UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 163

Tadeusz Szykowny

KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY OSNOWY NIESTOPOWEGO ŻELIWA SFEROIDALNEGO STOSOWANEGO NA ELEMENTY MASZYN

BYDGOSZCZ – 2013

REDAKTOR NACZELNY
prof. dr hab. inż. Józef Flizikowski

REDAKTOR DZIAŁOWY
dr hab. inż. Tomasz Piątkowski, prof. nadzw. UTP

OPINIODAWCY
dr hab. inż. Jerzy Łabanowski, prof. nadzw. PG
prof. dr hab. inż. Ferdynand Romankiewicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Michał Górecki, mgr inż. Daniel Morzyński

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
Bydgoszcz 2013

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany
ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych,
kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody
posiadacza praw autorskich.

ISBN 978-83-61314-51-6
ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. 52 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl http://www.wu.utp.edu.pl

Wyd. I. Nakład 88 egz. Ark. aut. 6,8. Ark. druk. 8,8. Zamówienie nr 5/2013
Oddano do druku i druk ukończono w maju 2013
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

Wykaz oznaczeń ... 5

1. WSTĘP ... 7

2. PRZEGLĄD LITERATURY ... 9
2.1. Kształtowanie struktury i właściwości żeliwa sferoidalnego podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych ... 9
2.2. Kształtowanie struktury i właściwości żeliwa sferoidalnego podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych ... 24
2.3. Wydzielenia przedeutektoidalne w żeliwie ... 35
2.4. Temperatury krytyczne przemiany eutektoidalnej ... 37
2.5. Podsumowanie przeglądu literatury ... 40

3. BADANIA WŁASNE ... 42
3.1. Tezy, cel, zakres badań własnych, program badań własnych ... 42
3.2. Materiał badań ... 44
3.3. Kształtowanie cech żeliwa podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych ... 46
3.3.1. Wpływ temperatury austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach izotermicznych ... 47
3.3.2. Wpływ czasu austenityzowania na izotermiczną przemianę eutektoidalną austenitu w żeliwie sferoidalnym ... 69
3.3.3. Podsumowanie wyników badań przemiany eutektoidalnej żeliwa w warunkach izotermicznych ... 75
3.4. Kształtowanie cech żeliwa podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych ... 76
3.4.1. Wpływ temperatury austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych ... 77
3.4.2. Wyniki badań przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych i ich analiza ... 80
3.4.3. Wpływ wstępnych zabiegów cieplnych na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych ... 92
3.4.4. Wpływ warunków krystalizacji pierwotnej na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych ... 100
3.4.5. Wydzielanie przedeutektoidalnego cementytu podczas ciągłego chłodzenia ... 115

4. WNIOSKI KOŃCOWE ... 129

5. LITERATURA ... 131

Streszczenia ... 137

Wykaz oznaczeń i skrótów użytych w pracy

A – austenit,
Ac_{11} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej podczas nagrzewania, °C,
Ac_{12} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej podczas nagrzewania, °C,
Ar_{11} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej podczas chłodzenia, °C,
Ar_{12} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej podczas chłodzenia, °C,
Ar_{11m} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego podczas chłodzenia, °C,
Ar_{12m} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego podczas chłodzenia, °C,
Ar_{11s} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego podczas chłodzenia, °C,
Ar_{12s} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego podczas chłodzenia, °C,
$\div Ar_1$ – szerokość przedziału temperaturowego przemiany eutektoidalnej podczas chłodzenia,
a_γ – parametr sieciowy austenitu, nm,
c, a – parametry sieciowe komórki martenzytu, nm,
C – cementyt,
C_M – zawartość węgla w martenzycie, % mas,
C_S – cementyt wtórny siatkowy,
F – ferryt,
G – grafit,
h,k,l, – wskaźniki płaszczyzn wg Millera,
HB – twardość mierzona sposobem Brinella,
HV – twardość mierzona sposobem Vickersa,
$\lambda_{CoK_{\alpha 1,2}}$ – długość fali promieniowania rentgenowskiego serii K_α kobaltu, nm,
k, n – współczynniki równania Avramiego,
K_G" – współczynnik izografityzacji żeliwa podczas przemiany eutektoidalnej,
k_N – współczynnik zmienności, %,
M – martenzyt,
R^2 – współczynnik determinacji,
S_c – współczynniki nasycenia eutektycznego,
t_A – temperatura austenityzowania, °C,
t_i – temperatura zajścia przemiany w i-tym stopniu podczas ciągłego chłodzenia, °C,
t_w – temperatura wychładzania izotermicznego, °C,
V_A – udział objętościowy austenitu szczątkowego, % obj,
$V_{chł}$ – prędkość chłodzenia, K/s,
V_{Cs} – udział objętościowy cementytu wtórnego, % obj,
V_F – udział objętościowy ferrytu, % obj,

V_P – udział objętościowy perlitu, % obj,
Θ – kąt dyfrakcji, °,
λ – odległość międzypłytkowa w perlicie, μm,
τ_A – czas austenityzowania, s,
τ_w – czas wychładzania izotermicznego, s,
η – stopień zajścia przemiany, %.

1. WSTĘP

Właściwości mechaniczne żeliwa z grafitem kulkowym obrobionego cieplnie dorównują współcześnie właściwościom stali. Postęp w technologii odlewnictwa i obróbki cieplnej sprawia, że odlewy coraz częściej wypierają odkuwki, nawet w przypadku bardzo odpowiedzialnych części maszyn. Obróbka cieplna jest jedynym sposobem kształtowania struktury i właściwości mechanicznych odlanych elementów maszyn.

Niestopowe żeliwo z grafitem kulkowym w stanie odlanym ma najczęściej perlityczno-ferrytyczną osnowę o wzajemnym stosunku tych składników zależnym od składu chemicznego, warunków metalurgicznych, odlewniczych, grubości ścianki odlewu.

Ze względów ekonomicznych najkorzystniejsze byłoby wytwarzanie w danej odlewni jednego, podstawowego gatunku żeliwa. Dalsze, pożądane gatunki mogłyby być uzyskiwane w wyniku obróbki cieplnej podstawowego gatunku żeliwa.

