenityczną z węglkami $M_{23}C_6$. W czasie wyżarzania w temperaturach niższych od 1000°C z przesyconego austenitu wydziela się węgiel $M_{23}C_6$ (rys. 16), a faza σ zarodkuje dopiero po obniżeniu się zawartości węgla w austenicie do pewnego krytycznego poziomu (dla stali typu 25Cr-20Ni ta zawartość wynosi 0,006%). Tak niski poziom węgla w osnowie wysokowęglowego staliwa austenitycznego jest nieosiągalny przy jednoczesnym utrzyma-

niu wysokiej koncentracji chromu w osnowie. Po osiągnięciu równowagi pomiędzy wydzielonymi węglkami a austenitem, w danych warunkach wyżarzania, austenit pozostaje nadal nasyconym w węgiel roztworem stałym powyżej wyznaczonej wartości krytycznej węgla [45].



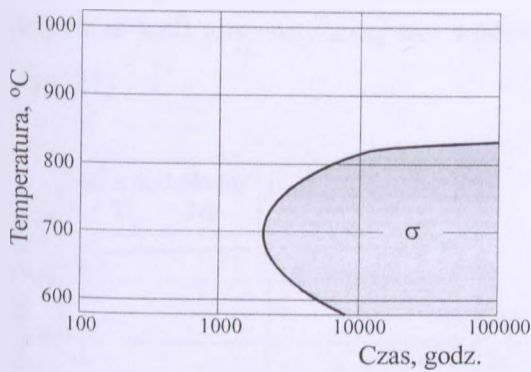
Rys. 16. Krzywa rozpuszczalności węgla w austenicie stali typu 25Cr-20Ni [45];
 T_p – temperatura topnienia stopu

Wydzielanie fazy σ zależy w dużym stopniu, obok zawartości węgla, od składu chemicznego stopu (rys. 17) i poprzedzone jest długotrwałym wyżarzaniem (rys. 18). Charakterystyczny układ wydzielen fazy σ w kształcie igieł w osnowie staliwa przedstawia rysunek 19.

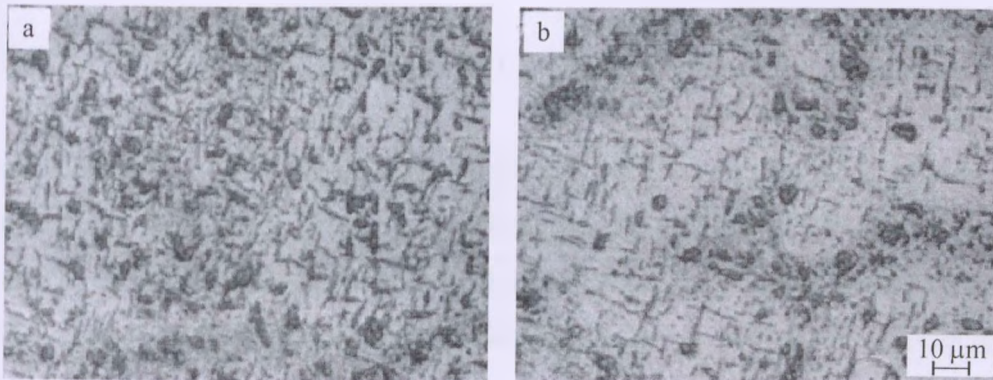


Rys. 17. Wpływ dodatków stopowych na skłonność stali austenitycznej do wydzielania fazy σ po przesycaniu z temperatury 1250°C i starzeniu 850°C/ 1000 godz. [75]

Wprowadzenie do staliwa (stali) dodatków silnie węglkotwórczych takich jak niob i/ lub tytan ma zwykle na celu utworzenie węglków bardziej stabilnych niż węgliki chromu, a przez to podwyższenie szeregu właściwości fizycznych i mechanicznych stopu. W przypadku niskowęglowych stali wiedza z tego zakresu ma ugruntowane podstawy [6, 18, 32, 76, 77].

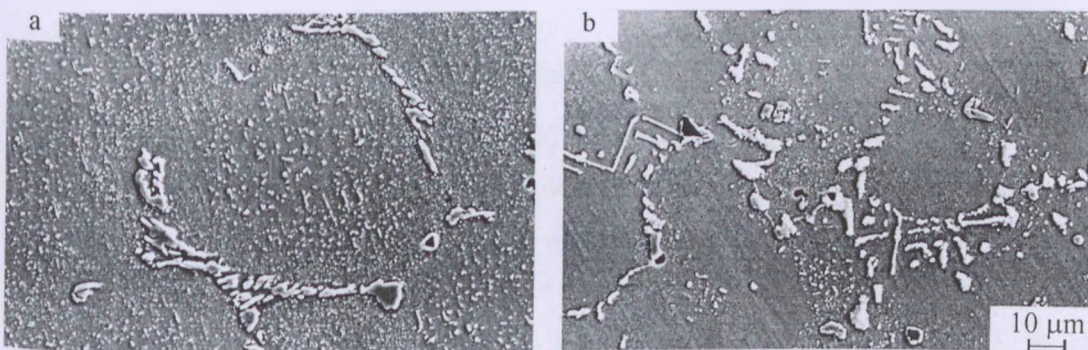


Rys. 18. Wpływ czasu i temperatury na wydzielenie fazy σ w wysokowęglowym staliwie typu 25Cr-20Ni [34]



Rys. 19. Wydzielenia fazy σ w strukturze odśrodkowo odlewanej rury ze staliwa typu 24Cr-24Ni – Nb po eksploatacji [78]: a) 74200 godz., b) 95000 godz..

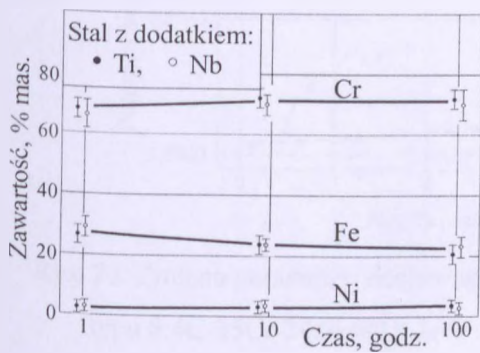
W przypadku staliwa stabilizowanego jego skład fazowy jest bardziej złożony w porównaniu do składu fazowego staliwa konwencjonalnego. W strukturze współistnieją węgliki złożone i proste, zarówno pierwotne jak i wtórne (rys. 7, 20).



Rys. 20. Mikrostruktura staliwa typu 30Ni-18Cr po procesie wyżarzania 900°C/ 300 godz. [16]: a) 0.03Nb i 0.03Ti, b) 0.08Ti i 1.75Nb

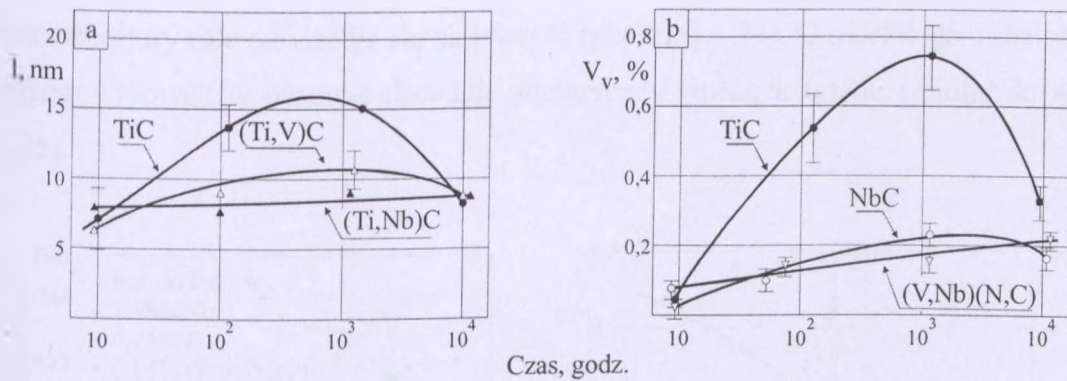
W strukturze niskowęglowego staliwa (stali), w trakcie eksploatacji, zarodkują jedynie węgliki typu $M_{23}C_6$ i MC. Węgliki typu MC mogą zawierać chrom, którego ilość zazwyczaj maleje wraz z czasem starzenia [42, 77], natomiast obecność pierwiastków stabilizujących

jących w stali austenitycznej nie wpływa na zmianę składu chemicznego węglika $M_{23}C_6$ (rys. 21).



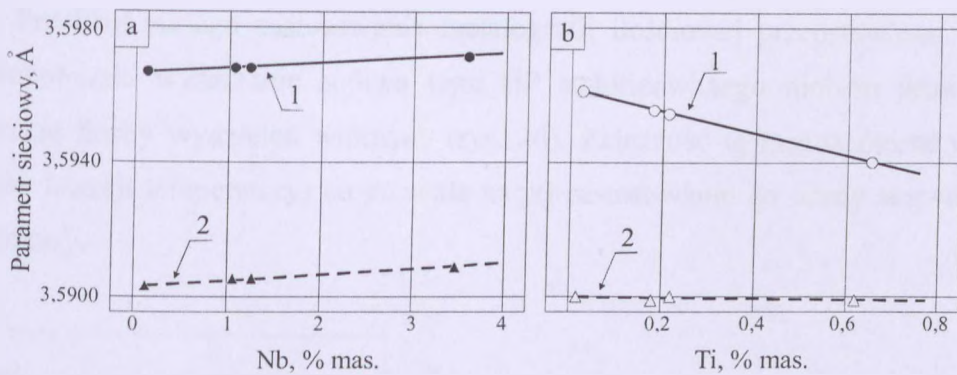
Rys. 21. Zmiana składu chemicznego węglika $M_{23}C_6$ w czasie wyżarzania w temperaturze $750^{\circ}C$ stali 17Cr-12.5Ni stabilizowanej niobem lub tytanem [42]

Łączny dodatek do stali dwóch silnie węglidotwórczych pierwiastków nie prowadzi po długich czasach wyżarzania do poprawy stabilizacji ani odporności na rozrost wydzieleni MC ponad to co można uzyskać w przypadku obecności tylko jednego z tych pierwiastków (rys. 22). W staliwie (stali) zawierającym niob i tytan oba te pierwiastki obecne są w wydzieleniach węglików typu MC [16, 42, 77].



Rys. 22. Parametry węglików wtórnych typu MC wydzielonych w temperaturze $750^{\circ}C$ w funkcji czasu starzenia [42]: a) średnia wielkość wydzieleni, \bar{I} , b) udział objętościowy wydzieleni w stopie, V_v

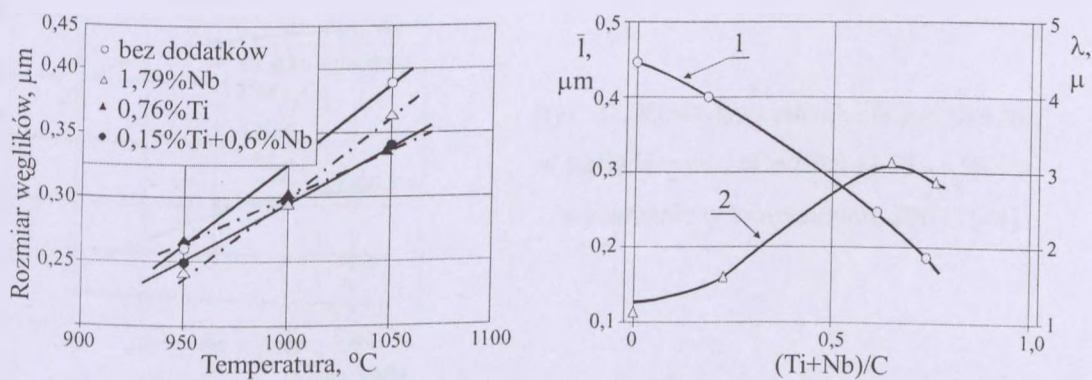
Dodatek niobu w zakresie do 3.6% do staliwa typu 25Cr-20Ni powoduje, że część niobu pozostając w osnowie zwiększa parametr sieciowy austenitu zarówno w stanie litym jak i po wyżarzaniu (rys. 23a). Tytan zaś zmniejsza parametr sieciowy austenitu szczególnie w stanie litym. Wskutek wydzielenia węglików TiC w stanie wyżarzonym spadek ten jest znacznie mniejszy (rys. 23b).



Rys. 23. Zmiana parametru sieciowego austenitu wraz z zawartością niobu i tytanu w staliwie typu 0.4C-25Cr-20Ni [41]; 1- w stanie lanym, 2 – po wyżarzaniu 1000°C/1000 godz.

Wprowadzając do staliwa typu HP niob i tytan uzyskano strukturę o bardziej równomiernym rozłożeniu wydzieleni wtórnych i mniej ciągłej sieci węglików eutektycznych niż w przypadku obecności jedynie niobu. Stąd też i umocnienie stopu było bardziej efektywne [43].

Badania wpływu tytanu i niobu na strukturę staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni wskazują, że niob wprowadzie promuje drobniejsze wydzielenia w temperaturze 950°C ale wraz ze wzrostem temperatury role odwracają się na korzyść tytanu (rys. 24). O morfologii i rozłożeniu węglików wtórnych w osnowie decyduje sumaryczny stosunek tytanu i niobu do węgla (rys. 25).

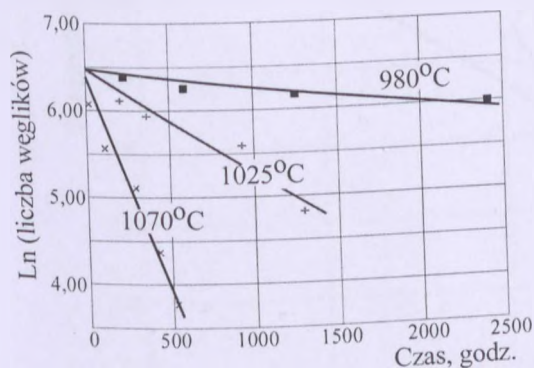


Rys. 24 (lewy). Wpływ dodatków stabilizujących i temperatury na wielkość węglików wtórnych w staliwie typu 0.4C-25Cr-20Ni po 1000 godzin wyżarzania [41]

Rys. 25 (prawy). Przykładowe zmiany w mikrostrukturze staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni spowodowane łącznym wprowadzaniem niobu i tytanu po procesie wyżarzania – 1050°C/ 1000 godz. [41]: 1 - średnie rozmiary węglików, 2 – średnie odległości między węglnikami

Udział wtórnych węglików prostych w strukturze staliwa w danej temperaturze i czasie można wykorzystać do oceny rzeczywistej temperatury pracy poszczególnych elementów

odlewu. Przykład takiego zastosowania metalografii ilościowej przedstawiono w pracy [70]. Długotrwałe wyżarzanie staliwa typu HP stabilizowanego niobem prowadzi do zmniejszania liczby wydzieleni wtórnych (rys. 26). Zależność tą można opisać matematycznie (w funkcji temperatury) co pozwala na jej zastosowanie do oceny stopnia degradacji struktury.

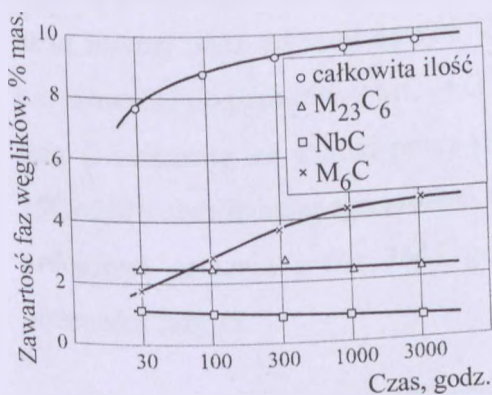


Rys. 26. Zmiany ilości cząstek wtórnych węglików NbC w funkcji temperatury i czasu wyżarzania staliwa 0.4C-35Ni-25Cr-0.76 Nb-1.1Si [70]

W staliwie stabilizowanym również pierwotne węgliki proste nie są stabilne (rys. 27). Ich rozpad według [34] przebiega zgodnie z reakcją:



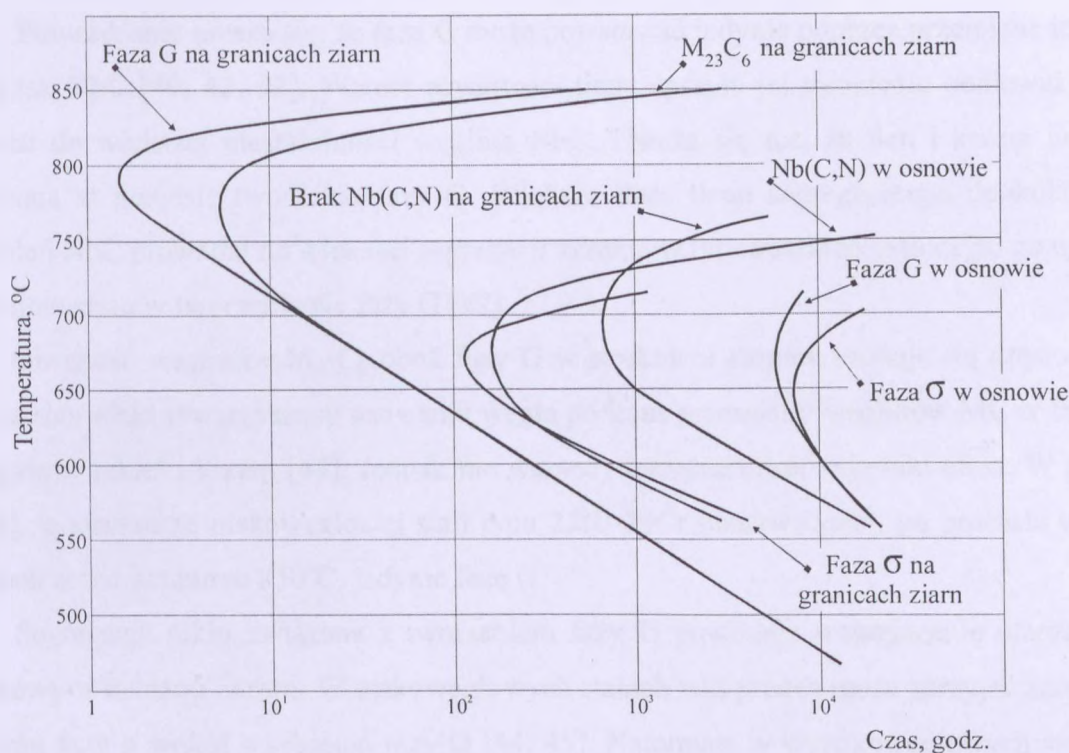
Tworzeniu węglika M_6C towarzyszy obniżanie ilości pozostałych węglików obecnych w strukturze staliwa i jednocześnie wzrost całkowitej ilości faz węglkowych (rys. 27).



Rys. 27. Kinetyka wydzielania węglika M_6C w staliwie typu 25Cr-20Ni (2.1Si-1.56Nb) – wyżarzanie w temperaturze 800°C [44]

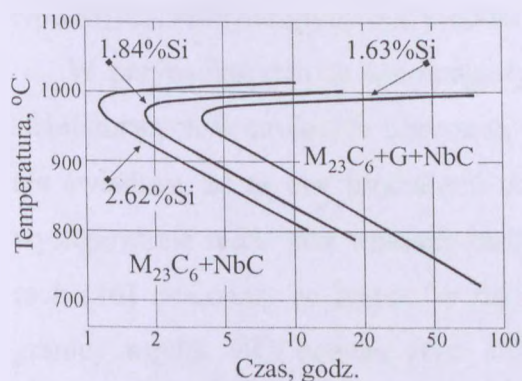
Identyfikowanie wydzielających się faz bogatych w nikiel i krzem jako węgliki chromu typu M_6C [34, 44, 72] poddawane jest jednak (wcześniej o tym wspomiano w rozdziale 2) w innych pracach w wątpliwość [47, 78+82]. Według autorów tych prac jest bardziej prawdopodobne, że wydzielającą się fazą jest faza G o symbolu $M_6Ni_{16}Si_7$.

Optymalna temperatura powstawania fazy G w stali 25Cr-20Ni wynosi 750-800°C (rys. 28). Jej obecność w postaci wydzieleni wokół cząstek węglików NbC leżących na granicach ziarn, stwierdzono już po dwóch godzinach wyżarzania.



Rys. 28. Wykres CTP dla stali typu 25Ni-20Cr stabilizowanej dodatkiem 0.68% niobu [47]

Procesowi tworzenia się fazy G w staliwie austenitycznych sprzyja wzrost zawartości krzemu w stopie. W staliwie typu 35Ni-20Cr linia początku wydzielania fazy G przesuwa się wraz z zawartością krzemu w kierunku krótszych czasów i wyższej temperatury, przy czym górna wartość temperatury wynosi około 980°C (rys. 29). Wyżarzanie w temperaturze równej bądź wyższej od 980°C, nawet po bardzo długich czasach (do 2400 godzin) nie prowadzi do przemiany $MC \rightarrow G$ [40, 70]. Na istotną rolę krzemu w procesie tworzenia fazy G wskazują też wyniki pracy [83]. W strukturze próbek wykonanych ze staliwa typu 25Cr-20Ni stabilizowanego niobem i tytanem oraz zawierającego 0.7% krzemu poddanych procesowi pełzania przez 2647 godzin w temperaturze 800÷1000°C nie stwierdzono obecności fazy G.



Rys. 29. Krzywe przemian fazowych w układzie czas - temperatura dla staliwa typu 0.4C-35Ni- 20Cr-1.97Nb [40]

Powszechnie uważa się, że faza G może powstawać jedynie poprzez przemianę in-situ cząstek NbC [40, 43, 82]. Wzrost zawartości tlenu sprzyja jej tworzeniu ponieważ prowadzi do większej niestabilności węgliku NbC. Uważa się też, że tlen i krzem współdziałają w procesie tworzenia fazy G. Większa ilość tlenu segregującego dookoła wydzielen NbC prowadzi do większej segregacji krzemu w tym obszarze, a to czyni go uprzywilejowanym w tworzeniu się fazy G [47].

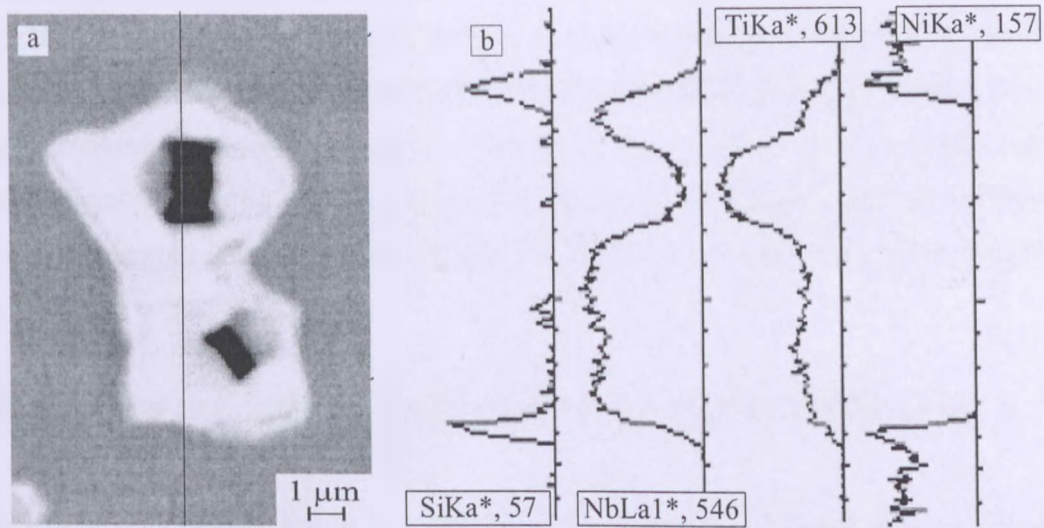
Obecność węglików $M_{23}C_6$ obok fazy G w strukturze stopów traktuje się często jako naturalny efekt towarzyszący usuwaniu węgla podczas przemiany węglików MC w fazę G bogatą w nikiel i krzem [44]. Jednak nie wszyscy badacze obserwują taki efekt. W pracy [48], w strukturze niskowęglowej stali typu 25Ni-20Cr obserwowano, po procesie wyżarzania w temperaturze 850°C, jedynie fazę G.

Segregacja niklu związana z tworzeniem fazy G powoduje wzbogacanie otaczającej osnowy w żelazo i chrom. W niskowęglowych stalach taki proces może sprzyjać zarodkowaniu fazy σ wokół wydzielen fazy G [44, 45]. Natomiast w wysokowęglowych stopach prowadzi do wiązania chromu w węgliki $M_{23}C_6$ lub M_7C_3 [34, 43, 81, 83].

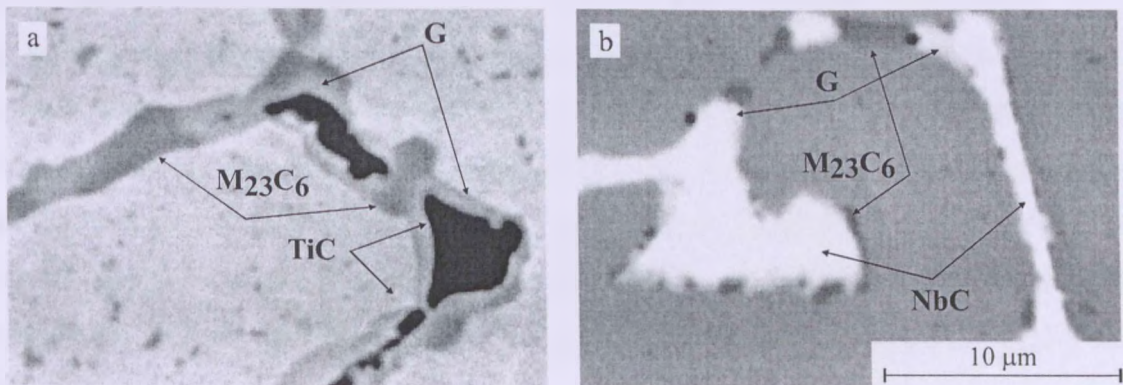
Również w pracach własnych [15, 16, 84] autor w obszarze tworzenia fazy G nie zawsze obserwował wydzielenia węglików chromu, które mogłyby być produktem tej przemiany (rys. 30 i 31). Wyższa, sumaryczna zawartość dodatków niobu i tytanu pozwala na tworzenie się w strukturze staliwa nie tylko węglików typu MC o wzajemnej dużej rozpuszczalności obydwu pierwiastków, ale też wtórnych węglików podwójnych (rys. 30). Pomiędzy węglnikami (czarnym tytanu i jasnym niobu) utworzyła się strefa przejściowa. Jednocześnie wokół kompleksu TiC-NbC widoczna jest jaśniejsza obwódka. Liniowy rozkład pierwiastków pokazuje, że otoczka jest bogata przede wszystkim w krzem i nikiel (rys. 30b). Otoczki mogą być dowodem na zachodzącą, w trakcie wyżarzania, przemianę węglików MC w międzymetaliczną fazę bogatą w nikiel, krzem oraz niob i/ lub tytan, prawdopodobnie fazę G. W mikrostrukturze nie obserwowano natomiast węglików typu $M_{23}C_6$, które mogłyby być produktem tej przemiany.

W przypadku staliwa zawierającego sumarycznie mniejszą zawartość pierwiastków stabilizujących w strukturze obecne są węgliki typu $M_{23}C_6$ (rys. 31). Ich obecność wprost nie świadczy, że są one produktem ubocznym przemiany $MC \rightarrow G$, ale też obszar ich występowania może taki wniosek podsuwać. Wyniki analiz chemicznych w mikroobszarach [16] dowodzą, że bogata w nikiel oraz krzem faza występuje na międzyfazowej granicy węglík MC/ osnowa (rys. 30). Wyniki pracy [16] nie pozwalają na wskazanie mechanizmu tworzenia się fazy G. W pierwszym stopie (rys. 30) przemiana $MC \rightarrow G$

może przebiegać in situ, natomiast w dwóch pozostałych (rys. 31) obecne w pobliżu fazy G drobne wydzielenia węglików chromu mogą mieć udział w przemianie.



Rys. 30. Wielofazowy kompleks wydzielen na granicach ziarn w staliwie typu 30Ni-18Cr stabilizowanym dodatkami 1.67% Nb i 1% Ti; wyżarzanie 900°C/ 300 godz. [16]: a) widok ogólny, b) liniowy rozkład pierwiastków stopowych w wydzieleniach i osnowie



Rys. 31. Przykłady obecności fazy G w stabilizowanym staliwie typu 30Ni-18Cr; wyżarzanie 900°C/ 300 godz. [16]: a) 1 % Ti, b) 1.67% Nb, 0.05% Ti.

Powstawanie fazy G wiąże się ze wzrostem udziału objętościowego wydzielen w strukturze stopów. Sposób ilościowej oceny tego wzrostu zaproponowano w pracy [48]:

$$\frac{f_G}{f_{NbC}} = \frac{a_G^3}{24} \left(\frac{wt\%Nb}{W_{Nb}} \right)^3 \cdot \frac{a_{NbC}^3}{4} \left(\frac{wt\%C}{W_C} \right) \quad (4)$$

gdzie: W – ciężar atomowy danego pierwiastka, wt% - zawartość pierwiastka w stopie w % masowych, a – parametr sieciowy, 24 i 4 – liczba atomów niobu w komórce elementarnej faz kolejno G i NbC.

Poglądy badaczy na temat występowania w staliwie (stali) austenitycznym węgla M_6C albo fazy G nie są jednak ugruntowane. W ostatnim dziesięcioleciu, w literaturze pojawiają się powtórnie doniesienia o obecności w strukturze starzonego staliwa typu 36Ni-18Cr stabilizowanego niobem, fazy η bogatej w krzem o niewielkiej zawartości węgla, nazywanej krzemkiem o strukturze węgla typu M_6C [86, 87]. Według wyników badań przedstawionych w pracy [88] struktura tej fazy mieści się w szerokim zakresie składów chemicznych, na przykład A_3B_3C , A_2B_3SiC , gdzie węgiel może być zastępowany przez atomy krzemu (A to atomy V, Cr, Mn, Fe, Co lub Ni, zaś B to atomy Nb, Ta, Mo lub W).

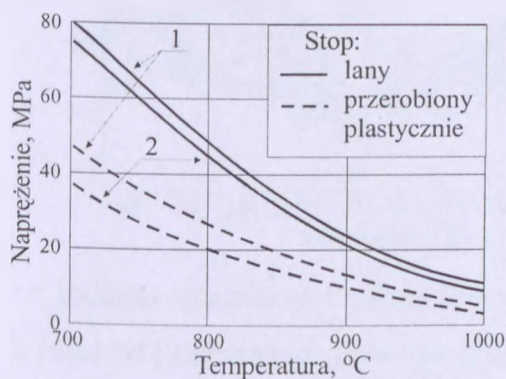
3.2. Wpływ procesów wydzieleniowych na zmianę właściwości mechanicznych staliwa

W pracach badawczych dotyczących trwałości żarowytrzymałych odlewów wykonywanych ze staliwa austenitycznego, najlepiej udokumentowane są badania właściwości mechanicznych dla przypadku oceny żarowytrzymałości odlewanych odśrodkowo rur (pirolitycznych, katalitycznych), stosowanych w piecach chemicznych. Prace z tego zakresu prowadzono we wszystkich wysoko rozwiniętych krajach w końcu XX wieku [39, 58, 61, 89-95]. Tak duże zainteresowanie tą tematyką wynika z powszechności użycia rur w nowoczesnej gospodarce oraz bardzo wysokich kosztów ich zakupu i eksploatacji. Konsekwencją bardzo dużej ilości publikacji na temat struktury i właściwości staliwa austenitycznego stosowanego w przemyśle chemicznym i petrochemicznym (jako materiału na elementy instalacji wykonywane metodą odlewania odśrodkowego) było wykorzystywanie części z prezentowanych w nich wyników wprost w innych dziedzinach przemysłu.

Podstawowym kryterium oceny trwałości rur jest wytrzymałość na pełzanie. Jest ogólnie akceptowanym fakt, że struktura dendrytyczna stopów odlewanych jest bardziej odporna na procesy pełzania niż struktura ziarnista stopów przerobionych plastycznie (rys. 32). Wynika to z dominującej roli granic ziarn w wysokotemperaturowych procesach odkształcania plastycznego.

Wzrost szybkości krzepnięcia rur wytwarzanych w formach wirujących sprzyja rozrostowi struktury dendrytycznej, a ten proces podwyższa z kolei wytrzymałość odlewów na pełzanie [89]. Ta ważna cecha odlewów wytwarzanych metodą odlewania odśrodkowego jest sprzeczna z ogólnie przyjętą prawidłowością dotyczącą krzepnięcia odlewów w formach zalewanych grawitacyjnie – wolniejsze krzepnięcie sprzyja rozrostowi ziarn.

Wynika stąd ważna informacja - w trakcie odlewania odśrodkowego obowiązują inne zależności pomiędzy prędkością krzepnięcia stopu a warunkami zarodkowania i rozrostu ziarn niż ma to miejsce przy odlewaniu grawitacyjnym. O tym fakcie należy pamiętać przy adaptowaniu wyników badań prowadzonych w celu podwyższania trwałości rur do innych zastosowań, szczególnie w przypadku odlewów wytwarzanych grawitacyjnie.

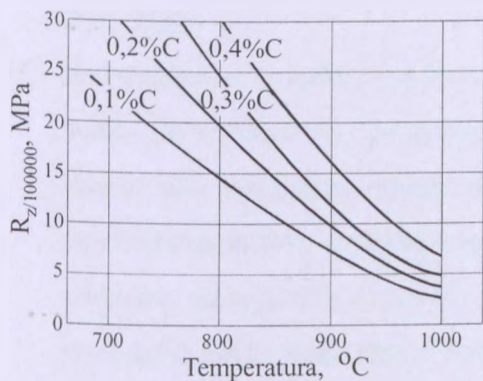


Rys. 32. Wpływ technologii wytwarzania na żarowytrzymałość stopu 25Cr-20Ni [5]:

1; granica pełzania - $R_{1/10000}$,

2; wytrzymałość na pełzanie - $R_{Z/10000}$

Wysokotemperaturowe właściwości staliwa austenitycznego umacnianego węglkami zależą głównie od zawartości węgla (rys. 33).

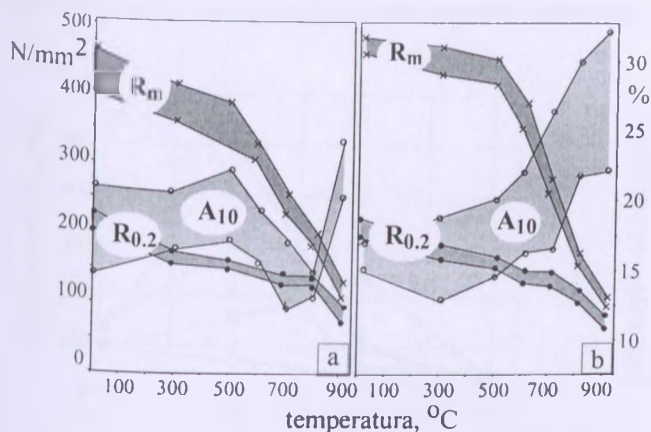


Rys. 33. Wpływ temperatury i zawartości węgla na wytrzymałość na pełzanie staliwa typu 25Cr-20Ni [5]

Wzrost zawartości węgla w staliwie sprzyja procesowi wydzielania węglków chromu podwyższając wytrzymałość na pełzanie, ale obniża inne właściwości mechaniczne (głównie plastyczność) oraz odporność na wstrząsy cieplne i właściwości spawalnicze [5, 12] co w przypadku zastosowania stopu w innych warunkach eksploatacji niż warunki pracy rur musi rzutować na ich trwałość. Przy doborze składu chemicznego staliwa do różnych zastosowań, wysoka zawartość węgla (do 0.5%) może być podyktowana na przykład potrzebą poprawienia jego właściwości odlewniczych, odporności na nawęglanie a jednocześnie obniżenia kosztów wytwarzania [96].

Procesy wydzieleniowe zachodzące w strukturze staliwa niestabilizowanego w początkowym okresie starzenia wpływają korzystnie na jego właściwości. Dotyczy to zarówno

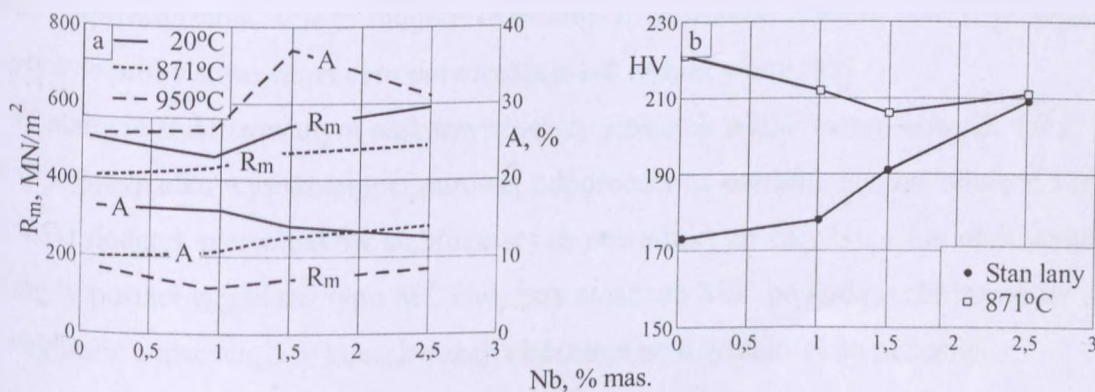
właściwości wytrzymałościowych (R_m) jak i plastycznych (A , KC) (rys. 34). Parametry te ulegają jednak obniżeniu w trakcie dalszej eksploatacji [97, 98].



Rys. 34. Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne staliwa 0.35C-36Ni-18Cr [97]: a) stan lany, b) wyżarzony - 900°C/ 340 godz.

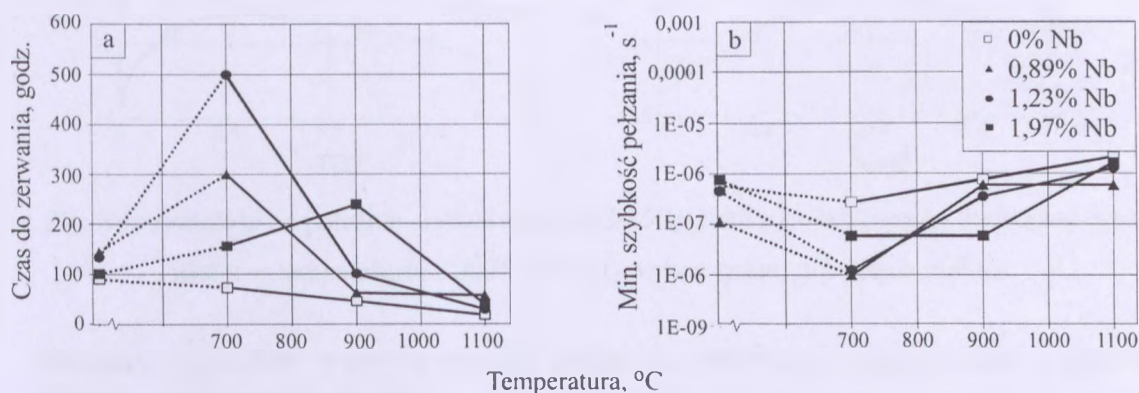
Badania właściwości mechanicznych staliwa typu 38Ni-18Cr z dodatkami niobu (do 2.56%) [91] odlewanych grawitacyjnie wykazały, że wzrost jego zawartości powoduje:

- ✓ podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie zarówno w temperaturze otoczenia jak i wysokiej temperaturze (rys. 35a),
- ✓ spadek wydłużenia w temperaturze otoczenia ale jego wzrost w wysokiej temperaturze (rys. 35a),
- ✓ podwyższenie twardości staliwa w stanie lanym, oraz wyższą twardość staliwa (w stosunku do wyjściowej) po procesie wyżarzania, przy czym różnica pomiędzy wartościami obu pomiarów maleje wraz ze wzrostem zawartości niobu (rys. 35b). Taka zależność twardości wyżarzonego staliwa od zawartości niobu jest oczywista z punktu widzenia zmian jakie zachodzą w jego mikrostrukturze w wyniku starzenia - wraz ze wzrostem zawartości niobu maleje w staliwie ilość węglików wtórnych ponieważ wzrasta ilość węglików eutektycznych. Ten proces implikuje efekt umacniania stopu węglnikami niobu.



Rys. 35. Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne staliwa typu 38Ni-18Cr stabilizowanego niobem [91]: a) wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie, b) twardość

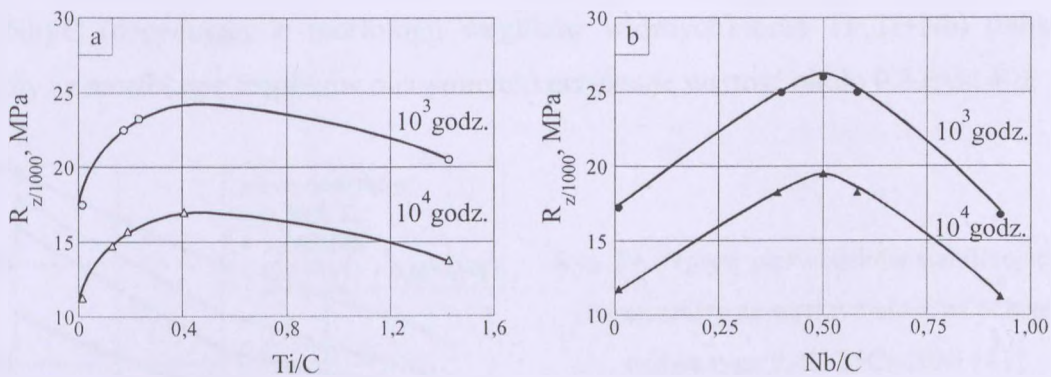
Podobne badania, ale ujmujące wpływ niobu na wytrzymałość na pełzanie przedstawiono w pracach [91, 92÷95]. Wykazano w nich pozytywny wpływ niobu na czas zerwania próbek i minimalny współczynnik pełzania podczas próby pełzania (rys. 36).



Rys. 36. Wpływ temperatury na żarowytrzymałość stabilizowanego niobem staliwa typu HP pod obciążeniem 45 MPa [92]: a) zniszczenie próbek, b) stopień odkształcenia trwałego

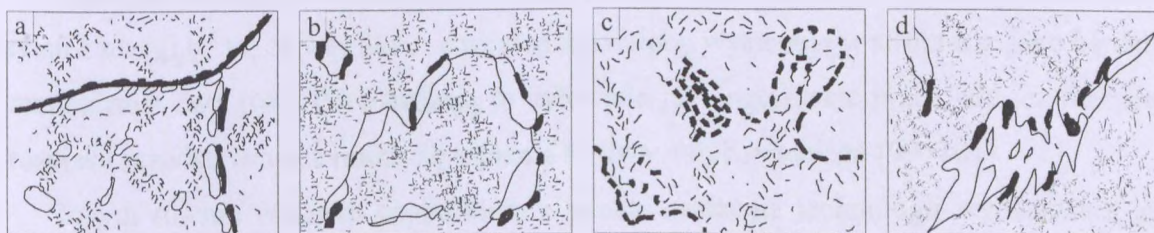
Biorąc pod uwagę fakt, że węgliki NbC w czasie starzenia ulegały przemianom w fazę G wnioskujemy się w pracy [92], że faza ta nie ma wpływu bądź nie wpływa niekorzystnie na badane właściwości. Wzrost mierzonych parametrów nie jest oczywiście spowodowany jedynie obecnością fazy G w strukturze, ale wynika również z efektu rozdrobnienia ziarna i zmiany morfologii węglików eutektycznych na skutek wprowadzania do stopu niobu. Nie można gwarantować, że ta druga grupa czynników nie ma większego wpływu na badane właściwości niż tylko obecność fazy G. Generalnie wyprowadza się jednak wniosek, że zastąpienie pierwotnych wydzieleni węglików NbC przez fazę G nie wpływa niekorzystnie na odporność na pełzanie badanego staliwa. Również pracach [93, 94], w których oceniano wpływ dodatków niobu na wytrzymałość na pełzanie staliwa Ni-Cr zaleca się jego wprowadzanie (nie więcej jednak niż 5.5×%C). Postuluje się w nich też ograniczanie zawartości niklu, i wprowadzanie w jego miejsce określonych dodatków kobaltu, ceru czy cyrkonu. Pozytywne próby stosowania ceru potwierdzają też wyniki pracy [95].

W staliwie stabilizowanym najkorzystniejszy stosunek udziałów atomowych Ti/ C lub Nb/ C w przypadku wysokotemperaturowej odporności na pełzanie wynosi około 0.5 (rys. 37). Taki dodatek pierwiastków stabilizujących powoduje, że cały tytan lub niob wydzielają się w postaci węglików typu MC - wyższy stosunek M/C powoduje obniżenie się ilości węglików wtórnych, a w konsekwencji obniżenie wytrzymałości na pełzanie.



Rys. 37. Wytrzymałość na pełzanie staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni z pojedynczymi dodatkami tytanu i niobu w temperaturze 1000°C [41]: a) wpływ tytanu, b) wpływ niobu

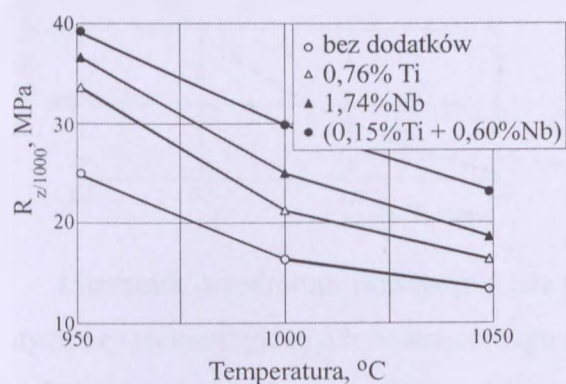
Odnosząc cytowane powyżej wyniki badań do morfologii granic ziarn i procesu rozprzestrzeniania pęknięć, taki dodatek tytanu ($Ti/C = 0.5$) zapewnia optymalny (jednorodny) rozkład wydzielen węglików wtórnych wewnątrz ziarn oraz po granicach ziarn (nieciągła siatka) w przeciwieństwie do staliwa niestabilizowanego. Dodatek niobu jest w tym względzie jeszcze skuteczniejszy, ponieważ węgliki niobu tworzą znacznie bardziej rozbudowaną siatkę wydzielen na granicach ziarn (rys. 38a-c). Powoduje to, że pęknięcia rozprzestrzeniają się poprzez zamknięte pętle wokół i wewnątrz płytkowych wydzielen węglików, co wymaga dłuższego czasu, a w rezultacie zwiększa okres po którym następuje zerwanie. Jednak najlepsze wyniki uzyskano dla staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni stabilizowanego dwoma pierwiastkami jednocześnie (rys. 39).



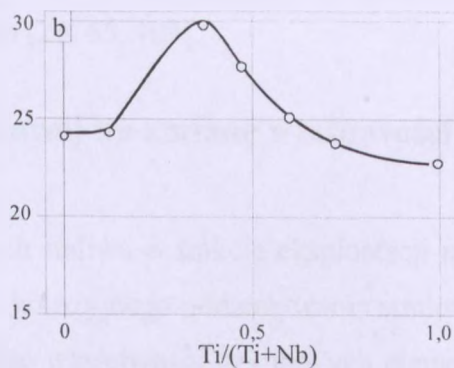
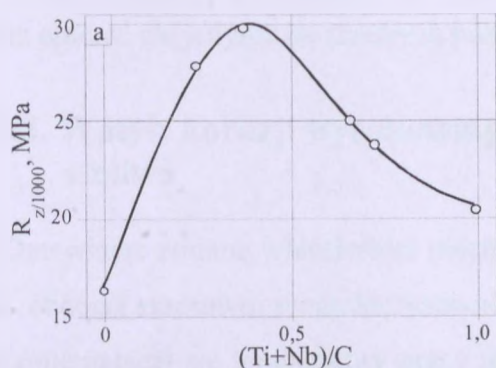
Rys. 38. Schematyczne przedstawienie rozwoju pęknięć w zależności od morfologii granic ziarn w staliwie typu 0.4C-25Cr-20Ni [41]: a) bez dodatków stabilizujących, b) stabilizowanego tytanem, c) stabilizowanego niobem, d) stabilizowanego tytanem i niobem

Dalszy wzrost wytrzymałości na pełzanie jest wynikiem jeszcze korzystniejszej zmiany morfologii granic ziarn w kierunku skuteczniejszego blokowania rozwoju pęknięć (rys. 38d). Łączne wprowadzenie dodatków niobu i tytanu powoduje wzrost wytrzymałości na pełzanie o około 1.7-krotnie w stosunku do staliwa niestabilizowanego. Najkorzystniejszy efekt zapewnia łączny dodatek tych pierwiastków, gdy stosunek udziałów atomowych

(Ti+Nb)/C (decydujący o morfologii węglików wtórnych) oraz Ti/(Ti+Nb) (odpowiedzialny za morfologię węglików pierwotnych) przyjmuje wartość około 0.3 (rys. 40).



