

## WPŁYW AZOTU I BORU W ŻELIWIE SFEROIDALNYM NA PRZEMIANY STRUKTURALNE W PROCESIE HARTOWANIA Z PRZEMIANĄ IZOTERMICZNĄ

### NITROGEN AND BORON EFFECT ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS TAKING PLACE IN DUCTILE IRON DURING AUSTEMPERING TREATMENT

Kazimierz Głownia, Andrzej Gwiżdż, Zenon Pirowski, Jacek Wodnicki

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

#### Streszczenie

Omówiono rolę pierwiastków międzywęzłowych (azotu i boru) w procesie krystalizacji żeliwa sferoidalnego i w procesie obróbki cieplnej odlewów. Hartowanie z przemianą izotermiczną żeliwa sferoidalnego ma na celu otrzymanie ausferytycznej struktury osnowy. Jest to obróbka cieplna polegająca na chłodzeniu stopu z temperatury austenitizacji i wychładzaniu go w specjalnej kąpieli solnej w stałej temperaturze. We wstępnych pracach badawczych stwierdzono pozytywny wpływ mikrododatku boru na proces zwiększenia intensywności przemiany izotermicznej żeliwa sferoidalnego. Wykonano następujące gatunki żeliwa: skład podstawowy (ozn. 1/ADI), żeliwo z dodatkiem azotu (ozn. 2/N1 i 4/N2), boru (ozn. 3/B1 i 5/B2) oraz azotu i boru (ozn. 6/NB). Dokonano analizy termicznej odlewanych stopów oraz określono ich strukturę i twardość. Próbki pobrane z wlewków odlanych z tych stopów poddano obróbce cieplnej. Zastosowano dwa warianty hartowania izotermicznego: w temperaturze 275°C i 350°C. Przeprowadzono badania wytrzymałościowe ( $R_m$ ,  $A_5$ , KV, HB) oraz mikrostruktury po obu rodzajach obróbki cieplnej. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła określić wpływ mikrododatku boru i azotu na strukturę wyjściową badanego żeliwa oraz po jego izotermicznej obróbce cieplnej, a także na wybrane właściwości mechaniczne.

Słowa kluczowe: żeliwo sferoidalne, obróbka cieplna izotermiczna, struktura, właściwości żeliwa

#### Abstract

The role of interstitial elements, i.e. nitrogen and boron, in the process of ductile iron solidification and heat treatment of castings was discussed. Austempering of ductile iron aims at obtaining an ausferritic matrix structure. Austempering is the kind of heat treatment that consists in cooling the alloy from the austenitising temperature, first, followed by further cooling in a salt bath at a constant temperature. The initial research studies proved favourable effect of boron microadditions on an increased rate of the ductile iron isothermal transformation process. The following cast iron grades were made: basic composition (designation 1/ADI), cast iron with an addition of nitrogen (designations 2/N1 and 4/N2), cast iron with an addition of boron (designations 3/B1 and 5/B2), and cast iron with additions of nitrogen and boron (designation 6/N B). The cast alloys were subjected to thermal analysis, their structure was examined, and hardness measurements were taken. The specimens cut out from ingots cast from the above mentioned alloys were subjected to heat treatment. Two austempering variants were applied, i.e. at temperatures of 275 °C and 350 °C. Mechanical tests were carried out ( $R_m$ ,  $A_5$ , KV, HB) and microstructure was examined after both heat treatment variants. The analysis of the obtained results enabled determination of the effect of boron and nitrogen microadditions on the as-cast and austempered structure of the examined iron; the effect on selected mechanical properties was established as well.

Keywords: ductile iron, austempering, structure, cast iron properties

## Wstęp

Praca obejmuje określenie roli pierwiastków międzywęzłowych (azotu i boru) w procesie krystalizacji żeliwa sferoidalnego i w procesie jego izotermicznej obróbki cieplnej.

Hartowanie z przemianą izotermiczną żeliwa sferoidalnego ma na celu otrzymanie ausferrytycznej struktury osnowy. Jest to obróbka cieplna polegająca na szybkim chłodzeniu stopu z temperatury austenitizacji i wychładzaniu go w specjalnej kąpeli solnej w stałej temperaturze. Ponieważ szybkość odprowadzania ciepła przez taką kąpiel jest zdecydowanie mniejsza niż przez wodę i olej, zatem występują problemy z otrzymaniem żądanej struktury w odlewach o średnich i grubych ściankach. W celu uzyskania odpowiedniej struktury po hartowaniu w tych odlewach wprowadza się dodatki stopowe zwiększające jego hartowność (kinetykę przemiany bainitycznej), np. nikiel, miedź, molibden. Wiele pierwiastków polepszających hartowność stali nie może być skutecznie stosowanych w żelwie sferoidalnym ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie z punktu widzenia procesu sferoidyzacji grafitu i samej grafityzacji [2, 3, 4].