Obróbką cieplną pozwalającą uzyskać poprawę właściwości plastycznych jest ferrytyzowanie, natomiast dla uzyskania poprawy właściwości wytrzymałościowych przy zachowaniu pewnego minimum plastyczności żeliwa jest normalizowanie. Otrzymywanie w pełni ferrytycznej osnowy niestopowego żeliwa sferoidalnego bezpośrednio w stanie odlanym stwarza trudności wynikające z potrzeby stosowania wsadu metalowego o bardzo małej zawartości domieszek sprzyjających tworzeniu struktury perlitycznej.

Najkorzystniejsze efekty ferrytyzowania otrzymuje się w wyniku ferrytyzowania dwustopniowego. Ferrytyzowanie dwustopniowe polega na austenityzowaniu w temperaturze nadkrytycznej, podchłodzeniu w piecu do temperatury podkrytycznej z następnym wychładzaniem izotermicznym. Ferryt w trakcie tego procesu tworzy się w wyniku grafityzacji bezpośredniej oraz podczas wychładzania izotermicznego – grafityzacji pośredniej. Przedstawiony sposób obróbki cieplnej gwarantuje dużą powtarzalność właściwości mechanicznych żeliwa. Dodatkowo żeliwo sferoidalne o osnowie ferrytycznej ma bardzo dobrą skrawalność.

Osnowę ferrytyczną w żeliwie można otrzymać również w wyniku grafityzacji pośredniej polegającej na rozkładzie cementytu eutektoidalnego w temperaturze podkrytycznej. Właściwości mechaniczne (twardość, plastyczność, udarność) kształtują się w przypadku tego sposobu ferrytyzowania mniej korzystnie niż w przypadku ferrytyzowania dwustopniowego.

Istotą normalizowania odlewów żeliwnych jest przemiana eutektoidalna austenitu najczęściej w warunkach anizotermicznych, a celem jest uzyskanie osnowy perlitycznej gwarantującej dużą wytrzymałość na rozciąganie np. 800 do 900 MPa przy wydłużeniu względnym nie mniejszym niż 2%. Ze względu na budowę i eksploatację maszyn interesująca jest możliwość otrzymywania w trakcie przemiany eutektoidalnej zadanej relacji ilościowej ferrytu i perlitu,

a przez to zamierzone kształtowanie zespołu właściwości mechanicznych odlewów maszynowych.

Na wyniki obróbki cieplnej żeliwa z przemianą eutektoidalną ma wpływ szereg czynników, które można pogrupować na czynniki związane z cechami żeliwa w stanie odlanym oraz wynikające ze sposobu i parametrów obróbki cieplnej. W przypadku ferrytyzowania dwustopniowego lub normalizowania, struktura końcowa formuje się zasadniczo w trakcie przemiany eutektoidalnej. Przemiana eutektoidalna w żeliwie może zachodzić wg układu stabilnego, jak i metastabilnego. Wydzielenia przedeutektoidalne mogą również należeć do układu stabilnego lub metastabilnego. Zatem obraz przemiany eutektoidalnej w żeliwie jest bardziej skomplikowany niż w stali.

Na wzajemną ilościową relację produktów przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego lub metastabilnego, kinetykę i mechanizm przemiany wpływa szereg czynników. Wpływ skłonności żeliwa do grafityzacji w stanie stałym, składu chemicznego, postaci i dyspersji grafitu, temperatury i czasu austenityzowania, wstępnie wykonana obróbka cieplna, stan mikrosegregacji chemicznej na przemianę eutektoidalną są niewątpliwe lecz niedostatecznie poznane. Istnieją sprzeczności w ocenie ilościowej czy wręcz kierunku wpływu poszczególnych czynników na przemianę eutektoidalną i jej efekty. Projektowanie procesów obróbki cieplnej odlewów żeliwnych wymaga szerszych podstaw teoretycznych i badań doświadczalnych przemiany eutektoidalnej.

Wyniki badań przemiany eutektoidalnej przedstawione w postaci wykresów CTPc lub CTPi mogą służyć praktyce obróbki cieplnej, pozwalając prognozować strukturę końcową żeliwa determinującą właściwości użytkowe odlewów w budowie maszyn. W warunkach postępującej mechanizacji i automatyzacji procesów obróbki cieplnej, dane kinetyczne wynikające z wykresów CTP służą optymalizacji parametrów cykli cieplnych obróbki żeliwa. Na podstawie wykresów CTPc można ocenić hartowność żeliwa, której znajomość jest niezbędna do wyznaczenia np. prędkości podchładzania w operacji wytwarzania żeliwa ADI lub prędkości oziębiania w operacji ulepszania cieplnego żeliwa.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI ŻELIWA SFEROIDALNEGO PODCZAS PRZEMIANY EUTEKTOIDALNEJ W WARUNKACH IZOTERMICZNYCH

Siłą pędną przemiany austenitu przechłodzonego jest różnica entalpii swobodnych austenitu i produktów jego przemiany. Analiza stabilnego i metastabilnego układu równowagi Fe-C (rys. 1) wykazuje, że tworzenie się ferrytu z przechłodzonego austenitu możliwe jest tylko wtedy, gdy punkt charakteryzujący stan austenitu (temperatura-skład) znajdzie się poniżej linii GS lub jej przedłużenia. Jeżeli ten punkt będzie znajdował się poniżej linii E'S' lub jej przedłużenia, to pojawia się możliwość tworzenia grafitu, a poniżej linii ES grafitu i cementytu, gdyż wtedy austenit będzie przesycony względem obu tych faz. Jednoczesne tworzenie się ferrytu i grafitu będzie możliwe, gdy punkt charakteryzujący stan austenitu znajdzie się poniżej linii E'S' i GS. Jeżeli natomiast punkt ten znajdzie się poniżej linii GS i ES, to austenit jest przesycony względem ferrytu, grafitu i cementytu, dlatego możliwe jest tworzenie się wszystkich tych faz. Istnienie termodynamicznych warunków zajścia danej przemiany jest warunkiem koniecznym, ale nie dostatecznym dla jej zrealizowania. Dodatkowym czynnikiem jest kinetyka tworzenia się poszczególnych faz. Prędkość tworzenia się poszczególnych faz powinna być tym większa, im większy jest stopień przesycenia austenitu względem nich [13, 72]. Spośród alternatywnych dróg zajścia przemiany szanse realizacji ma ta, której produkt będzie tworzył się z największą prędkością [13, 41].

