

# Wpływ wybranych modyfikatorów na parametry stereologiczne węglików w żeliwie chromowym

A. Studnicki\*, J. Suchoń

Katedra Odlewnictwa, Politechnika Śląska,  
ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice, Polska

\* Kontakt korespondencyjny: e-mail: andrzej.studnicki@polsl.pl

Otrzymano 25.07.2011; zaakceptowano do druku 27.07.2011

## Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań stereologii węglików w modyfikowanym żeliwie chromowym odpornym na zużycie ściernie. W składzie modyfikatorów były następujące pierwiastki: bor, niob, wanad, cer i lantan (MZR), azot. W tabelach i na wykresach pokazano wpływ użytych modyfikatorów na takie parametry stereologiczne węglików jak: wielkość, obwód, współczynnik kształtu i udział objętościowy.

**Słowa kluczowe:** Żeliwo chromowe, Węgliki chromu, Parametry stereologiczne

## 1. Wprowadzenie

Żeliwo chromowe jest cenionym tworzywem odlewniczym wykorzystywanym do produkcji odlewów pracujących w środowiskach ściernych, rzadziej udarowo-ściernych [1÷4]. Warunkiem rozszerzenia obszaru zastosowania żeliwa chromowego jest uzyskanie w tym stopie zadawalającej odporności na inicjowanie i propagację pęknięć, czyli żeliwa o dobrej ciągliwości. Wiadomo, że mechaniczne i trybologiczne własności żeliwa chromowego zależą głównie od struktury metalograficznej powstającej w czasie krystalizacji odlewu. Strukturę żeliwa chromowego można opisać jako strukturę kompozytu in situ, w którym twarde węgliki rozmieszczone są w osnowie stanowiącej element nośny. W celu zwiększenia własności plastycznych żeliwa węglkowego należy dążyć do krystalizacji struktury składającej się najlepiej z drobnych węglików o zaokrąglonych kształtach równomiernie rozmieszczonych w plastycznej.

Podstawowe pierwiastki żeliwa chromowego, tj. żelazo, chrom i węgiel kształtują w tym stopie jego główne składniki fazowe, które nadają mu określone własności użytkowe czyli wysoką odporność na zużycie ściernie. Wprowadzanie do tego układu innych pierwiastków np. niklu i molibdenu miało głównie na celu poprawę jego własności wytrzymałościowych np. poprzez zmianę morfologii węglików czy ułatwienie obróbki cieplnej osnowy. Nie należy dążyć do zmiany charakteru żeliwa chromowego, do zaburzenia układu strukturalnego węgliki chromu-osnowa poprzez np. wprowadzenie znacznych ilości dodatków stopowych, które utworzą całkowicie nowe fazy.

Jedną z podstawowych metod poprawy własności użytkowych tworzyw odlewniczych bez zmiany podstawowego składu fazowego stopu jest zabieg modyfikacji. Proces ten jest często niejednoznacznie i różnie interpretowany.

Fraś [5] rozumie pojęcie modyfikacji jako „zabieg polegający na wprowadzeniu do kąpeli pewnych substancji, zwanych modyfikatorami, które nawet w znikomych ilościach istotnie zwiększają gęstość ziaren w metalu, czyli ich liczbę w jednostce

objętości. Konsekwencją większej gęstości ziaren jest poprawa właściwości mechanicznych metalu, zmniejszenie stopnia segregacji składników i skłonności metalu do pęknięć na gorąco. Zwiększenie gęstości ziaren świadczy o zwiększonej zdolności metalu do zarodkowania zmieniając kinetykę krystalizacji. Modyfikatory ze względu na mechanizm ich działania polegający na zwiększeniu gęstości zarodków krystalizacji można podzielić w następujący sposób [5]:

1. zmniejszające kąt zwilżania zarodka z podkładką i napięcie powierzchniowe na granicy ciecz-zarodek,
2. zwiększające gęstość podkładek do zarodkowania (podkładkotwórcze),
3. hamujące prędkość wzrostu ziaren.

Wymienione powyżej mechanizmy działania modyfikatorów mogą występować wspólnie co ma często miejsce w wielu rzeczywistych procesach.

