

P O L I T E C H N I K A S Z C Z E C I Ń S K A

I N S T Y T U T I N Ż Y N I E R I I M A T E R I A Ł O W E J



mgr inż. Bogdan PIEKARSKI

P R A C A D O K T O R S K A

D O B Ó R P O D S T A W O W Y C H S K Ł A D N I K Ó W S T A L I W A A U S T E N I T Y C Z N E G O

N A E L E M E N T Y P I E C Ó W D O N A W Ę G L A N I A

Promotor:

doc.dr hab.inż. Mieczysław WYSIECKI

S Z C Z E C I N 1 9 8 6

1571
POLITECHNIKA ŚCIEBOŻYŃSKA

INSTYTUT INŻYNIERII WATRIALOWEJ

669.15-194.56 : 669.046.562.2(043.3)



M 18392

M
POLITECHNIKA ŚCIEBOŻYŃSKA

5
NA ELEMENTY WIDOW DO WYŚWIETLANIA
OŚRODOK PODSTAWOWYCH WYKONAWCZYM STALOWA AUSTENITOWEGO

Pracownik:
doc. dr hab. inż. Mirosław WYŚWIETL

RECEPCJA 1981

D. 110/86

Badania przedstawione w niniejszej pracy zrealizowane zostały dzięki współpracy z kilkoma ośrodkami badawczymi. I tak, rentgenowską analizę fazową i mikroanalizę rentgenowską punktową i liniową wykonano w Instytucie Metaloznawstwa Politechniki Poznańskiej. Badania wytrzymałościowe $R_{0.2}$, R_m , A_5 , Z w Instytucie Metalurgii Akademii Górniczo-Hutniczej. Pozostałe w Instytucie Technologii Mechanicznej, Katedrze Spawalnictwa i Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej. Zdjęcia mikrostruktur wykonał Ryszard Tchórzewski, pracownik Zakładu Metaloznawstwa i Odlewnictwa IIM PS.

SPIS TREŚCI

Strona

1. WPROWADZENIE	3
2. Oddziaływanie cyklicznych zmian temperatury i atmosfery nawęglającej na elementy pieców	5
3. Wpływ składników stopowych na trwałość elementów pieców	11
3.1. Odporność na nawęglanie	13
3.2. Odporność na wstrząsy cieplne	22
4. Wpływ czynników technologicznych na trwałość odlewów elementów pieców	25
5. CEL PRACY	28
6. Dobór materiału badań i metod badawczych	30
6.1. Warunki prowadzenia wytopów i odlewania próbek	33
6.2. Nawęglanie i męczenie cieplne próbek	37
6.3. Badania własności mechanicznych	40
6.4. Badania metaloznawcze	45
7. Matematyczno-statystyczne opracowanie wyników badań	57
8. Analiza wyników	62
9. WNIOSKI	75
10. ZAŁĄCZNIK A	77
11. ZAŁĄCZNIK B	89
12. LITERATURA	95

1. WPROWADZENIE

Na szkodliwe oddziaływanie atmosfery nawęglającej narażone są liczne instalacje przemysłu petrochemicznego, elementy konstrukcyjne pieców do nawęglania, silników samolotowych i raketowych, urządzeń reaktorów jądrowych. Szybki rozwój wszystkich tych ważnych dla nowoczesnej gospodarki dziedzin spowodował, że ostatnie dwudziestolecie było okresem bardzo intensywnych badań nad doбором materiałów odpornych na ten rodzaj korozji wysokotemperaturowej. Można stwierdzić, że spośród czterech grup stopów żaroodpornych, tj.: stopów na osnowie niklu i kobaltu oraz stopów ferrytycznych i austenitycznych na osnowie żelaza, te ostatnie znalazły najszersze zastosowanie [1-8]. Obecnie w Europie z tej grupy stopów produkuje się ponad 50 tys. ton odlewów [9]. Co prawda, w porównaniu ze stopami na osnowie niklu i kobaltu charakteryzują się one gorszymi własnościami mechanicznymi i technologicznymi, ale koszty ich wytwarzania są nieporównywalnie niższe. Jest to zarazem przyczyna, dla której w dalszym ciągu prowadzi się obszerne badania nad możliwościami polepszenia własności antykorozyjnych i mechanicznych stopów austenitycznych na osnowie żelaza [1].

Stopy austenityczne typu Fe-Ni-Cr-C mają dostateczną odporność na agresywne oddziaływanie atmosfer nawęglających przy dobrych własnościach mechanicznych w wysokich temperaturach i dużej odporności na wstrząsy cieplne [9-12].

Zjawiska związane z korozją na skutek nawęglania, wpływu składu chemicznego stopów na jej intensywność i przebieg, były tematem wielu prac, z których za podstawowe należy uznać

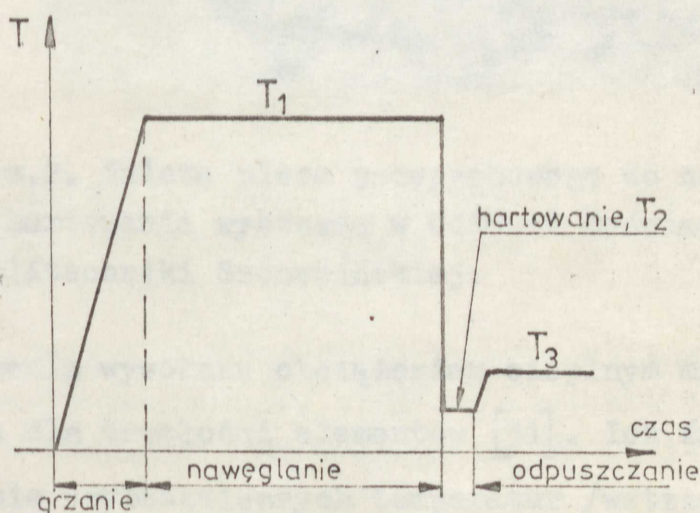
badania: A.Schnaasa, D.Yamasaki, I.Hirata, B.E.Hopkinsa, H.R.Copsona, H.Lewisa, D.S.Williamsa, R.Möllera, H.J.Grabke, J.M.Harrisona, J.F.Nortona wraz ze współpracownikami [13-18]. Badano głównie stopy przerobione plastycznie, przeznaczone do pracy w urządzeniach petrochemicznych. Wśród nielicznych prac poświęconych stopom odlewanym tylko sporadyczne zajmują się zastosowaniem ich na części konstrukcyjne pieców do obróbki cieplnej [9,11,20-25]. Wynika to oczywiście z mniejszej skali zapotrzebowania na tego rodzaju odlewy, jak również z faktu wykorzystywania wyników pierwszej grupy badań. Jednak bardzo mała żywotność odlewów w porównaniu z wyrobami wykonanymi z tych samych materiałów przerobionych plastycznie skłania do traktowania staliw w sposób odrębny [10-12,26,35].

W Odlewni Doświadczalnej Politechniki Szczecińskiej, na zlecenie przemysłu, od kilku lat prowadzone są prace związane ze staliwami austenitycznymi przeznaczonymi do wytwarzania elementów konstrukcyjnych pieców do nawęglania gazowego. Realizowane są one dwutorowo. Jeden kierunek związany jest z doborem składu chemicznego, zasadami konstruowania i wykonywania odlewów [26-34], drugi dotyczy zabezpieczania odlewów przed negatywnym wpływem atmosfery nawęglającej przy pomocy powłok ochronnych [28,36-39].

Wyniki dotychczasowych badań [26-34] wskazują na potrzebę pełniejszego przeanalizowania wpływu podstawowych składników stopowych na własności staliwa austenitycznego pracującego w atmosferach nawęglających i poddawanego wstrząsom cieplnym.

2. Oddziaływanie cyklicznych zmian temperatury i atmosfery nawęglającej na elementy pieców

Podczas eksploatacji elementy pieców do nawęglania podlegają cyklicznemu nagrzewaniu do temperatury nawęglania, wytrzymywaniu w niej przez określony czas i gwałtownemu chłodzeniu, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1.



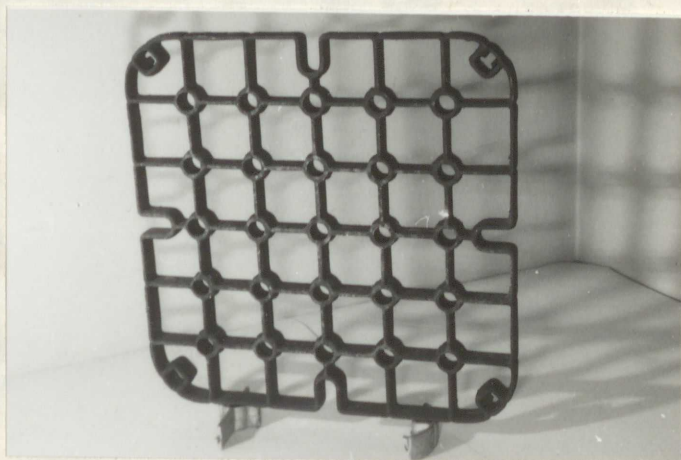
Rys.1. Schemat warunków pracy elementów pieców do nawęglania w cyklu automatycznym [11].

Analizując warunki pracy elementów pieców, rozróżnić można trzy grupy podstawowych czynników decydujących o ich trwałości. Są to:

- obciążenie mechaniczne,
- obciążenie cieplne,
- oddziaływanie chemiczne.

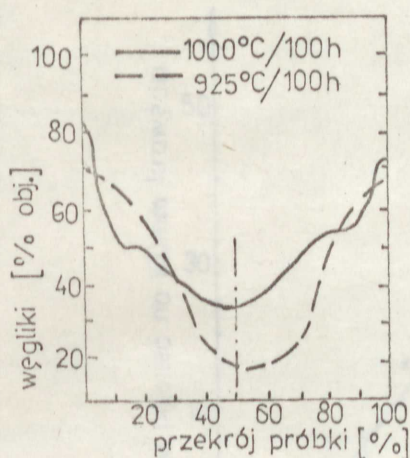
Obciążenie mechaniczne najczęściej sprowadza się do obciążenia wsadem. Takiego obciążenia doznają palety /rys.2/, rolki, szyny, podpórki itp. Obciążenie to ma charakter statyczny i zazwyczaj nie jest czynnikiem decydującym o trwałości części.

Wartości naprężeń wywołanych wsadem z reguły są o rząd mniejsze od naprężeń cieplnych [31].

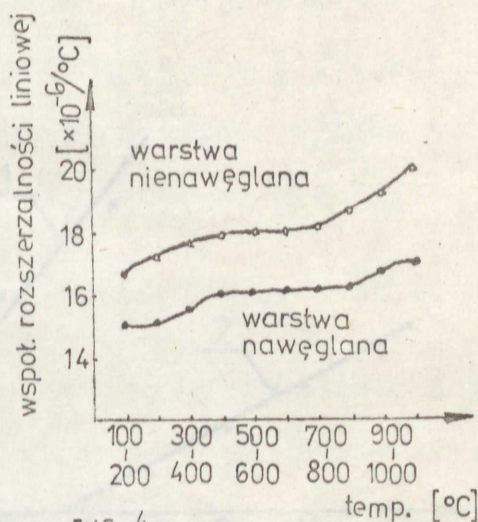


Rys.2. Paleta pieca przepychowego do nawęglania i hartowania wykonana w Odlewni Doświadczalnej Politechniki Szczecińskiej.

Naprężenia wywołane obciążeniem cieplnym mają podstawowe znaczenie dla trwałości elementów [31]. Ich źródłem jest oddziaływanie szybkozmiennych temperatur /wstrząsy cieplne/ przy braku swobodnej rozszerzalności pracujących części. Swobodna zmiana wymiarów ograniczana jest przez współpracujące elementy urządzenia, a w pojedynczym detalu przez jego niejednorodność geometryczną /rys.2/ lub chemiczną /fazową/. Cykliczność zmian temperatury prowadzi do zmęczenia cieplnego materiału, a w konsekwencji do pęknięcia po określonej liczbie cykli. Niszczenia dodatkowo przyspieszają różnego rodzaju procesy zachodzące w strukturze materiału wywołane chemicznym oddziaływaniem atmosfery. W omawianym tu przypadku głównym procesem przyspieszającym niszczenia jest nawęglanie, w wyniku którego w strefie przypowierzchniowej tworzy się warstwa o podwyższonej koncentracji węglików chromu, odznaczająca się zmniejszoną w stosunku do rdzenia rozszerzalnością liniową i przewodnością cieplną [32,41,53] - rys.3,4.



rys.3



rys.4

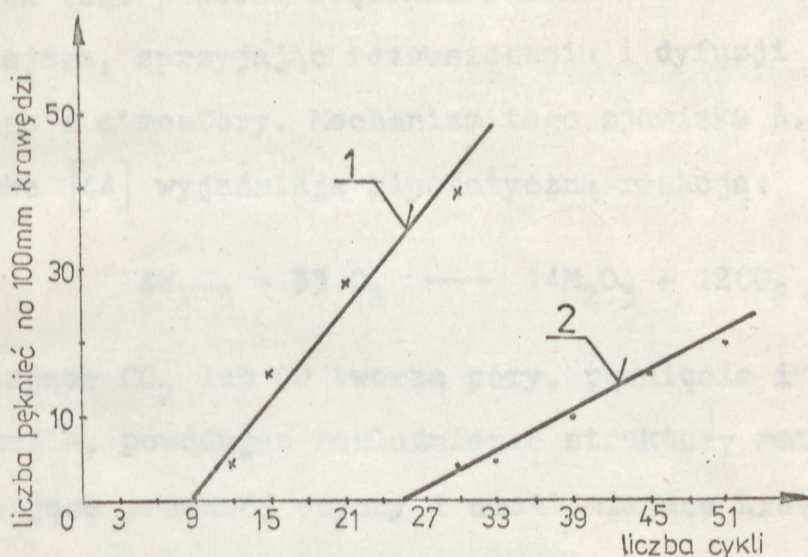
Rys.3. Rozkład udziału objętościowego węglików w staliwie HK 30 - atmosfera nawęglająca o aktywności węgla 0.8 [18].

Rys.4. Zmiana współczynnika rozszerzalności liniowej w zakresie do 1100°C w warstwie nawęglonej i nienawęglonej w staliwie HK 40 [14].

Różnica wartości współczynnika rozszerzalności liniowej rdzenia i strefy przypowierzchniowej /nawęglonej/ prowadzi w procesie grzania-chłodzenia do powstania na granicy stref dużych naprężeń, mogących powodować pękanie warstwy nawęglonej. Fakt negatywnego oddziaływania warstwy nawęglonej na odporność na pękanie elementów odlewów poddanych wstrząsom cieplnym potwierdzają wyniki pracy P.Gutowskiego i autora [40] - rys.5.

Oddziaływanie chemiczne atmosfery nawęglającej ma następujący przebieg.

Początkowo, na stopach typu Fe-Ni-C powstaje cienka pasywna warstewka tlenków chromu Cr_2O_3 , skutecznie chroniąca przed nawęglaniem [13,19,41-45]. Na skutek wstrząsów ciepl-



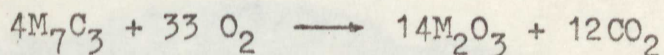
Rys.5. Liczba pęknięć na przekroju ścianki odlewu w funkcji liczby wstrząsów cieplnych - ścianka nawęglona /1/, wyżarzona /2/ [40]. Przebieg cyklu: 20 h nawęglanie /wyżarzanie/ /1193 K, chłodzenie 1143 K/ 323 K woda.

nych warstewka ta łuszczy się, tracąc swoją ciągłość, a więc zdolność ochronną. Węgiel pochodzący z rozkładu związków zawartych w atmosferze pieca rozpuszcza się w stopie i dyfundując w głąb fazy metalicznej tworzy węgliki chromu. Proces ten przebiega przez następujące stadia [13,45]:

- wydzielanie i wzrost węglików $M_{23}C_6^{x/}$,
- przemiana $M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3 + 9M$, pojawiająca się po osiągnięciu określonego stężenia węgla w warstwie nawęglonej,
- przesunięcie frontu przemiany w głąb materiału wraz z dalszym wzrostem stężenia węgla.

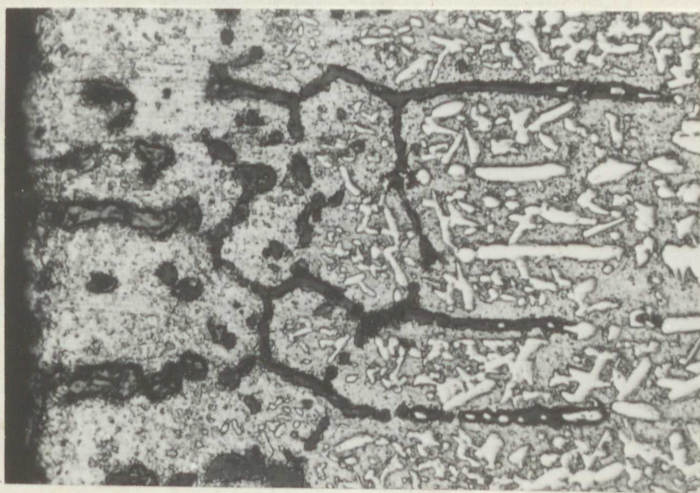
^{x/} symbol M w zapisie stechiometrycznym węglików odpowiada pierwiastkom: Cr, Fe, Ni [1,12,16-18].

Wskutek tego procesu stężenie chromu w osnowie znacznie się zmniejsza, sprzyjając rozpuszczaniu i dyfuzji tlenu pochodzącego z atmosfery. Mechanizm tego zjawiska A.Schnaas i H.J.Grabke [44] wyjaśniają hipotetyczną reakcją:



Powstające CO_2 lub CO tworzą pory, pęknięcia i puste przestrzenie, powodując rozluźnienie struktury materiału zmniejszające przekrój czynny i umożliwiające kruche pękanie. Warstwa nawęglona i wewnętrznie utleniona traci swoje właściwości mechaniczne, stając się kruchą i podatną na pękanie [28,32,34,46-50] - rys.6.

Należy zaznaczyć, że na oddziaływanie atmosfery nawęglającej nakładają się również procesy wydzielania wywołane działaniem samej temperatury /patrz rozdział 3/.



Rys.6. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w staliwie L35H17N365 z widoczną strefą utlenienia wewnętrznego [27]. Traw. $Mi19Fe$, pow. x 400.

Zachodzące w materiale zmiany strukturalne przyspieszają procesy pękania spowodowane wstrząsami cieplnymi, co dodatkowo jeszcze sprzyja nawęglaniu [51]. Rozrastanie się pęknięć

w czasie eksploatacji prowadzi do pęknięcia ścianek elementów pieców, co jest bezpośrednią przyczyną utraty ich walorów użytkowych. Rys.7 pokazuje zmiany w makrostrukturze odlewu wycofanego z eksploatacji.



Rys.7. Makrostruktura odlewu palety wykonanej ze staliwa L20H17N36S wycofanej z eksploatacji [31]. Traw. $Mi19Fe$. Widoczna przypowierzchniowa strefa nawęglona, siatka pęknięć i pęknięcie na całej szerokości żebra palety.

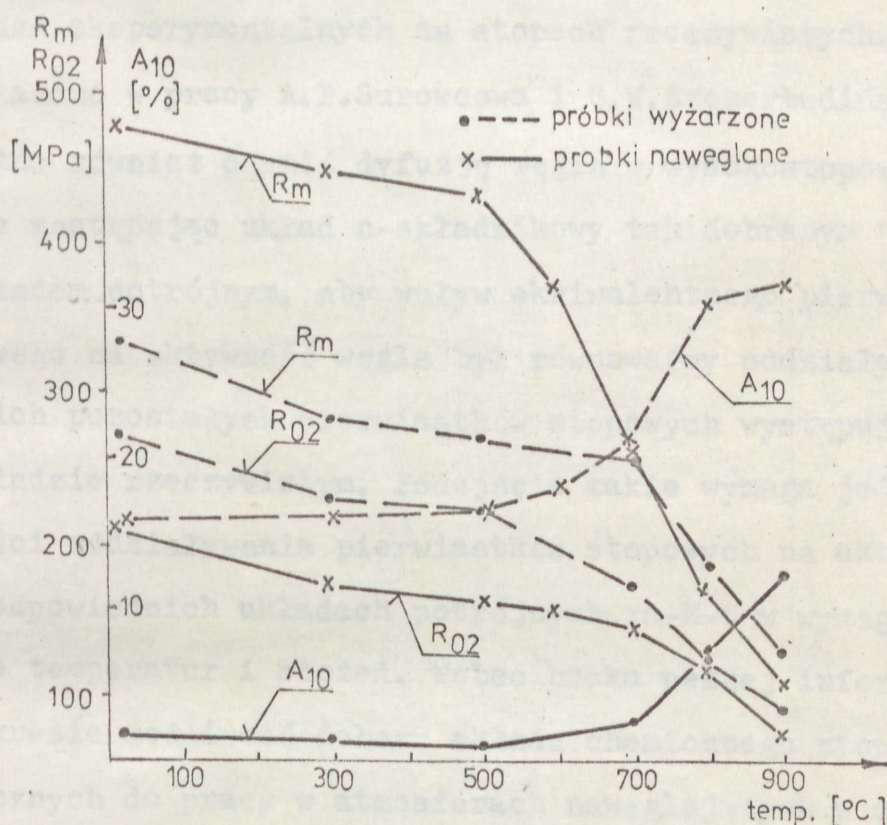
3. Wpływ składników stopowych na trwałość elementów pieców

Trwałość strukturalna materiału zależy od jego składu chemicznego i sposobu wytwarzania, bowiem te dwa czynniki decydują o stopniu odchylenia struktury tworzywa od stanu równowagi fazowej. Im większe jest to odchylenie i im wyższa temperatura pracy, tym szybciej zachodzą w materiale przemiany w kierunku uzyskania stanu bardziej zbliżonego do równowagowego. Są to procesy rekrytalizacji, koagulacji wydzieleni i przemian fazowych /głównie wydzielania/. Powodują one zmiany w mikro- i makrostrukturze materiału, pogarszając zwykle jego własności użytkowe [1].

W przypadku stopów austenitycznych Fe-Ni-Cr-C możliwe jest współistnienie następujących faz: roztworu γ , węglików typu M_7C_3 i $M_{23}C_6$, fazy σ i ewentualnie fazy γ' na bazie związku Ni_3Al [1,2]. Ograniczając się do podstawowych składników stopów austenitycznych: Fe, Ni, Cr, C /pomijając dodatki Al, Ti, Nb, W, Mo itp. występujące w różnych ilościach w zależności od przeznaczenia stopu/, ma się w zasadzie do czynienia tylko z trzema fazami: z austenitem, tj.: roztworem stałym węgla na bazie Fe, Ni, Cr, węglikami M_7C_3 i $M_{23}C_6$ oraz fazą σ [52].

W przypadku układu wieloskładnikowego Fe-Ni-Cr-C praktycznie wydzielają się węgliki /Cr, Fe/ $_7C_3$ lub /Cr, Fe/ $_{23}C_6$ o bardzo małej zawartości niklu /do 2 %/ [13,17,44]. Węgliki te wydzielają się głównie po granicach ziarn, w mniejszym stopniu wewnątrz ziarn. Wydzielanie węglików powoduje zawsze obniżenie takich własności materiału jak uduarność, odporność na korozję, plastyczność [1,2,28,34,46,49].

Obecność atmosfery nawęglającej sprawia, że wydzielaniu węglików w całej objętości materiału towarzyszą procesy wydzielania zachodzące w strefie przypowierzchniowej. Jak wykazał autor wraz z P.Christodulu i J.Kubickim [28] oraz St.Lenartem i P.Gutowskim [34], są one przyczyną przyspieszonej utraty własności mechanicznych materiału - rys.8.



Rys.8. Wykres zmienności $R_{0.2}$, R_m i A_{10} w funkcji temperatury dla staliwa L35H17N36S w stanie wyżarzonym i nawęglonym [53]. Wyżarzanie /nawęglanie/ 1163 K/340 h.

Poniżej opisano wpływ składników stopowych na intensywność nawęglania stopów Fe-Ni-Cr i odporność na wstrząsy cieplne. Ze względu na brak danych o kompleksowych badaniach nad wpływem składników stopowych na odporność na wstrząsy cieplne, zagadnienie to zostało potraktowane bardzo ogólnie.

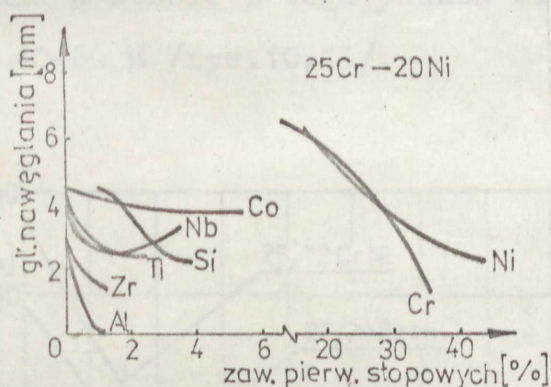
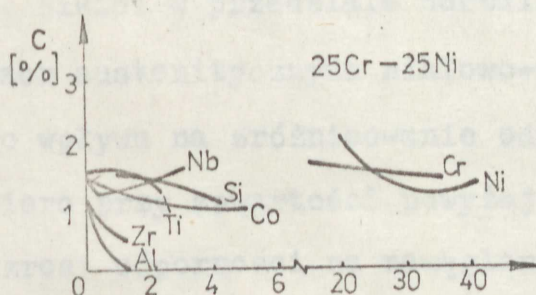
3.1. Odporność na nawęglanie

Mechanizm oddziaływania składników stopowych na hamowanie procesu nawęglania w wysokostopowym austenicie nie jest dobrze poznany [1,13,16,45]. Ze względu na wielofazowość struktury stopu i nierównomierny rozkład pierwiastków stopowych w austenicie analizę dyfuzji węgla prowadzi się głównie na podstawie badań eksperymentalnych na stopach rzeczywistych. Jak jednak wykazano w pracy A.P.Surowcowa i G.W.Szczerbedińskiego [54], można również ocenić dyfuzję węgla w wysokostopowym austenicie zastępując układ n-składnikowy tak dobranym "równoważnym" układem potrójnym, aby wpływ ekwiwalentnego pierwiastka stopowego na aktywność węgla był równoważny oddziaływaniu wszystkich pozostałych pierwiastków stopowych występujących w układzie rzeczywistym. Podejście takie wymaga jednak znajomości oddziaływania pierwiastków stopowych na aktywność węgla w odpowiednich układach potrójnych Fe-M-C w wymaganym zakresie temperatur i stężeń. Wobec braku pełnej informacji w tym zakresie możliwość doboru składu chemicznego stopów austenitycznych do pracy w atmosferach nawęglających w oparciu o rozważania termodynamiczne jest bardzo ograniczona [55]. Dlatego też głównym źródłem informacji o wpływie danego pierwiastka na nawęglanie są nadal badania bezpośrednie.

D.Yamasaki i I.Hirata [14] zbadali wpływ dodatków Al, Ti, Nb, Co i Zr na nawęglanie dwóch powszechnie stosowanych austenitycznych stopów odlewanych N 519/0.1C-25Ni-25Cr/ i HK40 /0.4C-20Ni-25Cr/^{x/} oraz wpływ Ni i Cr /rys.9/.

^{x/} - udział poszczególnych pierwiastków podano w % cięż.

W innych przypadkach podawane będą odpowiednie oznaczenia.



Rys.9. Zależność głębokości nawęglania dwóch rodzajów staliw i stopów Ni-Cr w funkcji zawartości pierwiastków stopowych [14]. Nawęglanie 200 h/1100°C. Nawęglacz: Dugassa KG 6.

Wyniki w/w autorów znajdują potwierdzenie w pracach innych badaczy [16-18,43-45]. Na podstawie cytowanych prac można stwierdzić, że wzrost zawartości w stopach austenitycznych wszystkich zastosowanych składników wpływa na ograniczenie bądź wyeliminowanie procesu nawęglania poprzez:

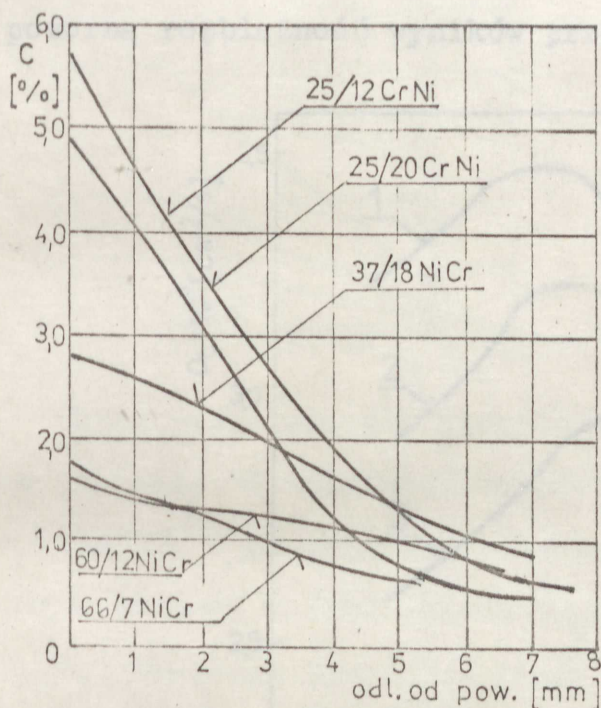
- obniżenie rozpuszczalności węgla i prędkości jego dyfuzji w osnowie /np.: Ni, Co/,
- tworzenie strefy ochronnej na, bądź pod powierzchnią materiału i obniżenie rozpuszczalności węgla w osnowie /np.: Si, Al, Cr/.

Istnieją jednak dwie bariery ograniczające zawartość składników stopowych:

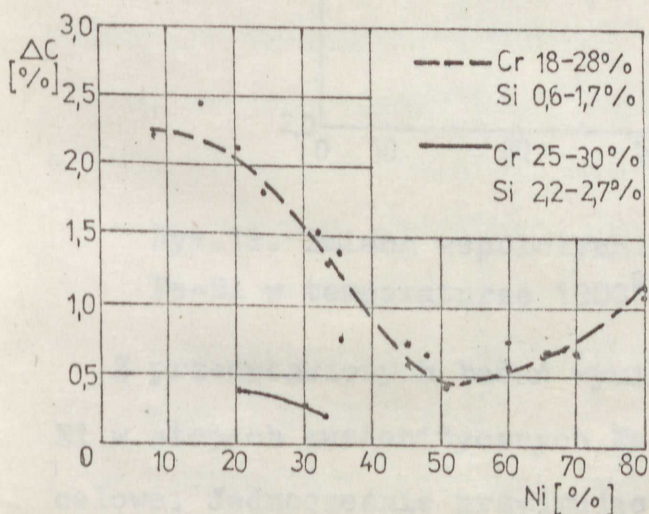
- ekonomiczna - podwyższenie ich zawartości znacznie zwiększa koszt materiału, powodując tylko nieznaczny wzrost odporności na nawęglanie,
- użytkowa - podwyższeniu odporności na nawęglanie może towarzyszyć gwałtowny spadek innych własności, np.: mecha-

nicznych.

Nikiel w przedziale normalnie stosowanych stężeń w staliwach austenitycznych niklowo-chromowych nie wykazuje istotnego wpływu na zróżnicowanie odporności na nawęglanie [9]. Dopiero przy zawartości powyżej 40 % zaznacza się wyraźny wzrost odporności na nawęglanie [56,57]. Optymalna zawartość niklu w stopie z tego punktu widzenia zawiera się w przedziale 40-60 % /rys.10,11/.

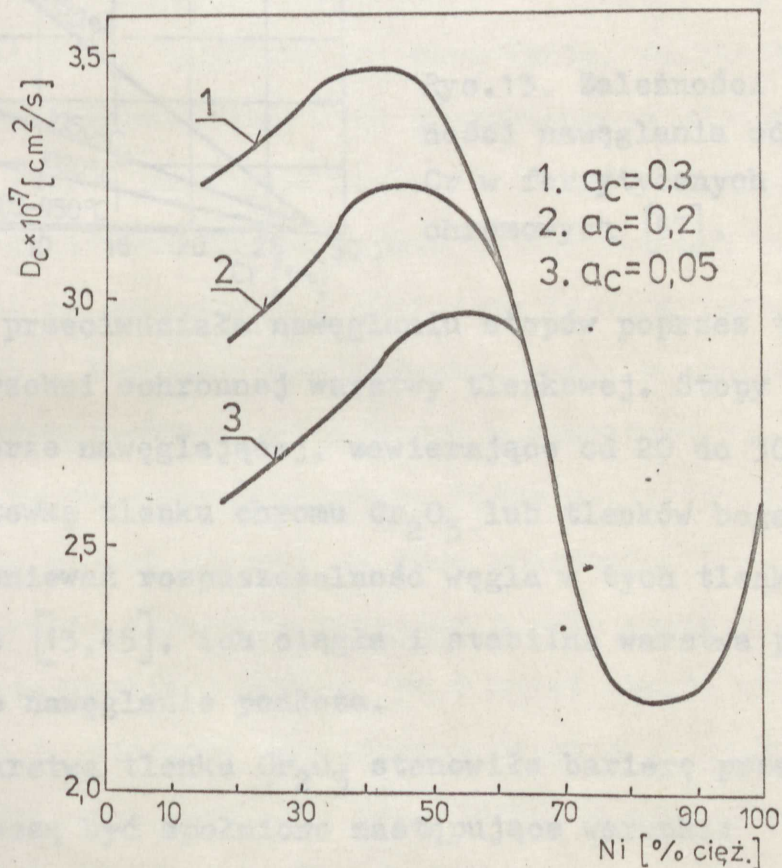


Rys.10. Intensywność nawęglania się różnych stopów typu Ni-Cr-Fe i Fe-Ni-Cr [56]. Nawęglanie: 1000 h/1000°C. Skład atmosfery nawęglającej: N₂ - 65 %, H₂ - 25 %, CH₄ - 10 %.



Rys.11. Intensywność nawęglania się staliw z różną zawartością Ni i dodatkowo z podwyższoną zawartością Si [57]. Nawęglanie: 200 h/1100°C. Nawęglacz stały.

Z pracy S.K.Bose i H.J.Grabke [55] wynika, że minimalna wartość współczynnika dyfuzji węgla w układzie Fe-Ni, w zakresie temperatur 950-1100°C zawiera się w przedziale 70-90 % Ni /rys.12/. Fakt ten tylko pozornie jest sprzeczny z wynikami przedstawionymi na rys.11, gdyż dotyczą one stopów złożonych, zawierających duże ilości chromu. W procesie nawęglania chrom i żelazo zostają związane w węglkach, wskutek czego stosunek Fe/Ni w osnowie maleje. Zmiany te są korzystne z punktu widzenia hamowania dyfuzji węgla w głąb materiału i tłumaczą pozorną rozbieżność wyników przedstawionych na rys.10,11 i 12.