Mniejsza prędkość tworzenia się grafitu lub eutektoidu grafitowego względem eutektoidu węglikowego w czystych stopach Fe-C wynika z trudności zarodkowania i wzrostu wywołanych potrzebą dużych fluktuacji stężeniowych oraz znacznej energii odkształcenia sprężystego pomiędzy wydzieleniami grafitu i osnową z powodu dużej różnicy objętości właściwej [27, 68, 71, 72].

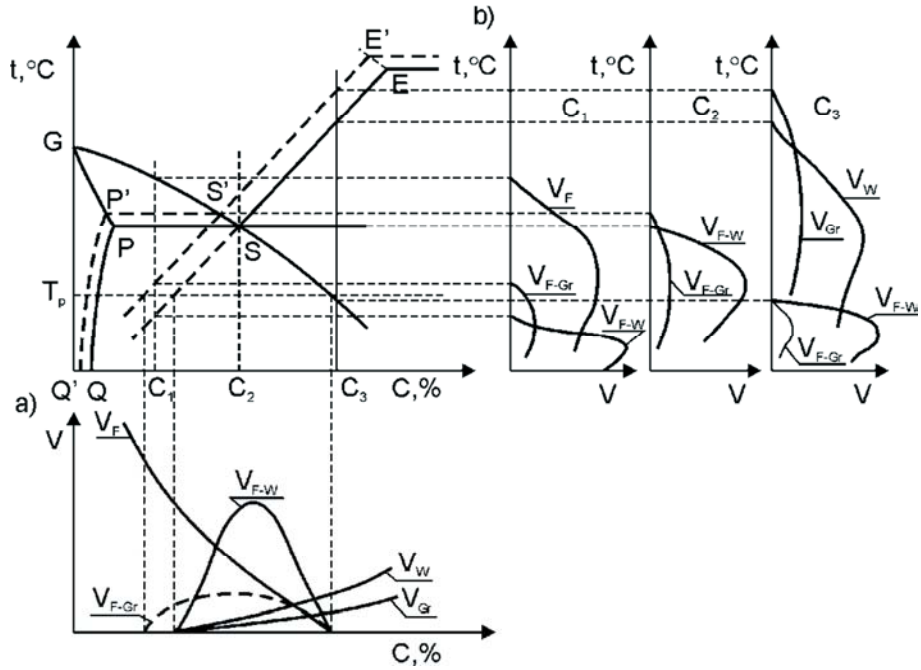
W przypadku żeliwa szarego, dzięki zdolności tego tworzywa do grafityzacji warunki kinetyczne przemiany wg układu stabilnego są nieporównanie korzystniejsze. Z większości publikowanych wykresów CTPi dla niestopowego lub niskostopowego żeliwa [7, 18, 29, 32, 49, 50, 59, 77] wynika, że przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu stabilnego, a więc od przemiany austenitu w mieszaninę eutektoidalną ferryt-grafit.

Prędkość tworzenia się poszczególnych faz i składników strukturalnych z przechłodzonego austenitu przedstawiono na rysunku 1.

Mechanizm przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego opisano w pracach [12, 48, 71, 98].

Przemiana eutektoidalna austenit→ferryt+grafit rozpoczyna się od powierzchni międzyfazowej grafit/austenit. Okolicznościami sprzyjającymi zarodkowaniu przemiany jest najmniejsza tam zawartość węgla w austenicie,

istnienie powierzchni austenit/grafit wymagającej najmniejszej energii międzyfazowej [71]. Mechanizm wzrostu otoczkowego ferrytu eutektoidalnego przedstawia rysunek 2.

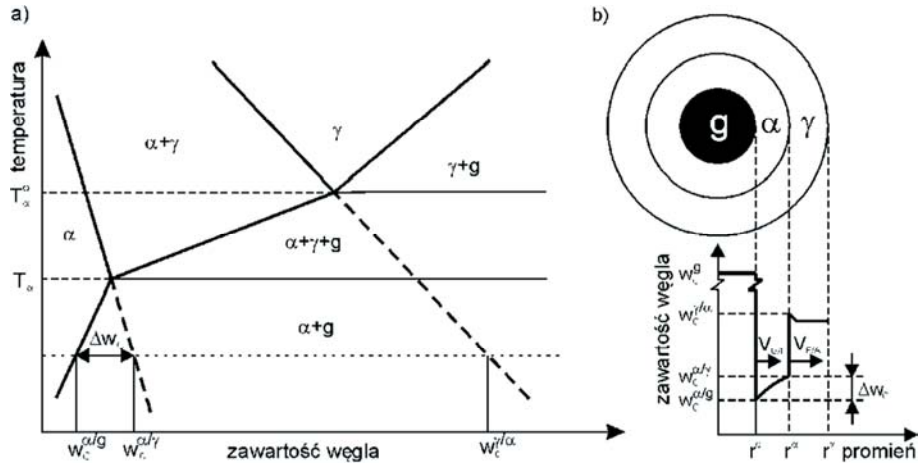


Rys. 1. Prędkość tworzenia się poszczególnych faz i składników strukturalnych: a) w temperaturze T_p, b) dla stężenia węgla w austenicie C_1, C_2, C_3, V_F – prędkość tworzenia się ferrytu, V_W – prędkość tworzenia węglika, V_{Gr} – prędkość tworzenia grafitu, V_{F-W} – prędkość tworzenia mieszaniny ferrytyczno-węglikowej, V_{F-Gr} – prędkość tworzenia mieszaniny ferrytyczno-grafitowej [72]

Węgiel dyfunduje z austenitu poprzez otoczkę ferrytu, krystalizując na wydzieleniu grafitu. Mimo małej różnicy stężenia granicy ferryt/austenit i ferryt/grafit wynoszącej Δw_c, dyfuzja węgla w sieci ferrytu zachodzi z dużą prędkością [33]. Krystalizacja węgla na granicy grafit/ferryt i zmniejszanie stężenia węgla w austenicie na granicy ferryt/austenit wywołują dla podtrzymania równowagowych stężeń, ruch granicy ferryt/austenit z prędkością $V_{F/A}$ w stronę austenitu oraz ruch granicy grafit/ferryt z prędkością $V_{G/F}$ w stronę ferrytu, a więc kontynuację przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego (rys. 2).