W prezentowanej pracy zastosowano modyfikatory w postaci mieszanin rozdrobnionych żelazostopów (FeNb, FeV), proszku węgla bora ( $B_4C$ ), metali ziem rzadkich (MZR). W kilku przypadkach kąpiel metalową po wprowadzeniu modyfikatorów przedmuchiwano aktywowanym w łuku elektrycznym azotem. Wprowadzenie do ciekłego żeliwa chromowego pierwiastków wysokotopliwych, które dodatkowo mogą tworzyć wysokotopliwe związki (węgliki, azotki) w największym stopniu powinno spowodować zwiększenie gęstości zarodków krystalizacji poprzez ich podkładkotwórcze działanie.

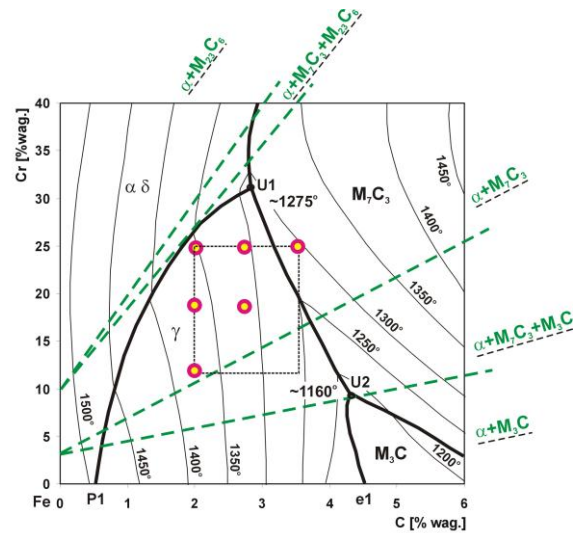
## 2. Materiał i metodyka badań

Do badań procesu modyfikacji wybrano żeliwo chromowe o zawartości 2-3,5 %C i 12-25 %Cr, w którym fazą węglkową jest głównie węgiel typu  $M_7C_3$ . Na rysunku 1 zaznaczono na rzucie powierzchni likwidus układu potrójnego Fe-Cr-C interesujący autorów obszar badawczy. Obszar ten rozciąga się od żeliw podeutektycznych do nadeutektycznych. Podstawowe „ścieżki” krystalizacji pierwotnej w tym obszarze to:

1. żeliwo podeutektyczne  
ciecz  $\rightarrow$  austenit pierwotny  $\gamma \rightarrow$  eutektyka ( $\gamma+Cr_7C_3$ )
2. żeliwo eutektyczne  
ciecz  $\rightarrow$  eutektyka ( $\gamma+Cr_7C_3$ )
3. żeliwo nadeutektyczne  
ciecz  $\rightarrow$  węgiel pierwotny  $Cr_7C_3 \rightarrow$  eutektyka ( $\gamma+Cr_7C_3$ )

W pracy przyjęto następujące założenia przy wyborze żeliwa chromowego i modyfikatorów do badań:

- ✓ zakres zmienności udziału masowego węgla i chromu:  
 $2 \leq \%C \leq 3,5$ ;  $12 \leq \%Cr \leq 25$ ;
- ✓ stosunek  $Cr/C \geq 6$ ;
- ✓ żeliwo podeutektyczne, okołoeutektyczne i nadeutektyczne;
- ✓ składniki modyfikatorów w postaci proszków  $B_4C$ , FeNb, FeV oprócz MZR;
- ✓ sumaryczny udział masowy modyfikatora  $\leq 0,6\%$ ;
- ✓ wielkość ziaren rozdrobnionego modyfikatora  $\leq 0,25$  mm;
- ✓ przedmuchiwanie kąpeli aktywowanym w łuku elektrycznym azotem;



Rys. 1. Rzut powierzchni likwidus układu Fe-C-Cr [6] z zaznaczonym obszarem badań

Szczegółowe oznaczenie wytopów przedstawiono w tabeli 1.

