

## WPLYW KRZEMU NA KRYSTALIZACJĘ STOPÓW TYPU Fe-Cr-C

Kazimierz GRANAT

Zakład Odlewnictwa i Automatykacji Instytutu Technologii Maszyn i Automatykacji  
Politechniki Wrocławskiej  
ul. Łukasiewicza 3/5, 50-371 Wrocław

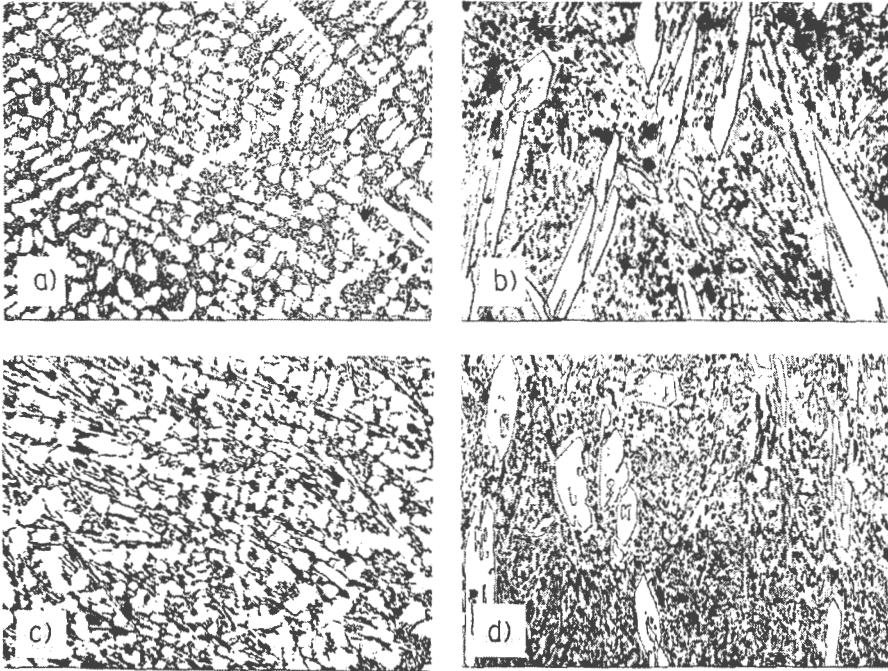
### 1. Wstęp

Z powodu znacznych strat w gospodarce spowodowanych tarciami, uzasadnione jest podejmowanie badań mających na celu zwiększenie odporności na zużycie części maszyn poprzez zastosowanie do ich budowy nowych materiałów lub poprawę odporności na zużycie obecnie stosowanych tworzyw.

Uznaną grupę materiałów odpornych na zużycie ścierne i korozję stanowią stopy typu Fe-Cr-C. Wprowadzanie do nich dodatkowych pierwiastków pozwala na zwiększenie ich odporności na zużycie ścierne, korozję i utlenianie w podwyższonych temperaturach poprzez zmianę cech osnowy, wzrost jej twardości oraz regulację udziału, rodzaju, kształtu, wielkości i rozmieszczenia twardych wydzieleni np. węglkowych czy krzemkowych [1, 2, 3]. Odgrywa to szczególną rolę w przypadku zużycia abrazyjnego luźnym ścierniwem części maszyn pracujących w urządzeniach przemysłu wydobywczego oraz przy produkcji cementu lub materiałów ogniotrwałych. W stosunku do twardości piasku kwarcowego, kruszyw skalnych, węgla kamiennego i innych materiałów, w kontakcie z którymi zużywają się części większości maszyn i urządzeń przemysłu wydobywczego, wszystkie rodzaje osnowy metalowej tych stopów oraz cementyt wykazują mniejszą twardość, a jak wiadomo, odporność na zużycie abrazyjne wyraźnie wzrasta, gdy twardość metalu przekracza twardość ścierniwa co najmniej o 20% [3]. W stopach typu Fe-Cr-C wymaganą odporność na zużycie ścierne zapewnia zatem głównie obecność twardych węglków chromu.

