

Alexander BALITSKII

Fizyko-Mechaniczny Instytut im G. Karpenki
Państwowej Akademii Nauk Ukrainy, Lwów, Ukraina

Jarosław CHMIEL

Akademia Morska, Szczecin

Piotr KAWIAK

Politechnika Szczecińska, Szczecin

Igor RIPEY

„Zakhid – Energo“ Corporation, Lwów, Ukraina

Waleryj KOLESNIKOV

Uniwersytet Techniczny Otto von Guericke, Magdeburg
Wschodnioukraiński Państwowy Uniwersytet im W. Dalja, Ługańsk, Ukraina

ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIĘ ŚCIERNE I NISZCZENIE WODOROWE AUSTENITYCZNYCH STOPÓW Fe-Mn-C

Słowa kluczowe

Żeliwa manganowe, austenit, odporność na pękanie, zużycie ścierne, produkty zużycia, degradacja wodorowa.

Streszczenie

Zbadano wpływ dodatków stopowych na strukturę powierzchni i strefy podpowierzchniowej w austenitycznych żeliwach stopowych Fe-Mn-C, modyfikowanych dodatkami Cr, V i Ti w warunkach zużycia przy zmiennym obciążeniu i niszczenia wodorowego. Wykazano, że dodatki stopowe różnie wpływają na odporność na zużycie i niszczenie wodorowe. W warunkach braku smaru grafit może adsorbować go w ograniczonej ilości i pewne ilości dostarczać na powierzchnię zapobiegając tym samym mikrogrzewaniu tych powierzchni i zużyciu katastrofalnemu.

Wprowadzenie

Jak świadczą dane statystyczne, około 80% awarii maszyn i urządzeń spowodowanych jest zużyciem trących się powierzchni albo niszczeniem wodorowym [1]. Badanie ogólnych zależności mechanizmów niszczenia w warunkach tarcia i zużycia wodorowego jest zatem problemem aktualnym. Jednym z kierunków działań pozwalających przedłużyć czas eksploatacji maszyn i urządzeń jest wymiana zużytych detali na produkowane z nowych tańszych materiałów, które posiadają z góry założone właściwości (odporność na pękanie, korozję, zużycie ścierne). W naszych czasach stopy konstrukcyjne mogą zawierać duże ilości deficytowych dodatków stopowych, co znacznie podraża ich wykorzystywanie. W związku z tym aktualne jest badanie wpływu pierwiastków węglotwórczych na skład strukturalno-fazowy i właściwości mechaniczne austenitycznych manganowych żeliw i manganowych stali stosowanych w transporcie i w energetyce jako tańsze materiały zastępcze [1–14]. Celem prezentowanej pracy jest ocena odporności na zużycie ścierne i niszczenie wodorowe wymienionej wyżej grupy stopów żelaza, ze względu na ich zmodyfikowany skład chemiczny. Wyniki badań porównywano z wcześniejszymi pracami autorów.

1. Metodyka badań

Główną część badań tribologicznych wykonano na stanowisku do badania zużycia ściernego typu SMC-2, w układzie pin on disc. Mikrostrukturę stopów badano za pomocą mikroskopu świetlnego Neophot 2, wyposażonego dodatkowo w mikrotwardościomierz Vickersa typ Hannenman. Badania mikrofraktograficzne wykonano pod mikroskopem elektronowym Noran Instrument. Badania składu fazowego wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Dron-3 w zakresie fal FeK_{α} i CuK_{α} . Badania metodami mechaniki pękania przeprowadzono na urządzeniach firm Amsler i Roell Korthous, wyznaczając krytyczny i progowy współczynniki intensywności naprężeń.

2. Omówienie wyników badań

Badaniu poddano stopy o składzie podanym w tabeli 1. Dla wszystkich stopów zawartości głównych pierwiastków były jednakowe i wynosiły: C: 3,4%, Si: 3,0%, Mn: 12%, Cu: 2,5%, Ni: 1%.