Wytopy wykonano w tyglowym piecu indukcyjnym o wyłożeniu obojętnym i pojemności 20 kg. Materiały wsadowe i pomocnicze którymi dysponowano przygotowując namiary to:

- żeliwo chromowe wyjściowe o składzie: 2,82%C; 17,69%Cr; 0,56%Mn; 0,64%Si; 0,49%Ni; 0,030%S; 0,050%P wytopione w warunkach przemysłowych w piecu elektrycznym łukowym;
- złom stalowy;
- żelazostopy: FeCr015, FeCr800;
- grafit;
- odtleniacze: Al; FeTi;
- modyfikatory(mieszaniny  $B_4C$ , FeNb, FeV, MZR – tabela 1);
- azot.

Po uzyskaniu odpowiedniej temperatury ciekłego żeliwa w piecu (dla żeliwa z 2%C -1540°C, 2,8%C i 3,5%C – 1520°C) przeprowadzano w piecu odtlenianie Al i FeTi.

Modyfikację przeprowadzono w dobrze wygrzanej kadzi dodając na jej dno odpowiedni modyfikator. Jako modyfikatorów użyto związki i ich mieszaniny. Udział masowy poszczególnych składników modyfikatorów w stosunku do masy ciekłego metalu podano w tabeli 1. W przypadku zastosowania azotu, kąpiel przedmuchiwano gazem aktywowanym w łuku elektrycznym ok. 5 min.

Po spuszczeniu metalu i odczekaniu ok. 20 s zalewano formy (próbniaki ATD).

Z odlewów uzyskanych w próbnikach ATD-C i ATD-Is pobrano próbki do wykonania zglądów wykorzystanych do analizy parametrów stereologicznych węglików w badanym żelazie chromowym. Odlewy stygnące w tych dwóch próbnikach różnią się szybkością stygnięcia (czas krystalizacji pierwotnej w odlewie w próbniku ATD-Is jest około dwa razy dłuższy od czasu krystalizacji pierwotnej w próbniku ATD-C). Na rysunku 2 przedstawiono stanowisko badawcze ATD oraz sposób pobrania próbek do wykonania zglądów.

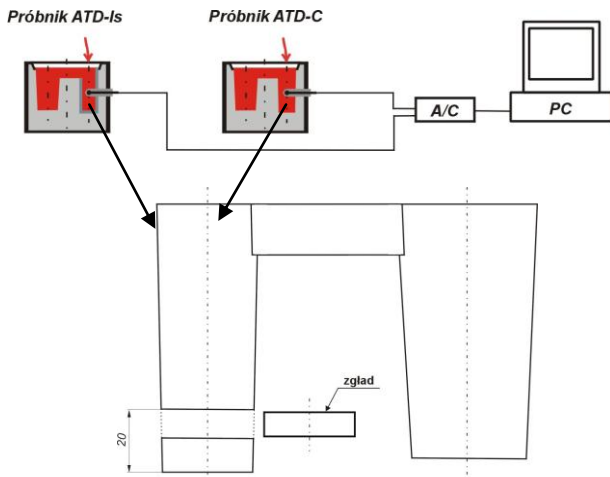
Próbki do badań ilościowych przygotowano wg standardowych metod - szlifowanie i polerowanie. Po wypolerowaniu zgłady poddano procesowi trawienia w celu głębokiego wytrawienia osnowy żeliwa. Jako odczynnik zastosowano wodę królewską.

Tabela 1.  
Wykonane wytopy i ich oznaczenie

Cr	C		
	n= 2 %C	s= 2,8 %C	w= 3,5 %C
W= 25 %Cr	nW0	sW0	wW0
	nW1	sW1	wW1
	nW2	sW2	wW2
	nW3	sW3	wW3
			wW4 wW4a
S= 18 %Cr	nS0	sS0	
	nS1	sS1	
	nS2	sS2	
	nS3	sS3	
	nS4	sS4	
	nS4a	sS4a	
N=12 %Cr	nN0		
	nN1		
	nN2		
	nN3		

Oznaczenie modyfikatorów:

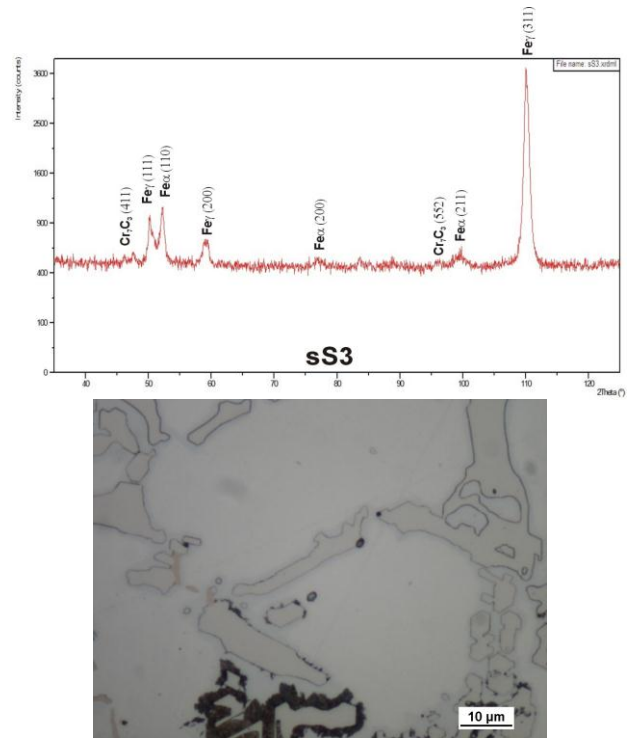
- 0 – bez modyfikatora,
- 1 – 0,25 % B<sub>4</sub>C,
- 2 – 0,30 % FeNb,
- 3 – 0,25 % FeNb+0,15% FeV+0,20 % MZR,
- 4 – 0,05 % B<sub>4</sub>C +0,25 % FeNb+0,15 % FeV+0,15 % MZR,
- 4a – 0,05 % B<sub>4</sub>C +0,25 % FeNb+0,15 % FeV+0,15 % MZR +azot



Rys. 2. Stanowisko badawcze ATD i sposób pobierania próbek do badań ilościowych z odlewu pomiarowego

Przeprowadzona analiza dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliła na zidentyfikowanie występujących w badanych żeliwach chromowych podstawowych faz. Stwierdzono, że badane żeliwa chromowe składają się z osnowy o zmiennym udziale fazy  $\alpha$  i  $\gamma$  oraz z fazy węglkowej o dominującym udziale węglików typu

$M_7C_3$ . W żeliwach nadeutektycznych grupy wW\_ stwierdzono również udział węglika typu  $M_{23}C_6$ . Na rysunku 3 pokazano przykładowy dyfraktogram żeliwa chromowego podutektycznego modyfikowanego mieszaniną FeNb+FeV+MZR.



Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski i zdjęcie struktury żeliwa chromowego podutektycznego- wytop sS3

Badania ilościowe wykonywano przy powiększeniach od 200x do 600x na dziesięciu polach (zdjęciach) dla każdego zgładu. Analizę ilościową struktury przeprowadzono na podstawie zdjęć wykonanych w połowie promienia zgładu za pomocą programu NIS ELEMENTS BR 3.10. W skład programu (pakietu) wchodzi dwie aplikacje, pierwsza (NIS ELEMENTS F) do przechwytywania obrazu z kamery oraz druga (NIS ELEMENTS BR 3.10) do wykonywania obliczeń parametrów stereologicznych (zliczania wydzielen, współczynników kształtu, długości, powierzchni i objętości itp.). Typowa obróbka obrazu polegała na wydobyciu z obrazu informacji zawartej w kolorze.