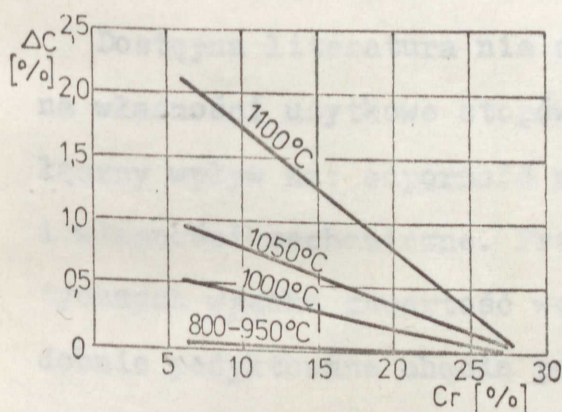


Rys.12. Zmiana współczynnika dyfuzji węgla w stopach Fe-Ni w temperaturze 1000°C [55].

Z przedstawionych badań wynika, że zwiększenie zawartości Ni w stopach austenitycznych Fe-Ni-Cr powyżej 60 % jest niecelowe. Jednocześnie przyjmując zawartość 40 % Ni za umowną

granicę pomiędzy stopami Fe i Ni, dalsza poprawa odporności na nawęglanie stali /staliw/ austenitycznych może być realizowana wyłącznie przy pomocy innych pierwiastków stopowych.

Drugim po niklu pierwiastkiem jest chrom, którego ilość w obecnie stosowanych stopach austenitycznych dochodzi do 30 %. Jak wykazał H.Lewis [16], M.Vyklický i M.Měříčka [25], chrom istotnie podnosi odporność na nawęglanie. Potwierdzają to również badania zdolności do nawęglania stali ferrytycznych - rys.13.



Rys.13. Zależności intensywności nawęglania od zawartości Cr w ferrytycznych stalach chromowych [57].

Chrom przeciwdziała nawęglaniu stopów poprzez tworzenie na powierzchni ochronnej warstwy tlenkowej. Stopy pracujące w atmosferze nawęglającej, zawierające od 20 do 30 % Cr tworzą warstewkę tlenku chromu Cr_2O_3 lub tlenków bogatych w Cr_2O_3 . Ponieważ rozpuszczalność węgla w tych tlenkach można wykluczyć [13,45], ich ciągła i stabilna warstwa praktycznie eliminuje nawęglanie podłoża.

Aby warstwa tlenku Cr_2O_3 stanowiła barierę przeciwnawęgleniową, muszą być spełnione następujące warunki:

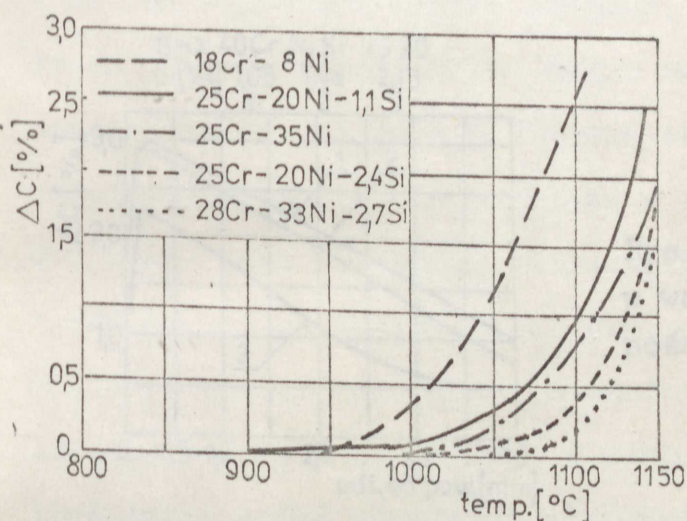
- temperatura nawęglania nie może przekroczyć 1000-1100°C, ponieważ powyżej tego zakresu tlenek Cr_2O_3 staje się termodynamicznie nietrwały, ulegając przemianie w węglík chromu Cr_3C_2 [45],
- temperatura środowiska musi być stabilna, bowiem wahania temperatury pracy, czy zmienne obciążenie mechaniczne

powodują pękanie i odpadanie warstwy ochronnej tlenku [13,17,44,45].

Chrom do omawianych stopów dodawany jest głównie w celu podwyższenia ich żaroodporności. Zwiększenie jego zawartości zabezpiecza zachowanie żaroodporności nawet wobec szybkiego zużywania chromu na tworzenie węglików skutkiem nawęglania. W momencie zubożenia osnowy w chrom następuje proces wewnętrz- nego utleniania węglików, co, jak już wcześniej stwierdzono, dodatkowo zwiększa kruchość warstwy nawęglonej.

Dostępna literatura nie opisuje badań nad wpływem węgla na własności użytkowe stopów austenitycznych uwzględniający łączny wpływ na: odporność na nawęglanie, wstrząsy cieplne i własności mechaniczne. Przy projektowaniu staliw austenitycznych wysoka zawartość węgla /0.25-1.00 %/ jest prawdopodobnie podyktowana chęcią poprawienia własności odlewniczych, odporności na nawęglanie i obniżenia kosztów technologii staliw [66,73]. Ponieważ oddziaływanie węgla w staliwach /stalach/ austenitycznych pracujących w atmosferach nawęglających wykazuje przeciwstawny wpływ na różne cechy użytkowe, zawartość węgla w tych stopach ma duże znaczenie. Podwyższanie zawartości węgla ogranicza nawęglanie, ale sprzyja procesowi wydzielania węglików chromu, co z kolei obniża własności mechaniczne i odporność na wstrząsy cieplne [1,11,12,28]. Obecność w staliwach /stalach/ pracujących w atmosferze nawęglającej dwóch stref: nawęglonej, przypowierzchniowej - charakteryzującej się dużą kruchością i nienawęglonej, wewnętrznej wymaga, aby ta ostatnia była dostatecznie plastyczna, umożliwiając przenoszenie zmiennych obciążeń mechanicznych i zatrzymując jednocześnie pęknięcia zarodkujące w strefie pierwszej.

Takiego działania nie wywiera strefa wewnętrzna z dużą ilością węglików [1,28]. Autor badając wraz z P.Christodulu i J.Kubickim [28] wpływ zawartości węgla, nawęglania i wyżarzania na udarność na gorąco staliwa LH17N36S wykazał, że w przedziale 0.04-0.51 % C zawartość 0.39 % C stanowi granicę, poniżej której własności rdzenia spełniają omawiany warunek ciągliwości. Należy spodziewać się, że w przypadku oceny wpływu węgla na inne własności mechaniczne istnieje możliwość znalezienia takiej granicznej zawartości.

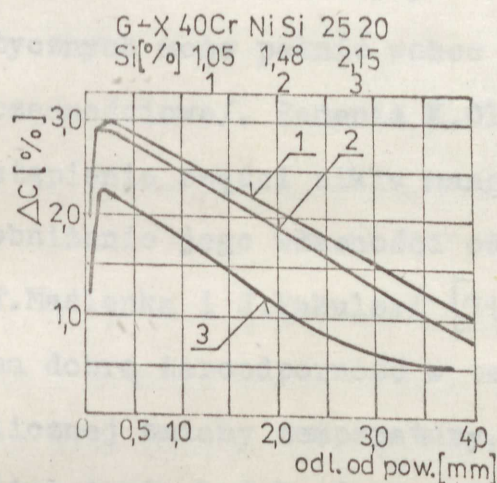


Rys.14. Wpływ temperatury na intensywność nawęglania w proszku różnych staliw austenitycznych [57]. Czas nawęglania 200 h.

Obok wymienionych, podstawowych składników stali /staliw/ austenitycznych, największą rolę w procesie hamowania dyfuzji węgla odgrywa krzem. Ilustrują to na przykład wyniki badań W.Stenkuscha [57]. Stop o składzie 25Cr-20Ni-2.4Si wykazuje lepsze własności antykorozyjne niż stop 25Cr-35Ni - rys.14.

Pozytywne oddziaływanie krzemu na odporność na nawęglanie wiązane jest z obniżeniem rozpuszczalności węgla w austenicie i tworzeniu na i pod powierzchnią stopów tlenku SiO_2 , który charakteryzuje się większą trwałością termodynamiczną od tlenku Cr_2O_3 [45]. Spełnienie nierówności $\% \text{Cr} + 2 \% \text{Si} > 24$ ma według autorów pracy [49] ograniczyć, a nawet wyeliminować proces nawęglania.

Krzem oddziałuje jednak negatywnie na własności mechaniczne stali /staliw/, szczególnie w niskich i podwyższonych temperaturach [13,58]. Z.Durmała [59] badając własności staliwa 18/9, stwierdza konieczność ograniczania zawartości Si /max.1.98 %/ ze względu na wydzielanie się faz powodujących kruchość stopu. Rola, jaką jednak pełni krzem w hamowaniu nawęglania, przy jego taniości i dostępności, sprawia, że jest on obok niklu pierwiastkiem szczególnie interesującym badaczy [13,42,60,61] - rys.15.



Rys.15. Rozkład stężenia węgla w warstwie nawęglonej w zależności od zawartości Si [61].

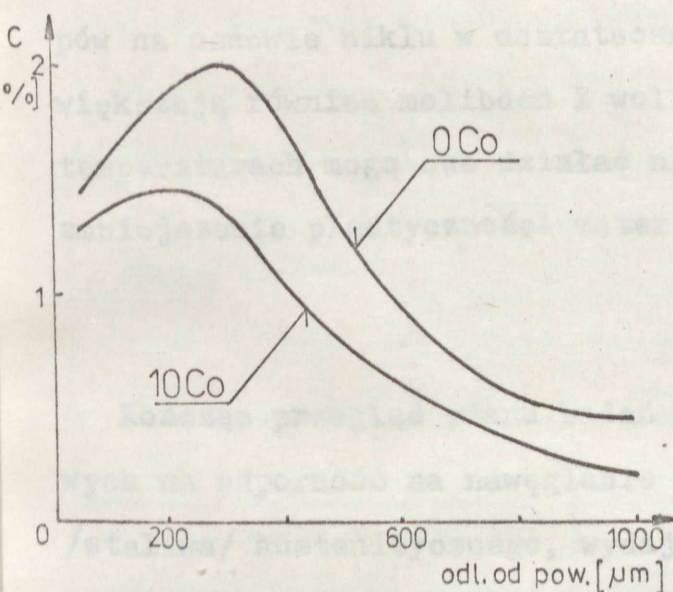
Podobnie jak krzem oddziałuje aluminium: może wyeliminować nawęglanie /rys.9/, powodując równocześnie kruchość stopu [2]. K.Borla [62,63] badając wpływ Al pozostałego po odtlenianiu stwierdza gwałtowny spadek własności mechanicznych staliwa LH18N11Nb przy zawartości powyżej 0.01 % Al. Wynik ten jest sprzeczny z badaniami L.J.Szwedowa [21], który na odlewy elementów pieców do nawęglania opracował staliwo austenityczno-ferrytyczne o zawartości 2.3-3.3 % Al /3X15H13IO3/. Autor wspólnie z J.Kubickim [64,65] oceniając wpływ odtleniania na udarność staliwa L40H17N36S stwierdzili również negatywny wpływ Al na plastyczność stopu.

Również zawartość niobu i tytanu, pomimo ich pozytywnego oddziaływania na hamowanie nawęglania z punktu widzenia cech mechanicznych $/R_{0.2}, R_m, A, Z, KU/$, nie powinna przekraczać praktycznie ustalonych zawartości: $Ti \sim 0.7 \%$, $Nb \sim 1.1 \%$ /przy zachowaniu stosunku $Ti/C \sim 6$, $Nb/C \sim 10/$ [58,66-69]. Wyniki G.J.Coxa [9] wskazują, że zawartość niobu powinna być ograniczona nawet do 0.7 %.

Cytowani już D.Yamasaki i I.Hirata [14] nie uwzględnili w swoich badaniach wpływu manganu, który w stopach austenitycznych może pełnić wobec niklu rolę zamiennika /stale oszczędnościowe/. Badania K.Olszewskiego [70] wykazały, że zastąpienie części niklu manganem w staliwie 18/9 nie wpływa na obniżenie jego własności odlewniczych i mechanicznych.

F.Maślanka i J.Pakulski [71] stwierdzają, że staliwo LH26G9N3 ma dobrą żaroodporność w temperaturze $950^{\circ}C$, w warunkach cyklicznej zmiany temperatury, w atmosferach utleniających. Staliwo takie badał również Cz.Andrzejewski [72], oceniając jego własności technologiczne. Badania potwierdziły brak negatywnego wpływu Mn na własności odlewnicze, przy nieco gorszej odporności na wstrząsy cieplne i nawęglanie w porównaniu ze staliwami chromowo-niklowymi. Autor nie napotkał na podobne badania w dostępnej literaturze zachodniej.

Omawiając skład stopów stosowanych do pracy w atmosferach nawęglających należy również podkreślić pomyślnie próby zastąpienia części żelaza kobaltiem [9] - rys.16. Sposób ten nie tylko poprawia odporność na nawęglanie, ale również żarowytrzymałość stopów [1,9,58]. Podniesieniu żywotności stopów służą także dodatki ceru do 0.05 % [9,74] i wolframu 3-6 % [22] albo 1-3 % [75].



Rys.16. Wpływ kobaltu na intensywność nawęglania się staliwa 25Cr-20Ni [9]. Nawęglanie w proszku 250 h/980°C.

3.2. Odporność na wstrząsy cieplne

Mimo prób powiązania odporności na wstrząsy cieplne z różnymi cechami materiałowymi, nie doprowadziły one dotychczas do zadowalających rezultatów. Sformułowano tylko ogólne wytyczne: wysoka umowna granica plastyczności, duże wydłużenie, przewężenia i przewodność cieplna, przy małym module sprężystości podłużnej i współczynniku rozszerzalności cieplnej powiększają odporność na wstrząsy cieplne [12,23,76-78].

W stalach austenitycznych zwiększenie odporności na wstrząsy cieplne powodują chrom i kobalt, a zmniejszenie takie dodatki jak: krzem, tytan i węgiel. Również ujemny wpływ mają metale niskotopliwe, tj.: cyna, ołów, antymon. Ich niekorzystne oddziaływanie polega na tym, że występują w postaci wtrąceń rozłożonych głównie na granicach ziarn, co prowadzi do zarodkowania podczas eksploatacji pęknięć międzykrystalicznych i pogorszenia wytrzymałości stopu [76-78].

Odporność na wstrząsy cieplne stali austenitycznych i stopów na osnowie niklu w dostatecznie wysokiej temperaturze powiększają również molibden i wolfram. Natomiast w niskich temperaturach mogą one działać niekorzystnie, powodując zmniejszenie plastyczności materiału [76,77].

Kończąc przegląd stanu badań nad wpływem składników stopowych na odporność na nawęglanie i wstrząsy cieplne stali /staliwa/ austenitycznego, wydaje się konieczne porównanie składów chemicznych stopów stosowanych za granicą i w kraju do budowy urządzeń do obróbki cieplnej. Norma PN-73/H-83159 wymienia tylko trzy staliwa o takim zastosowaniu: LH19N14, LH23N18 i LH25N19S2.

Norma amerykańska Alloy Casting Institute /ACI/ i jej odmiany w innych krajach opisuje ponad 10 gatunków staliw [3-11]. Charakteryzują się one przede wszystkim wyższymi zawartościami niklu /do 40 %/. Przykładowo w tablicy 1 zestawiono staliwa zalecane w USA na części pieców do nawęglania i węgloazotowania /stosowano oznaczenia zgodnie z normą ACI/.

Na pilną potrzebę badań krajowych nad doбором materiałów do budowy urządzeń do obróbki cieplnej metali wskazywał już ponad 15 lat temu M.Pachowski [11], postulując jednocześnie konieczność opracowania racjonalnych wytycznych do ich stosowania. Niestety, do chwili obecnej poważniejszych prac w tym zakresie nie prowadzono, o czym może świadczyć m.in. nie zmieniona od 1973 roku norma "Staliwo stopowe żaroodporne i żarowytrzymałe".

Natomiast wynikiem prac w/w badacza i jego zespołu był postulat wprowadzenia do produkcji staliwa typu 17/36, będą-

TABLICA 1

Staliwa zalecane w USA na części pieców do nawęglania i węgloazotowania /według ASM Comittee on Furnace Parts and Firtures/, [11].

Nazwa części	Temperatura robocza części: 820-960°C
Retorty ^{1/}	HK/0.2-0.6C, 24-28Cr, 18-22Ni/
Mufle ^{1/}	HT/0.35-0.75C, 13-17Cr, 33-37Ni/
Kosze pieców do nawęglania i wyżarzania	HT HU/0.35-0.75C, 17-21Cr, 37-41Ni/
Palety i osprzęt do hartowania w oleju	HW/0.35-0.75C, 10-14Cr, 58-62 Ni/ HU, HT, HT ^{2/} , HW ^{2/}
Rury promieniujące ^{1/}	HL/0.2-0.6C, 28-32Cr, 18-22Ni/ HK, HT

^{1/}gradient temperatury: źródło ciepła-strefa robocza max.
50-100°C.

^{2/}dodatek ok.1 % Nb.

cego odpowiednikiem staliwa HT według ACI. Warto zaznaczyć, że stop tego typu należy do najstarszych /opracowany w 1914 roku/ stopów żaroodpornych i ma bardzo wiele różnorodnych zastosowań [81].

4. Wpływ czynników technologicznych na trwałość odlewów elementów pieców

Zagadnieniem, które obok właściwego doboru składu chemicznego decyduje o trwałości odlewów, jest ich właściwa konstrukcja i wykonanie. Niestety, jakość odlewów krajowych daleko odbiega od jakości wykonania w krajach wysoko uprzemysłowionych [10,26]. Niestaranne wykonanie i powierzchowna kontrola techniczna sprawiają, że trwałość odlewów może być "zerowa" - rys.17,18.



Rys.17. Brak ciągłości w ścianie odlewu palety na skutek wtrąceń żużla i obecności pęcherza gazowego [40].



Rys.18. Rozwarstwienie ścianki odlewu palety w wyniku eksploatacji, spowodowane wadami odlewniczymi - niespawami [26].

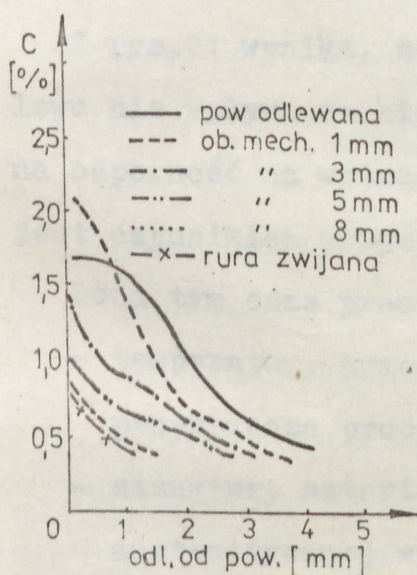
Ażurowy kształt odlewanych elementów pieca /rys.2/ powoduje, że przyjmując założenie o równoczesnym krzepnięciu nie można uniknąć wad wewnętrznych - skurczowych - rys.19. Jednak właściwe przygotowanie ciekłego metalu, staranne opracowanie technologii odlewania, wreszcie poprawna konstrukcja odlewu

może wydatnie ograniczyć liczbę braków i zwiększyć trwałość odlewów [10,26,66].



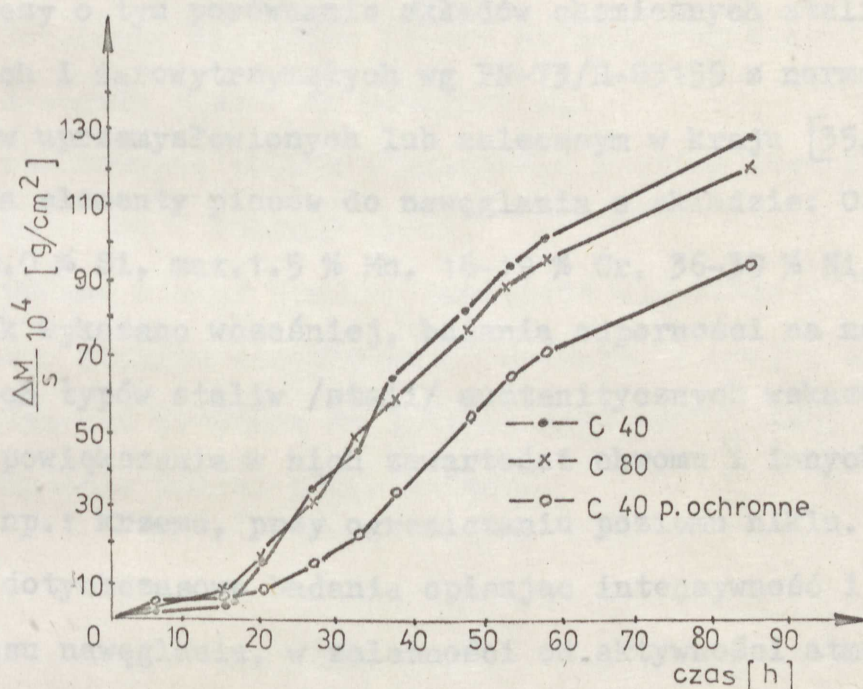
Rys.19. Nieciągłość spowodowana skurczem metalu w czasie krzepnięcia w węźle cieplnym typu T [40].

Powstający przy tradycyjnym sposobie przygotowania formy, na powierzchni odlewu, naskórek odlewniczy jest przyczyną znacznie intensywniejszego nawęglania się odlewów w porównaniu do nawęglania się wyrobów z tego samego materiału przerobionego plastycznie. Jak wynika z pracy D.Yamasaki i I.Hirata [14], dopiero usunięcia z odlewu 8-mio milimetrowej warstwy powierzchniowej zapewnia kinetykę nawęglania taką samą jak elementu przerobionego plastycznie - rys.20. To niekorzystne



Rys.20. Zależność intensywności nawęglania rur odlewanych odśrodkowo - HK 40 od głębokości obróbki mechanicznej [14].

zjawisko można ograniczyć przez nakładanie na powierzchnię odlewów proszkowych pokryw ochronnych typu Al-Si lub Al-Si-Cu [36-39], przez uaktywnienie powierzchni formy odlewniczej [79] - rys.21, bądź przez utwardzanie powierzchni odlewów [89].



Rys.21. Kinetyka nawęglania staliwa L40H17N36S o różnym stanie powierzchni surowej [79]. Nawęglanie gazowe /potencjał węglowy 0.9 %/ - 900°C. Oznaczenia chropowatości wg PN-75/H-83140.

Z rys.21 wynika, że wzrost chropowatości powierzchni odlewu nie wpływa na kinetykę nawęglania. Ma ona jednak wpływ na odporność na wstrząsy cieplne i obok wad wewnętrznych jest czynnikiem przyspieszającym pękanie [12,78].

Poza tym czas pracy odlewu zależy wyraźnie od:

- temperatury pracy - jej wzrost ponad 950°C znacznie przyspiesza proces nawęglania - rys.14,
- struktury materiału - struktura gruboziarnista stali austenitycznej wykazuje zarówno lepszą odporność na nawęglanie [56], jak i na wstrząsy cieplne [78].

5. CEL PRACY

Obserwuje się dużą lukę w krajowych badaniach nad staliwami austenitycznymi do pracy w atmosferach nawęglających.

Świadczy o tym porównanie składów chemicznych staliw żaroodpornych i żarowytrzymałych wg PN-73/H-83159 z normami innych krajów uprzemysłowionych lub zalecanym w kraju [35,80] staliwem na elementy pieców do nawęglania o składzie: 0.4-0.7 % C, 1.5-2.0 % Si, max.1.5 % Mn, 16-19 % Cr, 36-39 % Ni.

Jak wykazano wcześniej, badania odporności na nawęglanie różnych typów staliw /stali/ austenitycznych wskazują na celowość powiększania w nich zawartości chromu i innych pierwiastków, np.: krzemu, przy ograniczaniu poziomu niklu. Niezależnie, dotychczasowe badania opisując intensywność i przebieg procesu nawęglania, w zależności od aktywności atmosfery nawęglającej, stanu powierzchni i temperatury pracy, nie umożliwiają indywidualnej oceny wpływu poszczególnych składników staliwa /niklu, chromu i węgla/ na kinetykę nawęglania.

Celem niniejszej pracy, wysuniętym na podstawie przeglądu literatury i badań własnych, jest próba częściowego uzupełnienia w/w zagadnień poprzez:

- określenie kierunku i stopnia wpływu podstawowych składników staliwa na odporność na nawęglanie,
- wyznaczenie w obszarze stosowanych typów staliw austenitycznych składu chemicznego /Ni,Cr,C/ staliwa na elementy pieców do nawęglania.

Osiągnięcie wytkniętego celu związane jest z rozwiązaniem następujących zadań:

- wyznaczenia obszaru zmienności Ni,Cr,C,

- opisu zmian mikrostruktury wywołanych oddziaływaniem atmosfery nawęglającej i wstrząsów cieplnych,
- opisu ilościowego wpływu zawartości Ni, Cr, C na odporność na nawęglanie, wstrząsy cieplne i własności mechaniczne,
- ustalenia kryteriów doboru składu chemicznego stopu na elementy pieców do nawęglania,
- opracowania składu chemicznego staliwa austenitycznego zadanego w temacie pracy.

Uzyskane wyniki powinny umożliwić weryfikację składu chemicznego staliwa dotychczas stosowanego w kraju, a równocześnie stanowić podstawę do dalszej jego weryfikacji poprzez uzupełnianie innymi pierwiastkami.

C - 0.1-0.2 %

Si - 13.0-40.0 %

Cr - 17.0-30.0 %

Si - 1.2-1.5 %

Mn - 0.5-0.7 %

Fe - reszta

6. Dobór materiału badań i metod badawczych

Obecnie stosowane staliwa austenityczne można podzielić na dwie grupy. Grupa pierwsza obejmuje staliwa, których podstawowymi składnikami są nikiel i chrom /norma ACI i jej odmiiany w innych krajach/. Grupa druga obejmuje staliwa zawierające dodatkowe pierwiastki /tytan, niob, kobalt itd./, które dodawane są zwykle w celu powiększenia ich wytrzymałości na pękanie.

W przypadku elementów pieców do nawęglania stosowane są głównie stopy z grupy pierwszej [9,10].

Ponieważ praca ma charakter rozpoznawczy i w zamiarze autora stanowić ma podstawę dalszych badań w tym zakresie, obszar zmienności podstawowych składników stopów wyznaczono tak, by obejmował on wszystkie powszechnie stosowane staliwa austenityczne, a więc:

C - 0.1- 0.6 %,

Ni - 18.0-40.0 %,

Cr - 17.0-30.0 %,

przy założeniu, że zawartość pozostałych pierwiastków utrzymana będzie w zalecanych granicach:

Si - 1.2-1.5 %,

Mn - 0.5-0.7 %,

Fe - reszta.

Celem maksymalnego ograniczenia liczby badanych stopów, a tym samym drogich i pracochłonnych eksperymentów, badania przeprowadzono w oparciu o optymalny plan eksperymentu [82]. Przyjęto plan optymalny o rozkładzie równomiernym dla liczby zmiennych $x = 3/\text{Ni, Cr, C/}$ i liczby doświadczeń $k = 11/11$ stopów/. Zapewniając stałość warunków odlewania można przyjąć,

że wszystkie badane własności będą funkcją składu chemicznego stopów.

Odporność na nawęglanie oceniono metodą grawimetryczną, liniowym rozkładem stężenia węgla i HV, natomiast zmiany wywołane procesem nawęglania i męczenia cieplnego oceniano za pomocą zmian własności mechanicznych $/R_{0.2}, R_m, A_5, Z, KM/$ w temperaturze 900°C . Całość badań uzupełniono badaniami mikrostruktury.

Warunki prowadzenia procesu nawęglania /temperatura 900°C , potencjał węglowy 0.9 %/ dobrano, kierując się warunkami pracy pieców do nawęglania f-my Humbert pracującymi w FSM Bielsko-Biała. Można je traktować jako reprezentatywne dla tego rodzaju procesów [82].

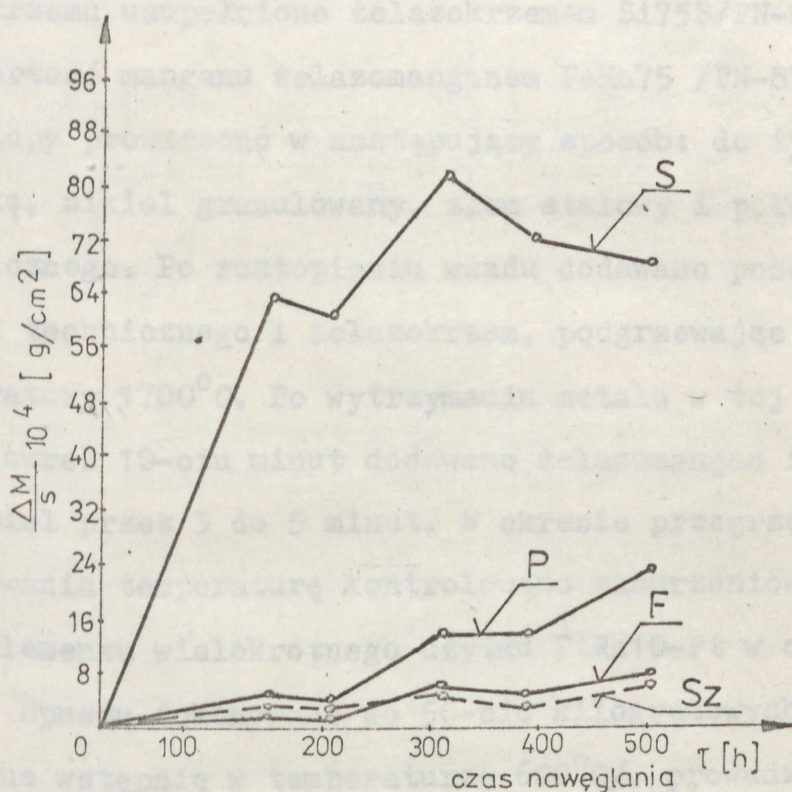
Analizując sposób przygotowania próbek do badań grawimetrycznych i wytrzymałościowych autor wspólnie z P.Christodulu i J.Kubickim [30] przeprowadzili badania oceniające kinetykę nawęglania staliwa L35H17N36S w zależności od sposobu przygotowania powierzchni odlewu - rys.22. Jak wynika z jego analizy, pobór węgla przez próbki z powierzchnią surową jest około 5-krotnie większy od pozostałych. Chcąc więc uzyskać stan najbardziej zbliżony do rzeczywistego /powierzchnia odlewów elementów pieca do nawęglania za wyjątkiem powierzchni współpracujących nie jest obrabiana mechanicznie/ i chcąc skrócić czas nawęglania, należało przygotować do badań próbki z na-skórkiem odlewniczym.

Przy wyborze metody oceny odporności na wstrząsy cieplne, korzystając z prac K.Sękowskiego i J.Romańskiego [84] oraz R.Żuchowskiego [85] przyjęto następujące założenia:

- zjawiska zachodzące w materiale, a poprzedzające pojawienie się pierwszych mikropeknięć i pęknięć, mają decydujący wpływ na jego odporność na wstrząsy cieplne,

- intensywność ich przebiegu zależy od warunków zewnętrznych, ale ich istota jest cechą badanego materiału.

Założenia te pozwalają na ocenę odporności na wstrząsy cieplne za pomocą obserwowania zmian własności mechanicznych po określonej liczbie cykli nie powodujących pęknięcia próbek. Tak więc miarą odporności badanych stopów na wstrząsy cieplne będzie zmiana wskaźników wytrzymałościowych przed i po procesie męczenia.



Rys.22. Kinetyka nawęglania próbek o różnym stanie technologicznym powierzchni: S - surowy odlew, P - powierzchnia polerowana, F - powierzchnia frezowana, Sz - powierzchnia szlifowana [30]. Nawęglanie gazowe /potencjał węglowy 0.9 %, 900°C/.

6.1. Warunki prowadzenia wytopów i odlewania próbek

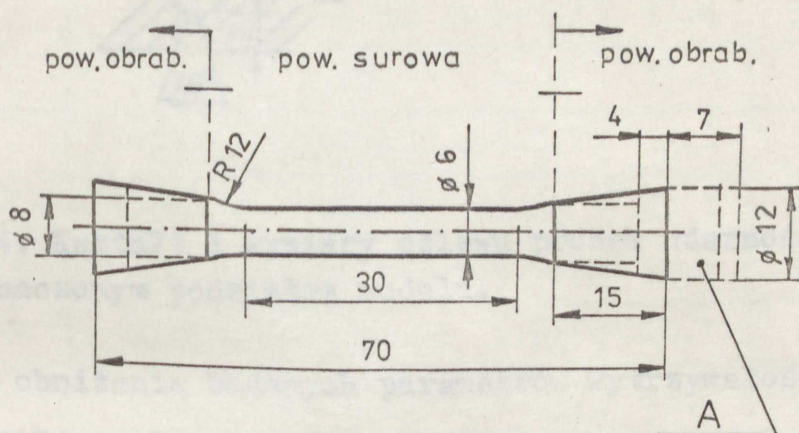
Wytopy prowadzono w elektrycznym piecu indukcyjnym średniej częstotliwości IMSK-100 o wyłożeniu kwaśnym. Do wytapiania staliw stosowano: kanadyjską surówkę Sorel F1, radziecki nikiel granulowany H 98.5, radziecki chrom techniczny X 99.5 i żłom stali E 04. Udział tych czterech składników we wsadzie wyznaczał wymagane zawartości węgla, niklu i chromu. Zawartość krzemu uzupełniono żelazokrzemem Si75B/PN-82/H-18011/, a zawartość manganu żelazomanganem FeMn75 /PN-83/H-18014/.

Wytopy prowadzono w następujący sposób: do tygla ładowano surówkę, nikiel granulowany, żłom stalowy i połowę chromu technicznego. Po roztopieniu wsadu dodawano pozostałą część chromu technicznego i żelazokrzem, podgrzewając kąpiel do temperatury 1700°C . Po wytrzymaniu metalu w tej temperaturze przez okres 10-ciu minut dodawano żelazomangan i wytrzymywano kąpiel przez 3 do 5 minut. W okresie przegrzewania i wytrzymywania temperaturę kontrolowano zanurzeniowo za pomocą termoelementu wielokrotnego użytku PtRh10-Pt w osłonce kwarcowej. Spustu dokonywano do 50-cio kilogramowych kadzi /wygrzewane wstępnie w temperaturze 600°C /, prowadząc odtlenianie końcowe Ca-Si w ilości 1.5 kg/Mg. Kontrolowana temperatura zalewania form wynosiła $1470^{\circ}\text{C} \pm 25$.

Przed przystąpieniem do wykonania całej serii wytopów przeprowadzono wytopy kontrolne staliwa L40H17N36S w celu określenia wpływu różnych odtleniaczy na jego własności i sprawdzenia systemu pomiaru temperatury [64,65].

Kierując się założeniami przedstawionymi w rozdziale 6, do statycznej próby rozciągania przygotowano próbki wg PN-79/H-04305. W celu zwiększenia ich ilości w formie, usu-

nięto z niej próbki udarowościowe. Na rys.23 pokazano kształt i wymiary próbki wytrzymałościowej wyciętej z odlewu. Część A posiadały tylko próbki do badania odporności na wstrząsy cieplne. Była ona usuwana przed badaniami wytrzymałościowymi. Również główki próbek o średnicy $\varnothing 8$ były wytaczane po procesie nawęglania i męczenia cieplnego. Powierzchnia nieobrobiana /surowa/ miała chropowatość C 40 wg PN-75/H-83140.