Ustalono, że mikrotwardość austenitu w dendrytach jest 1,2–1,9 razy wyższa niż austenitu w pobliżu wielkich grafitowych wtrąceń i austenitu, który wchodzi w skład austenitowo-grafitowej eutektyki (tabela 2). Tłumaczy to się osobliwościami formowania struktury stopów podczas pierwotnej krystalizacji i różnym rozkładem Mn i Ni. Jak wykazała mikroanaliza rentgenowska, mangan zazwyczaj ujawnia się w dendrytach wokół węglików, a nikiel w centralnej

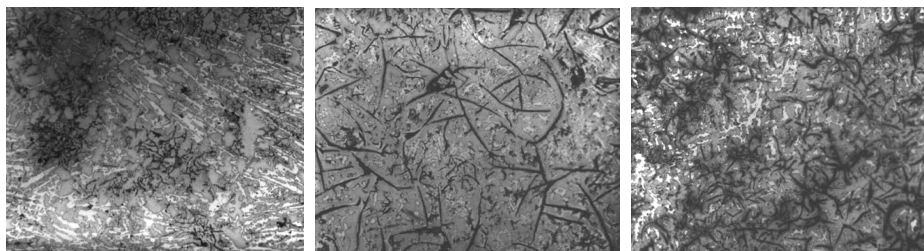
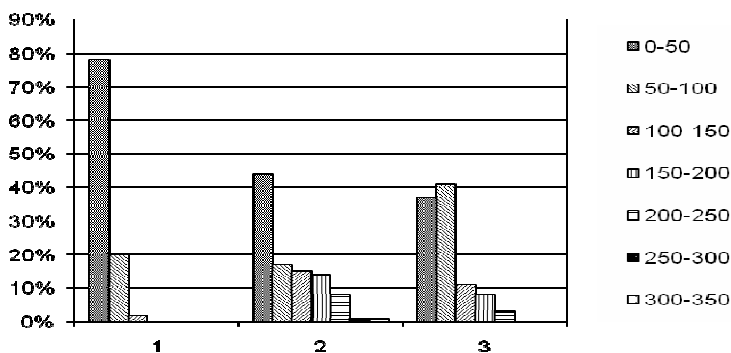
Tabela 1. Skład chemiczny stopów (% wag.) i mikrostruktura badanych żeliw

Nr stopu	Al	Cr	V	Ti	P	S	Struktura osnowy	Grafit %
1	0,4	1,0	0,5	0,5	0,1	0,02	austenit	1,5– 5,0
2	0,4	1,0	0,5	0,1	0,1	0,02	austenit	2,5 – 8,0
3	0,4	0,1	0,5	0,1	0,1	0,02	austenit	4,0 – 12,0

Tabela 2. Właściwości mechaniczne: twardość HB, mikrotwardość μHV_a 50 (średnia μHV_a w austenicie, μHV_e w eutektyce, μHV_d w dendrycie), σ (granica wytrzymałości na zginanie MPa), f_{300} strzałka ugięcia (odległość pomiędzy podporami 300 mm)

Stop nr	HB	μHV_a	μHV_e	μHV_d	σ , MPa	f_{300}
1	250	400	290	450	386	2,4
2	223	350	290	410	306	2,2
3	161	300	270	310	353	3,6

części dendrytów (rys.1). Przy tym mangan intensywnie umacnia roztwór stały [11]. Stwierdza się ponadto odmienny charakter rozkładu długości wydzieli grafitu w badanej grupie stopów (rys. 2).

Rys. 1. Mikrostruktura austenitycznych żeliw manganowych Nr 1, 2, 3 (patrz tabela 1); $\times 100$ 

Rys. 2. Rozkład frakcyjny długości wydzieli grafitu w stopach o składach podanych w tab. 1

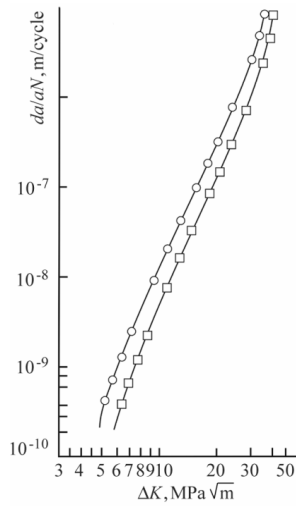
Podczas badania odporności na pękanie stopów zawierających 12% Mn otrzymano wyniki przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Odporność na pękanie stopów o składzie wg tabeli 1

