

**SYNTEZA NONOCZĄSTEK WĘGLIKA WANADU
W ŻELIWIE SFEROIDALNYM**E. FRAŚ¹, M. BLICHARSKI², S. DYMEK²,
E. GUZIK¹, M. KAWALEC¹¹ Wydział Odlewnictwa AGH, 30-059 Kraków ul. Reymonta 23² Wydział Metalurgii AGH, 30-059 Kraków ul. Mickiewicza 30**STRESZCZENIE**

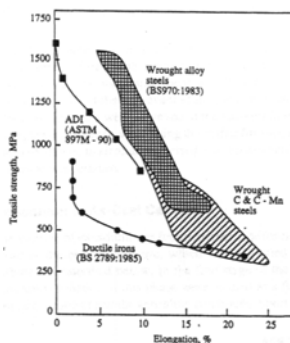
W pracy opisano metodę syntezy nanocząstek węgla wanadu w żeliwie sferoidalnym. Wykazano, że po wysokotemperaturowej austenitacji przy temperaturze 1095 °C, i następnym schłodzeniu z szybkością około 100 °C/min do temperatury 640 °C oraz wytrzymaniu żeliwa w tej temperaturze przez okres czasu 16 godz, otrzymuje się w ferrytycie nanocząstki węgla wanadu o wymiarach do około 70 nm i bardzo dużej gęstości wynoszącej około $1,2 \cdot 10^7$ cząstek/mm².

Key words: Ductile cast iron, nanoparticles of vanadium carbide

1. WPROWADZENIE

Żeliwo sferoidalne jest cennym materiałem konstrukcyjnym i w zależności od jego osnowy (ferrytyczna, ferrytyczno-pelityczna, perlityczna, martenzytyczna i ausferrytyczna) oferuje szeroki zakres właściwości mechanicznych przy równoczesnym zachowaniu dobrej odporności na ścieranie i dużej zdolności do tłumienia drgań mechanicznych. Uwzględniając te właściwości (rys.1) oraz koszty wytwarzania, okazuje się w wielu przypadkach, że odlewy z żeliwa sferoidalnego mogą być zamiennikami droższych odkuwek z niektórych gatunków stali. Występujący w żeliwie sferoidalnym grafit stanowi gotowe źródło węgla, które może być wykorzystane podczas przemian fazowych zachodzących w stanie stałym. Z analizy literatury [4,5] dotyczącej przemian w stanie stałym żeliwa sferoidalnego wynika, że najmniej uwagi poświęcono badaniom zmierzającym do poprawy właściwości ferrytu. Stąd wynika cel naszych badań, który polega na opracowaniu metody syntezy nanocząstek węglaków

wanadu w ferrycie, które powinny istotnie zwiększyć jego właściwości mechaniczne przy zachowaniu dobrej plastyczności żeliwa.

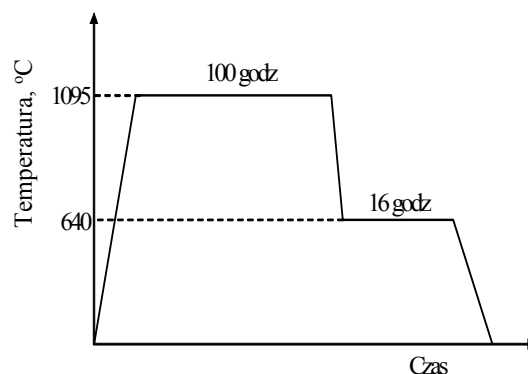


Rys.1. Porównanie właściwości mechanicznych żeliwa sferoidalnego i stali kutej [1-3]
 Fig.1. Comparison of tensile properties of ductile iron and forged steels [1-3]

2. METODYKA BADAŃ

Żeliwo otrzymano w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości o pojemności tygła 15kg. Jako materiały wsadowe stosowano surówkę odlewniczą oraz żelazo-wanad 80 %. Po przegrzaniu kąpieli do 1500 °C, wykonano zabieg sferoidyzacji żeliwa (metodą dzwonową) za pomocą zaprawy Fe-Si-9%Mg, tak aby końcowa zawartość magnezu w żeliwie wynosiła około 0,04%, a następnie zabieg modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora Foundrysil, zawierającego 0,5% Ce w ilości 0,8% masy kąpieli. Żeliwo o składzie chemicznym: C = 3,3 %; Si = 3,0 %; Mn = 0,09 %; P = 0,024 %; S = 0,013 %; Mg = 0,036 %; V = 0,08 %; Ti = 0,013%, odlewano do form piaskowych odtwarzających znormalizowane odlewy typu Y. Z otrzymanych odlewów wycinano próbki o średnicy i długości odpowiednio 10 i 60 mm, przeznaczone do dalszych badań. Część tych próbek umieszczano w rurkach kwarcowych, które po wytworzeniu w nich próżni szczelnie zatapiano. Celem tego postępowania była ochrona próbek przed utlenianiem. Próbki poddawano obróbce cieplnej, której schemat pokazuje rysunek 2. Obróbka cieplna polegała na podgrzaniu próbek wraz z piecem oporowym do temperatury 1095 °C, wytrzymaniu próbek w tej temperaturze przez okres czasu 100 godzin. Następnie próbki schładzano i przenoszono do drugiego pieca o temperaturze 640 °C, gdzie wytrzymywano je przez okres czasu, wynoszący 16 godzin, a następnie schładzano do temperatury pokojowej.