Rys. 39. Wpływ pierwiastków stabilizujących i temperatury na wytrzymałość na pełzanie staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni [41]

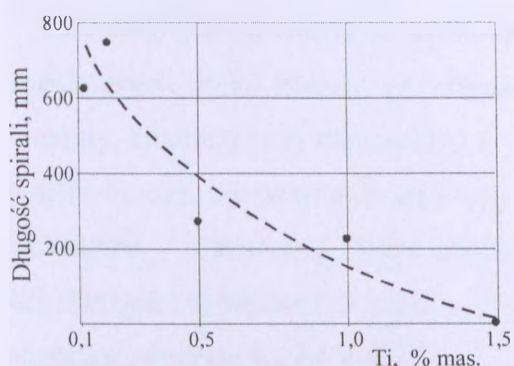


Rys. 40. Wytrzymałość na pełzanie staliwa typu 0.4C-25Cr-20Ni z łącznym dodatkiem tytanu i niobu w temperaturze 1000°C [41]

Praktyka przemysłowa pokazuje jednak, że niob wprowadza się do staliwa częściej niż tytan z uwagi na to, że węgliki czy węgloazotki niobu występują w strukturze jako bardziej rozproszona faza [61]. Potwierdzają to cytowane już anglosaskie prace, ale też literatura rosyjska przedstawiająca praktykę topienia staliwa stabilizowanego [99÷101].

Innym równie ważnym czynnikiem z punktu widzenia technologii wytwarzania jest fakt, że tytan w przeciwieństwie do niobu oddziałuje bardzo niekorzystnie na leżność staliwa - powyżej zawartości 1% może nawet pozbawić stop zdolności do wypełnienia wnęki formy odlewniczej (rys. 41).

Autor prowadził także badania własne nad wpływem niobu lub/ i tytanu na właściwości wytrzymałościowe staliwa typu 30Ni-18Cr w temperaturze 20 i 900°C [15, 16, 102]. Wyniki tych badań nie potwierdziły wyników pracy [87] (rys. 35). Wzrost zawartości niobu lub/ i tytanu prowadził do obniżania R_m i A_{10} staliwa zarówno w temperaturze otoczenia jak i 900°C.



Rys. 41. Wpływ tytanu na leżność staliwa typu 18Cr-9Ni [29]

Literatura przedmiotu praktycznie nie prezentuje wyników badań właściwości fizycznych czy technologicznych nowoczesnego (niklowo-chromowego) staliwa austenitycznego z dodatkami różnych pierwiastków, w tym pierwiastków stabilizujących. W tym zakresie można opierać się jedynie na starszych publikacjach [29, 65, 103].

3.3. Wpływ korozji wysokotemperaturowej na zmianę właściwości staliwa

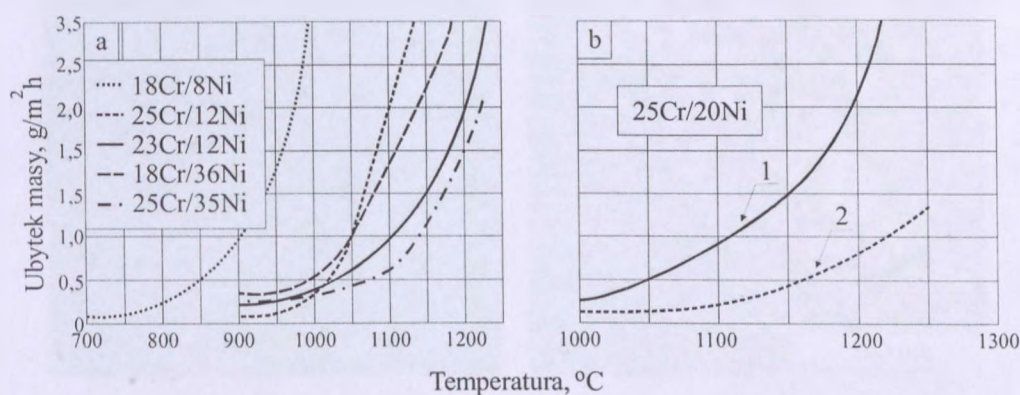
Omawiając zmianę właściwości mechanicznych staliwa w trakcie eksploatacji należy także, chociaż skrótowo, scharakteryzować wpływ korozyjnego oddziaływania środowiska oraz zmieniającej się temperatury pracy na trwałość właściwości użytkowych elementów żarowytrzymałych [6].

Pogorszenie się właściwości użytkowych materiału lub nawet całkowita ich utrata w wyniku oddziaływania środowiska zewnętrznego jest wynikiem dwóch odmiennych procesów korozyjnych, w praktyce często nakładających się na siebie. Należą do nich [6]:

1. Reakcje chemiczne przebiegające na powierzchni materiału między składnikami środowiska a materiałem, w wyniku których masa metalu ulega zmniejszeniu. Utworzone produkty reakcji przechodzą do otoczenia lub pozostają na powierzchni metalu w miejscach uprzednio zajmowanych przez materiał, w tzw. strefie ubytku metalu. W tym ostatnim przypadku produkty zajmujące strefę ubytku metalu nie spełniają jego funkcji użytkowej ze względu na zasadniczo odmiennie właściwości fizyczne.
2. Zmiany właściwości fizykochemicznych materiału zachodzące wskutek wnikania składników środowiska w głąb fazy metalicznej lub też w wyniku wtórnego oddziaływania na wnętrze materiału reakcji chemicznych zachodzących na jego powierzchni. Zmianom właściwości fizykochemicznych materiału nie towarzyszą w tym przypadku widoczne ubytki masy materiału.

Ze względu na rodzaj otaczającego środowiska wyróżnia się korozję w ośrodkach utleniających, redukujących (w obecności H_2S , siarki w postaci gazowej), alkalicznych (popioły, klinkiery) czy na przykład w gazach spalinowych [6, 104]. Najczęściej spotykane rodzaje korozji wysokotemperaturowej:

Utlenianie - wzrost zawartości chromu jak i niklu podwyższa żaroodporność stali (rys. 42). Zmiana temperatury w trakcie procesu wyżarzania jest czynnikiem obniżającym żaroodporność materiału (rys. 42b).



Rys. 42. Żaroodporność stali austenitycznej [64]: a) przebieg testu – 5 × 24 godz.,
b) 1 - 5 × 24 godz., 2 – wyżarzanie ciągłe

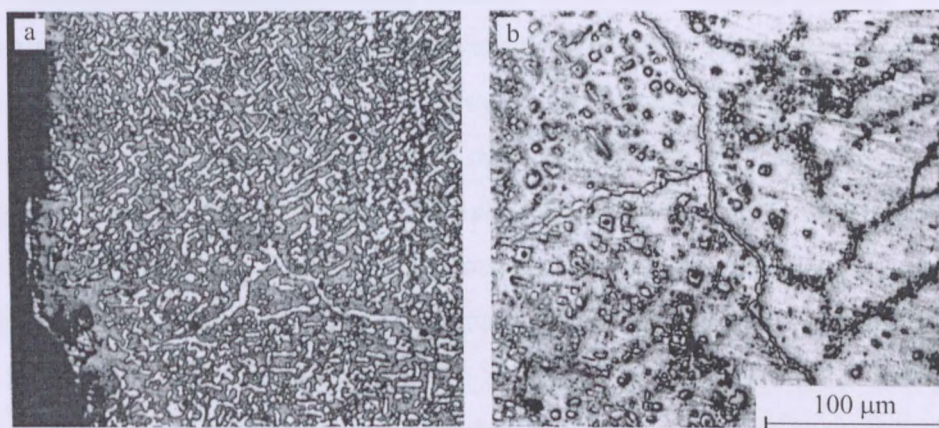
Dalszy wzrost odporności materiału na utlenianie osiąga się poprzez podnoszenie zawartości takich pierwiastków jak aluminium, krzem oraz pierwiastki ziem rzadkich. W środowiskach przemysłowych utlenianie nie występuje jako proces odosobniony ale jako jeden z mechanizmów korozji. Jest to związane z obecnością zanieczyszczeń w atmosferze (na przykład siarka) [6, 104].

Nasiarczanie. Korozja wywołana agresywnym działaniem siarki oraz jej związków stanowi bardzo poważny problem w wielu gałęziach przemysłu [6]. Przebiega ona nierównomiernie - na powierzchni stopów austenitycznych występują wżery korozyjne oraz korozja międzykrystaliczna. Niskotopliwa eutektyka siarkowa Ni-Ni₃S₂ może tworzyć się na powierzchni stali austenitycznej już w temperaturze 645°C. Między innymi z tego powodu unika się stosowania stali (staliwa) austenitycznej w agresywnych środowiskach niezależnie od postaci w jakiej występuje w nich siarka [6].

Nawęglanie. - współczesna technika zna cały szereg przypadków, w których części maszyn, urządzeń lub całe instalacje wykonane ze stali (staliwa) austenitycznej narażone są na oddziaływanie agresywnych atmosfer gazowych o wysokim potencjale nawęglającym. W literaturze technicznej, zagadnienia te prezentowane są najszerzej na przykładzie

instalacji przemysłu chemicznego, petrochemicznego i energetycznego (w tym elektrowni jądrowych) [39, 58, 73, 105÷110]. W każdym z rozpatrywanych przypadków, proces nawęglania wpływa negatywnie na właściwości użytkowe materiałów żarowytrzymałych.

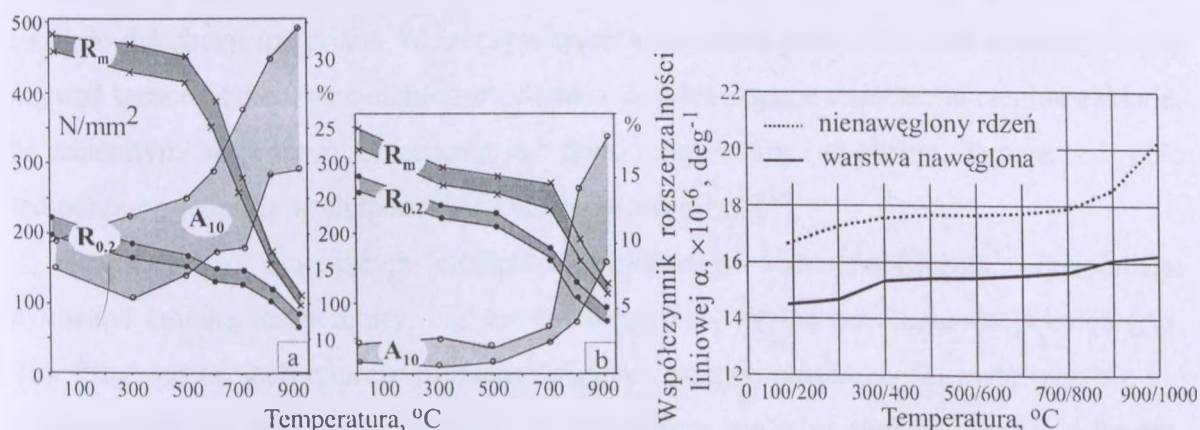
Tworząca się w odlewie w wyniku nawęglania wierzchnia warstwa nawęglona charakteryzuje się w stosunku do nienawęglonego rdzenia podwyższoną koncentracją węglików chromu (rys. 43) i pozbawioną odporności korozyjnej osnową.



Rys. 43. Mikrostruktura staliwa typu 0.35C-36Ni-18Cr po nawęglaniu 900°C/ 500 godz. [35]: a) warstwa wierzchnia, b) granica pomiędzy warstwą nawęgloną, a nienawęglonym rdzeniem

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

- w skali makro – poprzez obniżenie właściwości mechanicznych (rys. 44) i fizycznych (np.: współczynnika rozszerzalności liniowej (rys. 45) i przewodności cieplnej [111]),



Rys. 44 (lewy). Wpływ temperatury na właściwości mechaniczne staliwa G-X35NiCrSi 36-18 [97]: a) po wyżarzaniu, b) po nawęglaniu. Wyżarzanie/ nawęglanie 900°C/ 340 godzin

Rys. 45 (prawy). Zmiana współczynnika rozszerzalności liniowej w zakresie do 1000°C w warstwie nawęglonej i nienawęglonym rdzeniu w staliwie typu 0.4C-25Cr-20Ni [112]

- w skali mikro – naprężenia strukturalne powstające w węglkach i osnowie, w rezultacie nawet niewielkiej zmiany temperatury pracy odlewu, sprzyjają powstawaniu i rozwojowi mikropęknięć [110].

Odporność staliwa na nawęglanie podwyższają wszystkie dodatki stopowe wprowadzane do jego składu chemicznego [39, 58, 73, 105÷110].

Stopy austenityczne pracujące w atmosferach nawęglających są narażone także na selektywne, bardziej katastroficzne rodzaje korozji: „green rot” i „metal dusting” [113, 114].

Azotowanie. Dobór stali (staliwa) austenitycznej może być rozpatrywany na podobnych zasadach jak w warunkach pracy w atmosferach nawęglających [64]. Uogólniając, wzrost zawartości dodatków stopowych podwyższa odporność korozyjną staliwa.

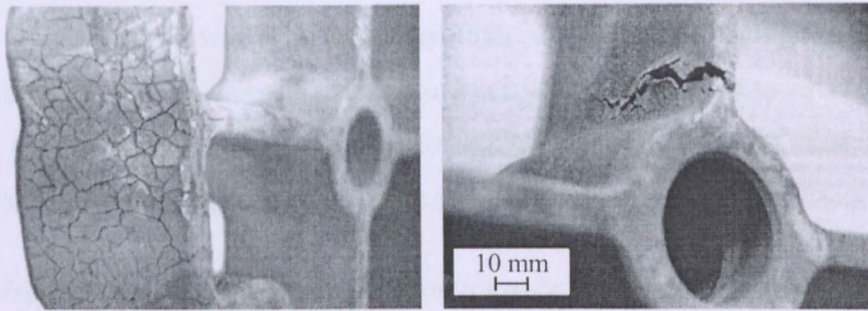
Oddziaływanie zmian temperatury. W ostatnich dziesięcioleciach, ze względu na coraz większy udział w technice i przemyśle procesów prowadzonych w wysokich temperaturach, zwiększa się zainteresowanie problematyką zmęczenia cieplnego materiałów i konstrukcji. Z literatury krajowej na szczególną uwagę zasługują prace [115 ÷119], które co ważne, pod względem treści prezentują aktualny stan wiedzy w kraju i zagranicą.

Ze względu na złożoność zjawisk występujących w czasie eksploatacji maszyn i urządzeń w polu zmiennej temperatury, utrudnione jest opracowanie uniwersalnej metody teoretycznego i doświadczalnego badania odporności materiału na zmęczenie cieplne, a zatem i jego trwałości. Taki sam problem istnieje przy próbach jednoznacznego zdefiniowania tego procesu. Na ogół przyjmuje się, że zmęczenie cieplne materiału jest to proces powstawania i rozwoju pęknięć w materiale oraz zmiany jego właściwości, wywołane działaniem wielokrotnych zmian temperatury, prowadzącym w efekcie po pewnej liczbie cykli do dekohezji materiału. W rzeczywistych warunkach pracy elementów należy raczej używać terminu zmęczenie cieplno-mechaniczne, gdyż pojęcie zmęczenie cieplne zakłada, że zmiennymi w procesie niszczenia jest tylko temperatura i dylatacja. Tymczasem pole temperatury generuje w elemencie również pola naprężeń [1].

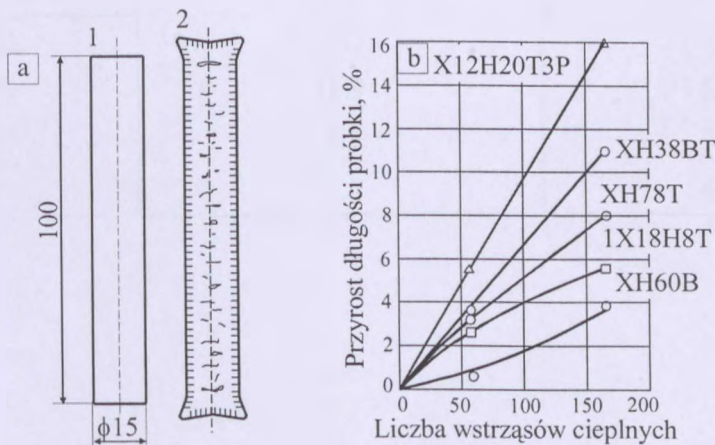
Powstanie w pracującym elemencie określonego stanu naprężenia, wywołanego cykliczną zmianą temperatury, nie zawsze musi wywoływać powstawanie pęknięć (rys. 46). Przy wartościach naprężeń przekraczających granicę plastyczności materiału, ale nie przekraczających jego wytrzymałości na rozciąganie może następować trwałe odkształcenie (paczenie się) elementu [115÷119].

W trakcie procesu zmęczenia cieplnego, w każdym cyklu zmiany temperatury kumulują się w materiale skutki różnorodnych, zachodzących w nim procesów. Do ważniejszych należy zaliczyć zjawisko pełzania i relaksacji naprężeń oraz wzrost objętości

materiału wynikający z kumulacji mikroszczelin, przerw i porów powstających w czasie zmęczenia cieplnego w całym obszarze materiału (rys. 47a). Istotny wpływ na skalę dokonujących się w materiale zmian, obok warunków, w jakich prowadzone są badania, ma jego skład chemiczny (rys. 47b).



Rys. 46. Uszkodzenia tworzące się w odlewie palety o wym. 600×600×45 mm pracującej w piecu próżniowym do obróbki cieplnej narzędzi [11]. Materiał odlewu: G-NiCr 28 W (wg DIN). Odlew chłodzony strumieniem azotu w zakresie temperatur 1190-200°C



Rys. 47. Wyniki badań procesu zmęczenia cieplnego stopów austenitycznych [120]: a) zniekształcenie makrostruktury stopu XH78T i zmiany wymiarów powstałe w wyniku zmęczenia cieplnego.

1 - próbka przed badaniem, 2 - przekrój próbki po zakończeniu badań; 500 cykli 900°C/ woda,

b) wpływ wstrząsów cieplnych na zmianę długości próbek wykonanych z różnych stopów

Należy również uwzględnić fakt dużego obniżenia stabilności strukturalnej i wymiarowej materiału w wypadku nakładania się oddziaływania termicznego z oddziaływaniem chemicznych ośrodków czynnych oraz z obciążeniem mechanicznym [73, 115 ÷ 119].

Kształtujące się w odlewach pola naprężeń własnych, w zależności od obszarów w których się równoważą, można podzielić na dwa rodzaje [116]:

1. Makronaprężenia; powstające na skutek gradientów temperatury, występujących pomiędzy ściankami odlewów różnej grubości i na przekrojach ścianek oraz wywołane brakiem swobodnej rozszerzalności elementów.
2. Mikronaprężenia; powstające na skutek anizotropii właściwości fizycznych materiału oraz przemian fazowych. Głównymi czynnikami powodującymi powstanie mikronaprężeń jest różnica wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej dwóch sąsiednich ziarn lub faz w stopach wielofazowych oraz różnica gęstości tych faz [116]. Tablica 6 pokazuje jak kształtują się wartości tych parametrów dla austenitu i węglików występujących w austenitycznych staliwach żarowytrzymałych.

Tablica 6. Współczynnik rozszerzalności liniowej α i gęstość austenitu stopowego oraz węglików występujących w żarowytrzymałych stopach typu Fe-Ni-Cr-C [110, 121]

Składnik stopu	Współczynnik rozszerzalności liniowej α , $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Gęstość, g/cm^3
Austenit	15.1	7.8
Węgliki: M_{23}C_6	10.5	7.0
M_7C_3	10.9	6.9
NbC	6.7	7.6
TiC	7.7	4.9

4. UWAGI I WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z PRZEGLĄDU LITERATURY

Przeważająca ilość typów żarowytrzymałego staliwa austenitycznego jest skłonna do wydzielania faz międzymetalicznych w zakresie temperatury 600÷900°C. Fazy te, w zależności od dyspersji, morfologii i miejsca wydzielania, w różnym stopniu wpływają (pozytywnie bądź negatywnie) na właściwości użytkowe odlewów. Z jednej więc strony znajomość zarodkowania i kinetyki wydzielania pozwala na racjonalny dobór składu chemicznego i fazowego stopu w celu otrzymania tworzywa o optymalnych właściwościach użytkowych dla określonych warunków eksploatacji odlewów. Z drugiej strony zapobiega stosowaniu materiałów, które ze względu na swoje właściwości nie gwarantują niezawodnej pracy odlewu.

W trakcie eksploatacji, na żarowytrzymałe elementy instalacji, obok pełzania oddziałują również inne procesy niszczenia materiału:

- ✓ zmęczenie, głównie niskocyklowe, ciepłne lub ciepłno-mechaniczne,
- ✓ korozja i erozja.

Pomimo więc tego, że żarowytrzymałość kojarzona jest przede wszystkim z długotrwałą wytrzymałością na pełzanie, sama próba pełzania nie zawsze stanowi podstawowe kryterium doboru materiału odlewu do określonych warunków eksploatacji w wysokiej temperaturze. Ze specyfiki warunków pracy danego elementu może wynikać także konieczność zastosowania badań opisujących inne, poza wytrzymałością na pełzanie, właściwości mechaniczne (R_m , $R_{0.2}$, A, KC) (zarówno w temperaturze otoczenia jak i w wysokiej temperaturze) oraz odporność na zmęczenie ciepłne czy też badania uwzględniające oddziaływanie środowisk korozyjnych w złożonym stanie naprężeń.

Wprowadzanie niobu lub/ i tytanu do staliwa austenitycznego w celu poprawy jego właściwości użytkowych poprzez zmianę morfologii i składu faz węglkowych można uznać za tradycyjny sposób postępowania przy poszukiwaniu możliwości podwyższania trwałości odlewów pracujących w różnych gałęziach przemysłu. Ogólnie znanym jest, że obecność w strukturze staliwa węglków prostych typu MC w miejsce węglków chromu głównie typu $M_{23}C_6$ gwarantuje większą jego stabilność strukturalną w podwyższonej i wysokiej temperaturze. W tym zakresie najlepiej przebadaną stałą (staliwem) jest niskowęglowe staliwo chromowo-niklowe. Na jego przykładzie widać też dobrze jak gwarantując odpowiednią odporność na korozję międzykrystaliczną trudno jest o zachowanie dobrych właściwości mechanicznych materiału – nadmiar pierwiastków stabilizujących, w sto-

sunku do zawartości węgla, zawsze skutkuje obniżeniem właściwości wytrzymałościowych, a szczególnie spadkiem plastyczności materiału.

Natomiast stabilizowane żarowytrzymałe staliwo austenityczne można uznać za dobrze poznane przede wszystkim w przypadku jego zastosowania na rury katalityczne czy pirolityczne. Jednak fakt, że wykonuje się z niego odlewy metodą odlewania odśrodkowego, znacznie ogranicza możliwości adaptowania wyników badań nad podwyższaniem jego trwałości do innych warunków pracy, szczególnie gdy są to odlewy wykonywane metodami odlewania grawitacyjnego. Związane jest to głównie z faktem, że wzrost wytrzymałości odlewów na pełzanie może powodować pogorszenie innych jego właściwości fizycznych, mechanicznych (na przykład odporności na zmęczenie cieplne) czy technologicznych.

Z przedstawionego wcześniej przeglądu literatury wynika też, że wprowadzanie do żarowytrzymałego staliwa austenitycznego pierwiastków stabilizujących może prowadzić do przemiany węglików prostych w węgliki typu M_6C lub fazę G - międzymetaliczne fazy bogate w nikiel, krzem oraz niob lub/ i tytan. Oznacza to, że wbrew ogólnie panującemu przekonaniu, obecność węglików prostych w strukturze staliwa nie jest gwarancją stabilności jego składu fazowego. Niestety prowadzone w tym obszarze szersze badania koncentrowały się jedynie na staliwie stabilizowanym niobem. Nie podejmowano też szerszej próby oceny wpływu produktów tych przemian na właściwości mechaniczne materiału.

Ogólne wyniki badań na temat tworzenia się fazy G w staliwie można podsumować następująco:

- ✓ jej wydzielenia identyfikowane są w staliwie austenitycznym stabilizowanym niobem lub/ i tytanem,
- ✓ powstaje w takcie wyżarzania w zakresie temperatur $700\div 950^{\circ}C$ wskutek przemiany węglików prostych typu MC,
- ✓ podatność do jej wydzielenia zwiększa podwyższanie zawartości krzemu w stopie,
- ✓ jej obecność w strukturze nie obniża właściwości użytkowych stopu.

Ostatnie ze stwierdzeń nie znalazło potwierdzenia w wynikach badań własnych. Jednocześnie w dostępnej literaturze brakuje badań podejmujących próbę ustalenia ilościowych zależności pomiędzy zawartością dodatków stabilizujących oraz krzemu a właściwościami mechanicznymi staliwa austenitycznego czy zawartością fazy G.

Tę lukę autor postanowił, przynajmniej częściowo, uzupełnić poprzez zaplanowanie i zrealizowanie eksperymentu badawczego umożliwiającego indywidualną ocenę wpływu niobu, tytanu i krzemu na skład fazowy i podstawowe właściwości mechaniczne wybra-

nego typu staliwa austenitycznego. Wykorzystanie w badaniach statystycznych metod planowania eksperymentu i opracowywania matematyczno-statystycznego wyników badań powinno jednocześnie ograniczyć liczbę badanych stopów doświadczalnych, a tym samym ograniczyć liczbę drogich i pracochłonnych eksperymentów [122, 123].

W aspekcie praktycznym, opracowanie zależności pomiędzy składem chemicznym staliwa, a jego składem fazowym i właściwościami mechanicznymi stworzy podstawę do doboru składu chemicznego oraz kształtowania właściwości użytkowych odlewów.

5. CEL, TEZA I ZAKRES ROZPRAWY

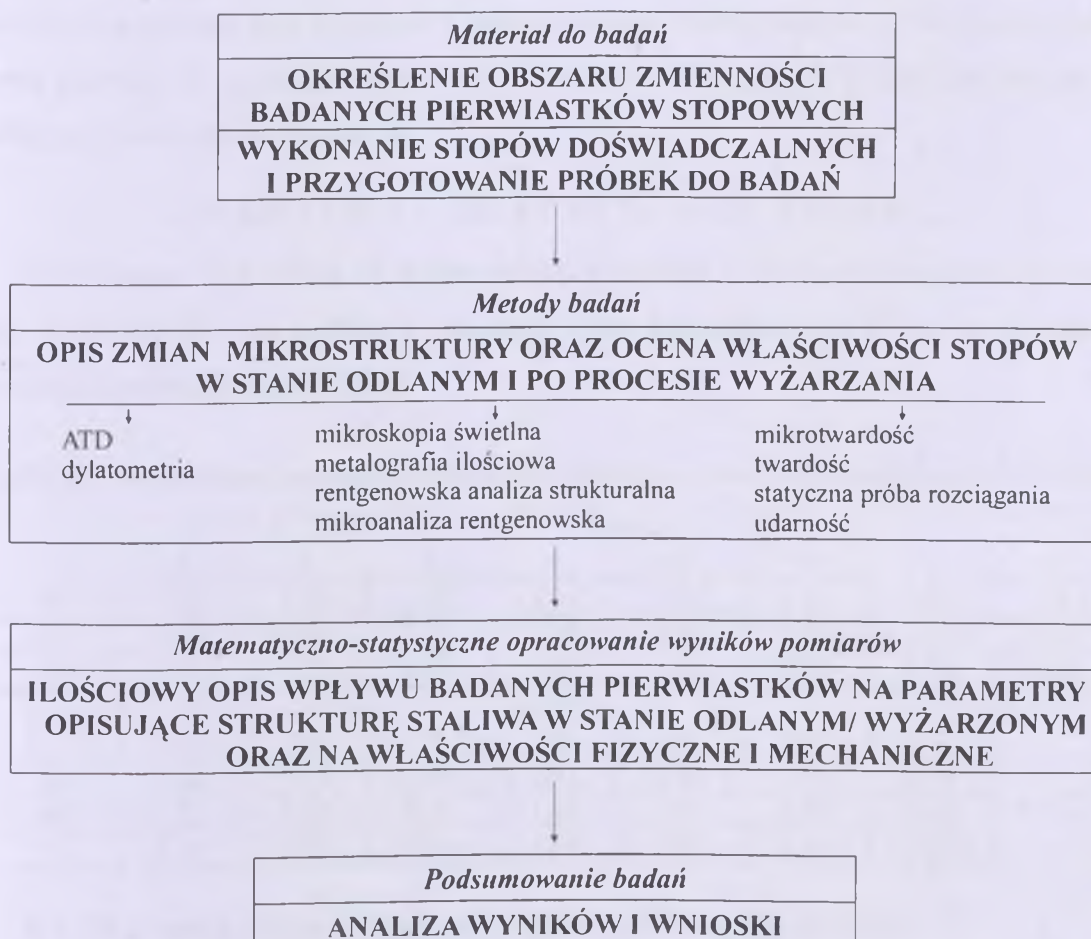
Na podstawie analizy literatury oraz dotychczasowych wyników badań własnych sformułowano następujący cel rozprawy:

Opracowanie ilościowego opisu kierunku i stopnia wpływu niobu i/ lub tytanu oraz krzemu na mikrostrukturę i podstawowe właściwości mechaniczne staliwa austenitycznego typu 0.3C-30Ni-18Cr po procesie wyżarzania.

Tak postawiony cel badawczy rozprawy jest wynikiem następującej tezy:

Międzymetaliczna faza G wydzielająca się w stabilizowanym, żarowytrzymałym staliwie austenitycznym w trakcie wyżarzania obniża właściwości mechaniczne odlewów wytwarzanych w formach piaskowych.

Dla zrealizowania celu pracy i udowodnienia przyjętej tezy przygotowano program badań przedstawiony schematycznie na rysunku 48.



Rys. 48. Schemat programu badań

6. MATERIAŁ DO BADAŃ

Bazowym stopem dla przygotowania wytopów doświadczalnych było staliwo typu 0.3C-30Ni-18Cr. Opracowano je w wyniku wcześniej prowadzonych badań [124] nad doborem staliwa austenitycznego na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania. Staliwo ma następujący skład chemiczny (% masy): 0.25÷0.35% C, 29÷31% Ni, 17÷19% Cr, 1.2÷1.5% Si, 0.5÷0.8% Mn, reszta żelazo i nieuniknione zanieczyszczenia.

Kontynuując badania nad podwyższaniem trwałości staliwa 0.3C-30Ni-18Cr w warunkach pracy w wysokiej temperaturze, postanowiono ocenić celowość uzupełnienia składu staliwa o niob i/ lub tytan oraz podwyższenia w nim zawartości krzemu. Taki kierunek badań jest zgodny z obecną wiedzą i prognozami dotyczącymi rozwoju tego typu stopów [1÷7].

Decydując o objęciu badaniami określonych zakresów zawartości niobu, tytanu i krzemu zakładano z jednej strony aby były one możliwie szerokie (zawierały się w obszarach, które były przedmiotem wcześniejszych badań [34, 43, 99÷101, 112]), a z drugiej strony umożliwiały prowadzenie wytopów w dotychczasowej technologii to jest w piecu z wykładziną kwaśną. W rezultacie rozważań wyznaczono następujące przedziały zmienności badanych pierwiastków (% mas.):

Si: 1.2÷3.2 % — Nb: 0.0÷3.0 % — Ti: 0.0÷2.0 %.

Zaplanowano wykonanie 15 stopów doświadczalnych. Zawartość dodatków stopowych (tab. 7) wyznaczono na podstawie lokalnego planu sympleksowego o symetrii obrotowej i rozkładzie równomiernym [123].

Tablica 7. Zaplanowane zawartości niobu, tytanu i krzemu w stopach doświadczalnych (% mas.)

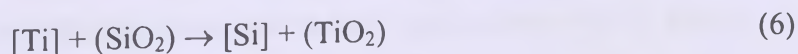
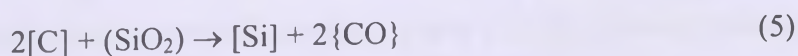
	Nr stopu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	1.20	1.83	1.82	3.13	1.23	1.22	2.53	1.85
Nb	1.66	0.00	1.67	2.87	0.01	1.68	2.88	0.02
Ti	1.16	1.17	0.00	2.00	1.18	0.01	2.0`1	0.02
	Nr stopu							
	9	10	11	12	13	14	15	
Si	3.16	3.15	1.39	2.37	2.84	1.80	2.19	
Nb	1.22	2.89	0.43	1.33	1.34	1.65	1.45	
Ti	2.02	0.85	0.30	1.81	0.94	1.15	1.01	

6.1. Warunki prowadzenia wytopów i odlewania próbek

Planując wytopy przyjęto następujące założenia:

- skład chemiczny staliw (% mas.):

- składniki o stałej zawartości: C – 0.35%, Mn - 0.8%, Ni - 30% i Cr - 18%,
 - składniki o zmiennej zawartości: Si, Nb i Ti - patrz tablica 7.
- w trakcie wytopów, w składzie chemicznym kąpieli metalowej należy oczekiwać niekorzystnych zmian spowodowanych redukcją krzemionki wykładziny przez przede wszystkim dwa pierwiastki: węgiel i tytan. Reakcje te mogą mieć następujący przebieg [125]:



gdzie: [] reagenty zawarte w ciekłym metalu, () reagenty stałe zawarte w wykładzinie lub żużlu, { } reagenty gazowe.

Ze względu na możliwość zajścia reakcji wykładzinowej obniżono we wsadzie, w stosunku do zaplanowanej, zawartość krzemu o 0.2% i przyjęto maksymalną, dopuszczalną w stopie, zawartość węgla równą 0.35%,

- wartość zgaru poszczególnych pierwiastków [99, 100, 125, 126]: Ni i Nb - 0%, Cr - 10%, Mn - 20% oraz Ti- około 45%,
- żelazotytan i żelazoniob, przed wprowadzeniem ich na lustro metalu, będą podgrzewane do temperatury 600°C.

Wytopy prowadzono w piecu IMSK 100 z wymurówką kwaśną wykonaną z masy Silica-Mix 7 B 0.5. Do wytopu użyto następujących materiałów: nikiel granulowany (98.7% Ni), żelazochrom średniowęglowy (70% Cr, 0.14% C), chrom techniczny czysty (99.1% Cr), surówka Sorel F1 (4.39% C, 0.19% Si), żelazomangan (81.6% Mn, 1.4% C), żelazokrzem (74.8% Si), żelazoniob (67.5% Nb, 0.1% C, 1.2% Si), żelazotytan (28.5% Ti, 0.1% C, 3.14% Si) oraz złom stali C10 (0.08% C, 0.21% Si, 0.34% Mn). Udział we wsadzie pierwszych pięciu składników był stały i wyznaczał wymaganą w stopach zawartość niklu, chromu i manganu oraz częściowo węgla (0.26%). Udział pozostałych żelazostopów zmieniał się odpowiednio do zaplanowanej w stopie zawartości krzemu, niobu i tytanu. Wsad do masy 100 kilogramów uzupełniano złomem stali niskowęglowej. Wytopy prowadzono w następujący sposób: do tygla ładowano surówkę, złom stalowy, nikiel i żelazochrom. Po roztopieniu dodawano chrom technicznie czysty (Cr99) podnosząc temperaturę kąpieli do 1600-1650°C. Po wytrzymaniu metalu w tej temperaturze przez okres 5-ciu minut dodawano żelazokrzem i żelazomangan i podnoszono temperaturę kąpieli do 1700°C (temperaturę kontrolowano zanurzeniowo za pomocą termoelementu PtRh10-Pt). Następnie ściągano żużel i odtleniano metal przy pomocy aluminium hutniczego w ilości 0.05%.

Po tym zabiegu podgrzany żelazoniob i żelazotytan o kawałkowatości 10-30 mm wprowadzano porcjami na lustro metalu. Po roztopieniu żelazostopów dokonywano spustu metalu do 50-cio kilogramowych kadzi wygrzanych w temperaturze 600°C, a następnie zalewano formy. W czasie zalewania form temperatura metalu wynosiła 1470±25°C.

W trakcie wytopów rejestrowano krzywe krzepnięcia stopów i ich pochodne.

Składy chemiczne wytopów zestawiono w tablicy 8. Zawartość węgla w stopach oznaczano metodą kulometryczną, zawartość krzemu, tytanu i niobu metodą fotometryczną natomiast zawartość pozostałych pierwiastków oznaczano chemicznie na mokro.

Do oceny makro i mikrostruktury stopów odlano wlewki przedstawione na rysunku 49.

Modele formowano w masie chemoutwardzalnej (z żywicą Karbafur Z i kwasem ortofosforowym jako utwardzaczem) w formach otwartych.

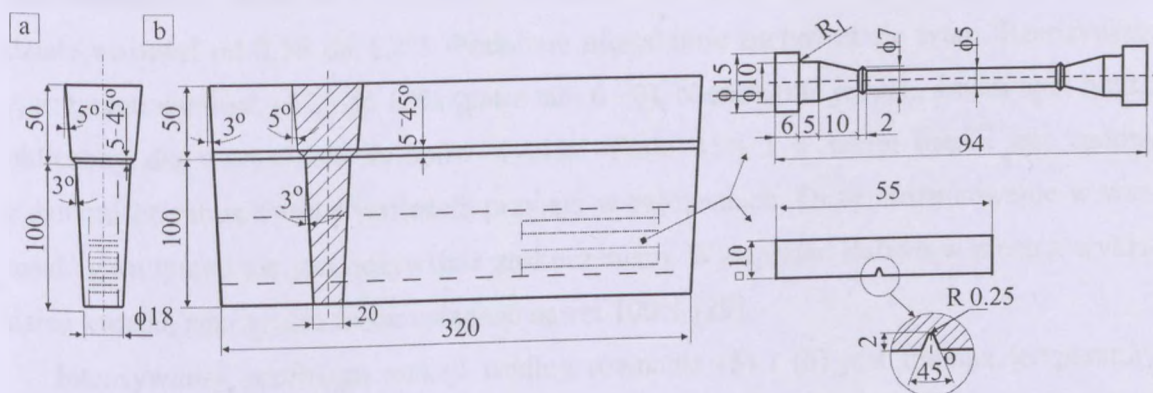
Tablica 8. Wyniki analiz chemicznych wytopów doświadczalnych

Nr wytopu	Skład chemiczny, % mas.									
	C	Si	Mn	Cu	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti
1	0.27	1.69	0.92	0.22	0.017	0.009	17.5	29.3	1.75	0.83
2	0.30	1.82	1.05	0.21	0.018	0.012	18.3	29.6	0.03	1.00
3	0.30	1.82	0.96	0.22	0.015	0.010	18.2	29.3	1.84	0.05
4	0.25	4.00	0.96	0.23	0.014	0.010	18.2	29.5	3.00	0.70
5	0.35	1.72	0.94	0.21	0.013	0.010	18.3	29.2	0.10	0.70
6	0.30	1.39	0.91	0.19	0.015	0.009	18.3	29.5	1.92	0.05
7	0.28	3.11	1.04	0.19	0.017	0.009	17.8	29.5	2.48	1.42
8	0.26	1.69	0.97	0.21	0.013	0.009	17.9	29.2	0.03	0.03
9	0.30	4.26	1.02	0.21	0.015	0.007	17.8	29.3	1.59	1.07
10	0.29	3.54	1.04	0.22	0.014	0.009	18.3	29.2	2.80	0.53
11	0.33	1.57	0.97	0.19	0.017	0.012	18.3	29.4	0.55	0.30
12	0.26	3.06	1.04	0.19	0.017	0.010	17.8	29.3	1.59	1.22
13	0.29	3.53	0.98	0.18	0.016	0.009	17.9	29.2	1.47	0.40
14	0.36	1.76	0.94	0.21	0.019	0.010	18.2	29.2	2.06	0.68
15	0.30	3.15	0.89	0.20	0.018	0.010	17.8	29.2	1.54	0.37

6.1.1. Komentarz do wyników wytopów

Porównując dane zestawione w tablicy 7 i 8 oraz odnosząc się do założeń przyjętych przy obliczaniu dyspozycji wsadowych należy stwierdzić, że w trakcie wytopów, w składzie chemicznym metalu zaszły zmiany w spodziewanym kierunku. Jednak w przypadku

przyrostu zawartości krzemu w kąpielii metalowej i zgaru tytanu wielkość zmian znacznie przekroczyła zaplanowane wartości.



Rys. 49. Kształt i wymiary wlewków oraz wycinanych z nich próbek. a) do oceny makro i mikrostruktury, b) do oceny właściwości mechanicznych

Węgiel. Zawartość węgla w poszczególnych wytopach zmienia się w dość szerokich granicach, nie przekracza jednak, poza stopem nr 14 (tab. 8), założonego przedziału zawartości $0.25 \pm 0.35\%$.

Wyjściowo, zawartość węgla w materiałach wsadowych powinna wynosić 0.35%. Założono, że w trakcie wytopów, zgodnie z równaniem (9), ulegnie ona obniżeniu. Jednocześnie nastąpi znaczący przyrost zawartości krzemu w kąpielii metalowej. Taką właśnie zależność obserwujemy w stopie 1÷4, 6, 7, 8÷10, 12, 13 i 15, natomiast w stopach 5, 11 i 14 przyrostowi zawartości krzemu nie towarzyszy spodziewany spadek zawartości węgla – tablica 8. Brakuje podstaw by sądzić, że przebieg procesów fizykochemicznych w ciekłym metalu w tych dwóch grupach stopów był różny. Dlatego należy przyjąć, że po roztopieniu materiałów wsadowych zawartość węgla w stopach drugiej grupy była dużo wyższa od zaplanowanej.

Głównym źródłem węgla we wsadzie była surówka. Jej 6-procentowy udział powinien zapewniać około 0.26% węgla w stopie. Pozostałe 0.09% pochodzić miało przede wszystkim ze złomu stalowego, żelazochromu i żelazomanganu. Jeżeli więc przyjąć, że w materiałach wsadowych użytych w wytopach 5, 11 i 14 była zbyt wysoka zawartość węgla to najłatwiej jest wskazać jako przyczynę niejednorodność składu chemicznego surówki – poszczególne jej kawałki mogły zawierać wyższe niż podawała analiza zawartości węgla.

Krzem i tytan. Jak oczekiwano, uzyskanie założonych zawartości obu pierwiastków jest najtrudniejszym zadaniem przy wytapianiu staliwa wysokostopowego w piecu indukcyjnym o wyłożeniu kwaśnym. Z porównania zaplanowanych we wsadzie zawartości krzemu

zestawionych w tablicy 7 i wartości rzeczywistych z tablicy 8 wynika że przyjęte założenie o średnim przyroście zawartości krzemu w kąpieli metalowej o 0.2%, nie znalazło potwierdzenia w żadnym z wytopów. W rzeczywistości przyrost ten mieści się w przedziale wartości od 0.28 do 1.2%. Podobnie niestabilnie zachował się tytan. Rzeczywisty zgar tytanu wyniósł od 25 do 60% (patrz tab. 6 i 8). Niezależnie jednak, średni zgar tytanu obliczony dla wszystkich wytopów wyniósł około 45% i w takim ujęciu jest zgodny z danymi literaturowymi i wartością przyjętą w założeniach. Duże zróżnicowanie w wartości zgaru tytanu nie jest oczywiście zaskoczeniem. Wytapiając staliwo w piecu z wykładziną kwaśną zgar tytanu może osiągnąć nawet 100% [29].

Intensywność przebiegu reakcji według równania (5) i (6) jest funkcją temperatury i czasu przetrzymywania ciekłego metalu [125]. W opisywanym przypadku najbardziej niekorzystnym dla utrzymania zaplanowanych zawartości krzemu i tytanu był okres rozpuszczania żelazostopów w temperaturze 1700°C. Zakładając, że w tym okresie wytopu temperatura kąpieli metalowej była w miarę stabilna, o przebiegu reakcji wykładzinowych decydował czas przetrzymywania ciekłego metalu. Był on tym dłuższy im większą ilość żelazostopów wprowadzano do metalu. Konsekwencją przyjęcia takiego założenia powinno być istnienie dwóch zależności pomiędzy:

- ✓ przyrostem zawartości krzemu w kąpieli metalowej, a ilością wprowadzanych żelazostopów,
 - ✓ zgiarem tytanu, a ilością żelazotytanu we wsadzie.
- Sprawdzono, korzystając z programu Statistica 5.1, czy istnieje związek pomiędzy sumaryczną zawartością żelazotytanu i żelazoniobu we wsadzie, a przyrostem zawartości krzemu w kąpieli metalowej [127]. Przeprowadzone obliczenia nie potwierdziły takiego założenia. Wykazano natomiast, że przyrost zawartości krzemu związany jest z wielkością zgaru tytanu i ilością wprowadzanego żelazotytanu. Brak związku z sumaryczną ilością wprowadzanych żelazostopów oraz jego obecność w przypadku ilości wprowadzanego żelazotytanu można tłumaczyć różnicami we właściwościach obu tych żelazostopów. Niska, w stosunku do żelazoniobu, gęstość żelazotytanu ($\rho_{\text{Fe-Nb}} = 8.4 \text{ g/cm}^3$ i $\rho_{\text{Fe-Ti}} = 6.2 \text{ g/cm}^3$ [128]) powoduje, że utrzymuje się on na lustrze metalu w trakcie rozpuszczania. Dodatkowo, duży (w stopie 2, 5, 11 i 14) sześcioprocentowy udział żelazotytanu we wsadzie wymusza konieczność wprowadzania go na lustro metalu porcjami tak by nie „zamrozić” korony pieca (średnica tygła w piecu IMSK 100 jest mała i wynosi około 230 mm). Ilość żelazoniobu jest zdecydowanie mniejsza i ze względu na dużą gęstość łatwo

zanurza się on w metalu. W porównaniu więc z żelazotytanem jego wpływ na łączny czas rozpuszczania żelazostopów jest mało istotny.

Należy zaznaczyć, że w praktyce duże przyrosty krzemu (oczywiście kontrolowane) nie muszą wpływać ujemnie na jakość wytapianego staliwa żarowytrzymałego. Zwykle tego typu staliwa zawierają krzem w przedziale od 1 do 2.5% Si - norma DIN 17465 - Hitzebeständiger Stahlguß [129].

Niob. Przyjęte założenie o „zerowym” zgarze niobu było błędne. Z porównania planowanych i rzeczywistych zawartości niobu w stopach wynika, że zgar niobu mieścił się w przedziale 4÷9%, a jego wielkość rosła wraz ze wzrostem ilości dodawanego żelazoniobu.

Oczekiwano, że zastosowany żelazoniob o zawartości 1.2% krzemu, ze względu na dużą gęstość ($\rho_{\text{Fe-Nb}} = 8.4 \text{ g/cm}^3$) powinien być łatwo „wciągany” pod lustro metalu. W konsekwencji zgar niobu powinien być minimalny. Na znaczenie gęstości żelazoniobu w skuteczności jego wprowadzania do kąpeli metalowej wskazują pośrednio wyniki zamieszczone w pracy [100]. W wytopach, w których zastosowano żelazoniob (11÷24% Si) i krzemoniob (20÷42% Si), a więc zaprawy o dużo mniejszej gęstości, zgar niobu mieścił się w przedziale od 10 do 50%. Można natomiast przypuszczać, że wielkość zgaru niobu mogłaby być mniejsza, gdyby żelazoniob wprowadzić osobno, przed wprowadzeniem żelazotytanu na lustro metalu.

Mangan. Przy zawartości około 1% manganu we wsadzie spodziewano się, że jego końcowa zawartość w stopach będzie oscylować wokół wartości 0.8%. Tymczasem średnia zawartość manganu wyniosła 0.95%. Tak więc rzeczywisty, względny zgar tego pierwiastka wyniósł od 3 do 9% i był średnio trzykrotnie mniejszy niż zaplanowano.

Chrom. We wszystkich wytopach zgar chromu był zgodny z oczekiwanym. Mieścił się w granicach od 8 do 12%.

Nikiel. Zgar tego pierwiastka we wszystkich wytopach nie przekroczył wartości 3%, dlatego można bez większego ryzyka przyjmować „zerowy” zgar niklu, o ile jego zawartość we wsadzie jest równa średniej zalecanej wartości.

Przedstawione wyniki analiz chemicznych wytopów dowodzą, że wytapianie w piecu indukcyjnym o wyłożeniem kwaśnym staliwa Ni-Cr zawierającego tytan jako dodatek stopowy jest zadaniem bardzo trudnym. O takim składzie chemicznym wytopów może też decydować, choć w niewielkim stopniu, pojemność użytego pieca. Korzystając z małych pieców zwiększamy wpływ przypadkowej niejednorodności pojedynczych kawałków

wsadu na końcowy wynik wytopu. W tym znaczeniu, staranna kontrola zarówno jednorodności ich składu chemicznego, zanieczyszczeń (na przykład zazużlenie), czy precyzji w ważeniu jest niezwykle istotna.

Podsumowując wyniki analizy składu chemicznego wytopów, w tablicy 9 zestawiono wartości otrzymanych względnych zgarów (-), bądź przyrostów (+) dodatków stopowych.

Tablica 9. Zakres zmian zawartości dodatków stopowych w trakcie wytapiania staliwa w piecu z wykładziną kwaśną

Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti
+ (16÷100)%	- (3÷8)%	- (8÷12)%	max. (- 3%)	- (4÷9)%	- (30÷60)%

6.2. Obróbka cieplna próbek

Wlewki wyżarzano w piecu sylitowym w temperaturze $900\pm 5^{\circ}\text{C}$ w czasie 300 godzin, po czym chłodzono razem z piecem a następnie wycięto z nich próbki do badań.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Zgodnie ze schematem programu badań przedstawionym na rysunku 48 zmierzono, w trakcie realizacji rozprawy, szereg parametrów charakteryzujących mikrostrukturę oraz właściwości fizyczne i mechaniczne stopów doświadczalnych w stanie lanym i po procesie wyżarzania. Następnie wyznaczone wielkości powiązano z zawartością wprowadzanych do staliwa dodatków stopowych. Otrzymane w wyniku obliczeń równania regresji wraz z parametrami oszacowania statystycznego (R^2 , F) zestawiono po każdej grupie wyników badań.