O odporności na zużycie abrazyjne luźnym ścierniwem, odporności na korozję i utlenianie w podwyższonych temperaturach decyduje rodzaj i stan osnowy stopu. Opublikowane w ostatnich latach prace w dziedzinie rozwoju i optymalizacji właściwości odpornych na zużycie stopów typu Fe-Cr-C wykazują tendencję do poszukiwania nowych, tanich i łatwo dostępnych pierwiastków stopowych. Szczególną rolę spełnia między innymi dodatek krzemu [4, 5, 6].

Wprowadzenie krzemu do odlewniczych stopów typu Fe-Cr-C powoduje utwardzenie miękkiej ferrytycznej osnowy, a zmniejszenie rozpuszczalności w niej węgla sprzyja krystalizacji większej ilości węglików chromu (rys.1). Ponadto, przy wyższej zawartości krzemu krystalizują fazy krzemkowe i węgliko-krzemkowe, których twardość przekracza wartość 1200 HV [6, 7, 8, 9]. Efektem takiego oddziaływania krzemu jest wzrost twardości i odporności na zużycie stopów (szczególnie zużycie abrazyjne luźnym ścierniwem), występujące w przemyśle wydobywczym i przeróbki surowców mineralnych [10, 11].



Rys. 1. Wpływ krzemu na krystalizację pierwotną stopów Fe-Cr-C; Pow. 250x; a) 2,8% C, 24,8% Cr, 0,77% Si, b) 2,68% C, 22,73% Cr, 4,97% Si; c) 3,56% C, 20,69% Cr, 0,75% Si, d) 3,08% C, 18,92% Cr, 3,29% Si.

Fig. 1. Influence of silicon on the primary crystallization of the Fe-Cr-C alloys; M=250x, a) 2,8 %C, 24,8% Cr, 0,77% Si, b) 2,68% C, 22,73% Cr, 4,97% Si; c) 3,56% C, 20,69% Cr, 0,75% Si, d) 3,08% C, 18,92% Cr, 3,29% Si.

Stwierdzono ponadto, że dodatek krzemu powyżej 2% wagowych powoduje wzrost odporności na utlenianie stopów typu Fe-Cr-C w temperaturze 800 i 1000 °C [11].

Obserwuje się także pozytywny wpływ krzemu na odporność na korozję stopów Fe-Cr-C w rozcieńczonych roztworach kwasów i zasad. Potwierdziły to wyniki badań

metodą potencjostatyczną w 0,1n roztworach  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{KCl}$ . Najwyższą odpornością na korozję odznaczają się stopy zawierające od 8 do 10% Si [12].

Źródłem informacji niezbędnych w procesie projektowania nowych materiałów i prognozowania ich właściwości są układy fazowe opisujące krystalizację stopów o określonym składzie chemicznym.

Na podstawie danych literaturowych oraz informacji zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS obliczono i sporządzono wykresy powierzchni likwidus stopów typu Fe-Cr-C i Fe-Cr-Si-C (dla zawartości 3, 6 i 10% Si), które następnie zweryfikowano w oparciu o badania metalograficzne, rentgenowskie i termiczną analizę różnicową (DTA) [13]. Otrzymano w ten sposób informację o krystalizacji pierwotnej faz  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  oraz węglików. Ponieważ krystalizacja odgrywających istotną rolę w stopach typu Fe-Cr-Si-C faz krzemkowych i węgliko-krzemkowych następuje w temperaturach niższych od temperatury likwidus, podjęto próbę sporządzenia, na bazie posiadanych danych termodynamicznych, izotermicznych wykresów układu równowagi dla temperatury 1200°C.

