

STRUKTURA ODLEWNICZYCH POWŁOK Al-Si

Jerzy KUBICKI, Stanisław LENART, Agnieszka KOCHMAŃSKA
Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej
Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

1. Wprowadzenie

Obecnie coraz częściej spotykamy się z przypadkami, gdy nieobrobione (przez skrawanie) powierzchnie odlewów ze stali żarowytrzymałych kontaktując się z gorącymi gazami o wysokim potencjale nawęglającym podlegają korozji wysokotemperaturowej [1]. Dotyczy to np. nośników wsadów w piecach do nawęglania stalowych części maszyn i pojazdów.

Dla takich przypadków szczególnie interesującym sposobem uzyskania ochrony czasowej jest wytworzenie powłok ochronnych bezpośrednio w formie odlewniczej [2].

Wytwarzaniu powłok aluminiowo-miedziowych J. Kubicki poświęcił opracowania monograficzne [3]. Ponieważ jednak wcześniej wraz z P. Christodulu zajmował się także powłokami Al-Si otrzymywanymi poprzez nasycanie w mieszaninach proszków (stwierdzając ich dobre właściwości [4]), obecnie postanowił przeprowadzić badania nad wytwarzaniem, strukturą i właściwościami ochronnymi powłok Al-Si otrzymanymi metodą odlewniczą.

2. Materiał i wyniki badań

Wykorzystując doświadczenia zdobyte podczas wytwarzania powłok Al-Cu [3], do sporządzania mieszanin aktywujących (nanoszonych na powierzchnię formy odlewniczej) postanowiono zastosować następujące materiały:

- 1) proszki: Al, Fe-Si 75A, Si met (o ziarnistości $71 \div 100 \mu\text{m}$);
- 2) szkło wodne R145, $m_k = 2,4 \div 2,6$;
- 3) topnik (KCl+NaCl+NaF).

Posługując się oprzyrządowaniem i metodyką otrzymywania powłok Al-Cu [3,5] wykonano 5 próbnych odlewów z wykorzystaniem mieszanin Al-FeSi oraz Al-Si. We wszystkich przypadkach zastosowano gęstość pokrycia powierzchni formy mieszaniną $\rho_p = 0,16 \text{ g/cm}^2$ a odlewaniem stopem było staliwo L25H17N36S. Pozostałe parametry wytwarzania zamieszczono w tablicy 1 a także w publikacji [5].

Z uzyskanych odlewów wycinano (prostopadle do osi) próbki w postaci plastrów, na których po sporządzeniu zglądów metalograficznych mierzono grubość powłok. Następnie pobrano (przez obróbkę na tokarni) materiał do analiz chemicznych skrawając na głębokość równą grubości powłoki. Analizy zawartości Al i Si przeprowadzono metodami klasycznymi. Pomiarzy powierzchni, z której pobrano materiał do analizy, umożliwiły obliczenie jednostkowej gęstości pokrycia odlewu przez metalonośne składniki mieszaniny aktywnej (Al i Si). Wyniki pomiarów grubości, analiz chemicznych oraz obliczoną jednostkową gęstość pokrycia zestawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Zestawienie niektórych warunków wytwarzania, analiz chemicznych i pomiarów grubości odlewniczych powłok Al-Si

Table 1. The list of some production parameters, chemical analyses and measured thickness of Al-Si casting coatings.