Do wyznaczenia zależności funkcyjnych wykorzystano program STATISTICA PL v. 5.0, moduł regresja wieloraka. Ogólna zasada doboru zmiennych niezależnych polega na preferowaniu tych zmiennych które są statystycznie istotnie powiązane ze zmienną zależną i jednocześnie nie są wzajemnie powiązane. W tym celu wykorzystano procedurę regresji krokowej z dołączaniem oraz odrzucaniem zmiennych [123]. Oceny zgodności wyestymowanej zależności z danymi doświadczalnymi dokonano w oparciu o współczynnik determinacji R^2 , który jest miarą dobroci dopasowania regresyjnego, tym lepszej im jego wartość jest bliższa 1. Oceny zdolności predykcyjnej zależności dokonano badając jej istotność w oparciu o statystykę F-Snedecora. Obliczona wartość statystyki F powinna być większa od wartości krytycznej F_{α} dla określonych stopni swobody statystyki, przy przyjętym poziomie istotności α [130].

Poniżej opisano przeprowadzone pomiary i obliczenia w kolejności ich wykonywania.

7.1. Badania właściwości fizycznych

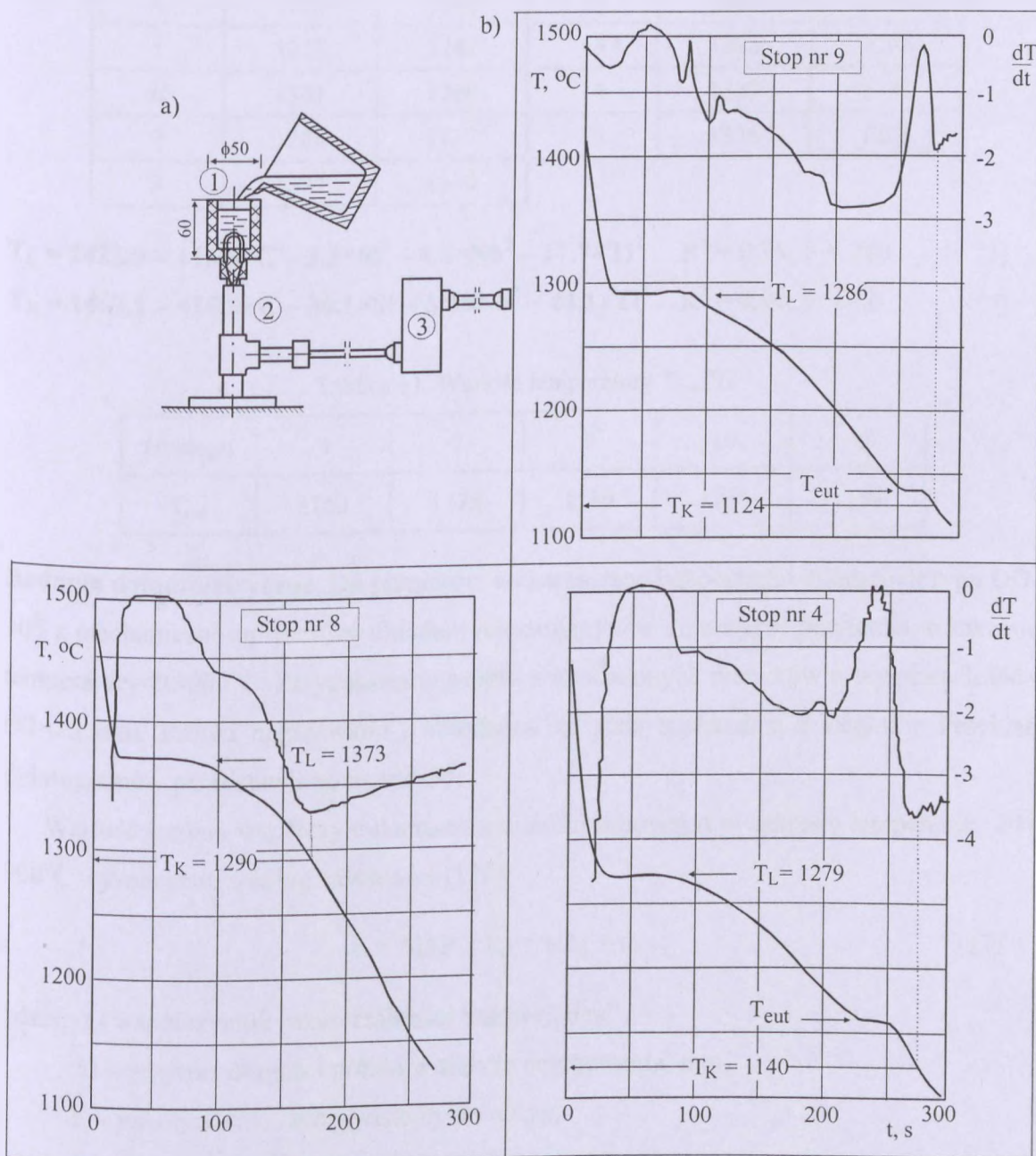
Analiza termiczno-deriwacyjna (ATD). W trakcie pierwszego spustu każdego doświadczalnego stopu porcję ciekłego metalu wlewano do próbnika z wbudowanym termoelementem PtRh10-Pt (rys. 50a). Krzywe stygnięcia stopów i ich pochodne wyznaczono za pomocą urządzenia Crystaldigraf produkcji firmy MERA ZUAP w Sosnowcu. Z otrzymanych wykresów wyznaczono następujące parametry charakteryzujące proces krystalizacji (patrz rys. 50b):

T_L – temperatura likwidus,

T_K – temperatura końca krzepnięcia.

Przykładowe wykresy pomiarów przedstawiono na rysunku 50b, a zmierzone wartości temperatury zestawiono w tablicy 10. Krzywe krzepnięcia stopów 4, 7, 9, 10 i 12 charakteryzowały się dwoma przystankami (przemianami w stałej temperaturze) w zakresie

temperatury $T_L - T_K$ (rys. 50b) . Krzywe krzepnięcia pozostałych stopów, które na rysunku 50b reprezentuje krzywa stopu 8, miały tylko pojedyncze przystanki temperaturowe. Wartości temperatury drugiego przystanku T_{eut} (prawdopodobnie będącego wynikiem przemiany eutektycznej) przedstawiono w tabelicy 11.



Rys. 50. Pomiar ATD: a) schemat zestawu pomiarowego typu Crystaldigraf: 1 – próbnik ATD, 2 – statyw STD –30, 3 – przetwornik analogowo-cyfrowy U/f [131], b) – krzywe stygnięcia stopów i ich pochodne z zaznaczonymi punktami początku (T_L) i końca (T_K) krzepnięcia

Tablica 10. Wyniki pomiarów temperatury T_L i T_K , °C

Nr stopu	T_L	T_K	Nr stopu	T_L	T_K
1	1346	1260	9	1286	1124
2	1347	1235	10	1299	1155
3	1349	1235	11	1365	1244
4	1279	1140	12	1315	1134
5	1352	1247	13	1325	1204
6	1361	1280	14	1327	1193
7	1288	1117	15	1335	1208
8	1373	1290			

$$T_L = 1422.9 - 148.9 \times C - 3.3 \times Si^2 - 4.6 \times Nb^2 - 17.7 \times Ti^2 \quad R^2 = 0.99, F = 280 \quad (5)$$

$$T_K = 1462.1 - 415.9 \times C - 36.1 \times Si - 5.8 \times Nb^2 - 44.1 \times Ti^2 \quad R^2 = 0.94, F = 42 \quad (6)$$

Tablica 11. Wartość temperatury T_{eut} , °C

Nr stopu	4	7	9	10	12
T_{eut}	1163	1175	1130	1163	1134

Badania dylatometryczne. Do pomiarów wykorzystano bezpośredni dylatometr typu DO-105 z mechaniczno-optycznym układem rejestrującym w atmosferze powietrza w zakresie temperatury 20-900°C. Przygotowano próbki z wyżarzonych wlewków o wymiarach $\varnothing 4 \times \varnothing 2 \times 25$ mm. Próbki nagrzewano i chłodzono ze stałą szybkością 3 deg/min. Przykład dylatogramów przedstawiono na rys. 51.

Wartość średnią współczynnika rozszerzalności liniowej α w zakresie temperatury 20÷900°C wyznaczono według zależności [132]:

$$\alpha = \Delta l / (P \times l_0) \times 1 / \Delta t + \alpha_k \quad (7)$$

gdzie: α - współczynnik rozszerzalności liniowej, deg⁻¹,

Δl - przyrost długości próbki w trakcie nagrzewania, mm,

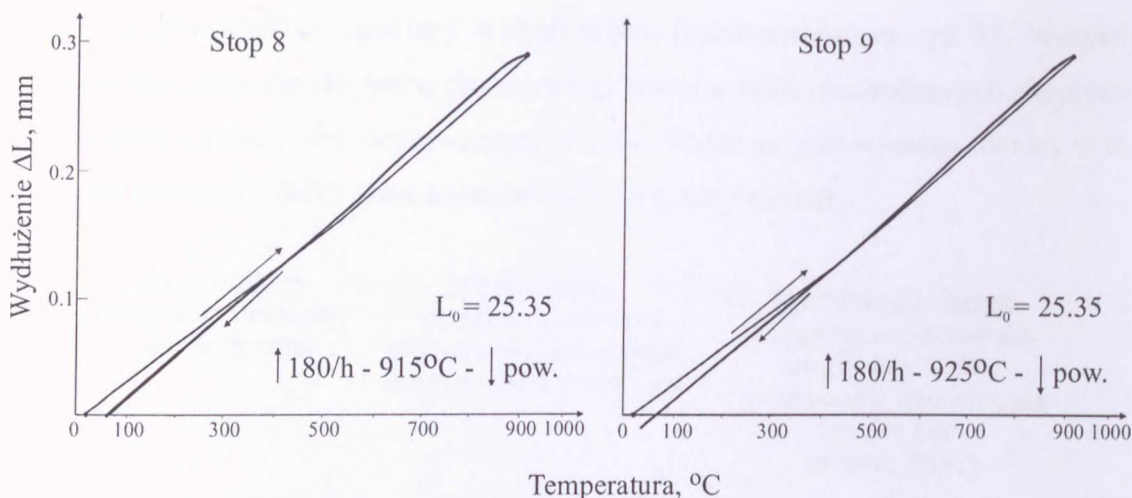
P - powiększenie rzeczywiste dylatometru,

l_0 - długość początkowa próbki, mm,

Δt - zakres badanej temperatury, deg,

α_k - współczynnik rozszerzalności kwarcu (0.5×10^6 , deg⁻¹).

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 12.



Rys. 51. Przykładowe dylatogramy

Tablica 12. Wyniki pomiarów dylatometrycznych

Nr stopu														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Średni współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha \times 10^6, \text{deg}^{-1}$														
16.0	16.2	15.7	15.5	15.6	15.9	15.4	16.2	15.8	17.0	15.4	16.4	15.7	15.9	16.2

Nie wykazano istotnej zależności pomiędzy składem chemicznym staliwa a wyznaczonymi wartościami współczynnika α .

Gęstość. Pomiaru gęstości stopów ρ wykonano metodą wyporu cieczy [133]. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 13.

Tablica 13. Wyniki pomiarów gęstości stopów, ρ

Nr stopu														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Gęstość stopów, $\text{g}\times\text{cm}^{-3}$														
7.869	7.805	7.857	7.686	7.838	7.935	7.726	7.892	7.660	7.745	7.888	7.729	7.770	7.810	7.795

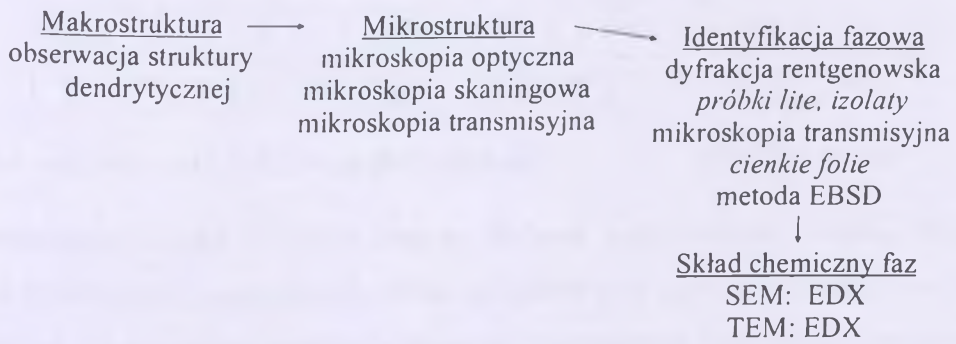
$$\rho = 7.999 - 0.0615 \times \text{Si} - 0.0681 \times \text{Ti} \quad R^2 = 0.95, F = 107 \quad (8)$$

7.2. Badania metalograficzne

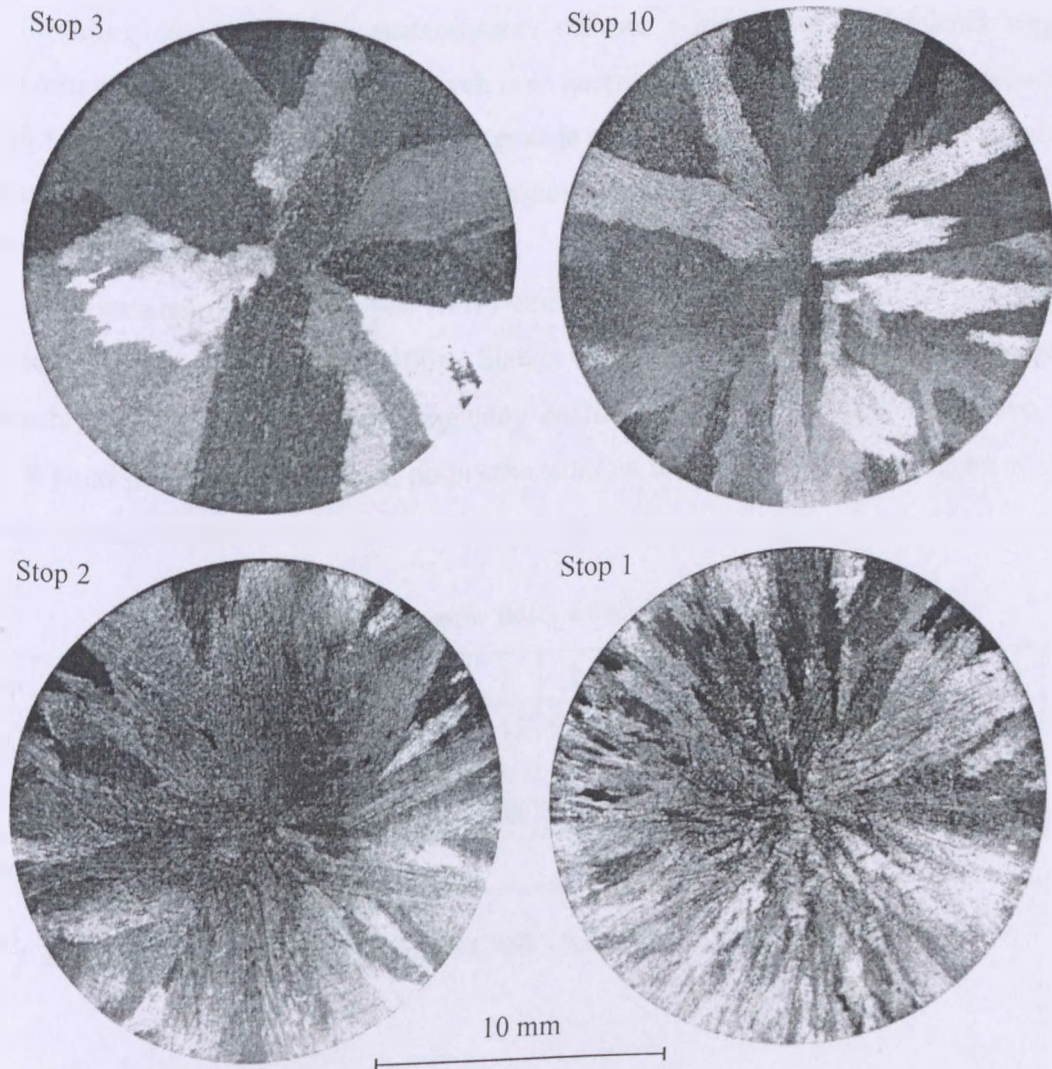
Opisu struktury stopów dokonano według procedury przedstawionej na rysunku 52.

Badania makroskopowe. Makrostrukturę stopów badano na zglądach poprzecznych próbek w stanie lanym. Zglądy trawiono odczynnikami o składzie 10 cm^3 HNO_3 , 20 cm^3 HCl , 30 cm^3 gliceryna, w temperaturze 50°C [134, 135]. Obserwacji dokonywano okiem nie-

uzbrojonym. Przykładowe struktury w skali makro przedstawiono na rys. 53. Wszystkie stopy charakteryzują się słupkową (kolumnową) budową ziarn rozchodzących się promiennie zgodnie z kierunkiem odprowadzania ciepła. Widoczna jest wyraźna różnica w rozdrobnieniu struktury - ilości ziarn kolumnowych pomiędzy stopami.



Rys. 52. Techniki badań wykorzystane do opisu struktury



Rys. 53. Makrostruktura stopów

W celu ilościowej oceny makrostruktury, na przekrojach poprzecznych próbek, w promieniu 5 mm od środka, zliczono ilość ziarn słupkowych L_z . Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 14.

Tablica 14. Liczba ziarn słupkowych L_z

Stopu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
L_z	45	43	17	30	39	28	27	23	39	27	31	31	23	40	17

$$L_z = 70.4 - 41.7 \times Si + 47.2 \times Ti + 6.6 \times Si^2 - 21.6 \times Ti^2 \quad R^2=0.96, F=60 \quad (9)$$

Mikrostruktura staliwa w stanie lanym. Badania mikrostruktury stopów przeprowadzono na przekrojach poprzecznych próbek okrągłych przy użyciu mikroskopu optycznego f-my Nikkon. Powierzchnie zglądów szlifowano mechanicznie przy użyciu papierów ściernych i past diamentowych oraz polerowano na płótnach nasączonych zawiesiną Al_2O_3 . Do trawienia zglądów użyto odczynnika o składzie: 3g $FeCl_3$, 10 cm^3 HCl , 90 cm^3 C_2H_5OH .

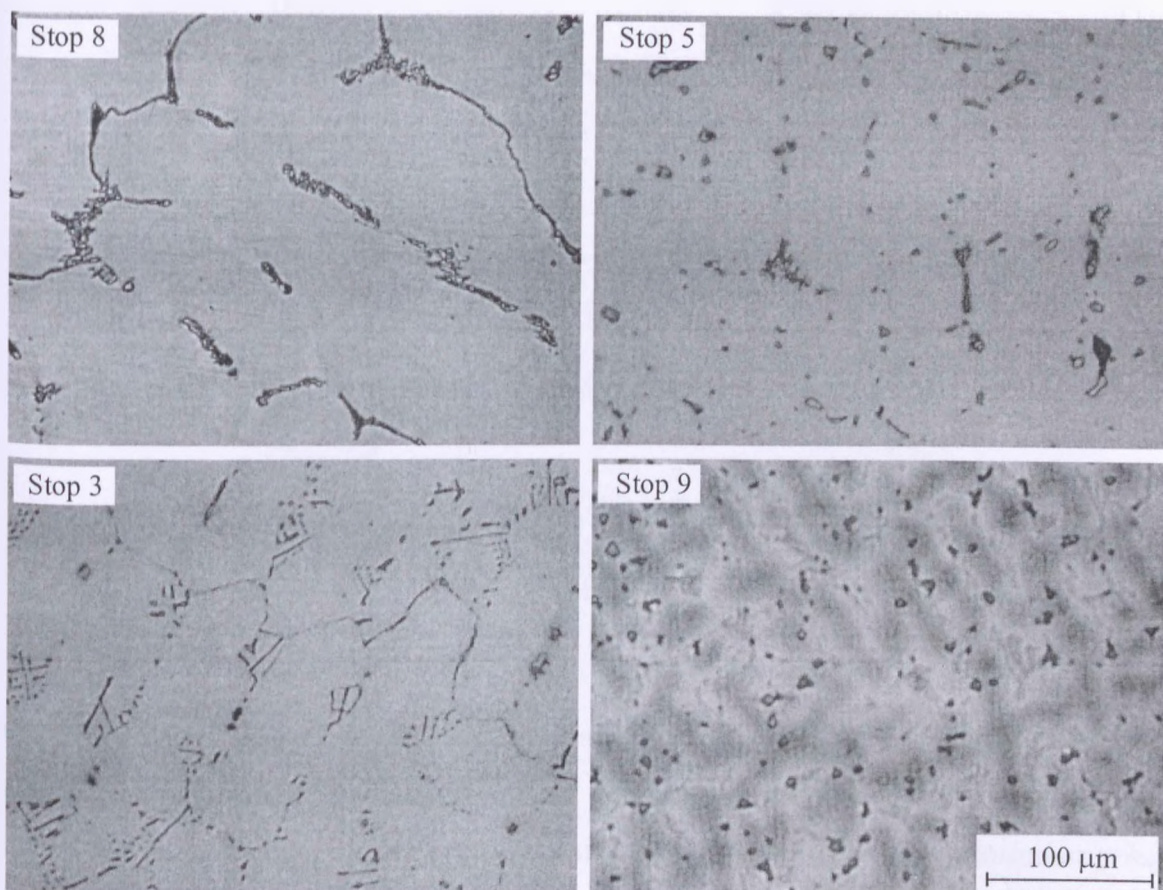
Strukturę stopów tworzy austenityczna osnowa i pierwotne wydzielania węglików w przestrzeniach międzydendrytycznych oraz na granicach ziarn – rys. 54. W stopach 4, 7, 9, 10 i 12 (patrz rys. 54) dodatkowo obserwuje się wydzielania przypominające kształtem mieszaninę eutektyczną. W strukturze stopów znajdują się też nieuniknione zanieczyszczenia w postaci wtrąceń niemetalicznych.

Ilość wtrąceń niemetalicznych (NW) zmierzono metodą siatki [136] na zglądach nie-trawionych przy powiększeniu 100×. Siatkę o 256 węzłach nakładano losowo na powierzchnię zglądu. Przyjęto błąd względny analizy $\gamma = 0.1$ i prawdopodobieństwo $1-\alpha = 0.9$. Wyniki pomiarów i obliczeń, po przeliczeniu na udział procentowy wtrąceń w stopie, przedstawiono w tabelicy 15.

Tablica.15. Wyniki pomiarów ilości wtrąceń niemetalicznych ^{*/}, NW

Stop	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NW	0.36	0.20	0.30	0.17	0.09	0.24	0.17	0.35	0.18	0.23	0.17	0.23	0.17	0.12	0.32
%	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,14	0,10	0,10	0,10	0,07	0,11	0,08	0,11	0,08	0,12	0,08	0,11	0,10	0,06	0,13
* / średnia z 26 pomiarów															

$$NW = 1.95 - 6.31 \times C + 93.08 \times S + 0.93 \times C \times Si - 0.08 \times Si/C - 77.33 \times Mn \times S \quad R^2=0.97, F=57 \quad (10)$$



Rys.54. Przykładowe mikrostruktury stopów w stanie lanym

W ocenie geometrii struktur dendrytycznych najważniejszym parametrem nie jest wielkość ziarna, ale odległość między gałęziami drugiego rzędu dendrytów. Właściwości mechaniczne większości odlewniczych stopów silnie zależą od tego parametru [22].

Pomiary odległości między gałęziami drugiego rzędu (λ) przeprowadzono na próbkach trawionych. Pomiarów dokonywano w pobliżu głównych gałęzi dendrytów i tylko dla dobrze rozwiniętych gałęzi drugiego rzędu [137]. Przyjęto, że wielkość wydzielen w przestrzeniach pomiędzy wtórnymi ramionami dendrytów jest pomijalnie mała i stąd odległość λ jest w przybliżeniu równa szerokości ramion d . Sposób pomiaru λ pokazano na rys. 55, a wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tablicy 16.

Tablica 16. Odległości między gałęziami drugiego rzędu ^{*)}, λ

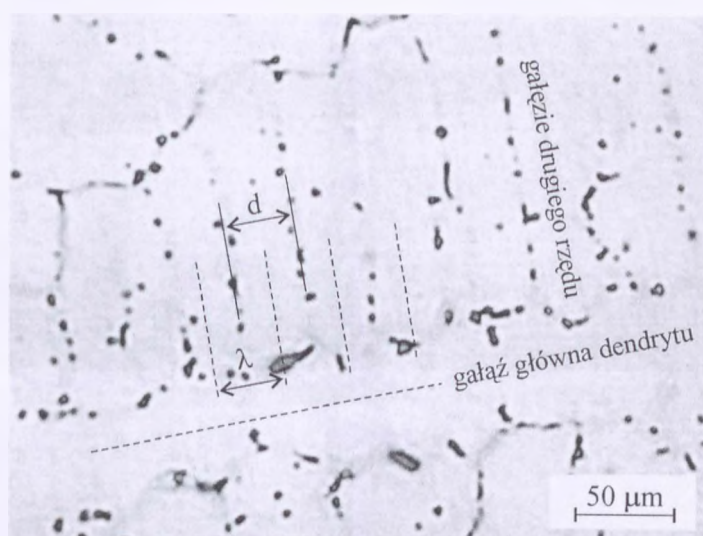
Stop	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
λ	20.3	22.2	21.5	18.7	24.4	22.8	20.8	38.7	17.5	19.5	29.7	17.6	23.8	20.9	22.5
μm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	2.7	2.7	3.0	3.1	3.0	2.7	2.5	5.2	2.9	3.0	4.0	2.3	3.7	3.5	3.1

^{*)} średnia z 30 pomiarów

$$\lambda = 38.5 - 8.2 \times Nb - 18.5 \times Ti + 8.1 \times Nb \times Ti$$

$$R^2 = 0.95, F = 65$$

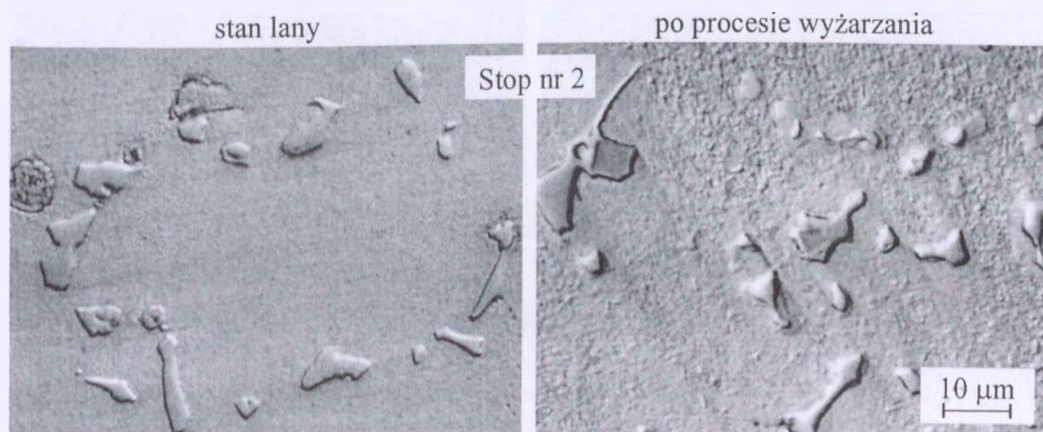
(11)



Rys. 55. Schemat pomiaru odległości między gałęziami drugiego rzędu w stopie 2

Mikrostruktura staliwa po procesie wyżarzaniu. Obserwację morfologii wydzieliń, a także ich rozmieszczenia przeprowadzono na zglądach trawionych przy powiększeniu 100 i 500×. Przykładowe, charakterystyczne mikrostruktury stopów (dla porównania pokazano również mikrostruktury w stanie lanym) przedstawiono na rysunku 56.

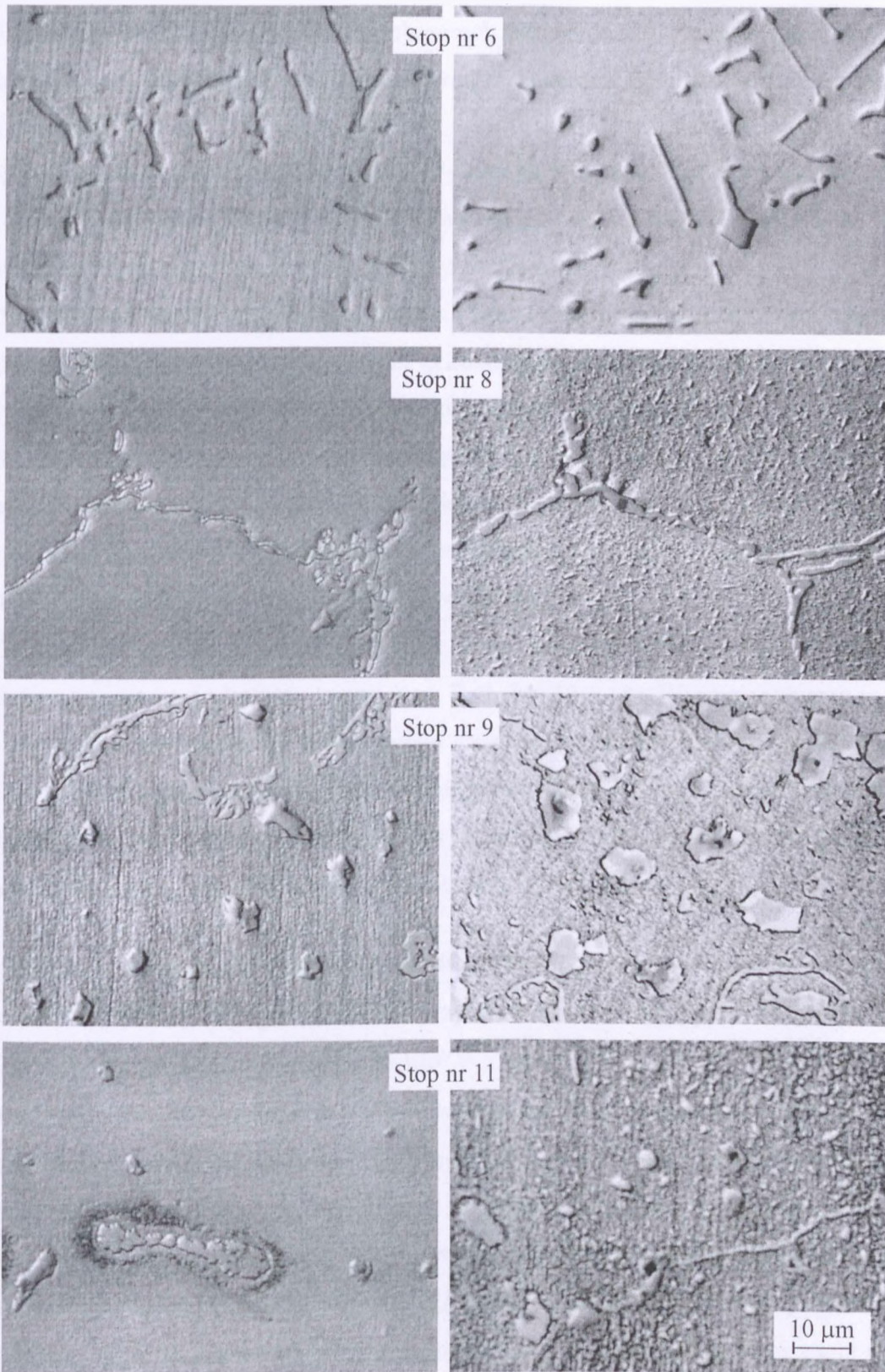
W wyniku wyżarzania w mikrostrukturze stopów zaszły istotne zmiany. Przede wszystkim wewnątrz ziarn austenitu i na granicach obecna jest bardzo duża ilość, bardzo drobnych wydzieliń wtórnych. W stopach o sumarycznie dużym dodatku pierwiastków stabilizujących (na przykład stop 6 i 9) ilość cząstek tych wydzieliń jest niewielka co wskazuje, że węgiel został w całości związany w węglkach pierwotnych. We wszystkich stopach po procesie wyżarzania zauważa się, w stosunku do stanu lanego, wzrost wielkości wydzieliń.



Rys. 56. Mikrostruktura wybranych stopów w stanie lanym i po wyżarzaniu

stan lany

po procesie wyżarzania



Rys. 56. Mikrostruktura wybranych stopów w stanie lanym i po wyżarzaniu - cd

Analiza kształtu wydzieleni pozwala na klasyfikację struktury badanych stopów według pięciu podstawowych typów (rys. 56):

- **1. typ**; struktura stopu bez dodatków niobu i tytanu (stop 8) charakteryzuje się prawie ciągłą linią wydzielen węglików w obszarach międzydendrytycznych oraz dodatkowo drobnymi wydzieleniami wtórnymi wewnątrz komórek dendrytycznych po procesie wyżarzania,
- **2.**; struktura stopu z dodatkiem tytanu ale bez niobu (stop 2) zawiera pojedyncze globularne wydzielania węglików dekorujące obszary międzydendrytyczne oraz drobne wydzielania wtórne w osnowie po procesie wyżarzania,
- **3.**; struktura stopów z dodatkiem niobu i bez tytanu (stopy 3 i 6). Wydzielania węglików mają charakterystyczny kształt „chińskiego pisma”, na który składają się pojedyncze, wydłużone pałeczki węglików ułożone pod różnymi kątami,
- **4.**; struktura stopów z małą zawartością niobu i tytanu (stopy 5, 11, 13 i 15). W stanie lanym obserwuje się niewielkie ilości małych globularnych oraz dużych podłużnych wydzielen węglików. Natomiast po procesie wyżarzania pojawiają się znaczne ilości stosunkowo dużych wydzielen wtórnych w osnowie,
- **5.**; struktura stopów zawierających duże ilości dodatków niobu i tytanu a także podwyższoną zawartość krzemu (stopy 1, 4, 7, 9, 10, 12 i 14). W przestrzeniach międzydendrytycznych obserwuje się zarówno pojedyncze wydzielania jak i wydzielania o kształcie mieszaniny eutektycznej. Pojedyncze, dosyć nieregularnych kształtów wydzielania w stanie lanym po procesie wyżarzania zamieniają się w duże globularne wydzielania otoczone znaczną ilością drobnych wydzielen wtórnych.

Identyfikacja składników fazowych staliwa. Badania przeprowadzono na dyfraktometrach Philips PW1710 oraz DRON-3, przy zastosowaniu lampy Co; napięcie 30 kV, prąd 40 mA, zakres kątowy 2Θ od 20 do 120°.

Rentgenogramy faz krystalicznych o wysokiej symetrii (na przykład układ regularny) mają stosunkowo mało refleksów dyfrakcyjnych ale są to refleksy o dużym natężeniu (tym większym im wyższa wartość atomowego czynnika rozpraszania, wzrastającego wraz z liczbą porządkową pierwiastków tworzących daną fazę) co teoretycznie pozwala na ich identyfikację nawet przy zawartościach poniżej 1%. Jednakże granica wykrywalności fazy krystalicznej zmienia się w zależności od mieszaniny, w której ta faza występuje i zależy od zmiany stosunku współczynnika absorpcji tejże fazy i mieszaniny jako całości oraz nakładania się refleksów faz współwystępujących. Na granicę wykrywalności ma również wpływ wielkość krystalitów i doskonałość ich sieci krystalicznej. Zdefektowanie sieci oraz rozmiary krystalitów poniżej 0.1 μm powodują poszerzenie i osłabienie refleksów, co

utrudnia identyfikację. W przypadku oznaczania fazy występującej w małej ilości prowadzi się obróbkę wstępną mieszaniny w celu wzbogacenia jej w interesującą fazę. W takich przypadkach stosuje się ekstrakcję elektrolityczną [138, 139].

Separacja składników fazowych metodą ekstrakcji elektrolitycznej oparta jest na selektywnym rozpuszczaniu osnowy w odpowiednio dobranym środowisku na drodze elektrochemicznej. W stopach wielofazowych każda z faz posiada swoją charakterystyczną krzywą polaryzacji jakkolwiek aktywność głównej fazy (osnowy stopu) powoduje maskowanie aktywności pozostałych składników mikrostruktury i decyduje o końcowym kształcie tej krzywej. Intensywność rozpuszczania danej fazy zależy od składu elektrolitu i warunków elektrolizy, w tym od gęstości prądu [139, 140].

Proces wydzielenia faz z osnowy, szczególnie w przypadku odlewanych stopów austenicznych, jest procesem skomplikowanym i wymagającym ścisłego przestrzegania warunków elektrolizy oraz prawidłowego doboru elektrolitów. Jest to spowodowane głównie specyfiką struktur lanych (ich budową dendrytyczną), a także odpornością korozyjną osnowy [140].

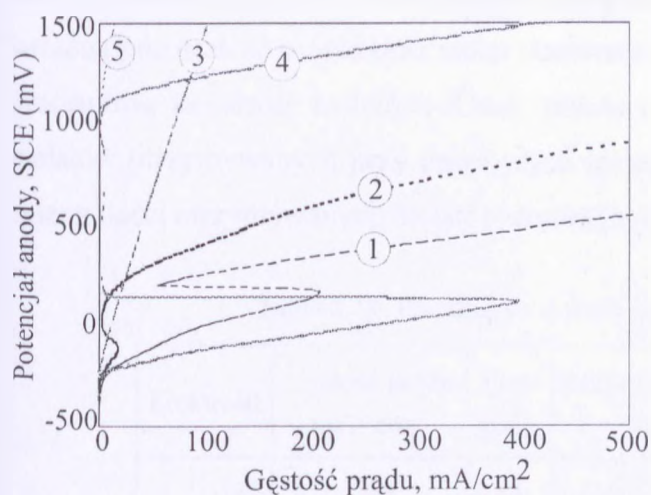
Poniżej przedstawiono, na przykładzie stopu 9, sposób doboru elektrolitów i warunków prądowych elektrolizy w celu identyfikacji węglików i faz międzymetalicznych wydzielających się w trakcie wyżarzania stopów. Do badań użyto próbek po wyżarzaniu w temperaturze 850°C/ 100 godz. i następnym chłodzeniu na powietrzu. Sposób pobrania próbek i ich przygotowanie do badań przedstawiono w pracy [141]. Na podstawie literatury, do badań wytypowano elektrolity których skład chemiczny przedstawiono w tabelicy 17.

Tablica 17. Testowane roztwory elektrolitów

Elektrolit	Skład chemiczny	Lit.
1	5 g C ₂ H ₂ O ₄ , 200 cm ³ HCl, 1000 cm ³ H ₂ O	[140]
2	3 g C ₂ H ₂ O ₄ , 100 cm ³ HCl, 900 cm ³ H ₂ O	[102]
3	100 cm ³ HCl, 900 cm ³ C ₂ H ₂ OH	[140]
4	95.8 cm ³ H ₂ SO ₄ , 3.8 g NH ₄ SCN, 1000 cm ³ H ₂ O	[142]
5	10 g (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20 g C ₄ H ₆ O ₆ , 970 cm ³ H ₂ O	[143]

W celu określenia warunków prowadzenia procesów ekstrakcji wyznaczono krzywe polaryzacji anodowej we wszystkich elektrolitach przy użyciu potencjostatu ATLAS 9431. Odpowiednio przygotowane próbki zanurzano w roztworze elektrolitu o temperaturze 25°C mieszanego przy użyciu mieszadła magnetycznego. Po ustaleniu potencjału stacjonarnego, przeprowadzano polaryzację w zakresie od wartości potencjału stacjonarnego do

2000 mV. Częstość odczytu wynosiła 10 mV przy zmianie potencjału 10mV/s. Elektroda odniesienia była elektroda kalomelowa. Przykładowe wykresy przedstawiono na rys. 57.



Rys. 57. Krzywe polaryzacji anodowej stopu 9 w elektrolitach z tablicy 17

Analiza uzyskanych krzywych pokazuje, że w przypadku roztworów numer 1, 2 i 4 można dobrać takie warunki elektrochemiczne, przy których austenityczna osnowa ulegnie rozpuszczeniu pozostawiając w izolacie składniki fazowe staliwa. Natomiast w roztworach 3 i 5, w badanym zakresie napięciowo-prądowym, nie otrzymano wyraźnie zaznaczonych obszarów stanu aktywnego i pasywnego (nie zachodził proces rozpuszczania austenitu). Odczytane z wykresów wartości prądów krytycznych i odpowiadający im potencjał anodowy w badanych elektrolitach zestawiono w tablicy 18.

Na podstawie uzyskanych danych dobrano parametry elektrolizy przy których prowadzono ekstrakcję – patrz tab. 18. W celu potwierdzenia istotności wpływu wartości gęstości prądu na ilość izolatu, szczególnie przy występowaniu w stopie małych ilości drobno-dyspersyjnych faz [144], w przypadku elektrolitu numer 1 i 4 zdecydowano o użyciu prądu zarówno o małej (elektrolit 1a i 4a) jak i dużej gęstości (elektrolit 1b i 4b).

Tablica 18. Parametry elektrochemiczne polaryzacji

Elektrolit ^{a/}	Potencjał stacjonarny, mV	Potencjał krytyczny, mV	Krytyczna gęstość prądu, mA×cm ⁻²
1	-391	161	207
2	-366	-118	18.2
4	-310	121	397.2

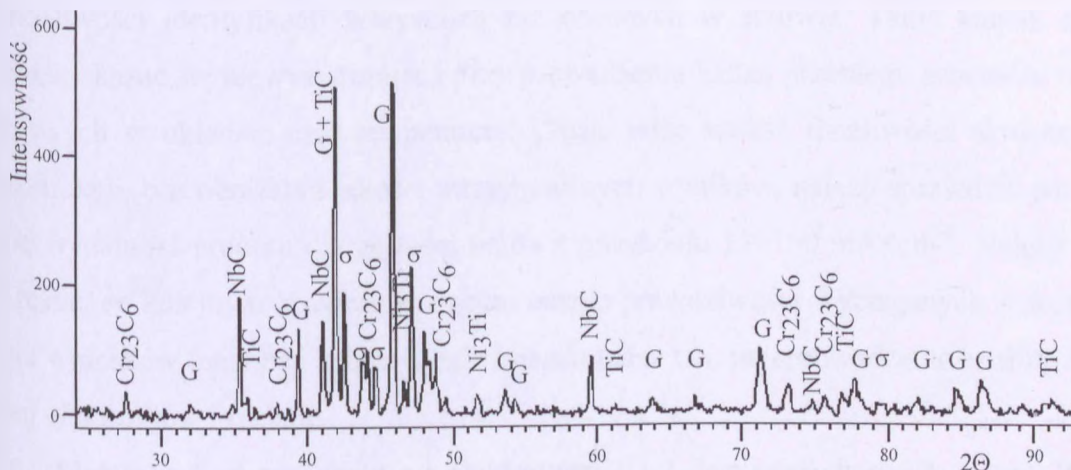
^{a/} oznaczenie elektrolitów wg tab. 17

Wszystkie procesy ekstrakcji prowadzono podobnie. Próbkę po oczyszczeniu i osuszeniu ważono z dokładnością do $\pm 0.1\text{mg}$. Po procesie, otrzymany osad przemywano alkoholem etylowym, odwirowywano i suszono w temperaturze 70°C . Przemytą i wysuszoną pozostałość próbki oraz izolat ponownie ważono. Z wyznaczonych mas obliczano procentową zawartość izolatów. Każdy proces powtarzano trzykrotnie. Różnice w ilości izolatów otrzymywanych przy powtórnych izolacjach nie przekraczały 7%. Średnie wartości z ilości otrzymywanych izolatów zestawiono w tabelicy 19.

Tablica 19. Parametry i wyniki ekstrakcji elektrolitycznej

Elektrolit		Gęstość prądu $\text{mA}\times\text{cm}^{-2}$	Czas godz.	Masa izolatów g	Udział izolatu w stopie %
1	1a	15	24	0.2919	11.74
	1b	150	2	0.0907	10.13
2		15	24	0.1946	11.11
4	4a	15	16	0.1494	10.00
	4b	150	2	0.1187	10.22

We wszystkich izolatach zidentyfikowano metodą rentgenowskiej dyfrakcji następujące fazy: G (w tym przypadku można jej przyporządkować wzór $\text{Ni}_{16}(\text{Nb},\text{Ti})_6\text{Si}_7$ [143]), węgliki proste NbC i TiC oraz węglik chromu typu M_{23}C_6 . Dodatkowo w izolacie z elektrolitów 1, 2 i 4a zidentyfikowano fazy: Ni_3Ti i σ . Jednocześnie na wszystkich dyfraktogramach nie stwierdzono obecności pików od austenitu co dowodzi, że osnowa staliwa została całkowicie rozpuszczona i przeszła do elektrolitu. Przykładowe wyniki rentgenowskiej analizy fazowej izolatu otrzymanego z ekstrakcji prowadzonej w elektrolicie 2 przedstawiono na rysunku 58.



Rys. 58. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej z izolatu stopu 9 uzyskanego w elektrolicie 2

Wyniki ekstrakcji elektrolitycznej jak i rentgenowskiej analizy fazowej wskazują, że uzyskanie izolatu, który zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym odpowiada rzeczywistemu składowi fazowemu badanego stopu jest zadaniem bardzo trudnym i pracochłonnym. Pierwszym kryterium oceny przydatności danego elektrolitu w izolowaniu składników fazowych stopu jest ilość uzyskanego izolatu. Otrzymane wyniki (tab. 18) pokazują, że z tego punktu widzenia najskuteczniejszymi elektrolitami (dla określonych warunków elektrolizy) są elektrolity 1a, a następnie 2. W obu jednak przypadkach czas potrzebny do uzyskania odpowiedniej ilości izolatu jest bardzo długi. Co prawda w izolatach nie identyfikowano takich produktów wtórnych elektrolizy jak tlenki chromu, czy żelaza [140], których obecność jest niepożądana i świadczy o zbyt długim okresie prowadzenia procesu, to jednak w badaniach z użyciem większej ilości próbek tak długiego czasu procesu izolacji nie można zaakceptować.

Podwyższenie wartości gęstości prądu skraca wielokrotnie czas izolacji (tab. 18; elektrolit 1b), ale w prezentowanym przykładzie powoduje jednocześnie zmniejszenie procentowego udziału izolatu, a w konsekwencji obniżenie w nim udziału poszczególnych faz. Przybliżoną miarą tego spadku może być obserwowane zmniejszenie intensywności pików od poszczególnych faz jak można to zaobserwować na rysunku 59.

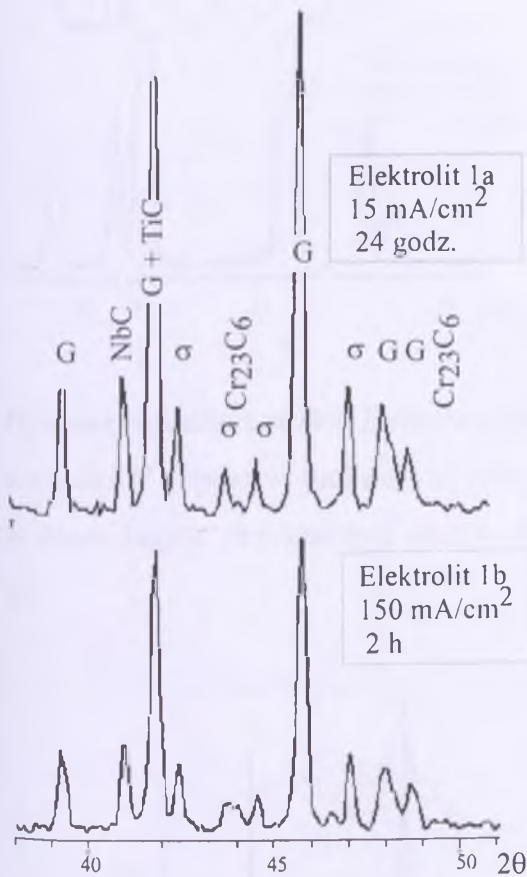
Na tym etapie badań nie można stwierdzić, czy spadek udziału poszczególnych faz w izolacie ma charakter selektywny i dotyczy przede wszystkim roztwarzania w elektrolicie drobnodispersyjnych faz wtórnych, czy też również obejmuje rozpuszczanie dużych, masywnych faz (patrz rys. 60) pierwotnych, rozłokowanych po granicach ziarn.

Otrzymane dla elektrolitu 1 wyniki pomiarów pokazują, że w przypadku gdy celem badań jest jedynie identyfikacja występujących w staliwie faz można z powodzeniem stosować wyższe parametry prądowe - zmniejszenie intensywności pików nie ograniczyło możliwości identyfikacji wszystkich faz obecnych w staliwie. Takie jednak założenie może okazać się niewystarczające przy prowadzeniu badań przebiegu procesów wydzielniowych w układzie czas-temperatura. Chcąc więc szukać możliwości skrócenia czasu ekstrakcji, bez obniżania jakości otrzymywanych wyników, należy sprawdzić jak zmienia się wydajność procesu dla gęstości prądu z przedziału $15 \div 150 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$. Należy też podkreślić, że kolejnym krokiem służącym ocenie prawdziwości wyciąganych z doświadczenia wniosków musi być sporządzenie bilansu masy tzn. przeprowadzenie analizy chemicznej elektrolitów i izolatu.