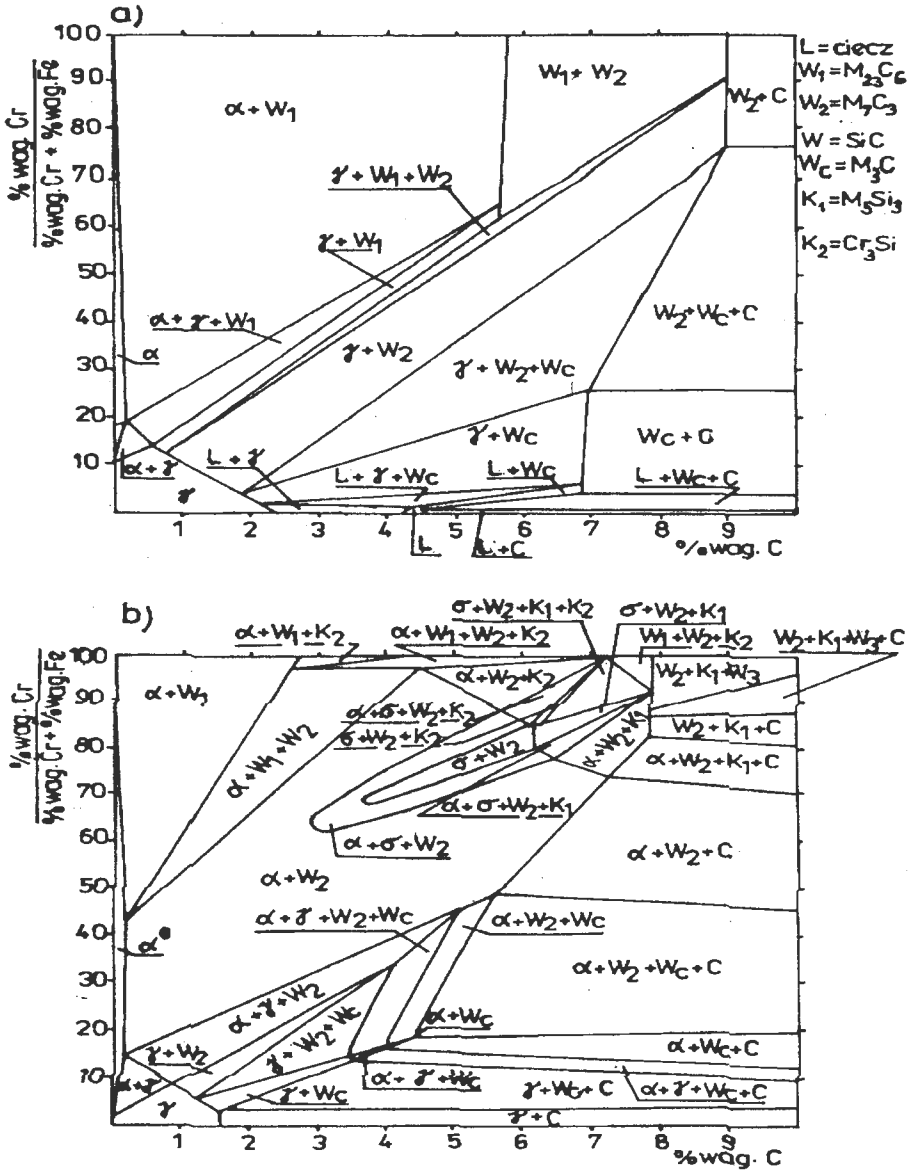
## 2. Badania własne

Na podstawie danych literaturowych [14] i informacji zawartych w Banku Danych Termodynamicznych THERDAS oraz we współpracy z Instytutem Hutnictwa Teoretycznego RWTH Aachen (Niemcy) [15] sporządzono izotermiczne przekroje wykresów Fe-Cr-C i Fe-Cr-Si-C zawierających 3, 6 i 10% Si dla temperatury 1200°C.