W żeliwie przechłodzonym do zakresu temperaturowego pomiędzy górną a dolną temperaturą przemiany A_1 wg układu stabilnego w warunkach izotermicznych, (pomiędzy temperaturą T_α° a T_α wg oznaczeń na rysunku 2) ustala się równowaga fazowa austenit+ferryt+grafit. Przemiana eutektoidalna w tym zakresie nie może zajść do końca. Ilość poszczególnych faz zależy od temperatury izotermy. Im mniejsza jest temperatura w zakresie temperaturowym równowagi

trójfazowej α+γ+g (rys. 2), tym większy jest udział ferrytu w strukturze. Przemiana eutektoidalna może zajść do końca tylko w temperaturze poniżej zakresu równowagi trójfazowej.



Rys. 2. Model wzrostu ferrytu podczas przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego: a) schemat przekroju politermicznego układu Fe–C–Si z ekstrapolacją Hultgrena, b) rozkład stężeń węgla w obrębie ziarna eutektycznego podczas przemiany [48]

Autorzy pracy [48] przedstawili zależność opisującą kinetykę wzrostu otoczki ferrytycznej w postaci:

$$\left(\boldsymbol{w_C^{\gamma/\alpha}} - \boldsymbol{w_C^{\alpha/\gamma}}\right)\frac{\boldsymbol{dr^{\alpha}}}{\boldsymbol{dt}} = \boldsymbol{D_C^{\alpha}}\left|\frac{\boldsymbol{\partial w_C^{\alpha}}}{\boldsymbol{\partial r}}\right|_{\boldsymbol{r^{\alpha}}} \tag{1}$$

gdzie:

$w_C^{\alpha/\gamma}$ – stężenie węgla w austenicie na granicy z ferrytem,

$w_C^{\alpha/\gamma}$ – stężenie węgla w ferrycie na granicy z austenitem,

r^{α} – promień otoczki ferrytycznej,

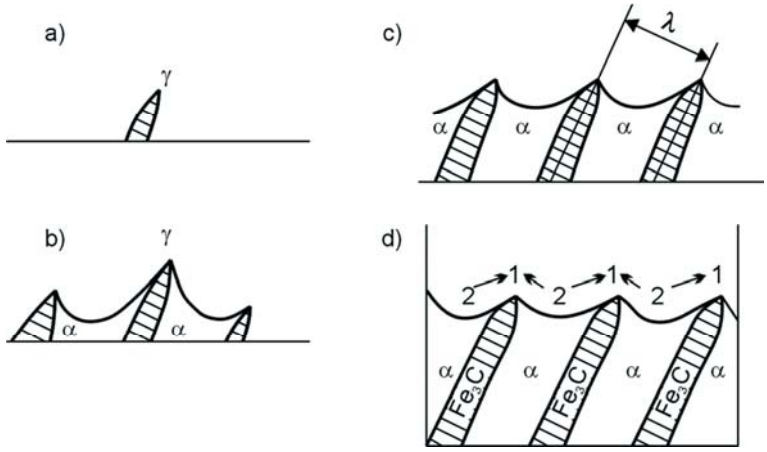
t – czas przemiany,

$D_C^{\propto}$ – współczynnik dyfuzji węgla w ferrycie,

$\left|\frac{\partial w_C^{\alpha}}{\partial r}\right|_{r^{\alpha}}$ – gradient stężenia węgla w ferrycie,

r – współrzędna radialna.

Przechłodzenie żeliwa poniżej temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego stwarza warunki termodynamiczne do zajścia przemiany austenitu w mieszaninę ferryt+cementyt tzn. perlit. Powstawanie perlitu rozpoczyna się od zarodkowania cementytu na granicach ziaren austenitu. Mechanizm wzrostu perlitu przedstawiono schematycznie na rysunku 3.

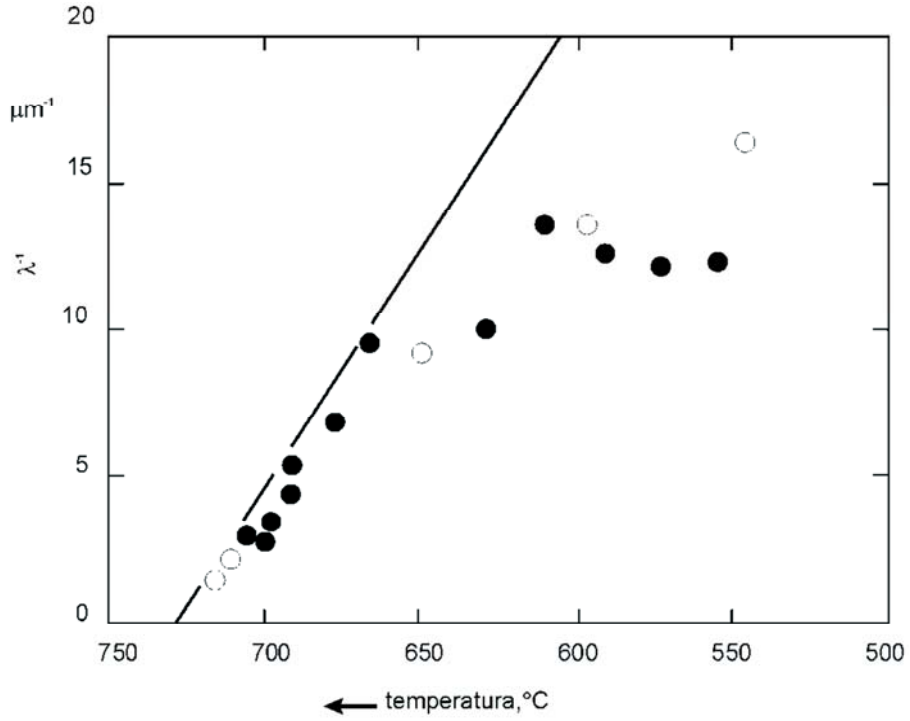


Rys. 3. Schematyczne przedstawienie mechanizmu wzrostu perlitu: a) tworzenie zarodka cementytu, b) tworzenie frontu krystalizacji perlitu, c) przemieszczanie frontu krystalizacji perlitu w głąb austenitu, d) kierunki dyfuzji węgla na powierzchni międzyfazowej austenit/perlit [71]