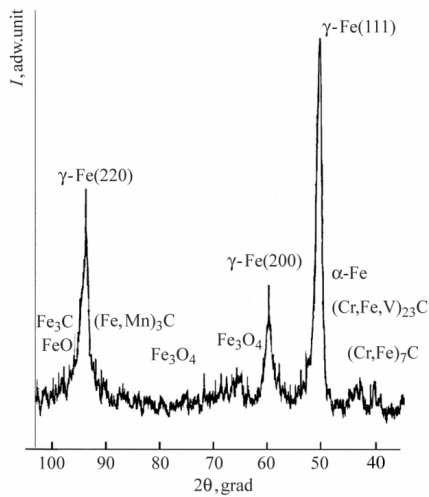
Nr stopu	Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} , MPa \sqrt{m}	Amplituda zmian progowego współczynnika intensywności naprężeń ΔK_{th} , MPa \sqrt{m}
1	44	6,3
2	41	5,8
3	36	4,9

Analizując wpływ składu chemicznego i mikrostruktury (tabela 1) na właściwości mechaniczne i propagację pęknięć stwierdzono, że ze wzrostem udziału fazy grafitowej maleje twardość makroskopowa stopu i mikrotwardość austenitu (tabela 2), spada również odporność na pękanie (tabela 3). Zmniejsza się także wytrzymałość i zmienia się obszar, jaki zajmują wtrącenia grafitu i węglików, co wywołuje zachowanie się stopów podobnie jak przy oddziaływaniu wodoru. Podwyższenie zawartości fosforu może podnosić odporność na pękanie, ponieważ pęknięcia zatrzymywane są w eutektyce. Wtrącenia grafitu wywołują zdolność stopu do tłumienia drgań. Korygując zawartość fazy grafitowej można zatem istotnie wpływać na charakter i prędkość propagacji pęknięć zmęczeniowych oraz na konstrukcyjną wytrzymałość żeliw manganowych. Im większa zawartość fazy grafitowej w stopie i mniejsza twardość oraz ciągliwość, tym progowe znaczenie amplitudy zmian współczynnika intensywności naprężeń jest mniejsze (rys. 3). Prędkość pęknięcia ulega zmniejszeniu w otoczeniu lub wewnątrz eutektyki grafitowej i fosforowej, a także w fazie węglkowej. Wydzielenia składników fazowych wykazujące ostre kąty mogą natomiast sprzyjać przyspieszonej propagacji pęknięć.

Podczas badań tribologicznych ustalono, że stopniowe powiększenie naprężenia roboczego do 5 MPa istotnie obniża intensywność zużycia przy późniejszych niższych obciążeniach. Materiał adaptuje się do warunków zużycia podczas umocnienia austenitu manganowego, a także powiększenia obszarów rzeczywistego kontaktu na powierzchniach współpracujących. W warunkach tarcia suchego i granicznego następuje umocnienie austenitu manganowego, przy czym najwyższa głębokość umocnionej strefy sięga 0,15 mm od powierzchni próbki. Zjawisko umocnienia austenitu w warunkach suchego tarcia ujawnia się od obciążenia 2 MPa. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła obecność przemiany fazowej $\gamma - \alpha$ (rys. 4).



Rys. 3. Prędkość propagacji pęknięć zmęczeniowych (o – stop nr 3; \square – stop nr 2 zgodnie z tabelą 1)



Rys. 4. Rentgenogram zniszczonej powierzchni (stop nr 1 po zużyciu ściernym)

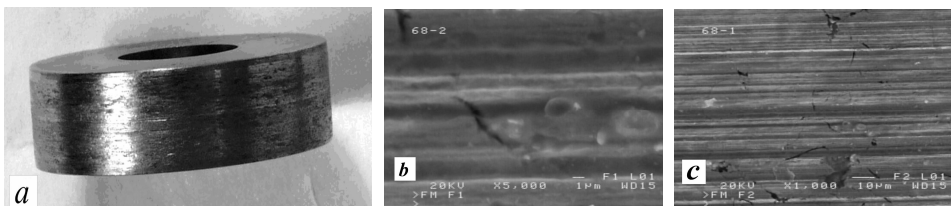
Rozmiar cząstek, które oddzieliły się podczas granicznego tarcia w okresie stabilnego zużycia, wynosi od 0,1 do 3 μm . Morfologia cząstek zużycia charakteryzuje się formą soczewkową (niszczenie płatkowe – rys. 5 b,c). Ze wzrostem naprężeń cząstki produktów zużycia nabierają postaci równoosiowej, a ich rozmiary mogą sięgać 1000 μm .