We wstępnych pracach badawczych stwierdzono pozytywny wpływ mikrodotyków boru na proces zwiększenia intensywności przemiany izotermicznej żeliwa sferoidalnego [8]. Stwierdzono, że żeliwo sferoidalne z dodatkiem boru, zawierające nikiel i miedź, po hartowaniu izotermicznym wykazało twardość powierzchniową o 100 jednostek większą w porównaniu do stopu bez boru i osiągnęło wielkość 400 jednostek HB, a wytrzymałość na rozciąganie do 1400 MPa. Grubość warstwy umocnionej wynosiła 2 mm [8]. Efekt tego umocnienia wynika prawdopodobnie z faktu, że bor w temperaturze około 1000°C spalając się w powietrzu, obok tlenku  $B_2O_3$  tworzy również azotek BN. W żelwie, w obecności węgla i w temperaturze austenitizacji 950°C, w atmosferze azotu może powstawać węgliko-azotek boru B(C, N), dzięki dużej szybkości dyfuzji boru w stopach żelaza. Jego współczynnik dyfuzji, jako pierwiastka międzywęzłowego jest porównywalny ze współczynnikiem dyfuzji węgla i azotu.

Ponieważ w dotychczasowych pracach stwierdzono istotny wpływ mikrodotyku boru (jako pierwiastka międzywęzłowego) na umocnienie warstwy powierzchniowej odlewów żeliwnych po ich hartowaniu izotermicznym, to obecnie podjęto próbę oceny efektywności oddziaływania innego pierwiastka międzywęzłowego (azotu) na kształtowanie się struktury i wybranych właściwości mechanicznych żeliwa. Spodziewano się tu korzystnego wpływu tego pierwiastka na mikrostrukturę żeliwa w stanie odlanym oraz na stan po obróbce izotermicznej. Podczas izotermicznej obróbki cieplnej azot, jako stabilizator austenitu (kilkunastokrotnie silniejszy od niklu) powinien sprzyjać przemianie bainitycznej. W efekcie takiego działania azotu na mikrostrukturę, oczekiwano korzystnych relacji pomiędzy parametrami mechanicznymi żeliwa hartowanego z przemianą izotermiczną (wytrzymałością, twardością, wydłużeniem, udarnością) [6–13].

## Wytypowanie gatunku żeliwa do prób, opracowanie zakresu badań

Na podstawie wyników poprzednich badań [8, 9] i innych doświadczeń własnych wytypowano skład chemiczny żeliwa do obróbki cieplnej.

Skład podstawowy (% wag.):

C	3,60–3,80%,
Si	2,50–2,60%,
Mn	0,20–0,30%

P	do 0,04%,
S	do 0,010%,
Mg	0,04–0,08%,
Ni	0,80–1,00%,
Cu	0,60–0,80%.

Założono wykonanie następujących odmian żeliwa (tab. 1):

*Tabela 1. Zakładana zawartość boru i azotu modyfikująca skład podstawowy żeliwa*

*Table 1. Boron and nitrogen content modifying the cast iron basic composition*

Lp.	Rodzaj żeliwa	Zakładana zawartość pierwiastków międzywęzłowych % wag.	
		Azot (N)	Bor (B)
1	GJS ADI	-	-
2	GJS ADI - N1	0,010	-
3	GJS ADI - B1	0	0,03
4	GJS ADI - N2	0,020	-
5	GJS ADI - B2	-	0,06
6	GJS ADI - NB	0,010	0,06

Po wykonaniu wytopów i zalaniu wlewków próbnych (klin typu „YII”) wykonane zostały próbki do badań materiałoznawczych. Wykonano próbki do badań w stanie odlanym oraz po dwóch wariantach obróbki cieplnej, a mianowicie:

obróbka 1:

- temperatura austenitzacji 900°C; wytrzymanie 2 godziny,
- temperatura kąpieli solnej 275°C; wytrzymanie 2 godziny.

obróbka 2:

- temperatura austenitzacji 900°C; wytrzymanie 2 godziny,
- temperatura kąpieli solnej 350°C; wytrzymanie 2 godziny.

Badania materiałoznawcze obejmowały:

- ocenę mikrostruktury i pomiary twardości w stanie odlanym,
- ocenę makrostruktury przelomu w stanie odlanym,
- ocenę mikrostruktury i badania wytrzymałościowe ( $R_m$ , HB, KV) po obróbce cieplnej w obu wariantach.