Do badań struktury przed i po obróbce cieplnej, wykorzystano konwencjonalny mikroskop optyczny oraz mikroskop transmisyjny (TEM). Badania za pomocą mikroskopu transmisyjnego wykonano, stosując technikę replik węglowych oraz cienkich folii.



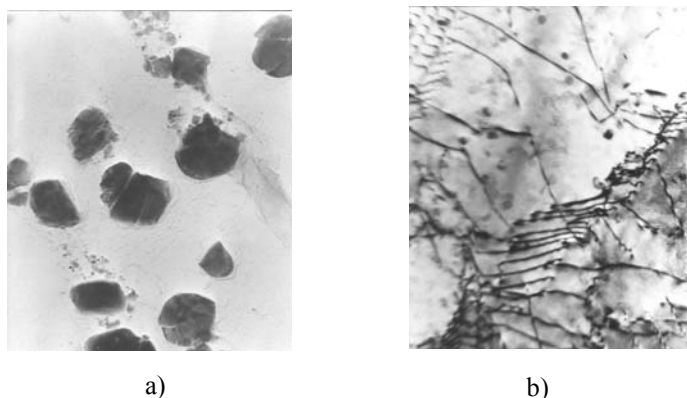
Rys. 2. Schemat obróbki cieplnej
Fig. 2. Scheme of heat treatment

3. WYNIKI BADAŃ

Badania metalograficzne próbek przed obróbką cieplną wskazują, że w skład ich struktury wchodzi grafit kulkowy oraz osnowa ferrytyczna, zawierająca duże pierwotne węgliki wanadu o wymiarach do około 10 μm . Obecność pierwotnych wydzieleni węgla wanadu w strukturze żeliwa stwierdzono także w pracach [6,7]. Po podgrzaniu próbek do temperatury 1095 °C osnowa ferrytyczna, przekształca się w osnowę austenityczną i w miarę upływu czasu wytrzymywania przy tej temperaturze, zmniejsza się udział objętościowy pierwotnych węglików wanadu f_v (0,24; 0,22; 0,15; 0,11 odpowiednio dla czasu austenizacji 0, 1, 10, i 100 godzin), co świadczy, że rozpuszczają się one w tej osnowie. Konsekwencją tego jest powiększanie się zawartości wanadu i węgla w austenicie. Nerozpuszczone pierwotne wydzielenia węgla wanadu mają negatywny wpływ na właściwości mechaniczne (a szczególnie na plastyczność i udarność) żeliwa. Można zatem stwierdzić, że podczas pierwszego etapu obróbki cieplnej, zachodzi korzystne zjawisko zmniejszania wymiarów pierwotnych cząstek wanadu (wskutek ich rozpuszczania). Z badań Gaskella [8] wynika, że maksymalna rozpuszczalność tych pierwiastków w austenicie zwiększa wraz z temperaturą. Przy danej temperaturze austenizacji istnieje zatem pewna maksymalna rozpuszczalność wanadu w austenicie, powyżej której pierwotne węgliki nie ulegają dalszemu rozpuszczaniu i ona właśnie może stanowić kryterium doboru zawartości wanadu w żeliwie.

Po ostudzeniu próbek do temperatury przemiany ferrytycznej, austenit zostaje przesycony węglem oraz wanadem. Część nadmiaru węgla dyfunduje do grafitu kulkowego, powiększając jego wymiary, zaś pozostała część węgla wraz z nadmiarem wanadu wydziela się w postaci węgla wanadu VC. Na rysunku 3b pokazano strukturę próbek studzonych z szybkością około 100 °C/min z temperatury 1095 do 640 °C, a następnie wytrzymywanych w tej temperaturze przez okres czasu 16 godzin, i

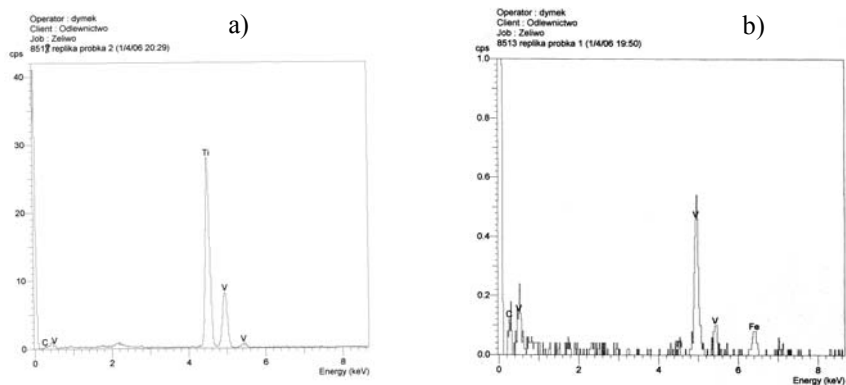
ostudzonych w powietrzu do temperatury pokojowej. Ze zdjęcia (TEM) wynika, że w osnowie ferrytycznej znajdują się nanocząstki o wymiarach do około 70 nm.