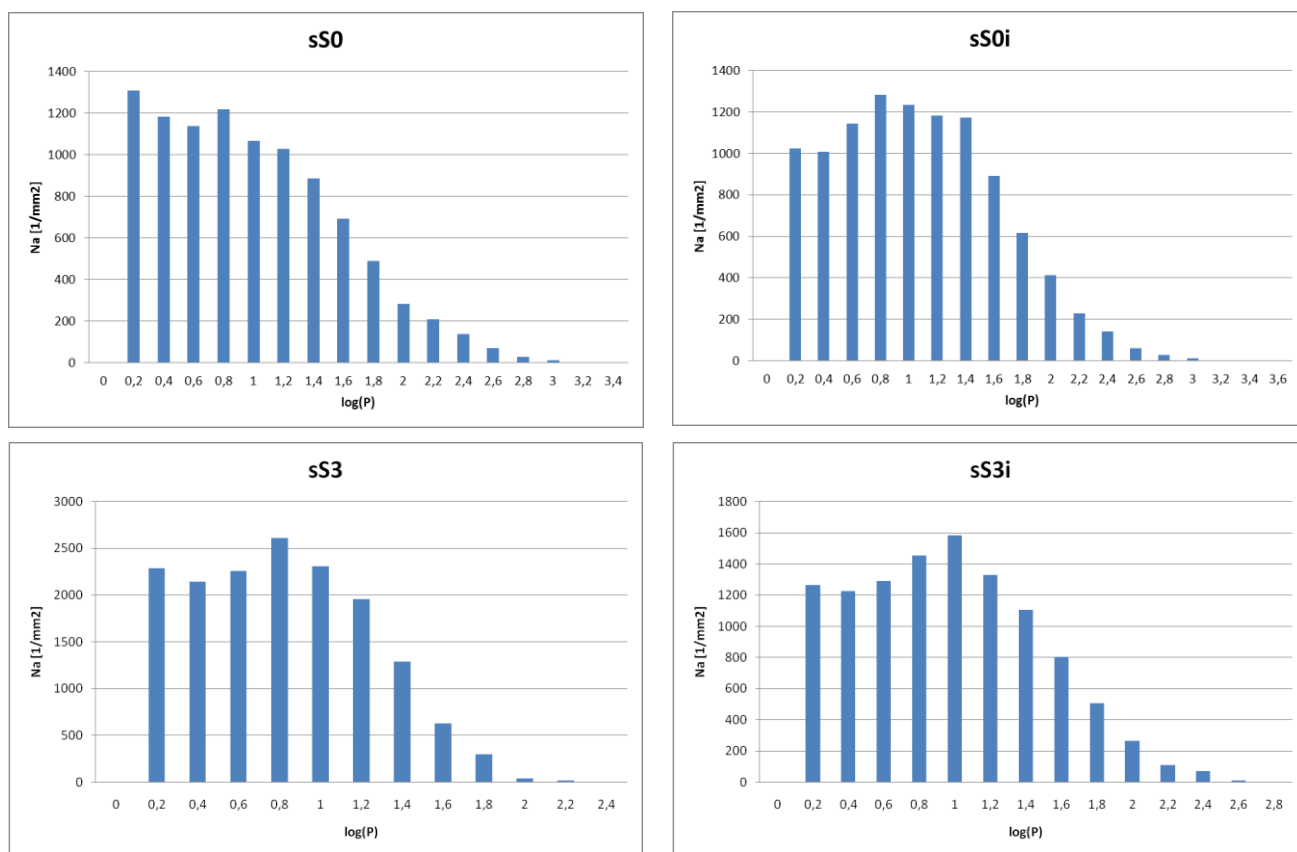
### 3. Parametry stereologiczne węglików

Średnie wartości parametrów stereologicznych węglików w badanych żeliwach chromowych posłużyły do wstępnej oceny stopnia działania użytych modyfikatorów na węgliki w badanych żeliwach chromowych. W tabeli 2 przykładowo zestawiono komplet średnich wartości analizowanych parametrów tylko dla żeliwa chromowego podutektycznego grupy sS\_ , a na rysunku 4 pokazano histogramy rozkładu ilości węglików w klasach ich wielkości.

Tabela 2.

Zestawienie średnich wartości parametrów stereologicznych fazy węglkowej badanych żeliw chromowych (próbki pobrane z odlewów ATD-C i ATD-Is z indeksem „i”)

Oznaczenie próbki	Powierzchnia A [ $\mu\text{m}^2$ ]	Obwód P [ $\mu\text{m}$ ]	Długość L [ $\mu\text{m}$ ]	Szerokość B [ $\mu\text{m}$ ]	Współczynnik kształtu B/L	Udział objętościowy węglków [%]
sS0	11,03	11,51	4,87	0,96	0,197	22,06
sS0i	14,43	14,78	6,31	1,16	0,189	25,55
sS1	13,86	14,83	6,56	0,94	0,143	28,28
sS1i	17,38	14,83	6,49	1,03	0,159	30,07
sS2	10,88	13,55	6,02	0,85	0,141	27,99
sS2i	15,34	14,50	6,49	0,84	0,129	23,79
sS3	4,14	6,96	2,74	0,83	0,303	13,56
sS3i	8,75	9,95	3,90	1,16	0,297	16,92
sS4	13,59	14,44	5,76	1,52	0,264	25,12
sS4i	19,15	16,11	6,31	1,81	0,287	24,17
sS4a	6,96	9,44	3,75	1,04	0,277	24,76
sS4ai	131,63	59,92	27,87	2,23	0,080	24,76