Następnie otrzymane wykresy zweryfikowano (rys.2) w oparciu o laboratoryjne badania metalograficzne, rentgenowskie i termicznej analizy różnicowej (DTA) próbek stopów wytopionych w piecu Tammanna w atmosferze argonu i odlanych do form metalowych. W dalszej kolejności część tych próbek wyżarzano, również w atmosferze argonu, w temperaturze 1200°C przez 24 godziny, po czym ostudzono je w wodzie.

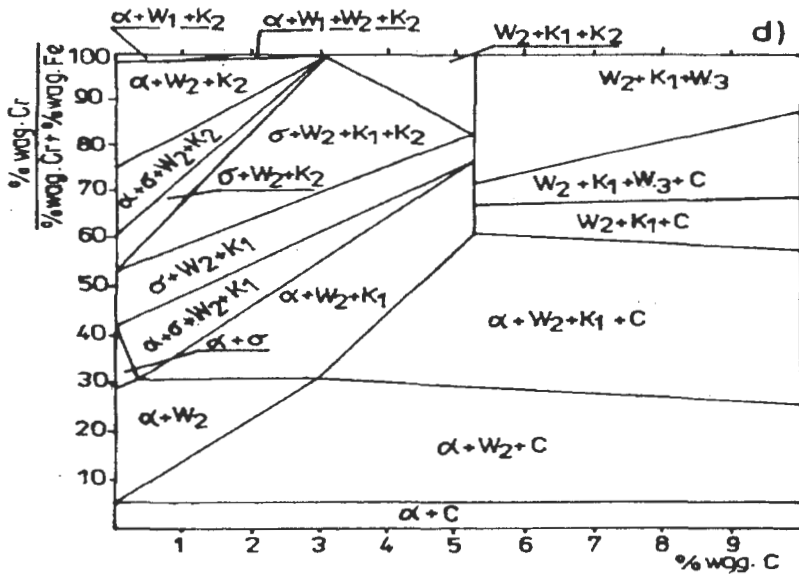
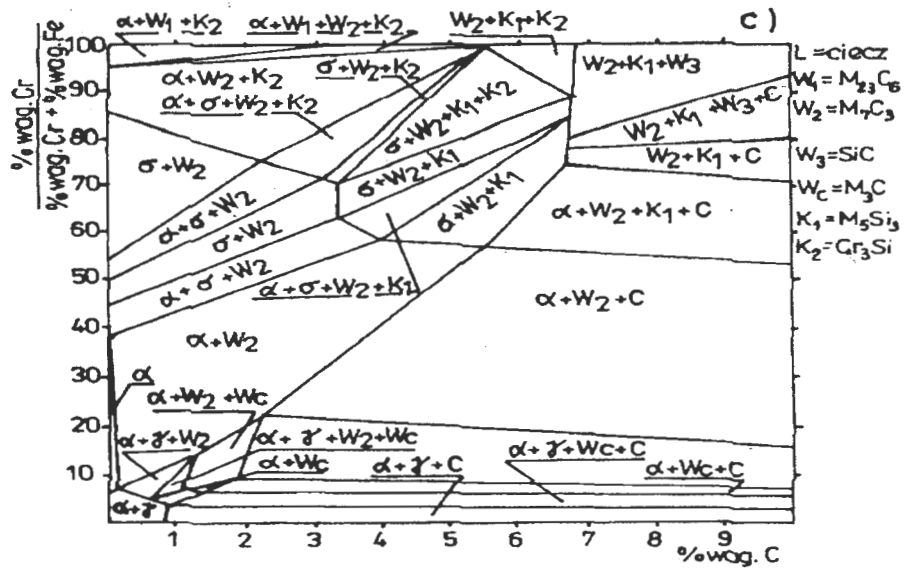
Jak wynika z rys. 2b, wprowadzenie 3% wag. krzemu powoduje stabilizację cementytu i fazy  $\sigma$  oraz destabilizację austenitu i węglika  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Węglik ten występuje jeszcze w równowadze z fazą  $\alpha$  i węglikiem  $\text{M}_7\text{C}_3$ , ale wyraźnemu zmniejszeniu ulega obszar występowania dwufazowej mieszaniny  $\alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$ . Znacznie zwiększa się obszar występowania twardego węglika  $\text{M}_7\text{C}_3$  i równocześnie powiększają się obszary, w których stwierdza się obecność grafitu. W stopach z wysoką zawartością chromu i węgla obserwuje się ponadto występowanie pierwszych krzemków, zgodnie z wynikami przeprowadzonych badań, typu  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$  i węglika krzemu. Wydzielenia te, jak wspomniano wcześniej, odznaczają się wysoką twardością, a zatem powinny, podobnie jak wzrastająca ilość węglika  $\text{M}_7\text{C}_3$ , wywierać pozytywny wpływ na odporność na zużycie stopów.