Rys. 3. Pierwotne cząstki węgliku wanadu (a) oraz dyslokacje w ferrytycie i nanocząstki węgliku wanadu (b), TEM

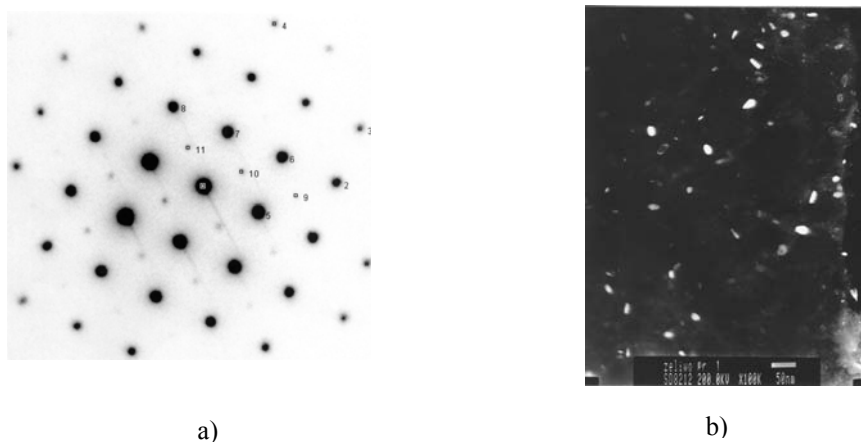
Fig. 3. Primary vanadium carbide (a) and dislocation in ferrite and nanoparticles of vanadium carbide (b), TEM

Dyfraktogramy (rys 4), wskazują, że cząstki pierwotne z punktu widzenia składu chemicznego są bardziej skomplikowane, gdyż zawierają C, V i Ti (rys.4a), zaś nanocząstki są prostsze i nie zawierają Ti (rys.4b). Ponadto z dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 5a) wynika, że węgliki mają budowę regularną.



Rys. 4. Dyfraktogramy pierwotnych cząstek (a) oraz nanocząstek węgliku wanadu (b)
Fig. 4. Primary particles dyfractogram (a) and nanoparticles of vanadium carbide (b)

Do obliczenia gęstości nanocząstek, wykorzystano repliki węglowe (rys.5b) oraz metodę Sałtykowa. Gęstość nanocząstek jest duża i wynosi około $1.2 \cdot 10^7$ czastek/mm². Sumując wyniki badań, można stwierdzić, że nasycanie austenitu węglem i wanadem podczas izotermicznego wytrzymywania w temperaturze 1095 °C przez okres czasu 100 godz, i następane przesylenie austenitu w temperaturze 640 °C przez okres czasu 16 godzin, prowadzi do wydzielania się w ferrycie nanocząstek węgla wanadu VC o wymiarach do około 70 nm.



Rys. 5. Dyfraktogram nanocząstki (a) i replika węglowa z nanocząstkami (b)
 Fig. 5. Diffractograms of nanocarbon particle (a) and carbon replica with nanocarbon particles (b)

4. WNIOSKI

Opracowano metodę syntezy w ferrycie żeliwa sferoidalnego nanocząstek węgla wanadu VC o gęstości około $1.2 \cdot 10^7$ mm⁻² i wymiarach do 70 nm.

LITERATURA

- [1] British standard specification for spheroidal graphite or nodular graphite cast iron, BS 2789, 1985.
- [2] British standard specification for wrought steels for mechanical and allied engineering purposes, BS970, Part 1, 1983.
- [3] American Society for Testing of Materials: Standard specifications for austempered ductile iron castings (metric) A897M, 1990.
- [4] K. Bunin, J. Malinoczka, J. Taran : Osnovy metallografii czuguna, Metallurgia, Moskwa, 1969.

- [5] G.Lesoult, J.Lacaze : Physical Metallurgy of Cast Iron, Scitec publications, Switzerland, 1997.
- [6] J. Dawson : 49 International Foundry Congress, Chicago, Apr, 1982.
- [7] X. Shen , S. Harris, B.Noble : Material Science and Technology, Sep., v. 11, p.893, 1995.
- [8] D.R. Gaskell : Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd edition, Hemisphere, 1981.

SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF VANADIUM CARBIDE IN DUCTILE IRON

SUMMARY

In work a method of synthesis of nanoparticles of vanadium carbides in ductile iron was presented. It has been proved that high-temperature austenitizing at temperature of 1095 °C with the following cooling with the speed of 100 °C/min up to temperature 640 °C where cast iron is held for 16 hr. gives nanoparticles of vanadium carbides embedded in ferrite to 70 nm in size and with high density in the range of $1,2 \cdot 10^7 \text{ mm}^{-2}$.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN Nr. 3 T08B 058 28

Recenzował: Prof. Wojciech Kapturkiewicz