Tabela 4. Względna odporność stopów na zużycie ściernie stopu przy $V = 0,628$ m/s, (dla nacisku 1, 2 i 3,5 MPa), odporność stopu nr 1 – 100%

Nr stopów	$\Delta m_{1,0}$	$\Delta m_{2,0}$	$\Delta m_{3,5}$
2	148	155	239
3	590	921	1075

Stwierdzono obecność pęknięć na cząstkach produktów zużycia. Wysunięto hipotezę, że pierwszy typ to pęknięcia, które pojawiły się bezpośrednio podczas mechanicznego oddziaływania trących się powierzchni, a typ drugi – to pustki, z których wykruszył się grafit. Pomiędzy cząstkami zużycia znaleziono wtrącenia niemetaliczne: węglikotlenki i węglikoazotki manganu i tytanu, a także azotki tytanu i siarczki manganu.

Badania porównawcze modelujące zachowanie się austenitycznej osnowy żeliwa wykonano na stali manganowej DDT 68. Na rolce ze stali DDT 68 i użytej do badań porównawczych (rys. 5a), w warunkach tarcia powłoka z adsorbowanych wtrąceń grafitu i smaru utrzymuje się na powierzchni w ciągu dłuższego, w porównaniu z żeliwami austenitycznymi, okresu eksploatacji (do 4 godzin). Analiza metalograficzna potwierdziła, że po obróbce plastycznej na zimno stal manganowa nie tworzy ognisk mikrogrzewania, jakie obserwuje się na stalach typu 20 HN [11]. Niszczenie powierzchniowych stref stali wysokomanganowej zachodzi przez inicjację mikropęknięć i naruszenie spójności fragmentów materiałów, a nie jako wynik procesu mikrogrzewania. Identycznie zachowuje się austenityczna osnowa badanych żeliw. Prawdopodobne jest, że chropowaty mikrorelief z pasm poślizgu, jaki tworzy się na powierzchni tarcia, również wpływa na utrzymywanie na powierzchni warstw smaru i grafitu. Na powierzchni rolki po zużyciu w warunkach niedostatecznego smarowania zaobserwowano ślady warstw zaadsorbowanych. Z tego wynika, że obecność grafitu w żeliwach austenitycznych oddziałuje podobnie jak dodatek grafitu do smaru, obniżając zużycie węzła ciernego.

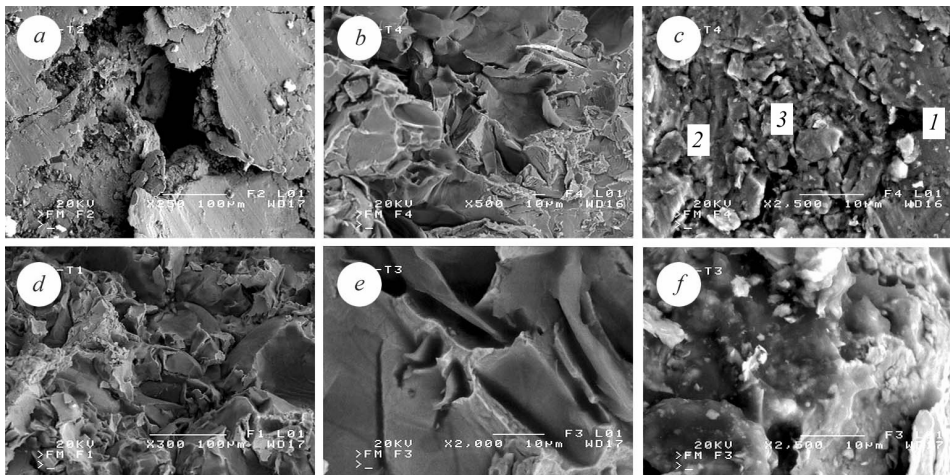


Rys. 5. Rolka ze stali 45Γ2 po badaniu w warunkach nieobecności oleju, $\times 30$ (a). Powierzchnia zużycia austenitycznej stali manganowej w warunkach nieobecności oleju (w centralnej części – pęknięcie) $\times 5000$ (b); na powierzchni trącej – pasma i obszary uszkodzone w procesie pęknięcia $\times 1000$ (c)

Obserwuje się wrywanie dużych cząstek materiału osnowy z obszarów pomiędzy blisko położonymi wydzieleniami grafitu. Wykruszenie tych cząstek podczas pęknięcia zaobserwowano na fraktogramach jako ubytki (rys. 6). Wyniki badań fraktograficznych pozwalają wnioskować o transkryystalicznym charakterze niszczenia. Zaobserwowano ponadto wyłamania bloków ziaren, co podwyższa energochłonność pęknięcia.