Wykrystalizowanie cementytu zubaża w węgiel sąsiadujący austenit, co sprzyja w tym miejscu wydzielaniu ferrytu. Obie fazy tworzące eutektoid mają formę płytkową. W stanie równowagi stosunek grubości płytki cementytu do grubości płytki ferrytu wynosi 1:7 [40]. Istotnym parametrem perlitu rzutującym na jego właściwości mechaniczne jest odległość międzypłytkowa λ (rys. 3c). Wraz ze wzrostem przechłodzenia odległość międzypłytkowa maleje, co skutkuje wzrostem właściwości wytrzymałościowych i twardości [57, 74, 77]. Na rysunku 4 przedstawiono zależność odległości międzypłytkowej perlitu od temperatury przemiany izotermicznej [77].

Szybkość wzrostu perlitu nie zależy istotnie od zawartości krzemu w zakresie od 2 do 3,4%, a także dodatków Mn, As, Sn [46].

Zakresy temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego lub metastabilnego w zależności od skłonności żeliwa do grafityzacji mogą być całkowicie rozdzielone [7-9, 22, 32, 59, 71, 77] lub częściowo się pokrywać [1, 8, 9, 22, 50, 71]. Przykładem wykresów o rozdzielonych przedziałach temperatury przemiany eutektoidalnej wg obu układów są wykresy CTPi dla niestopowego żeliwa sferoidalnego o zawartości krzemu 2,38, 2,72 lub 3,64% masowych sporządzone przez autorów pracy [59].



Rys. 4. Zależność odległości międzypłytkowej λ w perlicie od temperatury przemiany izotermicznej [77]

Kinetykę przemiany perlitycznej podczas ciągłego chłodzenia w żeliwie podaje półempiryczna zależność, oparta na równaniu Avramiego, przedstawiona przez autorów pracy [23] w postaci:

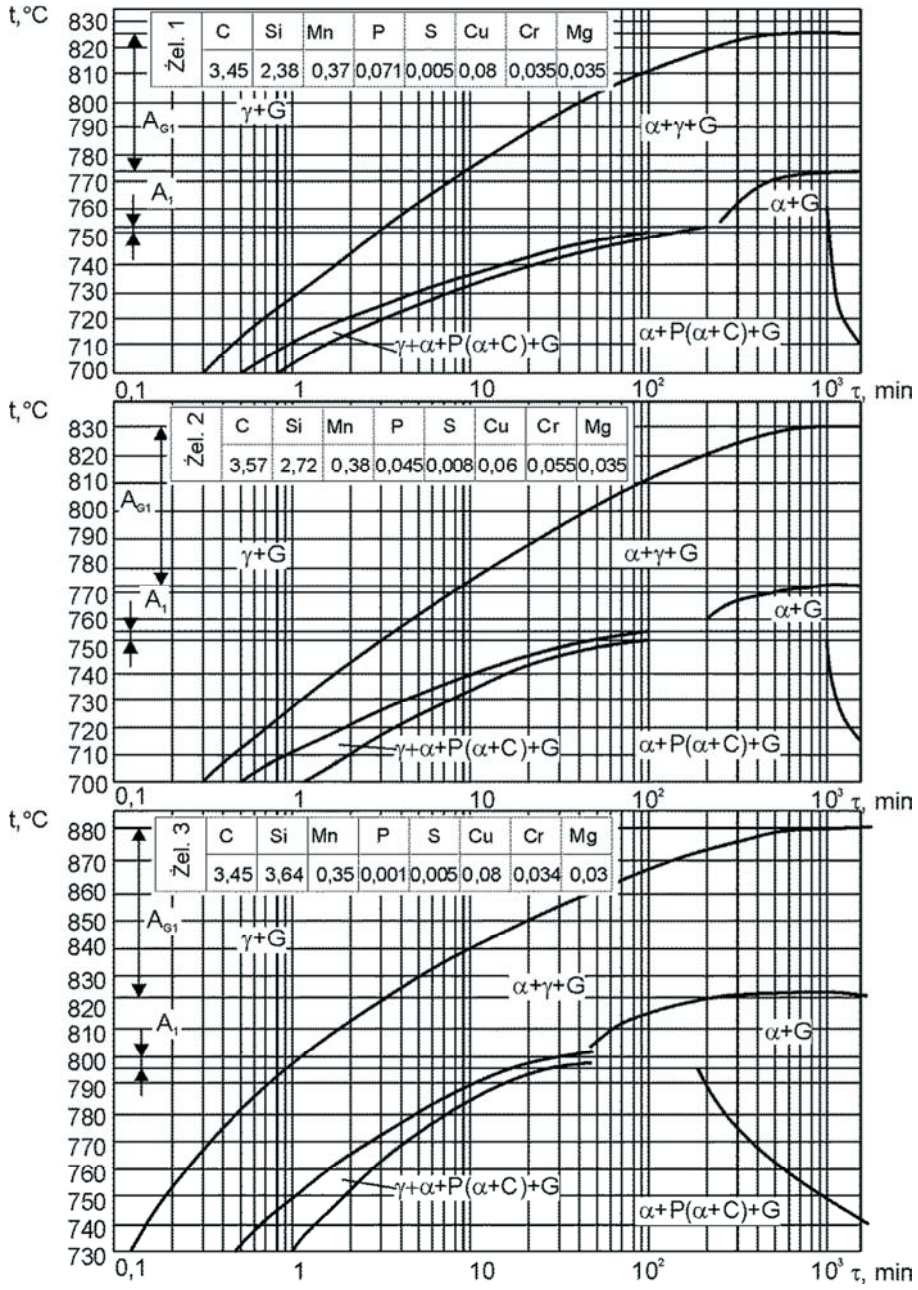
$$f_{Pe} = 1 - \exp(-5{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot T'^{4{,}15} \cdot \tau_1^4) \tag{2}$$

gdzie:

f_{Pe} – ułamek przemiany austenitu w perlit,

T' – szybkość stygnięcia, K/s,

τ_1 – czas od rozpoczęcia przemiany perlitycznej, s.