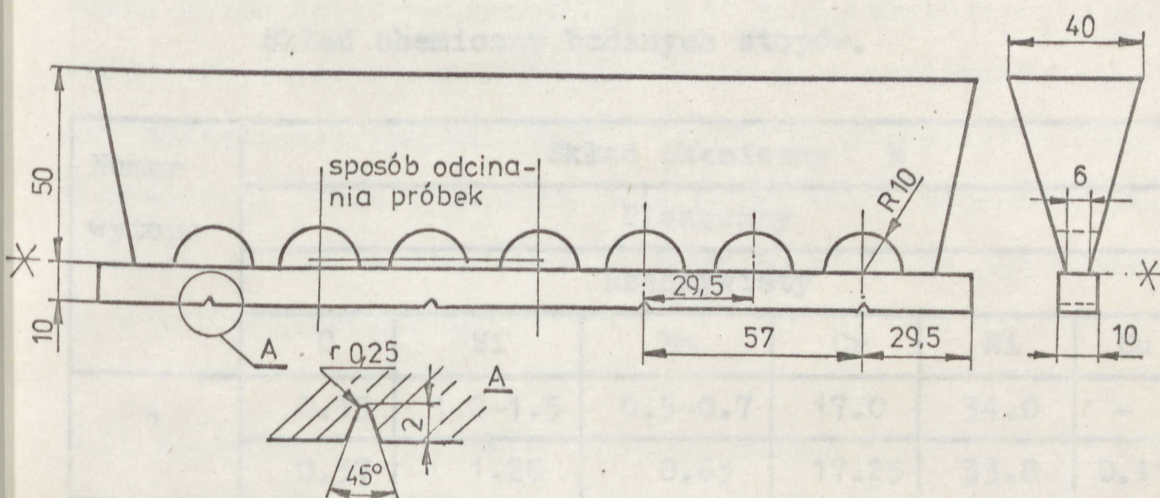


Rys.23. Próbką wytrzymałościowa do statycznej próby rozciągania w temperaturze 900°C.

Do badań udarowości próbki o wymiarach 10x10x55 wg PN-79/H-04370 wycięto z odlewu przedstawionego na rys.24. W próbkach udarowościowych zastosowano karb w kształcie litery V zamiast U, ponieważ we wcześniejszych badaniach autora [28] część próbek nie uległa złamaniu, zginając się i przechodząc między podporami. Chropowatość próbek C 40.

Formy do odlewania próbek wykonano z masy z żywicą Karbafur Z. Formy zalewano w kolejności ich opisywania.

Po odcięciu próbek do badań wytrzymałościowych prześwietlono je rentgenograficznie, eliminując próbki z wadami wewnętrznymi o rozmiarach powyżej 0.16 mm. Wady powyżej tej wielkości wg K.Chijiwa, T.Nakayama i M.Iamamura [87] wpływa-



Rys.24. Kształt i wymiary odlewu próbek udarnościowych z zaznaczonym podziałem modelu.

ją na obniżenie badanych parametrów wytrzymałościowych odlewów stalowych.

Przygotowując próbki do dalszych badań rozdzielono je na następujące grupy:

A/ statyczna próba rozciągania w temperaturze 900°C :

1. próbki w stanie lanym, L,
2. próbki do nawęglania, N,
3. próbki do męczenia cieplnego, MC,
4. próbki do nawęglania i męczenia cieplnego, NMC;

B/ próba udarności w temperaturze 900°C

1. próbki w stanie lanym, L,
2. próbki do nawęglania, N.

Po kontroli zewnętrznej i prześwietleniu na zadany punkt przypadało od 3 do 5-ciu próbek z każdego stopu.

Analizę składu chemicznego stopów wykonano w laboratorium chemicznym IIM PS i kontrolnie w laboratorium IM AGH. Skład stopów przedstawia tablica 2. Pokazuje ona, że tylko w przy-

TABLICA 2

Skład chemiczny badanych stopów.

Numer wytopu	Skład chemiczny %					
	Planowany					
	Rzeczywisty					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
1	0.35	1.2-1.5	0.5-0.7	17.0	34.0	-
	0.37	1.20	0.63	17.25	33.8	0.11
2	0.60	1.2-1.5	0.5-0.7	21.8	36.0	-
	0.58	1.30	0.68	23.1	36.5	0.19
3	0.45	1.2-1.5	0.5-0.7	26.6	32.0	-
	0.45	1.30	0.72	28.1	32.3	0.17
4	0.50	1.2-1.5	0.5-0.7	29.0	24.0	-
	0.59	1.41	0.56	30.8	24.0	0.13
5	0.55	1.2-1.5	0.5-0.7	19.2	26.0	-
	0.61	1.20	0.68	20.5	25.7	0.14
6	0.30	1.2-1.5	0.5-0.7	18.2	22.0	-
	0.33	1.18	0.64	19.5	22.2	0.11
7	0.40	1.2-1.5	0.5-0.7	24.2	18.0	-
	0.40	1.26	0.64	25.9	18.0	0.13
8	0.15	1.2-1.5	0.5-0.7	25.4	20.0	-
	0.17	1.37	0.64	27.1	20.0	0.14
9	0.20	1.2-1.5	0.5-0.7	27.8	30.0	-
	0.22	1.30	0.52	29.9	30.2	0.14
10	0.10	1.2-1.5	0.5-0.7	20.6	28.0	-
	0.16	1.22	0.61	21.8	28.1	0.14
11	0.25	1.2-1.5	0.5-0.7	28.0	38.0	-
	0.05	1.26	0.51	26.5	41.0	0.14

padku stopu nr 11 na skutek błędu w przygotowaniu materiałów wsadowych /nie dodano surówki/ oczekiwana zawartość węgla nie została dotrzymana. Składy chemiczne pozostałych stopów w granicach błędu dopuszczalnego odpowiadają zaplanowanym. Obecność miedzi w staliwach została spowodowana jej domieszką w niklu granulowanym.

6.2. Nawęglanie i męczenie cieplne próbek

Nawęglanie

Nawęglanie prowadzono w temperaturze 900°C w atmosferze wytworzonej z mieszaniny propanu i wodoru dozowanej do komory reakcyjnej poprzez układ oczyszczający. Proces przebiegał w umieszczonej w piecu węglbnym produkcji LZT "Elterma" /moc znamionowa 27 kW, komora robocza o wymiarach $\varnothing 210 \times 1000 \text{ mm}$ / retorcie z wymuszonym obiegiem atmosfery, przy ciągłym jej przepływie. Piec wyposażono w trzy termoelementy PtRh10-Pt umieszczone wzdłuż retorty, umożliwiające niezależne sterowanie trzema strefami grzewczymi, tak aby uzyskać wyrównany rozkład temperatury na długości retorty. Ze względów bezpieczeństwa zapewniono przepłukiwanie całej instalacji argonem. Czas procesu nawęglania 500 godzin. Umowny potencjał węglowy atmosfery wynosił 0.9 %.

W czasie prowadzenia procesu dokonywano pomiarów grawimetrycznych przyrostu masy próbek wytrzymałościowych z krótkimi główkami /bez części A/ - rys.23. Przerwy w procesie wykorzystano także na przeczyszczanie instalacji. Pomiary grawimetryczne dokonywano po 59.5, 119.5, 213.5, 309.5, 400 i 500 godzinach nawęglania za pomocą wagi analitycznej WA 35 z dokładnością do $\pm 0.00005 \text{ g}$. Wyniki pomiarów zestawiono w tab-

licy 3.

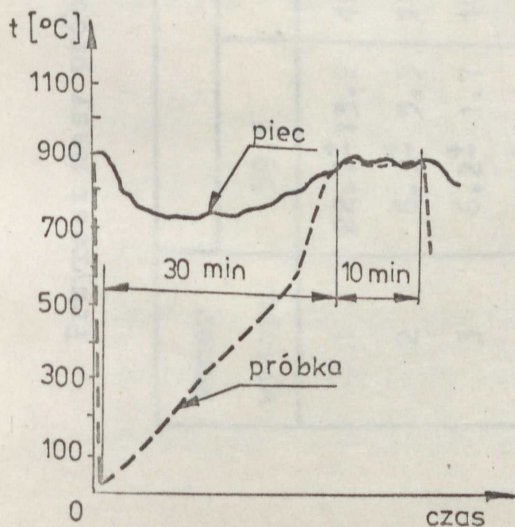
Obok próbek do badania własności mechanicznych nawęglano również po jednej próbce z każdego stopu do oceny zmian strukturalnych wywołanych tym procesem.

Męczenie cieplne

Proces męczenia cieplnego prowadzono na stanowisku, w którego skład wchodził: elektryczny piec oporowy ustawiony wylotem komory pionowo w dół, zbiornik o wysokości 1 metra z przepływem wody oraz uchwyt połączony z układem sterującym, mającym za zadanie wsuwanie próbek do pieca, wytrzymywanie przez określony czas i wprowadzania do zbiornika z wodą /zastosowanie sprzęgła pozwalało na grawitacyjne opadanie próbek wraz z uchwytem do zbiornika/. Wyłączniki czasowe połączone z rejestratorem temperatury umożliwiały ciągłą pracę stanowiska.

W czasie badań wstępnych określono przedziały czasowe potrzebne do nagrzania, wygrzania i chłodzenia próbek.

Męczeniu cieplnemu przez 50 cykli poddawano jednocześnie 12 próbek. Przebieg zmian temperatury próbek i pieca podczas nagrzewania przedstawiono na rys.25.



Rys.25. Przebieg zmian temperatury próbek i pieca podczas nagrzewania w jednym cyklu.

Przyrost masy próbek w wyniku nawęglania, $\frac{\Delta M}{s} \times 10^4$ [g/cm²].

Numer wytopu	Czas nawęglania [h]					
	59.5	119.5	213.5	309.5	400	500
1	22.7 [±] 13.2	40.8 [±] 15.3	75.0 [±] 12.1	132.2 [±] 11.9	197.0 [±] 15.3	230.1 [±] 19.5
2	6.3 [±] 3.5	15.5 [±] 6.9	50.3 [±] 8.9	96.0 [±] 5.1	142.0 [±] 6.7	163.1 [±] 7.1
3	6.2 [±] 1.7	10.7 [±] 3.3	35.2 [±] 11.1	102.4 [±] 6.0	161.0 [±] 23.6	195.6 [±] 38.2
4	7.2 [±] 0.8	20.3 [±] 7.1	60.7 [±] 9.9	128.0 [±] 17.2	194.0 [±] 32.9	231.4 [±] 43.2
5	16.9 [±] 9.2	44.6 [±] 8.6	86.9 [±] 6.0	152.2 [±] 7.1	226.5 [±] 11.1	266.2 [±] 16.4
6	43.1 [±] 7.2	76.2 [±] 7.0	122.1 [±] 5.9	200.3 [±] 12.0	284.4 [±] 17.3	331.4 [±] 18.9
7	13.9 [±] 2.6	31.7 [±] 9.6	84.3 [±] 3.9	216.2 [±] 10.5	368.0 [±] 99.9	457.0 [±] 99.0
8	8.7 [±] 4.6	22.6 [±] 9.1	83.0 [±] 8.5	202.0 [±] 36.6	340.0 [±] 71.7	418.9 [±] 83.6
9	9.2 [±] 3.3	19.1 [±] 7.5	45.5 [±] 17.4	135.0 [±] 20.8	253.0 [±] 32.0	326.7 [±] 41.4
10	14.3 [±] 4.9	40.3 [±] 4.0	81.0 [±] 14.7	170.3 [±] 35.2	271.0 [±] 58.9	322.7 [±] 64.5
11	5.8 [±] 1.7	13.9 [±] 10.0	36.7 [±] 12.4	93.7 [±] 17.5	155.0 [±] 18.3	192.6 [±] 25.4

Uwaga:

- obliczenia przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

Przed i po procesie męczenia cieplnego mierzono długości wszystkich próbek nawęglonych. Ponieważ warstwa nawęglona odznacza się w porównaniu z rdzeniem mniejszą wartością współczynnika rozszerzalności liniowej /rys.4/, podczas grzania jest ona rozciągana, a podczas chłodzenia ściskana. Cykliczność zmian wymiarowych w wyniku męczenia cieplnego jest więc intensywniejsza dla próbek nawęglonych niż nienawęglonych. Mierzony, względny przyrost długości próbki jest przede wszystkim miarą podatności materiału do odkształceń trwałych w wyniku męczenia cieplnego przy obecności warstwy nawęglonej. Obliczone na podstawie pomiarów względne przyrosty długości próbek przedstawiono w tablicy 4.

TABLICA 4

Średni, względny przyrost długości próbek nawęglonych $\frac{\Delta l}{l}$ w wyniku męczenia cieplnego.

	Numer stopu										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\frac{\Delta l}{l} \times 10^3$	0.85	3.68	4.11	4.94	3.66	2.27	2.65	1.07	1.39	3.58	0.00

6.3. Badania własności mechanicznych

Statyczna próba rozciągania

Zakres badań obejmował wyznaczenie:

- wytrzymałości na rozciąganie, R_m^{900} ,
- umownej granicy plastyczności, $R_{0.2}^{900}$,
- wydłużenia względnego, A_5^{900} ,
- przewężenia względnego, Z^{900} .

Dla zapewnienia wymagań normy PN-81/H-04312 zaprojektowano i wykonano piec elektryczny, który zabezpieczał nagrzanie próbki do temperatury 900°C i utrzymanie jej w ciągu trwania próby w granicach dopuszczalnej odchyłki $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Piec wyposażono w ciągłą automatyczną regulację temperatury [88].

Próbki /rys.23/ rozciągano w maszynie wytrzymałościowej Instron typ 1196. W czasie nagrzewania do temperatury 900°C /50 min./, wygrzewania /20 min./ i rozciągania nie stosowano atmosfery ochronnej. Prędkość rozciągania do chwili osiągnięcia umownej granicy plastyczności wynosiła $V_1 = 0.1 \text{ mm/min.}$, zaś po jej przekroczeniu $V_2 = 2 \text{ mm/min.}$ W czasie pomiaru odbywała się rejestracja graficzna wielkości wydłużenia i wartości sił występujących w procesie rozciągania. Wartość umownej granicy plastyczności wyznaczano metodą wykreślną.

Wyniki badań wytrzymałościowych próbek w stanie lanym, nawęglonych, męczonych cieplnie i nawęglonych i męczonych cieplnie zestawiono w tablicach 5,6 i 7.

Udarność

Do badań użyto młota udarowego PSWO-30 z piezoelektrycznym urządzeniem pomiarowym typu PM-5, pozwalającym na otrzymanie na ekranie oscyloskopu stabilnego przebiegu obrazu próby w układzie: siła uderzenia - ugięcie próbki.

Badania przeprowadzono w temperaturze 900°C zgodnie z normą PN-74/H-04372. Próbki przed przeniesieniem na podpory młota wygrzewano przez 30 min. w temperaturze $950 \pm 5^{\circ}\text{C}$ w piecu PEM-1. Oznaczenie udarności KCV 150^{900} .

Obraz z oscyloskopu rejestrowano aparatem małoobrazkowym na filmie o czułości 27 DIN.

TABLICA 5

Wyniki badań wytrzymałościowych w temperaturze 900°C.

Numer wytopu	PRÓBKİ W STANIE LANYM						
	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	Z [%]	A_5 [%]	KCV [J/cm ²]	f [mm]	P [N]
1	87.9 [±] 3.4	153.6 [±] 3.4	50.6 [±] 4.0	41.1 [±] 4.8	31.0 [±] 3.3	6.5 [±] 1.0	10430 [±] 2431
2	84.8 [±] 20.8	170.7 [±] 13.8	46.4 [±] 9.9	34.5 [±] 3.8	15.5 [±] 4.4	3.0 [±] 1.0	9902 [±] 3705
3	91.3 [±] 8.3	176.5 [±] 9.8	41.0 [±] 8.0	38.2 [±] 4.5	17.8 [±] 1.2	3.0 [±] 0.8	9249 [±] 1159
4	99.5 [±] 18.4	191.9 [±] 29.5	45.5 [±] 6.1	35.7 [±] 15.4	19.6 [±] 2.4	3.4 [±] 0.6	7921 [±] 2190
5	98.9 [±] 17.8	172.6 [±] 22.3	46.9 [±] 4.6	32.3 [±] 9.9	22.3 [±] 4.4	4.4 [±] 0.4	10412 [±] 681
6	93.8 [±] 4.6	153.4 [±] 10.6	51.3 [±] 8.6	29.4 [±] 6.1	39.7 [±] 5.7	9.2 [±] 0.9	8330 [±] 2911
7	105.6 [±] 16.0	185.6 [±] 16.0	43.3 [±] 16.0	31.1 [±] 7.4	31.9 [±] 4.9	6.2 [±] 0.8	9852 [±] 2017
8	85.4 [±] 25.3	153.2 [±] 6.7	52.0 [±] 7.8	35.1 [±] 7.0	54.5 [±] 5.6	10.6 [±] 0.8	8802 [±] 1462
9	97.3 [±] 9.1	180.2 [±] 14.3	40.4 [±] 2.6	29.0 [±] 9.0	43.7 [±] 7.2	7.3 [±] 0.9	9905 [±] 1496
10	86.6 [±] 8.0	153.9 [±] 2.9	25.2 [±] 6.7	22.7 [±] 6.2	51.5 [±] 10.4	9.3 [±] 0.6	8942 [±] 1227
11	87.1 [±] 4.8	151.5 [±] 8.2	40.6 [±] 8.0	28.6 [±] 9.0	54.7 [±] 3.5	9.7 [±] 1.1	8154 [±] 1497

Uwaga:

- obliczenia przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

TABLICA 6

Wyniki badań wytrzymałościowych w temperaturze 900°C.

Numer wytopu	PRÓBK I NAWĘGLONE						
	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	Z [%]	A_5 [%]	KCV [J/cm ²]	f [mm]	P [N]
1	86.5 [±] 13.4	176.1 [±] 2.6	32.5 [±] 0.9	24.2 [±] 5.9	9.1 [±] 2.8	1.9 [±] 0.5	9738 [±] 3562
2	89.7 [±] 12.7	191.3 [±] 8.5	16.2 [±] 2.2	12.2 [±] 3.1	7.7 [±] 1.1	1.1 [±] 0.4	11086 [±] 1523
3	90.9 [±] 13.8	189.8 [±] 7.0	15.8 [±] 7.7	11.1 [±] 6.1	9.2 [±] 1.3	2.0 [±] 0.5	9616 [±] 2999
4	102.5 [±] 15.5	197.3 [±] 10.9	4.2 [±] 2.6	7.7 [±] 3.9	7.1 [±] 2.2	1.5 [±] 0.2	8973 [±] 1717
5	99.3 [±] 17.7	202.8 [±] 3.1	22.0 [±] 1.3	18.5 [±] 6.4	6.1 [±] 0.0	1.1 [±] 0.4	10014 [±] 1943
6	94.6 [±] 15.1	182.2 [±] 7.4	26.7 [±] 13.2	20.9 [±] 9.0	11.6 [±] 3.9	2.5 [±] 0.7	10259 [±] 2552
7	101.7 [±] 2.3	217.4 [±] 13.4	25.7 [±] 11.4	16.0 [±] 1.7	9.5 [±] 1.1	1.9 [±] 0.5	10013 [±] 5389
8	96.3 [±] 9.8	201.5 [±] 6.5	28.2 [±] 6.6	18.3 [±] 4.1	15.6 [±] 2.2	3.6 [±] 0.1	10136 [±] 1619
9	96.8 [±] 7.8	200.6 [±] 15.6	20.6 [±] 8.1	19.7 [±] 3.9	15.9 [±] 1.9	3.7 [±] 0.4	10167 [±] 1056
10	81.0 [±] 4.3	175.0 [±] 8.2	23.5 [±] 2.4	23.3 [±] 0.6	15.3 [±] 5.3	3.6 [±] 0.7	7870 [±] 3718
11	68.1 [±] 5.2	149.1 [±] 10.1	35.0 [±] 6.0	29.9 [±] 7.8	18.7 [±] 6.1	4.8 [±] 0.9	8942 [±] 224

Uwaga:

- obliczenia przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

Wyniki badań wytrzymałościowych w temperaturze 900°C.

Numer wytopu	PRÓBKİ MĘCZONE CIEPLNIE				PRÓBKİ NAWĘGLONE I MĘCZONE CIEPLNIE			
	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	Z [%]	A_5 [%]	$R_{0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	Z [%]	A_5 [%]
1	82.4 $\pm$ 5.7	145.3 $\pm$ 6.2	47.2 $\pm$ 3.7	37.9 $\pm$ 3.4	92.0 $\pm$ 1.6	159.9 $\pm$ 4.2	11.3 $\pm$ 6.6	7.5 $\pm$ 4.4
2	87.6 $\pm$ 12.0	155.6 $\pm$ 8.0	43.1 $\pm$ 5.0	34.3 $\pm$ 4.6	82.2 $\pm$ 2.1	147.9 $\pm$ 3.0	3.3 $\pm$ 0.2	6.3 $\pm$ 0.7
3	96.6 $\pm$ 13.4	165.5 $\pm$ 6.4	34.2 $\pm$ 4.0	36.3 $\pm$ 7.7	70.3 $\pm$ 3.4	137.3 $\pm$ 6.6	5.4 $\pm$ 1.4	7.8 $\pm$ 1.6
4	92.2 $\pm$ 11.7	181.6 $\pm$ 12.0	41.7 $\pm$ 13.9	29.7 $\pm$ 4.8	77.7 $\pm$ 7.4	146.7 $\pm$ 10.1	5.2 $\pm$ 2.4	5.6 $\pm$ 1.4
5	106.2 $\pm$ 10.9	195.2 $\pm$ 7.8	40.6 $\pm$ 10.7	21.2 $\pm$ 8.8	75.4 $\pm$ 2.7	134.4 $\pm$ 8.2	4.1 $\pm$ 2.4	4.4 $\pm$ 1.7
6	85.0 $\pm$ 19.2	156.3 $\pm$ 1.6	45.3 $\pm$ 17.6	28.2 $\pm$ 3.2	80.2 $\pm$ 6.1	145.9 $\pm$ 19.5	6.0 $\pm$ 3.3	6.6 $\pm$ 1.9
7	108.8 $\pm$ 8.5	188.5 $\pm$ 11.7	37.8 $\pm$ 9.8	26.3 $\pm$ 5.6	84.1 $\pm$ 1.8	144.0 $\pm$ 5.3	3.6 $\pm$ 1.3	5.0 $\pm$ 1.0
8	95.8 $\pm$ 17.6	156.8 $\pm$ 3.0	33.9 $\pm$ 2.1	25.5 $\pm$ 8.6	84.7 $\pm$ 5.3	137.7 $\pm$ 15.1	3.2 $\pm$ 0.9	5.4 $\pm$ 1.8
9	99.5 $\pm$ 4.0	178.1 $\pm$ 7.7	33.6 $\pm$ 5.9	24.1 $\pm$ 4.5	85.3 $\pm$ 3.8	154.0 $\pm$ 11.9	2.7 $\pm$ 1.1	4.9 $\pm$ 1.0
10	83.5 $\pm$ 7.4	135.2 $\pm$ 6.7	19.3 $\pm$ 16.2	17.4 $\pm$ 10.9	73.8 $\pm$ 2.4	123.5 $\pm$ 26.9	3.0 $\pm$ 1.1	5.2 $\pm$ 1.5
11	70.3 $\pm$ 3.0	126.8 $\pm$ 11.4	37.1 $\pm$ 16.2	25.8 $\pm$ 2.1	76.7 $\pm$ 5.0	132.8 $\pm$ 6.4	7.6 $\pm$ 5.1	10.1 $\pm$ 5.5

Uwaga:

- obliczenia przeprowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

Przed rozpoczęciem badań wyskalowano urządzenie pomiarowe określając skalę siły uderzenia P i skalę ugięcia f .

Rejestrowano następujące wielkości:

- energię zużytą na złamanie próbki, $KCV 150^{900}$,
- maksymalną siłę uderzenia, P^{900} /rys.27b/,
- całkowite ugięcie próbki, f^{900} /rys.27b/.

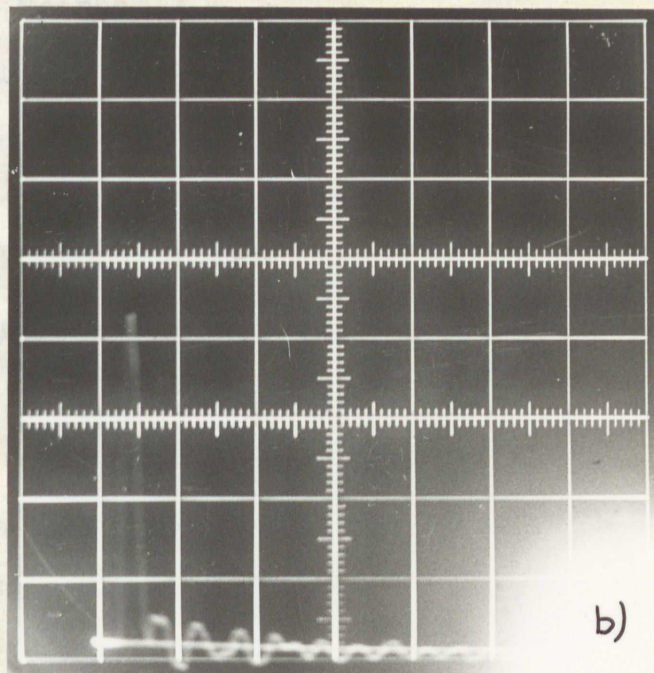
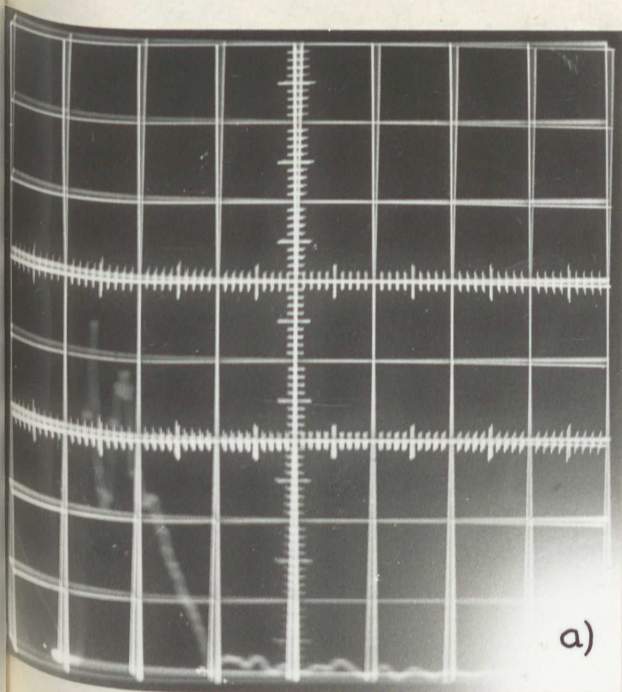
Utrwalone na papierze fotograficznym przebiegi zmian siły działającej na próbki udarnościowe w stanie lanym wykazywały ten sam charakter, tzn.: obserwowano wzrost siły do wartości maksymalnej, po czym obciążenie płynnie malało do zera. Taki sposób przebiegu krzywej w układzie obciążenie-odkształcenie charakteryzuje materiał ciągliwy [97] - rys.26a i 27a. Natomiast dla próbek nawęglanych przebieg ten był dwójakiego rodzaju: próbki ze stopów 2,4,5,7 pękały w sposób charakterystyczny dla materiału kruchego, tzn.: obserwowano wzrost siły do wartości maksymalnej, a następnie gwałtowny spadek obciążenia - rys.26b, a próbki ze stopów 1,3,6,8,9,10,11 wykazywały wolniejszy spadek obciążenia świadczący o ich przełomie mieszanym.

Wyniki badań udarności na gorąco próbek w stanie lanym i nawęglonym zestawiono w tablicach 5 i 6.

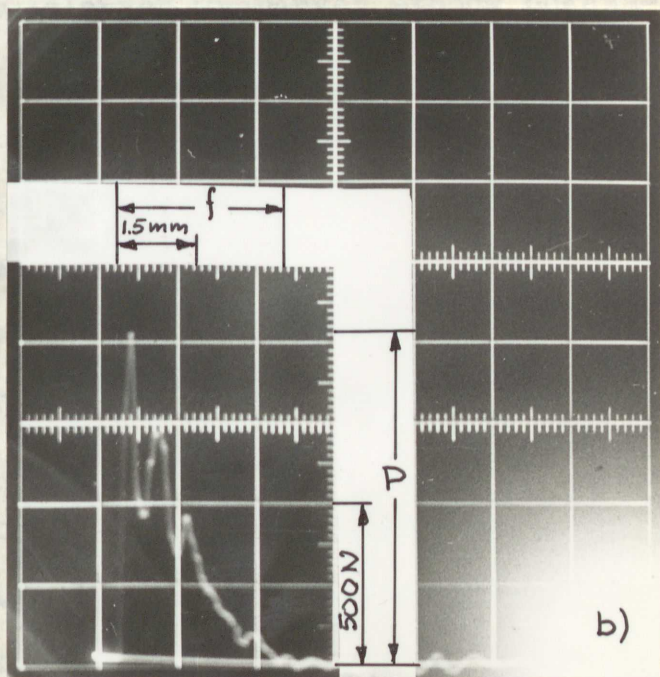
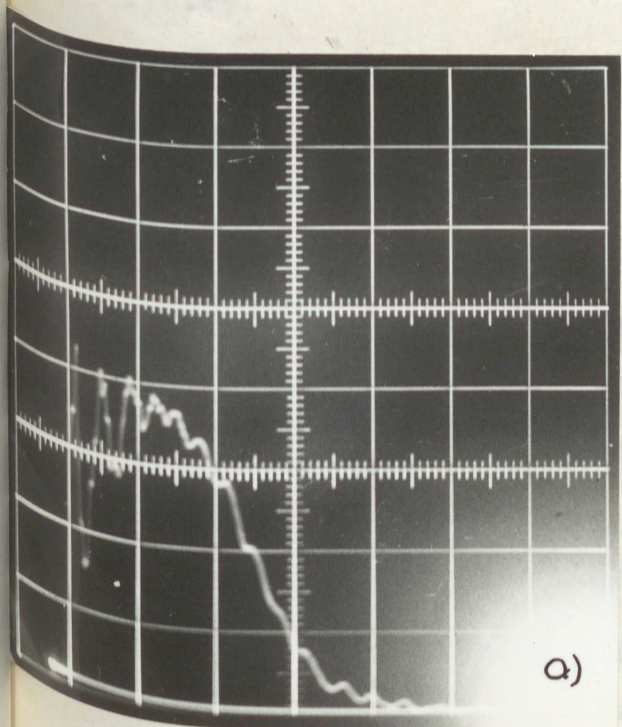
6.4. Badania metaloznawcze

Do badania mikrostruktury i identyfikacji składu fazowego stopów zastosowano następujące metody:

- dyfrakcji rentgenowskiej z próbek litych - dyfraktometr Rigaku, promieniowanie CoK filtrowane Fe ,
- mikroanalizy rentgenowskiej - mikroanalizator JEOL 50 SM /rozkład liniowy i powierzchniowy pierwiastków/.



Rys.26. Przebieg zmian siły działającej na próbkę ze stopu nr 5. a/ próbka lana, b/ nawęglona.



Rys.27. Przebieg zmiany siły działającej na próbkę ze stopu nr 9. a/ próbka lana, b/ nawęglona.

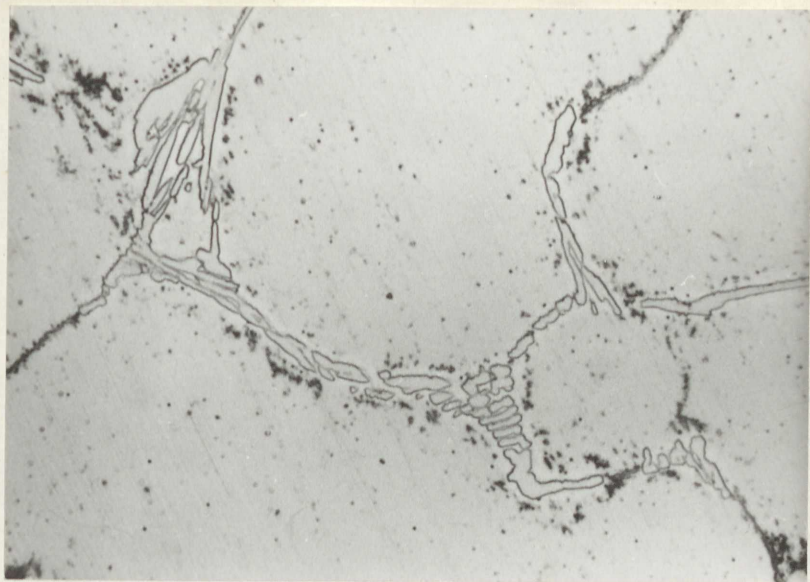
- mikroskopii świetlnej - Neophot-2,
- pomiaru twardości - mikrotwardościomierz TMT-3.

Jak wynika z badań mikroskopowych, staliwa w stanie lanym różniły się ilością, wielkością i kształtem wydzielen węglików. Badania rtg wykazały, że stopy nr 1-5 i 10 zawierały oprócz austenitu węgliki typu M_7C_3 i M_3C_2 , a stopy nr 6-9 i 11 dodatkowo węglik $M_{23}C_6$. Przykładowe obrazy mikrostruktur przedstawia rys.28.

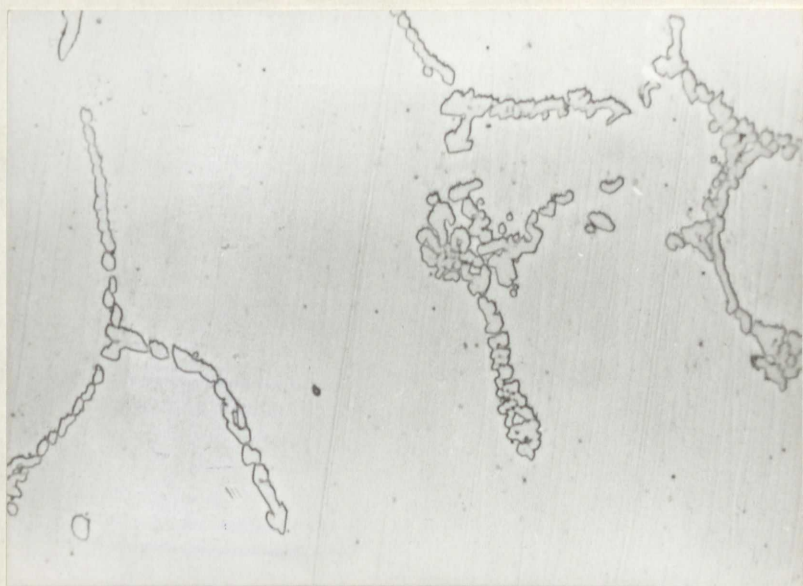
W wyniku męczenia cieplnego skład fazowy wszystkich stopów uległ ujednorodnieniu - austenit stopowy + węgliki M_7C_3 i $M_{23}C_6$. Nierównowagowy węglik M_3C_2 uległ rozpuszczeniu i pojawiły się węgliki wtórne typu $M_{23}C_6$, głównie w postaci drobnych, globularnych wydzielen. Przykładowe zmiany w mikrostrukturze wywołane procesem męczenia cieplnego przedstawiono na rys.29.