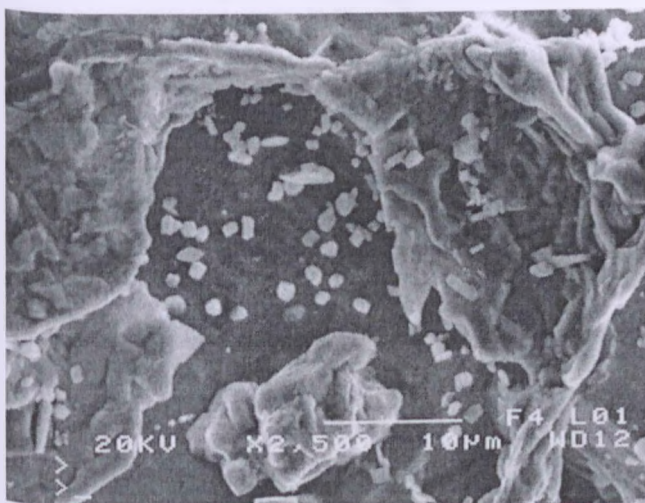
Elektrolit 4, w porównaniu z elektrolitem 1 i 2, jest zdecydowanie gorszy. Wskazuje na to zarówno masa otrzymanego izolatu jak i wynik próby skrócenia czasu procesu po-

przez podwyższenie wartości gęstości prądu (rys. 61). Brak na dyfraktogramie pików od fazy σ dowodzi, że w trakcie procesu elektrolizy przeszła ona do elektrolitu.

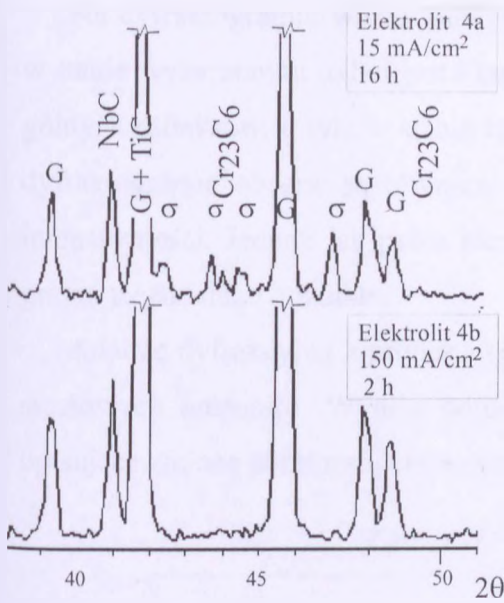
Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, do użycia w dalszych badaniach wybrano elektrolit o składzie: 5 g $C_2H_2O_4$, 200 cm^3 HCl, 1000 cm^3 H_2O .



Rys. 59. Dyfraktogramy izolatów ze stopu 9 uzyskanych w elektrolicie 1 dla różnych warunków prądowo-czasowych

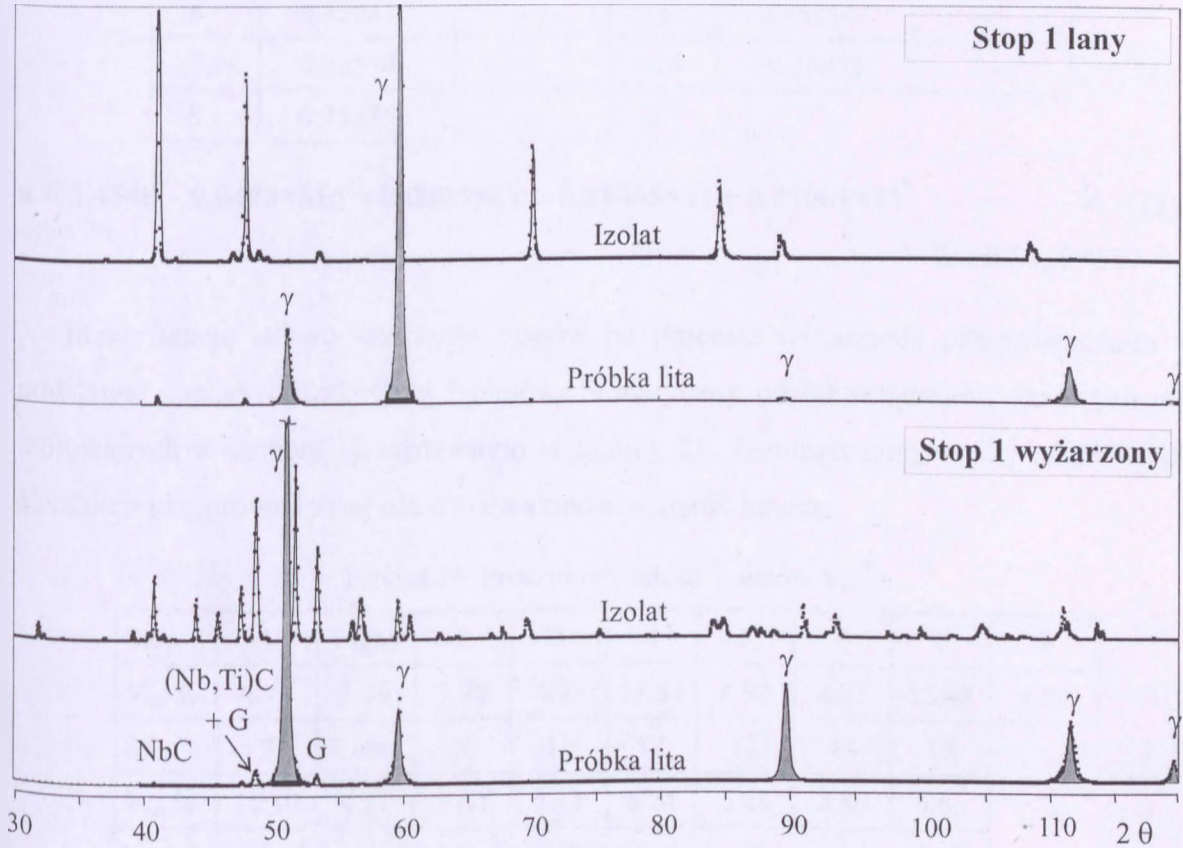


Rys. 60. Obraz SEM próbki stopu 9 po selektywnym roztwarzaniu w elektrolicie 1b



Rys. 61. Dyfraktogramy izolatów ze stopu 9 uzyskanych w elektrolicie 4 dla różnych warunków prądowo-czasowych

Dyfrakcja rentgenowska. Badania przeprowadzono na próbkach litych oraz izolatach dla wszystkich stopów w stanie wyżarzonym, a także w niektórych przypadkach dla stopów w stanie litym. Przykładowy zestaw dyfraktogramów dla stopu 1 przedstawiono na rys. 62.



Rys. 62. Dyfraktogramy z próbek litych i izolatów stopu 1

Na dyfraktogramie widać głównie refleksy pochodzące od austenitu. Przy czym o ile w stanie wyżarzonym układ jest klasyczny, biorąc pod uwagę rozkład natężenia poszczególnych refleksów, o tyle w stanie lanym pierwszy i trzeci refleks są znacznie słabsze. Na dyfraktogramie obecne są również piki pochodzące od innych faz, ale o bardzo małej intensywności. Jednak ich pełna identyfikacja możliwa jest dopiero po analizie dyfraktogramu uzyskanego z izolatu.

Analizę dyfrakcyjną z próbek litych przeprowadzono w celu wyznaczenia parametrów sieciowych austenitu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 20. Równanie (12) opisujące zmianę parametru sieciowego austenitu dotyczy stanu wyżarzonego.

Tablica 20. Parametr sieciowy austenitu a

Stop	a, nm				
	wyżarzany	lany	Stop	wyżarzany	lany
1	0.35841	0.35902	9	0.35831	0.35873
2	0.35868	–	10	0.35857	–
3	0.35882	–	11	0.35867	–
4	0.35847	–	12	0.35868	–
5	0.35894	–	13	0.35814	–
6	0.35931	–	14	0.35854	–
7	0.35874	–	15	0.35853	–
8	0.35855	–			

$$a = 3.4548 - 0.0403 \times \text{Mn} + 0.0095 \times \text{Cr} - 0.01065 \times \text{Ti} + 0.01061 \times \text{Ti}^2 \quad (12)$$

$$R^2=0.84, F=13$$

Identyfikację składu fazowego stopów po procesie wyżarzania przeprowadzono na podstawie analizy dyfrakcyjnej izolatów. Sumaryczny udział składników fazowych wyizolowanych z osnowy przedstawiono w tabelicy 21. Zamieszczono w niej także wyniki ekstrakcji przeprowadzonej dla dwóch stopów w stanie lanym.

Tablica 21. Procentowy udział izolatów V_{iz}^{*}

Stop	1	1 lany	2	3	4	5	6	7	8
$V_{iz}, \%$	4.78	1.79	3.78	4.03	11.54	4.92	4.25	13.08	4.80
Stop	9	9 lany	10	11	12	13	14	15	
$V_{iz}, \%$	11.10	4.21	9.64	5.13	6.74	5.88	3.80	5.65	
*/ średnia z 2-3 ekstrakcji, różnica w ilości izolatów nie przekraczała 7%									

$$V_{iz} = 2.79 + 1,02 \times Si \times Ti + 0.47 \times Si \times Nb \quad R^2=0.84, F=30 \quad (13)$$

Przykładowe dyfraktogramy z izolatów zestawiono na rysunku 63. Na ich podstawie, w kolejnych stopach, zidentyfikowano następujące fazy:

- ✓ **stop 8** (bez dodatku pierwiastków stabilizujących) - węgliki chromu typu $M_{23}C_6$,
- ✓ **stop 2** (z dodatkiem tytanu) - węgliki $M_{23}C_6$ i węgliki TiC oraz wysokokrzemowa faza $Ni_{16}Ti_6Si_7$ (faza G),
- ✓ **stop 6** (z dodatkiem niobu) - węgliki $M_{23}C_6$ i NbC oraz $Ni_{16}Nb_6Si_7$ (faza G),
- ✓ **stop 1** (zawierający dodatki obu pierwiastków stabilizujących) – bardzo niewielką ilość węglików $M_{23}C_6$ oraz NbC i TiC, silne refleksy od węglika podwójnego (Nb,Ti)C oraz $Ni_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$ (faza G).

Nie stwierdzono obecności innych, poza wymienionymi powyżej, faz w badanych stopach. W niektórych przypadkach obserwowano wprawdzie niewielkie piki w zakresie wysokich wartości kąta 2θ , nie udało się jednak przyporządkować im żadnej z faz opisanych w kartotekach JCPD. Parametry sieciowe zidentyfikowanych faz, dla wybranych stopów, przedstawiono w tablicy 22.

Tablica 22. Parametry sieciowe zidentyfikowanych faz

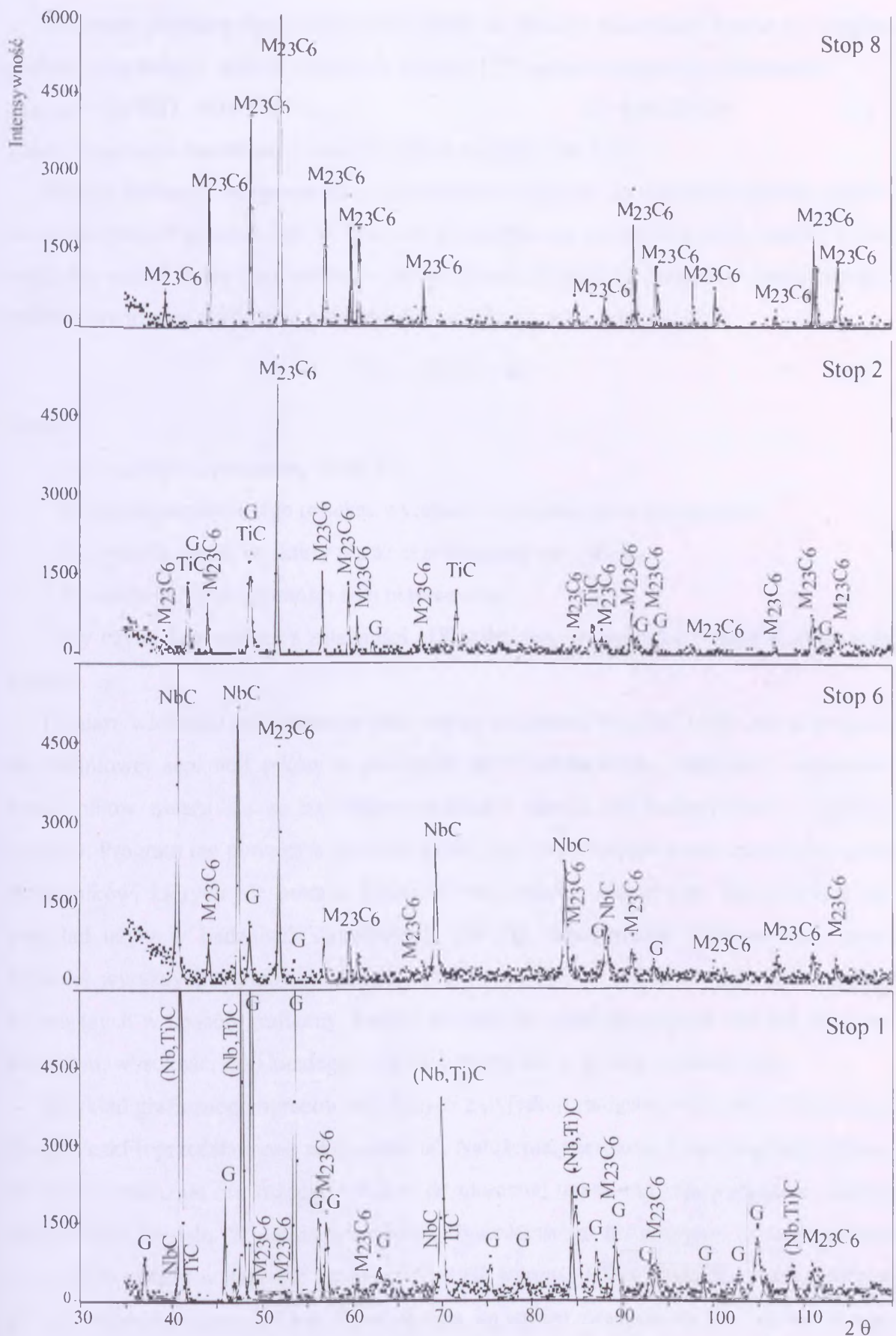
Stop	Parametr sieciowy a, nm						
	$M_{23}C_6$	NbC	(Nb,Ti)C	TiC	$Ni_{16}Nb_6Si_7$	$Ni_{16}Ti_6Si_7$	$Ni_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$
1 l	—	0.44875	0.44167	—	1.12264	—	—
1 w	1.06355	—	0.44301	—	1.12425	—	—
2 w	1.06382	—		0.43218	—	1.12016	—
6 w	1.06382	—	0.44543	—	1.12559	—	—
9 l	—	0.44844	0.43993	0.43403	1.12229	—	—
9 w	1.06386	0.44697	0.43952	—	—	—	1.12083
11 w	1.06329	—	0.44238	—	—	—	1.11147

l – stan lany, w – po procesie wyżarzania

$$a_{M_{23}C_6} = 1.04539 - 0.01820 \times C + 0.0013 \times Cr + 0.0001 \times Si \times Ti \times Nb \quad R^2=0.9999, F=2739 \quad (14)$$

$$a_G = 1.109643 + 0.000315/Nb + 0.004432 \times Nb^2 \quad R^2=0.99, F=111 \quad (15)$$

$$a_{(NbTi)C} = 0.43701 + 0.01075/Si - 0.000323/Nb \quad R^2=0.985, F=64 \quad (16)$$



Rys. 63. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej izolatów

Parametr sieciowy węglików podwójnych w funkcji zawartości tytanu w węgliku można, korzystając z danych zawartych w pracy [37] opisać następującą zależnością:

$$a_{(NbTi)C} = 4.47631 - 0.00137 \times Ti \quad R^2=0.86, F=36 \quad (17)$$

gdzie: Ti oznacza zawartość tytanu (% mol) w węgliku (Nb,Ti)C.

Metodę dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystano również do pomiarów udziału objętościowego poszczególnych faz. W tym celu posłużono się zależnością (18), według której względny udział danej fazy można w przybliżeniu określić na podstawie intensywności refleksu wyrażonej wielkością pola pod odpowiadającym jej pikiem [145]:

$$V_{vi} \approx J_i / (F_i^2 \times P_i) \quad (18)$$

gdzie:

V_{vi} – udział objętościowy danej fazy,

J_i – intensywność i-tego refleksu wyrażona wielkością pola pod pikiem,

F_i – współczynnik struktury płaszczyzny dającej i-ty refleks,

P_i – współczynnik krotności i-tej płaszczyzny.

Przy czym, korzystając z zależności (18) założono, że wartości F_i oraz P_i mają stałą wartość.

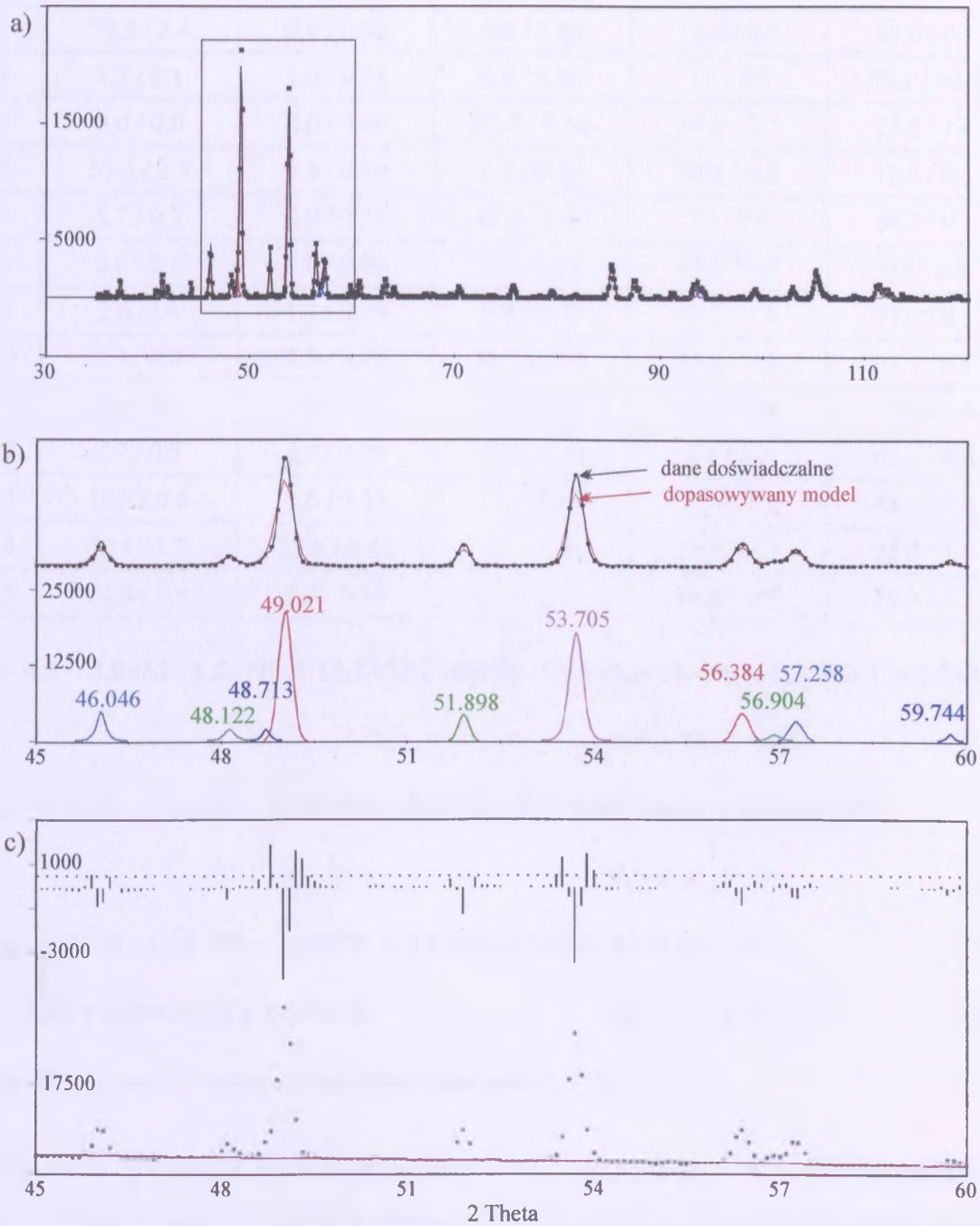
Pomiaru wielkości pól dokonano przy użyciu programu PeakFit [146]. Jest to program do nieliniowej separacji pików w analizach spektroskopowych. Nieliniowe dopasowywanie pików uważa się za najbardziej dokładny sposób ich kwantyfikacji i redukcji szumów. Program ten pomaga w szybkim i precyzyjnym rozseparowaniu zachodzących na siebie pików, których nie potrafią oddzielić standardowe instrumenty laboratoryjne (na przykład użyty w badaniach dyfraktometr DRON), umożliwiając wychwycenie nawet najmniej wyraźnych trendów w danych. PeakFit umożliwia dobór modelu funkcji aproksymujących w sposób graficzny. Pomiar parametrów geometrycznych (środek, pole powierzchni, wysokość, itd.) każdego z pików odbywa się w sposób automatyczny.

Przykład graficznego opracowania danych z dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu programu PeakFit przedstawiono na rysunku 64. Natężenie, szerokość i kształt pików dopasowywano niezależnie dla każdego refleksu do momentu uzyskania zadowalającego stopnia dopasowania modelu. W pomiarach udziału objętościowego faz przyjęto, że suma pól pod wszystkimi pikami w zakresie kątowym $35 \div 120^\circ$ stanowi 100%. Natomiast suma pól pod pikami odpowiadającymi danej fazie określa jej udział procentowy w izolacie danego stopu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 23.

Stop nr 9

Pk=Voigt Area 32 Peaks Bg=Cubic

$r^2=0.994932$ SE=136.975 F=1077.56



Rys. 64. Graficzna ilustracja opracowania danych: a) dyfraktogram izolatu po odjęciu tła, b) powiększony fragment z widocznymi krzywymi danych doświadczalnych i modelu aproksymującego, c) wykres różnic między danymi doświadczalnymi a dopasowywanym modelem

Tablica 23. Względny udział objętościowy faz w doświadczalnych stopach po procesie wyżarzania

Stop	NbC	(Nb,Ti)C	TiC	M ₂₃ C ₆	G
	w izolacie / w stopie, %				
1	12.5 / 0.6	14.6 / 0.70	0.3 / 0.08	1.6 / 0.1	71.0 / 3.4
2	0.0 / 0.0	0.0 / 0.00	12.0 / 0.45	42.2 / 1.6	37.4 / 1.4
3	59.2 / 2.4	0.0 / 0.00	0.0 / 0.00	18.4 / 0.7	20.6 / 0.8
4	1.2 / 0.1	1.0 / 0.11	0.0 / 0.00	7.8 / 0.9	90.1 / 10.4
5	0.0 / 0.0	0.0 / 0.00	13.7 / 0.68	54.0 / 2.7	27.5 / 1.4
6	57.5 / 2.5	1.3 / 0.00	0.0 / 0.00	20.5 / 0.9	18.1 / 0.8
7	5.7 / 0.7	2.9 / 0.38	12.0 / 1.56	7.1 / 0.9	69.7 / 9.1
8	0.0 / 0.0	0.0 / 0.00	2.8 / 0.13	93.0 / 4.5	0.0 / 0.0
9	2.6 / 0.3	1.7 / 0.19	0.0 / 0.00	15.3 / 1.7	77.0 / 8.5
10	7.9 / 0.8	2.3 / 0.22	13.7 / 1.32	11.8 / 1.1	62.7 / 6.0
11	3.3 / 0.2	2.0 / 0.10	7.9 / 0.40	69.0 / 3.5	11.5 / 0.6
12	7.7 / 0.5	4.3 / 0.29	16.9 / 1.14	4.5 / 0.3	67.6 / 4.6
13	10.9 / 0.6	5.6 / 0.33	2.3 / 0.14	30.4 / 1.8	48.1 / 2.8
14	30.4 / 1.2	22.6 / 0.86	0.0 / 0.00	17.8 / 0.7	25.5 / 1.0
15	24.6 / 0.8	5.8 / 0.33	0.0 / 0.00	36.8 / 2.1	29.3 / 2.3

$$V_G = 4.3 - 4.0 \times Si - 6.0 \times Nb + 10.1 \times Ti + 0.8 \times Si^2 + 0.6 \times Si \times Ti \times Nb + 1.9 \times Nb/C - 2.7 \times Ti/C$$

$$R^2=0.99, F=105 \quad (19)$$

$$V_{NbC} = - 2.41 + 1.84 \times Si - 0.55 \times Nb - 0.28 \times Si \times Si + 1.69 \times Nb/Si + 0.04 \times Nb/Ti$$

$$R^2=0.98, F=89 \quad (20)$$

$$V_{M_{23}C_6} = 4.72 - 1.74 \times Nb - 3.02 \times Ti + 0.43 \times Si \times Ti \times Nb \quad R^2=0.89, F=31 \quad (21)$$

$$V_{iz} = 2.46 + 0.55 \times M_{23}C_6 + 0.94 \times G \quad R^2=0.95, F=108 \quad (22)$$

gdzie: M₂₃C₆ oraz G oznacza zawartość procentową fazy w stopie.

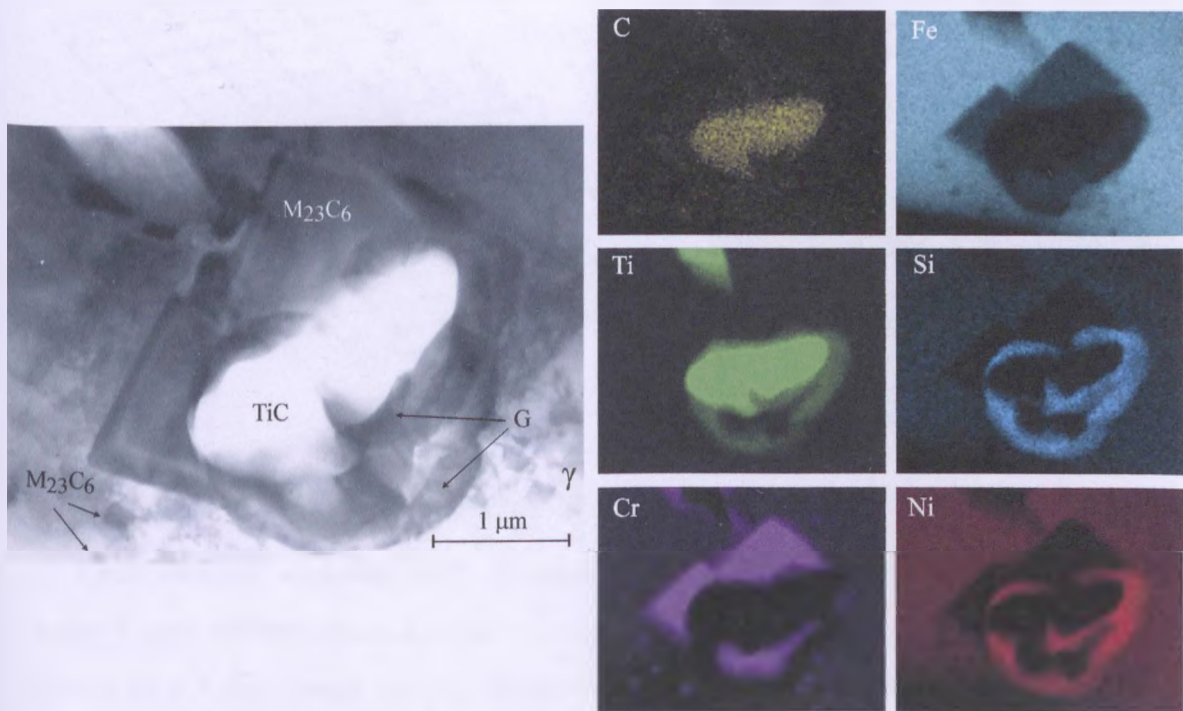
Technika dyfrakcji rentgenowskiej nie pozwala na uzyskanie informacji na temat morfologii i rozmieszczenia poszczególnych faz. Stąd też pełna identyfikacja fazowa wydaje się możliwa dopiero w połączeniu z techniką mikroskopii transmisyjnej.

Mikroskopia transmisyjna. Badanie struktury oraz identyfikację faz metodą dyfrakcji elektronowej (TEM) przeprowadzono na mikroskopie transmisyjnym typu Philips CM20 stosując napięcie przyspieszające 200 kV.

Do badań przygotowano cienkie folie wykonane z wyżarzonych stopów 2, 6 i 9. Ze względu na obecność w strukturze stosunkowo dużych wydzielań pierwotnych jak i bardzo drobnych wydzielań faz wtórnych zastosowano dwie metody preparatyki:

- ✓ **trawienie jonowe** – DuoMill 600, napęd 6kV, 5 min. - do analizy dużych wydzielań, których ścienianie metodą elektrolityczną jest trudne albo wręcz niemożliwe,
- ✓ **trawienie elektrolityczne** przy parametrach prądowych 50V, 40 mA w temperaturze 30÷50°C z zastosowaniem odczynnika o składzie 94 cm³ C₂H₅OH oraz 6 cm³ HClO₄ - do analizy małych wydzielań oraz obserwacji osnowy; ten rodzaj trawienia nie wprowadza odkształceń ujawniających się w postaci zagęszczenia dyslokacji w osnowie.

Obserwowane w stopach wydzielenia pierwotne mają postać dużych kompleksów złożonych z kilku faz – patrz rys. 65. Wywskaznikowany dyfraktogram jednej z faz składających się na takie wydzielenie przedstawia rysunek 66.

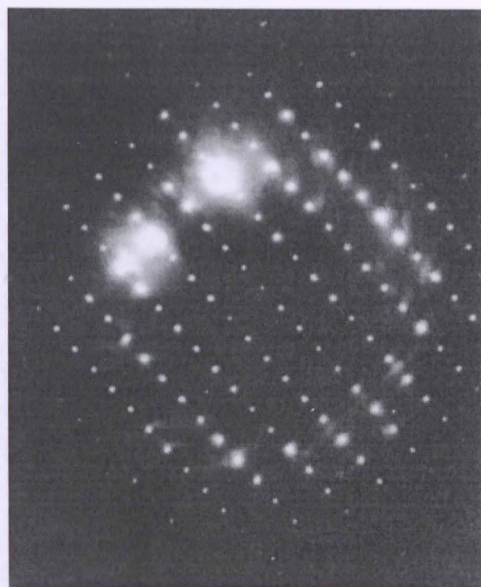
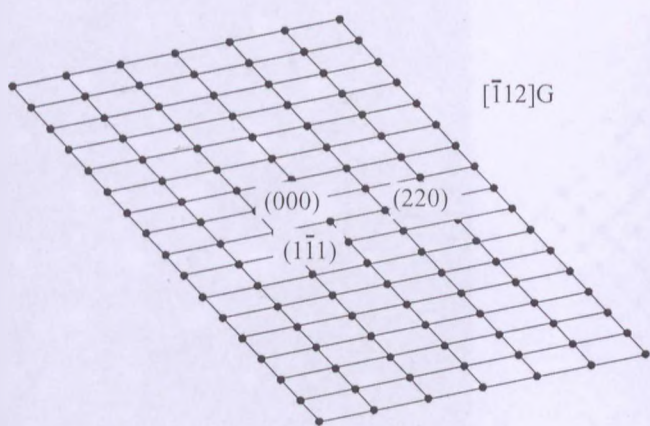


% at.	Si	Fe	Cr	Ni	Ti
G	15.3	6.3	6.1	48.2	18.8
TiC	0.9	0.9	4.3	0.4	79.8
M ₂₃ C ₆	1.0	11.5	68.0	5.1	-
osnowa	3.3	45.4	19.8	23.6	0.4

Rys. 65. Wielofazowe wydzielenie pierwotne w stopie 2, powierzchniowy rozkład pierwiastków oraz wynik punktowych analiz chemicznych w poszczególnych fazach; cienka folia TEM

Analiza wzoru dyfrakcyjnego (rys. 66) [147] wykazała, że budowa tej fazy odpowiada strukturze krystalicznej z układu regularnego o sieci ściennie centrowanej i stałej sieciowej równej 1.12 nm [37,148, 149], czyli fazie $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ (faza G) [49].

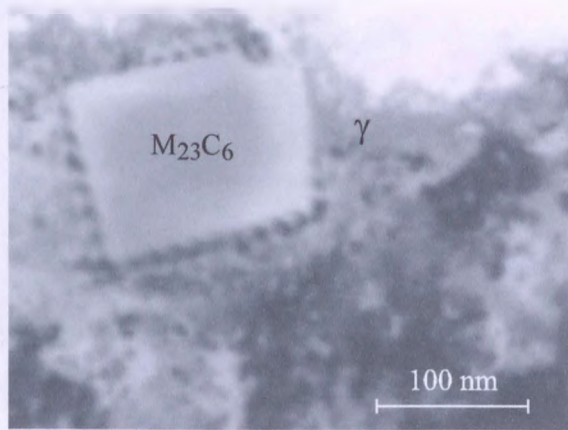
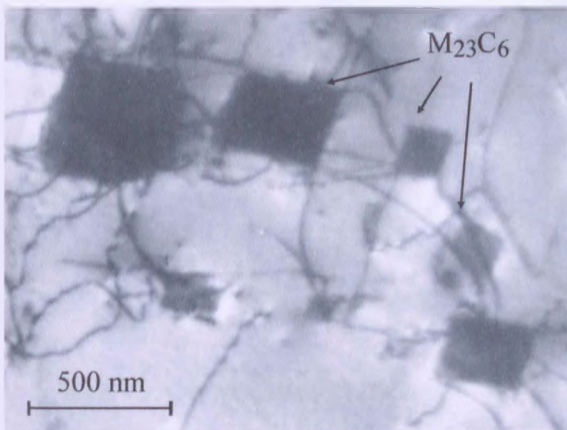
Analiza powierzchniowa i punktowa rozkładu pierwiastków (rys. 65) wskazuje, że fazę tę tworzą głównie krzem, tytan i nikiel, a następnie chrom i żelazo. Środek wydzielenia można identyfikować jako węgiel TiC , ze względu na podwyższoną koncentrację węgla i zawartość około 80 % atomowych tytanu. Węgiel TiC otoczony jest fazą G jak i węglikiem chromu typu M_{23}C_6 . Węgiel chromu zawiera również żelazo i nikiel. Można przypuszczać, na podstawie wcześniej cytowanej literatury, że zarodkowanie węgla M_{23}C_6 towarzyszy postępującej przemianie węgla TiC w fazę G.



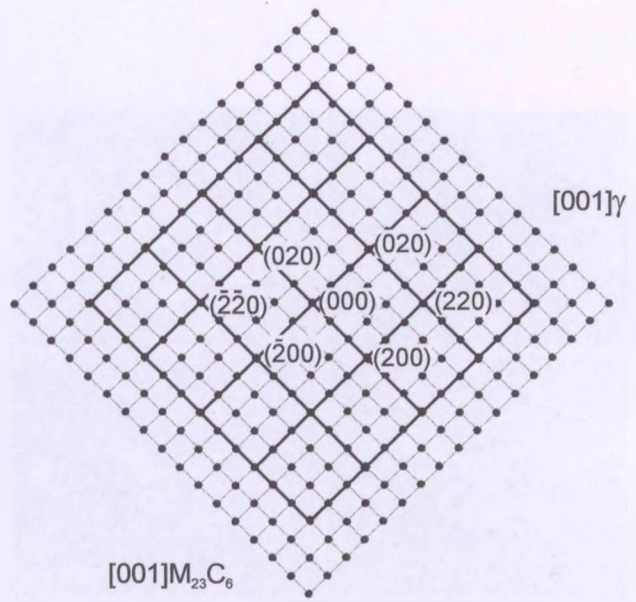
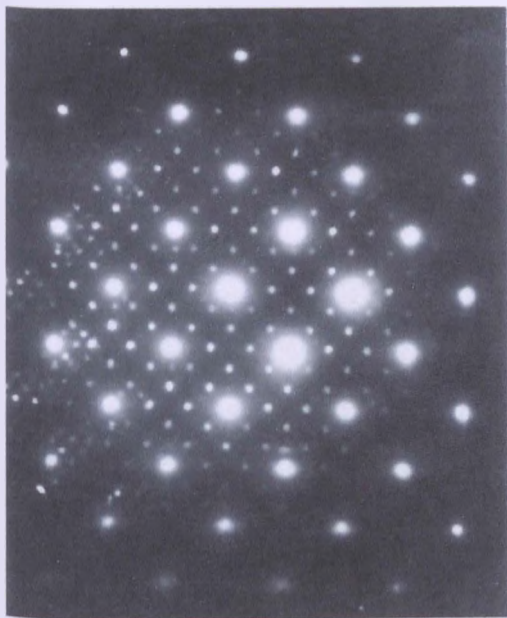
Rys. 66. Obraz dyfrakcyjny fazy G w stopie 2 wraz z rozwiązaniem

Obok dużych, wielofazowych wydzieleni pierwotnych, na które składają się przynajmniej 3 fazy, obserwuje się w osnowie stopu 2 również drobne wydzielenia wtórne o wymiarze do $0.5 \mu\text{m}$ - patrz rys. 67. Obraz dyfrakcyjny wraz z rozwiązaniem (patrz rys. 68) wskazuje, że tymi wydzieleniami są węgliki chromu typu M_{23}C_6 . Na podstawie punktowych analiz chemicznych wiadomym jest, że węgliki te zawierają średnio 60% atomowych chromu, a także żelazo i nikiel - odpowiednio 9% i 3% atomowych. Oprócz charakterystycznego czworościennego kształtu węglików, na rysunku 67, widać również linie dyslokacji o zwiększonym zagęszczeniu w pobliżu wydzieleni.

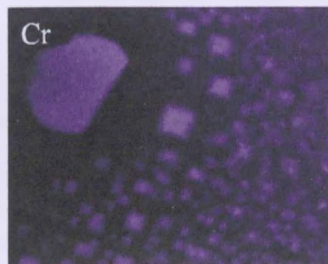
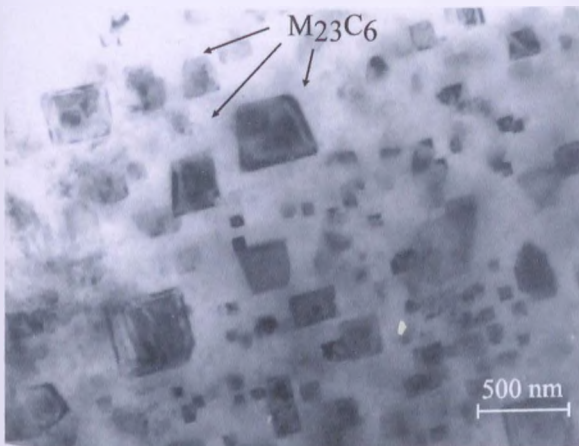
Wydzielenia wtórne węglików chromu M_{23}C_6 obecne są również w stopie 6 stabilizowanym niobem - patrz rys. 69 i 70. W porównaniu do stopu 2, cząstek węglików jest jednak znacznie więcej i są drobniejsze (o wymiarach do około $0.3 \mu\text{m}$).



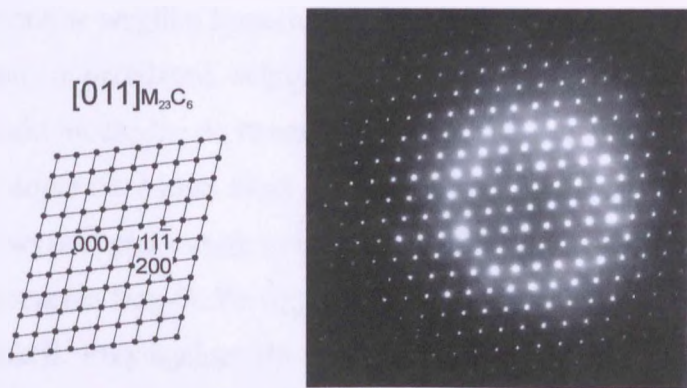
Rys. 67. Morfologia wydzieliń wtórnych w stopie 2, cienka folia TEM



Rys. 68. Obraz dyfrakcyjny węglików wtórnych $M_{23}C_6$ i osnowy w stopie 2 wraz z rozwiązaniem

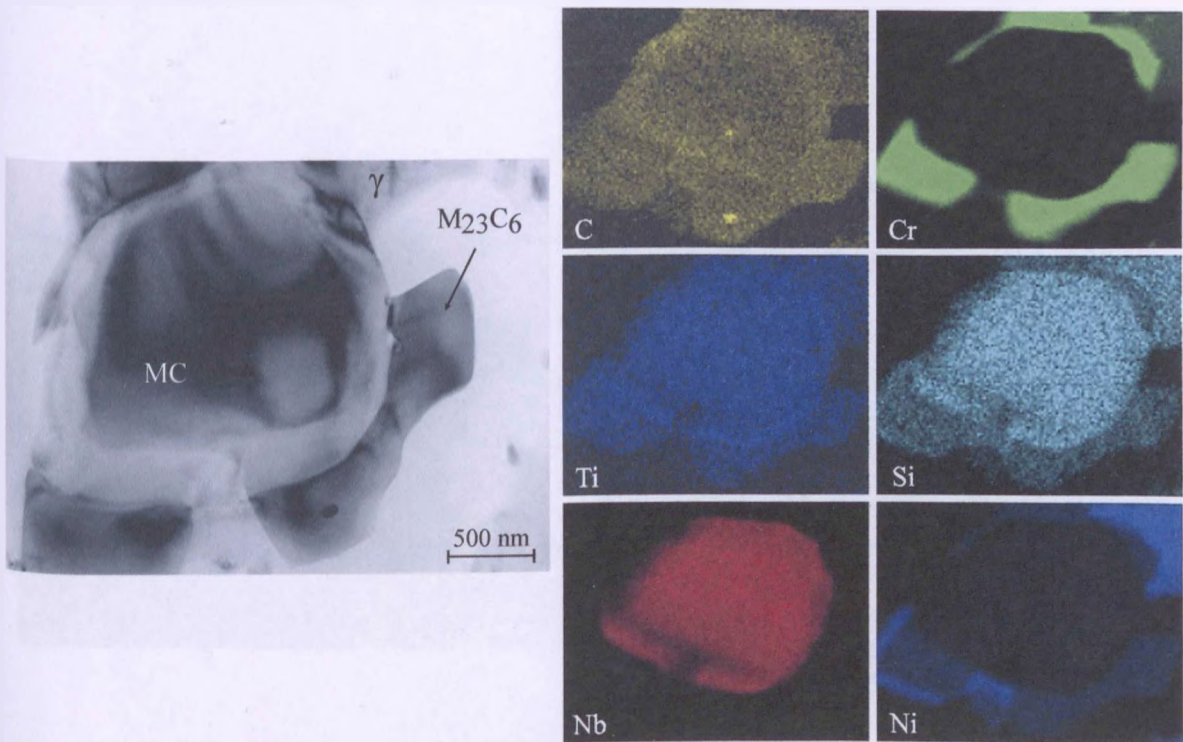


Rys. 69. Morfologia wydzieliń wtórnych i rozkład powierzchniowy chromu w stopie 6, cienka folia TEM



Rys. 70. Obraz dyfrakcyjny węglików wtórnych $M_{23}C_6$ w stopie 6 wraz z rozwiązaniem

Wielofazowe wydzielenia pierwotne obecne są również w stopie 6 – patrz rys. 71. Analiza powierzchniowego rozkładu pierwiastków potwierdza ich co najmniej dwufazową budowę.



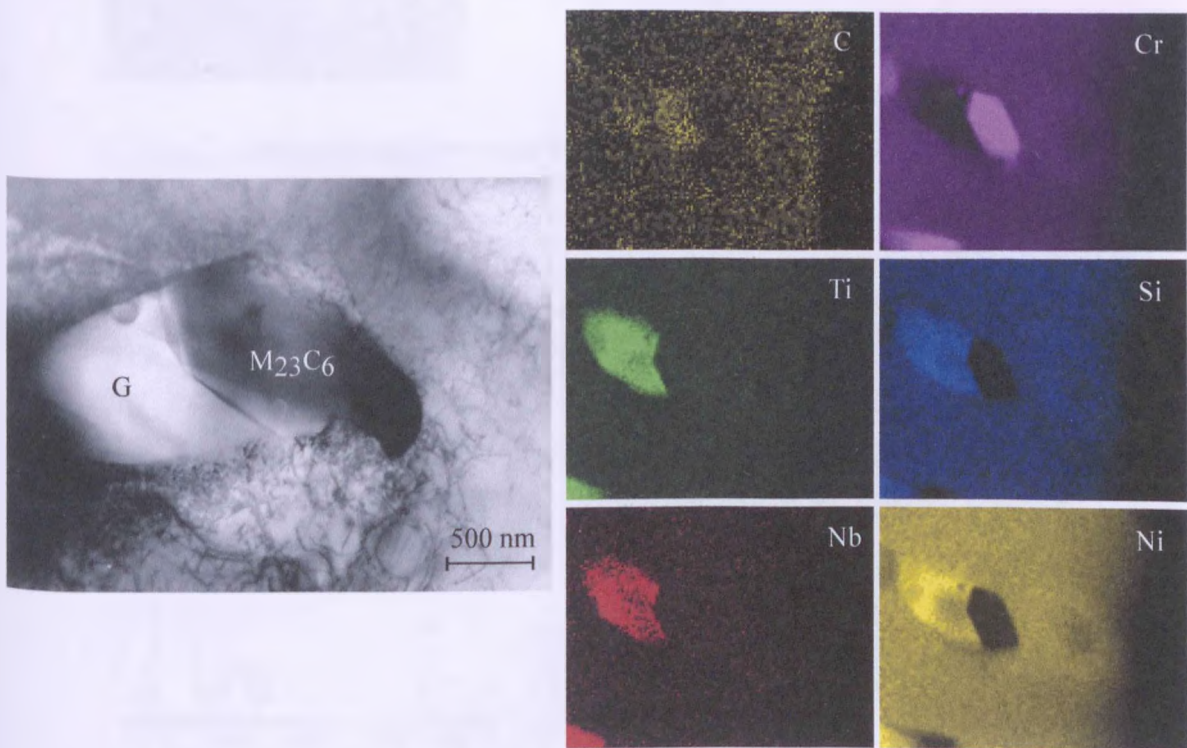
% at.	Si	Fe	Cr	Ni	Ti	Nb
MC	3.6	2.4	2.5	1.5	0.8	68.9
$M_{23}C_6$	0.6	9.3	58.5	3.5	0.2	0.8
osnowa	3.0	44.5	18.8	24.2	0.1	0.7

Rys. 71. Morfologia wydzieleni pierwotnych w stopie 6, powierzchniowy rozkład pierwiastków oraz wynik punktowych analiz chemicznych w poszczególnych fazach; cienka folia TEM

Środek wydzielenia, bogaty przede wszystkim w niob, a następnie tytan i węgiel to prawdopodobnie węgiel niobu z niewielkim (około 0.8% at) dodatkiem tytanu. Uwagę

zwraca podwyższona w węglu koncentracja krzemu – około 3.6% at. Według pracy [48] segregacja krzemu, poprzedzona segregacją tlenu w cząsteczkach NbC stwarza termodynamiczne warunki niezbędne do tworzenia fazy G. Analiza rentgenograficzna izolatu nie wykazała w tym stopie obecności innej fazy poza węglikiem NbC, fazą G oraz węglikiem $M_{23}C_6$. Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że w takim razie obserwuje się początkowy etap tworzenia fazy G. Ze względu na wielkość wydzielenia nie udało się wykonać z niego dyfrakcji. Przylegające do węglika MC wydzielenia to, sądząc po wynikach analiz punktowych, węgliki chromu $M_{23}C_6$.

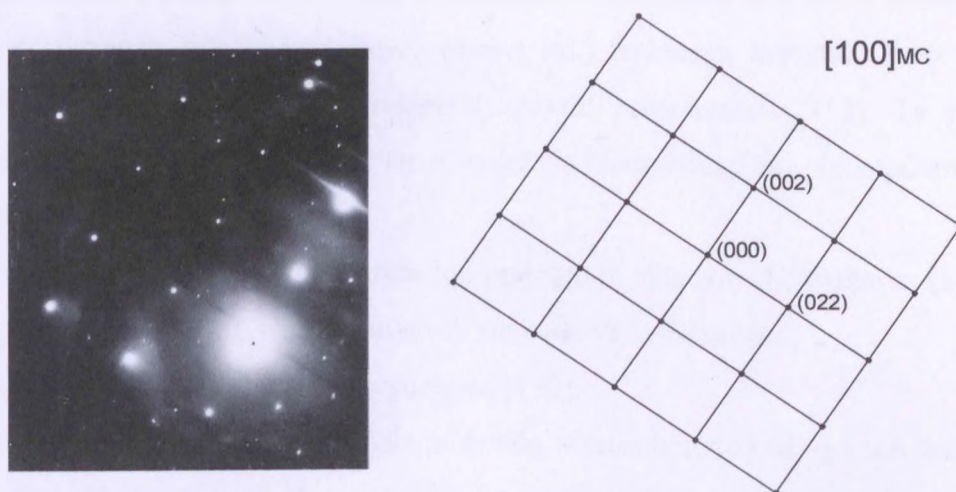
W stopie 9, zawierającym oba pierwiastki stabilizujące, nie stwierdzono obecności bardzo drobnych wydzielen wtórnych. Występujące w strukturze mniejsze wydzielenia mają stosunkowo duże rozmiary, rzędu 1-2 μm . Mogą to być wydzielenia pochodzenia wtórnego jak i pierwotnego. Tworzą je dwie fazy: faza G, obecna w strukturze w bardzo dużych ilościach oraz węglik chromu $M_{23}C_6$ – patrz rys. 72.