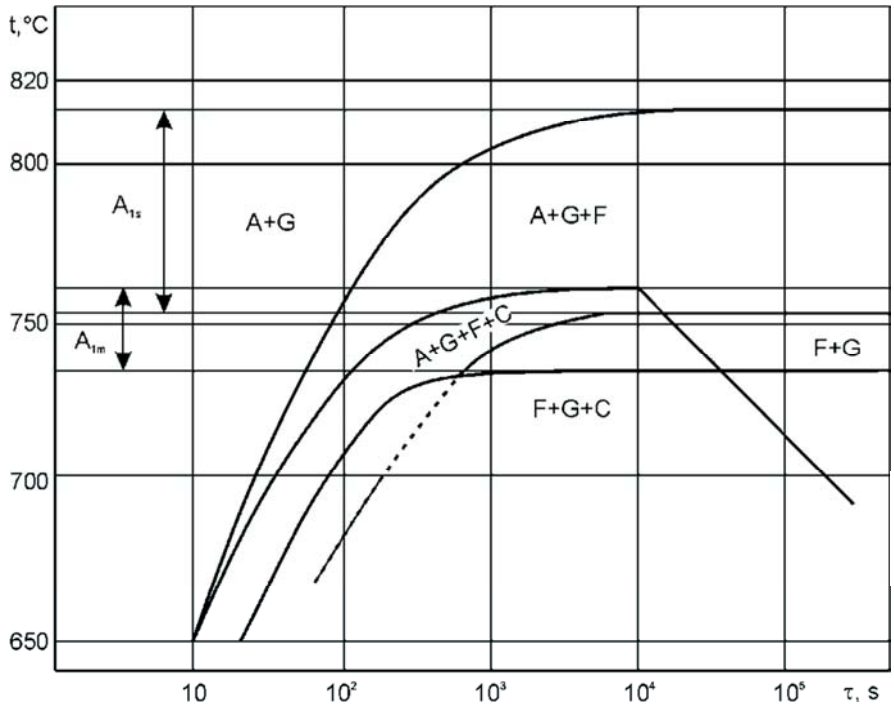
Rys. 5. Wykresy CTPi o rozdzielonych przedziałach temperaturowych przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego i metastabilnego, A_{G1} – przedział temperaturowy przemiany wg układu stabilnego, A_1 – przedział przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego [59]

W przedziale temperatury przemiany stabilnej oznaczonej A_{G1}, przemiana austenitu rozpoczyna się i kontynuuje wyłącznie według schematu austenit→ferryt+grafit. Po upływie określonego czasu dla danej temperatury wychładzania izotermicznego wewnątrz przedziału A_{G1}, ustala się trwała równowaga trzech faz: austenitu, ferrytu i grafitu. Wzajemna relacja ilościowa ferrytu i austenitu zależy od położenia temperatury wychładzania izotermicznego względem górnej i dolnej temperatury krytycznej wg układu stabilnego. Zawartość ferrytu wzrasta wraz z obniżaniem temperatury wychładzania izotermicznego. Obniżenie temperatury izotermy poniżej dolnej temperatury przemiany wg układu stabilnego A_{G1}, lecz powyżej górnej temperatury przemiany wg układu metastabilnego A_1 powoduje, że przemiana zachodzi całkowicie do końca wg układu stabilnego. Obniżenie temperatury wychładzania poniżej temperatury A_1 powoduje, że po początkowym etapie przemiany wg układu stabilnego rozpoczyna się przemiana perlityczna. Rozpoczęcie przemiany perlitycznej nie oznacza jednak zakończenia przemiany wg układu stabilnego. Reszta przechłodzonego austenitu przemienia się obiema drogami, przy czym przeważającą pod względem ilościowym jest na tym etapie przemiana perlityczna [59].

Procesem towarzyszącym przemianie eutektoidalnej wg układu metastabilnego jest grafityzacja pośrednia cementytu eutektoidalnego. Jak wynika z wykresów CTPi przedstawionych na rysunkach 5-8 poglądy na kinetykę grafityzacji pośredniej są zróżnicowane. Wykresy CTPi w pracach [18, 19] nie zawierają informacji o przebiegu grafityzacji pośredniej. Na wykresach CTPi zamieszczonych w pracach [8, 22, 32] linie przedstawiające koniec grafityzacji pośredniej łączą się w temperaturze Ar_{11m} z linią początku przemiany perlitycznej. Wykresy CTPi w pracy [7] uwzględniają okres inkubacyjny grafityzacji pośredniej. Przykład wykresu CTPi nieuwzględniającego grafityzacji cementytu eutektoidalnego przedstawia rysunek 8, natomiast z połączoną linią początku tworzenia perlitu w temperaturze Ar_{11m} z linią końca grafityzacji rysunek 6. Na wykresach CTPi żeliwa opracowanych przez autorów prac [59, 66] linia przedstawiająca koniec grafityzacji pośredniej oddalona jest od linii początku tworzenia perlitu w rozpatrywanym przedziale temperatury (rys. 5). Autor rozprawy [10] uznaje, iż proces grafityzacji pośredniej może zachodzić w ślad za procesem wydzielania cementytu eutektoidalnego.

Wykresy CTPi z częściowo pokrywającymi się przedziałami przemiany wg układu stabilnego lub układu metastabilnego zawarte są w pracach [8, 22, 71]. Przykładem wykresu CTPi żeliwa z częściowo pokrywającymi się przedziałami jest wykres podany przez K.P. Bunina [8] (rys. 6).