Mikrostruktury warstw nawęglanych wybranych stopów pokazano na rys.30. Warstwa nawęglona w stosunku do rdzenia wyróżnia się ilością i wielkością węglików. Parametry te zmieniają się w sposób płynny w kierunku rdzenia. Stąd ocena grubości warstwy nawęglonej na podstawie obserwacji mikroskopowej zglądów jest niejednoznaczna. Poza tym posługiwanie się znajomością tylko grubości warstwy nawęglonej może prowadzić do błędnych wniosków.

Pełniejszą, chociaż tylko jakościową informację daje pomiar rozkładu stężenia węgla na przekroju warstwy nawęglonej. Mikroanalizę liniowego rozkładu węgla przeprowadzono przy użyciu wiązki pomiarowej o średnicy 100 μm . Uśrednienie stężenia węgla z takiego obszaru w sposób istotny "wygładzało" przebieg krzywych, ułatwiając ich interpretację. Wyniki graficzne tych pomiarów przedstawiono w załączniku A /rys.a/.



stop nr 1

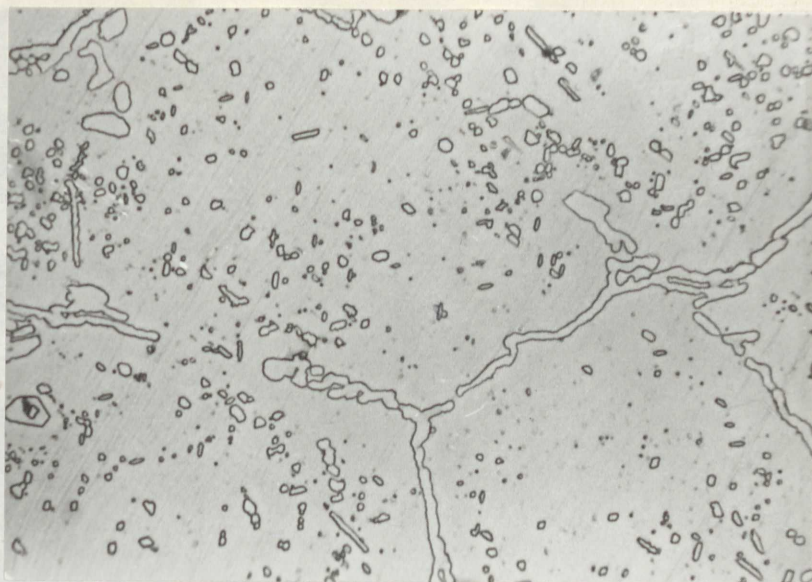


stop nr 5

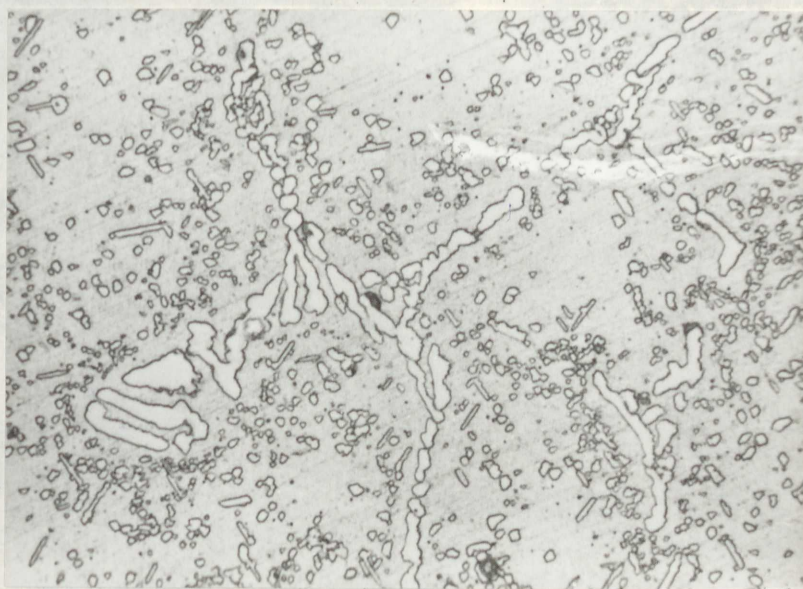


stop nr 8

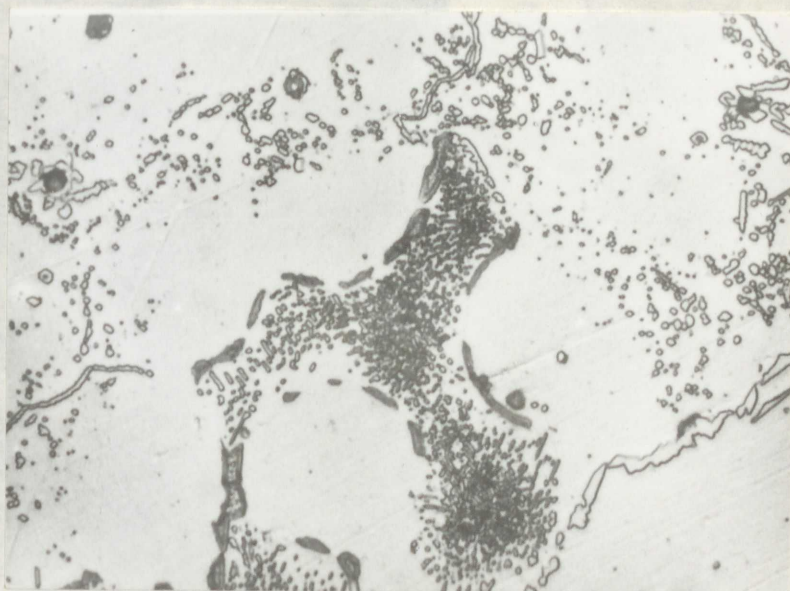
Rys.28. Mikrostruktury stopów nr 1,5,8 w stanie lanym.
Traw. $Mi19Fe$, pow. x 1000.



stop nr 1

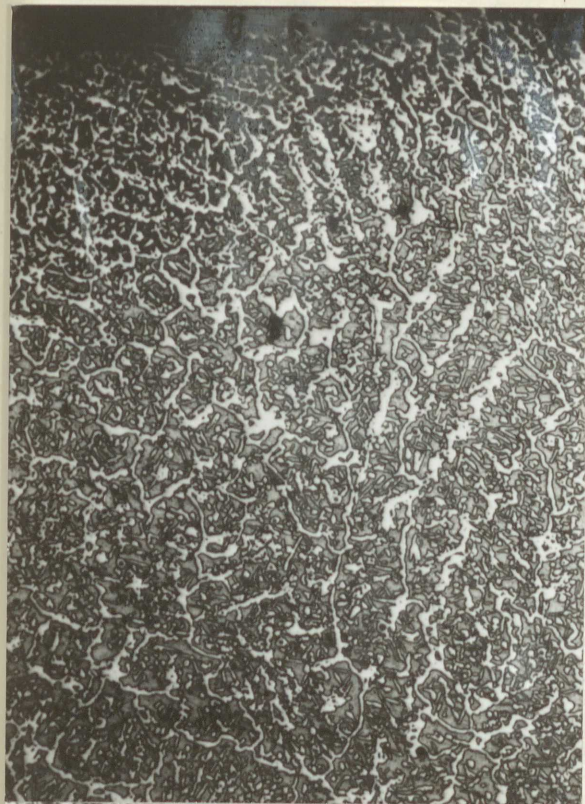


stop nr 5

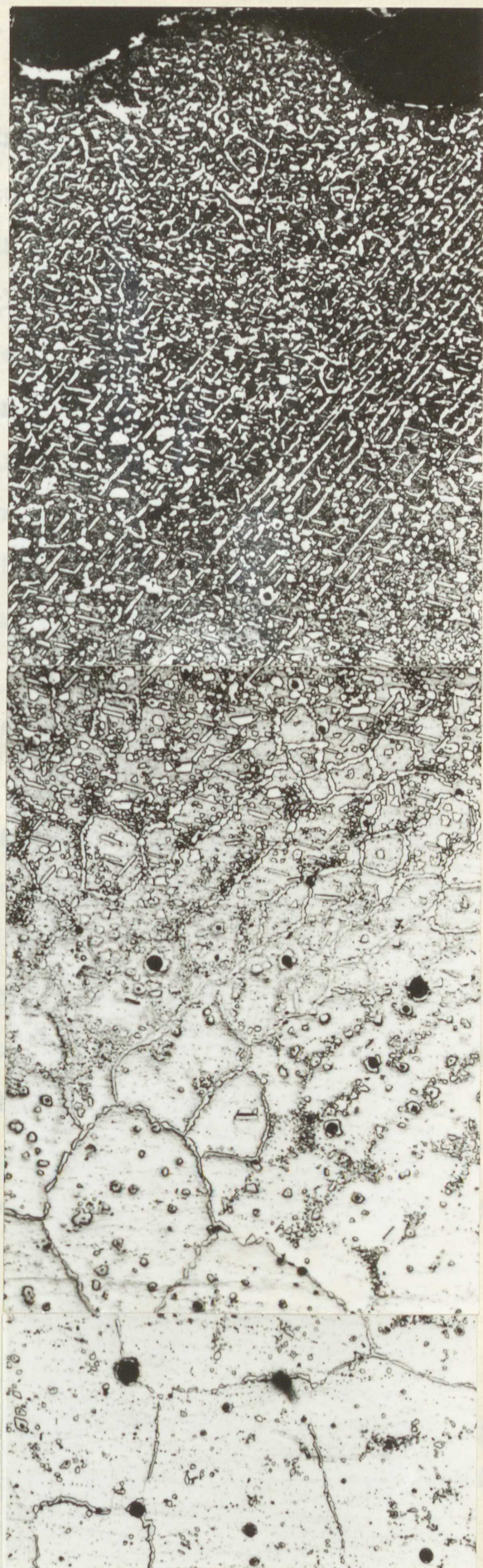


stop nr 8

Rys.29. Mikrostruktury stopów nr 1,5 i 8 po męczeniu cieplnym.
Traw. $Mi19Fe$, pow. x 1000.



stop nr 7



stop nr 11

Rys.30. Mikrostruktura warstwy nawęglonej w stopie nr 7 i 11.
Traw. Mi19Fe, pow. x 200.

Badania te zostały uzupełnione pomiarem rozkładu twardości. Założono, że twardość badanych stopów austenitycznych mierzona w zakresie małych obciążeń /100 G/ jest proporcjonalna do ilości i wielkości węglików w osnowie, a te dwa ostatnie parametry zależą wprost od stopnia nawęglenia [18,93]. Ponieważ twardość jest nieliniową funkcją przekątnej odcisku wgłębnika, a więc nie odzwierciedla wprost ilości węglików, do oceny grubości warstwy nawęglonej i rozkładu krzywej proporcjonalnej do ilości węglików /zawartości węgla/, przyjęto odwrotność przekątnej odcisku. Wartość przekątnej odcisku wgłębnika w danej odległości od powierzchni wyznaczono na podstawie 10 pomiarów. Graficzne wyniki tych pomiarów przedstawiono w załączniku A /rys.b/.

Uzyskane rozkłady liniowego stężenia węgla i odwrotności przekątnych odcisków potwierdzają powyższe założenia, jak również wskazują na równorzędność obu technik pomiarowych.

W celu przykładowej identyfikacji faz występujących w warstwie nawęglonej w stopach nr 1,5 i 11 dokonano pomiarów dyfraktometrycznych co 0.2 mm aż do głębokości 1.6 mm od powierzchni próbek.

Udział danej fazy w próbce związany jest z intensywnością refleksu odpowiadającemu tej fazie zależnością [86]:

$$J = k\omega/\mu\varrho$$

gdzie:

J - intensywność refleksu wybranej linii dyfrakcyjnej,
k - stała zależna od warunków pomiaru i wybranej linii dyfrakcji,

ω - względna zawartość danej fazy w próbce,

μ - współczynnik masowego pochłaniania próbki,

ϱ - gęstość danej fazy.

Przyjmując, że wartości k, μ, φ są stałe, można uznać, że J jest dostatecznie dobrym miernikiem do szacunkowej oceny zmian względnej zawartości danej fazy. Wyniki pomiarów względnej ilości węglików M_7C_3 , M_3C_2 i $M_{23}C_6$ otrzymanych na podstawie pomiarów pola pod refleksami, odpowiednio /42.0/, /230/ i /422/ dla stopów 1,5 i 11 przedstawiono na rys.31.

Z rysunków rozkładu stężenia węgla i odwrotności przekątnych odcisków wynika istnienie w warstwie nawęglonej co najmniej dwóch stref /pomiaru dyfraktometryczne potwierdzają ten wniosek/. Sposób podziału na poszczególne strefy i wyznaczanie ich grubości przedstawiono poglądowo na rysunkach zamieszczonych w załączniku A.

Ponieważ o szybkości nawęglania decyduje dyfuzja węgla w drugiej strefie, znajomość współczynnika dyfuzji węgla D_c jest ważną informacją, mówiącą o szybkości nawęglania badanych stopów i wpływie składu chemicznego na ten parametr. Możliwość przybliżonej oceny wielkości współczynnika dyfuzji węgla w strefie drugiej dają zależności przedstawione w pracy W.T.Borisowa i W.I.Borisowa [94]:

$$D_c = \frac{z}{2 \xi_f} \sqrt{\frac{1}{t}} \quad /1/$$

$$\frac{\sqrt{\pi} \xi_f}{\xi_f^2 \operatorname{erfc} \xi_f} = \frac{z_c}{z_c + S} \quad /2/$$

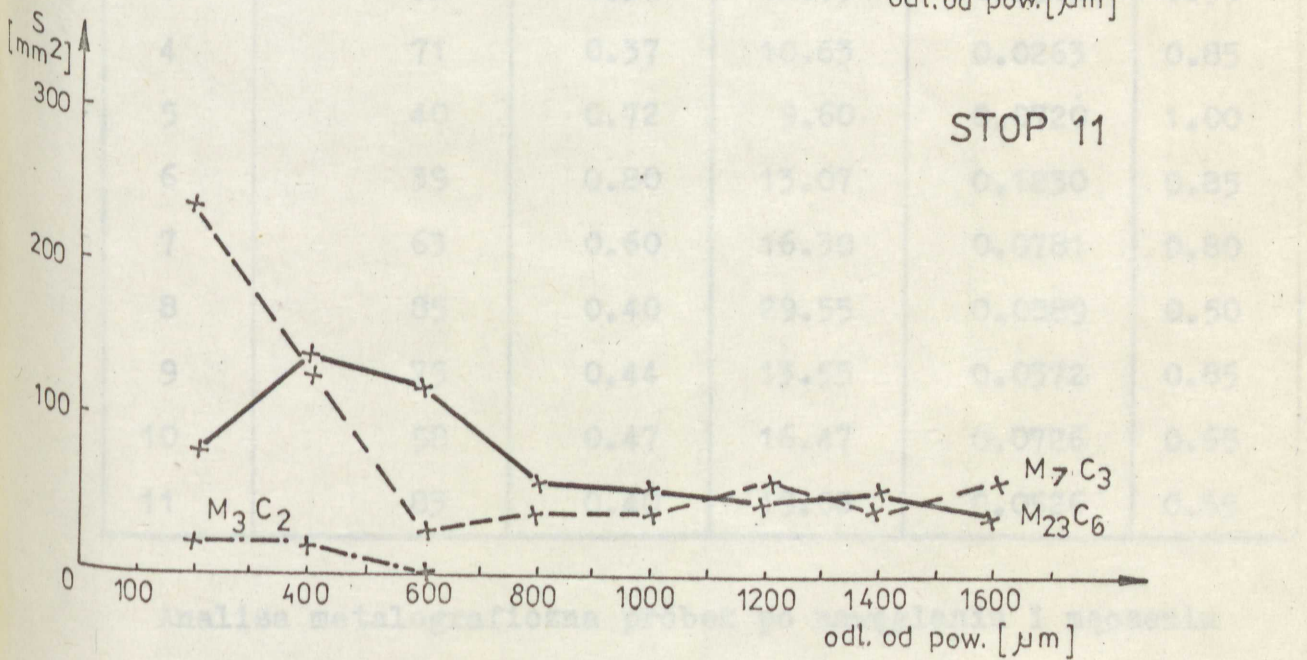
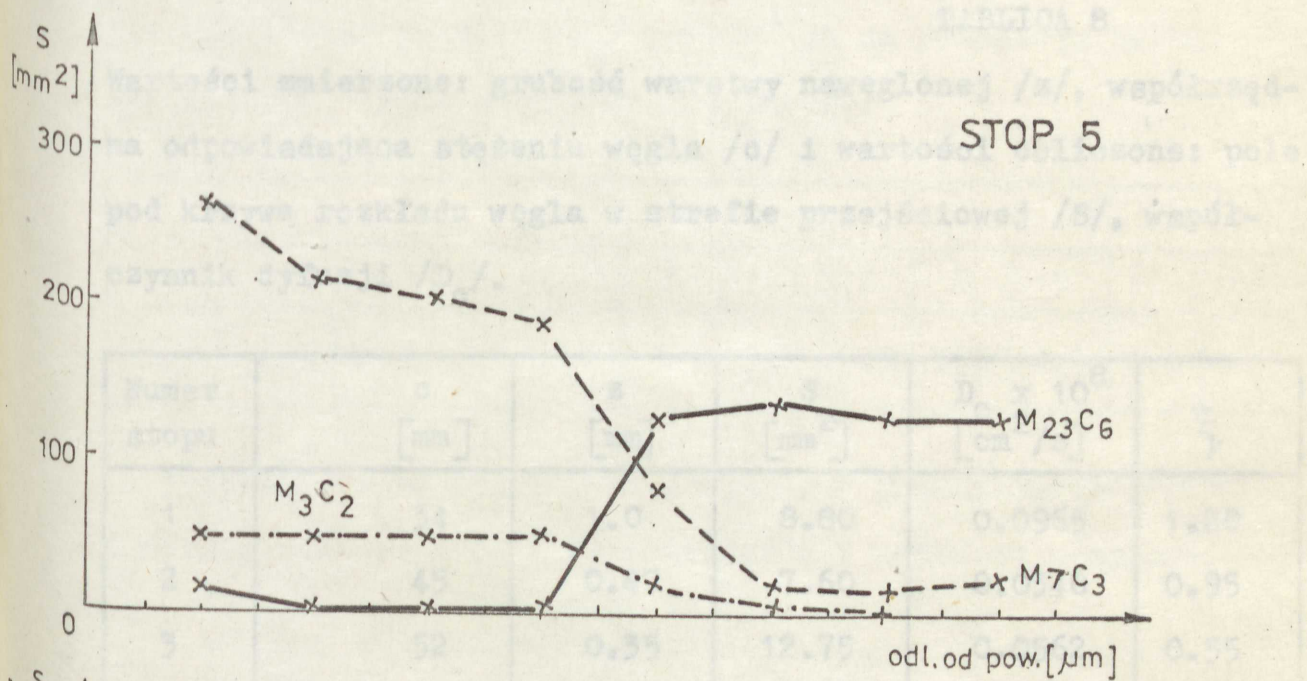
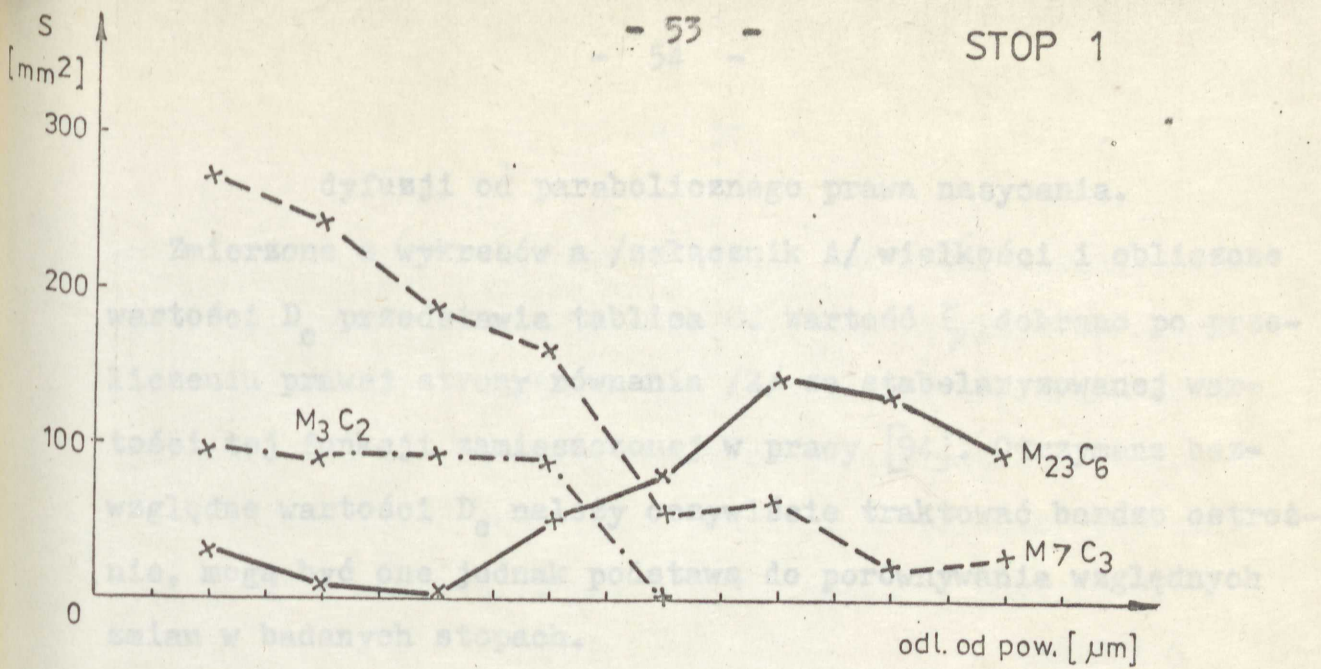
gdzie:

D_c - wartość odpowiadająca współczynniki dyfuzji węgla w strefie drugiej,

z - współrzędna /grubość/ warstwy nawęglonej,

S - pole pod krzywą rozkładu węgla w strefie przejściowej /drugiej/,

ξ_f - współczynnik uwzględniający odchylenie procesu



Rys.31. Względny udział węglików M_7C_3 , $M_{23}C_6$ i M_3C_2 w warstwie nawęglonej w staliach nr 1,5 i 11.

dyfuzji od parabolicznego prawa nasycania.

Zmierzone z wykresów a /załącznik A/ wielkości i obliczone wartości D_c przedstawia tablica 8. Wartość ξ_f dobrano po przeliczeniu prawej strony równania /2/ ze stabelaryzowanej wartości tej funkcji zamieszczonej w pracy [94]. Otrzymane bezwzględne wartości D_c należy oczywiście traktować bardzo ostrożnie, mogą być one jednak podstawą do porównywania względnych zmian w badanych stopach.

TABLICA 8

Wartości zmierzone: grubość warstwy nawęglonej /z/, współrzędna odpowiadająca stężeniu węgla /c/ i wartości obliczone: pole pod krzywą rozkładu węgla w strefie przejściowej /S/, współczynnik dyfuzji / D_c /.

Numer stopu	c [mm]	z [mm]	S [mm ²]	$D_c \times 10^8$ [cm ² /s]	ξ_f
1	34	1.0	8.80	0.0965	1.20
2	45	0.47	7.60	0.0340	0.95
3	52	0.35	12.75	0.0562	0.55
4	71	0.37	10.63	0.0263	0.85
5	40	0.72	9.60	0.0720	1.00
6	39	0.80	13.07	0.1230	0.85
7	63	0.60	16.30	0.0781	0.80
8	85	0.40	29.55	0.0889	0.50
9	75	0.44	13.55	0.0372	0.85
10	58	0.47	16.47	0.0726	0.65
11	83	0.40	19.08	0.0526	0.65

Analiza metalograficzna próbek po nawęglaniu i męczeniu cieplnym wykazała, że na skutek męczenia cieplnego warstwa nawęglona w badanych stopach uległa popękaniu. Mimo, że nie

spełniono warunku o obserwacji zmian własności mechanicznych przed procesem pęknięcia /rozdział 6/, nie zmieniono to warunków prowadzenia badań, dostarczając dodatkowego kryterium do oceny odporności stopów nawęglanych na proces męczenia cieplnego.

Obliczono ilość pęknięć na czterech przekrojach poprzecznych próbek, a wartości średnie zestawiono w tabelicy 9.

TABLICA 9

Średnia liczba pęknięć L_p powstałych na przekroju próbek nawęglanych w wyniku męczenia cieplnego.

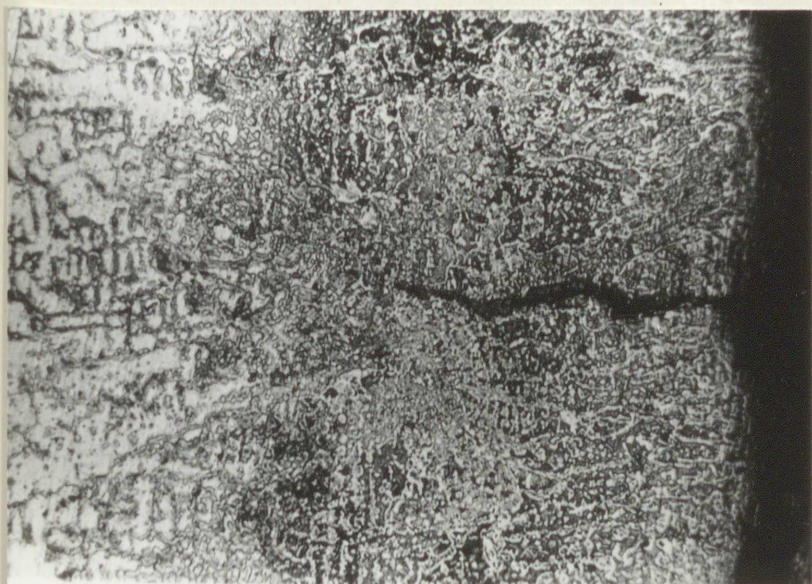
	Numer stopu										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
L_p	2.5	4.5	6.2	7.2	5.5	3.0	7.5	7.0	4.7	5.0	2.0

Przykładowo na rys.32 dla stopu nr 9 przedstawiono makro i mikrostrukturę próbki po nawęglaniu i męczeniu cieplnym.

Rys.32. Makro i mikrostruktura próbki ze stopu nr 9 po nawęglaniu i męczeniu cieplnym.



pow. x 11



Traw. $Mn9Fe$

pow. x 100

Rys.32. Makro i mikrostruktura próbki ze stopu nr 9 po nawęglaniu i męczeniu cieplnym.

7. Matematyczno-statystyczne opracowanie wyników badań

Jak wspomniano w rozdziale 5, jednym z głównych celów pracy jest dobranie składu chemicznego stopu austenitycznego typu Fe-Ni-Cr-C przeznaczonego na elementy pieców do nawęglania tzn.: stopu pracującego w atmosferze nawęglającej w obecności wstrząsów cieplnych, przy zachowaniu niektórych wskaźników mechanicznych na określonym poziomie /po 500 h nawęglania i 50 cyklach męczenia cieplnego/. Innymi słowy, w ogólnym przypadku mamy do czynienia z optymalizacją statyczną zadania programowania nieliniowego z ograniczeniami /ZPN z OG/ [90]:

$$\left. \begin{array}{l} \min f/X/ \\ \text{przy ograniczeniach} \\ g_i/X/ \geq 0, i=1, \dots, m \\ X \geq 0 \end{array} \right\}$$

gdzie:

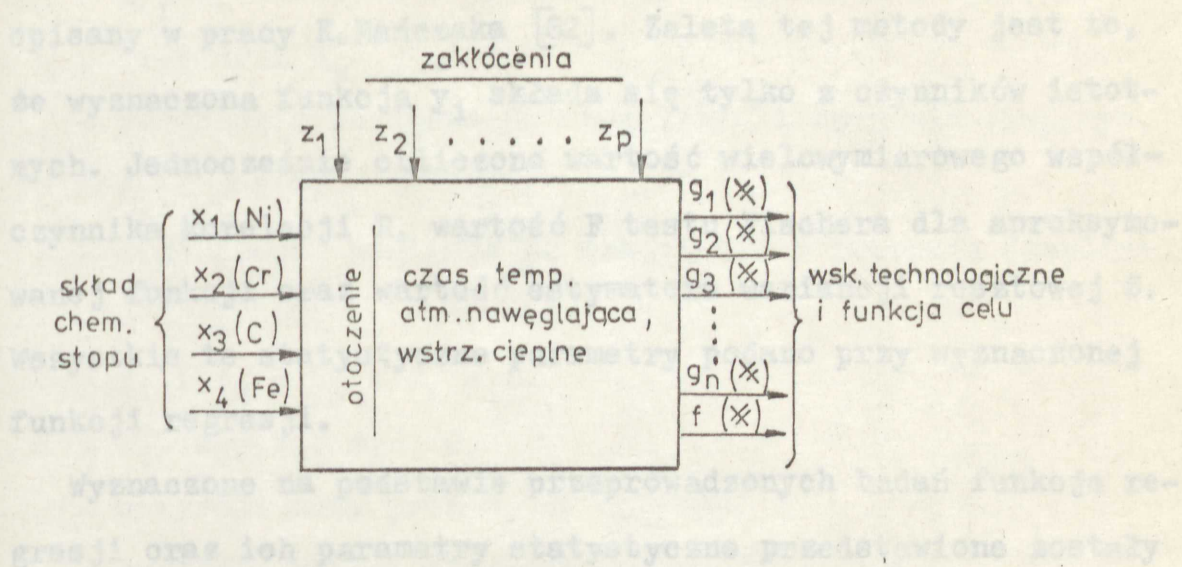
$f/X/$ - funkcja celu lub wskaźnik jakości,

$X = [x_1, \dots, x_n]^T$ - zmienne niezależne funkcji celu,

$g_i/X/$ - ograniczenia.

W tym przypadku wektor $X = [x_1, x_2, x_3, x_4]^T$, reprezentuje skład chemiczny [% cięż./] badanych stopów. Przy czym przyjęto, że zmienne te odpowiadają zawartości Ni, Cr, C i Fe. Natomiast funkcje $g_i/x_1, x_2, x_3, x_4/$ reprezentują ograniczenia związane z wyznaczonymi wskaźnikami materiału.

Nieznane funkcje $f/X/$ i $g_i/X/$ wyznaczono na drodze identyfikacji charakterystyk statycznych metodą analizy czynnikowej wielowymiarowego obiektu, jakim jest układ: skład chemiczny stopu-oddziaływania otoczenia-parametry opisujące własności stopu /rys.32/ [82].



Rys.33. Schemat ideowy identyfikowanego wielowymiarowego obiektu.

Metoda analizy czynnikowej oparta jest na doświadczeniu czynnym, którego treścią jest planowanie eksperymentu ekstremalnego [91,92]. Na podstawie tego eksperymentu, wyznaczającego sposób zmieniania wielkości wyjściowych X , określono poszukiwane funkcje $f(X)$ i $g_i(X)$ $i=1, \dots, m$ metodą analizy regresji drugiego rodzaju. O identyfikowanej funkcji założono, że jest postaci:

$$\hat{y}_i = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i x_i + \sum_{i \neq j=1}^4 a_{ij} x_i x_j$$

Zmienne x_i sprowadzono do postaci standardowej, tak aby zawierały się w przedziale wartości liczbowych $\langle 0,1 \rangle$:

$$x_1 = \frac{\%Ni - 18}{23} ,$$

$$x_3 = \frac{\%C - 0.05}{0.56} ,$$

$$x_2 = \frac{\%Cr - 17.25}{13.5} ,$$

$$x_4 = \frac{\%Fe - 27.3}{37.6} .$$

Współczynniki regresji aproksymowanej funkcji $\hat{y}_i$ wyznaczono metodą dołączania i odrzucania, której algorytm został

opisany w pracy K.Mańczaka [82]. Zaletą tej metody jest to, że wyznaczona funkcja $\hat{y}_i$ składa się tylko z czynników istotnych. Jednocześnie obliczono wartość wielowymiarowego współczynnika korelacji R, wartość F testu Fischera dla aproksymowanej funkcji oraz wartość estymatora wariancji resztowej S. Wszystkie te statystyczne parametry podano przy wyznaczonej funkcji regresji.

Wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań funkcje regresji oraz ich parametry statystyczne przedstawione zostały w załączniku B.

Jako funkcje celu ZPN z OG przyjęto:

1. przyrost masy próbek po 500 h nawęglania $/M^{500}/$, który można traktować jako miarę odporności stopu na nawęglania,
2. stabilność wymiarową, tj. względną zmianę długości próbki $/\frac{\Delta l}{l}/$ po 500 h nawęglania i 50 cyklach męczenia cieplnego, jako miarę odporności na męczenie cieplne,
3. ilość pęknięć po 500 h nawęglania i 50 cyklach męczenia cieplnego $/L_p/$ jako miarę odporności na pękanie wskutek męczenia cieplnego.

Rozwiązano więc trzy kolejne zadania, przy czym pozostałe funkcje celu wprowadzono do ograniczeń. Do ograniczeń wprowadzono również następujące zależności:

- granica plastyczności po nawęglaniu, $R_{0.2}^N \geq 86$,
- wytrzymałość na rozciąganie po nawęglaniu, $R_m^N \geq 175$,
- wydłużenie względne po nawęglaniu, $A_5^N \geq 18$,
- przewężenie względne po nawęglaniu, $Z^N \geq 23$,
- uderność po nawęglaniu, $KCV^N \geq 11$,
- ugięcie próbki w procesie łamania po nawęglaniu, $f^N \geq 2.5$,

- wytrzymałość na rozcinanie po nawęglaniu i męczeniu cieplnym, $R_m^{NMC} \geq 142$,
- wydłużenie względne po nawęglaniu i męczeniu cieplnym, $A_5^{NMC} \geq 6.0$,
- przewężenie względne po nawęglaniu i męczeniu cieplnym, $Z^{NMC} \geq 5.0$,
- $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$,
- $x_1, x_2, x_3, x_4 \geq 0$,
- przyrost masy próbek, $M^{500} \leq 285$,
- względna zmiana długości próbek, $\frac{\Delta l}{l} \leq 2.5$,
- liczba pęknięć, $L_p \leq 5.0$.

Przyjęto, że występujące w ograniczeniach wartości muszą być nie mniejsze /większe/ od wartości średniej danego wskaźnika dla badanych stopów.

Pełne równania wyżej wymienionych parametrów w funkcji składu chemicznego podano w załączniku B.

Powyższe trzy zadania optymalizacyjne rozwiązano przy użyciu programu DUPER opracowanego i uruchomionego w Instytucie Technologii Mechanicznej PS i opartego na bezgradientowych metodach poszukiwania minimum.

Otrzymano następujące rozwiązania:

Zadanie 1

$$M_{\min}^{500} = M/x_1=0.51, x_2=0.05, x_3=0.44, x_4=0.0/$$

Zadanie 2

$$/\frac{\Delta l}{l}/_{\min} = \frac{\Delta l}{l}/x_1=0.51, x_2=0.05, x_3=0.44, x_4=0.0/$$

Zadanie 3

$$L_{p\min} = L_p/x_1=0.51, x_2=0.05, x_3=0.44, x_4=0.0/.$$

We wszystkich trzech przypadkach otrzymano identyczne rozwiązanie, co świadczy o adekwatności wyznaczonych funkcji.