## Przygotowanie materiału badawczego i uzyskane wyniki badań

Wytopy wykonano w piecu indukcyjnym RADYNE o pojemności tygla 50 kg i wyłożeniu obojętnym.

Bor wprowadzano w postaci FeB8 do kąpieli metalowej, a azot w postaci FeMn70N4 dodawany był do wsadu stałego.

Sferoidyzację przeprowadzano w piecu dodatkiem 1,2% zaprawy FeNiMg10, a następnie wprowadzano modyfikator typ FeSi75 w ilości 1%.

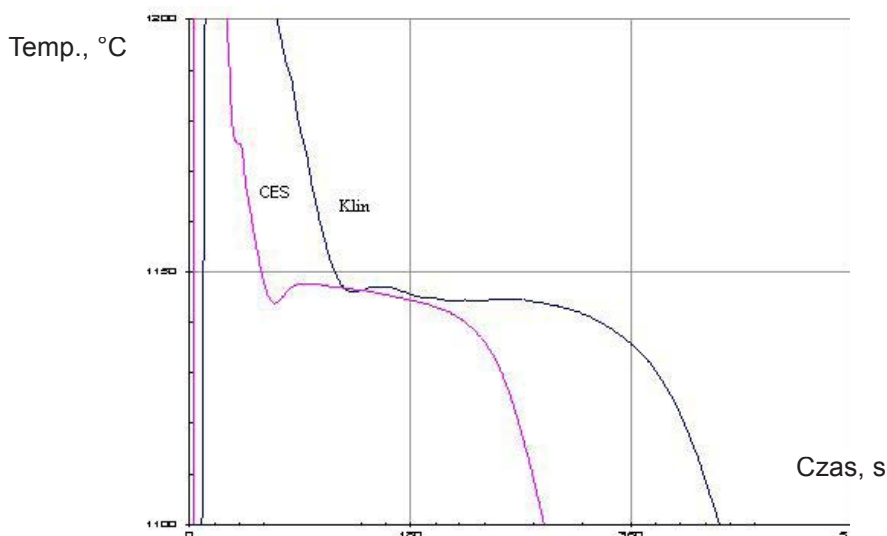
Z każdego wytopu zalewano próbki do analizy spektrometrycznej oraz próbkę prętową  $\Phi 14/18 \times 100$  mm wg BN-65/4051-06 i odlewy klina wariant 2 typ II („YII”) oraz rejestrowano krzywe krzepnięcia  $T = f(t)$ .

Uzyskany skład chemiczny poszczególnych wytopów zamieszczono w tabeli 2.

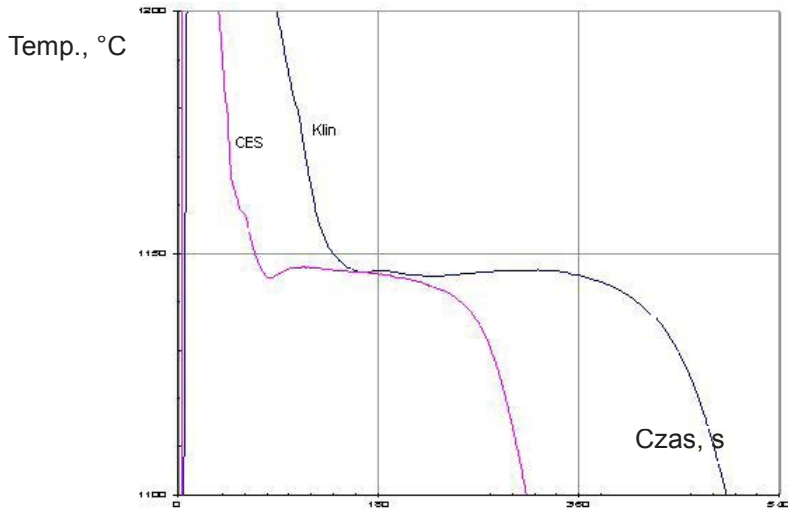
Tabela 2. Uzyskany skład chemiczny żeliwa  
Table 2. Chemical analysis of the manufactured cast iron

Oznac. wytopu	Skład chemiczny; % wag.										$C_E$
	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Ni	N	B	
1	3,74	2,30	0,34	0,04	0,010	0,035	0,70	0,91	0,0048	-	4,59
2/N1	3,75	2,40	0,32	0,04	0,013	0,030	0,71	0,91	0,0057	-	4,60
4/N2	3,83	2,45	0,25	0,04	0,012	0,030	0,68	0,68	0,0075	-	4,69
3/B1	3,76	2,45	0,35	0,04	0,011	0,030	0,73	1,00	0,0048	0,030	4,64
5/B2	3,72	2,20	0,29	0,05	0,013	0,015	0,77	0,73	0,0050	0,060	4,47
6/NB	3,84	2,55	0,30	0,04	0,010	0,050	0,79	0,80	0,0068	0,058	4,74