Jak wynika z rysunku 6 cementyt eutektoidu pojawiającego się wewnątrz przedziału temperaturowego układu stabilnego (na skutek nałożenia się przedziału układu stabilnego i metastabilnego) ulega bardzo szybkiej grafityzacji pośredniej, doprowadzając do trójfazowej równowagi ferryt+austenit+grafit. Dla większych wartości przechłodzenia żeliwa, poniżej dolnej temperatury wg układu metastabilnego, czas pełnej grafityzacji cementytu eutektoidalnego znacząco się wydłuża.

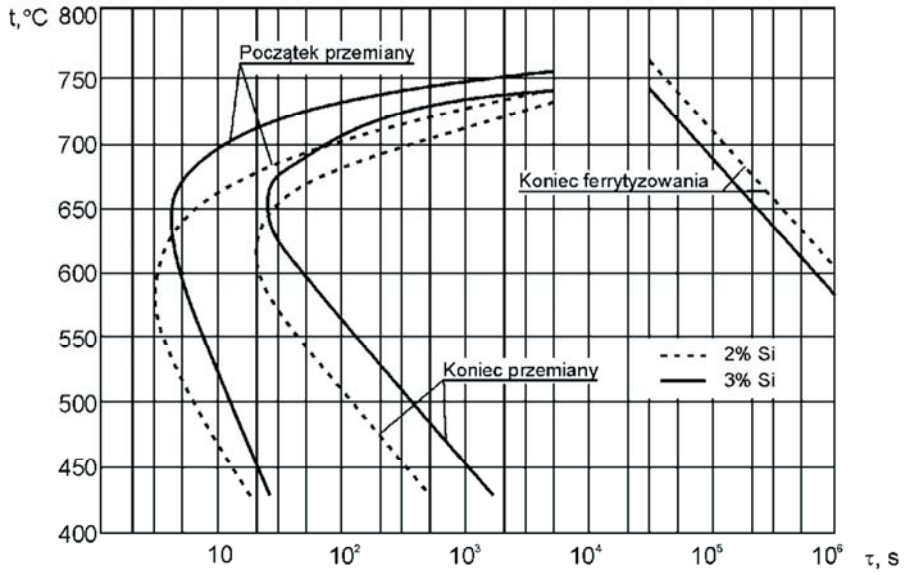


Rys. 6. Wykres CTPi z częściowo pokrywającymi się przedziałami temperaturowymi przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego i stabilnego [8]

Położenie krzywych początku i końca odpowiednich przemian na wykresie CTPi, wzajemna relacja ilościowa produktów zależą od licznych czynników wśród których należałoby wymienić: skład chemiczny żeliwa, warunki austenityzowania (temperatura, czas, prędkość i sposób podchłodzenia do temperatury przemiany izotermicznej), poczynione wstępne operacje obróbki cieplnej, postać i dyspersja grafitu oraz inne [2, 6, 18, 47, 49, 59, 67, 73, 85, 87].

Wpływowi składu chemicznego żeliwa na kinetykę i efekty przemian w żeliwie sferoidalnym niestopowym poświęcono prace [19, 20, 22, 34, 59, 84,]. W stopie wieloskładnikowym, jakim jest żeliwo wpływ poszczególnych pierwiastków na przemianę eutektoidalną jest nieaddytywny, gdyż charakter i stopień oddziaływania danego pierwiastka nie zależy tylko od jego zawartości, ale również od obecności w austenicie innych pierwiastków oraz dodatkowych czynników jak np. warunki austenityzowania. Problem ten zasadniczo ogranicza uogólnienia na temat wpływu składu chemicznego na przemianę austenitu w żeliwie.

Wpływ krzemu na kinetykę przemiany eutektoidalnej ilustruje wykres CTPi przedstawiony na rysunku 7.



Rys. 7. Wpływ krzemu na izotermiczną przemianę austenitu w żeliwie [66]

Zwiększenie zawartości krzemu od 2 do 3% powoduje wzrost temperatury przemiany eutektoidalnej i skrócenie okresu inkubacji i czasu trwania przemiany w obszarze temperaturowym przemiany powyżej minimum trwałości austenitu. Krzem sprzyja zachodzeniu przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego [19, 51, 59, 71]. W pracy [59] stwierdzono, że zwiększenie zawartości krzemu od 2,38 do 3,64% znacząco zwiększa górną i dolną temperaturę przedziału temperaturowego A_{G1} wg układu stabilnego jak również układu metastabilnego A_1, rozszerza nieznacznie przedział temperaturowy przemiany wg układu stabilnego oraz odstęp pomiędzy dolną temperaturą przedziału A_{G1} a górną temperaturą przedziału A_1 układu metastabilnego. Krzem skraca czas grafityzacji pośredniej cementytu eutektoidalnego (rys. 5, 7).

Mangan obniża wartości temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego i metastabilnego [71], wydłuża okres inkubacyjny, czas trwania przemiany oraz czas grafityzacji pośredniej [43]. Mangan utrudnia przemianę wg układu stabilnego sprzyjając przemianie perlitycznej [19, 20, 47, 51, 86]. W pracy [70] stwierdzono, że wpływ manganu na czas najmniejszej trwałości austenitu żeliwa sferoidalnego w granicach zawartości od 1,02 do 4,3% jest niemonotoniczny, minimum najmniejszej trwałości występuje zawsze w temperaturze 600°C.

Autor pracy [17] zwraca uwagę na znaczący wpływ pierwiastków śladowych na przemianę eutektoidalną w żeliwie. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia, gdyż stosowanie jako składnika wsadu metalowego do procesu metalurgicznego żeliwa złomu stalowego wprowadza różne pierwiastki śladowe zawarte we współczesnych stalach. W żeliwie z grafitem kulkowym domieszka

0,07% Sb lub 0,11% Sn tworzy bezpośrednio na granicy ze sferoidami grafitowymi warstewki o grubości 3 do 4 nm stanowiące bariery przeciwdziałające krystalizacji węgla dyfundującego z austenitu na wydzieleniach grafitowych. W tym przypadku przemiana eutektoidalna może przebiegać tylko z tworzeniem perlitu.