5. Analiza wyników

Z powyższych obliczeń wynika, że ze względu na odporność na nawęglanie i wstrząsy cieplne optymalny stop winien mieć następujący skład chemiczny /% cięż./:

0.30 % C, 18.0 % Cr, 30 % Ni.

logia jest złożoną funkcją składu chemicznego stopu i szybkości chłodzenia [5, 26].

Węglik występujące w owtaktyce ze względu na sposób użycia można podzielić na dwie grupy: niestabilna siatka wadła granie ziarna pierwotnego austenitu /stopa nr 1-7, 10, 11/ i płytkowe, przypominające cementyt w perlitie umieszczane na lub przy granicy ziarna austenitu /stopa nr 3 i 3/ - przykłady pokazane na rys. 28.

Zaskoczeniem jest zidentyfikowanie na drodze rentgenowskiej analizy faszowej węgliku M_7C_3 , gdyż dotychczas nie stwierdzono jego obecności w technicznych stopach żelaza [58, 97]. Według danych J. Głowackiego i współpracowników [98] węgiel ten powstaje w temperaturze 2000 K w wyniku reakcji perytaktycznej z ciekłym stopem tworzy węgiel M_7C_3 . Obecność węgliku M_7C_3 w badanych stopach można przypisać dużej szybkości chłodzenia /grubość żelazek odlewów 5-10 mm/, wysokiej temperaturze przegrzania ciekłego metalu /1275 K/ i dużym nasyceniem stopu pierwiastkami stopowymi, co mogło uniemożliwić całkowite rozwiązanie $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_7C_3$. W strukturze staliwa węgiel ten powinien występować bądź wewnątrz ziaren austenitu, bądź na granicy austenit-ortaktyka. Dlatego też drobne, ciemne wydzielanie widoczne w stopie nr 1 /rys. 28/ mogą być węglkami M_7C_3 .

Równania /2a1-2a5/ opisujące wpływ składu chemicznego na własności mechaniczne staliwa w stanie litym potwierdzają zna-

8. Analiza wyników

Badane staliwa w stanie lanym wykazały strukturę, która oprócz austenitu stopowego zawiera eutektykę /węgliki pierwotne chromu - austenit/. Rodzaj węglików, ich ilość i morfologia jest złożoną funkcją składu chemicznego stopu i szybkości chłodzenia [95,96].

Węgliki występujące w eutektyce ze względu na sposób ułożenia można podzielić na dwie grupy: nieciągła siatka wzdłuż granic ziarn pierwotnego austenitu /stopy nr 1-7,10,11/ i płytkowe, przypominające cementyt w perlicie umieszczone na lub przy granicy ziarn austenitu /stopy nr 8 i 9/ - przykłady pokazano na rys.28.

Zaskoczeniem jest zidentyfikowanie na drodze rentgenowskiej analizy fazowej węgla M_3C_2 , gdyż dotychczas nie stwierdzono jego obecności w technicznych stopach żelaza [58,97]. Według pracy Z.Głowackiego i współpracowników [98] węgiel ten poniżej temperatury 2055 K w wyniku reakcji perytektycznej z ciekłym stopem tworzy węgiel M_7C_3 . Obecność węgla M_3C_2 w badanych stopach można przypisać dużej szybkości chłodzenia /grubość ścianek odlewów 6-10 mm/, wysokiej temperaturze przegrzania ciekłego metalu /1973 K/ i dużym nasyceniem stopu pierwiastkami stopowymi, co mogło uniemożliwić całkowity przebieg przemiany $M_3C_2 + \gamma \rightarrow M_7C_3$. W strukturze staliwa węgiel ten powinien występować bądź wewnątrz ziaren austenitu, bądź na granicy austenit-eutektyka. Dlatego też drobne, ciemne wydzielania widoczne w stopie nr 1 /rys.28/ mogą być węglami M_3C_2 .

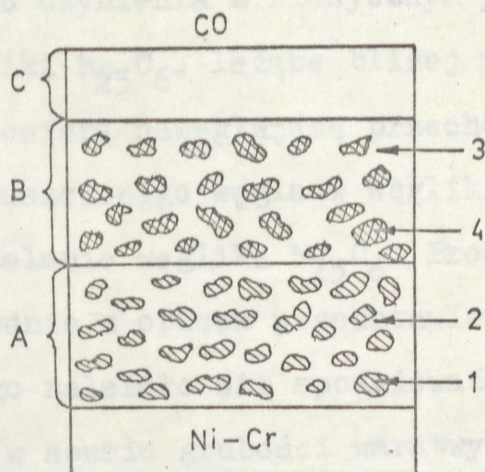
Równania /2a1-2a5/ opisujące wpływ składu chemicznego na własności mechaniczne staliwa w stanie lanym potwierdzają zna-

ne zależności: wzrost zawartości węgla /a więc wzrost ilości węglików/ powoduje przyrost wytrzymałości $/R_{0.2}, R_m/$ przy spadku własności plastycznych $/KCV, f/$ stopu. Otrzymany niski współczynnik korelacji dla A_5 i jego brak dla Z wynika prawdopodobnie z dużego wpływu stanu powierzchni /chropowatości/ badanych próbek na wydłużenie i przewężenie. Szczególnie ten ostatni parametr ze względu na tworzenie się szyjek o spłaszczonych przekrojach spowodował, że pomiar był obarczony dużym błędem.

Męczenie cieplne próbek ze stanu lanego spowodowało znaczne zmiany w mikrostrukturze staliw - rys.29. Zanikł niestabilny węglik M_3C_2 , a pojawiły się wewnątrz ziaren austenitu drobne, przede wszystkim globularne, wydzielanie wtórnego węglika $M_{23}C_6$. Jednocześnie rozrostowi uległy węgliki na granicach ziarn, tworząc siatkę o większej ciągłości niż w stanie lanym. Rentgenowska analiza fazowa wykazała we wszystkich staliwach węgliki M_7C_3 i $M_{23}C_6$.

Zmiany w mikrostrukturze spowodowały obniżenie własności plastycznych staliw - tablica 5 i 7. Otrzymane równania regresji $/2c1-2c3/$, ze względu na niskie wartości współczynników korelacji, bądź jej brak nie pozwalają wnioskować na temat wpływu składu chemicznego na własności mechaniczne staliwa po procesie męczenia cieplnego. Mimo, że w próbkach nie stwierdzono mikropeknięć i pęknięć, wpływ innych zakłóceń na badane parametry okazał się duży.

Z rys.30 wynika, że korozja próbek na skutek nawęglania przebiegała zgodnie z wcześniejszym opisem. Jej model podaży B.E.Hopkins i H.R.Copson [15] badając działanie atmosfery tlenku węgla na stop Ni-Cr w wysokiej temperaturze - rys.34.



Rys.34. Schemat budowy zgorzeliny i strefy wewnętrznego utleniania oraz strefy nawęglania w czasie reakcji stopów Ni-Cr z tlenkiem węgla w wysokich temperaturach [15]: A - strefa nawęglona, B - strefa wewnętrznego utleniania, C - zgorzelina, 1 - wydzielienia węglików chromu, 2 - osnowa stopu zubożony w chrom, 3 - czysty nikiel, 4 - wydzielienia Cr_2O_3 .

Z rysunków liniowego rozkładu węgla i odwrotności przekątnych odcisków wgłębnika /załącznik A/ wynika istnienie w obszarze dyfuzyjnego nasycania węglem co najmniej dwóch stref, świadczących o tym, że mamy do czynienia z dyfuzją reakcyjną.

Rys.31 pokazuje, że możemy wyróżnić dwa mechanizmy nawęglania. W pierwszym skład chemiczny stopu powoduje, że każde zwiększenie aktywności rozpuszczonego węgla prowadzi do rozpadu węglika M_{23}C_6 na węglik M_7C_3 . Proces nawęglania przebiega wtedy od razu przez etap przemiany $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3$. Warstwa nawęglona zawiera zmniejszającą się w kierunku rdzenia ilość węglików M_7C_3 i stałą ilość węglików M_3C_2 - stop 1.5 /rys.31/, a warstwa przejściowa zmniejszającą się ilość M_7C_3 i M_3C_2 oraz wzrastającą ilość M_{23}C_6 . W drugiej sytuacji - stop 11

/rys.31/ mamy do czynienia z klasycznym przebiegiem nawęglania, tzn.: węgliki $M_{23}C_6$, leżące bliżej powierzchni kontaktującej się z atmosferą nawęglającą przechodzą wraz ze wzrostem aktywności rozpuszczonego węgla w węgliki M_7C_3 . Przemianę tę poprzedza wydzielanie węglika $M_{23}C_6$. Proces nawęglania przebiega wtedy zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 2. Przy czym /czego należało się spodziewać/ stopy z tej grupy nawęglają się /w sensie grubości warstwy nawęglonej/ znacznie wolniej i charakteryzują się niższym współczynnikiem dyfuzji węgla D_c /patrz tab.8/.

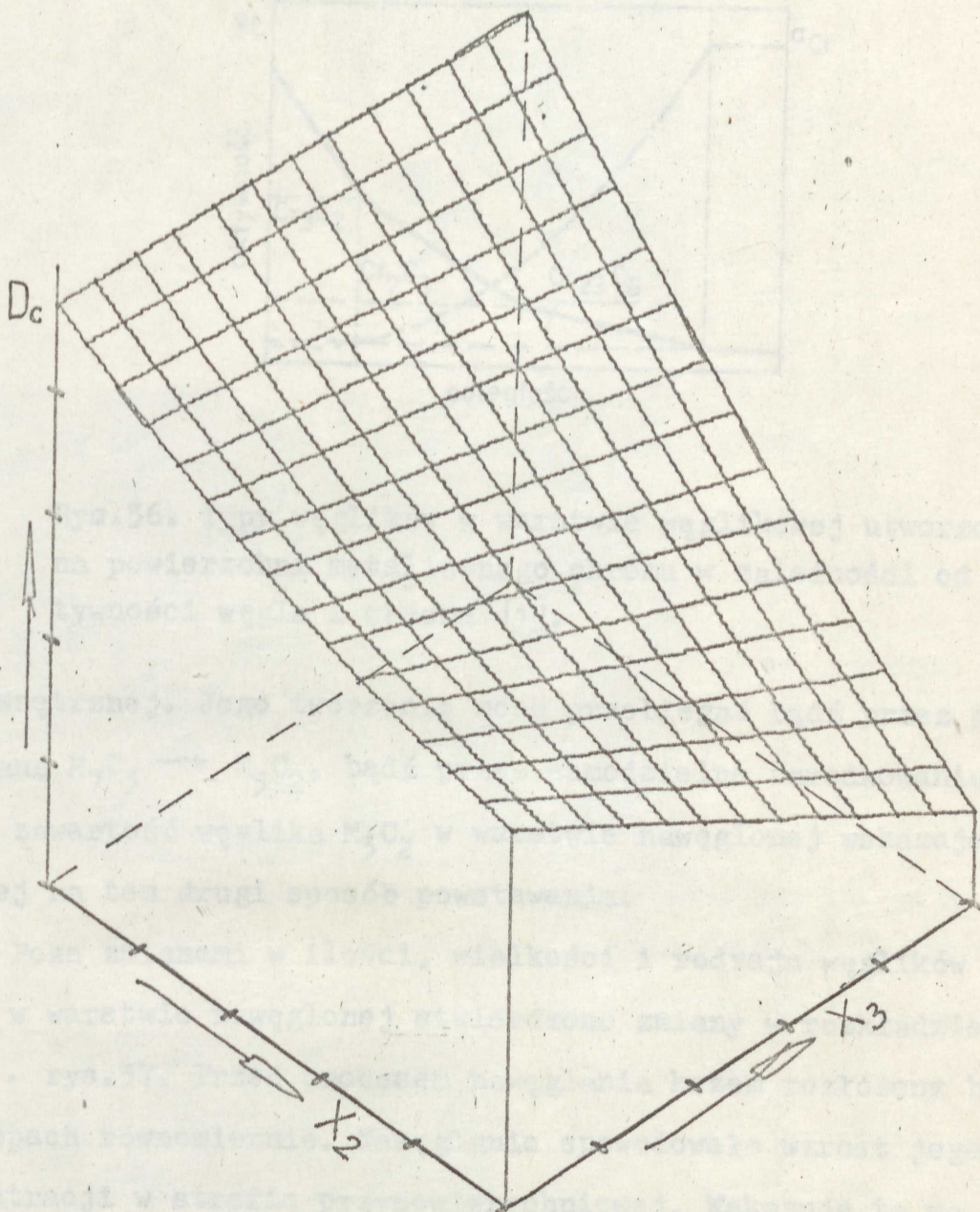
Na rys.35 przedstawiono w sposób graficzny wpływ zawartości chromu $/x_2/$ i węgla $/x_3/$ na zmianę współczynnika dyfuzji D_c przy zawartości w stopie 30 % Ni. Wskazuje on na decydujący wpływ chromu na ten parametr /równanie 4b/.

Porównanie obliczonych wartości D_c z wartościami współczynników dyfuzji węgla w stopach HK 40 i ALSI 314 w temperaturze $1000^{\circ}C$ $[1.1 \pm 0.6 - 1.4 \pm 0.6 / \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}]$ [17] pokazuje, że otrzymane wielkości są o rząd niższe, co, uwzględniając niższą o $100^{\circ}C$ temperaturę nawęglania, może wskazywać na poprawność założeń przyjętych do obliczeń. Mimo, że zastosowany sposób obliczania współczynnika dyfuzji węgla wymaga dodatkowych badań w celu jego uwierzytelnienia, może być on podstawą do porównywania względnych zmian w badanych stopach.

We wcześniejszych badaniach nie stwierdzono tworzenia się w warstwie nawęglonej, w stalach /staliwach/ austenitycznych, węglika M_3C_2 , chociaż jego obecności można się spodziewać [1]

- rys.36.

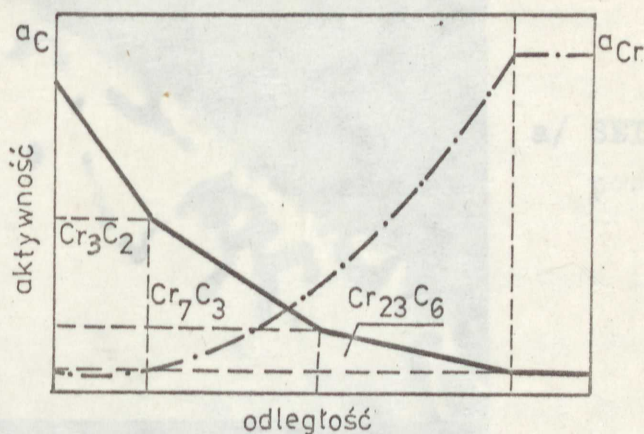
Zidentyfikowanie węglika M_3C_2 wskazuje, że w omawianych stopach istnieje możliwość jego powstania w strefie korozji



Rys.35. Zmiana współczynnika dyfuzji węgla w stopie w zależności od zawartości chromu x_2 i węgla x_3 /równanie 4b/.

$$D_c = [5.59 - 4.49x_2x_3 + 5.96/0.8 - 0.53x_2 - 0.02x_3^2] \cdot 10^{-10}$$

dla $x_4 = 1.26 - 0.9x_1 - 0.53x_2 - 0.02x_3$ i $x_1 = 0.51$.

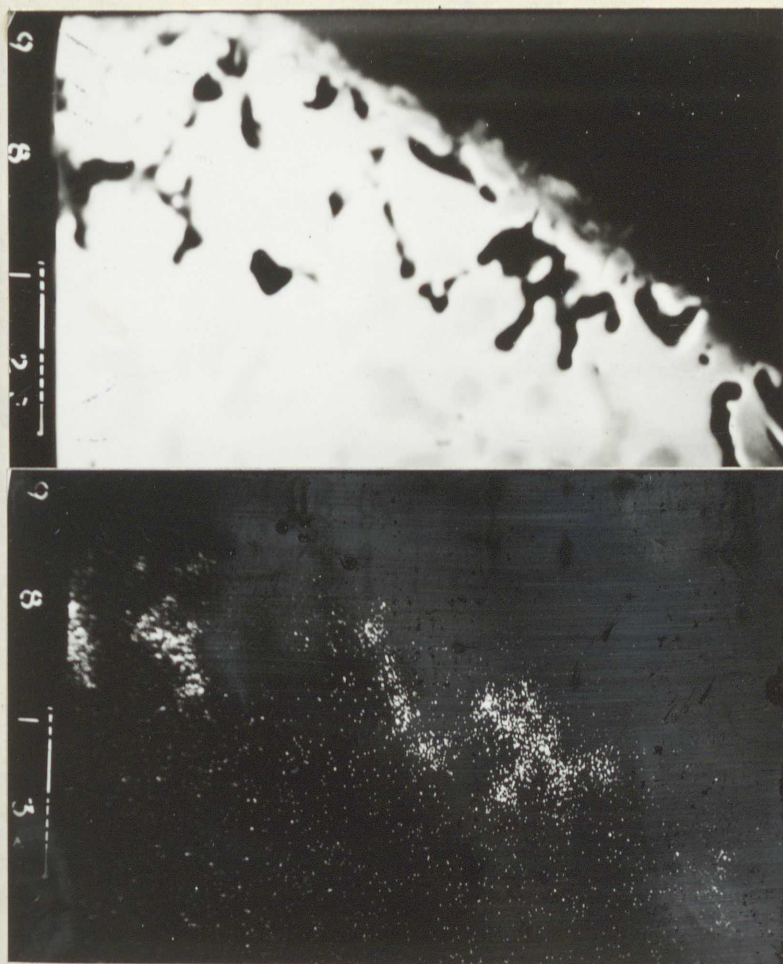


Rys.36. Typy węglików w warstwie węglkowej utworzonej na powierzchni metalicznego chromu w zależności od aktywności węgla i chromu [1].

wewnętrznej. Jego tworzenie może przebiegać bądź przez przemianę $M_7C_3 \rightarrow M_3C_2$, bądź przez samodzielne zarodkowanie. Stała zawartość węgla M_3C_2 w warstwie nawęglonej wskazuje raczej na ten drugi sposób powstawania.

Poza zmianami w ilości, wielkości i rodzaju węglików chromu w warstwie nawęglonej stwierdzono zmiany w rozkładzie krzemu - rys.37. Przed procesem nawęglania krzem rozłożony był w stopach równomiernie. Nawęglanie spowodowało wzrost jego koncentracji w strefie przypowierzchniowej. Wskazuje to na intensywną dyfuzję krzemu w czasie nawęglania w kierunku granic ziarn, gdzie ulega on utlenieniu przypuszczalnie po uprzednim utlenieniu węgla [45]. Takiemu rozmieszczeniu krzemu w strefie przypowierzchniowej przypisuje się hamujące działanie na proces nawęglania [45]. Jednak nieciągłość pasm bogatych w krzem może przeczyć takiemu założeniu. Autor w dalszych badaniach zamierza podjąć próbę wyjaśnienia tego zagadnienia.

Analiza mikroskopowa wykazała również występowanie na granicy: warstwa nawęglona-strefa przejściowa, obszaru, w którym

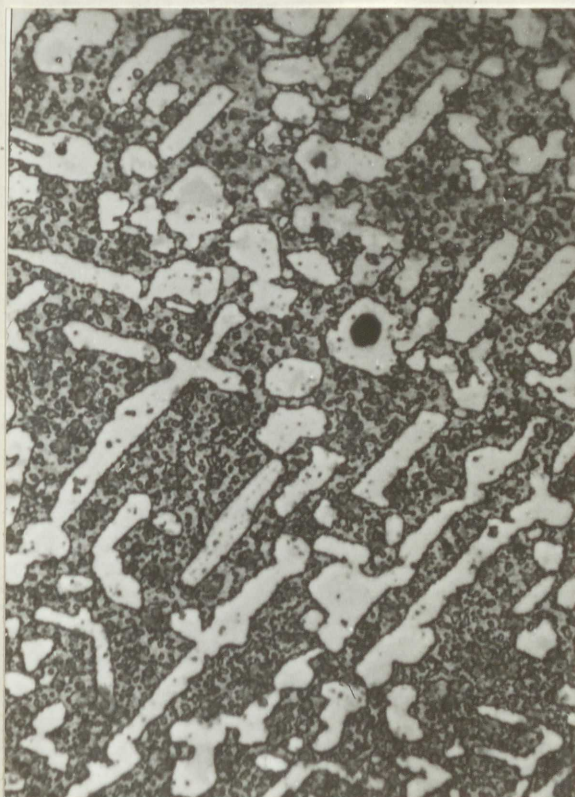


a/ SEI

pow. x 1000

b/ pow. x 1000

Rys.37. Mikrostruktura strefy przypowierzchniowej po nawęglaniu w stopie nr 1. Widoczne ciemne pola /rys.a/, o powyższonej koncentracji krzemu /rys.b/.

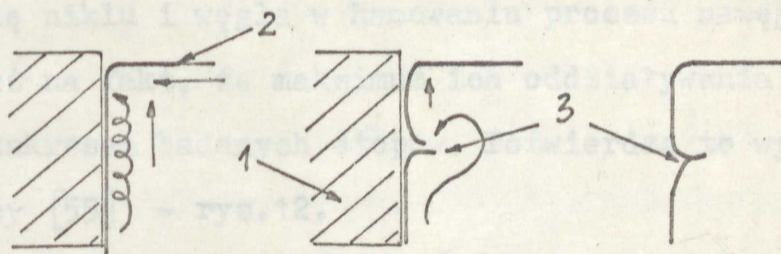


Rys.38. Mikrostruktura warstwy nawęglanej w odległości 350 μm od powierzchni w stopie nr 11. Na tle węglików chromu widoczne drobne wydzielienia. Traw. Mi19Fe, pow. x 1000.

wewnątrz węglików chromu obserwuje się drobne wydzielania - rys.38. Taki obraz mikroskopowy inni autorzy [13,43,45] interpretują jako obszar przemiany węgla $M_{23}C_6$ w węgiel M_7C_3 . Procesowi przejścia węglików $M_{23}C_6$ w M_7C_3 towarzyszy wiązanie dodatkowych atomów węgla oraz wymiana żelaza i niklu występujących w roztworze stałym węgla $M_{23}C_6$ na chrom, gdyż w roztworze stałym węgla M_7C_3 rozpuszczalność tych dwóch pierwiastków jest znacznie mniejsza. Żelazo i nikiel przechodzą bądź z powrotem do osnowy stopu, bądź też wydzielają się wewnątrz węglików [13]. Ponieważ odległość od powierzchni, przy której obserwuje się to zjawisko, odpowiada granicynwarstwy nawęglonej, taką interpretację można uważać za poprawną.

W literaturze dużą rolę w hamowaniu procesu nawęglania przypisuje się powstającej na powierzchni stopów warstwie tlenków chromu. W przypadku odlewów staliwnych o dużej zawartości chromu warstwa taka powstaje już w procesie odlewania [66]. Obliczenia termodynamiczne potwierdzone badaniami prowadzonymi przez J.Telejko [99] wskazują, że temperatura początku tworzenia się błonek tlenku chromu na ciekłym metalu zawiera się w granicach 1800-2000 K. W czasie wypełniania przez metal formy odlewniczej warstwa tlenków przykleja się do jej powierzchni i nieruchomieje, a ruch metalu odbywa się tylko ku górze i w kierunku ścian, w wewnętrznych jego warstwach. Powstający w ten sposób wirowy ruch metalu rozrywa i zalewa warstwę tlenków. Jako wynik otrzymujemy przerwy ciągłości - rys.39.

Tak uformowana powierzchnia odlewów nie tylko ułatwia wnikanie węgla z atmosfery, ale również przeciwdziała powstaniu ciągłej, szczelnie przylegającej warstwy tlenków chromu. Tłu-



Rys.39. Tworzenie się fałd i nieciągłości na powierzchni odlewów ze staliw chromowo-niklowych [73]: 1 - ścianka formy, 2 - warstwa tlenków, 3 - fałda.

maczy to bardzo intensywne nawęglanie się odlewów posiadających naskórek odlewniczy - rys.22.

Z analizy literaturowej i dotychczasowych rozważań wynika, że najistotniejszym czynnikiem decydującym o trwałości wyrobów jest odporność na nawęglanie. Równania /1a/-/1e/ wskazują, że najsilniejszy wpływ na nawęglanie się badanych stopów mają nikiel, a następnie węgiel /patrz załącznik B/. Wraz ze wzrostem zawartości tych pierwiastków w stopie maleje skłonność do nawęglania. Jednocześnie postać tych równań sugeruje, że ustalenie się procesu nawęglania w sensie mechanizmów jego przebiegu nastąpiło dopiero po 400 h nawęglania. We wcześniejszym etapie /równania 1a-c/ pewną rolę odgrywały również pozostałe pierwiastki. Może to być związane z procesem powstawania zgorzeliny i wpływem naskórka odlewniczego. Niezależnie od tego można przyjąć założenie, że proces formowania się warstwy nawęglonej w badanych warunkach po 400 h nawęglania ma charakter ustalony. Stąd ewentualne wnioski o kinetyce tego procesu wyciągnięte na podstawie badań próbek po 500 h nawęglania można uznać za dobre oszacowanie prognoz rozwoju na-

węglania. Postać równania /1e/ wskazuje nie tylko na dominującą rolę niklu i węgla w hamowaniu procesu nawęglania, ale również na fakt, że maksimum ich oddziaływania znajduje się poza zakresem badanych stopów. Potwierdza to wyniki uzyskane w pracy [55] - rys.12.

Przekształcając równanie /1/ do postaci:

$$z = 2 \xi \sqrt{D_c t} = 2A \sqrt{t}$$

tworzymy parametr A, który jest charakterystyczny dla danego stopu i opisuje kinetykę wzrostu warstwy nawęglonej. Na podstawie danych z tablicy 8 wyznaczono zależność pomiędzy parametrem A a składem chemicznym stopu /% cięż./:

$$A = [25.3 + 8.2Ni + 5.4Fe - 0.3NiFe + 2.6/28.06 - Cr/2] \cdot 10^{-7}.$$

Przy czym im mniejsza jest wartość A, tym większa odporność na nawęglanie /mniejsza grubość warstwy nawęglanej/. Znajomość wartości A pozwala na przewidywanie wzrostu warstwy nawęglanej po czasie większym od 500 h dla warunków i składów chemicznych staliw objętych badaniami, informując tym samym o zmianie przekroju czynnego materiału. Ma to duże znaczenie praktyczne przy projektowaniu grubości elementów pieców do nawęglania, tak by nie spowodować szybkiego ich przewęglania, a w konsekwencji całkowitej utraty własności mechanicznych.

Równanie /4a/ można przekształcić do postaci:

$$z = 0.53 + 1.27/x_2 - 0.76/2 - 0.7x_1x_4,$$

która wprost opisuje wpływ chromu na grubość warstwy nawęglonej. Wzrost zawartości chromu do 27.5 % cięż. powoduje ciągłe obniżanie grubości warstwy nawęglonej i osiągnięcie minimum dla składu: 27.5 % Cr, 0.3 % C, 29.5 % Ni i 42.7 % Fe.

Skład ten różni się od stopu optymalnego zwiększoną zawartością chromu, kosztem zmniejszonej ilości żelaza. Ta rozbieżność daje się dość łatwo wytłumaczyć sposobem oddziaływania chromu. Przy zwiększonym stężeniu tego pierwiastka wzrost grubości warstwy nawęglonej jest hamowany wskutek możliwości powstania większej ilości węglików w tej samej objętości materiału. Powoduje to jednak większe zróżnicowanie własności fizycznych i chemicznych między warstwą nawęgloną a rdzeniem, co zapewne wpływa niekorzystnie na własności mechaniczne i odporność na męczenie cieplne materiału.

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że mniejsza grubość warstwy nawęglonej nie musi oznaczać mniejszego przyrostu masy próbek wskutek nawęglania. W tym świetle uwidacznia się potrzeba ustalania kryterium oceny odporności materiału na nawęglanie - grubość warstwy nawęglonej, czy też przyrost masy próbek. Przy ich oddzielnym rozpatrywaniu staliwem o największej odporności na nawęglanie jest staliwo L30H27N30S /minimalna grubość warstwy nawęglonej/ lub staliwo L60H17N40S /minimalny przyrost masy/. W przypadku wyznaczania składu optymalnego nie było konieczności ustalania tego kryterium, gdyż obydwa parametry znalazły się pośrednio w ograniczeniach wpływając na badane własności mechaniczne.

Należy sądzić, że w przypadku wyrobów o małych przekrojach bardziej istotna jest grubość warstwy nawęglonej, a w pozostałych przypadkach różnica między tymi kryteriami powinna się zacierać wraz ze wzrostem przekroju wyrobu /maleje wpływ warstwy nawęglonej na własności mechaniczne całości materiału/.

Na podstawie rys.32 przedstawiającego mikrostruktury stopu po nawęglaniu i męczeniu cieplnym można stwierdzić, że bardziej istotnym jest kryterium grubości warstwy nawęglonej,

a nie przyrost masy wskutek nawęglania. Wynika to z tego prostego faktu, że pęknięcie powstałe wskutek naprężeń termicznych nie rozwija się praktycznie poza warstwę nawęgloną. Stąd decyduje ona o utracie odpowiednich własności mechanicznych wskutek zmniejszenia przekroju czynnego materiału. Stwierdzenie to wskazuje na konieczność podwyższania w stopie zawartości chromu. Opracowany skład stopu optymalnego tego nie potwierdza. Bierze się to stąd, że chrom wpływa ujemnie na inne własności, które przyjęto do ograniczeń, powodując tym samym minimalizację jego zawartości.

W wyniku optymalizacji składu chemicznego staliwa austenitycznego na elementy pieców do nawęglania otrzymano stop o symbolu L30H18N30S. Porównując jego skład ze stosowanymi na najbardziej obciążone elementy pieców stopami /tablica 1/, należy uznać go za oszczędnościowy ze względu na obniżoną zawartość niklu. Obniżeniu uległa również zawartość węgla. Wysoka zawartość węgla ogranicza, jak wykazano, proces nawęglania /równanie 1e/, sprzyjając równocześnie dobrej lejności staliwa [66]. Powoduje jednak znaczny spadek własności plastycznych materiału /równanie 2b3-2b6/. W pracującym odlewie ma to znaczenie podstawowe. Jak pokazuje rys.7, w palecie wycofanej z eksploatacji pęknięcia przebiegają przez cały jej przekrój, nie ograniczając się jedynie, jak miało to miejsce w badanych próbkach, do warstwy nawęglonej. Fakt ten spowodowany jest złożonym kształtem odlewu /rys.2/ powodującym, że w poszczególnych jego partiach i warstwach powstają w procesie męczenia cieplnego bardzo duże naprężenia, które ze względu na kruchość warstwy nawęglonej przenowi przede wszystkim rdzeń. Wysoka zawartość węgla obniża jego plastyczność poprzez obecność na granicach ziarn ciężkiej siatki węglików.

Dobłą tego ilustracją były wyniki badania udarności. Stopy o najwyższej zawartości węgla /stop nr 2,4,5,7/ charakteryzowały się małą odpornością na pękanie /pękanie kruche/ - próbki były łamane jednym impulsem siły /rys.26b/. Pozostałe wykazywały pewną ciągłość, tzn.: rozwój pęknięcia był wyhamowywany, dzięki zachowaniu przez rdzeń pewnej zdolności do odkształcenia plastycznego /rys.27b/.

Tak więc, tam gdzie odlewy pracując w atmosferze nawęglającej narażone są na cykliczne, duże zmiany temperatur pracy, podwyższona zawartość węgla i chromu pomimo ograniczania procesu nawęglania nie wpływa korzystnie na ich trwałość. Należy jednocześnie pamiętać, że podwyższanie lejuści staliwa poprzez zawartość węgla oznacza w praktyce obniżanie temperatury końca jego krzepnięcia [66]. W przypadku pracy odlewu w wysokiej temperaturze rzutuje to również na jego trwałość /zmniejszenie różnicy: temperatura krzepnięcia - temperatura eksploatacji/.

Obniżenie w stopie zawartości węgla w praktyce odlewniczej oznacza przede wszystkim wzrost kosztów wytwarzania odlewów. Jest to wynikiem zmniejszenia we wsadzie metalowym udziału złomu oraz ewentualnych zmian w technologii formy dla zrekompensowania niższych własności odlewniczych stopu.

Zawartość chromu w opracowanym stopie, w stosunku do staliwa zalecanego w kraju, pozostała na dotychczasowym poziomie, nie potwierdzając, sugerowanej w literaturze, celowości jego podwyższania. Wynika to z przyczyn podanych podczas dyskusji wpływu chromu na grubość warstwy nawęglonej.

Obecnie w Odlewni Doświadczalnej PS określane są własności odlewnicze staliwa L30H18N30S w celu wykonania próbnej partii odlewów palet. Dalszą kontynuację tej części pracy będzie obserwacja ich zachowania w praktyce przemysłowej.