Dodatek 6% wag. krzemu prowadzi do dalszego powiększenia się obszarów, w których krzemki, faza  $\sigma$  i grafit występują w równowadze z fazami  $\alpha$ ,  $\gamma$  i węglikiem  $\text{M}_7\text{C}_3$  (rys.2c). Obserwuje się wyraźne zmniejszenie obszaru występowania austenitu i destabilizujące oddziaływanie krzemu na cementyt.



Rys. 2ab. Wpływ krzemu na krystalizację stopów typu Fe-Cr-C. Przekroje izotermiczne dla temperatury 1200°C; a) bez krzemu, b) 3% wag. Si

Fig. 2ab. Influence of silicon on the phase formation of the Fe-Cr-C alloy. Isothermal section at 1200°C; a) without Si; b) 3 wt-% Si



Rys. 2c,d. Wpływ krzemu na krystalizację stopów typu Fe-Cr-C. Przekroje izotermiczne dla temperatury 1200°C; c) 6% wag. Si, d) 10% wag. Si.

Fig. 2c,d. Influence of silicon on the phase formation of the Fe-Cr-C alloy. Isothermal section at 1200°C; c) 6 wt-% Si, d) 10 wt-% Si.

Wprowadzenie 10% wag. krzemu powoduje dalszy wzrost obszarów, w których występują krzemki i faza  $\sigma$ , a krzemek  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  występuje już w całym badanym obszarze przy zawartości chromu poniżej 30% wag. w równowadze z fazą  $\alpha$ , grafitem i węglikiem  $\text{M}_7\text{C}_3$  oraz przy mniejszej zawartości węgla z fazą  $\sigma$  (rys 2d). Obserwuje się ponadto całkowity zanik obszarów występowania austenitu, a zatem stopy te w całym zakresie temperatur posiadają osnowę ferrytyczną.

### 3. Podsumowanie i wnioski

Wprowadzenie krzemu do odlewniczych stopów typu Fe-Cr-C powoduje zmiany ich struktury, a przez to odpowiednie zmiany ich właściwości użytkowych. Charakter tych zmian można przedstawić między innymi za pomocą obliczonych wykresów równowagi, informujących zarówno o krystalizacji pierwotnej z cieczy faz występujących w tych stopach [13], jak również o krystalizacji faz wpływających często w istotny sposób na właściwości tych stopów.

Z punktu widzenia odporności na zużycie, o której decyduje między innymi ilość twardych wydzieleni w osnowie stopu (węgliki, krzemki, węgliko - krzemki) wykresy te pozwalają na prognozowanie i wybór składu chemicznego stopów odznaczających się małym zużyciem dzięki obecności w ich osnowie odpowiedniej ilości i wielkości twardych wydzieleni.

Przedstawione izotermiczne przekroje wykresów równowagi stopów typu Fe-Cr-Si-C dla temperatury 1200°C stanowią pomocne uzupełnienie informacji o krystalizacji pierwotnej z cieczy, przedstawionej na pseudopoczwórnych wykresach powierzchni likwidus [13] pokazując, że wprowadzenie krzemu stwarza możliwość otrzymania stopów, w których chrom można zastąpić tańszym krzemem bez obniżenia ich odporności na zużycie [10,11], co ma niewątpliwie znaczenie z ekonomicznego punktu widzenia.