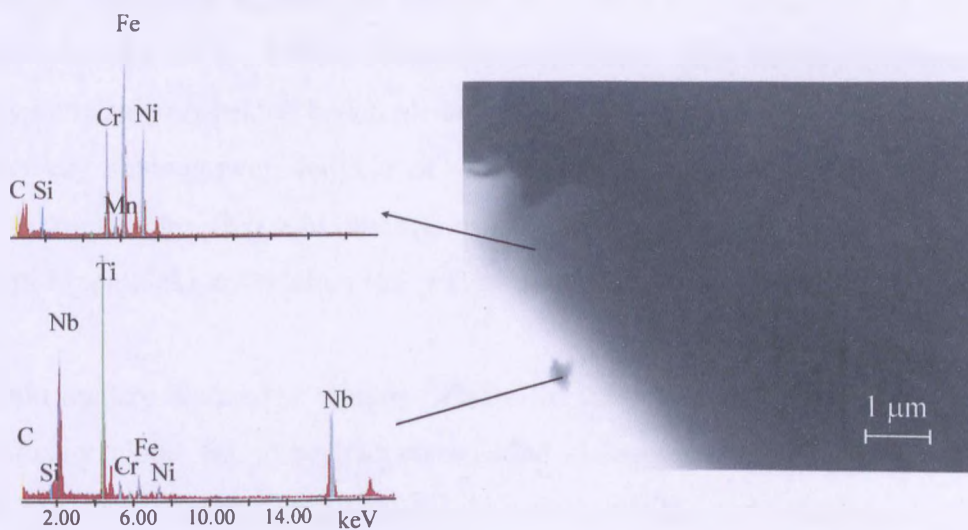
% at.	Si	Fe	Cr	Ni	Ti	Nb
G	19.8	5.8	3.1	39.0	11.9	4.2
$M_{23}C_6$	0.7	11.8	72.3	2.9	0.2	0.2
osnowa	5.6	45.1	20.7	22.4	0.2	0.2

Rys. 72. Morfologia wydzielen w stopie 9, powierzchniowy rozkład pierwiastków oraz wynik punktowych analiz chemicznych w poszczególnych fazach; cienka folia TEM

Fazę G tworzą, jak wskazuje na to powierzchniowy rozkład pierwiastków, oprócz krzemu, niklu, żelaza i chromu (podobnie jak w stopie 2) oba pierwiastki stabilizujące - tytan i niob. W stopie 9 identyfikowane są również węgliki typu MC zawierające oba pierwiastki stabilizujące – patrz rys. 73 i 74. Wyniki chemicznych analiz punktowych w węglikach (Nb,Ti)C wskazują, że łączna zawartość niobu i tytanu wynosi w nich około 80 % at.



Rys. 73. Obraz dyfrakcyjny węglika MC w stopie 9 wraz z rozwiązaniem,



% at.	Si	Fe	Cr	Ni	Ti	Nb
MC	1.8	3.8	3.0	2.1	35.1	40.6
osnowa	5.3	44.5	20.8	21.9	0.3	0.4

Rys. 74. Widmo spektralne oraz morfologia i skład chemiczny węglika MC i osnowy w stopie 9; cienka folia TEM

Metoda EBSD (Electron Back Scatter Diffraction). Ta metoda, znana również jako BKD – Backscatter Kikuchi Diffraction, lub EBSP – Electron Back-Scatter Patterns, związana jest

głównie z pomiarami mikrotekstury. Można też stosować ją do identyfikacji składników fazowych materiałów [150, 151].

W mikroskopii skaningowej jednym z efektów oddziaływania wiązki elektronowej padającej na próbkę jest dyfrakcja z regularnie usytuowanych płaszczyzn sieciowych każdego kryształu. Daje ona w efekcie wzór dyfrakcyjny, który można rozważać jako mapę zależności kątowych pomiędzy płaszczyznami atomowymi. Każda para linii znanych jako linie Kikuchi, składa się na wzór dyfrakcyjny, który zawiera w sobie symetrię układu krystalograficznego (sześcienną, heksagonalną itd.) badanego kryształu wraz ze wszystkimi, wynikającymi z niego charakterystycznymi parametrami [152]. Ta właściwość powoduje, że metodę EBSD stosuje się również do identyfikacji faz, szczególnie w dwóch przypadkach:

- ✓ dla rozróżnienia faz o identycznym lub podobnym składzie chemicznym (na przykład węglików M_7C_3 i M_3C), ale różniących się budową krystaliczną,
- ✓ obecności w strukturze dużych wydzieleni [150].

Zaletą tej metody jest większe pole widzenia w stosunku do mikroskopii transmisyjnej oraz możliwość równoległej obserwacji analizowanej powierzchni.

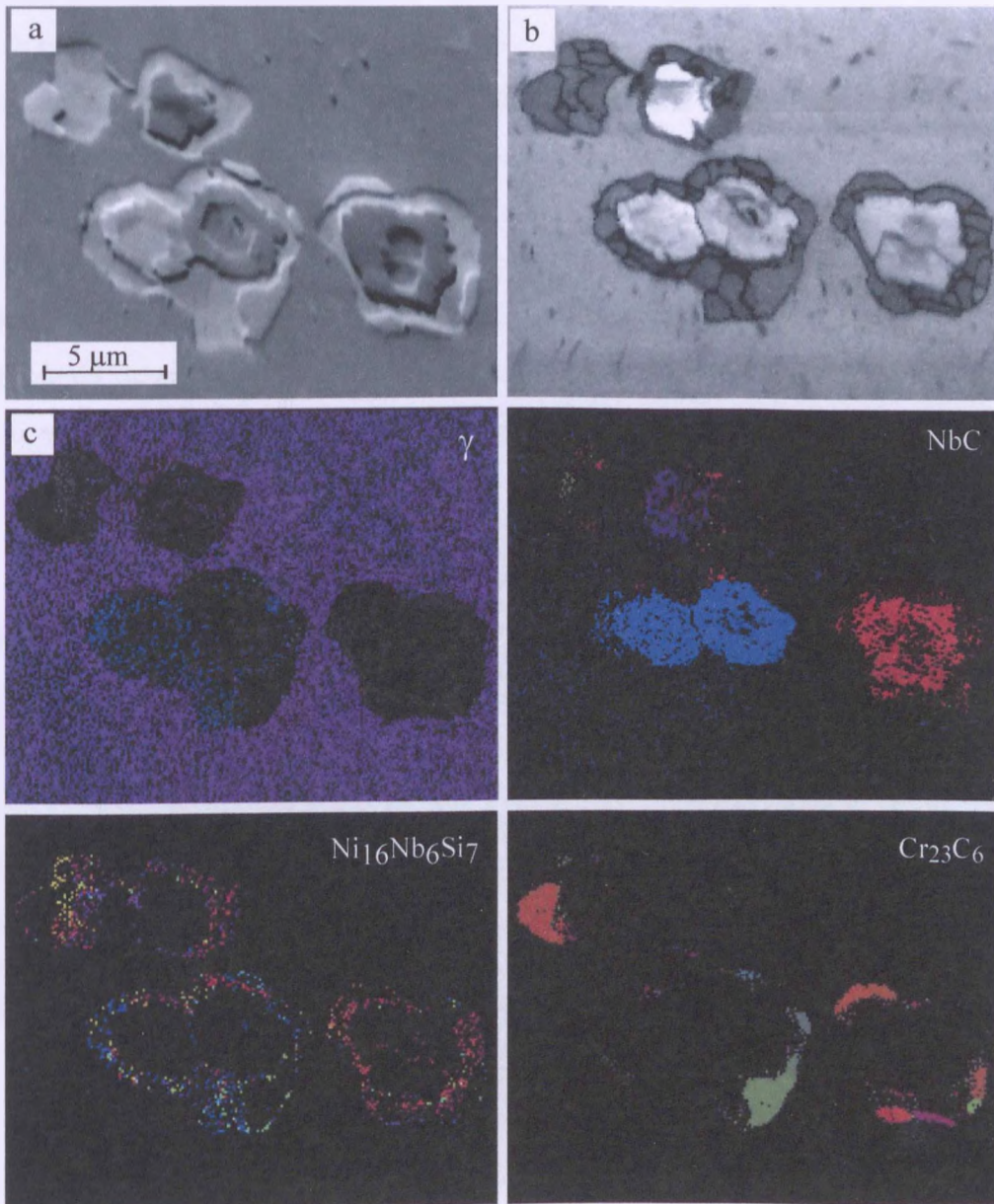
Technikę EBSD wykorzystano w badaniach do analizy fazowej dużych kompleksów pierwotnych wydzieleni (takich jak na rys. 65). Badania prowadzono na mikroskopie skaningowym typu JEOL - 6300 z detektorem CRYSTAL firmy Oxford Instruments.

Przygotowanie próbek do badań nie odbiegało od preparatyki typowej dla mikroskopii optycznej czy skaningowej. Jedynie ze względu na potrzebę uzyskania odpowiedniego obrazu jakościowego (Kikuchi quality image) końcowe polerowanie przeprowadzono z użyciem krzemionki koloidalnej (tak zwane polerowanie aktywne z lekkim trawieniem) [152].

Wyniki analizy wydzieleni metodą EBSD, dla stopu 9, przedstawiono na rysunku 75. Topograficzny układ faz wchodzących w skład dużego kompleksu wydzieleni obrazuje rysunek 75a. Obraz jakości linii Kikuchi dla analizowanego pola obserwacji przedstawia rysunek 75b. Jasne obszary odpowiadają liniom Kikuchi najwyższej jakości (wysoki kontrast linii dyfrakcyjnych). Im ciemniejszy obraz tym gorsza jakość, dlatego też granice ziarn są zaznaczone na ciemno bo dają słaby obraz linii Kikuchi. Kolory na rysunku 75c odpowiadają różnym orientacjom krystalograficznym poszczególnych ziarn.

W analizowanym obszarze zidentyfikowano kolejno austenit (wykazujący jedną orientację krystalograficzną) wokół grupy wydzieleni, na które składają się od środka węgliki NbC (co najmniej trzy orientacje), faza G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$) i węgliki $Cr_{23}C_6$. Niestety metodą

EBSD nie udało się ustalić obecności węgla TiC, który prawdopodobnie stanowi centralny punkt jednego z wydzieleni. Może to być związane z jego małym rozmiarem i wynikającą stąd złą jakością linii Kikuchi w tym miejscu (czarny punkt na rys. 75b) [151]. Słabe wypełnienie obszaru odpowiadającego fazie G może być również związane z gorszą jakością linii Kikuchi, spowodowaną wielkością ziarn tej fazy (ciemno szary obszar na rys. 75b).

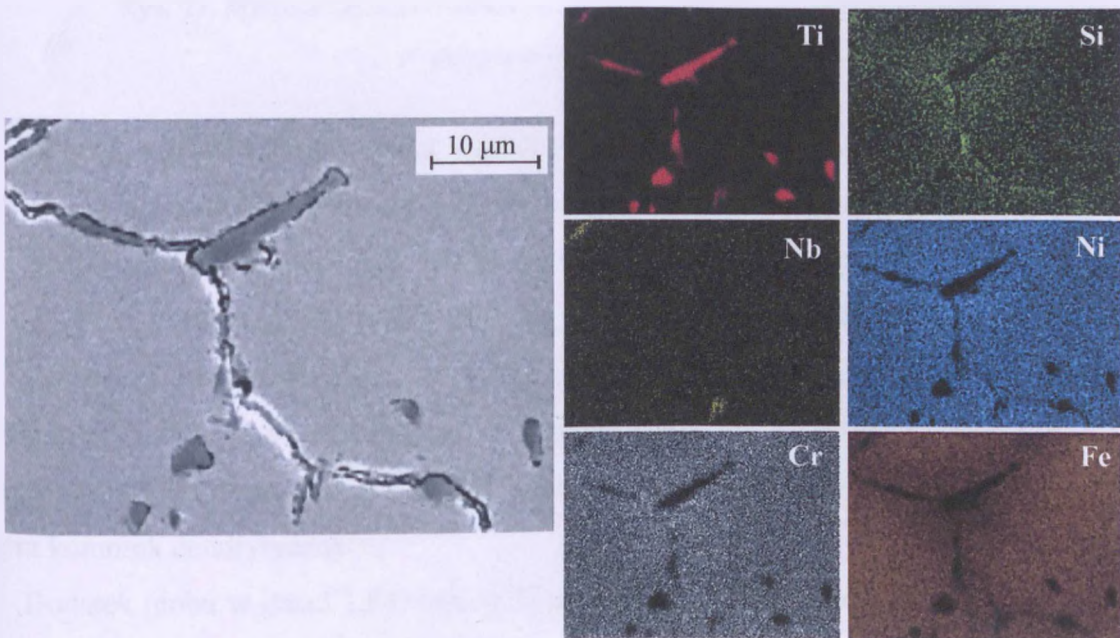


Rys. 75. Wyniki analizy wielofazowego wydzielenia w stopie 9 po procesie wyżarzania metodą EBSD: a) obraz SEM powierzchni: b) obraz jakości linii Kikuchi z badanego obszaru z widocznymi granicami ziarn, c) mapa orientacji krystalograficznych faz zidentyfikowanych na podstawie budowy ich komórki elementarnej

Mikroskopia skaningowa. W celu określenia składu chemicznego w mikroobszarach przeprowadzono analizę rentgenowską metodą EDX na mikroskopie skaningowym typu JEOL JSM - 6100 z przystawką EDS Oxford Instrument LINK ISIS seria 300. Natomiast w przypadku małych wydzielen wtórnych (o rozmiarach poniżej 0.5 μm) mikroanalizę przeprowadzono metodą EDX na mikroskopie transmisyjnym typu Philips CM20.

Badanie rozkładu pierwiastków w identyfikowanych fazach przeprowadzono na kilku przykładach kierując się zmianą składu chemicznego w zakresie zawartości trzech pierwiastków: niobu, tytanu i krzemu.

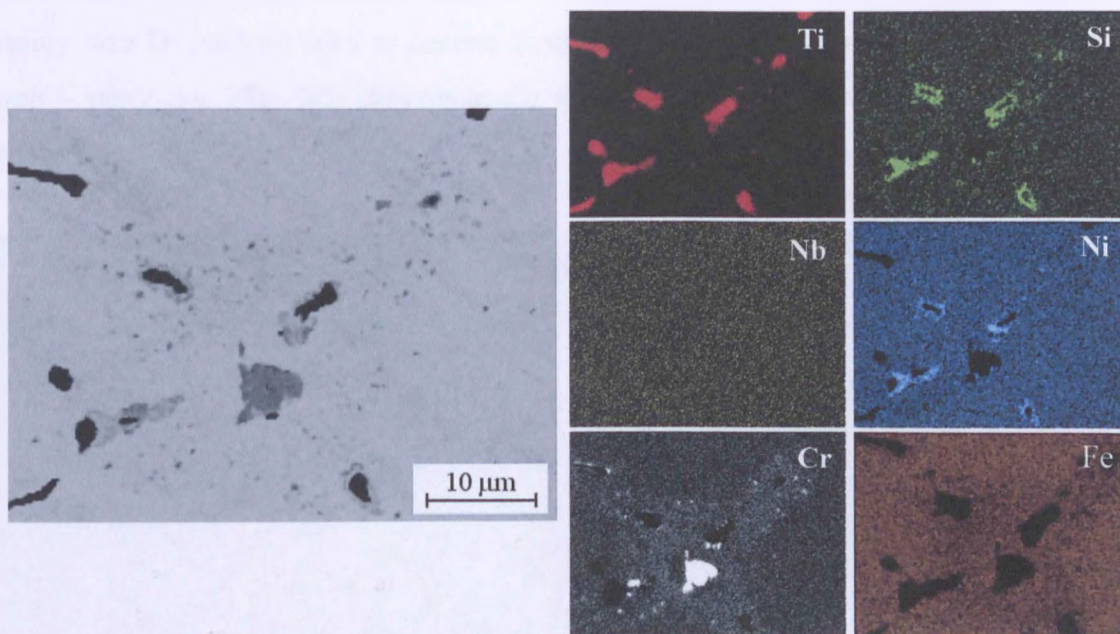
Dodatek tytanu w ilości 1% przy zawartości krzemu i niobu na poziomie kolejno 1.82% i 0.03% (stop 2) powoduje, że w strukturze stopu lanego poza osnową występują tylko wydzielenia pierwotne węglików prostych TiC. Obserwuje się wprawdzie również wydzielenia przypominające swym kształtem tzw. „chińskie pismo”, charakterystyczne dla węglików NbC ale ich ilość jest niewielka. Obecność niobu wpływa na kształt wydzielen, ale wydzielenia te zawierają również tytan – patrz rys. 76. Widoczna jest segregacja Si w pobliżu wydzielen węglikowych oraz w mniejszym stopniu segregacja chromu i niklu.



Rys. 76. Mikrostruktura i rozkład powierzchniowy pierwiastków w stopie 2 w stanie lanym

Proces wyżarzania stopu spowodował pojawienie się w jego strukturze fazy bogatej w tytan, krzem i nikiel. Z wyników badań rengenostukturalnych wiadomo, że fazą tą jest faza G. Występuje ona w postaci otoczki wokół pierwotnych wydzielen TiC – patrz rys. 77. Nie wszystkie jednak węgliki TiC otoczone są fazą G. Faza G pojawia się przede wszystkim wokół tych wydzielen węglików, które położone są na potrójnych bądź po-

czwórnym granicach międzydendrytycznych. Oprócz fazy G, w strukturze stopu, obserwuje się również wydzielenia wtórne. Rozkład powierzchniowy tytanu i chromu wskazuje, że są to zarówno wydzielenia TiC jak i $M_{23}C_6$.



Rys. 77. Mikrostruktura i rozkład powierzchniowy pierwiastków w stopie 2 po procesie wyżarzania

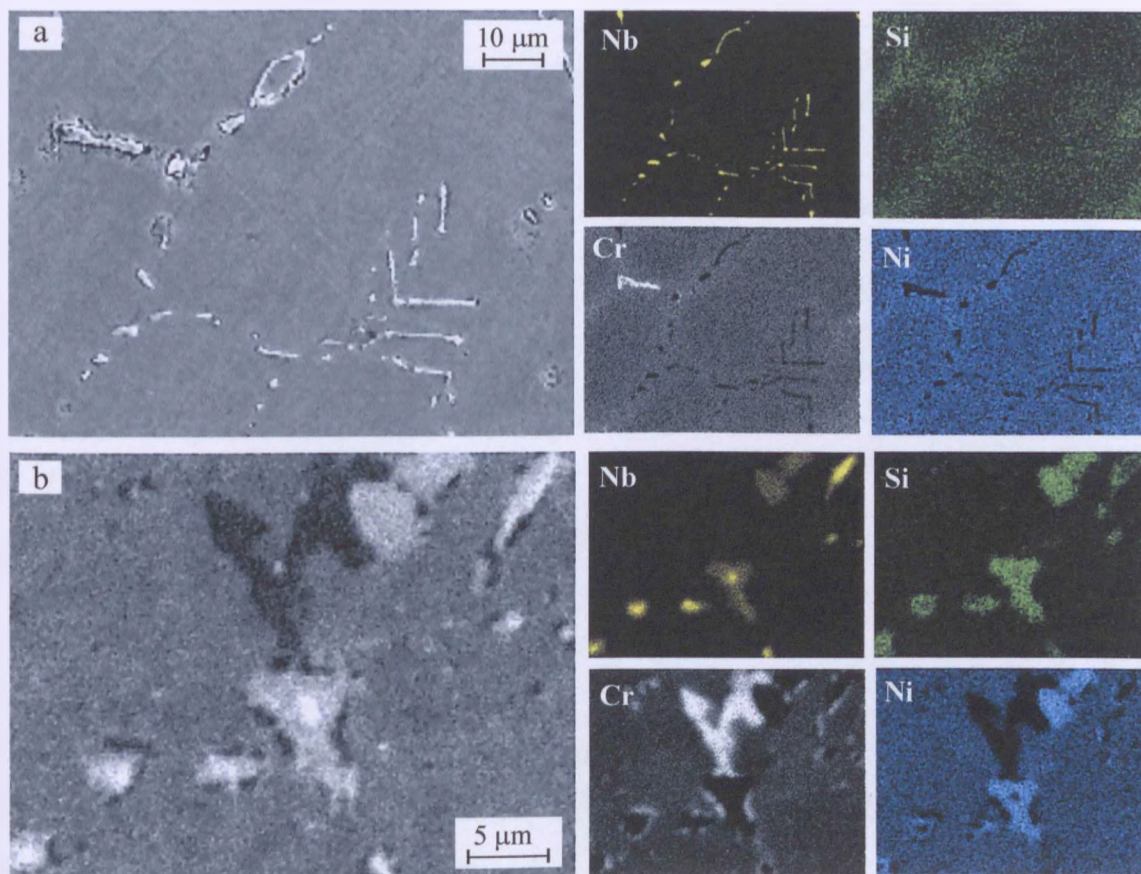
Wtórne węgliki TiC występują wzdłuż strefy wydzielen pierwotnych. Natomiast wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ można zaobserwować w dwóch obszarach:

- ✓ w obszarze rozciągającym się wzdłuż strefy wydzielen pierwotnych,
- ✓ w obszarze przylegającym do wydzielen przemienionych węglików pierwotnych TiC.

Obecność węglików $M_{23}C_6$ może być wynikiem obserwowanej wcześniej segregacji chromu w stanie lanym oraz przemiany węglików MC w fazę G (w wyniku uwolnienia węgla zawartego w węglkach). Natomiast nie obserwuje się wydzielen wtórnych wewnątrz komórek dendrytycznych.

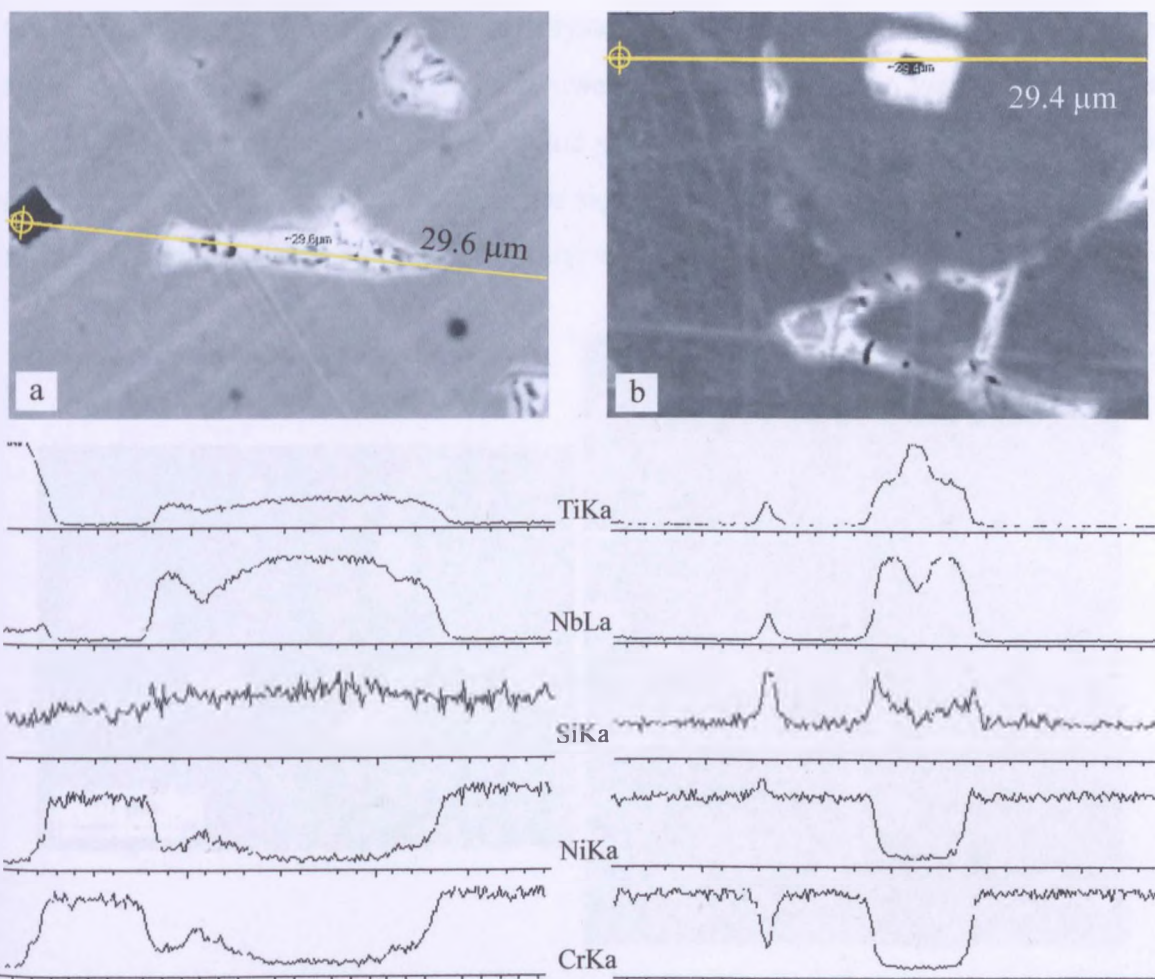
Dodatek niobu w ilości 1.84% (stop 3) przy takiej samej jak w stopie nr 2, zawartości krzemu (1.82%), nie eliminuje w strukturze stopu lanego obecności pierwotnych węglików chromu. Węgliki te, w niewielkiej ilości, występują wraz z węglakami niobu, wyznaczając siatkę komórek dendrytycznych – patrz rys. 78a. Należy zwrócić uwagę, że niob ma ciężar atomowy dwukrotnie większy od tytanu więc jego ilość w omawianym stopie, biorąc pod uwagę udział atomowy, jest w przybliżeniu porównywalna z dodatkiem tytanu w stopie nr 2.

W strukturze stopu 3, po procesie wyżarzania, oprócz wydzielen pierwotnych węglików NbC i $M_{23}C_6$ obserwuje się jako wtórne prawie wyłącznie wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ oraz fazę G. Faza ta przyjmuje kształt otoczki, jak w przypadku stopu 2, ale zajmuje prawie cały obszar byłego wydzielenia NbC. Węgliki wtórne $M_{23}C_6$ występują zarówno na granicy faza G/ austenit jak i w postaci drobnych wydzielen w strefie wydzielen pierwotnych – patrz rys. 78b. Nie obserwuje się wydzielen wtórnych wewnątrz komórek dendrytycznych.



Rys. 78. Mikrostruktura i rozkład powierzchniowy pierwiastków w stopie 3: a) w stanie lanym b) po procesie wyżarzania

Obecność obu pierwiastków stabilizujących (1.75% Nb i 0.83% Ti – stop nr 1), przy zawartości krzemu na poziomie 1.69% powoduje, że w strukturze stopu lanego obserwuje się dwa rodzaje węglików prostych typu MC. Węgliki tytanu TiC o charakterystycznym sześciennym kształcie i podwyższonej zawartości niobu w strefie brzegowej wydzielenia oraz węgliki podwójne niobu i tytanu (Nb,Ti)C (patrz rys. 79a) o podwyższonej, w stosunku do osnowy, zawartości krzemu. W stanie lanym nie identyfikuje się węglików chromu typu $M_{23}C_6$.

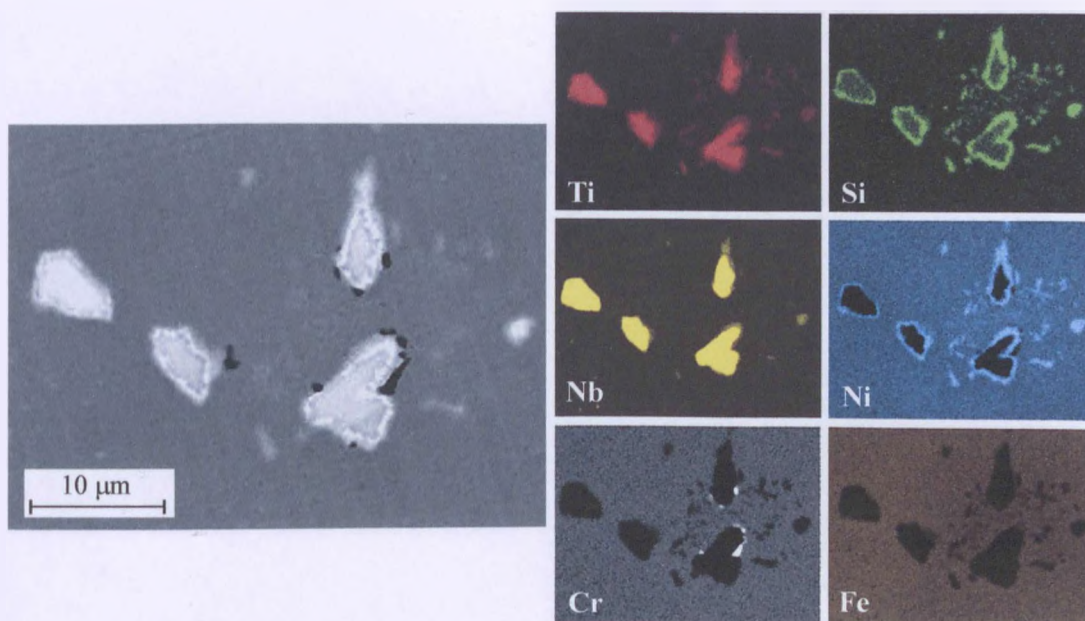


Rys. 79. Rozkład liniowy pierwiastków na przekroju wydzielen w stopie 1: a) w stanie lanym, b) po procesie wyżarzania

Proces wyżarzania spowodował w stopie 1 częściową (duże wydzielienia) oraz całkowitą (drobne wydzielienia) przemianę węglików (Nb,Ti)C w fazę G – patrz rys. 79b i rys. 80. Widoczne na rysunku 79b mniejsze wydzielenie to prawdopodobnie przemieniony częściowo w fazę G podwójny węgiel (Nb,Ti)C. Świadczy o tym podwyższona zawartość czterech wchodzących w skład tej fazy pierwiastków: niobu, tytanu, krzemu i niklu. Drugie, złożone z kilku faz wydzielenie to węgiel TiC w środku, otoczony węglikiem podwójnym (Nb,Ti)C i na zewnątrz otoczka w której widać podwyższoną koncentrację krzemu ale bez widocznej segregacji niklu, co może świadczyć o początkowym etapie przemiany $MC \rightarrow G$.

W stopie 1 obserwuje się również wyraźną koncentrację chromu wskazującą na obecność węglików chromu typu $M_{23}C_6$ - patrz rys. 80. Węglikami te przylegają do pierwotnych, dużych wydzielen węglików MC, częściowo przemienionych w fazę G. Nie zawsze jednak obserwuje się ich obecność w sąsiedztwie wydzielen pierwotnych. Wydaje się, że węgliki

$M_{23}C_6$ pojawiają się w miejscach, gdzie występują duże skupiska wydzieleń, w których zaszła przemiana $MC \rightarrow G$. Nie zaobserwowano również wydzieleń węglików wtórnych $M_{23}C_6$ w obszarze rozciągającym się wzdłuż strefy wydzieleń pierwotnych ani też wewnątrz komórek dendrytycznych. Pojawiające się węgliki wtórne $M_{23}C_6$ są prawdopodobnie jedynie efektem towarzyszącym transformacji węglików MC w fazę G .

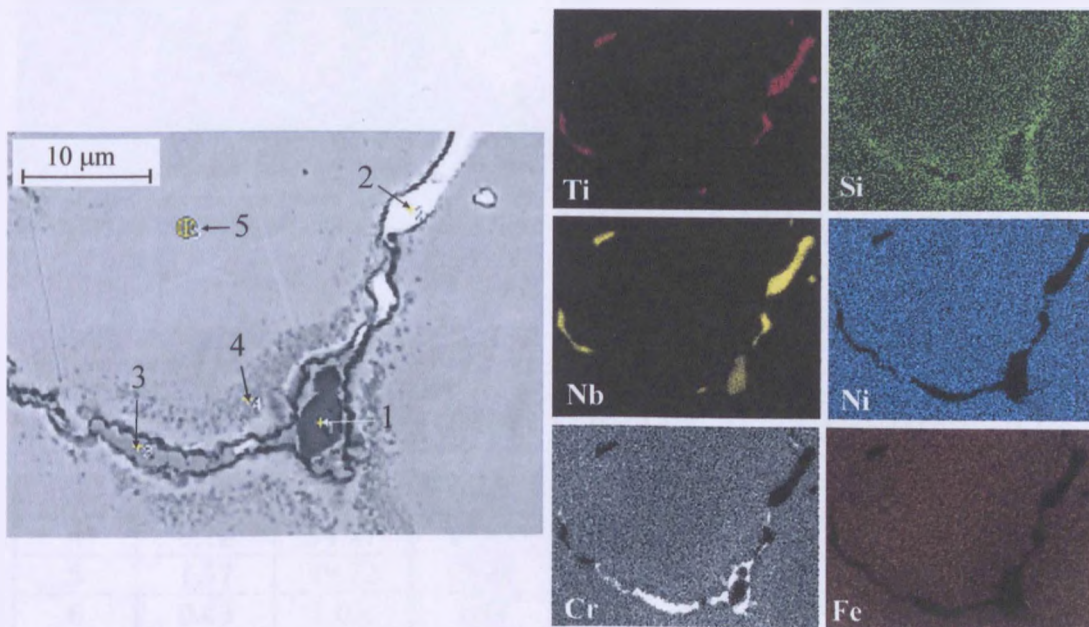


Rys. 80. Mikrostruktura i rozkład powierzchniowy pierwiastków w stopie 1 po procesie wyżarzania

Mniejsza, prawie trzykrotnie, sumaryczna zawartość niobu i tytanu w stopie 11, w stosunku do stopu 1, przy porównywalnej zawartości pozostałych pierwiastków powoduje, że węgliki chromu typu $M_{23}C_6$ pojawiają się w strukturze już w stanie lanym. Wraz z węglnikami MC dekorują one granice komórek dendrytycznych – patrz rys. 81. Wyniki analiz punktowych wskazują na segregację krzemu i chromu w obszarach przygranicznych. Natomiast w wydzieleniach węglików typu MC nie obserwuje się podwyższonej koncentracji krzemu, jak to miało miejsce w przypadku stopu 1. Po wyżarzaniu, wewnątrz komórek w osnowie pojawiają się drobne, wtórne wydzielania $M_{23}C_6$ – patrz rys. 82. Nie obserwowano takiej koncentracji pierwiastków, która wskazywałaby na obecność fazy G w strukturze staliwa.

W stopie 9 o podwyższonej zawartości krzemu (4.26%) i zawartości 1.59% Nb oraz 1.07% Ti, w stanie lanym obecne są w strukturze dwa rodzaje wydzieleń o zupełnie różnej morfologii – patrz rys. 83. Pierwsze z nich, bogate w krzem, nikiel oraz niob i tytan (co wskazuje na fazę G) wraz z austenitem kształtem przypominają mieszaninę eutektyczną. Drugi rodzaj wydzieleń (czarne punkty) to z kolei globularne wydzielania węglików typu

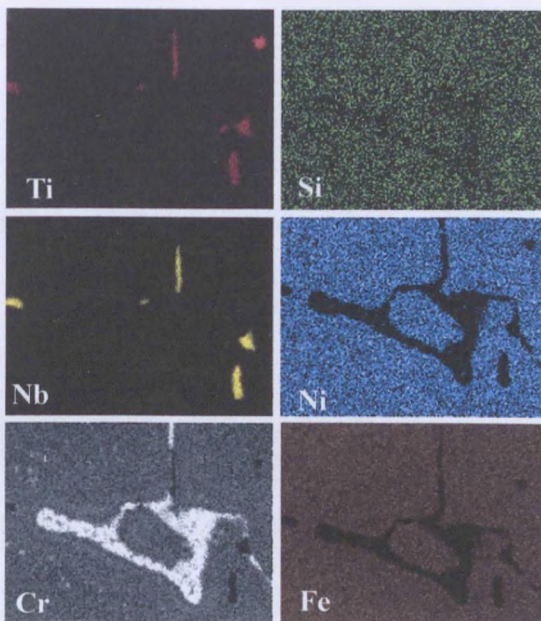
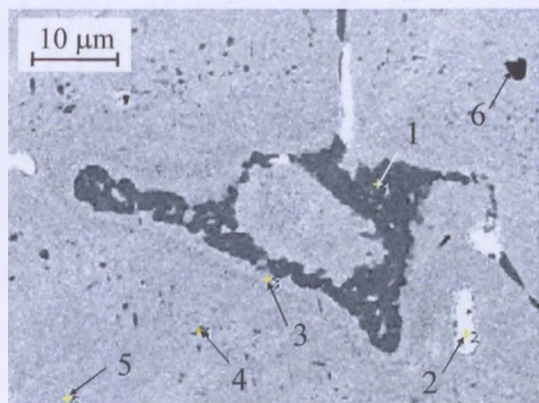
MC, z dużą zawartością tytanu w środku (węgliki TiC) i niobu na zewnątrz (węgliki podwójne (Ti,Nb)C). Węgliki TiC występują na ogół w otoczeniu węglików podwójnych niobu i tytanu. Ich umiejscowienie wskazuje, że w procesie krzepnięcia zarodkują jako pierwsze i stanowią fazę wiodącą dla węglików niobu. W strukturze stopu nie identyfikowano węglików $M_{23}C_6$ jak również nie stwierdzono segregacji chromu w osnowie.



% mas.	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Ti	Mn	S
1	0.26	2.24	7.73	1.32	4.02	0.10	54.44	29.48
2	0.38	1.98	3.63	1.64	73.76	18.43	0.18	-
3	0.53	24.21	66.87	6.99	0.60	0.13	0.67	-
4	3.12	40.71	23.37	31.65	-	-	1.52	-
5	1.54	47.76	19.01	30.48	0.20	0.05	0.97	-

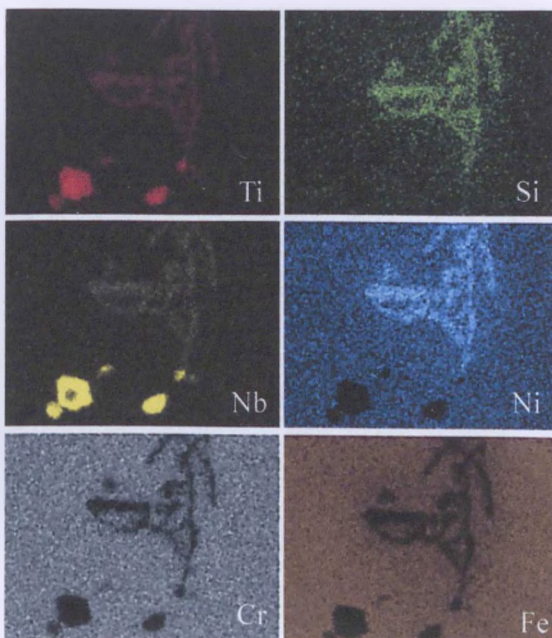
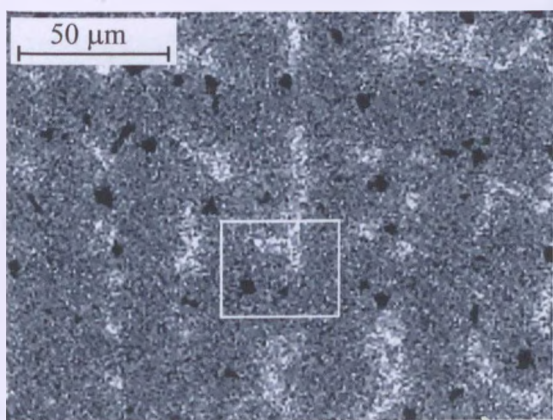
Rys. 81. Stop 11, mikrostruktura stopu 11 w stanie lanym wraz z punktową analizą chemiczną i rozkładem powierzchniowym pierwiastków

Proces wyżarzania stopu 9 spowodował znaczny rozrost wszystkich wydzielen pierwotnych, intensywną przemianę węglików MC w fazę G, i zarodkowanie węglików $M_{23}C_6$ wokół wydzielen pierwotnych MC oraz w postaci drobnych wydzielen wtórnych w osnowie, skoncentrowanych w strefie wydzielen pierwotnych – patrz rys. 84. W strukturze stopu występują duże kompleksowe wydzielen złożone z dwóch, trzech a nawet czterech faz – patrz rys. 85. Podobnie jak w przypadku poprzednio omawianych stopów, wydzielenia te zawierają przede wszystkim tytan, dalej niob, następnie krzem i nikiel oraz na zewnętrznym obrysie podwyższoną koncentrację chromu. Biorąc pod uwagę wyniki analizy fazowej stopów można tym obszarom przypisać kolejno od środka następujące składniki fazowe: TiC, (Nb,Ti)C, faza G oraz $M_{23}C_6$.

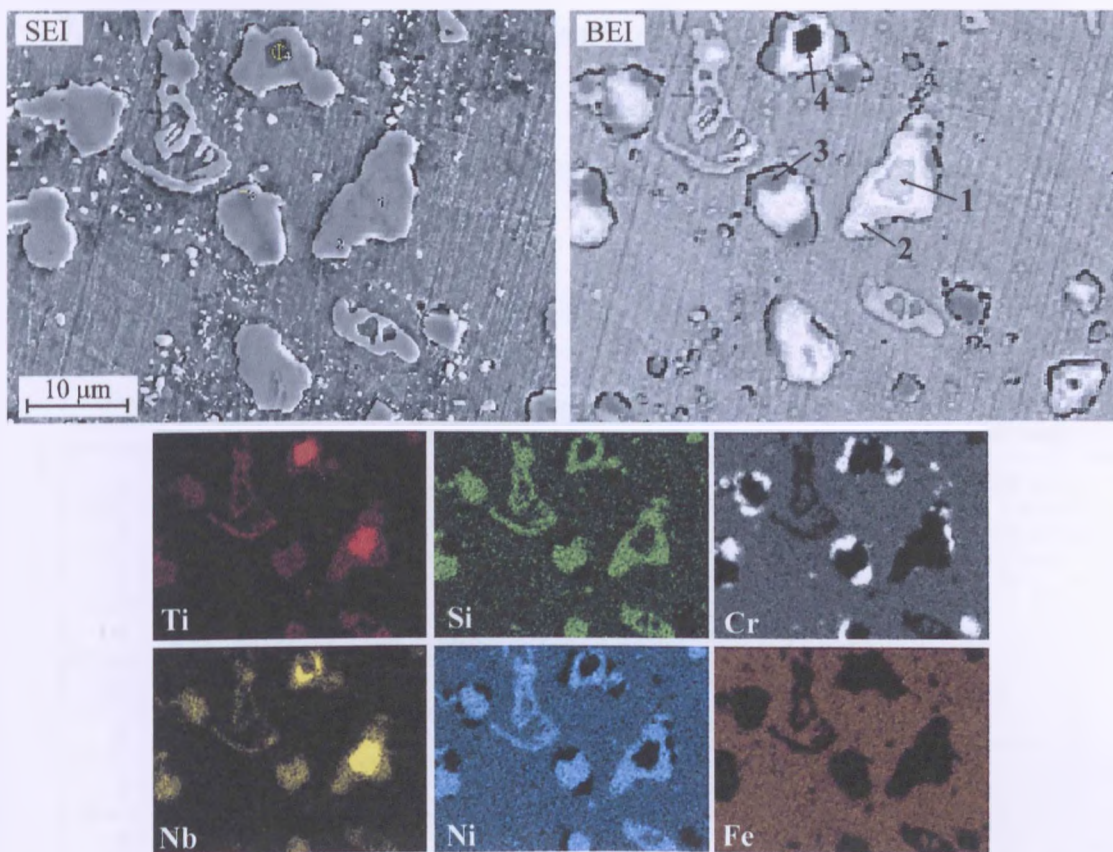


% mas.	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Ti	Mn
1	0.20	16.47	76.30	6.56	0.24	0.05	0.18
2	0.46	1.81	4.35	1.15	72.34	19.91	-
3	1.58	45.14	19.12	33.43	-	-	0.95
4	0.78	34.27	43.43	20.48	0.03	0.28	0.72
5	1.37	49.72	17.28	30.34	0.04	0.07	1.17
6	0.43	1.05	2.88	0.42	6.16	88.98	-

Rys. 82. Mikrostruktura stopu 11 po procesie wyżarzania wraz z punktową analizą chemiczną i rozkładem powierzchniowym pierwiastków

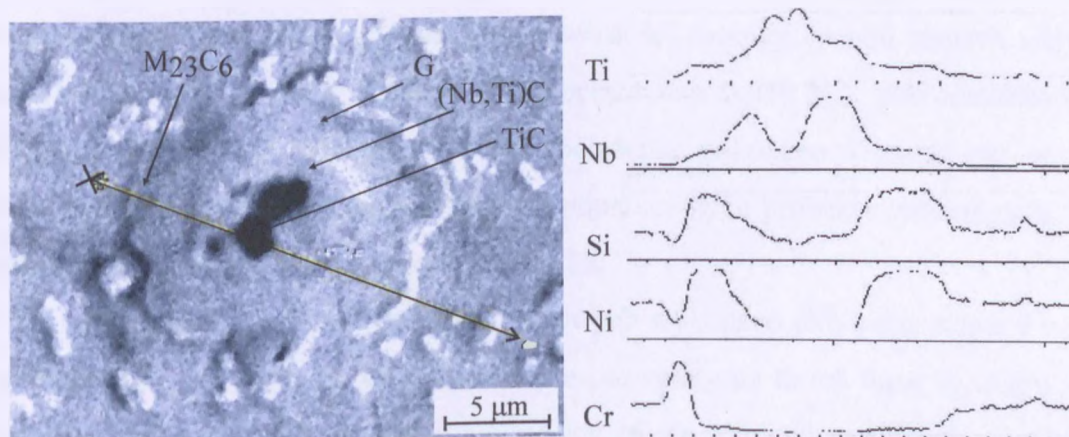


Rys. 83. Rozkład powierzchniowy pierwiastków w strukturze stopu 9 w stanie lanym



% mas.	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Ti	Mn
1	0.48	0.80	1.14	1.37	57.92	38.16	0.13
2	11.98	6.55	2.70	54.58	15.39	8.69	0.12
3	0.78	16.10	74.97	7.07	0.29	0.51	0.27
4	0.35	1.26	1.42	2.00	5.72	72.85	0.12

Rys. 84. Mikrostruktura stopu 9 po procesie wyżarzania wraz z rozkładem powierzchniowym pierwiastków i punktową analizą chemiczną wydzieliń



Rys. 85. Rozkład liniowy pierwiastków na przekroju złożonego wydzielenia w stopie 9 po procesie wyżarzania

7.3. Badania właściwości mechanicznych

Pomiary twardości stopów. Pomiary, w obu stanach technologicznych (lanym i po procesie wyżarzania), przeprowadzono metodą Vickersa przy obciążeniu wgłębnika 98 N. Wyniki pomiarów, średnie z 10 odcisków, zestawiono w tablicy 24.

Tablica 24. Wyniki pomiarów twardości

Stop	HV				
	stan lany - l	wyżarzony - w	Stop	stan lany - l	wyżarzony - w
1	178 ± 10	200 ± 24	9	230 ± 16	280 ± 11
2	185 ± 14	228 ± 13	10	219 ± 20	265 ± 15
3	204 ± 20	223 ± 22	11	221 ± 13	232 ± 13
4	278 ± 17	322 ± 23	12	184 ± 26	242 ± 19
5	191 ± 21	254 ± 18	13	215 ± 15	236 ± 25
6	202 ± 18	233 ± 11	14	198 ± 5	249 ± 18
7	260 ± 18	284 ± 14	15	211 ± 21	233 ± 18
8	176 ± 26	235 ± 22			

± – przedział ufności wartości średniej przy współczynniku $\alpha = 0.05$

$$HV_l = 353.9 + 26.7 \times Si \times Ti \times Nb - 20 \times Si \times Ti - 151.7 \times C \times Ti \times Nb - 2.4 \times Cr / C \quad (23)$$

$$R^2 = 0.88, F = 18$$

$$HV_w = -1006.7 + 2148.4 \times C + 16.1 \times Si \times Ti \times Nb - 110.2 \times C \times Ti \times Nb + 9.8 \times Cr / C \quad (24)$$

$$R^2 = 0.94, F = 42$$

Pomiary mikrotwardości. Pomiary mikrotwardości osnowy, w obu stanach technologicznych, wykonano metodą Vickersa pod obciążeniem 0.049 N - mikrotwardościomierz Micromet 2100 f-my Buehler. Doboru obciążenia dokonano kierując się wielkością wydzielen. Pomiary wykonano na zglądach poprzecznych próbek nietrawionych. Wyniki średnie z 10 pomiarów zestawiono w tablicy 25.