Lp.	Główne parametry wytwarzania					Powłoka					
	Źródło Si	Al/Si	Gęstość pokr. formy $\times 10^{-2}$ [g/cm ²]		Temp. zal.	V_p ¹⁾	Zawartość [%]		Gęstość jednostkowa $\times 10^{-2}$ [g/cm ²]		Grubość ²⁾
			Al	Si	[°C]		Al	Si	Al	Si	
1	Fe-Si	2,5	11,4	4,6	1680	5,8	2,67	2,39	3,96	3,5	992
2	Fe-Si	8,0	14,0	1,6	1670	6,3	4,01	2,22	3,22	1,8	970
3	Fe-Si	8,0	14,5	2,0	1670	5,2	0,18	1,92	0,14	1,7	430
4	Si	8,0	14,0	1,6	1653	5,2	1,84	1,95	1,67	1,8	455
5	Si	8,0	14,5	2,0	1653	4,4	0,21	2,13	0,13	1,5	67

¹⁾ szybkość podnoszenia metalu w formie; ²⁾ wartość średnia z 8÷12 pomiarów

W badaniach strukturalnych zastosowano następujące techniki:

- 1) mikroskopię świetlną,
- 2) mikroskopię elektronową oraz mikroanalizę rentgenowską – JEOL typ JSM 6100 wraz ze spektrometrem dyspersji promieniowania rtg Oxford Instruments (EDS) i oprogramowaniem LINK ISIS;
- 3) dyfrakcję rentgenowską – Philips typ PW1830 sterowany programem PC-APD-3,5B, promieniowanie CoK_{α} filtrowane przez monochromator grafitowy.

Dwa pierwsze rodzaje badań przeprowadzono na zglądach prostopadłych do powierzchni powłok, natomiast analizę dyfraktometryczną wykonano na zglądach równoległych zeszlifowując kolejne warstwy. Tym sposobem uzyskano po ok. 10 dyfraktogramów dla każdej z 2 najgrubszych powłok. Mierząc każdorazowo grubość próbki między kolejnymi analizami możliwe stało się ściśle przypisanie wyników do miejsca na poprzecznym przekroju powłoki (rys. 4).

Wstępna analiza metalograficzna wykazała, że na dalsze zainteresowanie zasługują powłoki 1, 2 i 4. Odnaczają się one ciągłością w przeciwieństwie do powłoki 3, która wykazała liczne pęknięcia. Powłoka 5 miała odmienną budowę o wyraźnie ukształto-

wanej struktury dendrytycznej. Liczne przerwy ciągłości, a przede wszystkim pęknięcia na granicy powłoka-podłoże wyeliminowały powłoki 3 i 5 z dalszych badań.

W trakcie tych badań w powłokach 1, 2 i 4 ujawniono ich warstwową budowę, która składała się z dwóch stref: zewnętrznej i pośredniej. Różnice między nimi polegały przede wszystkim na ilości wielofazowych wydzieleni (rys. 2) i rodzaju osnowy.

Następnie przystąpiono do badania powierzchniowych rozkładów Al, Si, Cr, Fe i Ni w składnikach strukturalnych analizowanych powłok.

Na rysunku 1 pokazano przykładowy rezultat tych analiz. Obszary bogate w Al i Ni są wydzieleniami wielofazowymi co pokazano na rysunku 2.

Osobliwością powłok Al-Si (w porównaniu do powłok Al-Cu) są wydzielenia złożonego krzemku $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$, który głównie "dekoruje" wielofazowe wydzielenia bogate w Al, Si oraz Ni (rys. 2). Jedno z nielicznych samodzielnych wydzieleni tej fazy pokazano na rysunku 3.

W wyniku badań dyfraktometrycznych ustalono, że głównymi składnikami fazowymi badanych powłok są: $\alpha(\text{Fe, Cr, Ni})$, $\beta'\text{Al}(\text{Ni, Fe})$, $\gamma(\text{Fe, Ni, Cr})$ oraz węgliki M_7C_3 i M_{23}C_6 . Ponadto występują niewielkie ilości αAl , AlNi_3 , $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$ oraz AlN .

Zachowując stałość warunków pomiarowych na dyfraktometrze, a także tożsamość analizowanych próbek, przyjęto na podstawie literatury [6], że intensywność refleksu wybranych linii dyfrakcyjnych [I] jest wystarczająco dobrym miernikiem oceny zmian zawartości danej fazy na przekroju badanych powłok.