Wykorzystując dane termodynamiczne można zatem tanio i szybko, bez znacznego wkładu pracy i kosztów (charakteryzujących badania laboratoryjne) uzyskać informacje o wpływie dodatków stopowych na jakościowy i ilościowy skład strukturalny stopów a w ten sposób optymalizować skład chemiczny badanych materiałów konstrukcyjnych.

### Literatura

- [1] Zum Gahr K-H, Reibung und Verschleiss bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1986.
- [2] Uetz H., Abrasion und Erosion, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1986.
- [3] Habig K-H., Verschleiss und Härte von Werkstoffen, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1980.
- [4] Drzeniek H., Granat K., Lugscheider E., Eisen-Chrom-Silizium-Kohlensstoff-Legierungen für das Metalllichtbogenauftragsschweissen zum Schutz gegen abrasiven Verschleiss, Schweissen und Schneiden, Jg. 42 (1990) H. 11, s. 560-563.

- [5] Drzeniek H., Granat K., Lugscheider E., Optimierung verschleissfester Eisen-Chrom-Silizium-Kohlenstoff-Legierungen für das Metall-Lichtbogen-Auftragsschweißen, DVS-Bericht, Bd. 89, 1989, s. 129-136.
- [6] Granat K., Untersuchungen über das System Eisen-Chrom-Silizium-Kohlenstoff als Grundlage für die Entwicklung und Optimierung von Fe-Cr-Si-C-Basislegierungen für das Lichtbogenauftragsschweißen zum Bauteilschutz gegen Abrasivverschleiss, Dissertation RWTH Aachen, 1989.
- [7] Drzeniek H., Granat K., Lugscheider E., Gefügebensteilung eines Fe-Cr-Si-C-Schweissgutes, Sonderbände der Praktischen Metallographie, Bd 18 (1987), s. 377-388.
- [8] Granat K., Drzeniek H., Lugscheider E., Identifizierung von Gefügebenstandteilen in Legierungen von Typ Fe-Cr-Si-C, Sonderbände der Praktischen Metallographie, Bd 21 (1990), s. 45-54.
- [9] Granat K., Drzeniek H., Dudziński W., Haimann K., Lugscheider E., Gefüge und einige Eigenschaften von hochchromhaltigen FeCrSiC-Legierungen, Sonderbände der Praktischen Metallographie, Bd 22 (1991), s. 157-166.
- [10] Granat K., Wpływ dodatku krzemu na odporność na zużycie odlewniczych stopów typu Fe-Cr-C, Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 24, 1995.
- [11] Granat K., Pigiel M., Odporność na zużycie ścierne i utlenianie odlewniczych stopów typu Fe-Cr-Si-C, Krzepnięcie Metali i Stopów, nr 33, 1997.
- [12] Granat K., Wpływ dodatku krzemu na odporność na korozję odlewniczych stopów typu Fe-Cr-C, Acta Metallurgica Slovaca, nr 2, 1998.
- [13] Granat K., Rola krzemu w odlewniczych stopach typu Fe-Cr-C, Acta Metallurgica Slovaca, nr 2, 1999.
- [14] Lundberg R., Waldenström M., Uhrenius B., Isothermal Section of the Fe-Cr-C-System in the temperature range of 873-1373 K, Calphad, Vol. 1, No 2 (1977), s. 159-199.
- [15] Kowalski M., Spencer P.J., Granat K., Drzeniek H., Lugscheider E., Phase Relations in the C-Cr-Fe-System in the Vicinity of the /Liquid + bcc +  $M_{23}C_6$  +  $M_7C_3$ / Invariant Equilibrium, Experimental Determinations and Thermodynamic Modeling. Zeitschrift für Metallkunde 85 (1994) 5, Carl Hanser Verlag, München, 1994.

Recenzował: dr hab. inż. Tadeusz Mikulczyński, prof. nadzw.