Pomiary mikrotwardości składników fazowych wykonano jedynie w stopie 9 po procesie wyżarzania, ponieważ tylko w tym stopie pozwalały na to ich duże wymiary. Wyniki średnie z 10 pomiarów przedstawiono w tablicy 26. Ze względu na stosunkowo niewielkie różnice pomiędzy mikrotwardością poszczególnych faz oraz ze względu na fakt, że pomiary prowadzono na powiązanych ze sobą elementach struktury (konglomeratach wydzielen), co może wpływać na wyniki pomiarów, oszacowano istotność różnicy twardości pomiędzy

poszczególnymi składnikami fazowymi stosując test t dla prób zależnych. Otrzymaną wartość statystyki dla przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0.05$ podano również w tablicy 26.

Tablica 25. Wyniki pomiarów mikrotwardości osnowy

Stop	HV				
	stan lany	wyżarzony	Stop	stan lany	wyżarzony
1	276 ± 32	278 ± 32	9	344 ± 64	346 ± 33
2	225 ± 89	245 ± 43	10	266 ± 55	258 ± 19
3	225 ± 39	213 ± 69	11	326 ± 66	339 ± 28
4	249 ± 34	336 ± 43	12	274 ± 50	339 ± 54
5	238 ± 29	273 ± 23	13	290 ± 26	301 ± 15
6	151 ± 66	277 ± 62	14	287 ± 77	286 ± 18
7	271 ± 57	298 ± 58	15	267 ± 22	238 ± 18
8	313 ± 23	203 ± 53			

± – przedział ufności wartości średniej przy współczynniku $\alpha = 0.05$

$$HV_l = 1025.8 - 1094.8 \times C - 258.3 \times Si - 251.4 \times C \times Nb - 124.7 \times Nb^2 + 160.9 \times Si \times Nb - 524.6 \times Ti \times Nb + 1935.4 \times C \times Ti \times Nb \quad R^2 = 0.95, F=19 \quad (25)$$

$$HV_w = -3961.8 + 69.7 \times Si + 225.7 \times Cr - 253.6 \times Nb - 41.0 \times Nb^2 - 177.7 \times Ti^2 + 134.1 \times Ti \times Nb + 232.6 \times Nb \times Si^{-1} + 48.2 \times Nb \times C^{-1} + 35.8 \times Ti \times C^{-1} \quad R^2 = 0.98, F=25 \quad (26)$$

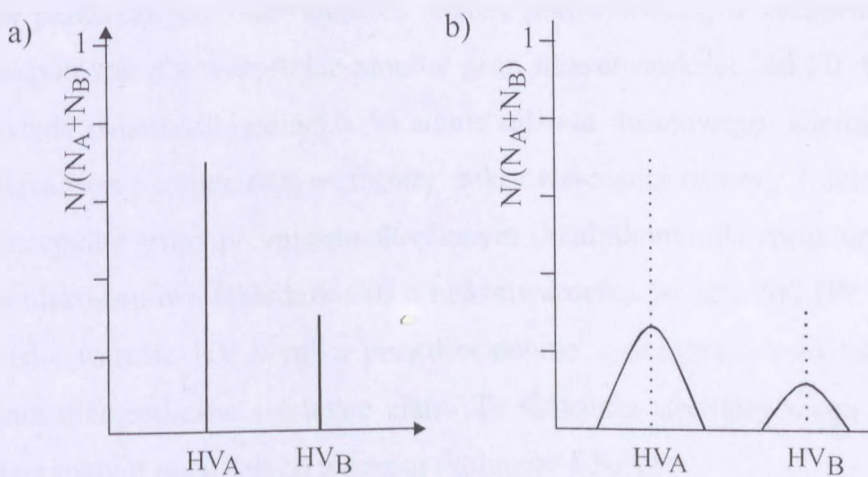
Tablica 26. Wyniki testu t dla prób zależnych w pomiarach mikrotwardości wydzieli w stopie 9

Zmienna	Wartość średnia HV	Odchylenie standardowe	Liczebność grup N	Wartość testu t	Stopnie swobody, df	Poziom prawdopodobieństwa, p
TiC	2853	636				
(Nb,Ti)C	1427	275	10	8.612396	9	0.000012
Faza G	1127	303	10	4.092959	9	0.002705
M ₂₃ C ₆	774	202	10	2.580205	9	0.029687
osnowa	346	46	10	7.960378	9	0.000023

Rozkład mikrotwardości. Twardość, a szczególnie mikrotwardość należą do tych właściwości mechanicznych materiału, które są czułe nie tylko na skład chemiczny ale również na rozmieszczenie i rozmiar składników fazowych. Stąd pomiary mikrotwardości wykorzystano również do opisu mikrostruktury stopów. W tym celu wykonano metodą Vickersa

po sto pomiarów w sposób losowy na zgładach próbek stopów po wyżarzaniu przy obciążeniu węgelnika równym 0.049 N. Małe obciążenie dobrano w celu zapewnienia pomiaru twardości pojedynczej fazy, a nie twardości średniej z kilku wydzieleni, choć w przypadku bardzo drobnych wydzieleni wtórnych takie założenie nie zawsze mogło zostać spełnione. Wyniki pomiarów do dalszej analizy zostały zamienione do postaci rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. W tym celu zmierzone wartości podzielono na małe przedziały i obliczono częstość ich występowania w danym przedziale.

W dwufazowym układzie idealnym (badane stopy reprezentują układ wielofazowy jednak dla wyjaśnienia metodyki i uproszczenia rozważań przyjęto, że układ jest dwufazowy) każda z faz ma stałą twardość i jest rozmieszczona równomiernie. Jeżeli pomiary twardości są losowe i niezakłócone przez wpływ granic, zanieczyszczeń, czy też innych niedoskonałości materiału to liczba pomiarów twardości fazy A (N_A) będzie proporcjonalna do udziału tej fazy w materiale, czyli $N_A/(N_A+N_B)$ jest proporcjonalne do udziału fazy A w badanym materiale. Innymi słowy prawdopodobieństwo natrafienia na fazę A jest proporcjonalne do jej udziału w materiale. Jest to ważne stwierdzenie (dobrze znane z metalografii ilościowej), gdyż na tej podstawie można mierzyć udział faz w stopie, a nie tylko rozkład ich twardości [136]. Graficzny wynik takich pomiarów, dla układu składającego się w 70% z fazy A i 30% z fazy B, powinien odpowiadać wykresowi przedstawionemu na rysunku 86a. Jeżeli 70 ze 100 pomiarów odpowiada twardości fazy A (zawsze taka sama twardość) to wynik można przedstawić w postaci odcinka o długości 0.7 na skali od 0 do 1 (sto procent prawdopodobieństwa).



Rys. 86. Przykład rozkładu twardości w układzie dwufazowym a) idealnym b) niedoskonałym

W mniej idealnym układzie fazy stopu będą miały pewien zakres twardości wskutek różnych niedoskonałości (skład chemiczny, wielkość ziarna, odkształcenie, itp.). W efekcie otrzymamy rozkład mikrotwardości powinien odpowiadać rozkładowi przedstawionemu na rysunku 86b. W tym wypadku suma pól pod krzywymi jest równa jeden. Innymi słowy pole pod daną krzywą jest równe prawdopodobieństwu natrafienia na daną fazę. W idealnym przypadku pola te powinny być równe 0.7 dla fazy A i 0.3 dla fazy B.

W układach rzeczywistych pojawiają się dalsze niedoskonałości materiałowe w postaci tlenków, porowatości, granic ziarn, nierównomiernego rozmieszczenia faz itp. Obecność tych czynników powoduje, że niektóre wyniki będą na przykład pomiarami twardości:

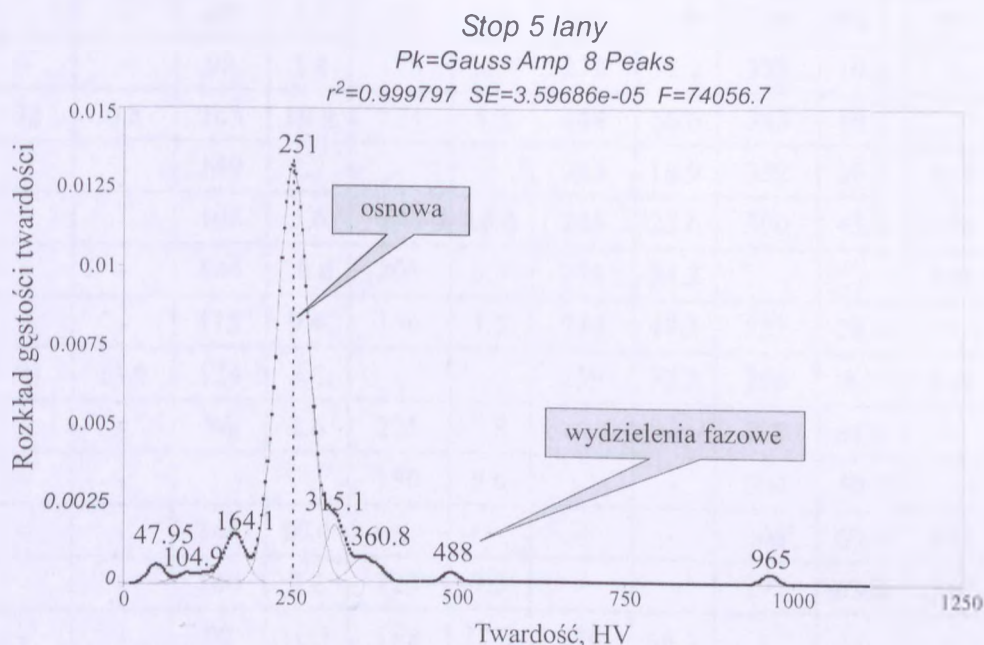
- ✓ granicy dwóch faz F_A/F_B ,
- ✓ granicy ziarn jednej fazy F_A/F_A ,
- ✓ tlenków, por i innych nieciągłości struktury,
- ✓ fazy B tak małej, że w czasie pomiaru wydzielenie włączy się w osnowę,
- ✓ fazy A, ale tuż pod powierzchnią zglądu jest wydzielenie fazy B,
- ✓ odmiennej struktury złożonej z tych samych faz, itd.

W efekcie należy spodziewać się dość złożonego rozkładu mikrotwardości w badanych stopach. Przykład rozkładu dla stopu 5 w stanie lanym przedstawiono na rysunku 87 [153]. Pola pod powierzchnią krzywych odpowiadają udziałowi procentowemu danej fazy/ struktury, a położenie osi symetrii krzywej odpowiada średniej twardości danej fazy/ struktury.

Wyniki losowych pomiarów mikrotwardości zgrupowano do postaci jak w tabelicy 27. Z powodów praktycznych, ułatwiających analizę porównawczą, w zestawieniu wyodrębniono 16 wspólnych dla wszystkich stopów grup mikrotwardości (od F0 do F15), gdzie HV_i odpowiada twardości średniej a V_i sumie udziału ilościowego. Kierując się analizą metalograficzną oraz zmierzoną wcześniej mikrotwardością osnowy i składników fazowych, poszczególne grupy przypisano określonym składnikom mikrostruktury (tab. 28):

- ✓ osnowa niskostopowa (składnik C0) o mikrotwardości poniżej 200 HV (kolumny F0-F2). Niska wartość HV wynika prawdopodobnie z obecności wad takich jak pory, wtrącenia niemetaliczne i granice ziarn. Te składniki struktury mogą mieć również wpływ na rozrzut pozostałych wartości (kolumny F3-F15),
- ✓ osnowa wysokostopowa (C1) z możliwymi wydzieleniami wtórnymi oraz wydzieleniami stanowiącymi część eutektyki (kolumny F3-F4),
- ✓ składniki przynależące do eutektyki (C2), (kolumny F5-F7),

- ✓ wydzielenia pierwotne i duże wydzielenia wtórne (C3) o znacznych wahanich twardości ze względu na różnice pomiędzy twardością poszczególnych składników fazowych (kolumny F8-F15).



Fitted Parameters							
r^2	Coef Det	DF Adj	r^2	Fit	Std Err	F-value	
0.99979664	0.99978198	3.6556e-05	71393.0879				
Peak	Type	a0	a1	a2			
1	Gauss Amp	0.00059655	47.9486321	12.2691203			
2	Gauss Amp	0.00036387	104.863587	23.4187213			
3	Gauss Amp	0.00149296	164.141910	16.2284467			
4	Gauss Amp	0.01314490	250.970324	23.4283062			
5	Gauss Amp	0.00178980	315.050380	14.7067200			
6	Gauss Amp	0.00077938	360.841214	21.0251870			
7	Gauss Amp	0.00033430	487.999718	11.9617422			
8	Gauss Amp	0.00033431	965.001055	11.9616167			
Measured Values							
Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50	FW Base	Asym10
1	Gauss Amp	0.00059655	47.9486321	28.8915704	1	57.8324942	1
2	Gauss Amp	0.00036387	104.863587	55.1468743	1	110.387952	1
3	Gauss Amp	0.00149296	164.141910	38.2150715	1	76.495423	1
4	Gauss Amp	0.01314490	250.970324	55.1694451	1	110.433132	1
5	Gauss Amp	0.00178980	315.050380	34.6316791	1	69.322517	1
6	Gauss Amp	0.00077938	360.841214	49.5105318	1	99.1056387	1
7	Gauss Amp	0.00033430	487.999718	28.1677504	1	56.3836177	1
8	Gauss Amp	0.00033431	965.001055	28.1674548	1	56.383026	1
Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	Gauss Amp	0.01834651	1.83559133	0.01832833	1.8338072	47.9896295	148.9738
2	Gauss Amp	0.02135971	2.13706595	0.02135916	2.1370514	104.866142	548.1941
3	Gauss Amp	0.06073147	6.07626052	0.06073147	6.0763743	164.14191	263.3625
4	Gauss Amp	0.77194794	77.2343697	0.77194794	77.235816	250.970324	548.8855
5	Gauss Amp	0.06597980	6.60136296	0.06597980	6.6014866	315.05038	216.2876
6	Gauss Amp	0.04107494	4.10959937	0.04107494	4.1096763	360.841214	442.0585
7	Gauss Amp	0.01002364	1.00287788	0.01002364	1.0028967	487.999718	143.0833
8	Gauss Amp	0.01002358	1.00287228	0.01002358	1.0028911	965.001055	143.0803
Total		0.99948758	100.000000	0.99946886	100		

Rys. 87. Przykład rozkładu twardości i wyniki analizy numerycznej dla stopu 5 w stanie lanym

Tablica 27. Mikrotwardość (HVi) i udział objętościowy (Vi) składników mikrostruktury stopów

Stop	F0		F1		F2		F3		F4		F5	
	HV0	V0	HV1	V1	HV2	V2	HV3	V3	HV4	V4	HV5	V5
1	-	-	103	1.0	213	7.6	273	11.9	300	68.3	404	1.9
2	-	-	93	3.4	178	22.4	272	57.2	358	10.3	-	-
3	32	0.8	143	10.9	174	5.3	248	56.6	343	19.2	-	-
4	-	-	149	1.7	-	-	285	18.9	352	36.4	411	13.7
5	-	-	108	5.6	206	16.8	245	22.6	300	45.2	376	5.6
6	-	-	144	20.6	203	8.5	275	54.2	-	-	421	15.8
7	-	-	115	9.4	156	1.5	248	47.3	332	28.6	-	-
8	60	13.9	124	2.5	-	-	259	72.2	296	8.7	419	1.8
9	-	-	86	2.6	221	7.8	-	-	378	61.0	-	-
10	-	-	-	-	190	8.6	-	-	304	50.3	-	-
11	-	-	144	10.4	-	-	-	-	308	60.4	341	6.7
12	-	-	140	2.2	223	7.7	-	-	297	63.8	385	13.9
13	-	-	90	10.5	189	12.3	290	64.5	-	-	-	-
14	61	0.8	-	-	189	5.7	281	47.4	370	38.6	385	2.0
15	65	0.6	148	11.3	232	55.4	241	10.7	303	14.5	406	2.5

Stop	F6		F7		F8		F9		F10		F11	
	HV6	V6	HV7	V7	HV8	V8	HV9	V9	HV10	V10	HV11	V11
1	471	6.3	580	1.1	644	0.9	-	-	-	-	1102	1.0
2	434	2.7	574	2.0	-	-	765	1.0	-	-	1102	1.0
3	462	4.1	585	1.3	653	1.7	-	-	-	-	-	-
4	455	9.3	-	-	663	12.7	758	1.8	890	1.3	1182	1.0
5	472	2.1	-	-	620	1.9	-	-	-	-	-	-
6	-	-	531	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-
7	440	1.8	530	4.7	671	3.6	805	0.9	-	-	1235	2.0
8	-	-	579	1	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	551	20.2	-	-	784	2.1	911	2.2	1184	1.0
10	437	29.4	-	-	654	2.4	788	4.3	-	-	1149	1.0
11	417	16.7	-	-	626	3.1	763	1.9	-	-	1030	1.0
12	493	5.6	565	3.1	628	2.9	-	-	-	-	1003	1.0
13	-	-	544	6.2	616	1.5	761	0.9	-	-	1118	1.0
14	-	-	-	-	630	2.7	735	1.8	-	-	-	-
15	-	-	526	2.0	-	-	731	1.0	-	-	-	-

Tablica 27. cd.

Stop	F12		F13		F14		F15	
	HV12	V12	HV13	V13	HV14	V14	HV15	V15
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	1330	1.0	1460	1.0	-	-	2102	1.0
5	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	1331	2.0	-	-	1752	1.0	-	-
10	1371	1.0	1483	1.0	1987	1.0	2515	1.0
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	1664	1.0	1987	1.0	2861	1.0
14	-	-	1493	1.0	-	-	-	-
15	1371	1.0	1609	1.0	-	-	-	-

Tablica 28. Średnia mikrotwardość (HVi) oraz udział objętościowy (Vi) głównych składników struktury stopów po procesie wyżarzania

Stop nr	C0		C1		C2		C3	
	HV ₀	V ₀	HV ₁	V ₁	HV ₂	V ₂	HV ₃	V ₃
1	200	8.6	296	80.2	470	9.3	883	1.9
2	167	25.8	285	67.5	493	4.7	934	2.0
3	148	17.0	282	75.9	493	5.4	653	1.7
4	149	1.7	329	55.3	429	23.1	859	19.8
5	181	22.4	282	67.9	403	7.8	620	1.9
6	161	21.9	275	54.2	427	16.7	-	0.0
7	121	11.0	280	75.9	505	6.5	862	6.6
8	69	16.4	263	80.9	477	2.8	-	0.0
9	187	10.4	378	61.0	551	20.2	1113	8.4
10	190	8.6	304	50.3	437	29.4	1151	11.7
11	144	10.4	308	60.4	395	23.3	738	5.9
12	204	9.9	297	63.8	436	22.5	726	3.9
13	144	22.8	290	64.5	544	6.2	1447	6.4
14	174	6.5	321	86.0	385	2.0	823	5.5
15	216	67.3	277	25.2	459	4.5	1237	3.0

Kontynuując analizę wyznaczono zależności pomiędzy udziałem objętościowym i twardością składników mikrostruktury a składem chemicznym stopów. Poniżej przedstawiono przykład zależności dla składnika C2. Pozostałe zależności dla innych składników struktury przedstawiono w pracy [153].

$$\ln(V_2) = 0.532 \times \text{Si} - 11.4 \times \text{Cr} + 0.568 \times \text{Cr}^2 - 0.55 \times \text{Nb} + 212.8 \times \text{Ti} - 5.14 \times \ln C/\text{Cr} - 3.34 \times \text{Ti}^2 - 11.57 \times \text{Ti}/\text{Cr} \quad R^2 = 0.993 \quad (27)$$

$$\ln(\text{HV}_2) = 0.2786 \times \text{Si} + 0.248 \times \text{Nb} + 5.04 \times \text{C} - 0.2456 \times \text{Cr} + 0.2822 \times \text{Ni} + 0.2558 \times \ln C/\text{Ti} + 8.9339 \times \text{Al}^2 - 1.038 \times \text{Nb}/\text{C} \quad R^2 = 0.99998 \quad (28)$$

Statyczna próba rozciągania. Wpływ procesów wydzieleniowych na właściwości mechaniczne staliw określono na podstawie wyników statycznej próby rozciągania. W trakcie próby wyznaczono wytrzymałość staliwa na rozciąganie R_m , umowną granicę plastyczności $R_{0.2}$ oraz wydłużenie A_{10} w temperaturze 20 i 900°C. Badania przeprowadzono na próbkach dziesięciokrotnych (patrz rys. 47) przy użyciu 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, 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 zwiększano 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, średnie z pięciu prób, zestawiono w tabelicy 29.

Udarność. Badania przeprowadzono przy użyciu młota udarowego PSWO-30. Energia łamania wynosiła 150 J. Badania wykonano w temperaturze otoczenia oraz w $900 \pm 5^\circ\text{C}$. Próbkę przed przeniesieniem na podpory młota wygrzewano przez 30 minut w temperaturze $950 \pm 5^\circ\text{C}$ nie stosując atmosfery ochronnej. Wyniki pomiarów, średnie z czterech prób, zestawiono w tabelicy 30.

Tablica 29. Wyniki statycznej próby rozciągania

Stop	$R_{0.2}$, N/mm ²		R_m , N/mm ²		A_{10} , %	
	Temperatura badania: 20 / 900°C					
1	186.3 ±6.1	57.9 ±4.4	418.2 ±22.3	98.7 ±3.2	6.7 ±1.1	22.9 ±3.9
2	236.4 ±9.1	68.7 ±5.4	389.0 ±24.0	108.9 ±4.6	6.4 ±1.8	30.4 ±3.6
3	231.9 ±13.0	74.8 ±2.7	456.5 ±13.9	119.1 ±6.3	7.3 ±1.9	23.4 ±3.8
4	263.9 ±3.9	56.2 ±3.6	440.0 ±11.1	103.5 ±8.6	4.4 ±0.8	29.2 ±3.9
5	242.7 ±18.6	72.6 ±3.1	428.3 ±13.9	111.0 ±8.2	6.3 ±1.5	24.3 ±3.9
6	239.9 ±29.6	80.5 ±8.3	476.5 ±17.5	120.3 ±9.3	8.8 ±2.0	20.7 ±4.2
7	251.4 ±8.2	66.4 ±7.9	373.0 ±16.1	127.4 ±6.4	1.7 ±0.5	17.9 ±2.4
8	253.5 ±14.7	78.9 ±1.2	467.8 ±23.9	118.7 ±8.2	6.7 ±2.1	24.5 ±2.8
9	241.3 ±15.2	50.8 ±4.4	365.3 ±16.9	96.8 ±5.0	3.4 ±2.0	24.2 ±2.6
10	236.4 ±18.1	49.9 ±3.6	401.2 ±15.8	98.6 ±7.1	4.2 ±0.8	20.9 ±4.1
11	245.3 ±8.6	82.3 ±6.3	442.7 ±11.6	125.0 ±9.5	6.6 ±1.4	16.3 ±7.4
12	213.9 ±21.2	52.5 ±9.7	337.8 ±4.7	101.2 ±9.1	3.9 ±2.0	17.9 ±6.1
13	224.7 ±5.5	58.4 ±7.1	456.1 ±12.2	94.3 ±7.0	9.9 ±2.1	24.3 ±5.5
14	226.4 ±17.6	62.6 ±7.4	439.0 ±14.9	104.8 ±6.4	9.0 ±1.4	33.4 ±6.0
15	226.9 ±21.8	62.6 ±2.3	447.7 ±22.4	103.9 ±6.5	9.7 ±1.5	23.9 ±4.4

± – przedział ufności wartości średniej przy współczynniku $\alpha = 0.05$

$$R_{0.2} = -617.2 + 48.7 \times Cr - 19.8 \times Nb - 42.5 \times Ti + 9.6 \times Si \times Nb \times Ti \quad (29)$$

$$R^2 = 0.91, F = 27$$

$$R_m = 472.7 - 23.3 \times Ti / C \quad (30)$$

$$R^2 = 0.81, F = 55$$

$$A_{10} = 5.3 + 6.0 \times Ti + 8.7 \times C \times Nb + 0.4 \times Si^2 - Nb^2 - 3.7 \times Si \times Ti \quad (31)$$

$$R^2 = 0.88, F = 13$$

$$R_{0.2}^{900} = 103.7 - 9.8 \times Si - 7.2 \times Nb - 20.9 \times Ti + 3.2 \times Si \times Ti \times Nb \quad (32)$$

$$R^2 = 0.85, F = 14$$

$$R_m^{900} = 168.9 + 24.5 \times Ti^2 + 7.1 \times Nb \times Si - 51.5 \times Nb \times C - 75.9 \times Ti \times Si^{-1} - 7.2 \times Si \times C^{-1} \quad (33)$$

$$R^2 = 0.89, F = 14$$

$$A_{10}^{900} = 88.7 - 887.2 \times C - 15.7 \times Ti + 1874.2 \times C^2 + 1.1 / Nb + 0.8 \times Si^2 - 7.1 \times Nb^2 + 28 \times Ti / Si + 8.4 \times Nb / C \quad (34)$$

$$R^2 = 0.99, F = 53$$

Tablica 30. Wyniki pomiarów udarności

Stop	KCV J/cm ²	KCV ⁹⁰⁰ J/cm ²	Stop	KCV J/cm ²	KCV ⁹⁰⁰ J/cm ²
1	31.9 ±3.1	39.8 ±3.2	9	23.4 ±2.2	27.0 ±2.1
2	39.0 ±3.5	42.5 ±4.3	10	23.6 ±2.7	28.6 ±2.8
3	35.7 ±3.6	47.7 ±4.2	11	41.4 ±3.3	47.3 ±3.5
4	25.0 ±2.8	25.5 ±3.9	12	26.2 ±2.6	29.3 ±1.8
5	37.0 ±4.1	42.6 ±4.0	13	36.7 ±2.8	48.9 ±2.6
6	34.3 ±3.6	53.4 ±3.6	14	32.5 ±3.9	40.6 ±4.3
7	18.8 ±1.8	23.2 ±3.1	15	34.0 ±2.2	43.0 ±2.8
8	40.9 ±3.3	45.8 ±2.6			

± – przedział ufności wartości średniej przy współczynniku $\alpha = 0.05$

$$\text{KCV} = 43.2 - 4 \times \text{Nb} - 3 \times \text{Si} \times \text{Ti} \quad R^2 = 0.94. F = 89 \quad (35)$$

$$\text{KCV}^{900} = 50.8 - 4.5 \times \text{Si} \times \text{Ti} - 0.9 \times \text{Si} \times \text{Nb} \quad R^2 = 0.86. F = 36 \quad (36)$$

Dla określenia ilościowych zależności pomiędzy właściwościami mechanicznymi po procesie wyżarzania a udziałem objętościowym i twardością składników mikrostruktury (tab. 28) w funkcji składu chemicznego staliwa (tab. 8) wykorzystano również inne programy aproksymacyjne [153]. Poniżej przedstawiono przykładowe zależności wyznaczone przy ich pomocy:

$$\begin{aligned} \ln(R_{02}) = & 0.050 \times V_0 + 0.048 \times V_1 + 0.048 \times V_2 + 0.0709 \times V_3 + 0.000488 \times \text{HV}_2 - 0.000137 \\ & \times \text{HV}_3 + 2.63 \times 10^{-8} \times \text{HV}_3^2 + 0.02801 \times \text{Nb}^2 - 0.1170 \times \text{Nb} + 0.2959 \times \text{Ti}^2 - 0.4125 \\ & \times \text{Ti} + 1.7127 \times \text{C} \quad R^2=1 \quad (37) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln(R_{02}^{900}) = & 0.001625 \times \text{HV}_0 - 0.00404 \times V_1 - 0.0474 \times \text{Si} - 0.000557 \times V_2^2 + 0.01355 \times V_2 - \\ & 0.001669 / \text{HV}_3 - 0.000185 \times \text{HV}_3 - 0.3739 / \text{C} - 0.0174 \times \text{HV}_0 / \text{C} - 0.000752 \\ & \times V_1 / \text{Si} \quad R^2=0.99996 \quad (38) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln(R_m) = & 517.9 \times \text{HV}_0 + 0.013 \times V_0 + 21.6 \times V_1 + 4.19 \times V_2 + 1.0775 \times V_3 + 0.06394 \times \text{Ti} + \\ & 0.00249 \times \text{HV}_0^2 + 0.0082 / \text{HV}_2 + 0.0242 \times \text{HV}_0 / V_1 + 0.0065 \times \text{HV}_0 / V_2 + 0.00186 \\ & \times V_0 / V_2 \quad R^2=0.999999 \quad (39) \end{aligned}$$

$$\ln(A_{10}) = 0.1716 \times V_1 - 0.0112 \times HV_2 + 0.134 \times V_2 + 0.000865 \times HV_3 + 0.065 \times V_3 + 1.0775 \\ \times V_3 - 1.04805 \times Ti - 15.1482 \times C - 0.0011 \times V_0^2 - 1802/HV_1 + 0.26155 \times V_0 - \\ 0.0052/Ti + 0.001164 \times V_1 \times V_3 - 0.002387 \times V_2/Ti$$

$$R^2 = 0.999999 \quad (40)$$

Szczegółową relację z przeprowadzonych obliczeń i wstępną analizę otrzymanych równań przedstawiono w pracy [153].

8. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przystępując do analizy uzyskanych równań regresji należy podkreślić, że:

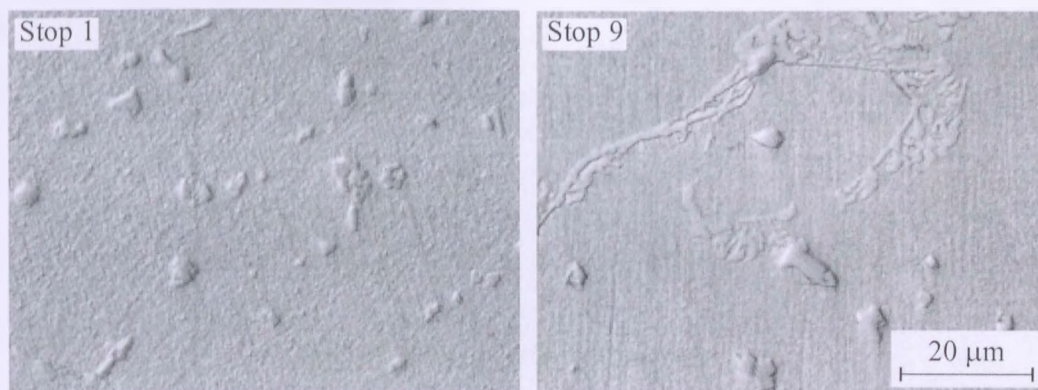
- ✓ obserwowane różnice we właściwościach doświadczalnych stopów wynikają przede wszystkim z różnic w ich składzie chemicznym ponieważ zarówno kształt jak i wymiary odlewanych próbek, materiał formy oraz prędkość chłodzenia wynikające z zastosowanej technologii odlewania były jednakowe,
- ✓ wyznaczone równania regresji opisujące kierunek i stopień wpływu niobu i/ lub tytanu oraz krzemu na strukturę oraz właściwości fizyczne i mechaniczne staliwa w stanie lanym i po procesie wyżarzania ((równ. (5)–(40)) charakteryzują się wysokimi wartościami parametrów oszacowania statystycznego co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu do danych doświadczalnych, a zatem pozwala na zastosowanie równań do ilościowego opisu badanych zagadnień,
- ✓ nadając sens fizyczny, lub inaczej, interpretując postać otrzymanych równań regresji pod kątem ich zgodności z możliwymi procesami fizycznymi przebiegającymi w badanym materiale, należy pamiętać, że istotność otrzymanej funkcji świadczy o istnieniu korelacji między tymi wielkościami, lecz nie świadczy o istnieniu związku przyczynowego, aczkolwiek tego związku nie wyklucza [123]. W przypadku równań regresji przedstawionych w niniejszej rozprawie, jak zostanie to wykazane poniżej, taka interpretacja jest możliwa w większości przypadków.

Wpływ składu chemicznego na temperaturę początku i końca krzepnięcia staliwa

Różnice w przebiegu krzywych $T = f(t)$ i $dT/dt = f(t)$ dzielą doświadczalne stopy na dwie grupy ze względu na ilość przystanków temperaturowych w zakresie temperatury $T_L - T_K$ (patrz rys. 50). Autor pozostawia, choć jest to bardzo interesujące, wyjaśnienie istoty obserwowanych przemian na okres późniejszych badań koncentrując się na obecnym etapie przede wszystkim na ich znaczeniu dla właściwości użytkowych staliwa.

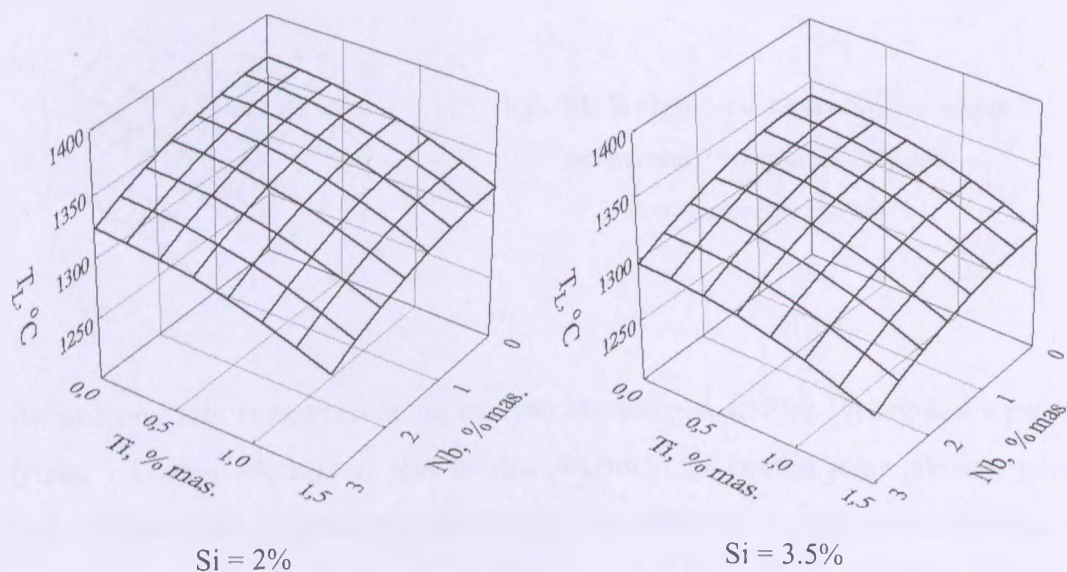
Łatwo jest zauważyć, że zarejestrowane dwie przemiany (najprawdopodobniej eutektyczne) występują w stopach o najwyższej sumarycznie zawartości badanych pierwiastków (Nb, Ti i Si). Produkty tych przemian są bardzo łatwo rozróżnialne w trakcie mikroskopowej obserwacji zglądów (patrz rys. 88). Zwarte, w przybliżeniu globularne wydzielania to węgliki pierwotne typu MC (patrz rys. 79), natomiast drugie wydzielania tworzące z austenitem typowy „układ eutektyczny” to faza G (patrz rys. 83). Z badań metalograficznych stopów w stanie lanym wynika, że jest ona obecna w stopach: 4, 7, 9, 10, 12.

W stopach tych zarejestrowano również drugi przystanek temperaturowy na krzywej krzepnięcia. Obecność dodatkowej przemiany istotnie wydłuża, jak pokazuje rysunek 50, czas i zakres temperatury krzepnięcia staliwa. Te spostrzeżenia znajdują potwierdzenie w postaci wyznaczonych równań regresji ((patrz równ. (5) i (6)).

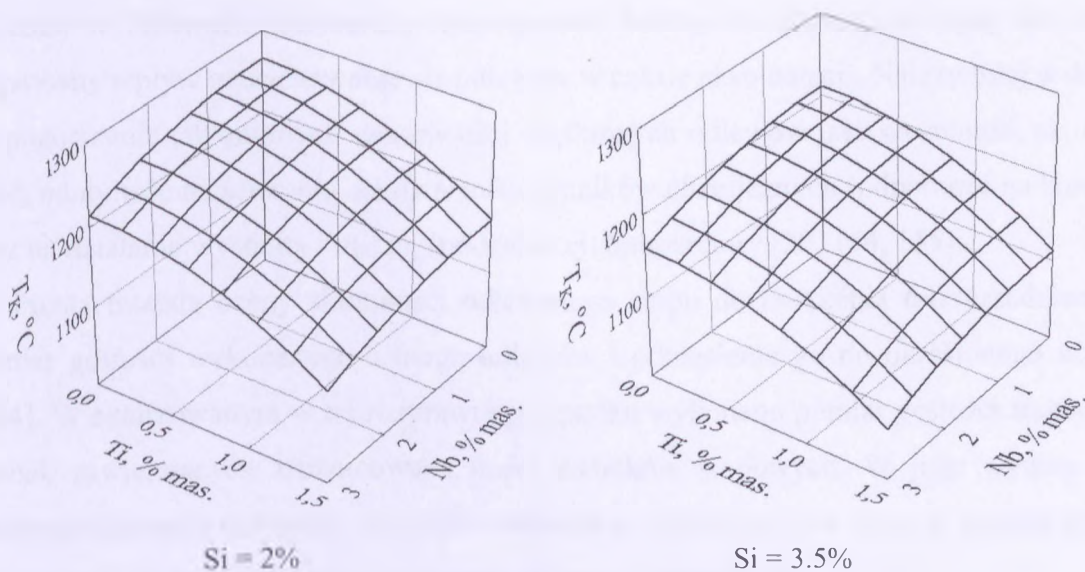


Rys. 88. Mikrostruktury staliwa w stanie lanym obrazujące różnice w kształcie wydzieliń pierwotnych

Obok badanych pierwiastków, również zawartość węgla ma istotny wpływ na wartość temperatury T_L i T_K . Generalnie należy stwierdzić, że wszystkie występujące w równaniach dodatki stopowe obniżają zarówno temperaturę początku jak i końca krzepnięcia staliwa (patrz rys. 89 i 90), przy czym stopień oddziaływania krzemu i tytanu jest największy.

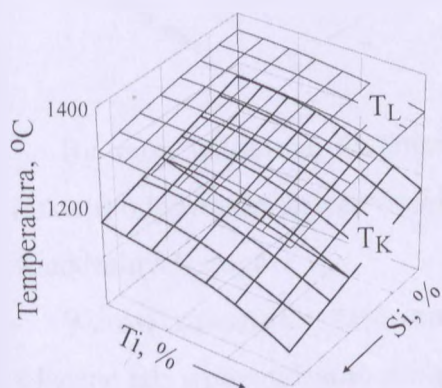


Rys. 89. Postać graficzna równania (5)



Rys. 90. Postać graficzna równania (6)

Postać równań wskazuje także na fakt, że obniżanie temperatury T_L spowodowane wzrostem zawartości dodatków stopowych jest dużo wolniejsze niż obniżanie temperatury T_K czego skutkiem jest rozszerzanie się zakresu temperatury krzepnięcia staliwa. W przypadku tytanu i krzemu stopień tego oddziaływania na wzrost wartości $\Delta(T_L - T_K)$ nasila się powyżej średnich zawartości pierwiastków w stopie (odpowiednio 0.7% Ti i 2.5% Si) – patrz rys. 91. Przy maksymalnej zawartości każdy z nich obniża temperaturę początku krzepnięcia o około 50°C, natomiast temperaturę końca krzepnięcia staliwa o około 100°C.

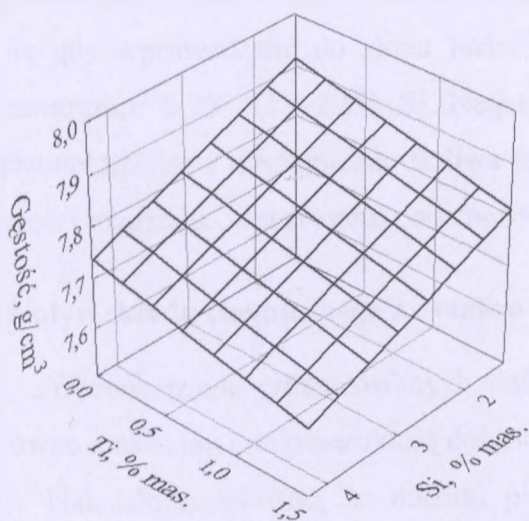


Rys. 91. Wpływ tytanu i krzemu na zakres temperatury krzepnięcia staliwa zawierającego 1% Nb

Stwierdzony fakt rozszerzania się zakresu krzepnięcia staliwa (w wyniku wprowadzania tytanu i krzemu do stopu) jest bardzo ważny przy ocenie jego jakości, ponieważ skutkuje zwiększeniem prawdopodobieństwa powstawania w odlewach mikrorządzizn, zwanych również mikroporowatościami skurczowymi. Pod pojęciem mikrorządzizn rozumiane są zgrupowania drobnych pustek, niedostrzegalnych nieuzbrojonym okiem, powstałych w wyniku skurczu, w odizolowanych przestrzeniach międzydendrytycznych [131]. Ze względu na właściwości technologiczne, ale też i mechaniczne staliwa obecność mikro-

rzadziźn w odlewach jest bardzo niekorzystna. Można oczekiwać, że będą one miały negatywny wpływ na zachowanie się odlewów w czasie eksploatacji. Należy tutaj wskazać na pogorszenie tak istotnych właściwości użytkowych odlewów jak: szczelność, skrawalność, odporność na ścieranie, na działanie czynników chemicznych (odporność na korozję) oraz na działanie wysokiej i niskiej (podzerowej) temperatury [29, 154, 155].

Prostą metodą oceny skłonności odlewanego stopu do tworzenia mikrorzadziźn jest pomiar gęstości wykonanych z niego odlewów i odniesienie go do określonego wzorca [154]. W analizowanym w tej rozprawie przypadku wykonano pomiar gęstości stalowych próbek zawierających zróżnicowane ilości dodatków stopowych. W jego wyniku oraz przeprowadzonych następnie obliczeń wyznaczono równanie (8) w którym gęstość próbek jest funkcją zawartości tytanu i krzemu w staliwie – patrz rys. 92.



Rys. 92. Postać graficzna równania (8)

By móc właściwie zinterpretować tę zależność należy wcześniej rozważyć jakiej (jakich) odpowiedzi należy oczekiwać badając zmianę gęstości próbek wykonanych z doświadczalnych stopów.

Wzrost zawartości zarówno tytanu jak i krzemu obniża liniowo gęstość odlewu, a łączne ich wprowadzenie sumuje efekt ich pojedynczego oddziaływania – patrz rys. 92. W tym stwierdzeniu może być zawarta informacja zarówno na temat wpływu zmieniającego się składu chemicznego na gęstość materiału jak i informacja o wpływie tych pierwiastków na gęstość odlewów. W pierwszym przypadku spadek gęstości staliwa wraz ze wzrostem zawartości tytanu i krzemu może być oczywisty z uwagi na to, że te pierwiastki mają, w odróżnieniu od pozostałych dodatków stopowych, małą gęstość ($\rho_{Ti} = 4.54 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Si} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ [126]), a zakres ich zmienności w badanych stopach jest odpowiednio szeroki by zmiany te były mierzalne. Z drugiej jednak strony należałoby oczekiwać, że

w równaniu wystąpi przede wszystkim człon opisujący wpływ niobu na mierzoną wielkość. Za obecnością niobu w równaniu przemawia zarówno jego duża gęstość ($\rho_{Nb} = 8.58 \text{ g/cm}^3$ [126] - zdecydowanie większa od gęstości dwóch pozostałych pierwiastków wprowadzanych do staliwa), jak również zakres w jakim zmienia się jego zawartość w stopie. Natomiast biorąc pod uwagę drugi przypadek (gdyby odpowiedź miała dotyczyć wpływu tytanu i krzemu na gęstość odlewów), taka postać równania (8) w pełni odpowiada wcześniejszej informacji na temat wzrostu skłonności staliwa do tworzenia mikrorzadziwności - decydującej roli tytanu i krzemu w rozszerzaniu się zakresu krzepnięcia staliwa (patrz rys. 91).

Podsumowując tę część rozważań należy stwierdzić, że wzrost zawartości tytanu i krzemu w badanym staliwie rozszerza zakres jego krzepnięcia sprzyjając powstawaniu porowatości w odlewach. Ta niekorzystna tendencja w procesie krzepnięcia staliwa nasila się gdy wprowadzane do stopu ilości dodatków stopowych przekraczają odpowiednio zawartości: 0.7% Ti i 2.5% Si. Negatywny wpływ tych pierwiastków na właściwości technologiczne i mechaniczne staliwa związany jest, jak zostanie to wykazane w dalszej części rozdziału, ze wzrostem podatności stopu do wydzielania fazy G już w stanie lanym.

Wpływ składu chemicznego na makro i mikrostrukturę staliwa w stanie lanym

Wprowadzanie zróżnicowanych ilości niobu, tytanu i krzemu istotnie zmieniło zarówno makro jak i mikrostrukturę doświadczalnych stopów.

Należało oczekiwać, że dodatki pierwiastków stabilizujących będą miały dwójaki wpływ na kształtowanie struktury stopów powodując:

- ✓ rozdrobnienie ziarn, potwierdzając tym samym swoje działanie jako modyfikatory,
- ✓ duże różnice w składzie i morfologii faz występujących w poszczególnych stopach – w tym przypadku ujawni się ich rola jako dodatków stopowych.

Analiza metalograficzna stopów potwierdziła oba te kierunki oddziaływania niobu i tytanu (patrz rys. 53÷56).

Obserwacja makrostruktury próbek (patrz rys. 53) pozwala na wskazanie dwóch ważnych, wspólnych cech:

- ✓ struktury transkryształicznej charakteryzującej się słupkowym układem ziarn ułożonych promieniście do osi próbek,
- ✓ wzrastającym, wraz ze wzrostem sumarycznej zawartości badanych dodatków stopowych, rozdrobnieniem ziarn w stopach.

Słupkowa struktura w odlewach jest zwykle niepożądaną strukturą, chociaż w przypadku odlewów wykonywanych ze staliwa zawierającego ponad 14% Cr występuje bardzo często [131, 155]. Jej korzystne oddziaływanie na trwałość odlewanych osiowo rur pracujących w wysokiej temperaturze i obciążanych osiowo siłami rozciągającymi w trakcie eksploatacji wykazywano wielokrotnie, a wyniki takich badań prezentuje szereg publikacji na temat tego typu odlewów – na przykład [39, 58, 61]. W innego typu odlewach jednak zawsze bardziej pożądaną jest struktura ziarn równoosiowych, dzięki czemu odlewane elementy charakteryzują się izotropowością właściwości, na przykład właściwości mechanicznych. Gwarantują też lepsze właściwości technologiczne. W kontekście wcześniej rozważanej kwestii mikrorzadzizn i ich wpływu na właściwości użytkowe, należy wspomnieć, że prowadzono również badania wiążące morfologię kryształów ze szczelnością odlewów [156]. Z przedstawionych w przywoływanej pracy wyników wypływa wprawdzie wniosek, że najszczelniejszym obszarem odlewów jest obszar kryształów słupkowych, wzrastających w kierunku prostopadłym do powierzchni formy odlewniczej, małą natomiast szczelnością odznacza się strefa kryształów równoosiowych. Jednak odnosząc te wyniki do wcześniejszych rozważań na temat pożądanego, z punktu widzenia właściwości użytkowych rodzaju struktury w odlewach i do prezentowanych wyników badań własnych, nie można tej informacji potraktować jako istotnego kryterium w procesie optymalizowania technologii wytwarzania odlewów.

Powracając do analizy makrostruktury wykonanych stopów ważnym jest stwierdzenie, że pomimo szerokiego zakresu zawartości niobu i tytanu wprowadzanego do staliwa nie osiągnięto innej niż słupkowa struktury na przekroju ścianki odlewu. Autor ma świadomość, że usunięcie słupkowej, grubokrystalicznej struktury z odlewów wykonywanych z wysokochromowego staliwa jest możliwe [157], jak również, że zmniejszenie porowatości skurczowej w odlewach można osiągnąć przez prawidłowe dobranie rodzaju i ilości modyfikatora oraz przez obniżenie temperatury odlewania [154]. Jednak technologia wytapiania badanego staliwa od początku nie mieściła się w wyznaczonym celu badań, chociaż teraz w świetle przedstawianych wyników, autor będzie zmuszony do powrotu do tego zagadnienia w dalszych badaniach.

O rozdrobnieniu struktury staliwa w skali makro, jak pokazuje postać równania (9), decyduje przede wszystkim dodatek tytanu, a następnie krzemu. Dla łatwiejszej analizy postaci tego równania (ze względu na obecność minimum lokalnego w przedziale zawartości krzemu) podzielono badane stopy na dwie grupy:

- ✓ stopy zawierające poniżej 2% Si, przy zakresie zmienności pozostałych dodatków: (0.0÷2.6)% Nb i (0.03÷0.93)% Ti,
- ✓ stopy zawierające powyżej 3% Si oraz pozostałe dodatki: (1.47÷3.0)% Nb i (0.03÷1.44)% Ti.