9. WNIOSKI

Badania eksperymentalne i wyznaczone na ich podstawie zależności pozwoliły wyjaśnić problemy związane z doбором podstawowych składników staliwa austenitycznego na elementy pieców do nawęglania. Otrzymane wyniki i ujawnione zależności skłaniają do następujących wniosków:

1. Proces powstawania warstwy nawęglonej w zależności od składu chemicznego stopu może mieć dwojaki przebieg. Opisany w literaturze: wydzielanie i wzrost węgliku $M_{23}C_6$ i późniejsza jego przemiana w węglik M_7C_3 . Bądź też natychmiastowa jego przemiana z pominięciem pierwszego etapu. W obu przypadkach w warstwie nawęglonej może tworzyć się również węglik M_3C_2 . Wyjaśnienie, czy i w jakim stopniu różnica w sposobie tworzenia się węglików wpływa na własności odlewów wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań.
2. Do oceny odporności na nawęglanie można stosować dwa kryteria: przyrost masy lub grubość warstwy nawęglonej. Analiza statystyczna wyników badań pozwala stwierdzić, iż w przypadku pierwszego kryterium istotne znaczenie dla podwyższenia tej cechy będzie miała zawartość niklu i węgla w stopie, drugiego chromu. Oznacza to, że w zależności od przyjętego kryterium wnioski z przeprowadzonych badań mogą być różne. W związku z tym, dla otrzymania jednoznacznego wyniku należy wybrane kryterium połączyć z innym ograniczeniem wynikającym np.: z warunków pracy odlewu.
3. Dobór składu chemicznego staliwa na elementy pieców do nawęglania należy prowadzić w oparciu o analizę wielo-

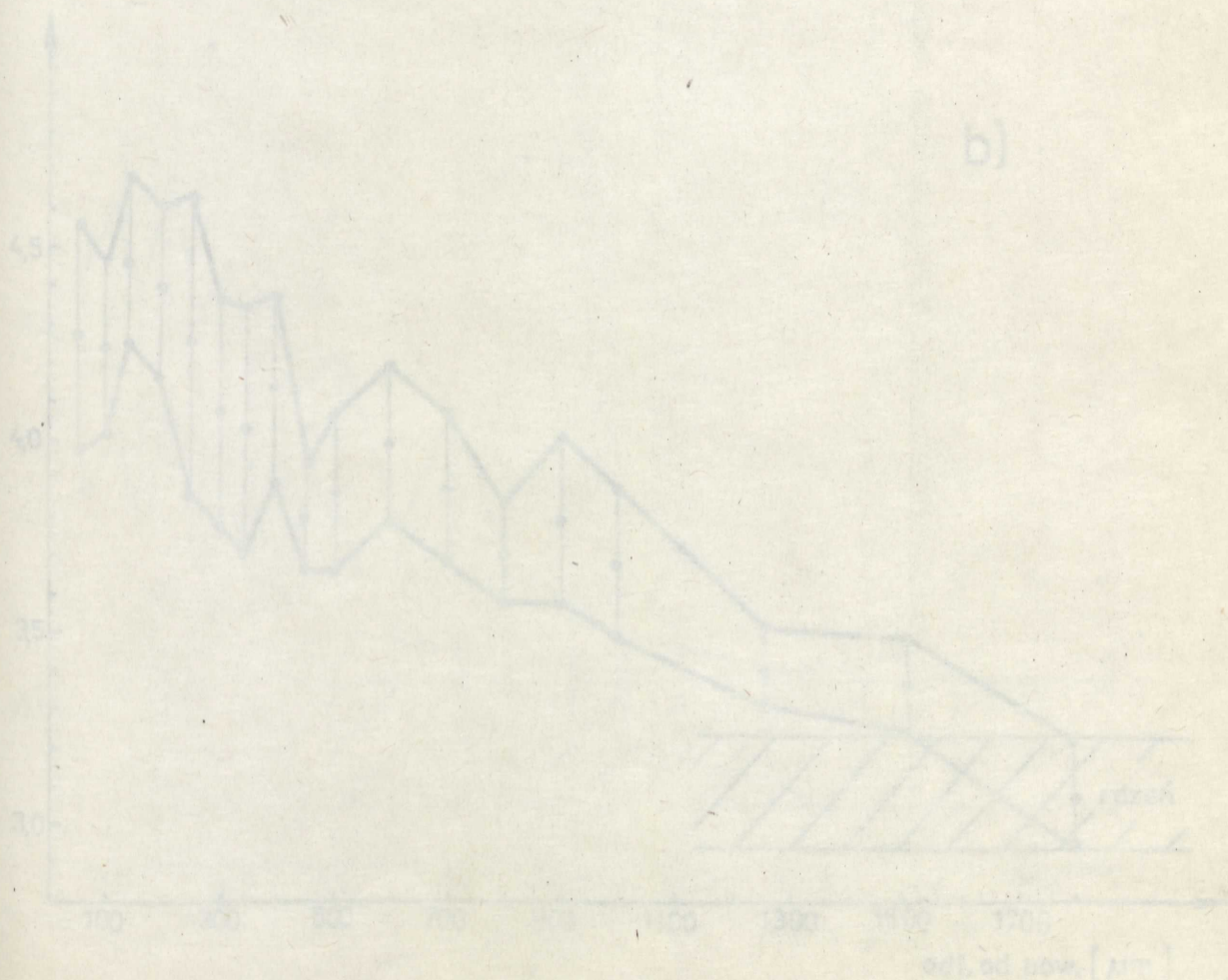
kryterialną. Spowodowane jest to przeciwnym oddziaływaniem niklu, chromu i węgla na hamowanie procesu nawęglania, własności mechaniczne i inne kryteria wynikające z analizy przyczyn niszczenia odlewów, które przyjęto do badań.

4. Opracowany na elementy pieców do nawęglania stop /% cięż./: ok. 0.3 % C, 1.2-1.5 % Si, 0.5-0.7 % Mn, ok. 18 % Cr, ok. 30 % Ni, reszta Fe i nieuniknione zanieczyszczenia w warunkach oddziaływania atmosfery nawęglającej i wstrząsów cieplnych powinien zapewniać dobrą odporność na nawęglanie, stabilność wymiarową i małą skłonność do pęknięcia przy odpowiednich własnościach wytrzymałościowych. Przeprowadzenie w warunkach przemysłowych badań trwałości odlewów z tego staliwa pozwoli na porównanie kosztów ich otrzymywania i eksploatacji z kosztami stosowania zalecanego staliwa LH17N36S. Zestawienie to będzie podstawą do końcowej oceny nowo opracowanego stopu.

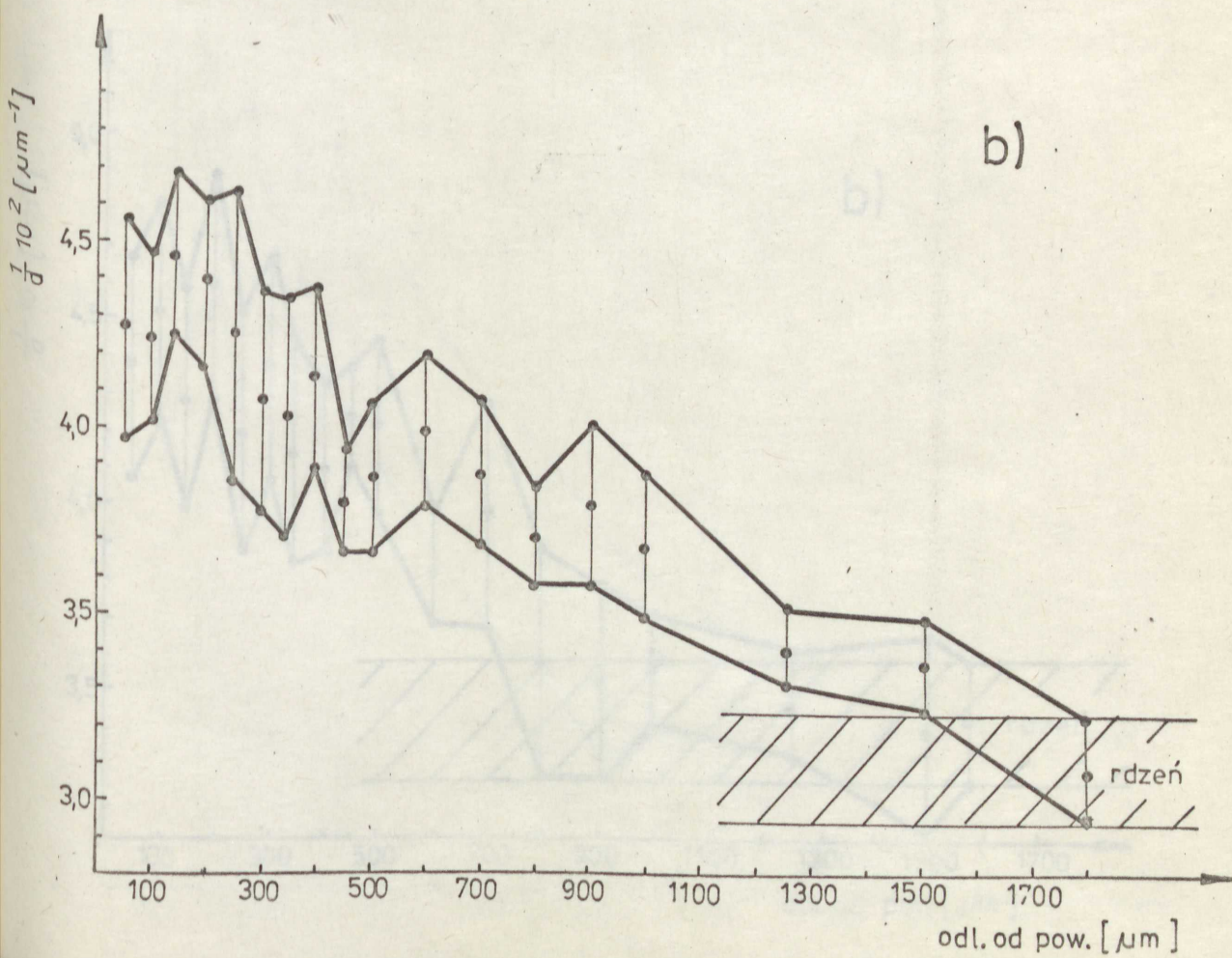
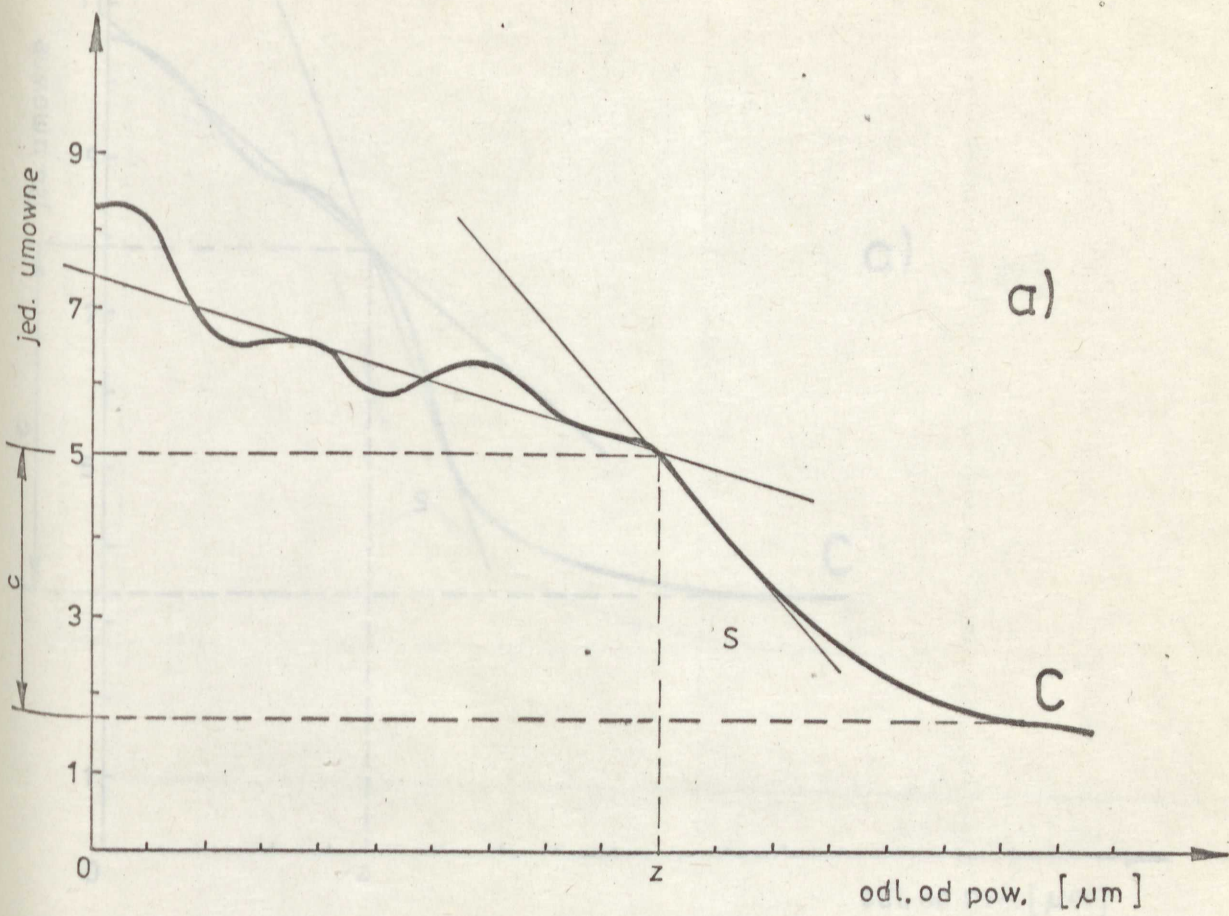
Na podstawie wcześniejszych badań autora [28,38,79] dalszą poprawę trwałości odlewów z zaproponowanego staliwa można będzie zapewnić dwiema metodami. Poprzez wytwarzanie na ich powierzchni powłok antynawęgleniowych, bądź modyfikację jego składu chemicznego innymi pierwiastkami, tj.: krzemem, niobem, tytanem itd. Ten drugi kierunek leży w strefie zainteresowań autora i będzie kontynuacją niniejszej pracy.

10. ZAŁĄCZNIK A

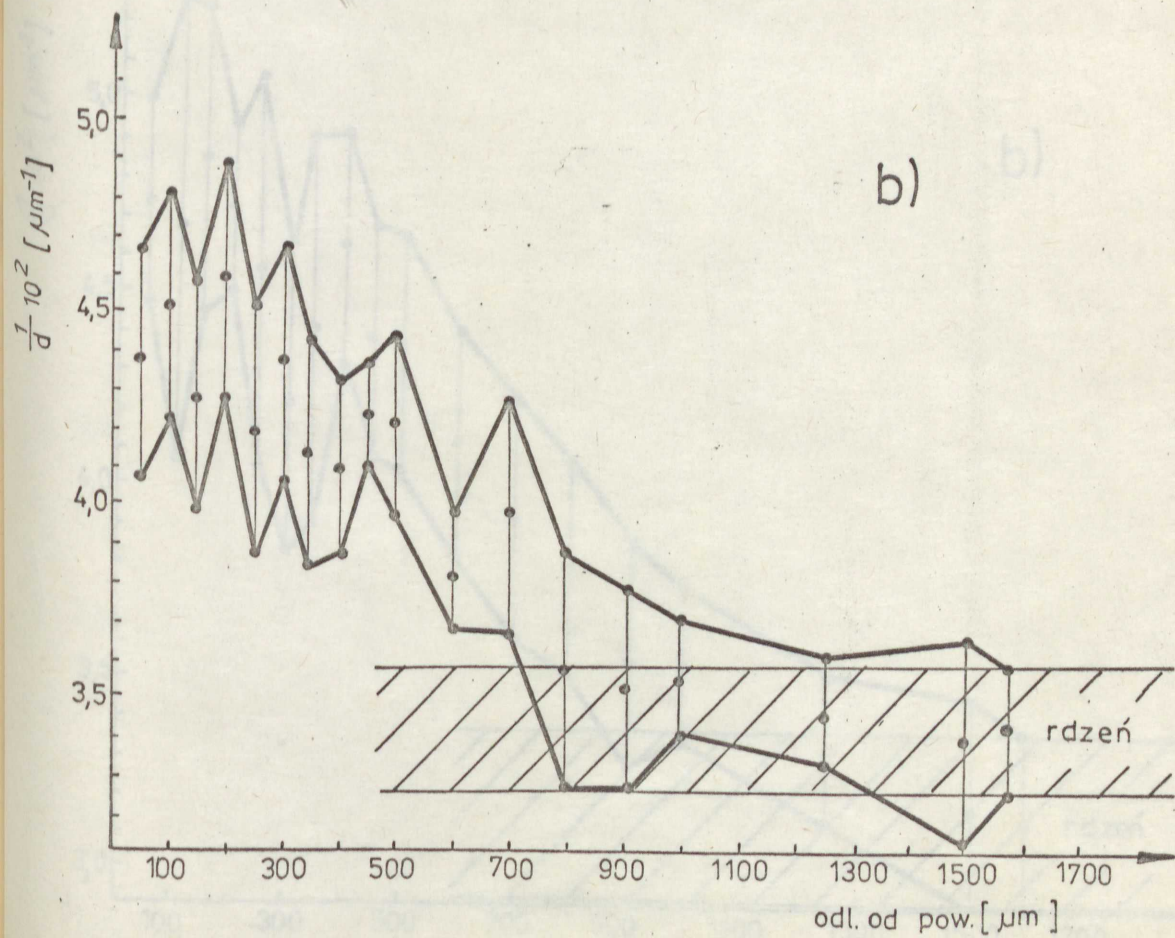
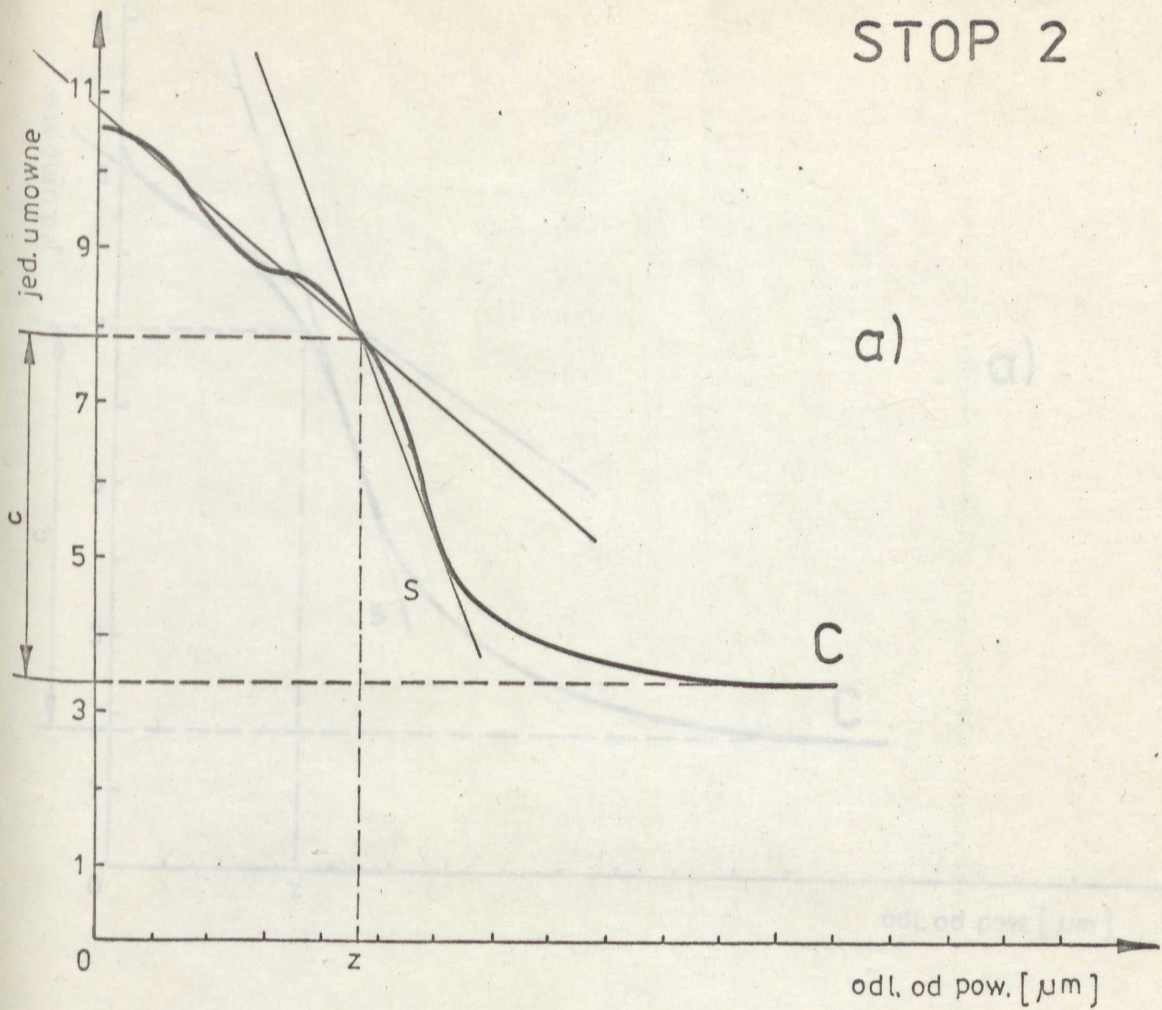
Liniowy rozkład stężenia węgla /a/ i odwrotność przekątnej odcisku /b/ na przekroju warstwy nawęglonej w stopach nr 1-11.

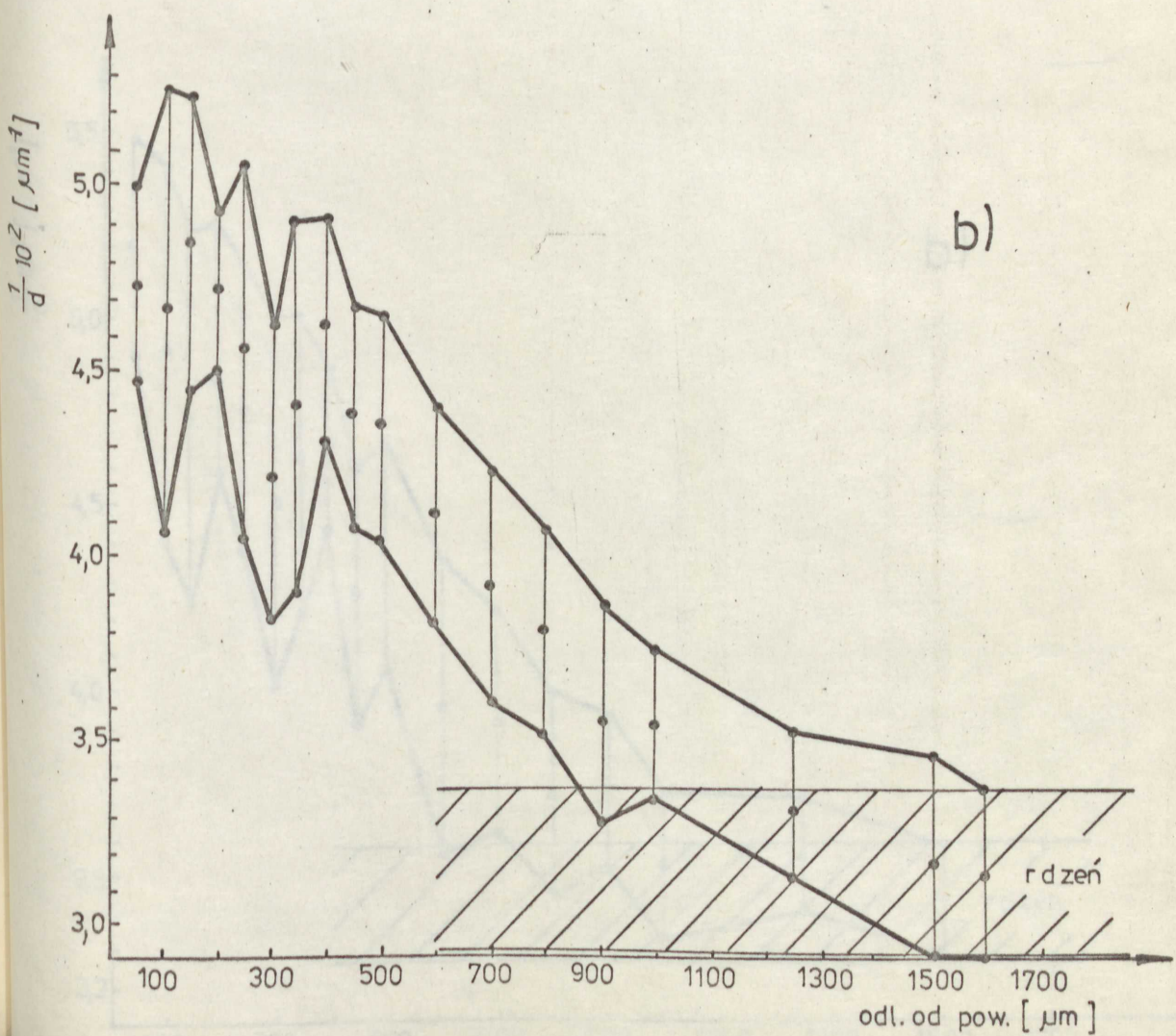
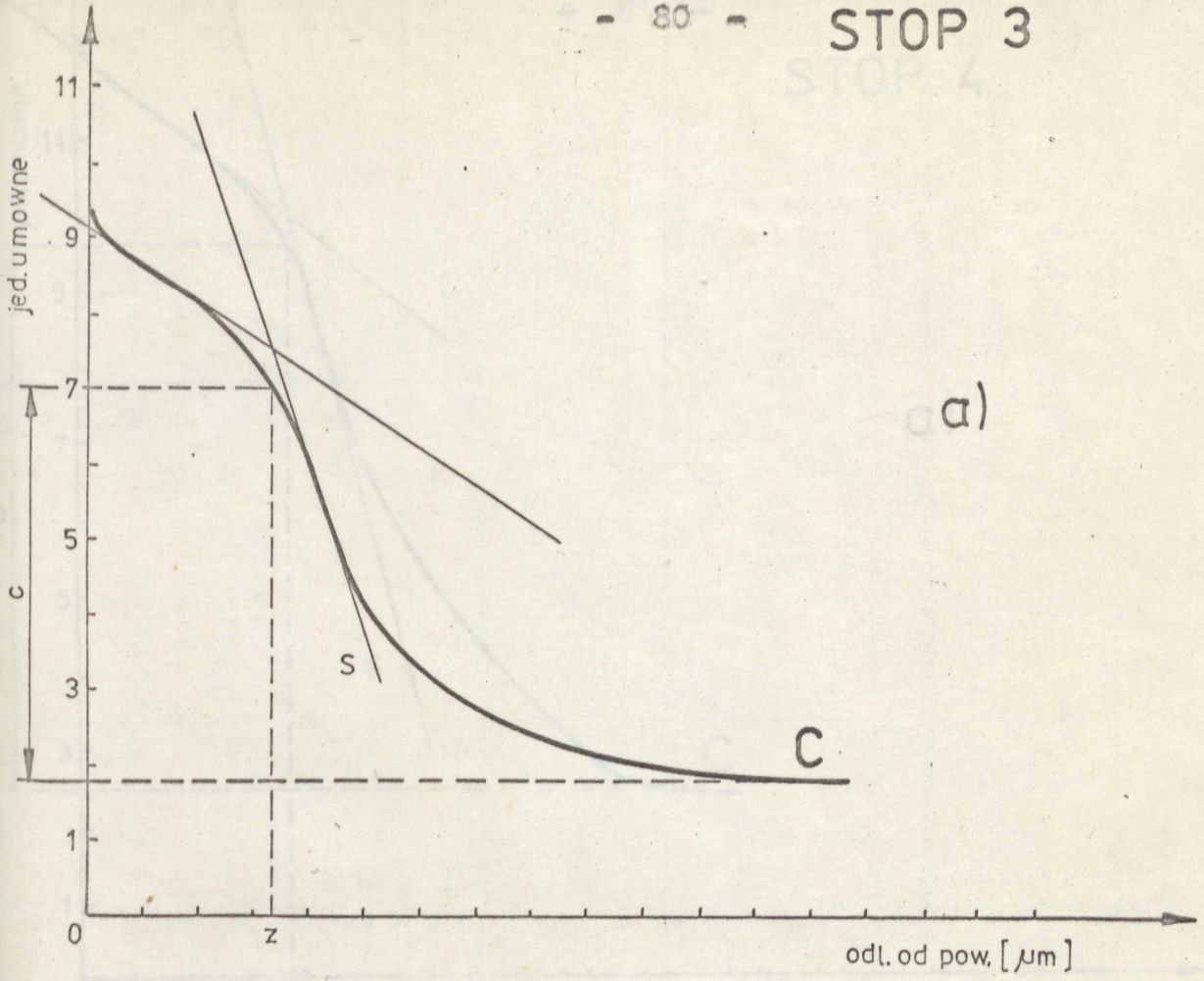


STOP 1

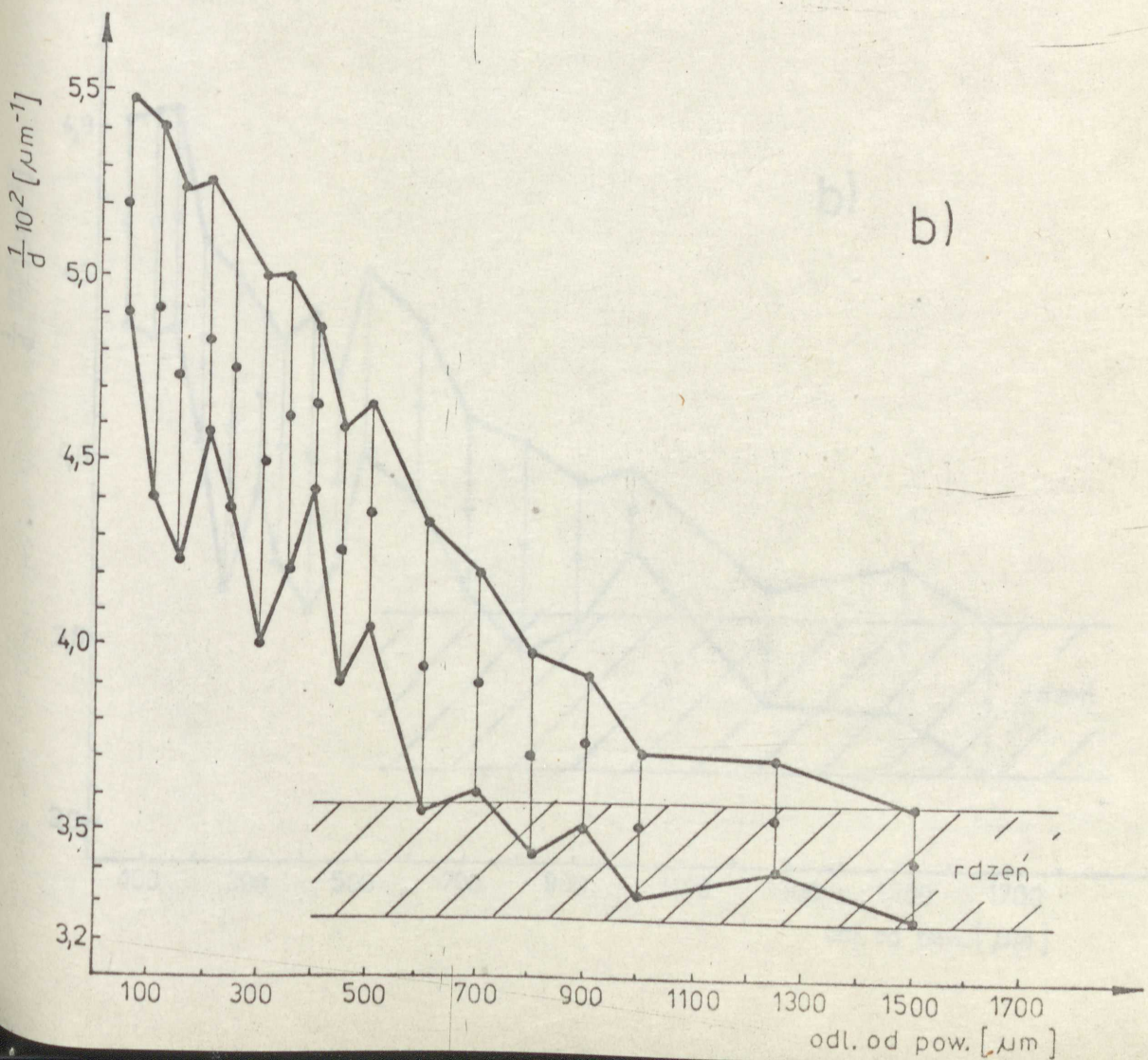
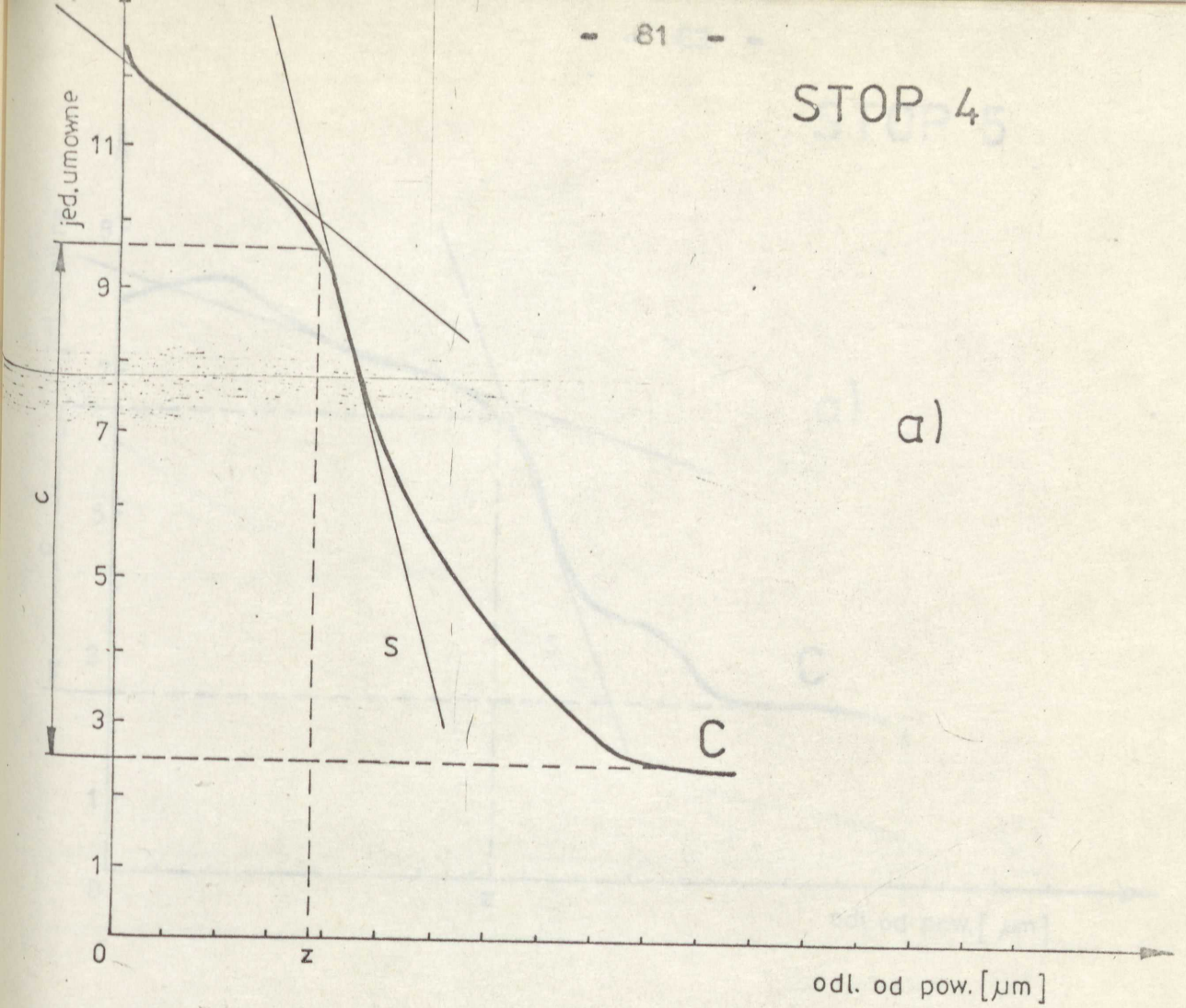