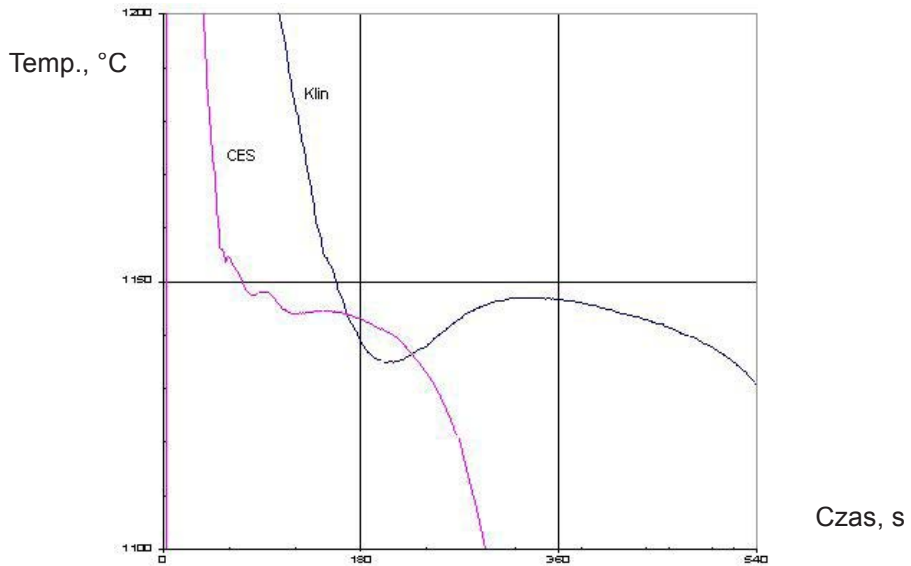
Na rysunkach 1–6 przedstawiono wycinki krzywych krzepnięcia i stygnięcia żeliwa w zakresie przemiany eutektycznej poszczególnych wytopów rejestrowane w odlewie klina „YII” i w próbce CES (wykonana w technologii hot-box) o wymiarach  $\Phi 35 \times 75$  mm.



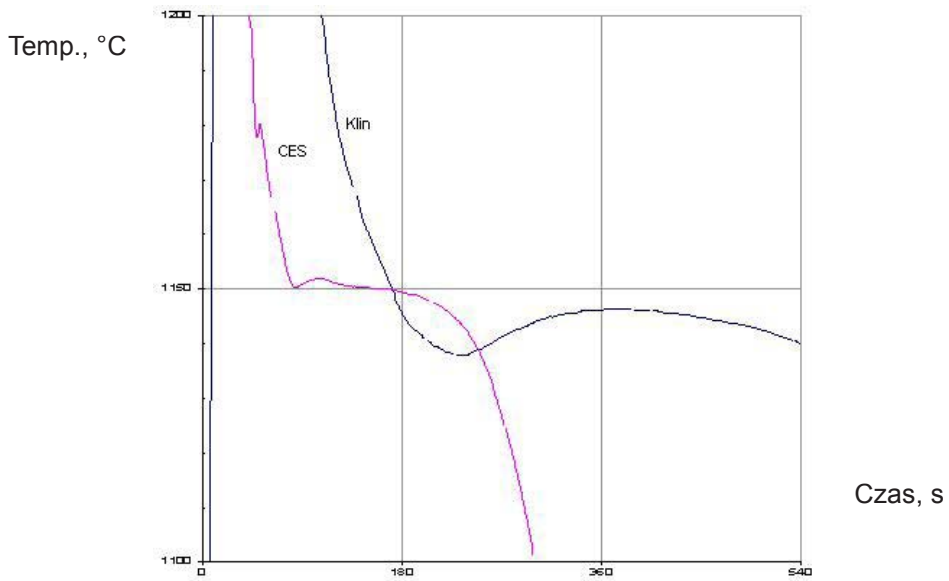
Rys. 1. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 1  
Fig. 1. Thermal analysis of cast iron from melt no. 1