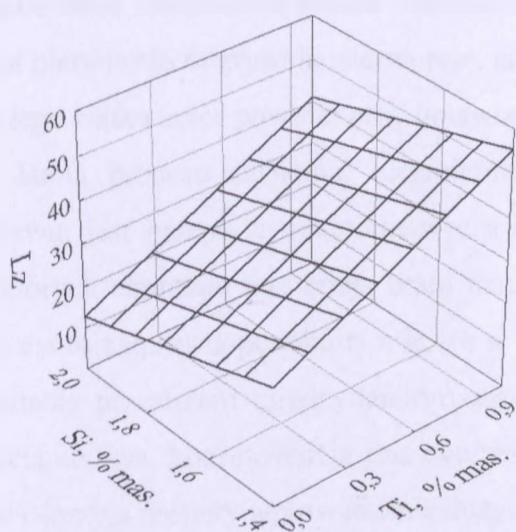
Odpowiednio do tego podziału ponownie wyznaczono zależności pomiędzy zawartością tytanu i krzemu w staliwie, a wartością parametru L_z - patrz równ (41) i (42). Graficzną postać równań przedstawiono na rysunku 93.

$$L_z = 61.45 - 28.2 \times Ti - 24.4 \times Si \quad (41)$$

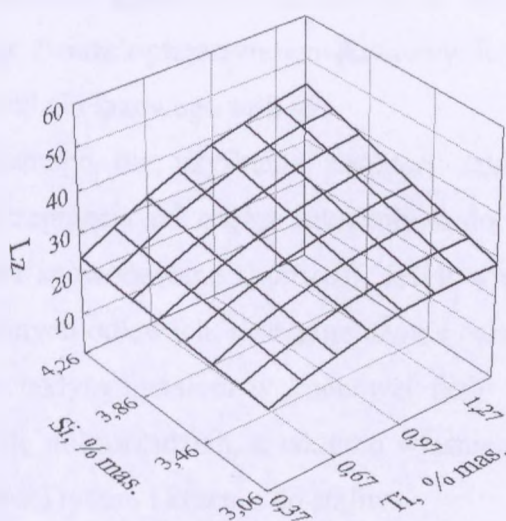
$$R^2=0.97, F=92$$

$$L_z = 10.8 - 11.1 \times Ti^2 + 9.1 \times Ti \times Si \quad (42)$$

$$R^2=0.91, F=20$$



Si < 2%



Si > 3%

Rys. 93. Wpływ tytanu i krzemu na rozdrobnienie struktury staliwa w skali makro

Kierunek oddziaływanie tytanu na wartość L_z w całym badanym zakresie zawartości jest taki sam – obserwujemy wzrost rozdrobnienia kryształów słupkowych - przy czym stopień tego oddziaływanie słabnie powyżej 1% Ti (patrz rys. 93). Natomiast wzrost zawartości krzemu do około 2% sprzyja tworzeniu się struktury grubokryształicznej, natomiast powyżej 3% jego oddziaływanie przybiera odwrotny kierunek – stopień rozdrobnienia kryształów wzrasta. W przypadku tytanu jego modyfikujący wpływ na strukturę można próbować wyjaśniać, wskazując na inicjującą rolę węglików tytanu w procesie krystalizacji staliwa. Autor jeszcze nawiąże do tej kwestii omawiając mikrostrukturę staliwa.

W przypadku krzemu próba interpretacji postaci równania (9) jest trudniejsza. Należało oczekiwać - mając na uwadze, że wzrost zawartości krzemu w staliwie wpłynie na wzrost aktywności węgla w roztworze - wzrostu ilości cząstek węglików zarówno prostych

jak i złożonych wydzielających się w procesie krystalizacji co powinno wpłynąć na rozdrobnienie struktury. Taki proces nie znajduje jednak potwierdzenia w postaci równania (41). W drugim z badanych zakresów postać równania jest podobna do postaci równań już wcześniej analizowanych (patrz rys. 91 i 92), jednak kierunek oddziaływania tytanu i krzemu jest przeciwny niż w przypadku poprzednio analizowanych wielkości $\Delta(T_L - T_K)$ i ρ . Ten fakt oznacza, że rozdrobnienie struktury pogarsza warunki krzepnięcia (zasilania w trakcie krzepnięcia) odlewu. Na tym etapie rozważań, można już przyjąć, że pomiędzy stwierdzonym faktem tworzenia się w określonych stopach w końcowej fazie krzepnięcia drugiej (najprawdopodobniej) eutektyki (tworzenie się fazy G w stanie lanym) i wiązania tego z dużą zawartością tytanu i krzemu w staliwie, a pozostałymi faktami, w których te dwa pierwiastki odgrywają istotną rolę, istnieje związek przyczynowo-skutkowy. Również do tego wątku autor powróci przy omawianiu składu fazowego staliwa.

Istotą procesu zasilania, niezmiernie ważnego dla uzyskania struktury zdrowego odlewu, jest przepływ materiału w czasie krzepnięcia od części zakrzepłych do części w których aktualnie występują braki materiału spowodowane skurczem. Jeżeli więc, tak jak ma to najprawdopodobniej miejsce w badanych odlewach, następuje istotne osłabienie zasilania przestrzeni międzydendrytycznych ciekłym metalem w końcowej fazie krzepnięcia staliwa, konsekwencją jest tworzenie się mikrorzadzizn, a takiemu właśnie procesowi sprzyja niestety wprowadzanie dużych ilości tytanu i krzemu do staliwa.

Ta część analizy wyników, poza przedstawionym opisem możliwości sterowania badanymi właściwościami staliwa poprzez dobór dodatków stopowych, pozwala również na potwierdzenie, ogólnie znanego, ale wartego ciągłego podkreślenia stwierdzenia, że morfologia krzepnięcia, czyli kształtowanie się struktury krystalicznej odlewu w skali makroskopowej ma bardzo duże znaczenie zarówno w procesie zasilania odlewu jak i uzyskiwania ostatecznych właściwości użytkowych.

Efekt rozdrobnienia struktury obserwuje się również w mikro skali – patrz rys. 54÷56. Na podstawie obrazów mikrostruktury stopów, i w tym przypadku należy ogólnie stwierdzić, że wzrost zawartości w staliwie wszystkich badanych pierwiastków prowadzi do jego bardziej drobnoziarnistej struktury. Oceny tego rozdrobnienia dokonano na podstawie pomiaru odległości między drugorzędowymi ramionami dendrytów (λ) wyprowadzając na tej podstawie zależność opisaną równaniem (11). Z postaci równania wynika, że pierwiastkami decydującymi o zmniejszaniu się wartości λ jest zawartość tytanu i niobu w staliwie. Ich oddziaływanie jest w przybliżeniu jednakowe, przy czym wprowadzane łącznie działają efektywniej. Ten fakt jest całkowicie zgodny z rolą jaką mogą pełnić pierwiastki

stabilizujące w procesie modyfikacji staliwa. Powstająca podczas krzepnięcia staliwa eutektyka węglkowo-austenityczna ogranicza wzrost ziarn austenitu pierwotnego i osi dendrytów. Przy dużym udziale eutektyki w stopie, zależnej zarówno od zawartości węgla, szybkości krzepnięcia jak i dodatków stopowych niobu i/ lub tytanu, mikrostruktura staliwa staje się drobniejsza. Zmiany te, jak wiadomo, wywierają wpływ na parametry wytrzymałościowe stopu przez [39]:

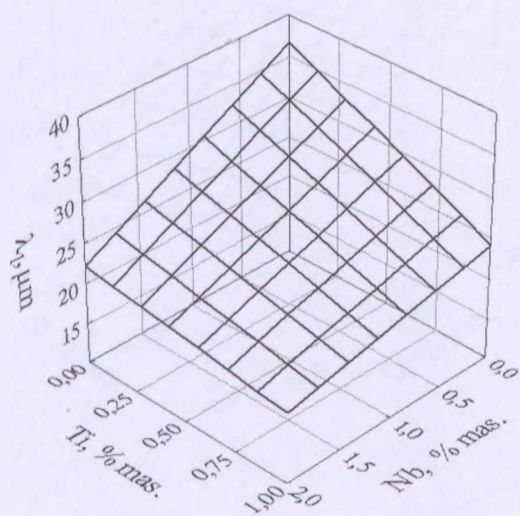
- działanie składników stopowych,
- parametry mikrostruktury pierwotnej (wielkość dendrytów),
- morfologię fazy węglkowej na granicach ziarn austenitu.

Również w tym przypadku analizując czynniki wpływające na wartość λ dokonano rozdziału stopów na podobnych zasadach jak dla parametru L_z – patrz równ. (43) i (44).

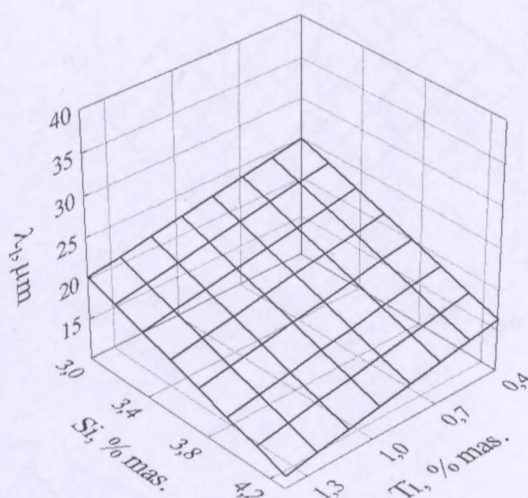
$$\lambda = 36.6 - 7.2 \times Nb - 12.3 \times Ti + 2.9 \times Si \times Nb \times Ti \quad (43) \quad \lambda = 46.45 - 6.6 \times Si - 4.9 \times Ti \quad (44)$$

$$R^2=98, F=73$$

$$R^2= 0,93, F=28$$



Si < 2%



Si > 3%

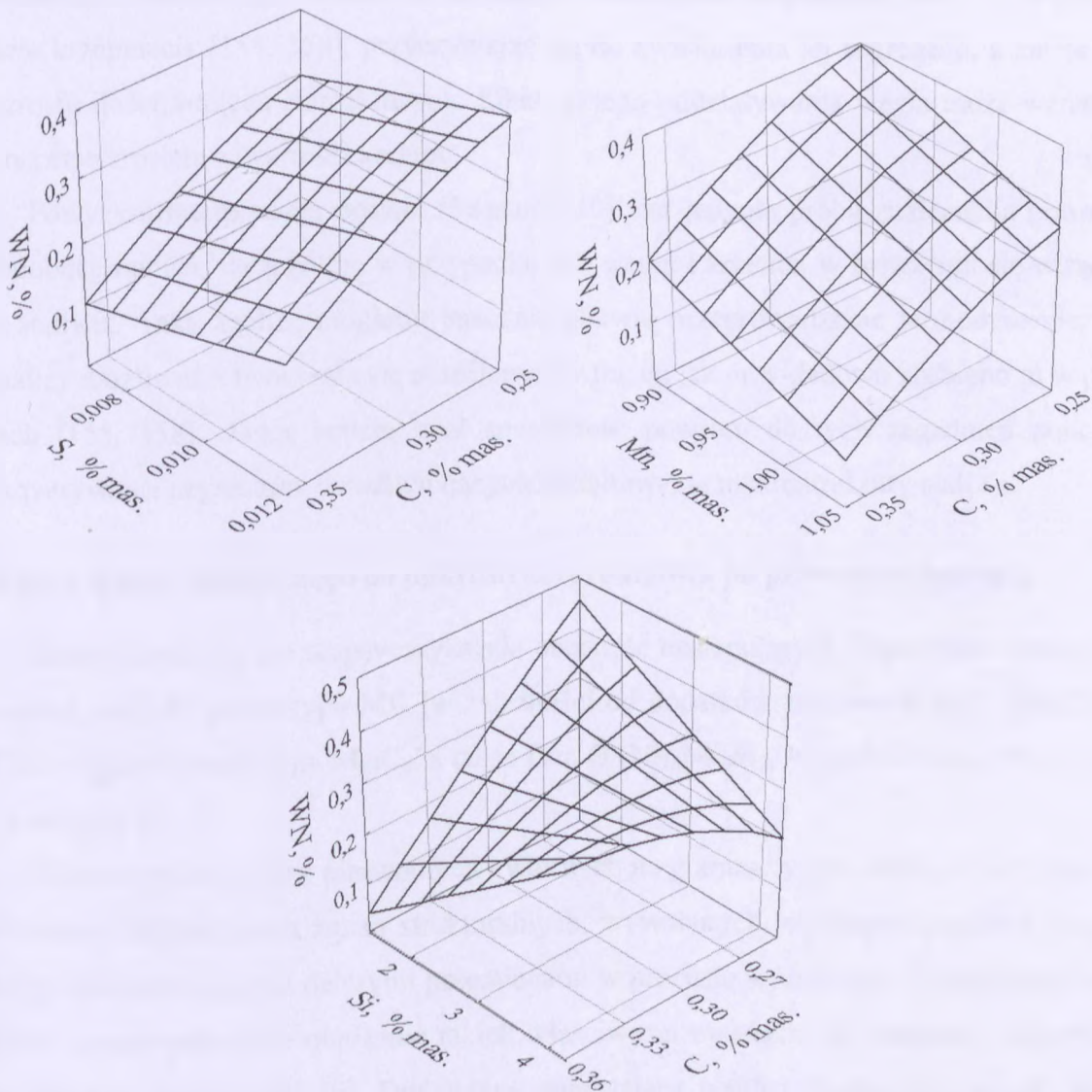
Rys. 94. Wpływ tytanu, niobu i krzemu na mikro rozdrobnienie struktury staliwa

W wyznaczonych równaniach, w stosunku do równania (11) istotny wpływ na wartość λ ma również krzem. Brak jego obecności w równaniu (11) nie musi oznaczać, że jest on nieistotny. Generalnie wszystkie przytoczone w rozprawie równania wyznaczano kierując się przede wszystkim otrzymaniem jak najwyższych wartości parametrów oszacowania statystycznego, stąd brak w równaniu (11) krzemu sugeruje jedynie, że nie ma on wpływu na wartość λ , lub wpływ ten jest pomijalnie mały.

O wartości λ w pierwszej grupie stopów (równ. (43)) decyduje przede wszystkim zawartość niobu i tytanu, a postać równania jest bardzo zbliżona do ogólnej postaci

wyznaczonej dla piętnastu stopów (równ. (11)). Natomiast dla drugiej grupy stopów (zawierających powyżej 3% krzemu) równanie przyjmuje inną postać, znaną z poprzednich równań i nie wymagającą już komentarza - rozdrobnienie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tytanu i krzemu w staliwie i w tym obszarze składu chemicznego staliwa należy wiązać to z tworzeniem się fazy G.

Wpływ składu chemicznego staliwa na ilość wtrąceń niemetalicznych (NW), opisany równaniem (10), wskazuje wprost na siarkę jako składnik tworzący wtrącenia endogeniczne – wraz ze wzrostem jej zawartości wzrasta wartość NW - patrz rys. 95. Przy wysokiej zawartości manganu tworzą się przede wszystkim siarczki manganu [29, 155, 158] łatwo identyfikowalne w strukturze stopów, ze względu na swoją zwartą wielościenną postać.



Rys. 95. Wpływ zawartości dodatków stopowych na ilość wtrąceń niemetalicznych w staliwie - równ. (10)

W równaniu obecny jest także mangan, którego pozytywny wpływ na wartość NW można wiązać z faktem wstępnego odtleniania staliwa żelazomanganem. Pozostałe dwa pierwiastki występujące w równaniu (węgiel i krzem), jak pokazuje rysunek (95), są z sobą interakcyjnie powiązane. Kierunek oddziaływania na wartość NW zmienia się w zależności od ich zawartości w staliwie. Na zawartość zanieczyszczeń w staliwie (NW) wpływa głównie zawartość siarki oraz węgla – patrz równ. (10). Rola węgla w procesie usuwania wtrąceń niemetalicznych mogłaby być następująca – wzrost zawartości węgla w staliwie obniża wartość temperatury T_L stąd wzrasta temperatura przegrzania, co wydłuża czas w którym wtrącenia mogą wypływać z ciekłego metalu, ale też zmniejsza prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji wykładzinowej, a więc nie sprzyja powstawaniu wtrąceń egzogenicznych będących produktem erozji i korozji wyłożenia pieca. Z drugiej strony, wzrost zawartości węgla w staliwie powoduje zwiększenie aktywności siarki w końcowej fazie krzepnięcia [155, 158], przyczyniając się do zwiększenia jej segregacji, a zatem do wzrostu ilości wtrąceń siarczkowych. Efekt takiego oddziaływania węgla może wzrastać wraz ze wzrostem zawartości krzemu.

Powyższa interpretacja postaci równania (10) jest jedynie próbą znalezienia prawdopodobnego opisu, szczególnie w przypadku roli węgla i krzemu, w tworzeniu się wtrąceń w staliwie. Taką analizę mogłoby znacznie ułatwić przeprowadzenie termodynamicznej analizy możliwości tworzenia się określonych wtrąceń jak przykładowo zrobiono to w pracach [155, 158]. Autor będzie miał sposobność powrotu do tych zagadnień podczas rozpatrywania czynników umożliwiających kształtowanie mikrostruktury staliwa.

Wpływ składu chemicznego na mikrostrukturę staliwa po procesie wyżarzania

Identyfikacja fazowa stopów wykazała obecność następujących składników fazowych: austenit, węgliki proste typu MC (w zależności od dodatków stopowych NbC, (Nb,Ti)C, TiC), węgliki chromu typu $M_{23}C_6$, a także faza G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$, $Ni_{16}(Nb,Ti)_6Si_7$, $Ni_{16}Ti_6Si_7$) – patrz tab. 22.

Morfologia węglików pierwotnych i wtórnych na granicach ziarn austenitu zmienia się w efekcie zachodzących zmian strukturalnych, wywołanych ich rozpuszczaniem, koagulacją i koalescencją oraz dalszymi przemianami w procesie wyżarzania. Wydzielanie węglików zawsze powoduje obniżenie takich właściwości materiału jak udarność, odporność na korozję, plastyczność [6]. Dodatkowo, powstająca wzdłuż granic ziarn ciągła siatka węglików wtórnych czyni staliwo podatnym na tworzenie się mikroporów i mikropęknięć [45].

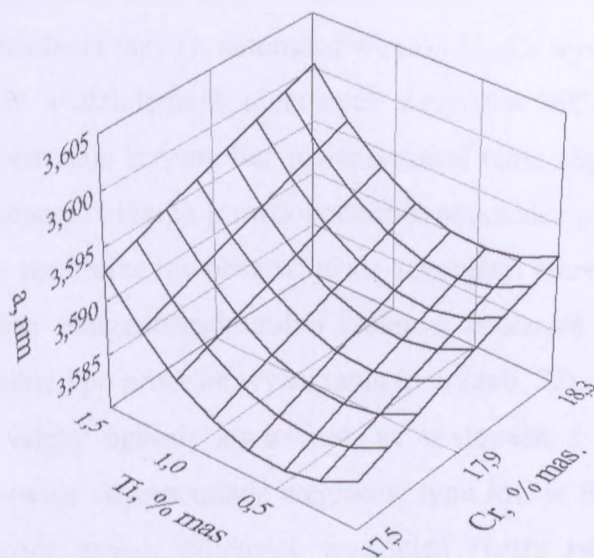
Przy dużej zawartości krzemu (powyżej 3%) i jednocześnie dużej zawartości obu pierwiastków stabilizujących pojawia się w strukturze już w stanie lanim faza G, która krzepnie w postaci mieszaniny eutektycznej (stopy 4, 7, 9, 10, 12) – patrz na przykład rys. 83. Potwierdza to również wartość parametru sieciowego równa 1.12 nm [47]– patrz tab. 22.

Dodatki stabilizujące zmieniają rodzaj i kształt wydzieleni węglików powstających w trakcie krzepnięcia. Staliwo bez dodatków niobu i tytanu charakteryzuje się prawie ciągłą linią wydzieleni węglików $M_{23}C_6$ w obszarach międzydendrytycznych i na granicach ziarn. Dodatek tytanu sprzyja pojedynczym, globularnym wydzieleniom węglików prostych MC, podczas gdy wydzielenia węglików MC w stopach z dodatkiem niobu mają kształt wydłużonych pałeczek ułożonych pod różnymi kątami na płaskim zglądzie i przybierają charakterystyczny kształt „chińskiego pisma” – patrz rys. 54, 56. Tytan wydaje się być skuteczniejszym stabilizatorem jeżeli chodzi o wyeliminowanie ze struktury wydzieleni węglików chromu typu $M_{23}C_6$. Nie obserwowano węglików $M_{23}C_6$ w strukturze stopu w stanie lanim przy zawartości 1% Ti, podczas gdy identyfikowano je w stopie zawierającym niob w ilości 1.84% - patrz rys. 76 i 78a. Ten rodzaj węglika pojawia się także, i to w obu przypadkach, w charakterze bardzo drobnych wydzieleni wtórnych po procesie wyżarzania - patrz rys. 67 i 69. Przy mniejszych zawartościach pierwiastków stabilizujących w strukturze stopów występują zarówno węgliki typu MC jak i węgliki typu $M_{23}C_6$.

W zależności od wzajemnego udziału tytanu i niobu w składzie chemicznym staliwa kształt pierwotnych węglików MC ulega zmianie, przyjmując postać bardziej globularnych, charakterystycznych dla węglików tytanu lub bardziej wydłużonych wydzieleni w stopach z przewagą niobu. Obecność krzemu również wpływa na charakter wydzieleni pierwotnych. Przy dużej zawartości krzemu i pierwiastków stabilizujących obserwuje się w strukturze stopów już w stanie lanim obecność fazy G. Po procesie wyżarzania faza ta pojawia się również w pozostałych stopach z mniejszą zawartością krzemu. Analiza dyfrakcyjna wykazała, że w stopie 1, gdzie zawartość krzemu jest stosunkowo niska (1.69%) w stanie lanim również identyfikuje się fazę G (patrz. rys. 63), chociaż nie stanowi ona odrębnych wydzieleni w strukturze - patrz rys. 79.

Parametr sieciowy austenitu stopów w stanie wyżarzonym istotnie zależy od zawartości manganu i chromu, a następnie tytanu, przy czym wzrost ten w przypadku ostatniego z pierwiastków obserwuje się dopiero po przekroczeniu 0.5% jego zawartości w stopie - patrz rys. 96. Wpływ chromu na wzrost wartości parametru sieciowego można wiązać ze spadkiem udziału węglików typu $M_{23}C_6$ w strukturze staliwa odpowiednio do wzrostu

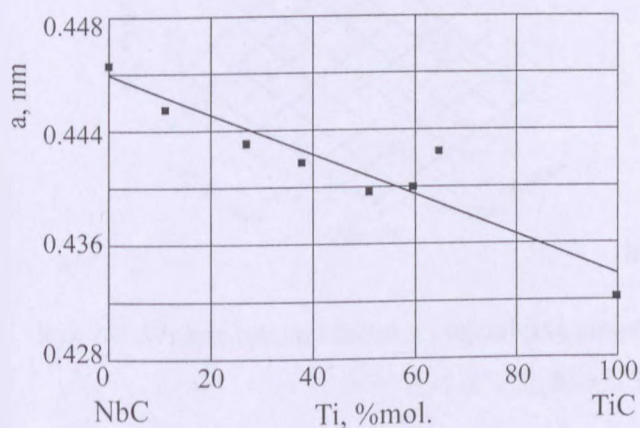
zawartości pierwiastków stabilizujących. Rola pozostałych pierwiastków występujących w równaniu wymaga przeprowadzenia dodatkowych analiz.



Rys. 96. Zmiana parametru sieciowego austenitu w staliwie po procesie wyżarzania - równ. (12)

Zmianę wartości parametru sieciowego pozostałych faz w funkcji składu chemicznego staliwa można również przedstawić za pomocą równań o wysokich współczynnikach oszacowania statystycznego - patrz równ. (14)-(16).

W obecności niobu i tytanu obok pojedynczych węglików powstają także węgliki MC, które wykazują nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność obu tych pierwiastków. Parametr sieciowy zidentyfikowanych w stopach węglików (Nb, Ti)C opisano za pomocą prostej zależności liniowej, w której zmienną jest udział molowy pierwiastków- patrz rys. 97. Uzyskana zależność jest zgodna z danymi literaturowymi [45].



Rys. 97. Parametr sieciowy węglików MC, równ. (17)

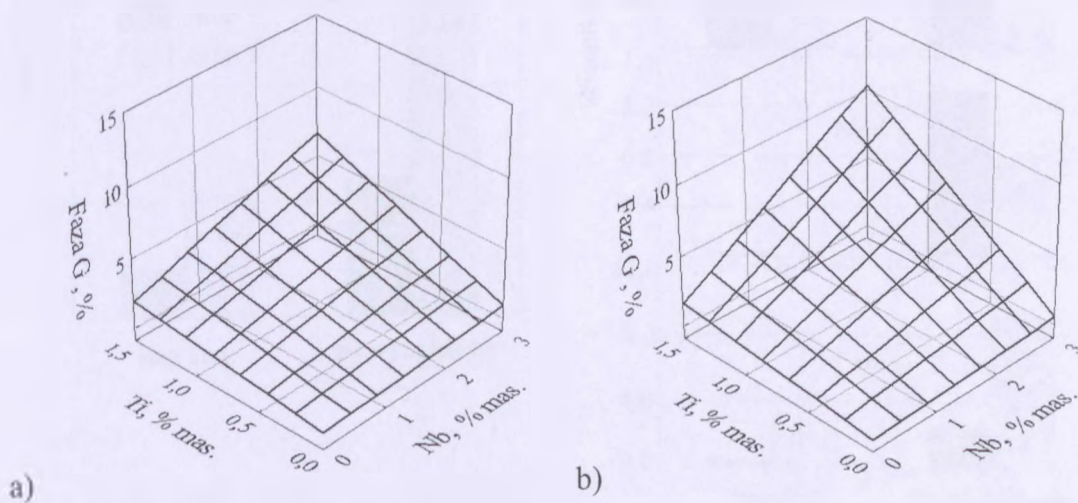
Proces wyżarzania stopów prowadzi do wielu przemian, które obserwuje się w strukturze. Są to zarówno wtórne procesy wydzieleniowe, przemiany fazowe jak i rozrost wydzielen pierwotnych.

W osnowie stopów obserwuje się wydzielenia wtórne różnego typu. Na ogół są to wydzielenia węglików chromu typu $M_{23}C_6$ - patrz rys. 65, 67, 82, 84. W niektórych przypadkach (np.: stop 1 - rys. 80 i stop 9 - rys. 84) jako wtórne obserwuje się w osnowie wydzielenia fazy G, natomiast węgliki $M_{23}C_6$ występują jedynie w otoczeniu fazy G.

W wydzieleniach niektórych węglików MC (patrz rys. 71) stwierdzono zwiększoną koncentrację krzemu bez towarzyszącej temu segregacji niklu, który współtworzy fazę G. Segregacja krzemu prawdopodobnie poprzedza przemianę węglików MC w fazę G. Mimo że w strukturze nie obserwuje się segregacji pierwiastków charakterystycznych dla fazy G, analiza rentgenostrukturalna izolatów wskazała jednak na jej obecność (w niewielkich ilościach) po procesie wyżarzania (patrz tab. 22).

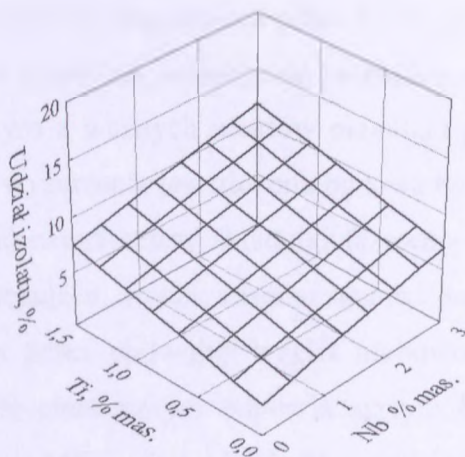
Należy ogólnie stwierdzić, że w stopach z dodatkiem pierwiastków stabilizujących obserwuje się przemianę węglików typu MC w fazę G. Przemianie tej na ogół towarzyszy znaczny wzrost objętości wydzielen (patrz rys. 56), a także wydzielenie węglików wtórnych typu $M_{23}C_6$ - patrz rys. 65, 72, 77, 78b, 80.

Porównanie udziału objętościowego fazy G w stopach (patrz rys. 98) oraz ilości izolatu uzyskanego ze stopów po procesie wyżarzania (patrz rys. 99a) dowodzi, że istnieje zależność pomiędzy ilością izolatu a składem fazowym staliwa (patrz rys. 99b).

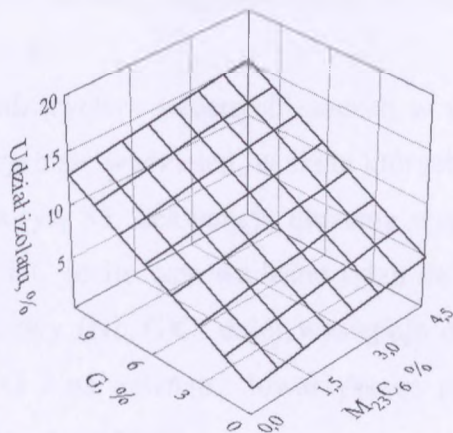


Rys. 98. Wpływ tytanu i niobu na udział procentowy fazy G w staliwie po procesie wyżarzania:

a) 1.5% Si, b) 3% Si, równ. (19)



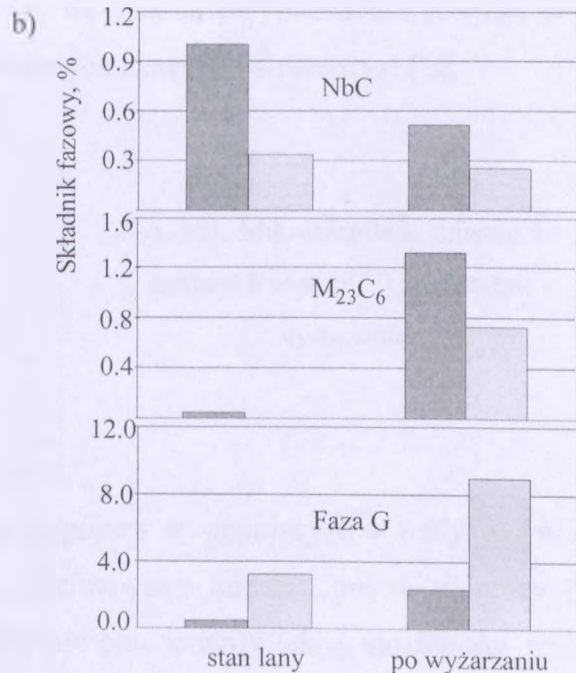
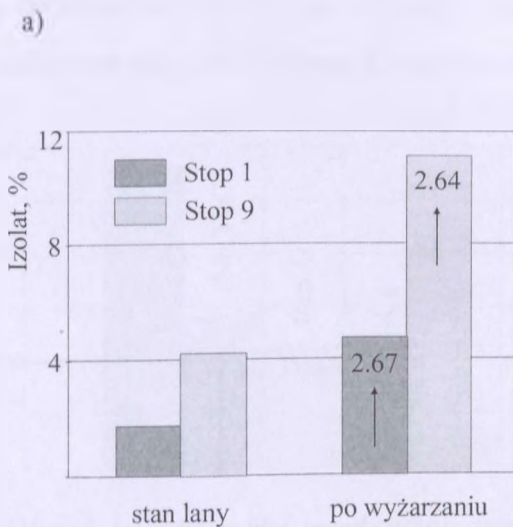
a)



b)

Rys. 99. Wpływ tytanu i niobu na udział izolatów w staliwie zawierającym 3% Si (a) (równ. (13)) oraz wpływ ilości fazy G i węglików $M_{23}C_6$ na udział izolatów (b) (równ. (22))

Ilość izolatów uzyskanego ze stopów w stanie litym i po procesie wyżarzania dowodzi, że sumaryczna ilość wydzieliń w staliwie wskutek procesu wyżarzania wzrosła ponad 2.5-krotnie – patrz rys. 100.



Rys. 100. Udział objętościowy izolatów oraz składników fazowych w stopach 1 i 9 w stanie litym i po procesie wyżarzania a) izolat, b) składniki fazowe

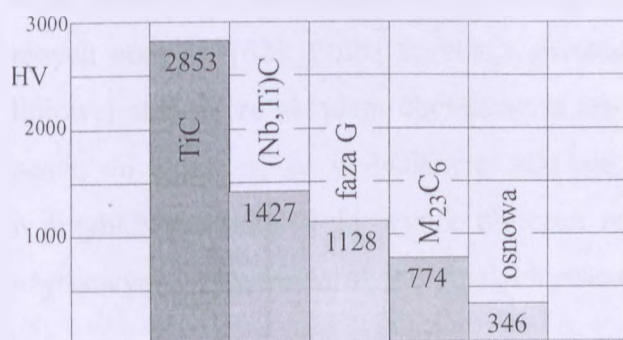
Zwiększenie udziału objętościowego wydzieliń, co jest zrozumiałe, obserwuje się również w strukturze stopów - patrz rys. 65. Ten przyrost wiąże się ze wzrostem zawartości dwóch faz, przede wszystkim fazy G oraz w mniejszym stopniu węglików $M_{23}C_6$ - rys. 99.

Jednocześnie w obu stopach (stop 1 i 9) zmniejsza się ilość węglików typu MC, co może stanowić dowód na zachodzenie przemiany $MC \rightarrow G$.

Jednym z ważnych efektów przemian zachodzących w badanych stopach w wyniku procesu wyżarzania jest złożona budowa tworzących się wydzielen, w skład których mogą wchodzić nawet cztery składniki fazowe – patrz rys. 85. Sekwencja ułożenia wydzielen jest następująca: środek zawsze stanowi węgiel TiC (o ile wprowadzono tytan do stopu) otoczony przez podwójny węgiel niobowo-tytanowy $(Nb,Ti)C$, dalej występuje otoczka o składzie chemicznym odpowiadającym fazie G i na zewnątrz towarzyszące na ogół przemianie $MC \rightarrow G$ wydzielenia węglików chromu typu $M_{23}C_6$.

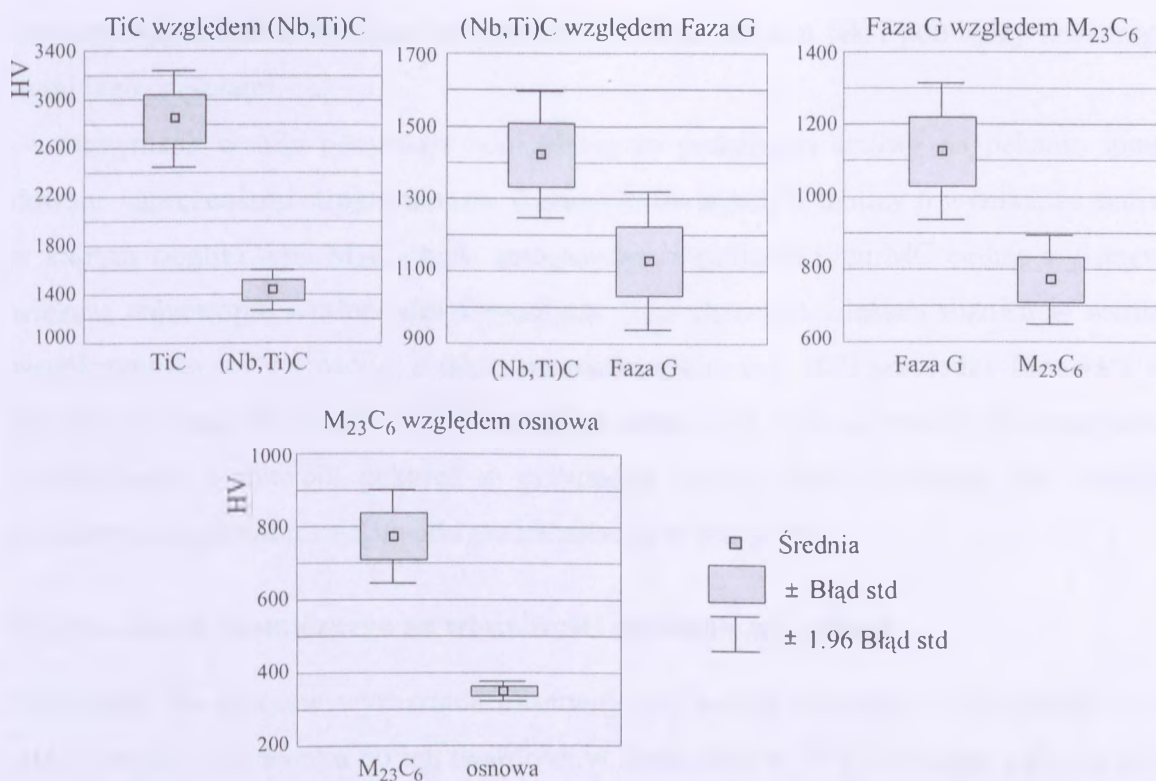
Badania wykonane metodą EBSD (patrz rys. 75) potwierdzają opisany rozkład wydzielen. Wyniki tych analiza ponadto pokazują, że otoczka stanowiąca fazę G składa się z wielu drobnych ziarn o różnej orientacji krystalograficznej.

Fazy obecne w staliwie można odróżnić (identyfikować), przy odpowiednio przygotowanej bazie informacji, za pomocą pomiarów mikrotwardości – patrz rys. 101. Wartości prawdopodobieństwa p (zaistnienia statystyki testowej t) są mniejsze od przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0.05$, co wskazuje, że we wszystkich przypadkach występuje istotna różnica pomiędzy wartościami średnimi zmiennych losowych – patrz rys. 102.



Rys. 101. Mikrotwardość składników fazowych w stopie 9 po procesie wyżarzania

Wcześniej taką próbę rozróżniania typu węglików występujących w tradycyjnym oraz stabilizowanym staliwie austenitycznym podejmowano między innymi w pracy [34]. Jednak wyniki przeprowadzonych pomiarów nie potwierdziły takiej możliwości zastosowania pomiaru mikrotwardości. Obecnie wykazano, że przy odpowiednio dużych wymiarach wydzielen taka identyfikacja jest możliwa. Same pomiary co prawda wymagają bardzo dużej staranności i cierpliwości, ale pozwala to czasami uniknąć korzystania ze znacznie kosztowniejszych technik badawczych.



Rys. 102. Mikrotwardość składników fazowych w stopie 9 – wynik testu t dla dwóch zmiennych zależnych

W wyniku przeprowadzonych badań dylatometrycznych otrzymano dylatogramy w przybliżeniu o prostoliniowym przebiegu (patrz rys. 51) co potwierdza wyniki badań innych autorów [62]. Próba korelacji wartości średniego współczynnika rozszerzalności liniowej stopów ze składem chemicznym staliwa nie potwierdziła istnienia takiej zależności, co oznacza, że w badanym zakresie zmienności pierwiastków wartość ta jest w przybliżeniu stała. Taki wynik obliczeń należy uznać za korzystny dla właściwości użytkowych odlewów żarowytrzymałych pracujących w zmiennym polu temperatury.

W przeprowadzonych badaniach nie ujęto zagadnień związanych z wpływem materiału odlewu na jego trwałość w warunkach pracy w zmiennym polu temperatury – odporności na zmęczenie cieplne. Należy jednak przynajmniej krótko ten fakt skomentować w odniesieniu do otrzymanych wyników badań składu fazowego staliwa.

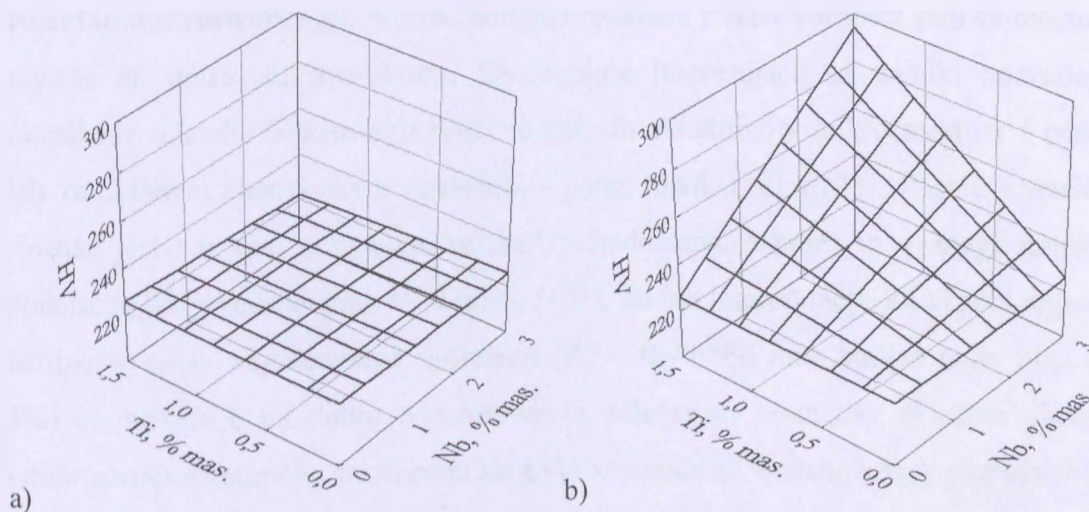
Skutkiem procesu zmęczenia cieplnego jest przede wszystkim tworzenie się i rozwój pęknięć prowadzących do dekohezji ścianek (patrz rys. 46 i 47) i/ lub deformacja całości bądź fragmentów odlewów. Pęknięcia mogą być wywołane naprężeniami strukturalnymi jak i cieplnymi. Te pierwsze wynikają z dużego zróżnicowania właściwości termicznych i mechanicznych pomiędzy osnową stopu a węglnikami, a drugie z różnicy rozszerzalności

cieplno-objętościowej zarówno na przekroju ścianek odlewu jak i pomiędzy poszczególnymi jego częściami.

Otrzymane wyniki pozwalają odnieść się do podatności staliwa na pękanie spowodowane naprężeniami strukturalnymi. Z danych zawartych w tabelicy 6 wynika, że staliwo, w którym węgliki typu $M_{23}C_6$ będą zastępowane węglkami typu MC będzie wykazywać większą anizotropię właściwości fizycznych. Powodem jest większa różnica w wartości współczynnika α i gęstości ρ , a także twardości (patrz rys. 102) pomiędzy osnową a wydzieleniami typu MC niż $M_{23}C_6$. W praktyce oznacza to większą podatność materiału do zarodkowania i rozwoju pęknięć w przypadku staliwa stabilizowanego niż niestabilizowanego, co potwierdzają wyniki przedstawione w pracy [73].

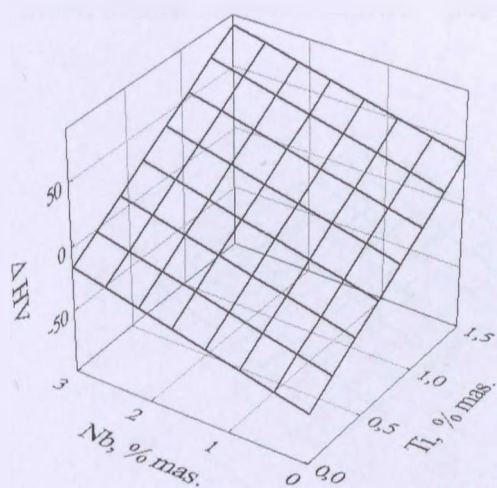
Wpływ składu chemicznego na właściwości mechaniczne staliwa

Twardość. Po procesie wyżarzania obserwuje się wzrost twardości w przypadku wszystkich stopów w stosunku do ich twardości w stanie lanym. Wielkość tego wzrostu zależy zarówno od dodatku pierwiastków stabilizujących oraz zawartości krzemu. Jeżeli zawartość krzemu w stopie nie przekracza 2%, zarówno tytan jak i niob nie powodują znaczącego wzrostu twardości staliwa - patrz rys. 103a. Jednak przy większej zawartości krzemu obecność obu pierwiastków stabilizujących wpływa wyraźnie na przyrost twardości - patrz rys. 103b. Przyrost ten wynika prawdopodobnie z obserwowanej przemiany $MC \rightarrow G$, której efektem jest również duży przyrost ilości wydzielań w strukturze stopów - patrz rys. 99.



Rys. 103. Twardość HV staliwa po procesie wyżarzania: a) 2%Si, b) 3%Si, równ. (23)

Mikrotwardość osnowy. Mimo zadowalających korelacji pomiędzy mikrotwardością osnowy a składem chemicznym staliwa zarówno w stanie lanym jak i po procesie wyżarzania oraz w przypadku zmian mikrotwardości (spadku i wzrostu jej wartości) wywołanych procesem wyżarzania stopów, uzyskane równania z powodu licznych, równoległe zachodzących w strukturze przemian są znacznie rozbudowane a ich dokładna analiza jest przez to skomplikowana. Wpływ niobu i tytanu, stymulowany równoczesną zawartością krzemu w stopie, generalnie sprzyja wydzielaniu wtórnych węglików chromu typu $M_{23}C_6$ (bardzo drobne wydzielania – patrz rys. 67÷69) z powodu uwalniania węgla w przemianie $MC \rightarrow G$. W wyniku tych procesów obserwuje się umocnienie wydzieleniowe staliwa i tym samym wzrost mikrotwardości osnowy – patrz rys. 104. Taki sposób oddziaływania potwierdza obecność chromu w równaniu przedstawionym pod rysunkiem 104.



Rys. 104. Wpływ niobu i tytanu na zmianę mikrotwardości osnowy staliwa zawierającego 2% Si po procesie wyżarzania – wg równ.:

$$\Delta HV = -3063.6 + 72.6 \times Si + 158.8 \times Cr - 361.5 \times Nb + 65.8 \times Ti + 322.9 \times Nb \times Si^{-1} + 64.3 \times Nb \times C^{-1}$$

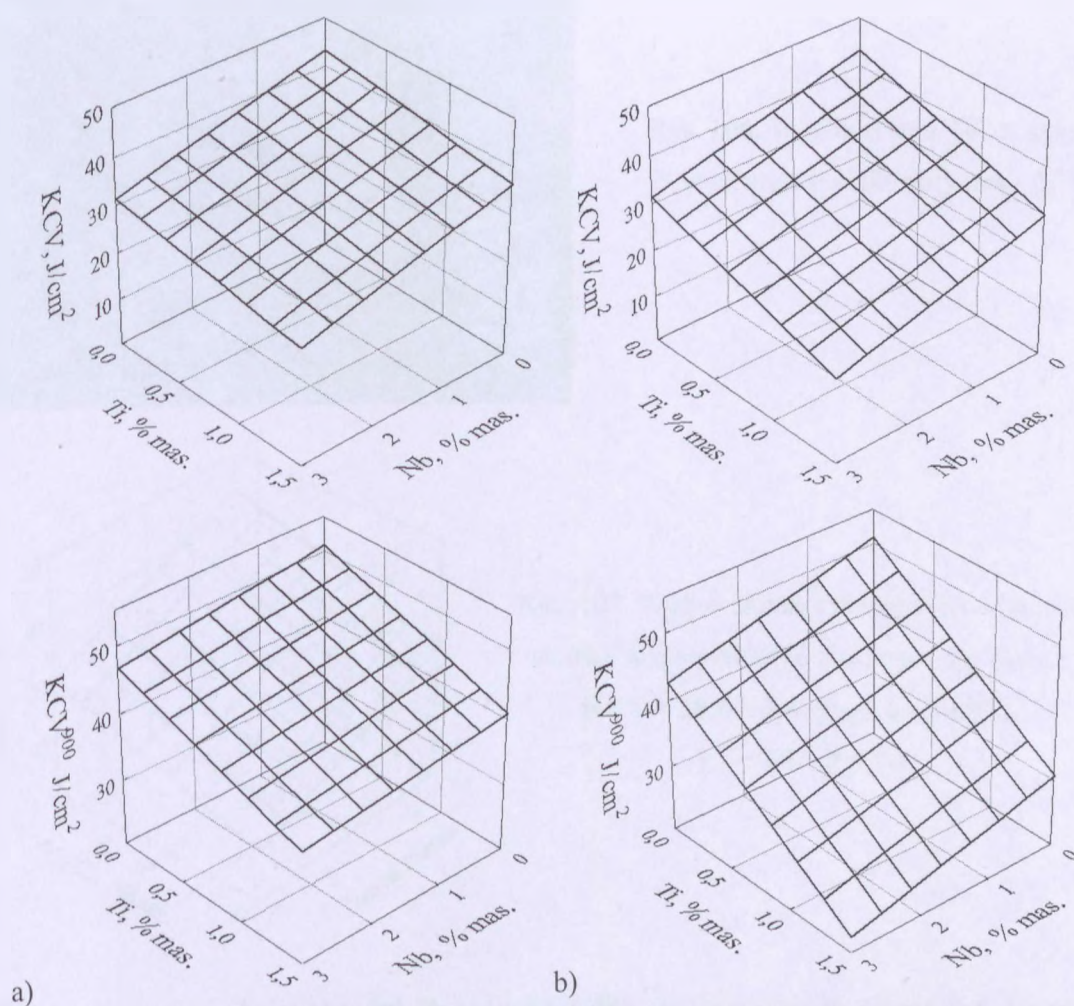
$$R^2 = 0.89, F = 10 \quad (26)$$

Rozkład mikrotwardości. Wyniki badania rozkładu mikrotwardości staliwa można wykorzystać do opisu mikrostruktury. Szczególnie interesujące są wyniki pozwalające na określenie udziału ilościowego poszczególnych składników mikrostruktury i powiązanie ich ze składem chemicznym materiału - patrz równ. (27) i (28). Postać wyznaczonych równań jest i w tym przypadku bardzo rozbudowana, a przez to wymaga innego nieco podejścia, jak przedstawiono to w pracy [153], do ich interpretacji. Równania regresji mają bardzo wysokie współczynniki korelacji ($R^2 = 0.99999$) oraz bardzo mały błąd (poniżej 5%) co wskazuje na dobre odwzorowanie zależności pomiędzy składem chemicznym i mikrostrukturą stopów. Jak można się było spodziewać, badane cztery pierwiastki (Si, Ti, Nb, Al) wykazały silny wpływ na zmierzone parametry (przy opracowywaniu wyników [153] wzięto również pod uwagę zawartość aluminium wprowadzanego jako odtleniacz w trakcie wytapiania stopów, ponieważ przy pomiarach losowych zachodziła również

możliwość trafienia węglnika na wtrącenia niemetaliczne). Zawartość krzemu ma szczególnie silny wpływ na właściwości osnowy, podczas gdy niob i tytan wspólnie z węglem i chromem wykazały silny wpływ na właściwości eutektyki i wydzielen (ich udział objętościowy i mikrotwardość).