STOP 2

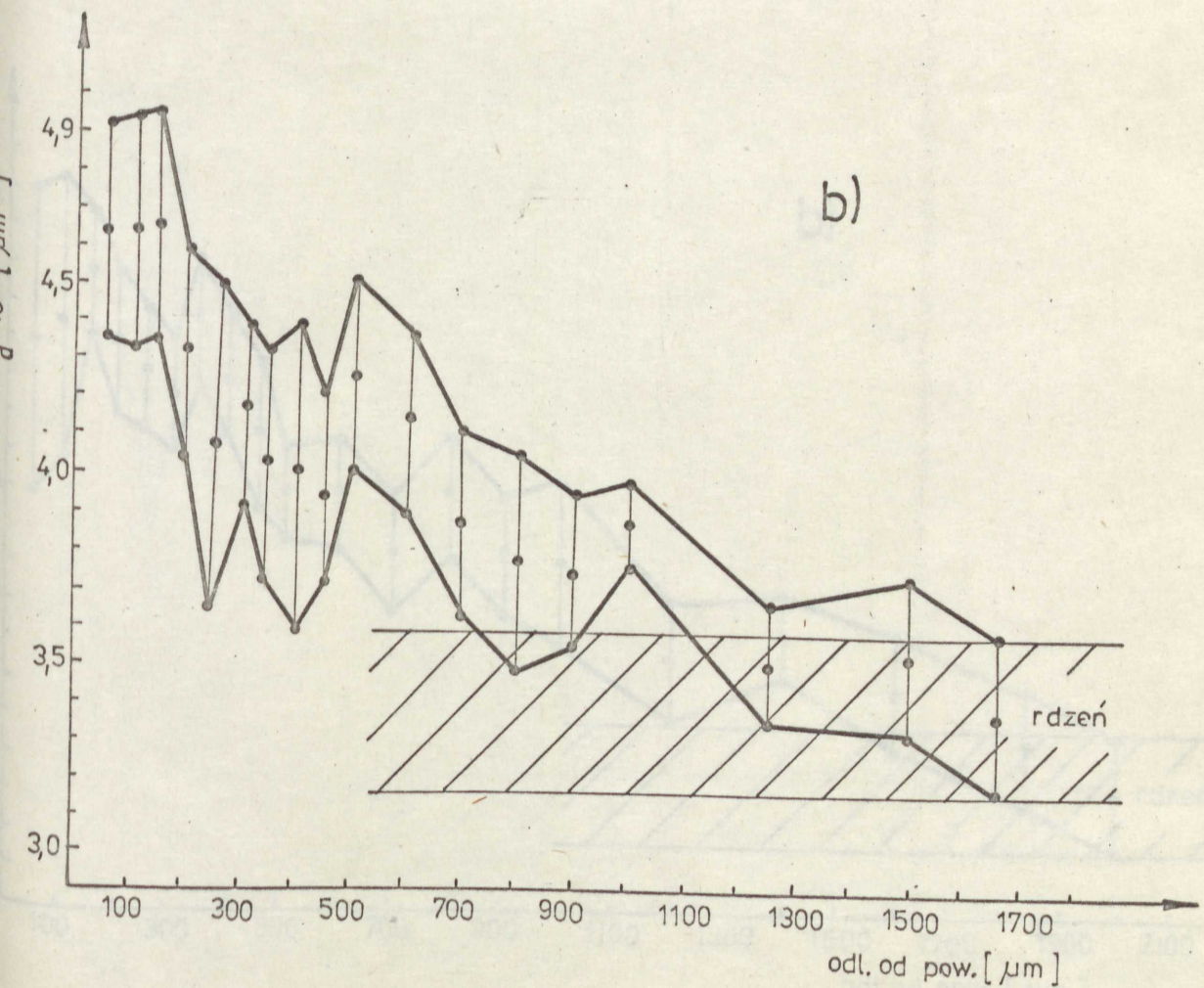
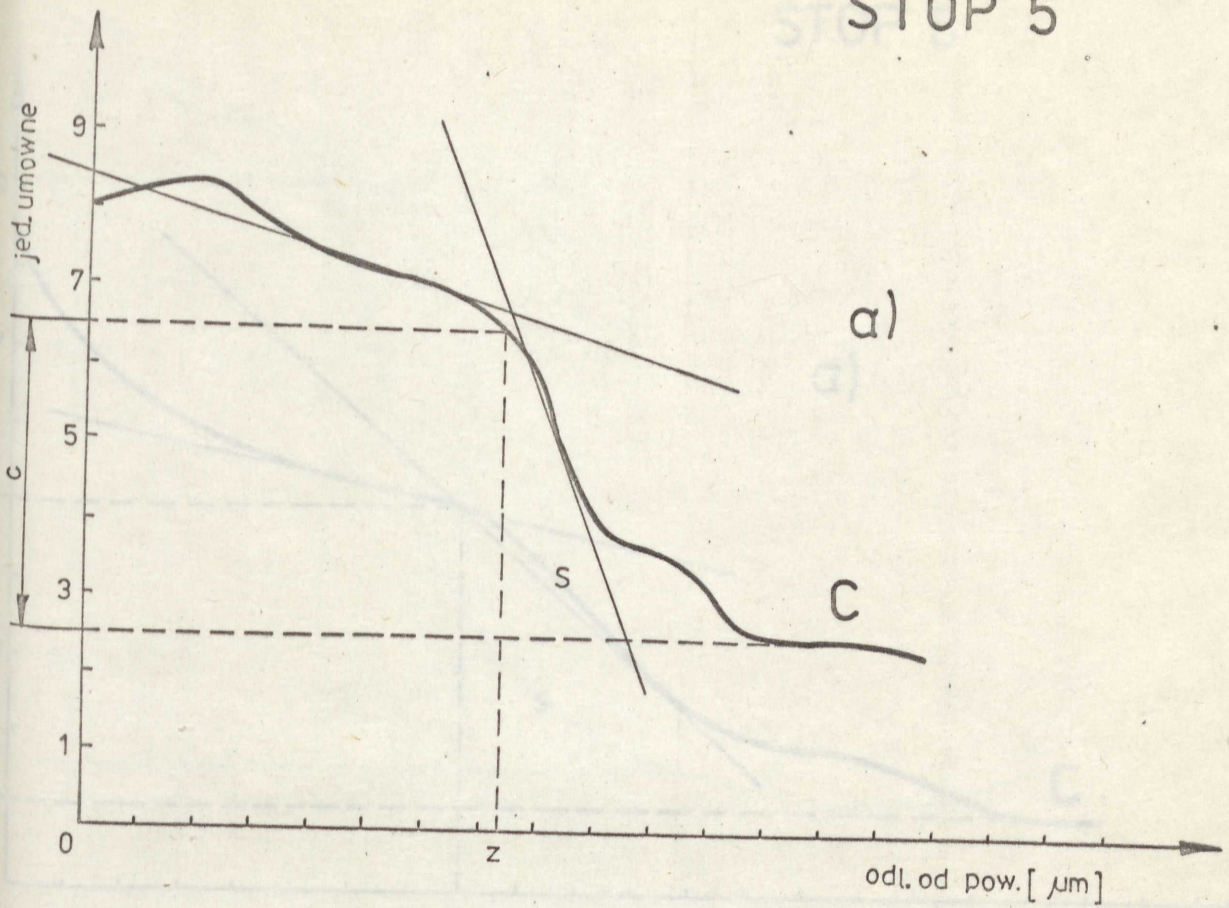




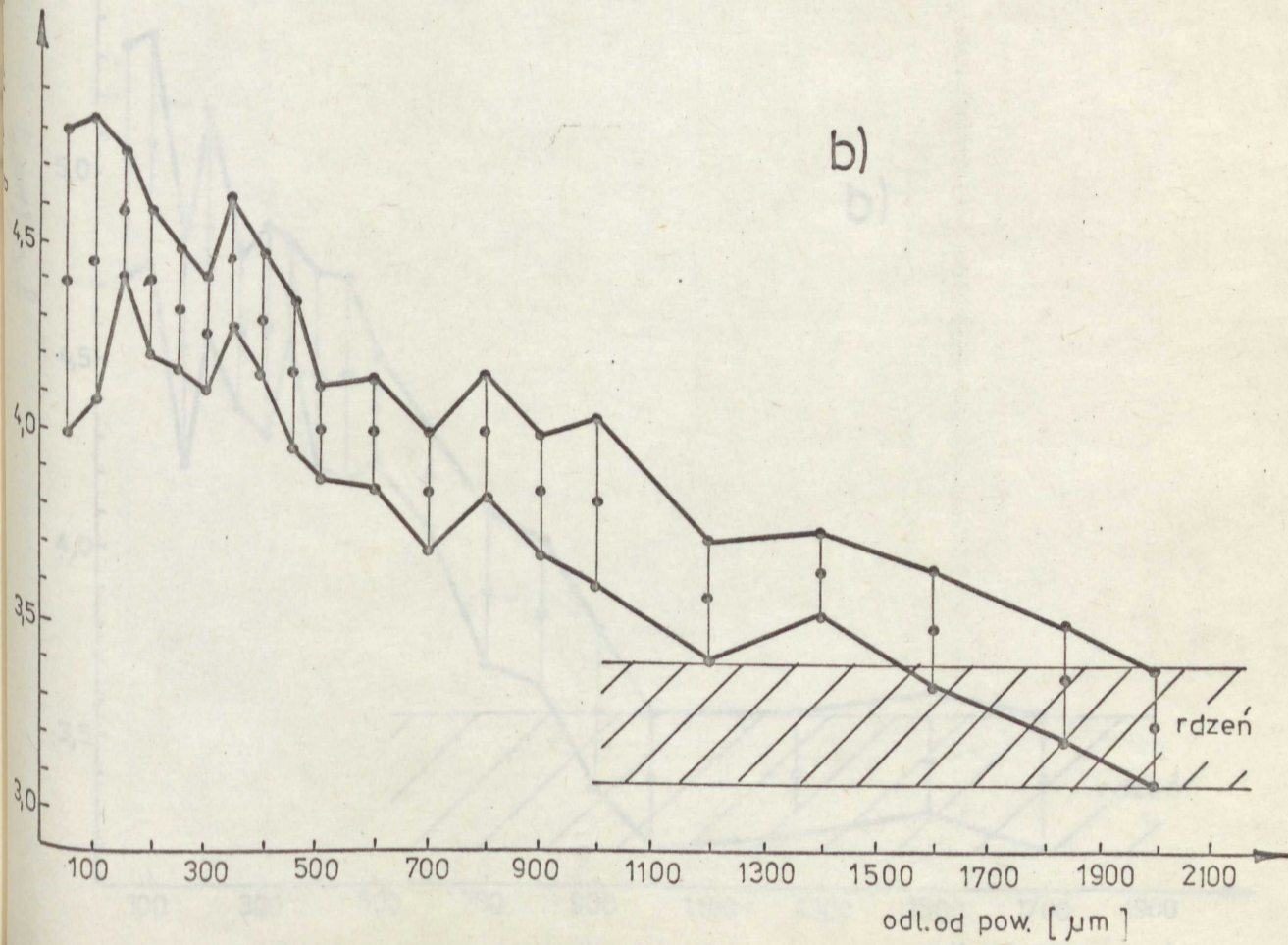
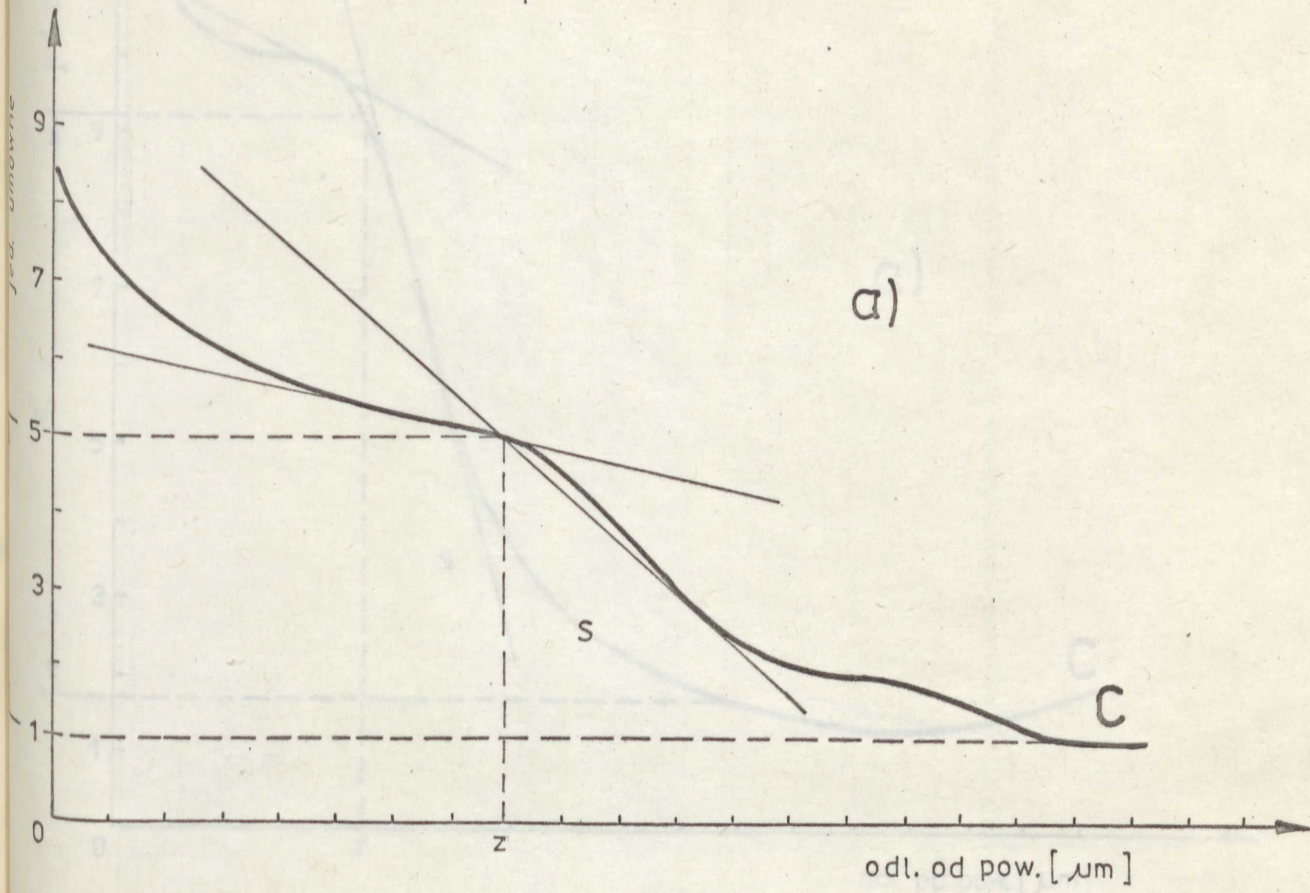
STOP 4

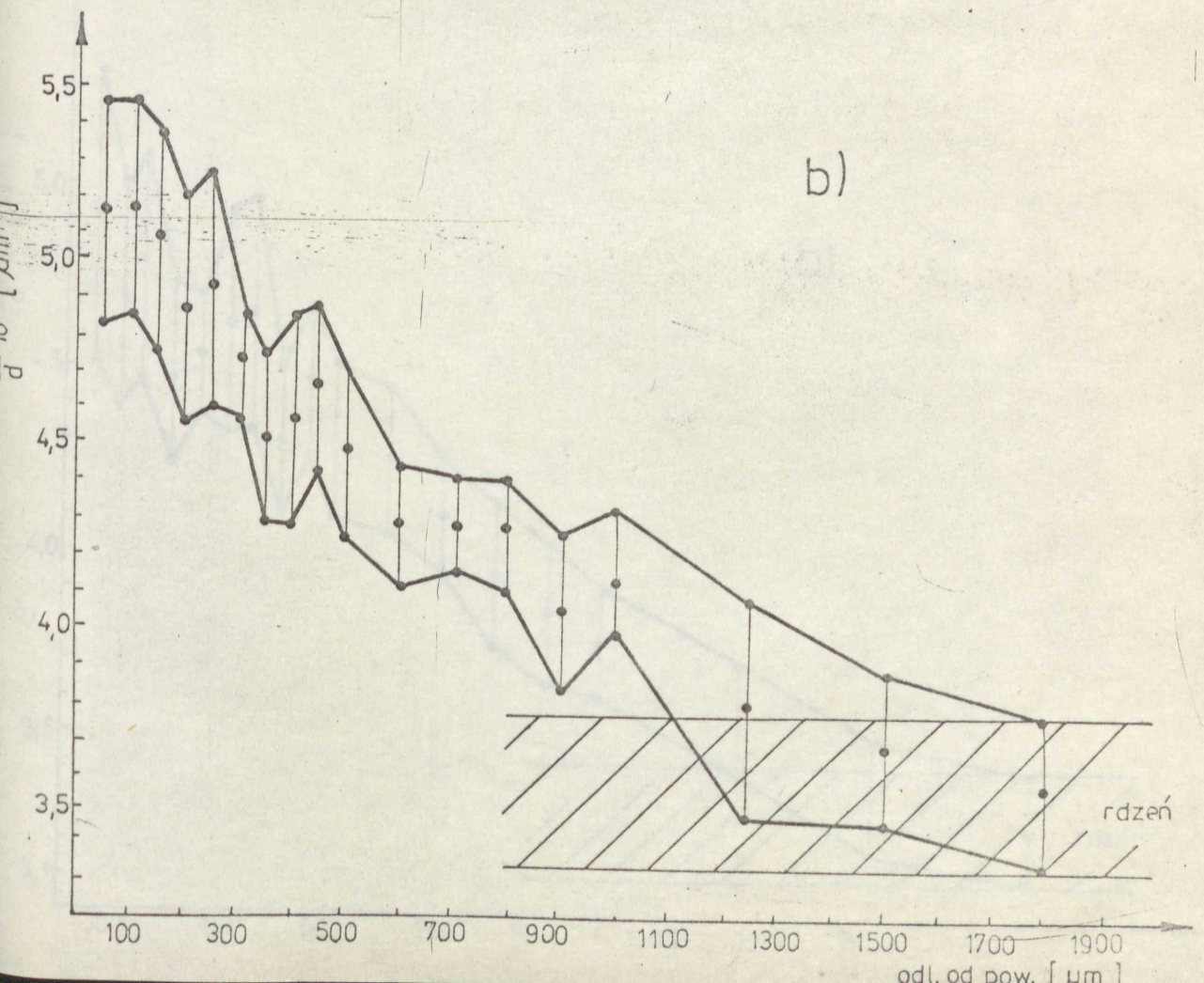
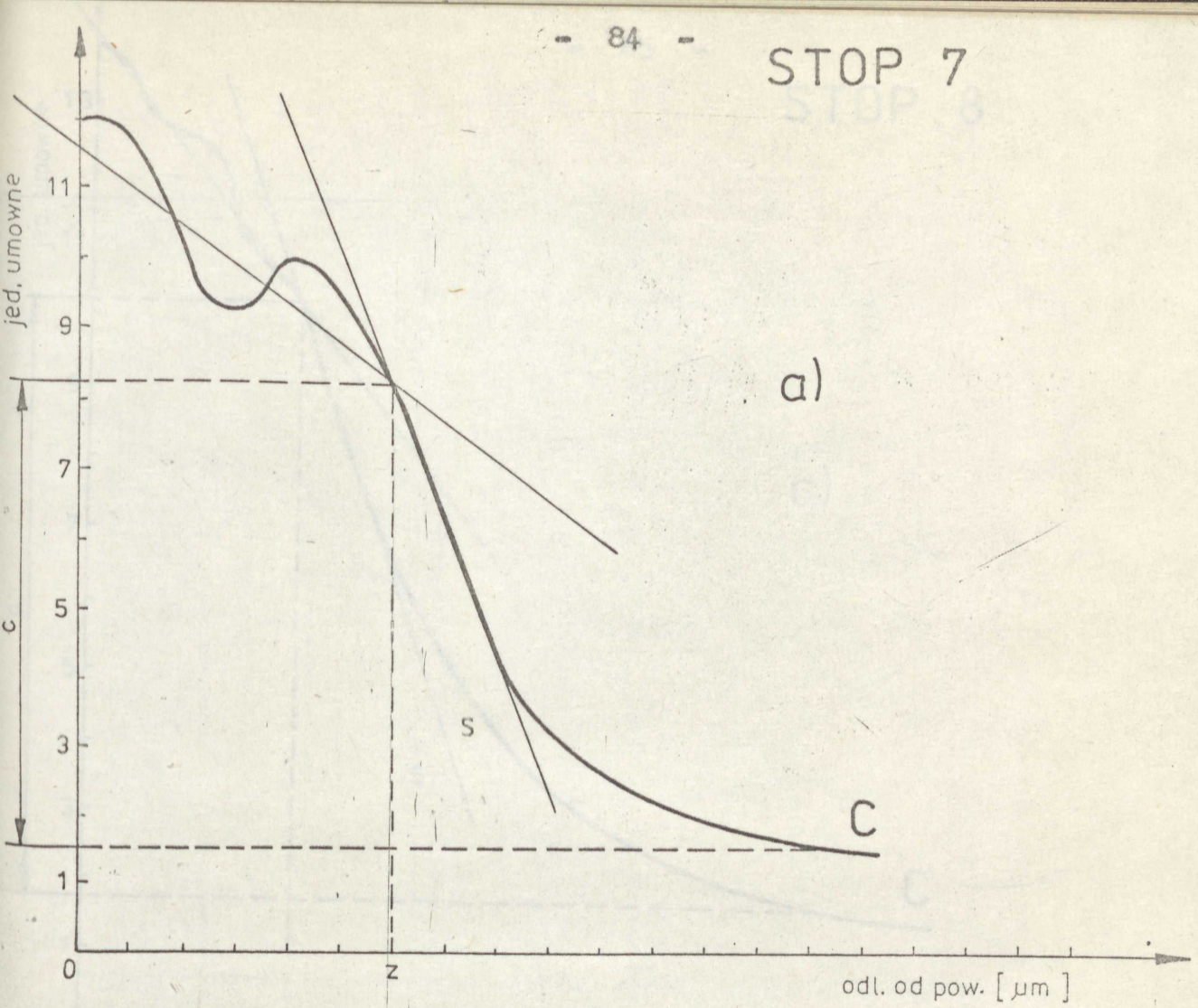


STOP 5

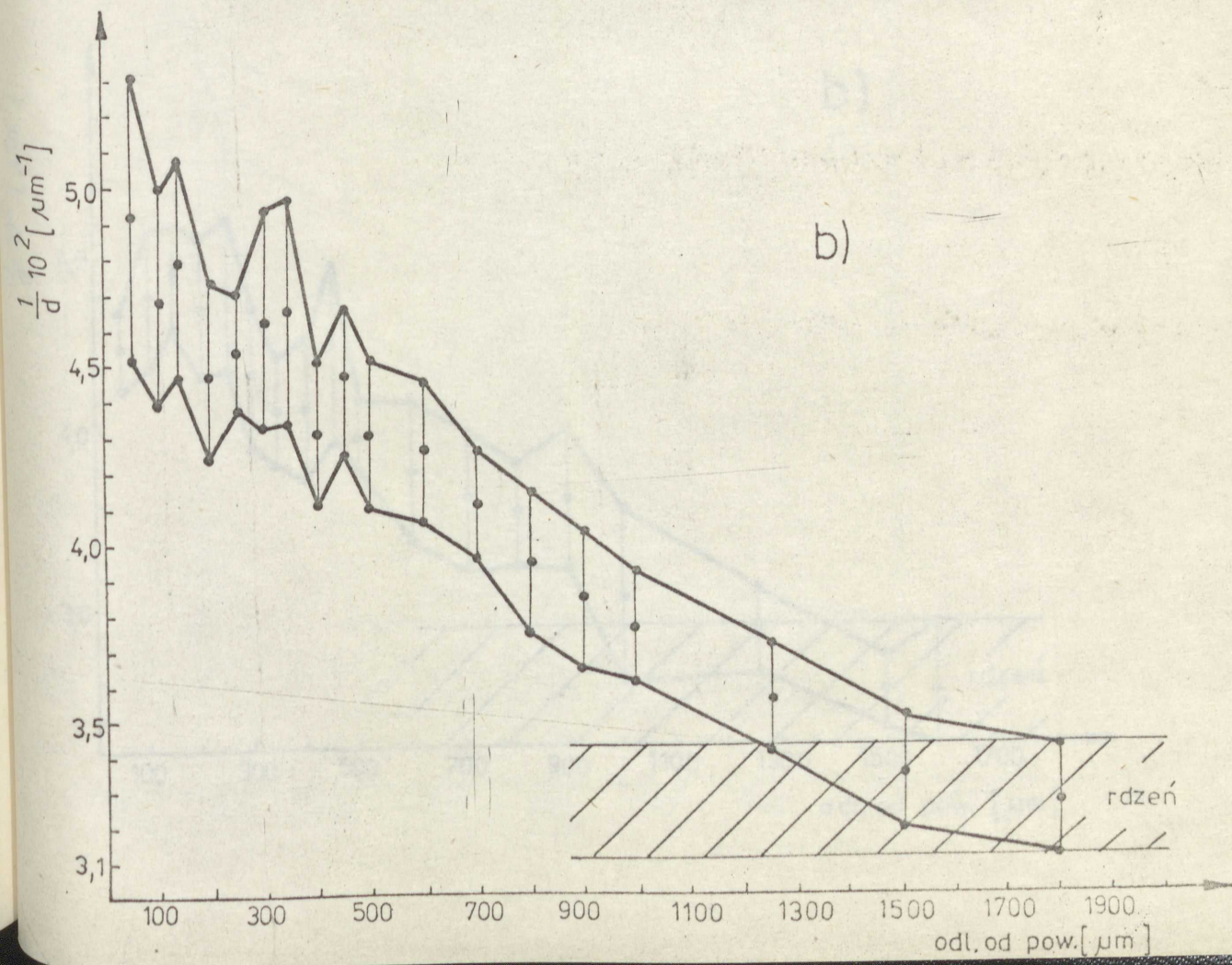
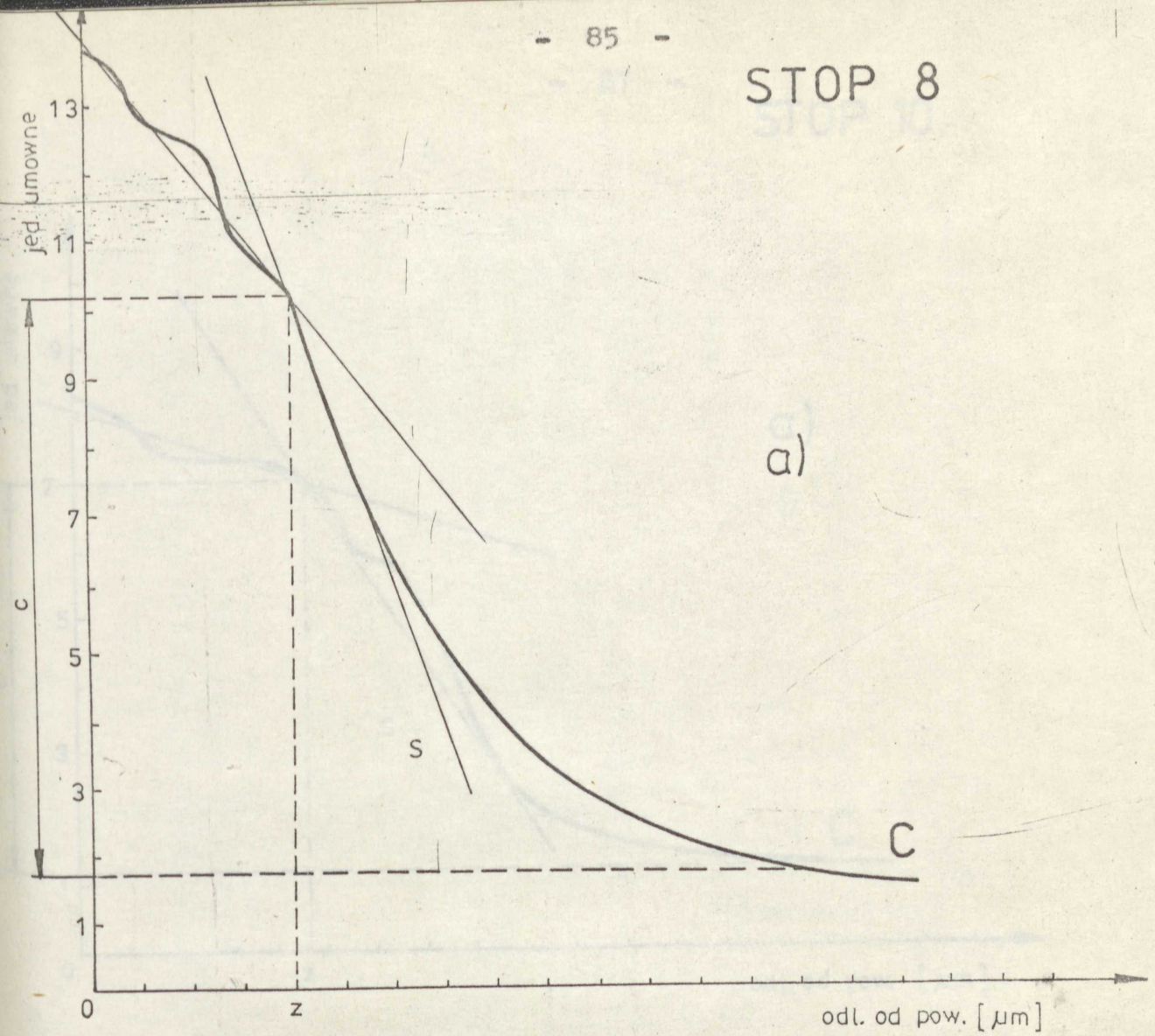


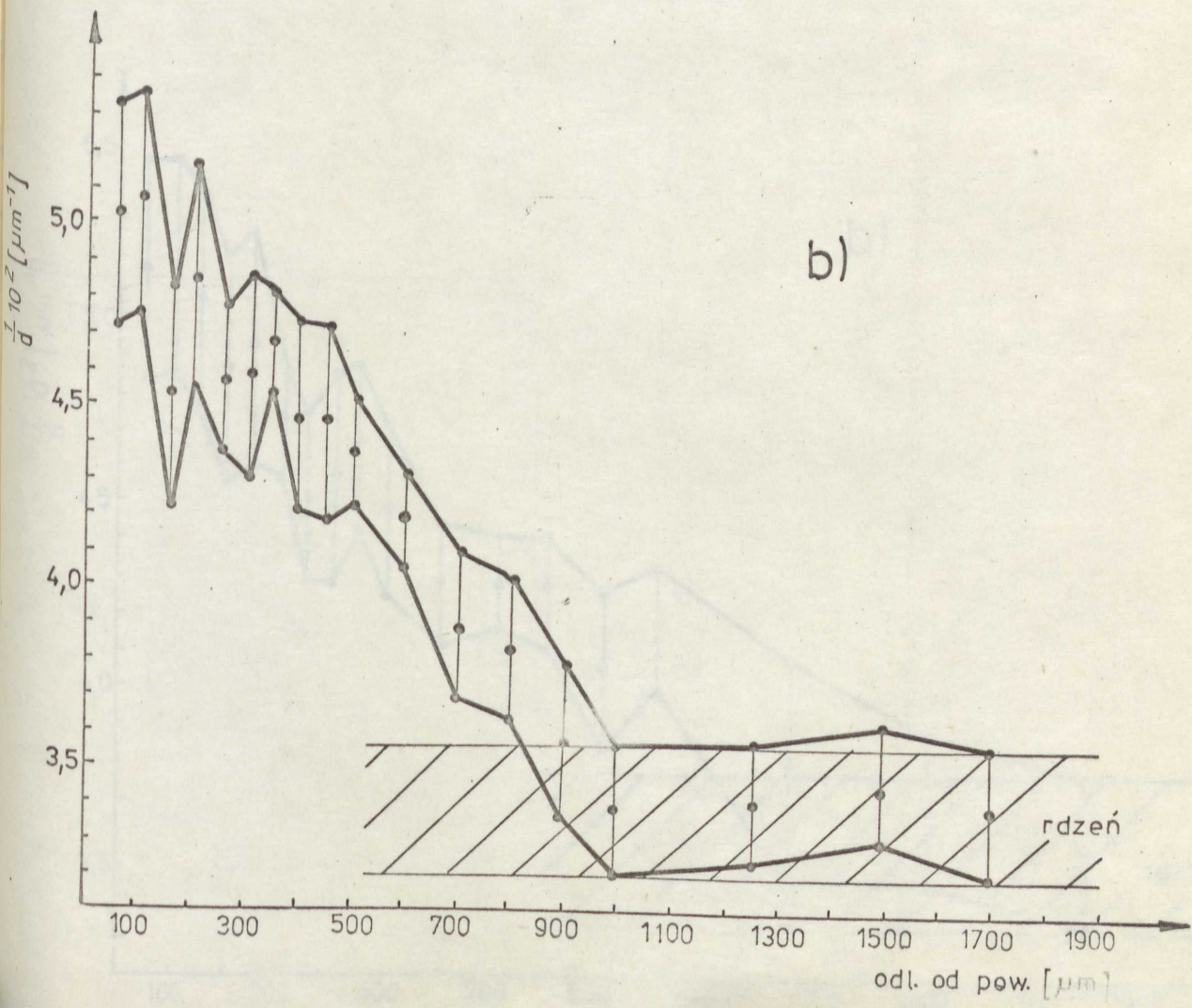
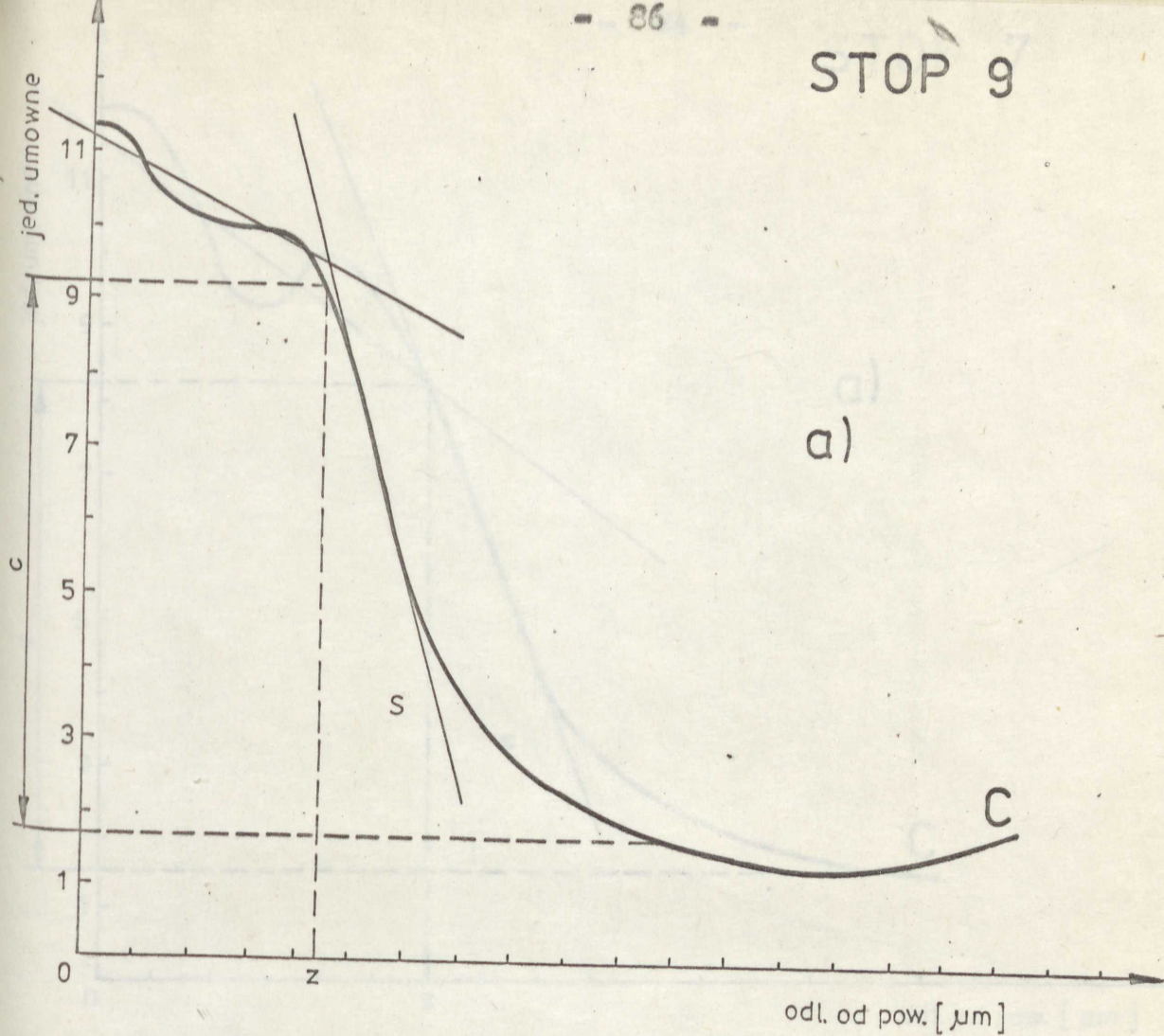
STOP 6