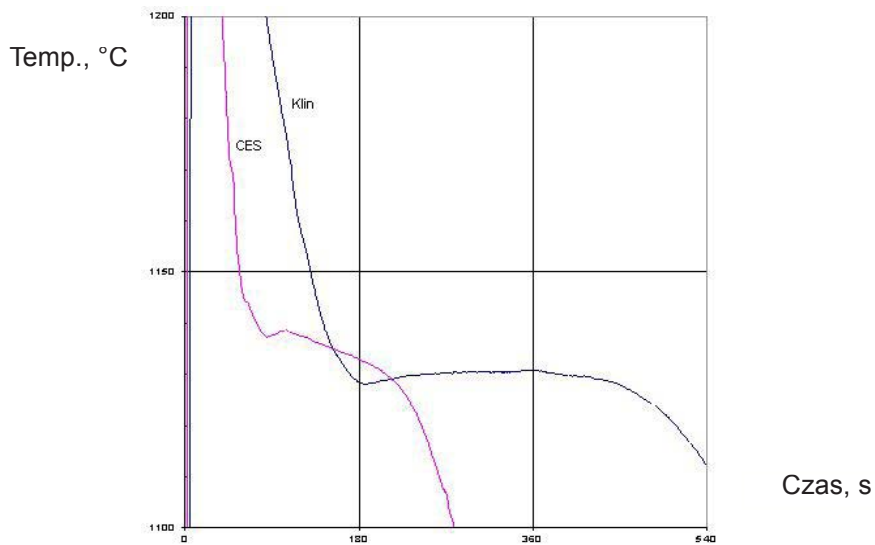
Rys. 2. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 2/N1  
Fig. 2. Thermal analysis of cast iron from melt no. 2/N1



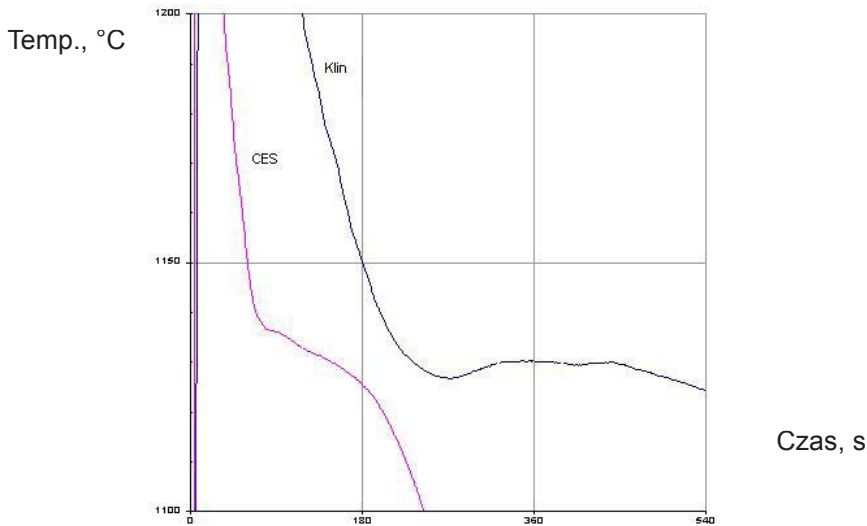
Rys. 3. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 3/B1  
Fig. 3. Thermal analysis of cast iron from melt no. 3/B1



Rys. 4. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 4/N2  
Fig. 4. Thermal analysis of cast iron from melt no. 4/N2



Rys. 5. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 5/B2  
Fig. 5. Thermal analysis of cast iron from melt no. 5/B2



Rys. 6. Analiza termiczna żeliwa z wytopu nr 6/NB

Fig. 6. Thermal analysis of cast iron from melt no. 6/NB

Z każdego wytopu żeliwa (wytopy 1 do 6) odlano kliny „YII”, z których pobrano próbki do badań materiałowych:

- wytrzymałości ( $R_m$ ),
- plastyczności (KV,  $A_5$ ),
- twardości (HB),
- mikrostruktury.

Badaniom poddano próbki w stanie odlanym oraz po hartowaniu izotermicznym stosując wcześniej opisane dwa warianty obróbki cieplnej.

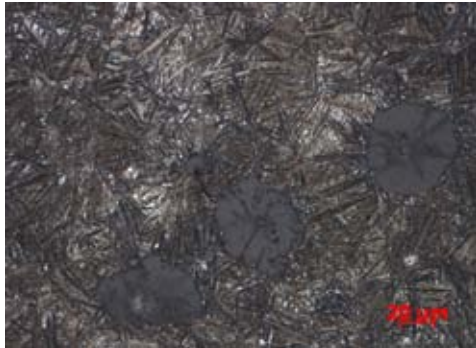
W tabeli 3 przedstawiono porównanie otrzymanej struktury osnowy metalowej w stanie odlanym i po przeprowadzonej obróbce cieplnej, a na rysunkach 7 i 8 przedstawiono tę strukturę żeliwa z poszczególnych wytopów z próbek po obróbce cieplnej.