Ważnym wnioskiem z tej części badań jest stwierdzenie, że udział objętościowy czterech składników mikrostruktury oraz ich mikrotwardość można przewidzieć na podstawie składu chemicznego staliwa.

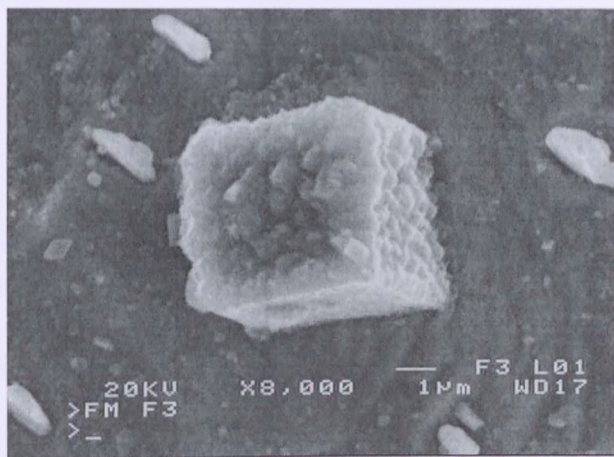
Udarność KCV. Analiza wyników pomiaru udarności wskazuje, że zależność opisująca wpływ niobu, tytanu i krzemu (patrz równ. (35) i (36)) na ten parametr ma charakter podobny jak w przypadku wpływu tych pierwiastków na obecność fazy G w staliwie. Zarówno w temperaturze otoczenia jak i w temperaturze 900°C wzrost zawartości tytanu i niobu obniża udarność staliwa – patrz rys. 105.



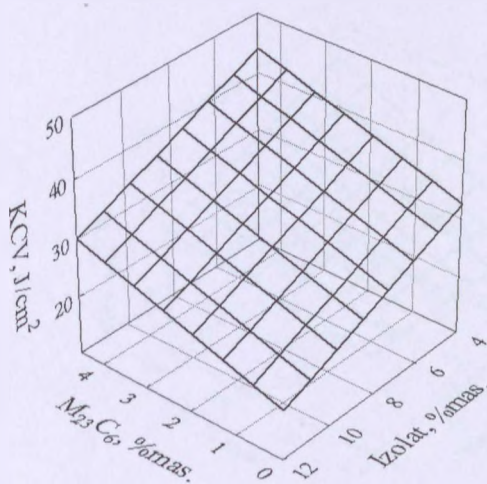
Rys. 105. Wpływ niobu i tytanu na udarność staliwa w temperaturze otoczenia (KCV) równ. (34) oraz w 900°C (KCV⁹⁰⁰) równ. (35) przy zawartości krzemu a) 1.5%, b) 3%

Ten sam kierunek oddziaływania wykazuje krzem. W temperaturze 900°C, na podstawie postaci równania (36), można uważać że tytan ma większy wpływ na obniżenie udarności niż niob. Dodatek tytanu sprzyja tworzeniu dużych sześciennych wydzieleni TiC (patrz rys. 106), o bardzo wysokiej twardości, które mogą działać jak karb i obniżać udarność staliwa.

Analiza wyników pomiaru udarności w temperaturze otoczenia, odniesiona do składu fazowego staliwa wskazuje, że wydzielenia węglików typu $M_{23}C_6$, występujących w postaci drobnych wydzieleni wtórnych w osnowie (patrz rys. 65, 67, 69) mają w sumie pozytywny wpływ na udarność stopów – patrz rys. 107. Natomiast pozostałe wydzielenia, opisane wspólnie przez udział procentowy izolatu w staliwie V_{iz} obniżają udarność. Ich negatywny wpływ wiąże się prawdopodobnie z tym, że występują one przede wszystkim na granicach obszarów międzidendrytycznych i granicach ziarn.



Rys. 106. Węglík tytanu TiC w stopie 2 po ekstrakcji elektrolitycznej, SEM



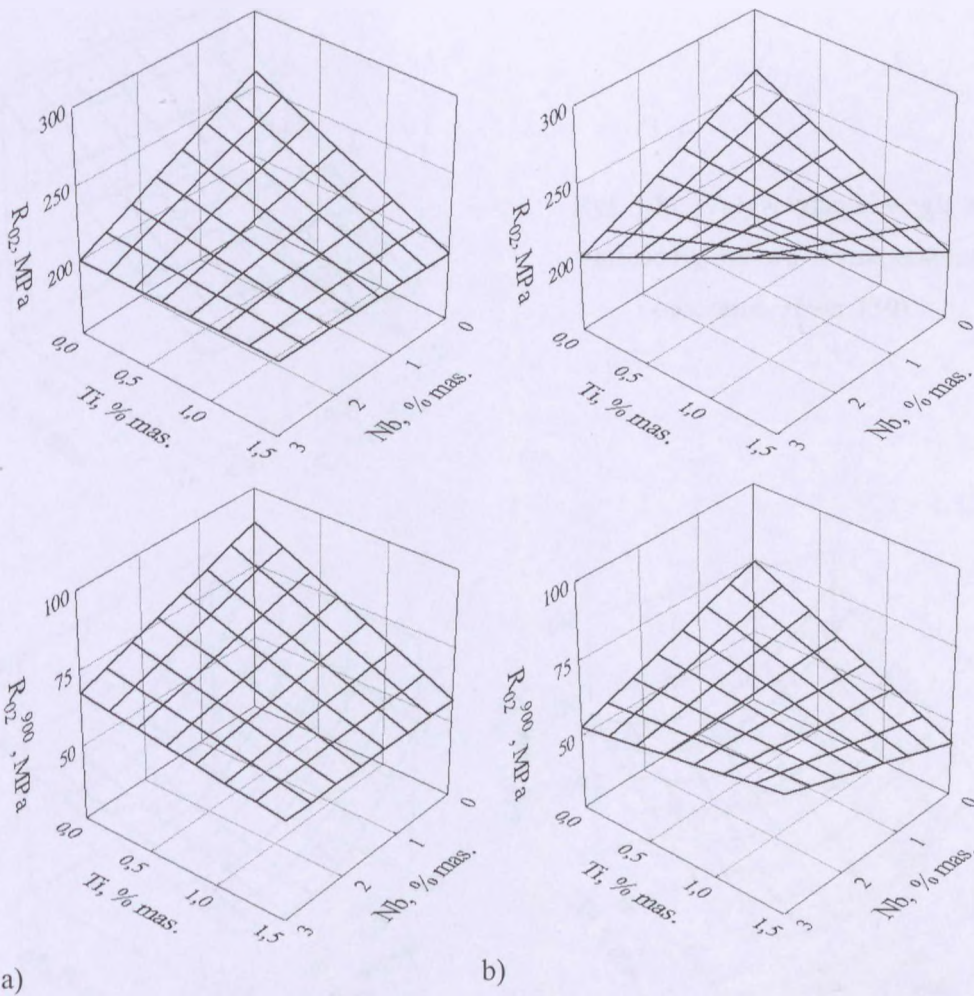
Rys. 107. Wpływ składu fazowego na udarność staliwa w temperaturze otoczenia- wg równ.:

$$KCV = 39.6 + 2.6 \times V_{M_{23}C_6} - 1.8 \times V_{iz}$$

$$R^2 = 0.93. F = 80$$

Umowna granica plastyczności R_{02} . Pierwiastki stabilizujące w obecności krzemu na poziomie zawartości około 1.5% zmniejszają wartość umownej granicy plastyczności staliwa zarówno w temperaturze otoczenia jak i w temperaturze 900°C. Natomiast wzrost

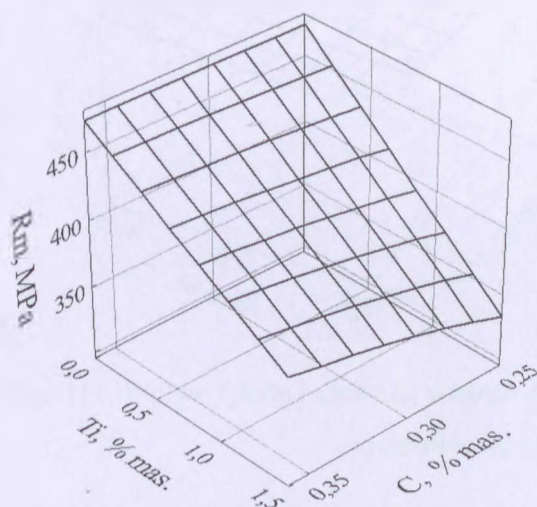
zawartości krzemu do 3%, przy dużych zawartościach niobu i tytanu, powoduje, że w temperaturze otoczenia obserwuje się niewielki wzrost wartości R_{02} – patrz rys. 108. Taki sposób oddziaływania dodatków stopowych na wartość R_{02} może być związany z rodzajem faz w jakich występują oba pierwiastki stabilizujące. Przy niskiej zawartości krzemu zarówno niob jak i tytan tworzą głównie wydzielenia węglików prostych typu MC. Natomiast duża zawartość krzemu w staliwie sprzyja tworzeniu fazy G. Faza ta charakteryzuje się mniejszą twardością wydzielen w stosunku do twardości węglików MC (patrz rys. 102). Ponadto oba pierwiastki, a szczególnie tytan, wchodzą w skład osnowy działając na nią umacniająco i jednocześnie powodując obniżenie plastyczności stopu. W temperaturze 900°C wzrost zawartości krzemu do 3% generalnie obniża wartość R_{02} w porównaniu z jego oddziaływaniem przy zawartości 1.5%. Jednak przy jednoczesnej dużej zawartości pierwiastków stabilizujących stopień tego oddziaływania może być pomijalny.



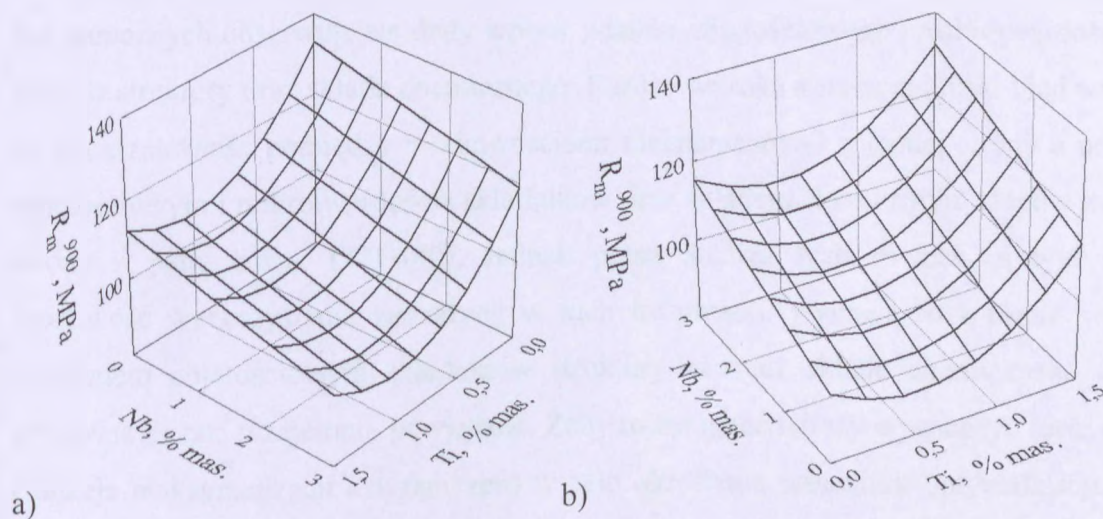
Rys. 108. Wpływ niobu i tytanu na na wartość R_{02} w temperaturze otoczenia (równ. (29)) oraz w temperaturze 900°C (równ. (32)) przy zawartości krzemu w staliwie a) 1.5% , b) 3%

Wytrzymałość na rozciąganie R_m . Wartość wytrzymałości na rozciąganie R_m w temperaturze otoczenia zależy od zawartości tytanu i węgla w staliwie. Negatywny i jednocześnie silny wpływ tytanu na wartość R_m może być związany, podobnie jak w przypadku udarności, z morfologią wydzieliń węglkowych TiC. Natomiast umocnienie roztworowe spowodowane obecnością tytanu w austenicie (patrz parametr sieciowy austenitu) nie odgrywa większej roli w umocnieniu staliwa. Pozostałe pierwiastki węglkotwórcze również nie wykazują istotnego wpływu na wartość badanego parametru. Natomiast wzrost zawartości węgla w staliwie, zgodnie z oczekiwaniami, podwyższa wartość R_m w temperaturze otoczenia – patrz rys. 109.

W temperaturze 900°C zarówno dodatek tytanu jak i niobu przy zawartości krzemu na poziomie 1.5% powodują spadek wytrzymałości na rozciąganie, ale przy zawartości 3% krzemu oba pierwiastki stabilizująco wpływają umacniająco na materiał - patrz rys.110.

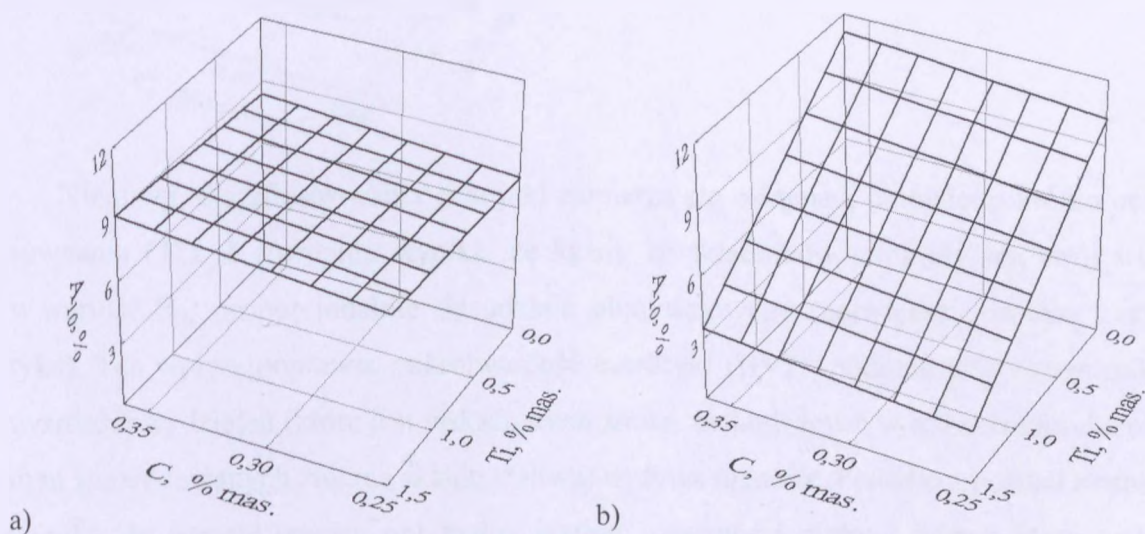


Rys. 109. Wpływ tytanu i węgla na wartość R_m staliwa w temperaturze otoczenia, równ. (30)



Rys. 110. Wpływ tytanu i niobu na wartość R_m w temperaturze 900°C przy zawartości krzemu w staliwie: a) 1.5%, b) 3%, równ. (33)

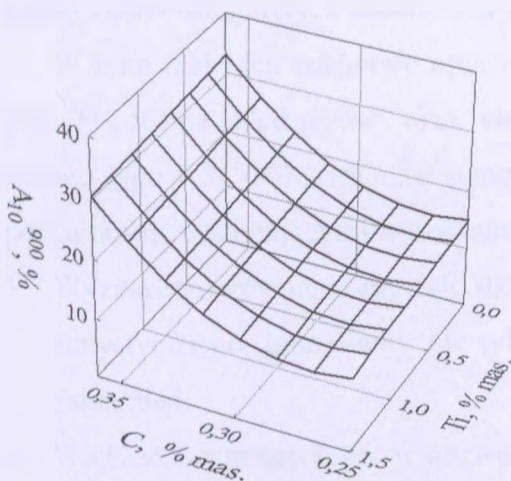
Wydlużenie A_{10} . Dodatek pierwiastków stabilizujących nie zmienia wyraźnie wydłużenia staliwa w temperaturze otoczenia o ile zawartość krzemu w stopie nie przekracza 1.5%. Przy zawartości krzemu 3% obserwuje się negatywny wpływ, przede wszystkim tytanu na spadek wydłużenia – patrz rys. 111. W temperaturze 900°C oddziaływanie tytanu na wydłużenie staliwa nie jest tak wyraźne jak w temperaturze otoczenia. Podobnie działają dodatki niobu i krzemu. Duży wpływ natomiast wykazuje węgiel, który wyraźnie podnosi wartość A_{10} – patrz rys. 112. Taki kierunek jego oddziaływania trudno jest wytłumaczyć na obecnym etapie badań.



Rys. 111. Wpływ tytanu i niobu na wartość A_{10} w temperaturze otoczenia przy zawartości krzemu w staliwie: a) 1.5%, b) 3% - równ. (31)

Podobnie jak w przypadku zależności (27) i (28) również w przypadku właściwości mechanicznych obserwuje się duży wpływ udziału objętościowego i mikrotwardości składników struktury oraz składu chemicznego. Bardzo wysoka korelacja i niski błąd wskazują na silną zależność pomiędzy właściwościami mechanicznymi z jednej strony a udziałem objętościowym i mikrotwardością składników oraz składem chemicznym stopów z drugiej strony – patrz równ. (37)÷(40). Jednak pełna analiza tych równań, a tym samym możliwość wykorzystania zawartych w nich informacji, wymaga rozważenia wspólnie z udziałem objętościowym składników struktury również składu chemicznego staliwa, ponieważ są one wzajemnie powiązane. Żeby to osiągnąć należy wyznaczyć serię równań (funkcja maksymalizacji i ograniczeń) w celu określenia procedury optymalizacji tak by móc odpowiedzieć na pytanie czy osiągalny jest optymalny skład chemiczny staliwa dla

zestawu wymaganych właściwości mechanicznych. Taka analiza jest obecnie prowadzona w oparciu o dane przedstawione w pracy [153].



Rys. 112. Wpływ węgla i tytanu na wartość A_{10} w temperaturze 900°C przy zawartości 2% Si, 1%Nb w staliwie - równ. (34)

Niemniej, dla zilustrowania celu jaki zamierza się osiągnąć, omówiono krótko postać równania (37). Z równania wynika, że każdy ze składników struktury ma swój wkład w wartość R_{02} proporcjonalnie do udziału objętościowego (największy osnowa i eutektyka). Ten wpływ poprawia mikrotwardość eutektyki (HV_2), podczas gdy wzrost mikrotwardości wydzieleni (która jest wskaźnikiem zmian zachodzących w ich składzie chemicznym spowodowanych zmianą składu staliwa) wpływa ujemnie. Ponadto z postaci równania wynika, że istnieje pewien optymalny poziom zawartości niobu i tytanu, który maksymalizuje wartość R_{02} .

Uogólniając doświadczenia wynikające z przeprowadzonych pomiarów rozkładu mikrotwardości w staliwie i jego związku z właściwościami mechanicznymi stopu, należy stwierdzić, że pozwalają one na opracowanie i wykorzystanie nowego sposobu analizy mikrostrukturalnej (w oparciu o pomiary mikrotwardości). Możliwym jest unikatowy opis materiałów poprzez rozkład gęstości mikrotwardości, który następnie może być wykorzystany do wyznaczenia udziału objętościowego i średniej mikrotwardości składników mikrostruktury. Umożliwi on również stosunkowo łatwy sposób rozwiązania złożonego zadania jakim jest prognozowanie właściwości mechanicznych materiału oparte o skład chemiczny stopu.



9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań należy stwierdzić, że naukowy cel rozprawy został osiągnięty, a postawiona w niej teza udowodniona.

W toku realizacji rozprawy opracowano ilościowy opis wpływu składu chemicznego (Nb, Ti i Si) na skład fazowy oraz właściwości fizyczne i mechaniczne staliwa austenitycznego typu 0.3C-30Ni-18Cr co stanowiło główny cel rozprawy. Tę część badań należy podsumować następującymi wnioskami o charakterze poznawczym:

1. Wyznaczone równania regresji, dzięki wysokim wartościom parametrów oszacowania statystycznego, umożliwiły nie tylko jakościowy, ale też i ilościowy opis badanych zagadnień.
2. Większość równań regresji pozwoliła na powiązanie ich postaci ze strukturą staliwa czy zachodzącymi w niej zmianami wywołanymi procesem wyżarzania.
3. Istnieje możliwość opracowania, przy wykorzystaniu odpowiednio zaplanowanych losowych badań mikrotwardości staliwa, zależności pomiędzy mikrostrukturą, składem chemicznym i wybranymi właściwościami mechanicznymi staliwa dzięki czemu można będzie przeprowadzić szerszą analizę zależności pomiędzy składem chemicznym i właściwościami mechanicznymi staliwa. Natomiast pomiar mikrotwardości samych wydzieleni fazowych występujących w staliwie może też służyć ich identyfikacji.

Badania strukturalne i szczegółowa analiza wyznaczonych równań regresji pod kątem procesów fizyko-chemicznych zachodzących w badanym staliwie pozwalają również na wyciągnięcie szeregu wniosków o charakterze użytkowym, dotyczących zarówno struktury badanego materiału jak też wpływu jego składu chemicznego na zmianę właściwości fizycznych i mechanicznych. Wnioski z tego zakresu badań są następujące:

1. Wzrost zawartości niobu i/ lub tytanu oraz krzemu w staliwie powoduje rozszerzanie zakresu temperatury krzepnięcia staliwa. Na tę niekorzystną tendencję obserwowaną w procesie krzepnięcia główny wpływ ma wzrost zawartości tytanu i krzemu, przy czym nasila się on po przekroczeniu odpowiednio: 0.7% Ti i 2.5% Si. W wyniku tego procesu, jak wykazano, obniża się gęstość staliwa co musi znaleźć odzwierciedlenie w spadku właściwości technologicznych, ale też i mechanicznych odlewów.
2. Wzrost zawartości badanych dodatków stopowych nie usuwa w cienkościennych odlewach struktury ziarn słupkowych, natomiast powoduje ich rozdrobnienie. Lepszy efekt rozdrobnienia struktury można osiągnąć stosując łączny dodatek pierwiastków

stabilizujących. Jednak obserwowanemu efektowi modyfikacji towarzyszą procesy zachodzące w strukturze materiału, które prowadzą do pogarszania się badanych właściwości staliwa.

3. Pojedyncze bądź łączne wprowadzanie do staliwa pierwiastków stabilizujących i krzemu ma z reguły negatywny wpływ na jego właściwości mechaniczne w temperaturze otoczenia jak i w temperaturze 900°C. W przypadku pierwiastków stabilizujących, postać wyznaczonych zależności opisujących zmianę wartości R_m , $R_{0.2}$, A_{10} i KCV wskazuje też, że dodatek tytanu jest pod tym względem bardziej niekorzystny.
4. Wprowadzenie do staliwa niobu i/ lub tytanu oraz krzemu istotnie podwyższa ilość i zmienia morfologię składników fazowych, którymi są:
 - ✓ węgliki proste typu MC, którym w zależności od dodatków stopowych obecnych w stopie można przyporządkować symbol: NbC, TiC oraz (Nb, Ti)C,
 - ✓ węgliki chromu typu $M_{23}C_6$,
 - ✓ faza G, której w zależności od składu chemicznego staliwa można przyporządkować symbol: $Ni_{16}Nb_6Si_7$, $Ni_{16}Ti_6Si_7$ oraz $Ni_{16}(Nb, Ti)_6Si_7$.
5. Łączne bądź pojedyncze wprowadzenie pierwiastków stabilizujących znacznie ogranicza, ale nie zapobiega tworzeniu się węglików chromu typu $M_{23}C_6$ w strukturze staliwa zarówno w stanie lanym jak też w trakcie procesu wyżarzania.
6. Obecność w strukturze staliwa węglików typu MC, w miejsce węglików typu $M_{23}C_6$, nie gwarantuje większej stabilności strukturalnej. W procesie wyżarzania węgliki te ulegają przemianie w fazę G bogatą w krzem, nikiel, niob lub/ i tytan. Procesowi tworzenia fazy G sprzyja podwyższanie zawartości zarówno pierwiastków stabilizujących jak i krzemu.
7. Faza G, przy określonej, wysokiej zawartości dodatków stabilizujących oraz krzemu, tworzy się w staliwie już w trakcie procesu krzepnięcia.

Autor wobec uzyskania w trakcie realizacji rozprawy bardzo wielu interesujących informacji, wymagających jednak przeprowadzenia dodatkowych badań w celu właściwej ich interpretacji zamierza:

1. Zbadać możliwości kierowania procesem wytapiania staliwa w celu wyeliminowania z cienkościennych odlewów struktury transkystalicznej.
2. Ocenic wpływ węglików prostych i fazy G na odporność staliwa na zmęczenie cieplne.



LITERATURA

- [1] **Hernas A.**, *Żarowytrzymałość stali i stopów – cz. I*. Wydaw. Polit. Śląskiej, Gliwice 1999.
- [2] **Hernas A., Maciejny A.**, *Żarowytrzymałe stopy metali*. Wydaw. PAN Oddz. Katowice -Wrocław 1989.
- [3] **Adamczyk J., Szkaradek K.**, *Materiały metalowe dla energetyki jądrowej*. Wydaw. Polit. Śląskiej, Gliwice 1992.
- [4] **Kane R. D., Cayard M. S.**, Select Materials for High Temperatures. *Chemical Eng. Prog.*, March(1995)83.
- [5] **Mikulowski B.**, *Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – Nadstopy*. Wydaw. AGH, Kraków 1997.
- [6] **Mrowec St., Werber T.**, *Nowoczesne materiały żaroodporne*. WNT, W-wa 1982.
- [7] **Tillack D. J., Guthrie J. E.**, Select the Right Alloys for Refineries and Petrochemical Plants. *Chem. Eng. Prog.*, Feb.(1999)59.
- [8] www.eeve.energy.gov.
- [9] **Kubicki J., Piekarski B.**, Podwyższenie trwałości odlewanych elementów konstrukcyjnych pieców do obróbki cieplno-chemicznej. *Przeg. Odlew.*, 4(1995)149.
- [10] **Drotlew A., Garbiak M., Kubicki J., Piekarski B.**, Antynawęgleniowe powłoki na odlewach pracujących w warunkach udarów cieplnych. *Przeg. Odlew.*, 9(2004)742 .
- [11] **Drotlew A., Piekarski B.**, *Oprządkowanie technologiczne do pieców do obróbki cieplno-chemicznej. Projektowanie i eksploatacja*. Szczecin 1998 (praca niepublikowana).
- [12] **Piekarski B., Wysiecki M.**, Staliwo żarowytrzymałe na elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania. *Inż. Mat.*, 5-6(1987)135.
- [13] **Piekarski B., Prowans St.**, *Sprawozdanie CPBR 2.4, cel A 1.2.3 „Opracowanie i wdrożenie technologii odlewania nowego staliwa typu Fe-Ni-Cr-C na części konstrukcyjne pieców do nawęglania”*, Polit. Szczecińska, Szczecin 1989 (niepublikowana).
- [14] **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.
- [15] **Garbiak M., Piekarski B.**, Influence of annealing/ carburizing on structure of 30%Ni/18%Cr NbTi cast steel. *Medziagotyra (Materials Science)*, 2(9)(1999)58.
- [16] **Piekarski B., Garbiak M.**, Effect of Nb and Ti on microstructure and mechanical properties of 30%Ni/18%Cr cast steel after annealing. *Metalurgija*, 2(2002)77.
- [17] **Harries D. R.**, Mater. Inter. Conf. Mechanical Behaviour and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperature , Metals Society, London 1982.
- [18] **Colombier L., Hochmann J.**, *Stale odporne na korozję i żaroodporne*. Wydaw. Śląsk, Katowice 1964.
- [19] www.stainless-steel-world.net
- [20] **Rostoker W., Dvorak J. R.**, *Interpretation of Metallographic Structures*, Academic Press, New York, 1977 2nd ed.

- [21] **Flemings M.C.**, *Solidification processing*. McGraw-Hill, New York 1974.
- [22] **Campbell J.**, *Castings*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1991.
- [23] **Fraś E.**, *Krystalizacja metali i stopów*. Wyd. PWN, W-wa 1992.
- [24] **Głownia J.**, *Krystalizacja staliwa*, Skrypt AGH, Kraków 1984.
- [25] **Pucka G., Cieśla M.**, Oddziaływanie wielkości ziaren makrostruktury na wytrzymałość zmęczeniową żarowytrzymałego stopu na osnowie niklu. *Przeł. Odlew.* 10-11(2004) 826.
- [26] **Maciejny A., Kozłowski R., Hernas A.**, Mater. VII Konf. Metaloznawczej, PAN, Gliwice – Wisła 1974, s. 225.
- [27] **Kobayashi K., Yamaguchi K., Hayakawa M., Kimura M.**, Grain size effect on high-temperature fatigue properties of alloy 718. *Materials Letters*, 59(2005)386.
- [28] www.machinist-materials.com/stainless_table_two.htm
- [29] **Kniagin G.**, *Staliwo. Metalurgia i odlewnictwo staliwa*. Wydaw. Śląsk, Katowice 1977.
- [30] **Padihla A F., Rios P. R.**, Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ Inter.*, 42(2002)325.
- [31] **Surmail T.**, Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Mater. Sci. Technol.*, 17(2001)1.
- [32] **Adamczyk J.**, *Metaloznawstwo teoretyczne; cz.1 – struktura metali i stopów*. Wydaw. Polit. Śl., Gliwice 1999.
- [33] **Prowans St.**, *Struktura stopów*. Wydaw. N-T, W-wa 2002.
- [34] **Aydin I., Bühler H-E., Rahmel A.**, Ausscheidungsverhalten der hitzebeständigen austenitischen Gußstähle G-X40CrNiSi 25 20, G-X40NiCrSi 35 25 und G-X35CrNi SiNb 24 24. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 10(1983)421.
- [35] **Piekarski B.**, *Dobór podstawowych składników staliwa austenitycznego na elementy pieców do nawęglania*. Praca doktorska, Polit. Szczecińska, Szczecin 1986 (niepublikowana).
- [36] **Wang F., Northwood D. O.**, The effect of carbon content on the microstructure of an experimental heat-resistant steel. *Mat. Char.*, 31(1993)3.
- [37] **Pearson W.B.**, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press 1958.
- [38] **Wadsworth J., Woodhead J., H. Keown S. R.**, The influence of stoichiometry upon carbide precipitation. *Met. Sci.*, Oct.(1976)342.
- [39] **Barcik J.**, Stopy na rury pirolityczne. Skład chemiczny, struktura i właściwości eksploatacyjne. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 1487, Katowice 1995.
- [40] **Ibañez R. A. P. i inni**, Effects of Si Content on the Microstructure of Modified-HP Austenitic steels. *Mat. Char.*, 30(1993)243.
- [41] **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*, 18(1978) 139.

- [42] **Thorvaldsson T., Dunlop G. L.**, Effect of stabilizing additions on precipitation reactions in austenitic stainless steel. *Met. Sc.*, 16(1982)184.
- [43] **de Almeida L. H., Ribeiro A. F., Le May I.**, Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Mat. Char.*, 49(2003)219.
- [44] **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*, 11-12 (1991)43.
- [45] **Barcik J.**, Proces wydzielania fazy sigma w chromowo-niklowych stalach austenitycznych. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 340, Katowice 1979.
- [46] **Beattie H.J., Ver Snyder F. L.**, A new complex phase in a high-temperature alloy. *Nature*, 178(1956)208.
- [47] **Powell D. J., Pilkington R., Miller D. A.**, The precipitation characteristics of 20%Cr/25% Ni-Nb stabilised stainless steel. *Acta Metall.*, 36(1988)713.
- [48] **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.*, 22(1987)2867.
- [49] **Spiegel F. X., Bardos D., Beck P. A.**, Ternary G and E Silicides and Germanides of Transition Elements. *Trans. Metall. Sc. of AIME*, June, 227(1963)575.
- [50] **Miller M.K. Bentley J** (Theus G.J., Weeks J.R. Eds): *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System –Water Reactors*. The Metallurgical Society, London, 1988, p. 341.
- [51] **Sourmail T., Badeshia H. K. D. H.**, Microstructural Evolution in Two Variants of NF 709 at 1023 and 1073K. *Metallurgical and Mat. Trans. A*, v. 36A, Jan.(2005)23.
- [52] Prospekty firm: Lohmann, Cronite, Pose-Marre, Technoalloy, AFE.
- [53] **Andrzejewski Cz.**, Staliwo chromowo-niklowo-manganowe na płyty denne pieców do obróbki cieplnej. *Metaloznawstwo i obr. cieplna*, 37(1979)6.
- [54] **Pachowski M., Andrzejewski Cz.**, *Stopy żaroodporne w budowie urządzeń technologicznych*. Wydaw. IMP, A-13, W-wa 1973.
- [55] **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.
- [56] **Maślanka F., Pakulski F.**, *Żaroodporność staliwa austenitycznego z obniżoną zawartością niklu*. Współczesne Osiągnięcia Odlew., Kraków 1975, z. 1, s. 114.
- [57] **Bojarski Zb., Barcik J., Bogdańska-Skuza K.**, Struktura staliwa H25N20Nb stosowanego na rury piecowe do rozkładu gazu ziemnego. *Hutnik*, 7-8(1977)331.
- [58] **Bojarski Zb. i inni**, Problemy eksploatacyjne rur katalitycznych reformingu parowego. *Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego*, nr 266, Katowice 1978.
- [59] **Czyrska-Filemonowicz A. i inni**, Analiza zmian strukturalnych staliwa HK40 wywołanych eksploatacją rur w instalacji do parowego reformingu metanu. *Hutnik*, 11-12 (1981)469.
- [60] **Pawłowski W. i inni**, Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. *Patent PRL nr 111575* z dn. 15.11.1981.

- [61] **Labanowski J.**, Ocena procesów niszczenia rur katalitycznych w eksploatacji reformerów metanu. Wydaw. Polit. Gdańska, Monografie nr 35, Gdańsk 2003.
- [62] **Głownia J.**, *Odlewy ze stali stopowej – zastosowanie*. Wydaw. Fotobit, Kraków 2002.
- [63] *Steel Castings Handbook*, Supplement 2, Steel Founder's Society of America, 1999.
- [64] **Steinkusch W.**, Hitzebeständiger Stahlguß für Wärmebehandlungsanlagen. *Gas Wärme Inter.*, 6(1987)340.
- [65] **Roesch K., Zimmermann K.**, *Stahlguß*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1966.
- [66] **Lai G. Y.**, Heat-Resistant Materials for Furnace Parts, Trays, and Fixtures. *ASM Handbook – Heat Treating*, 4(1991)510.
- [67] **Gierek A., Mikuszewski T.**, *Kształtowanie struktury pierwotnej metali i stopów*. Wydaw. Polit. Śląskiej, Gliwice 1998.
- [68] **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*, 8(1969)280.
- [69] **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.
- [70] **Thomas C. W., Borshevsky M., Marshall A. N.**, Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes microstructural methods. *Mater. Sc. Technol.*, 10(1992)855.
- [71] **Piekarski B.**, Effect of Nb and Ti additions on microstructure and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels. *Mater. Char.*, 47/3-4(2002)181.
- [72] **Bühler H. E., Rahmel A., Schüller H. J.**, Beobachtungen bei der Aufkohlung und „irreversiblen“ Umwandlung von Eisen-Chrom-Nickel-Kohlenstoff-Legierungen. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 3(1967)223.
- [73] **Piekarski B.**; *Odlewy ze staliwa austenitycznego w budowie pieców do nawęglania – teoretyczne i praktyczne aspekty podwyższania ich trwałości*. Wydaw. Polit. Szczecińskiej, nr 573, Szczecin 2003.
- [74] **Piekarski B., Christodulu P., Kubicki J.**, Wpływ nawęglania i wyżarzania na udarność na gorąco staliwa LH17N36S. *Ochrona przed korozją*, 4(1984)230.
- [75] **Miyahara K., Bae D.S. i inni**: Proc. of 5th Int. Conf. Creep and Fracture of Eng. Materials and Structure, Swansea, 1993; - wg [1].
- [76] **Staub i inni**, *Metaloznawstwo*. Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1994.
- [77] **Thorvaldsson T., Dunlop G. L.**, Grain boundary Cr-depleted zones in Ti and Nb stabilized austenitic stainless steel. *Met. Sc.*, 18(1983)793.
- [78] **Jasiński W.**, The Changes of the Reforming Catalytic Tubes Materials Structures, *Mat. Sc.*, 4(8)(2002)399.
- [79] **Jasiński W.**, Analiza fazowa materiału rur katalitycznych reformerów amoniaku, *Inż. Mat.* 6(2003)306.
- [80] **Jasiński W., Kubicki J., Zawada P.**, Procesy wydzieleniowe w początkowym stadium eksploatacji nadstopu Manaurite XM, *Arch. Odlew.*, 4(2004)197.

- [81] **Barbabela G. D. i inni**, Role of Nb in Modifying the Microstructure of Heat-resistant Cast HP Steel. *Mat. Char.*, 26(1991)1.
- [82] **Barbabela G. D. i inni**, Phase Characterization in Two Centrifugally Cast HK Stainless Steel Tubes. *Mat. Char.*, 26(1991)193.
- [83] **Chen Q. Z., Thomas C. W., Knowles D. M.**, Characterization of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and Ex-Service conditions by SEM, TEM and EDX. *Mat. Sci. Eng., A* 374 (2004)408.
- [84] **Garbiak M., Piekarski B.**, Microstructure and mechanical properties of Ni-Cr stabilised austenitic cast steel. *Mater. 2nd Inter. Baltic Conf.*, 27-29th April 2000, Tallinn 1997, Estonia, s. 244.
- [85] **Wen-Tai H., Honeycombe R. W. K.**, Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels. *Mater. Sc. Technol.*, 1(1985)397.
- [86] **Kenik E. A. i inni**, Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. *Scripta Materialia*, 49(2003)122.
- [87] **Thomas C. W., Stevens K. J., Ryan M. J.**, The Microstructure and Properties of HP50-Nb: a comparison of as-cast and service exposed materials. *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996)475.
- [88] **Stadelmaier H. H.**, *Developments in the structural chemistry of alloy phases*. Plenum Press, 1969, p.141.
- [89] **Zaghoul M. B., Shinoda T., Tanaka R.**, Relation between structure and creep rupture strength of centrifugally cast HK40 steel. *Trans. ISIJ*, 17(1977)520.
- [90] **Aigner H., Degischer H. P., Hertner E.**, Hot extruded high-temperature alloy tubes and some mechanical properties. *Nuclear Technology*, 66(1984)54.
- [91] **Zhu S. J. i inni**, Effect of niobium on creep and creep crack growth of cast Ni-Cr austenitic steel. *Mater. Sc. Technol.*, 5(1990)1193.
- [92] **de Almeida Soares G. D. i inni**, Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels. *Mat. Char.*, 39(1992)387.
- [93] **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*, 12(1978)263.
- [94] **Cox G. J.**, Some effects of composition on the properties of cast, austenitic heat-resisting steels. *Brit. Foundrym.*, 1(1981)1.
- [95] **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*, 34(1983)333.
- [96] **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.
- [97] **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
- [98] **Roach D. B., Van Echo J. A.**, Comparison of the Properties of the HK-40 and HP-45 Cast Heat-Resistant Alloys. *Stainless Steel Castings*. Pod red. Behal/ Melilli, ASTM Special Technical Publication 756, Philadelphia 1980, s. 275.

- [99] **Bulietov J. B. i inni**: Uvielicenie stoikosti žaroprocnych otlivok dla detaliej termiceskovo oborudovania. *Lit. Proizv.*, 1981, nr 11, s. 21.
- [100] **Ivanov W. N., Konov A. U.**, Legirovanie niobem žaropročnych stalej. *Lit. Proizv.*, 4 (1987)12.
- [101] **Koľokolcev W. M. i inni**, Povyšenie sroka služby otlivok iz žarostojkoj stali modyficirovaniem. *Lit. Proizv.*, 5(1991)8.
- [102] **Garbiak M., Lenart St.**: Struktura i właściwości mechaniczne staliwa typu 0.3C-30Ni-18Cr z dodatkami Nb i Ti. *Inż. Mat.* 6(2003)674.
- [103] **Telejko J.**, Temperatura odlewania staliwa chromowego i chromowo-niklowego. *Przeg. Odlew.*, 12(1978)293.
- [104] **Roberge P., R.**, *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, 2000.
- [105] **Christ H. J., Christi W., Sockel H. G.**, Aufkohlung von Hochtemperaturwerkstoffen - Teil 1, 2. *Werkst. u. Korrosion*, 37(1986)437.
- [106] **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.
- [107] **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*, 36(1985)141, 335.
- [108] **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.
- [109] **Kaya A. A., Krauklis P., Young D. J.**, Microstructure of HK40 alloy after high temperature service in oxidizing/ carburising environment. *Mat. Char.*, 49(2002)11.
- [110] **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.
- [111] **Schnaas A.**, *Veränderung der Eigenschaften hochwarm fester Stähle durch Aufkohlung und karbidensscheidungen*. Praca doktorska, Max-Planck-Institut, Düsseldorf 1977.
- [112] **Yamasaki D., Hirata I.**, Study on the Carburizing Phenomenon of Heat-Resisting Cast Steel for Pyrolysis Tubes. *Tech. Rev.*, 1(1977) 294.
- [113] **Grabke H. J.**, Metal Dusting of Low- and High-Alloy Steels. *Corrosion*, 9(1995)711.
- [114] **Lewis H.**, Factors affecting corrosion-resistance of high-temperature alloys in carburising gases. *Br. Corros. J.*, 3(1968)165.
- [115] **Weroński A.**, *Zmęczenie cieplne metali*. Wydaw. N-T, W-wa 1983.
- [116] **Żuchowski R.**, *Analiza procesu zniszczenia podczas zmęczenia cieplnego metali*. Prac. Nauk. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1986. Monografie nr 18.
- [117] **Żuchowski R.**, *Zmęczenie cieplne metali i elementów konstrukcji*. Prac. Nauk. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1981. Monografie nr 15.
- [118] *Naprężenia cieplne*. Praca zbiorowa pod red. **Zb. Orłosia**. PWN, W-wa 1991.
- [119] **Weroński A., Hejwowski T.**, *Problematyka trwałości elementów pracujących przy podwyższonych temperaturach*. Wydaw. Polit. Lubelskiej, Lublin 1993.

- [120] **Chimuszyn F.**, *Żaroproczyne stali i splawy*. Wydaw. Metalurgia, Moskwa 1964.
- [121] *Ceramic Industry's - Materials Handbook*, 2001.
- [122] **Wysiecki M.**, Komputerowe programowanie składu chemicznego i właściwości mechanicznych stopów wieloskładnikowych. *Archiwum TMiA*, KBM PAN Oddz. Poznań, Poznań 1993, z. 12, s. 63.
- [123] **Mańczak K.**, *Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania*. Wydaw. N-T, W-wa 1977.
- [124] **Christodulu P., Kubicki J., Piekarski B.**, Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe. *Patent PRL nr 148506* z dn. 12.04.1990.
- [125] **Podrzucki Cz., Szopa J.**, *Piece i urządzenia metalurgiczne stosowane w odlewnictwie*. „Śląsk”, Katowice 1982.
- [126] *Poradnik inżyniera – Odlewnictwo*. Praca zbiorowa. Wydaw. N-T, W-wa 1986.
- [127] **Garbiak M., Piekarski B.**, Melting of Ni-Cr cast steel with additions of niobium and titanium. *Mat. Sc.* 4(2005)329.
- [128] *Stahleisen – Kalendar 1981*. Düsseldorf, Verlag Stahleisen 1981.
- [129] *Stahlschlüssel*, Marbach, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH 1998.
- [130] **Chmielewski K., Berczyński S.**, Statystyka matematyczna. Ćwiczenia laboratoryjne z wykorzystaniem pakietu STATISTICA PL. Wydaw. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 2002.
- [131] **Braszczyński J.**, *Kryształizacja odlewów*. WNT, W-wa 1991.
- [132] **Pakulski J. i inni**, *Ćwiczenia laboratoryjne z metaloznawstwa stopów odlewniczych*. Skrypt AGH nr 786, Kraków 1980.
- [133] **Bakinowska K. i inni**, *Pomiary cieplne*. WNT, W-wa 1993.
- [134] *Metallography Principles and Procedures*. Katalog Leco Corp., 1977.
- [135] **Vander Voort G. F.**, *Metallography, principles and practice*. ASM International, Materials Park, Ohio 1999.
- [136] **Ryś J.**, *Wstęp do metalografii ilościowej*. Wydaw. Śląsk, Katowice 1970.
- [137] **Alexander, B. H., Rhines F. N.**, Dendritic Crystallization of Alloys. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 188(1950)1267.
- [138] **Bojarski Z., Łągiewka E.**, *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, W-wa 1988.
- [139] **Kliaczko J. A. i inni.**, Issledovania po teorii elektrochimiceskovo fazovovo analiza splavov. *Zav. Lab.*, 24(11)1958)1308.
- [140] **Barcik J., Fyda D.**, *Elektrolityczna izolacja węglików i fazy σ ze stali austenitycznych 25%Cr-20%Ni*. Prac. Nauk. Uniwersytetu Śląskiego, nr 63, Katowice 1974 s. 51.
- [141] **Chylińska R., Garbiak M., Piekarski B.**, Electrolytic phase extraction in stabilised austenitic cast steel, *Mat. Sc.* 4(2005)348.
- [142] **Gill T. P. S., Gnanamoorthy J. B.**, A method for quantitative analysis of delta-ferrite, sigma and $M_{23}C_6$ carbide phases n heat treatment type 316 stainless steel weldments. *Journal of Mat. Sci.* 17(1982)1513.

- [143] **Li R. B. i inni.**, Isolation and determination for δ , γ' and γ'' phases in Inconel 718 alloy. *Scripta Mater.* 46(2002)635.
- [144] **Garbiak M., Piekarski B.**, Identification of phases in stabilised 30%Ni-18%Cr cast steel. *Acta Metall. Slovaca.*, 1(2004)822.
- [145] **Niemczura Z., Kunze J.** Carbide equilibria in austenitic Cr-Ni steel at 1273 K. *S.Research* 2(1990)77.
- [146] Users Manual. „PeakFit – Peak separation and analysis software”, SPSS Inc. 1997.
- [147] **Barbacki A.**, *Metody analizy krystalograficznej w mikroskopii elektronowej*. Wyd. Polit. Poznańska, Poznań 1982.
- [148] 2001 JCPDS – Int. Centre for Diffraction Data, nr 16-0173.
- [149] Crystal Structures of Intermetallic Compounds, eds. J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. John Wiley & Sons, Ltd, 2000, Chichester, England.
- [150] www.oxinst.com/mag/ebsd/ebsdpractice.htm
- [151] **Humphreys F. J.**, Review Grain and Subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. *J. Mat. Sci.* 36(2001)3833.
- [152] **Randle W., Engler O.**, *Introduction to Texture Analysis. Macrotecture, Microtexture and Orientation Mapping*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2000.
- [153] **Christodoulou P., Garbiak M., Piekarski B.**, Materials microhardness „finger prints”. *Mat. Sci. Eng.* – artykuł oddany do druku.
- [154] **Podrzucki Cz.**, *Żeliwo – struktura, właściwości, zastosowanie*. Wydaw ZG STOP, Kraków 1991.
- [155] **Chojecki A., Telejko I.**: *Odlewnictwo staliwa*. Wydaw. Nauk. Akapit, Kraków 2003.
- [156] **Kumianin I. B.**, Litiějnyoje svojstva splavow. *Lit. Proizv.* 2(1980)3.
- [157] **Kilarski J., Studnicki A., Jura S.**, Twardość, udarność i zużycie erozyjne staliwa chromowego. *Arch. Odlew.* 2(2001)2.
- [158] **Chojecki A., Głownia J.**, *Model powstawania siarczków w procesie krystalizacji*. Mat.. XX Konf. Wydz. Odlew. AGH, 08-09.06.1995, Kraków 1995, s. 177.

- 1) STOPY METALI
- 2) STOPY ŻAROWYTRZYMAŁE
- 3) STALINA AUSTENITICZNE
- 4) MATERIAŁY - WŁASNOŚCI MECHANICZNE
- 5) MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE - BADAŃIE
- 6) METALOGRAFIA

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

M. 26427



007-026427-00-0

8-ka Wydz. Mechanicznego

PD-1446