Rys. 4. Histogramy rozkładu ilości węglków Na w klasach ich wielkości P – żeliwo pudeutektyczne niemodyfikowane sS0 oraz modyfikowane mieszaniną FeNb+FeV+MZR – sS3

Intensywne zmniejszenie średniej wielkości powierzchni, jak i długości wydzieleń węglkowych następuje w wyniku modyfikacji żeliwa mieszaninami złożonymi zawierającymi żelazoniob, żelazowanad i miszmetal (modyfikator nr 3). Nieco mniejszy wpływ zauważono w przypadku stosowania mieszaniny modyfikującej w której dodatkowo oprócz wyżej wymienionych

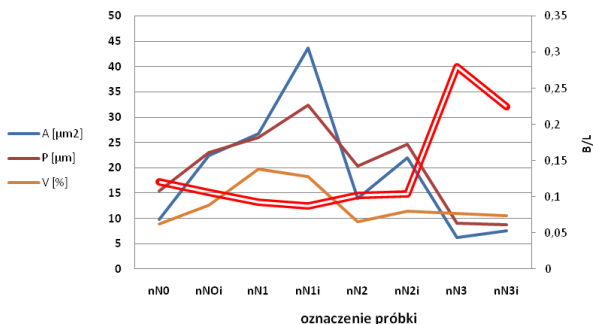
wprowadzono węgiel boru (modyfikator nr 4). Działanie modyfikatora nr 2 czyli samego żelazoniobu należy uznać za niewielkie. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednoznacznie stwierdzić korzystnego wpływu samego węgla boru na rozdrobnienie fazy węglkowej. Przyczyny tego stanu można dopatrywać się w znacznym zwiększeniu udziału

objętościowego fazy węglkowej w stopach modyfikowanych większą ilością samego węgla boru (modyfikator nr 1). Wydaje się, że technologia modyfikacji węglkiem boru jest bardzo złożona, nie można dopuścić do całkowitego jego rozpuszczenia w ciekłym stopie, gdyż wtedy węgiel boru nie staje się heterogenicznym zarodkiem krystalizacji a tylko bierze udział w tworzeniu dodatkowej fazy węglkowej.

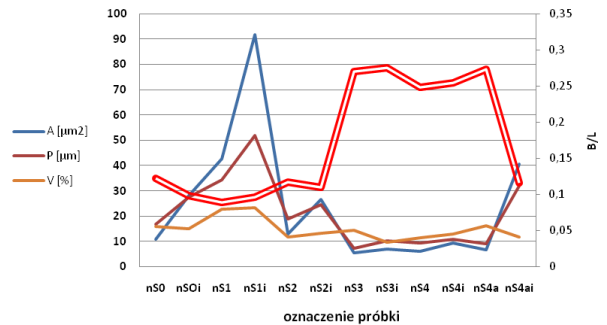
Modyfikacja mieszaninami wysokotopliwych pierwiastków, tj. Nb i V z miszmetalem powoduje kilkuprocentowe zmniejszenie udziału objętościowego węglków, szczególnie w niskowęglowym badanym żeliwie chromowym. Ponadto stwierdzono istotny wpływ tych modyfikatorów na kształt wydzieli węglkowych, przejawiające się zmniejszeniem ich długości przy jednoczesnym wzroście ich szerokości. Przyczyniło się to do około dwukrotnego zwiększenia współczynnika kształtu ( $K=B/L$ ), co może sugerować zmniejszenie smukłości wydzieli, a być może ich koagulację. Sądzić można, że jest to spowodowane zwiększeniem napięcia powierzchniowego modyfikowanych węglków związane z obecnością metali ziem rzadkich. Ta zmiana kształtu węglków najprawdopodobniej korzystnie może wpłynąć na własności użytkowe odlewów (może zwiększać ich odporność na warunki udarowe pracy).