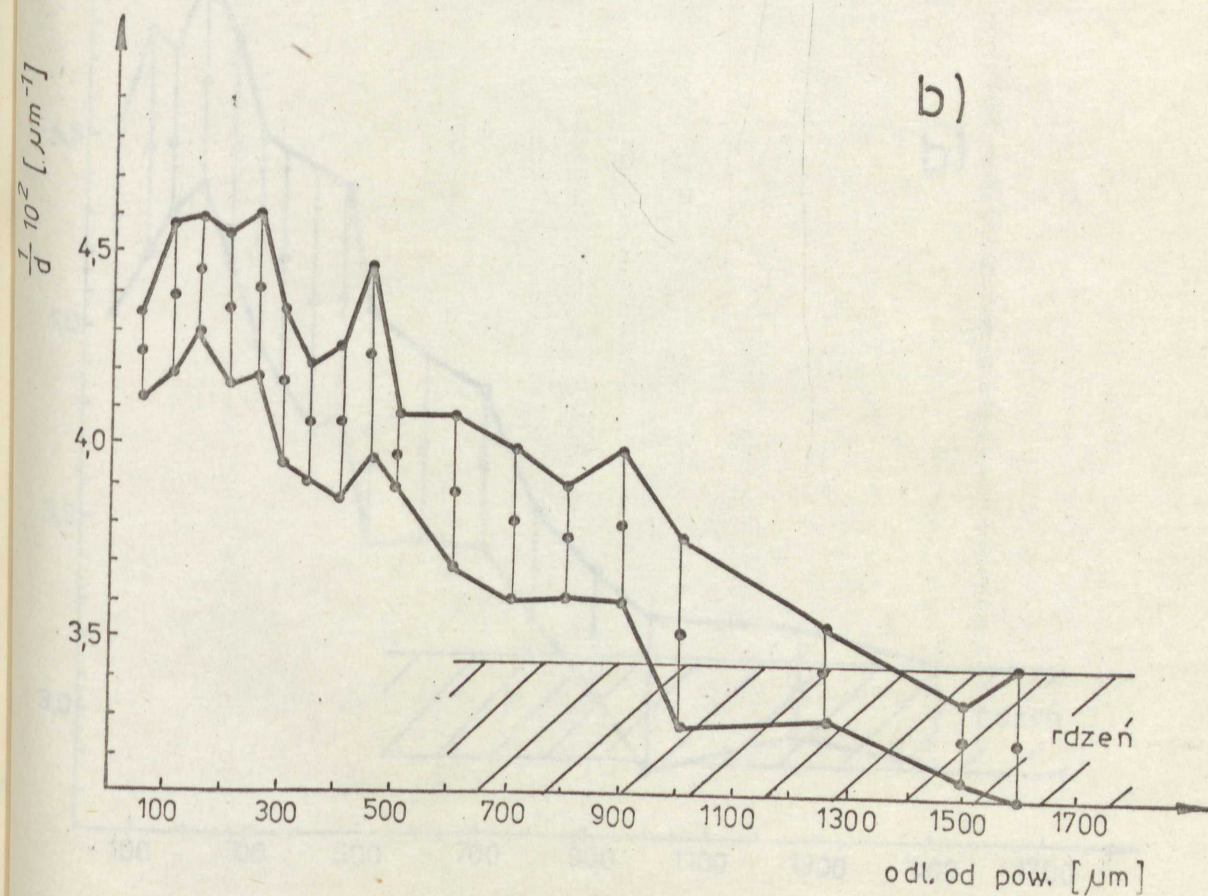
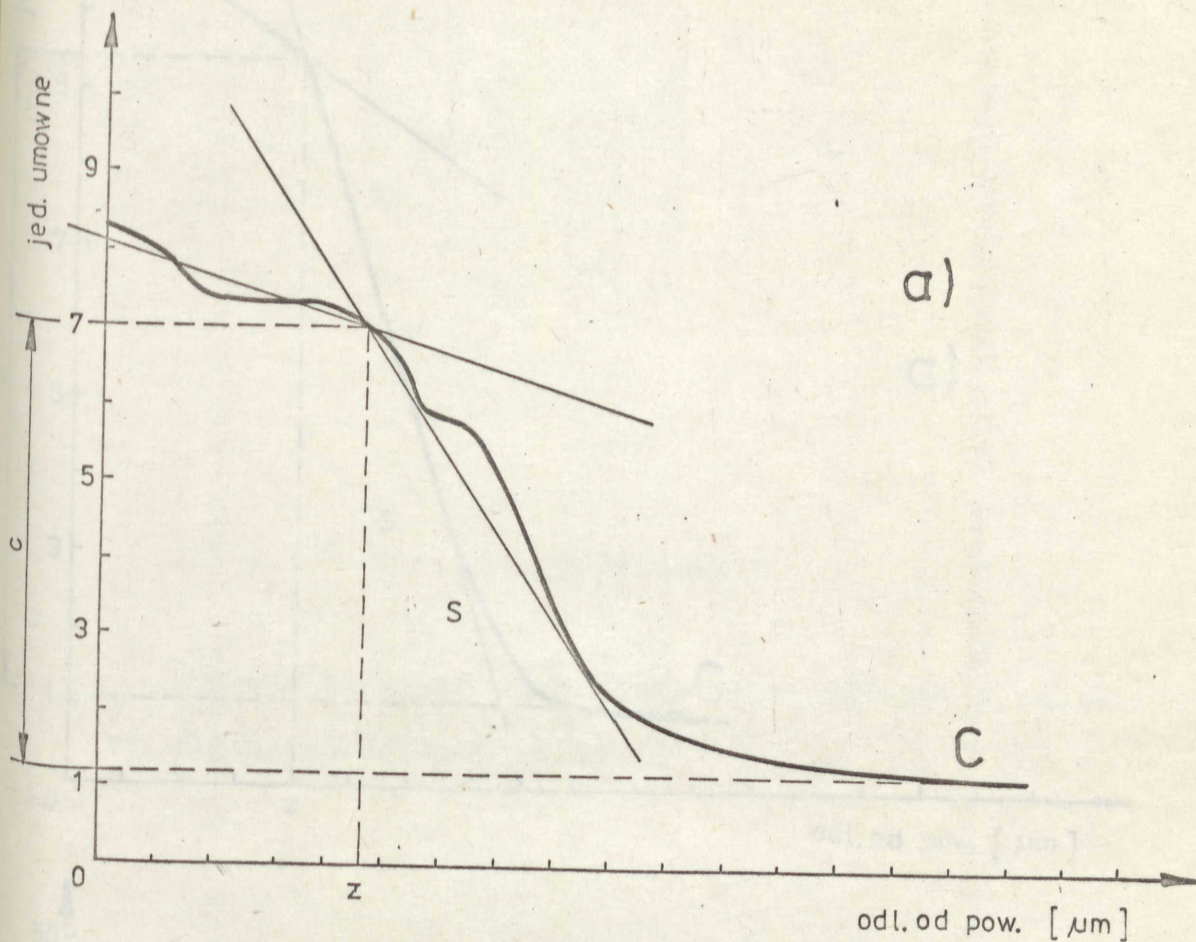




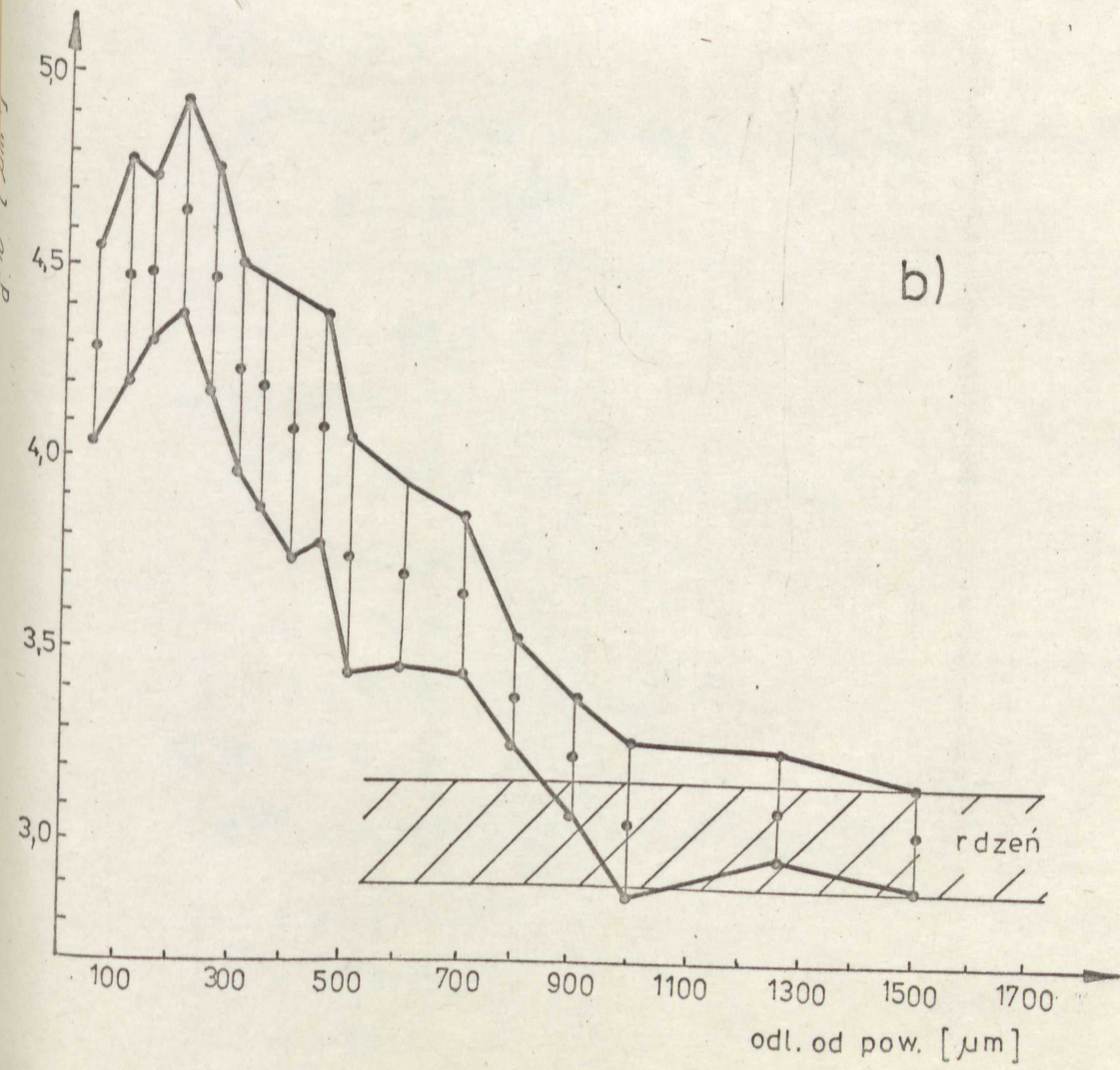
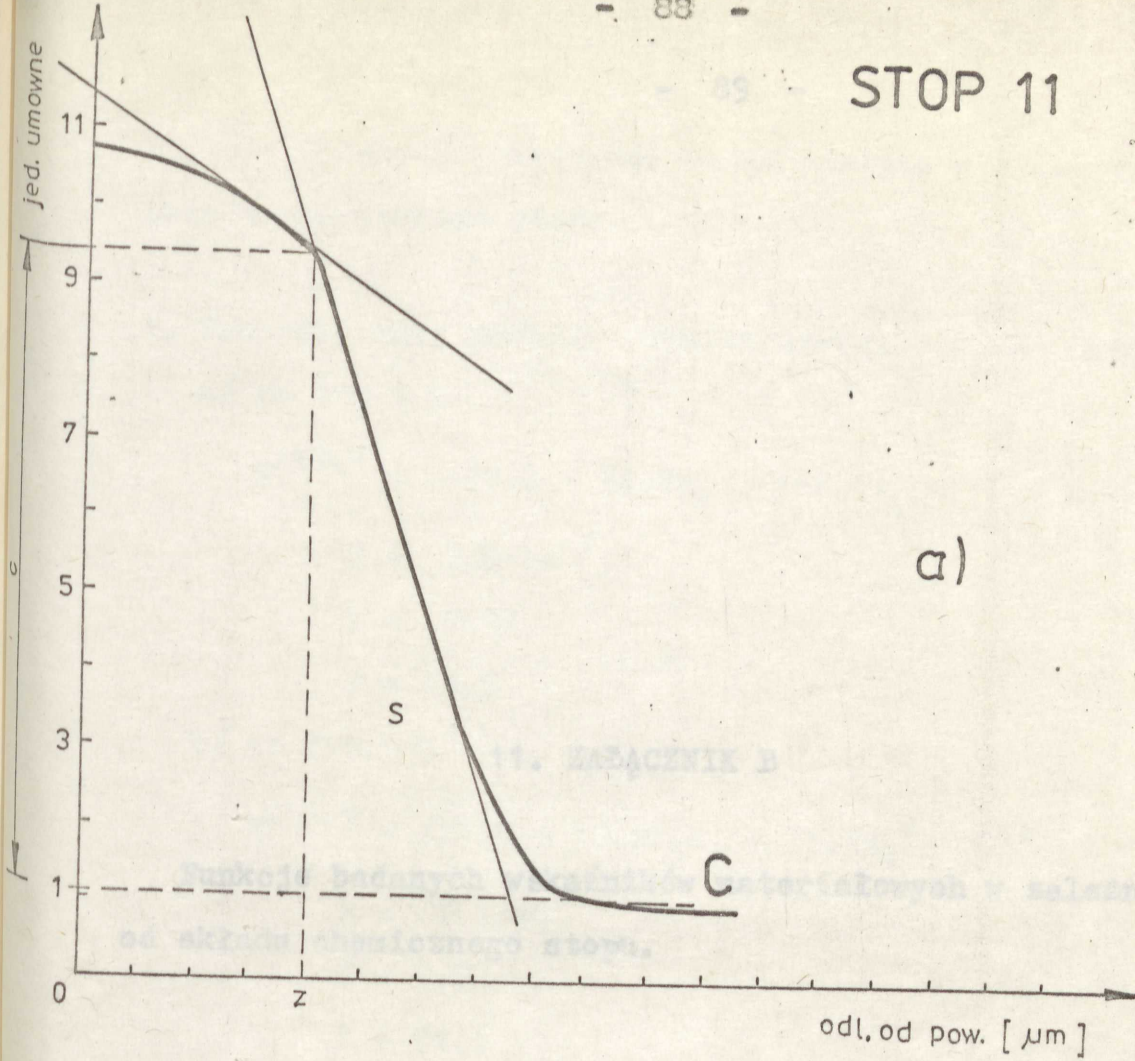
STOP 8







STOP 11



Funkcje badanych wskaźników materiałowych w zależności od składu chemicznego stopu.

1. Rozrost masy próbek w wyniku naważania, Δ [g/cm²];

a/ do 119,5 g

$$\Delta^{119,5} = 127,2 + 14,8x_1 + 112,1x_2 + 134,5x_3 / 10^{-4} \quad (1)$$

$$S = 5,2 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0,98$$

$$T = 49,5$$

b/ do 213,5 g

11. ZAŁĄCZNIK B

$$\Delta^{213,5} = 133,8 + 35,9x_1 + 73,7x_2 / 10^{-4} \quad (1)$$

Funkcje badanych wskaźników materiałowych w zależności od składu chemicznego stopu.

$$R = 0,98$$

$$T = 74,6$$

c/ do 309,5 g

$$\Delta^{309,5} = 1100,9 + 79,6x_1x_2 + 30,1x_3^2 + 99,0x_4^2 / 10^{-4} \quad (1)$$

$$S = 8,7 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0,99$$

$$T = 86,7$$

d/ do 400 g

$$\Delta^{400} = 1365,4 + 211,3x_1 + 88,8x_2^2 / 10^{-4} \quad (1)$$

$$S = 26,3 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0,95$$

$$T = 41,8$$

e/ do 500 g

$$\Delta^{500} = 1449,1 + 239,8x_1 + 117,3x_2^2 / 10^{-4} \quad (1)$$

$$S = 34,7 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0,95$$

$$T = 34,4$$

Funkcje badanych wskaźników materiałowych w zależności od składu chemicznego stopu.

1. Przyrost masy próbek w wyniku nawęglania, M $[g/cm^2]$:

a/ po 119.5 h

$$M^{119.5} = /-27.2 + 54.8x_2 + 112.1x_4 - 134.5x_2x_4/ \cdot 10^{-4} \quad /1a/$$

$$S = 5.2 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0.98$$

$$F = 49.5$$

b/ po 213.5 h

$$M^{213.5} = /33.0 + 35.9x_1x_4 + 73.7x_4^2/ \cdot 10^{-4} \quad /1b/$$

$$S = 7.1 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0.97$$

$$F = 74.6$$

c/ po 309.5 h

$$M^{309.5} = /100.5 + 75.6x_2x_4 - 30.1x_3^2 + 99.0x_4^2/ \cdot 10^{-4} \quad /1c/$$

$$S = 6.7 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0.99$$

$$F = 166.3$$

d/ po 400 h

$$M^{400} = /365.4 - 211.3x_1 - 80.6x_3^2/ \cdot 10^{-4} \quad /1d/$$

$$S = 26.5 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0.95$$

$$F = 41.8$$

e/ po 500 h

$$M^{500} = /449.1 - 259.9x_1 - 117.3x_3^2/ \cdot 10^{-4} \quad /1e/$$

$$S = 36.7 \cdot 10^{-4}$$

$$R = 0.95$$

$$F = 34.4$$

2. Własności mechaniczne

a/ stan lany, L

$$R_{0.2}^L = 80.1 + 24.1x_3x_4 + 11.8x_2^2 \quad [\text{MPa}] \quad /2a1/$$

$$S = 4.4$$

$$R = 0.85$$

$$F = 10.3$$

$$R_m^L = 154.6 + 44.7x_2x_3 \quad [\text{MPa}] \quad /2a2/$$

$$S = 8.4$$

$$R = 0.87$$

$$F = 27.0$$

$$A_5^L = 29.4 + 12.6x_1x_3 \quad [\%] \quad /2a3/$$

$$S = 4.8$$

$$R = 0.56$$

$$F = 4.2$$

z^L - brak korelacji

$$KCV^L = 56.8 - 51.7x_3 + 19.4x_3x_4 \quad [\text{J/cm}^2] \quad /2a4/$$

$$S = 4.1$$

$$R = 0.97$$

$$F = 72.3$$

$$f^L = 9.4 - 7.6x_3 + 3.3x_4^2 \quad [\text{mm}] \quad /2a5/$$

$$S = 0.8$$

$$R = 0.97$$

$$F = 71.4$$

p^L - brak korelacji

b/ stan po nawęgleniu, N

$$R_{0.2}^N = 91.1 + 12.9x_3 - 22.6x_1^2 \quad [\text{MPa}] \quad /2b1/$$

$$S = 4.8$$

$$R = 0.92$$

$$F = 20.9$$

$$R_m^N = 159.4 + 24.4x_3 + 63.9x_2x_4 \quad [\text{MPa}] \quad /2b2/$$

$$S = 10.3$$

$$R = 0.88$$

$$F = 14.2$$

$$A_5^N = 24.2 - 20.1x_2x_3 \quad [\%] \quad /2b3/$$

$$S = 2.9$$

$$R = 0.91$$

$$F = 44.4$$

$$Z^N = 33.9 - 15.7x_1x_4 - 29.0x_2x_3 \quad [\%] \quad /2b4/$$

$$S = 3.2$$

$$R = 0.95$$

$$F = 35.8$$

$$KCV^N = 17.1 - 11.6x_3 + 2.8x_1x_2 \quad [\text{J/cm}^2] \quad /2b5/$$

$$S = 0.86$$

$$R = 0.98$$

$$F = 133.5$$

$$f^N = 4.0 - 2.8x_3 + 1.2x_1x_2 - 0.9x_1x_3 \quad [\text{mm}] \quad /2b6/$$

$$S = 0.19$$

$$R = 0.99$$

$$F = 156.1$$

P^N - brak korelacji

c/ stan po męczeniu cieplnym, MC:

$$R_{0.2}^{MC} = 98.7 - 24.4x_1^2 \quad [MPa] \quad /2c1/$$

$$S = 9.3$$

$$R = 0.68$$

$$F = 7.7$$

$$R_m^{MC} = 111.3 + 42.8x_2 + 85.2x_3x_4 \quad [MPa] \quad /2c2/$$

$$S = 10.6$$

$$R = 0.91$$

$$F = 20.5$$

$$A_5^{MC} = 24.0 + 16.7x_1x_3 \quad [\%] \quad /2c3/$$

$$S = 5.5$$

$$R = 0.62$$

$$F = 5.7$$

Z^{MC} - brak korelacji

d/ stan po nawęglaniu i męczeniu cieplnym, NMC:

$R_{0.2}^{NMC}$ - brak korelacji

$$R_m^{NMC} = 148.5 - 111.5x_1^2 + 147.2x_1x_3 - 41.7x_3^2 \quad [MPa] \quad /2d1/$$

$$S = 15.9$$

$$R = 0.93$$

$$F = 16.3$$

$$A_5^{NMC} = 5.0 + 4.3x_1^2 \quad [\%] \quad /2d2/$$

$$S = 1.1$$

$$R = 0.80$$

$$F = 16.6$$

$$Z^{NMC} = 6.9 - 7.3x_2x_4 \quad [\%] \quad /2d3/$$

$$S = 2.3$$

$$R = 0.59$$

$$F = 4.75$$

3. Względny przyrost długości $\frac{\Delta l}{l}$ i liczba pęknięć L_p :

$$\frac{\Delta l}{l}^{NMC} = /1.87 - 2.98x_2^2 + 6.48x_2x_3/ \cdot 10^{-3} \quad /3a/$$

$$S = 0.83 \cdot 10^{-3}$$

$$R = 0.90$$

$$F = 16.3$$

$$L_p^{NMC} = 1.9 + 2.7x_1x_3 + 9.5x_2x_4 \quad /3b/$$

$$S = 0.7$$

$$R = 0.95$$

$$F = 35.7$$

4. Grubość warstwy nawęglonej z i wartość współczynnika D_c

$$z = 1.27 - 2.04x_2 - 0.68x_1x_4 + 1.27x_2^2 \quad [\text{mm}] \quad /4a/$$

$$S = 0.07$$

$$R = 0.96$$

$$F = 30.0$$

$$D_c = /0.0559 - 0.0449x_2x_3 + 0.0596x_4^2/ \cdot 10^{-8} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad /4b/$$

$$S = 0.14 \cdot 10^{-8}$$

$$R = 0.92$$

$$F = 20.6$$

12. LITERATURA

1. Mrowec St., Werber T.: Nowoczesne materiały żaroodporne.
Wydaw.N-T, Warszawa 1982.
2. Mrowec St.: Kinetyka i mechanizm utleniania metali. Wy-
daw. "Śląsk", Katowice 1982.
3. Inf.Czermiet.: Moskwa /1980/, 2,1.
4. Inf.Czermiet.: Moskwa /1983/, 4,1.
5. Rapp R.A. i inni: Mater.Sc.Eng. /1981/, 50,1.
6. Blom K.J.: Stell Times /1982/, Oct., 603.
7. Hodgson P.D., Jackson R.: Metals Forum /1981/, 4, 192.
8. Metal.Progr. /1975/, 1, 56.
9. Cox G.J.: Brit.Foundrym. /1981/, 1, 1.
10. Pachowski M., Andrzejewski Cz.: Stopy żaroodporne w budo-
wie urządzeń technologicznych. IMP, Warszawa 1973,
A-13.
11. Pachowski M.: Biul.IMP, Warszawa /1971/, 1,3.
12. Weroński A.: Zmęczenie cieplne metali. Wydaw.N-T, Warsza-
wa 1983.
13. Schnaas A.: Veränderung der Eigenschaften hochwarmfester
Stähle durch Aufkohlung und Karbidansscheidungen.
Praca doktorska. Max-Planck Institut. Dusseldorf
1977.
14. Yamasaki D., Hirata I.: Techn.Rev. /1977/, 1, 294.
15. Hopkinson B.E., Copson H.R.: Corrosion /1960/, 16, 608.
16. Lewis H.: Br.Corros.J. /1968/, 3, 166.
17. Harrison J.M. i inni: Werkst.u.Korros. /1979/, 30, 785.
18. Norton J.F. i inni: Werkst.u.Korros. /1981/, 32, 467.
19. Williams D.S., Moller R., Grabke H.J.: Oxid.Met. /1981/,
314, 253.

20. Pachowski M.: Praca IMP, Warszawa /1970/, 68/2-A/.
21. Szwedow L.J.: Chromonikiel aluminiewaja žarostoikaja stal.
Wydaw. "Nauka i Technika", Mińsk 1974.
22. Bulietow J.B.: Lit.Proiz. /1981/, 11, 21.
23. Wenschhof D.E.: Metal Prog. /1974/, Jn., 67.
24. Cox G.J.: Brit.Foundrym. /1978/, 12, 263.
25. Vyklický M., Měřička M.: Werkst.u.Korros. /1969/, 11, 931.
26. Piekarski B.: Prz.Odlew. /1984/, 5, 181.
27. Kubicki J., Christodulu P.: Mat. IX Symp.Nauk. z okazji
Dnia Odlewnika, ITiMO AGH, Kraków 1983, cz.1, s.93.
28. Piekarski B., Christodulu P., Kubicki J.: Ochr.p.Korozja
/1984/, 9, 230.
29. Christodulu P., Piekarski B.: Mat. X Symp.Nauk. z okazji
Dnia Odlewnika, ITiMO AGH, Kraków 1984, cz.2, s.27.
30. Christodulu P., Piekarski B., Kubicki J.: Prac.Nauk.Polit.
Szcz., Szczecin 1985, nr 281, s.61.
31. Gutowski P., Piekarski B.: j.w., s.33.
32. Piekarski B., Lenart St., Kubicki J.: j.w., s.43.
33. Pomorski K., Piekarski B., Kubicki J.: j.w., s.53.
34. Piekarski B., Lenart St., Gutowski P.: Mat. XI Symp.Nauk.
z okazji Dnia Odlewnika, ITiMO AGH, Kraków 1985,
cz.1 i 2, s.73.
35. Andrzejewski Cz.: Prz.Mech. /1979/, 16, 15.
36. Christodulu P., Kubicki J., Wysiecki M.: Prac.Nauk.Polit.
Szcz., Szczecin 1985, nr 281, s.71.
37. Wysiecki M., Christodulu P.: 4th International Congres on
Heat Treatment of Materials, June 3-7, Berlin 1985,
v.II, s.987.
38. Christodulu P., Piekarski B.: Neue Hutte, Leipzig /1986/,
5, 192.

39. Christodulu P.: Przeciwnawęgleniowe powłoki na bazie Al, Cu, Fe, Si na wysokostopowym podłożu staliwnym. Praca doktorska. Polit.Szczecińska, Szczecin 1984.
40. Gutowski P., Piekarski B.: Wpływ kształtu ścianki odlewu na odporność na wstrząsy cieplne /artykuł w przygotowaniu/.
41. Grabke H.J., Gravenhorst V., Steinkusch W.: Werkst.u. Korros. /1976/, 5, 291.
42. Gala A.: Werkst.u.Korros. /1975/, 2, 115.
43. Steinkusch W.: Werkst.u.Korros. /1977/, 1, 1.
44. Schnaas A., Grabke H.J.: Oxid.Met. /1978/, 15, 387.
45. Ledjeft K., Rahmel A., Schorr M.: Werkst.u.Korros. /1980/, 31, 83.
46. Witman D.W., Tarchow N.A., Strojew B.C.: Metall.Term. obr.metall. /1973/, 4, 9.
47. Wenschhof D.F., Harris J.A.: Corrosion /1978/, 1, 23.
48. Kinel J., Kazior A., Wala A.: Hutnik /1981/, 7, 339.
49. Bojarski Zb., Barcik J., Wala A.: Ochr.p.Korozją /1983/, 3, 86.
50. Wala A., Kupka M., Wróblewski J.: Ochr.p.Korozją /1984/, 3, 56.
51. Zabielin S.F., Tichonow A.S., Zenskiy A.P.: Fiz.I.Chim. obr.metall. /1982/, 6, 115.
52. Barcik J.: Procesy wydzielania fazy sigma w chromowoniklowych stalach austenitycznych. Prac.Nauk.PS, s.mono-grafie nr 340, Katowice 1979.
53. Gutowski P.: Sprawozdanie z pracy nauk.-badawczej, etap IV. Politechnika Szczecińska 1985 r. /praca nie publikowana/.

54. Surowcew A.P., Szczerbedinskij G.W.: *Mietały* /1975/, 3, 231.
55. Bose S.K., Grabke H.J.: *Z.Metallkde.* /1978/, 69, 8.
56. Herda W., Rickard A.J.: *Metalurgist* /1973/, 7, 343.
57. Steinkusch W.: *Werkst.u.Korros.* /1977/, 28, 1.
58. Malkiewicz T.: *Metaloznawstwo stopów żelaza*. PWN, Warszawa-Kraków 1978.
59. Durmała Z. i inni: *PIO*, Kraków 1976, z.specjalny nr 29.
60. Lewtorowa H.M., Czeskis Ch.J., Michałow A.F.: *Mietalow. i Term.obr.metall.* /1976/, 5, 34.
61. Steinkusch W.: *Werkst.u.Korros.* /1979/, 30, 837.
62. Borla K.: *Mat.Symp.Odlew.Prec.WSI Rzeszów* 1980, s.52.
63. Borla K.: *Zesz.Nauk.Polit.Rzesz.*, Rzeszów 1983, z.2, s.121.
64. Piekarski B., Kubicki J.: *Nowoczesne metody oceny jakości stopów - IO Polit.Śląskiej, PAN Oddział Katowice, Gliwice - październik 1985, s.159.*
65. Kubicki J., Piekarski B.: *artykuł przyjęty do druku w Giessereitechnik, Leipzig /1986/, 11.*
66. Kniagin G.: *Staliwo. Metalurgia i odlewnictwo*. Wydaw. "Śląsk", Katowice 1977.
67. Kniagin G.: *Prz.Odlew.* /1979/, 4, 95.
68. Zakrocki W.: *Implikacje strukturalne i użytkowe związane z obniżeniem zawartości węgla w staliwie chromowo-niklowym. Praca doktorska. Kraków 1982.*
69. Cichy-Pieprzyk E.: *Wpływ Ti na strukturę i własności użytkowe staliwa chromowoniklowego. Praca doktorska. Kraków 1979.*
70. Olszewski K.: *Prz.Odlew.* /1979/, 4, 106.
71. Maślanka F., Pakulski J.: *Współcz.Osiągn.Odlewn.* Kraków /1975/, 1, 114.

72. Andrzejewski Cz.: Metal.obr.ciepl. Warszawa /1979/, 37, 6.
73. Skarbiński M.: Zasady konstruowania odlewanych części maszyn. Wydaw. N-T, Warszawa 1968.
74. Hemptenmacher J., Grabke H.J.: Werkst.u.Korros. /1983/, 34, 333.
75. Swales G.L.: Rev.int.Htes.Temp.Refract /1976/, 3, 146.
76. Ustasiak M.: Analiza metod badania zmęczenia cieplnego na przykładzie stali WWN1. Prac.Nauk.Polit.Szcz., Szczecin 1977, nr 87.
77. Żuchowski R.: Zmęczenie cieplne metali i elementów konstrukcji. Prac.Nauk.PW, Wrocław 1981, s.monografie nr 15, z.43.
78. Gierzyńska M., Smarzyński Z.: Mechanik /1979/, 3, 147.
79. Christodulu P., Kubicki J., Piekarski B.: Powłoki aktywne na formy odlewnicze /artykuł w przygotowaniu/.
80. Tylman W.: Materiały żaroodporne i żarowytrzymałe w budowie urządzeń do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej. 2 Semin. Wisła 1983, 9-11.05., s.1.
81. Colombier L., Hochman J.: Stale odporne na korozję i stale żaroodporne. Wydaw. "Śląsk", Katowice 1964.
82. Mańczak K.: Technika planowania eksperymentu. Wydaw.N-T, Warszawa 1976.
83. Moszyński A.: Nawęglanie gazowe. Wydaw.N-T, Warszawa 1983.
84. Sękowski K., Romański J.: Prace IO, Kraków 1982, Z.2-3, s.107.
85. Żuchowski R.: 7-th International Congress on Structural Mechanics in Reactor Technology, Marriot Hotel, Aug. 22-26, Chicago 1983, s.39.
86. Kipiis M.A., Agijewski P.A.: Zaw.Lab. /1984/, 10, 24.
87. Chijiwa K., Nakayama T., Imamura M.: Cast.Met.Res.J. /1969/, 4, 173.

88. Spraw. z pracy nauk.-badaw. symbol NP-10/411-356/83,
ZORPOT, Kraków 1983, etap I.
89. Pat.Jap Nishiu Stal. Nr 8300 II 65.
90. Findeisen W.T., Szymanowski J., Wierzbicki A.: Teorie
i metody obliczeniowe optymalizacji. PWN, Warszawa
1977.
91. Kacprzyński B.: Planowanie eksperymentu. Podstawy matema-
tyczne. Wydaw.N-T, Warszawa 1974.
92. Mańczak K.: Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów
sterowania. Wydaw.N-T, Warszawa 1971.
93. Błażewski St., Mikoszewski J.: Pomiary twardości metali.
Wydaw.N-T, Warszawa 1981.
94. Borisow W.T., Borisow W.I.: Zascitnije Pokritia na Metał-
lach /1977/, 11, 24.
95. Aydin I., Buhler H.E., Rahmel A.: Arch.Eisenhuttenwes.
/1983/, 10, 421.
96. Czyrska-Filemonowicz A., Ciura F., Gorczyca St.: Hutnik
1981, 11-12, 469.
97. Staub F. i inni: Metaloznawstwo. Wydaw. "Śląsk", Katowice
1979.
98. Głowacki Z., Kaluba W., Niemczura Z.: Wybrane reakcje
węglików chromu. PWN, PAN Oddział Poznań, Warszawa-
Poznań 1981.
99. Telejko J.: Prz.Odlew. /1978/, 12, 293.



400, /

Biblioteka Główna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie

M. 18392



007-018392-00-0

8-ka Wydz. Mechanicznego

PD-1191