Wyniki badań prędkości podkrytycznego rozpowszechnienia pęknięcia w wilgotnych gazowych środowiskach (zawierających wodór) korelują z wynikami wpływu tych środowisk na czas do pęknięcia próbek przy badaniach długotrwałej wytrzymałości. Stosowanie metod liniowej mechaniki pęknięcia pozwala na głębsze wyjaśnienia mechanizmów pęknięcia korozyjnego tych materiałów, biorąc pod uwagę temperaturę, potencjał elektrodowy, skład chemiczny i poziom intensywności naprężeń.

Pęknięcie w wilgotnej atmosferze wodorowej przebiega na ogół wg mechanizmu quasi-skoków. Przy tym mechanizmie niszczenia obserwuje się płaskie fasetki krystalograficzne z charakterystycznymi śladami wydzielenia wodoru na granicach. Na powierzchni przełomu, przy trwałym obciążeniu statycznym, pojawiają się miejsca o podwyższonej koncentracji pęcherzy wodoru, co świadczy o lokalnym odkształceniu plastycznym.



Rys. 6. Fraktogramy żeliwa manganowego: *a* – stop Nr 3, $\times 250$; *b* – stop Nr 2, $\times 500$; stop Nr 2 (*c* – $\times 300$; *d* – $\times 1000$) prędkość propagacji pęknięcia 10^{-6} m/cykl w stopie Nr 2 (*f* – $\times 2000$) i Nr 3 (*e* – $\times 2500$) (powietrze, wilgotność 40%)

Stal manganowa w wodorze ulega niszczeniu wg mechanizmu ciągłego skoku. Jedną z odmian jest naruszenie spójności po płaszczyznach poślizgu. Wzdłuż pojedynczych płaszczyzn poślizgu pojawiają się krótkie wtórne pęknięcia i wydzielanie pęcherzy wodoru. Przy obciążeniu statycznym w atmosferze wilgotnej wodór powiększa prędkość propagacji pęknięć do 10 razy, a elektroli-

tyczne nawodorowanie może powiększyć tę prędkość do 100 razy w porównaniu z prędkością pęknięć na powietrzu [10, 15, 16].

Wnioski

Ustalono, że istotą podwyższenia fizykomechanicznych właściwości manganowych żeliw austenitycznych są zmiany strukturalne wywołane wprowadzeniem pierwiastków węglotwórczych.

Wzrost udziału fazy grafitowej obniża właściwości mechaniczne (w tym w środowiskach wodoronośnych) i odporność na pęknięcie. Równocześnie obserwuje się poprawę właściwości tribologicznych.

Kompleksowe stopowanie powoduje efekt umocnienia roztworu stałego z obniżeniem plastyczności stopów i zmniejszenie ich zdolności do trybu aktywowania powierzchni swobodnej podczas tarcia.

Skład zestawu pierwiastków stopowych, zmieniających udział i skład frakcyjny fazy grafitowej oraz właściwości osnowy może być zatem uznany za regulator zespołu właściwości użytkowych. Analizując wyniki przedstawione w tabelach 3 i 4 w zestawieniu z tabelą 1, można stwierdzić, że dodatki Cr i Ti w badanym zakresie zmian, korzystnie wpływają na parametry mechaniki pęknięcia austenitycznych żeliw manganowych i związane z nimi wskaźniki eksploatacyjne tych materiałów.

Bibliografia

1. Balitskii A.: Reliability and durability assessment of structural materials for NPP using fracture mechanics approaches. *Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej. Seria: Mechanika*, z. 79, Nr kol. 300/2005, s. 33–52.
2. Fracture mechanics and strength of materials: Reference book, Editor-in-chief V.V. Panasyuk. V. 8. Strength of materials and durability of structural elements of nuclear power plants, A.I. Balitskii, O.V. Makhnenko, O.A. Balitskii, V.A. Grabovskii, D.M. Zaverbnyi, B.T. Timofeev. Editor A.I. Balitskii – Kyiv: PH “Akademperiodyka”, 2005. – 544 p, ISBN 966-360-035-7.
3. Thoman U.I., Uggowitz P.J.: Wear-corrosion behaviour of biocompatible austenitic stainless steels. *Wear*, 239, 2000, pp. 48–58.
4. Patent of Ukraine 2004020827, C22C38/38. Manganese cast iron, V.O. Kolesnikow, A.I. Balitskii; Declared 05.02.04; Publ. 15.12.04. *Bul. № 12*.
5. Balicki A., Kolesnikow W., Kubicki J.: Podwyższanie odporności na zużycie ścierne stopów Fe-Mn poprzez wprowadzenie wybranych dodatków stopowych, *Inżynieria Materiałowa*, 2003, s. 244–246.
6. Balytskyi O.I., Kolesnikov V.O., Kaviak P.: Tribotechnical properties of austenitic manganese steels and cast-irons under sliding friction conditions. *Physicochemical mechanics of materials*, 2005, p. 55–60.