Na rysunku 4 zaprezentowano rozmieszczenie głównych składników fazowych w funkcji odległości od powierzchni zewnętrznej. Do sporządzenia tych wykresów korzystano z refleksów od następujących płaszczyzn krystalograficznych:

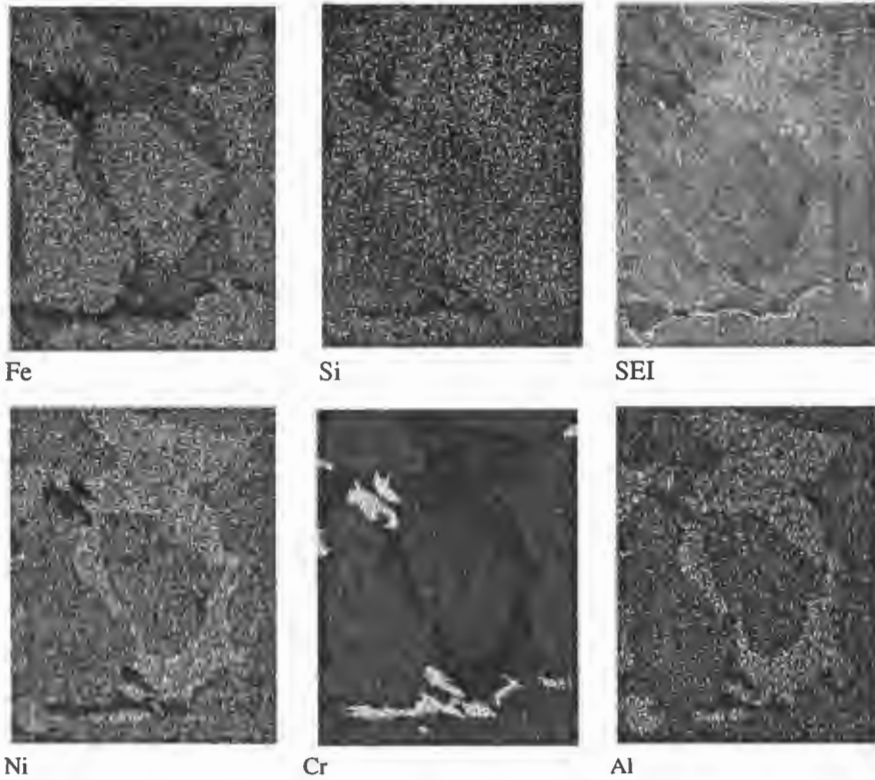
$\beta'\text{Al}(\text{Ni, Fe})$	–	(100)	2Θ	36°
$\gamma(\text{Fe, Ni, Cr})$	–	(311)	2Θ	111°
$\alpha(\text{Fe, Cr, Ni})$	–	(211)	2Θ	99°
M_{23}C_6	–	(422)	2Θ	44°
M_7C_3	–	(202)	2Θ	46°

Nie są to najsilniejsze refleksy, ale takie dla których nie zachodzi koincydencja z innymi fazami, bądź można te refleksy rozdzielić.

Podsumowanie

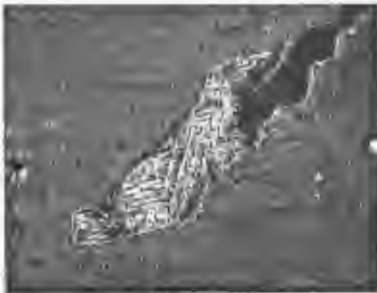
Z tablicy 1 i późniejszych oględzin struktury wynika, że powłoki o niskiej zawartości Al (3 i 5) odznaczały się dużą liczbą wad.

W strukturze odlewniczych powłok Al-Si stwierdzić można szereg podobieństw a także różnic w stosunku do powłok Al-Cu opisanych wcześniej [3], co pokazano na rysunku 5. Zestawienie faz (rys. 5) sporządzono w kierunku malejącego dopasowania położenia linii dyfrakcyjnych (wyznaczonych w trakcie badań) w stosunku do linii wzorców JCPDS.