#### 4. Parametry stereologiczne węglków w funkcji użytych modyfikatorów

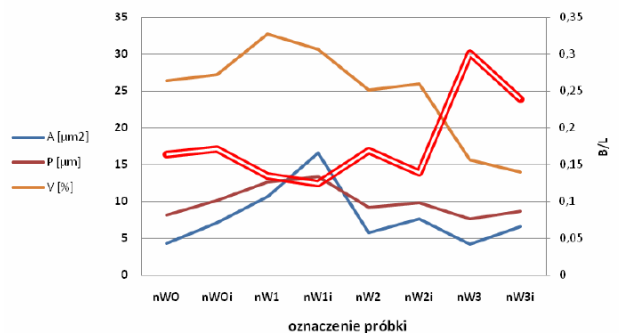
Na podstawie wyników pomiarów opracowano wykresy prezentujące wpływ poszczególnych modyfikatorów i szybkości stygnięcia odlewu na podstawowe parametry stereologiczne węglków. Na rysunkach 5 do 10 przedstawiono powyższe wykresy dla poszczególnych badanych grup żeliwa chromowego.



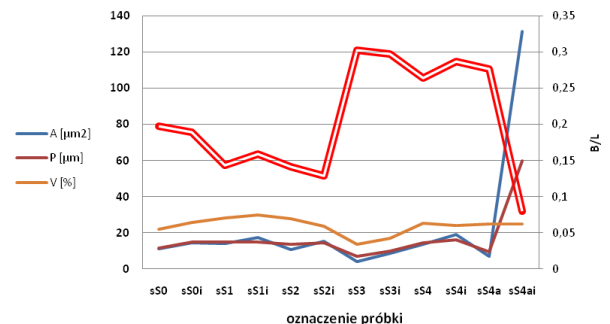
Rys. 5. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglków w żeliwie chromowym - grupa żeliwa nN\_: C = ok. 2% i Cr = ok. 24%



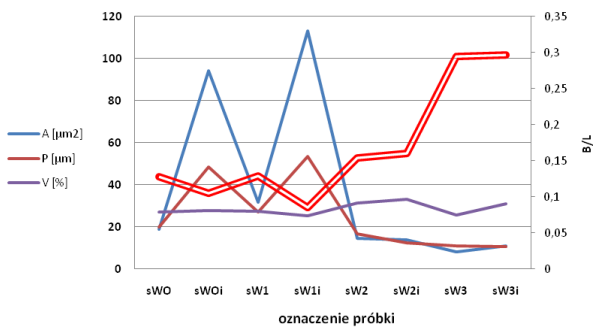
Rys. 6. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglków w żeliwie chromowym - grupa żeliwa nS\_: C = ok. 2% i Cr = ok. 18%



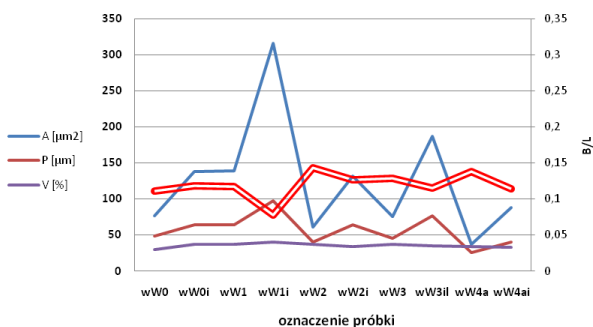
Rys. 7. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglków w żeliwie chromowym - grupa żeliwa nW\_: C = ok. 2% i Cr = ok. 24%



Rys. 8. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglków w żeliwie chromowym - grupa żeliwa sS\_: C = ok. 2,8% i Cr = ok. 18%



Rys. 9. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglików w żeliwie chromowym - **grupa żeliwa sW**: C = ok. 2,8% i Cr = ok. 24%



Rys. 10. Wpływ rodzaju modyfikatora i szybkości stygnięcia odlewu na parametry stereologiczne węglików w żeliwie chromowym - **grupa żeliwa wW**: C = ok. 3,5% i Cr = ok. 24%