Tabela 3. Ocena mikrostruktury osnowy metalowej badanych stopów

Table 3. Microstructural evaluation of the metallic matrix present in the examined alloys

Oznaczenie wytopu	Mikrostruktura osnowy metalowej		
	Stan odlany	Po obróbce cieplnej 1	Po obróbce cieplnej 2
1	Pf1-P96	Ausferyt	Ausferyt, austenit
2/N1	Pf1-P96	Ausferyt	Ausferyt, austenit
3/B1	Pf1-P96-C4-Cw6000	Ausferyt, cementyt C4-Cw2000	Ausferyt, austenit, C4-Cw-2000
4/N2	Pf1-P92	Ausferyt, cementyt C2-Cw2000	Ausferyt, austenit
5/B2	Pf1-P96-C4-Cw6000	Ausferyt, cementyt C4-Cw2000	Ausferyt, austenit, C4-Cw-2000
6/NB	Pf1-P96-C4-Cw6000	Ausferyt, cementyt C4-Cw2000	Ausferyt, austenit, C4-Cw-2000

Wytop 1



Wytop 2/N1



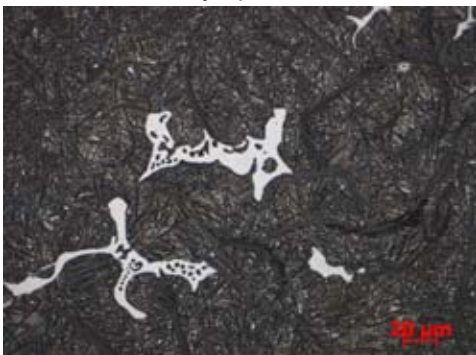
Wytop 3/B1



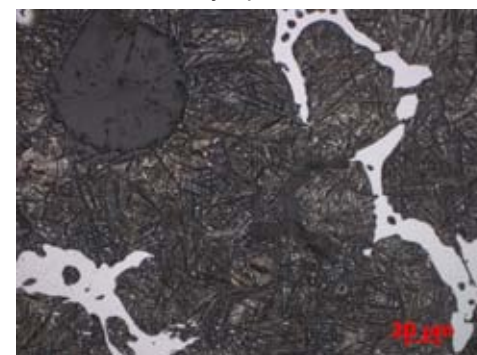
Wytop 4/N2



Wytop 5/B2



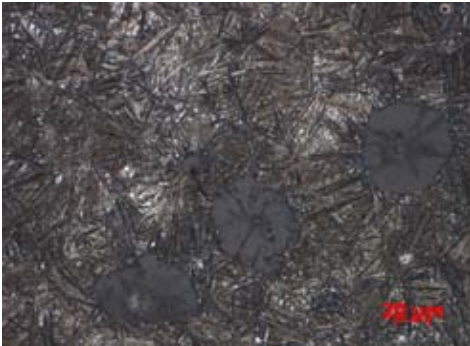
Wytop 6/NB



Rys. 7. Mikrostruktura poszczególnych stopów - stan po obróbce cieplnej 1  
Fig. 7. Microstructure of alloys – the condition after heat treatment variant no. 1