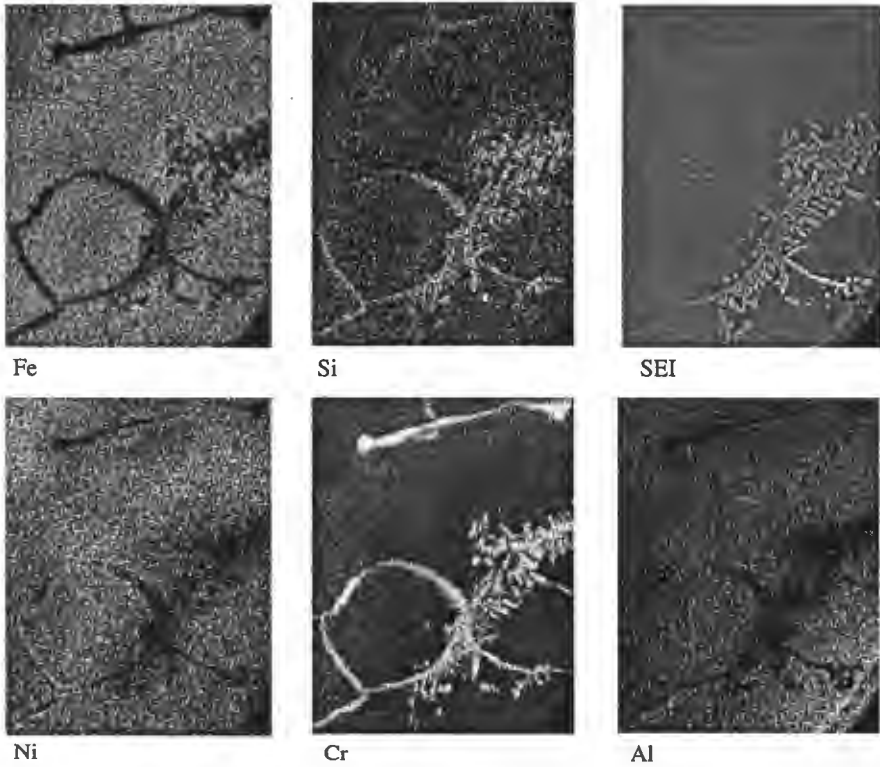
Rys. 1. Powierzchniowe rozkłady Al, Si, Cr, Fe oraz Ni w składnikach strukturalnych zewnętrznej warstwy powłoki 4. Pow. 1000x

Fig. 1. The surface distribution of Al., Si, Cr, Fe and Ni in the structural constituents of the outer zones of the coatings. Magnification 1000x.



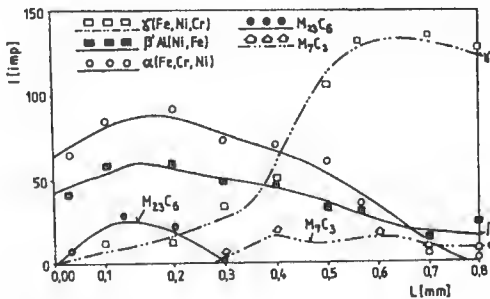
Rys. 2. Wielofazowe wydzielenia bogate w Al, Ni i Si wchodzące w skład zewnętrznej warstwy powłoki 4. Pow. 2200x

Fig. 2. Multiphase precipitates rich in Al., Ni and Si present in the outer zone of the coating 4. Magnification 2200x



Rys. 3. Rozmieszczenie głównych składników chemicznych powłoki w wydzielaniu złożonego krzemku z powłoki 1.

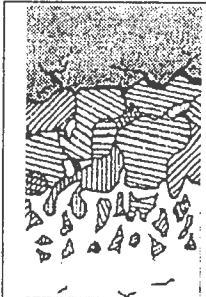
Fig. 3. The distribution of the main chemical constituents of the coating in the complex silicide precipitate present in coating 1.