Analizując te wykresy można stwierdzić korzystne działanie modyfikatorów będących mieszaninami wysokotopliwych i węglilotwórczych pierwiastków (Nb i V) oraz metali ziem rzadkich (MZR). W każdej badanej grupie żeliwa to można jednoznacznie stwierdzić korzystnego wpływu prostych modyfikatorów, tj. węgla boru i żelazoniobu na parametry stereologiczne. Szczególnie interesujące wydaje się działanie węgla boru, który jest wysokotopliwym związkim i powinien stanowić podkładkę austenitu. Niestety nieumiejętnie dodawanie go do ciekłego żeliwa podczas modyfikacji może spowodować jego nadmiernie rozpuszczanie się. Węgiel boru dostarcza wtedy tylko pierwiastki do tworzenia twardych faz węglilotwórczych, a nie tworzy podkładek do krystalizacji austenitu. Należy więc go wprowadzać do ciekłego żeliwa na krótko przed zalewaniem form.

## 4. Podsumowanie

Wyniki badań stereologii fazy węglilotwórczej były podstawą do oceny skuteczności poszczególnych modyfikatorów. Można uznać, że zastosowanie złożonych modyfikatorów przyniosło najlepsze efekty w postaci rozdrobnienia struktury i poprawienia współczynnika kształtu węglików. Mieszanina żelazoniobu, żelazowanadu z miszmetalem prawie we wszystkich grupach żeliw poprawia parametry stereologiczne powodując nieznaczny spadek udziału objętościowego węglików chromu. Jest to prawdopodobnie związane z silnie węglilotwórczym działaniem niobu i wanadu, których drobne węgliki najpierw krystalizują z cieczy i stają się podkładkami do krystalizacji austenitu. Podobna sytuacja jest z działaniem modyfikatora nr 4, gdzie dodatkowo wprowadzony jest węgiel boru. W wyniku przeprowadzonych działań nie stwierdzono jednoznacznie korzystnego działania węgla boru, co może być spowodowane jego rozpuszczaniem w stopie ponieważ obserwuje się wzrost udziału objętościowego węglików. Węgiel boru może być doskonałą podkładką do zarodkowania austenitu ale nie powinien ulec rozpuszczeniu przed rozpoczęciem krystalizacji austenitu. Rozwiązaniem tego problemu może być prawdopodobnie wprowadzenie go do ciekłego żeliwa łącznie z mikroochładzalnikami np. w postaci rozdrobnionego złomu stalowego [7].

## Podziękowania

Pracę wykonano dzięki finansowaniu przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego projektu badawczego własnego N N507 370135.

## Literatura

- [1] Sakwa W., Jura S., Sakwa J.: Odporne na ścieranie stopy żelaza. Część I Żeliwo. Wyd. ZG STOP, Kraków 1980.
- [2] Podrzucki Cz.: Żeliwo. Struktura Właściwości Zastosowanie. T.1 i 2, Wyd. ZG STOP, Kraków 1991.
- [3] Gierek A.: Kierunki doskonalenia stopów odpornych na zużycie w wyniku udarowo-erozyjnego (erozyjno-udarowego) oddziaływania minerałów. Hutnictwo, ZN Pol. Częstochowskiej, nr 140, Częstochowa 1988, s.53.
- [4] Gierek A.: Zużycie ścierne metalowych elementów roboczych. Skrypt Pol.Śl., nr 1752, Gliwice 1993.
- [5] Fraś E.: Krystalizacja metali. WNT, Warszawa 2003
- [6] Chicco B., Thorpe W.R.: On the solidification of pure C-Cr-Fe alloys. Cast Metals 1973, T.5, nr 4.
- [7] Kopyciński D.: Analysis of the structure of castings made from chromium white cast iron resistant to abrasive wear. Archives of Foundry Engineering, vol. 9, Issue 4, 2009, p.109-112

# **The influence of chosen modifiers on stereological parameters of carbides of chromium cast iron**

## **Abstract**

The results of investigations of stereological carbides in the modified wear resistance chromium cast iron resistant were introduced in the article. There were following elements: boron, niobium, vanadium, cerium and lanthanum (RE), nitrogen in the composition of modifiers. The influence of used modifiers on such stereological parameters of carbides as: size, perimeter, shape coefficient and volume fraction was showed in tables and on diagrams.