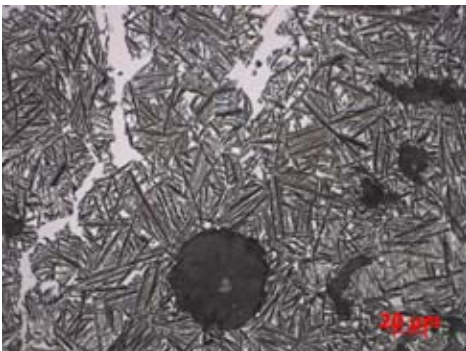
Wytop 1



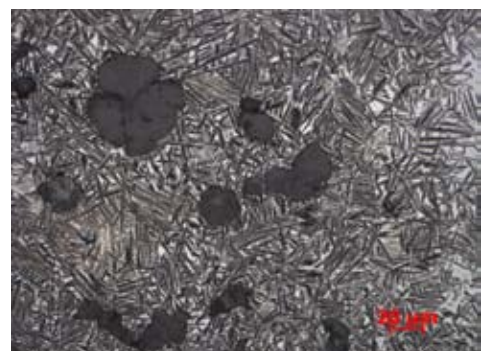
Wytop 2/N1



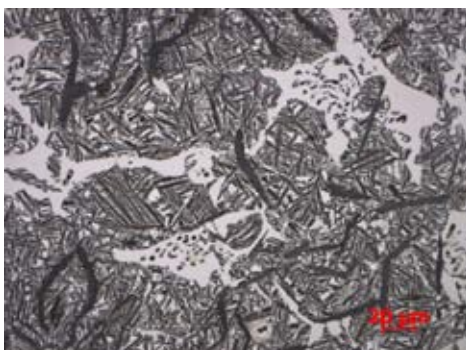
Wytop 3/B1



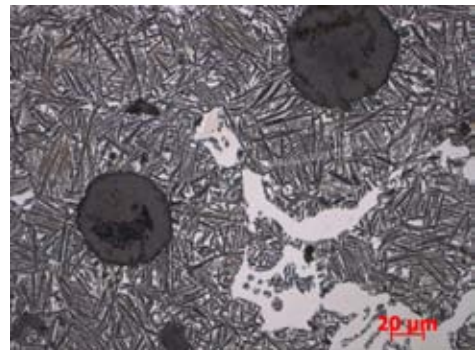
Wytop 4/N2



Wytop 5/B2



Wytop 6/NB



Rys. 8. Mikrostruktura poszczególnych stopów - stan po obróbce cieplnej 2  
Fig. 8. Microstructure of alloys – the condition after heat treatment variant no. 2

Wyniki badań właściwości mechanicznych zestawiono w tabelach 4–6. Wprowadzono tu oznaczenia poszczególnych stopów uwzględniające wyniki przeprowadzonych badań strukturalnych.

*Tabela 4. Wyniki pomiarów twardości badanych stopów*  
*Table 4. The results of hardness measurements of the examined alloys*

Oznaczenie	Twardość HBW5 5/750		
	Stan odlany	Obróbka cieplna 1	Obróbka cieplna 2
ADI-1	258	533	380
ADI-2/N1	240	515	353
CADI-3/B1	233	505	341
CADI-4/N2	200	475	320
AGI-5/B2	174	341	255
CADI-6/NB	258	488	360

*Tabela 5. Wyniki pomiarów udarności badanych stopów*  
*Table 5. The results of impact resistance tests of the examined alloys*

Oznaczenie	Udarności KV, J	
	Obróbka cieplna 1	Obróbka cieplna 2
ADI-1	5,9	8,8
ADI-2/N1	5,9	8,5
CADI-3/B1	4,9	4,9
CADI-4/N2	4,9	7,2
AGI-5/B2	3,4	3,6
CADI-6/NB	4,9	5,9

*Tabela 6. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia badanych stopów*  
*Table 6. The results of tensile test and elongation measurements of the examined alloys*

Oznaczenie	Obróbka cieplna 1		Obróbka cieplna 2	
	R <sub>m</sub> , MPa	A <sub>5</sub> , %	R <sub>m</sub> , MPa	A <sub>5</sub> , %
ADI-1	1525	4,0	1044	13,4
ADI-2/N1	1313	3,3	927	7,0
CADI-3/B1	870	1,5	655	2,5
CADI-4/N2	1064	1,7	820	1,8
AGI-5/B2	327	1,7	244	1,7
CADI-6/NB	728	1,7	624	1,7

## Analiza wyników badań

Analizując otrzymane krzywe krzepnięcia i stygnięcia można stwierdzić, że:

- mikroddodatek azotu w przypadku N1 (wytop 2) nie wpłynął w istotny sposób na przebieg krzywych stygnięcia;
- mikroddodatek azotu N2 (wytop 4) oraz boru B1 (wytop 3) i B2 (wytop 5) oraz wspólny dodatek N i B (wytop 6) wpłynęły na występowanie większej wartości rekalescencji  $R = TE_{\max} - TE_{\min}$ , przesuwając wartości  $TE_{\min}$  w kierunku  $TE_{\text{biała}}$ , co może powodować występowanie wydzielen cementytu.

Te spostrzeżenia potwierdziły badania metalograficzne. W wytopach nr 3/B1, nr 5/B2, nr 6/NB występują wydzielenia cementytu C4 o wielkości Cw6000.

Analizując wyniki badań osnowy metalowej stwierdzono, że:

- mikroddodatki pierwiastków międzywęzłowych wpływają na kształtowanie struktury żeliwa w stanie odlanym co również wpływa na efekty obróbki izotermicznej,
- dodatek azotu na poziomie N1 (poniżej 0,006% wag.) nie spowodował pojawienia się wydzielen wolnego cementytu w stanie lanym i po hartowaniu izotermicznym;
- dodatek azotu na poziomie N2 (powyżej 0,007% wag.) spowodował pojawienia się śladowych ilości wydzielen tego węgla po hartowaniu izotermicznym, ale tylko przy zastosowaniu niskiej temperatury tego zabiegu (275°C);
- dodatek boru w każdy z badanych wariantów prowadził do powstawania wydzielen węglikowych tak w stanie lanym, jak i po obróbce cieplnej, w wyniku której wydzielenia te ulegają rozdrobnieniu;
- łączne zastosowanie azotu i boru dało podobny efekt.