Rys. 4. Rozmieszczenie głównych składników fazowych w funkcji odległości od powierzchni zewnętrznej sporządzone dla powłoki 2.

Fig. 4. The distribution of the main phase constituents as a function of a distance from the outside surface made for coating 2.

Najważniejsza różnica polega na tym, że w powłokach Al-Si nie stwierdzono obecności najbardziej zewnętrznej strefy II, która w powłokach Al-Cu składa się z ciągłej strefy bardzo drobnych wydzielań β' Al(Ni,Fe) na tle roztworu α (Fe,Cr,Ni).

	Al-Cu	Al-Si	
	II	brak	
	I	$\alpha(\text{Fe,Cr,Ni})$, $\beta'\text{Al}(\text{Ni,Fe})$, $(\text{Cr,Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$, $\text{Al}(\text{Ni,Fe})$, $\text{Al}(\text{Ni,Fe})_3$	$\alpha(\text{Fe,Cr,Ni})$, $\beta'\text{Al}(\text{Ni,Fe})$, M_{23}C_6 , $\gamma(\text{Fe,Ni,Cr})$, αAl , $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$, AlNi_3
	O	$\gamma(\text{Fe,Ni,Cr})$, $\alpha(\text{Fe,Cr,Ni})$, $\beta'\text{Al}(\text{Ni,Fe})$	$\gamma(\text{Fe,Ni,Cr})$, $\alpha(\text{Fe,Cr,Ni})$, $\beta'\text{Al}(\text{Ni,Fe})$, M_7C_3
	P	$\gamma(\text{Fe,Ni,Cr})$, $(\text{Cr,Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$	$\gamma(\text{Fe,Ni,Cr})$, M_{23}C_6

Rys. 5. Schemat budowy odlewniczych powłok Al-Cu i Al-Si oraz zestawienie głównych składników fazowych występujących w poszczególnych strefach

Fig. 5. The schema of the structure of Al-Cu and Al-Si casting coatings and the list of the main phase constituents present in the particular zones.

W badanych powłokach fazy bogate w Al, jak $\beta'\text{Al}(\text{Ni,Fe})$, α_{Al} , AlNi_3 oraz węgliki koncentrują się w mniej lub bardziej rozległych obszarach leżących na tle roztworu $\alpha(\text{Fe,Cr,Ni})$. Wyniki badań właściwości ochronnych powłok Al-Si, które zadecydują o ich przydatności, będą przedmiotem następnej publikacji autorów.

Literatura

1. Schnaas A., Grabke H.J.: High-Temperature Corrosion and Creep of Ni-Cr-Fe Alloys in Carburizing and Oxidizing Environments. *Oxidation of Metals*, vol. 12, No 5, 1978, p. 387-404.
2. Sakwa W.: Żeliwo. Wydawnictwo Śląsk, 1974.
3. Kubicki J.: Odlewnicze powłoki ochronne Al-Cu na staliwie żarowytrzymałym. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* Nr 529. Wyd. Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1996.
4. Kubicki J., Christodulu P.: Ocena jakości powłok ochronnych na austenityczne stopy pracujące w atmosferach nawęglająco-utleniających. *Ochrona przed Korozją* nr 8, 1987, s. 187.
5. Kubicki J.: Próba wytwarzania odlewniczych powłok Al-Si na staliwie żarowytrzymałym. *Mat. VIII Konferencji "Tendencje Rozwojowe w Procesach Produkcyjnych"*. Sekcja III, s. 61, Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra 1997.
6. Kipnis M.A., Agijewski D.A.: Metodika kontrolja stepeni fazowych prevraščenij s pomoščju rentgenografii. *Zavodskaja Laboratorija* No 10, 1984, s. 24.

Recenzował: prof. dr hab. inż. Michał Szweycer