7. Balytskyi O.I., Kolesnikov V.O.: Investigation of wear products of austenitic manganese cast-iron. *Materials Science*, vol.40, № 1, 2004. p. 78–82.
8. Balytskyi O.I., Kolesnikov V.O., Kubicki J.: Enhancement of the crack resistance of manganese cast irons, *Materials Science*, Vol.41, № 1, 2005, p. 67–73.
9. Kolesnikov V.A.: "Increasing of operational properties of austenitic manganese cast iron by alloying of carbide creating elements" (PhD thesis defended 21.9.2005, Lviv, Karpenko Physico-Mechanical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine).
10. Balitskii A. I., Kostyuk I., Kolesnikow V., Kubicki J., Medvid A.G., Ostaf V.Yu.: Hydrogen induced changes of physical and mechanical properties of materials for power generation and transport equipment. *Hydrogen Treatment of Materials (Proceedings of the Fourth International Conference 'HTM-2004', Donetsk-Svyatogorsk, May 17–21, 2004)*, Council of Interparliamentary Assembly of States-Participants of Concord of Independent States, Donetsk, 2004, p. 508–512.
11. Balitskii A., Kolesnikow W., Kubicki J.: Role of chromium, vanadium and titanium alloying on the ferrous-manganese alloys tribological properties increasing. *Problems of Tribology*, 2003, № 1, p. 94–100.
12. Balitskii A.I., Kostjuk I.F., Kolesnikow W.O., Kochmanski P.: Increasing of corrosion-mechanical resistance of high nitrogen steel welding joining. *Visnik EUNU named after V Dal*, 2003, № 11 (68), p. 4146.
13. Balitskii A., Kolesnikov V., Kubicki J.: High manganese doped iron-carbon alloys – a promising material for parts in railway transport working under wearing condition /Industrial and tourist transport, 2003, Issue 2, P. 54–59.
14. Balitskii A., Kostyuk I., Kochmanski P., Ostaf V., Kolesnikow W.: Irregularity of Mechanical and Electrochemical Characteristics of Chromium-Manganese Welded Joints, *Proc. 6-th International Symposium of Ukrainian Mechanical Engineers in Lviv, Lvivska Politechnika*, 2003, p. 134–135.
15. Balitsky A.I., Kostyuk I.F., Krokhmalny O.A.: Physical-mechanical non-homogeneity of welded joints of high-nitrogen Cr-Mn steels and their corrosion resistance. *The Paton Welding Journal*, 2003, № 2, p. 26–29.
16. Balitskii A.I., Diener M., Harzenmoser M., Kostjuk I.F., Kochmański P., Ostaf V.: Corrosion-Mechanical Resistance of High-Nitrogen Austenitic Steels Welded Joints. *Advances in Corrosion Science and Application.-Proceedings of Michal Smialowski International Symposium on Corrosion and Hydrogen Degradation. Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences*, 2003, p. 163–168.

Recenzent:
Stanisław ŚCIESZKA

The wear resistance and hydrogen resistance of austenitic Fe-Mn-C alloys

Key words

Manganese cast irons, austenite, crack resistance, wear, wear products, hydrogen degradation.

Summary

A study was carried out to analyse the influence of alloying elements on the surface and under surface layers structure of Fe-Mn-Cu alloys modified by Cr – V – Ti during the wear under different loading and hydrogen embrittlement. It was shown that alloying elements increase operational properties in different ways. It was established that an increase of hardness and the change of the structural-phase structure of the investigated alloys in conditions of dry friction at constant loading and high-speed modes can be accompanied by a reduction of the intensity of the wear process that is a transition from pathological modes of the destruction of a material to a normal operating mode wear process.