W poszczególnych wytopach otrzymano następującą postać grafitu:

- w wytopach 1, 2/N1, 4/N2 uzyskano grafit kulkowy regularny i nieregularny;
- w wytopach 3/B1 i 6/NB obok grafitu kulkowego regularnego i nieregularnego występował grafit wermikularny - typ III;
- w wytopie 5/B2 wystąpił grafit wermikularny oraz grafit płatkowy (w wyniku zaniku efektu sferoidyzowania).

Na podstawie wyników badań mikrostruktury sklasyfikowano wg [13] uzyskane gatunki żeliwa hartowanego z przemianą izotermiczną. Otrzymano odpowiednio odmiany:

- wytopy 1, 2/N1 - ADI (*Austempered Ductile Iron*) - żeliwo sferoidalne hartowane z przemianą izotermiczną;
- wytopy 3/B1, 4/N2, 6/NB - CADi (*Carbide Austempered Ductile Iron*) - żeliwo sferoidalne hartowane z przemianą izotermiczną z wydzieleniami eutektyki cementytowej;
- wytop 5/B2 - AGI (*Austempered Gray Iron*) - żeliwo z grafitem płatkowym (przy niewielkim udziale grafitu wermikularnego) hartowane z przemianą izotermiczną.

## Wnioski

1. Mikroddatki pierwiastków międzywęzłowych boru i azotu powodują powstanie w strukturze wyjściowej żeliwa wydzielen eutektyki cementytowej, które pozostają po obróbce izotermicznej żeliwa, lecz w postaci rozdrobnionych wydzielen.
2. Dodatki te powodują powstanie struktury żeliwa CADi, którego właściwości wytrzymałościowe ( $R_m$ ,  $A_5$ , KV) są niższe niż żeliwa ADI, lecz odporność na zużycie ścierne powinna być wyższa.
3. Dodatek łączny B i N powoduje efekty analogiczne jak dodatki samego boru.

## Podziękowania

Prezentowana publikacja stanowiła część pracy statutowej pt. „Badanie zjawisk fizykochemicznych w procesie wytapiania oraz odlewania stopów na bazie niklu i żelaza, zachodzących w wyniku wprowadzania mikrododatków stopowych” (zlec. 8006/00).

## Literatura

1. Pirowski Z.: Stopy żelaza i niklu - tworzywa umacniane endogenicznie za pomocą azotu [w:] Innowacje w odlewnictwie. Cz. I, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2007, s.15
2. Malkiewicz T.: Metaloznawstwo stopów żelaza, PWN, Warszawa-Kraków 1976
3. Tybulczuk J., Kowalski A.: Żeliwo ADI własności i zastosowanie w przemyśle. Atlas odlewów, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2003
4. Biuletyn Metal Minerals: ADI - Austempered Ductile Iron, 2003, nr 2, s. 3
5. Pirowski Z. i in.: Zastosowanie mikrododatków stopowych do żeliwa sferoidalnego w celu zwiększenia intensywności przemiany izotermicznej, Instytut Odlewnictwa, Kraków, Praca statutowa (zlec. 5014),
6. Kuder M.: Zbadanie wpływu zawartości azotu na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne wybranych stopów żelaza. Praca statutowa, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2008 (zl.7006/00)
7. Pirowski Z.: Metalurgia pod ciśnieniem. [w:] Innowacje w odlewnictwie. Cz.I, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2007, s. 331
8. Forty-Fifth Annual Meehanite Conference Raport on Technical, Social and Business Proceeding. Azot składnikiem stopowym, Foundry Tr. J., 1977, Vol. 143, nr 3125, p. 1101
9. Koszel V.P., Palestin S.M.: Vljanie azota na svojstva czuguna. Litiejnoje Proizvodstvo, 1987, nr 9, s. 7
10. Gluszek J.V. i in: Nitrid bora w serom czugunie. Litiejnoje Proizvodstvo. 1981, Vol. 30, nr 1, s. 9
11. Mouquet O. i in: Performance of nitrogen-enriched lamellar graphite cast iron (part two), Fonderie Fondateur d'au'hui, 2005, Nr 246, (CTIF)
12. Bayati H., Elliott R.: The concept of an austempered heat treatment processing window. Cast Metals, 1999, nr 2, p. 413
13. Guzik E.: Żeliwo ADI i jego odmiany jako nowoczesne stopy konstrukcyjne. [w:] Forum Inżynierskie. Rozwój technologii żeliwa ADI w Polsce, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2009, s. 37