Temperatura austenityzowania wpływa na zawartość węgla rozpuszczonego w austenicie, wielkość ziarna [16, 35, 36, 58, 61, 92], stopień mikroniejednorodności [61]. W pracy [16] zawartość węgla w austenicie w zależności od temperatury austenityzowania i zawartości krzemu przedstawiono wzorem w postaci:

$$C_{\gamma}^{A} \approx \frac{T_{\gamma}}{420} - 0{,}17(\mathrm{Si}) - 0{,}95, [\%] \qquad (3)$$

gdzie:

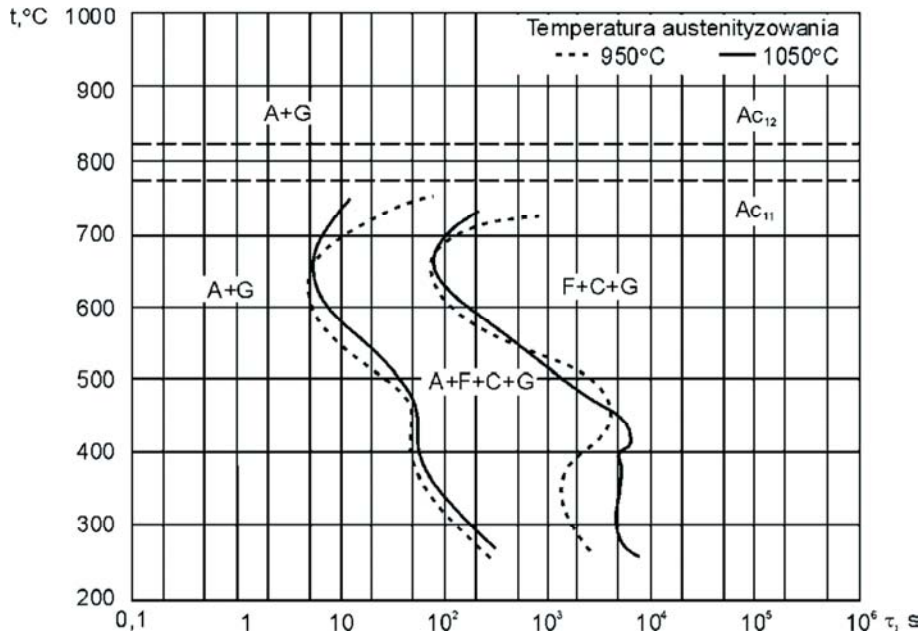
C_{γ}^{A} – stężenie węgla w fazie γ podczas austenityzowania, %mas,
T_{γ} – temperatura austenityzowania, °C,
Si – zawartość krzemu w żeliwie, %mas.

Wymienione wyżej czynniki zależne od temperatury austenityzowania mają wpływ na mechanizm, kinetykę dyfuzyjnej przemiany eutektoidalnej oraz strukturę końcową decydującą o właściwościach mechanicznych żeliwa. Badania wpływu temperatury austenityzowania wynoszącej 850, 900, 950, 1050∀C przedstawiono w pracy [18]. Wykazano, iż wzrost temperatury austenityzowania od 800 do 950∀C przesuwa linie początku i końca przemiany austenitu „w prawo". Dalsze zwiększanie temperatury austenityzowania do 1050∀C oddziałuje w zakresie temperatury powyżej minimum trwałości austenitu w przeciwnym kierunku (rys. 8).

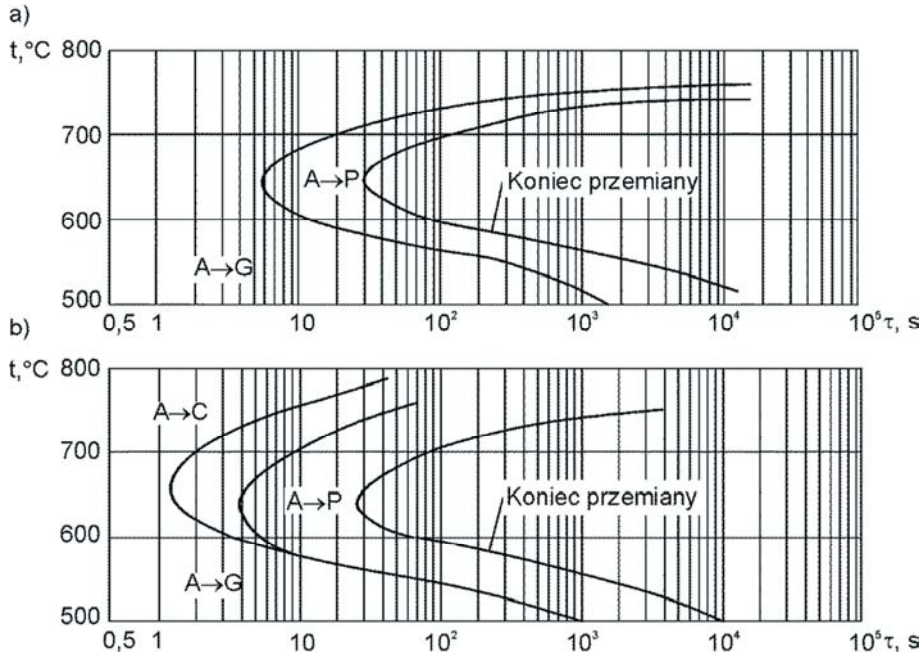
Porównanie wykresów CTPi przedstawionych w pracy [18] wykazuje, że wpływ temperatury austenityzowania na położenie krzywych wykresu CTPi jest niemonotoniczny i ma bardziej skomplikowany charakter. Autorzy omawianej publikacji podają na wykresach CTPi, że produktami przemiany eutektoidalnej w całym jej zakresie temperaturowym są: ferryt, perlit i grafit. Wykresy nie uwzględniają procesu grafityzacji pośredniej cementytu eutektoidalnego.

Z wyników badań przedstawionych w pracy [83] wynika, że zwiększenie temperatury austenityzowania niskostopowego żeliwa sferoidalnego (o składzie 3,22% C, 3,73% Si, 1,11% Mn, 0,17% Cr, 0,15% Ni) z 850 do 1000∀C wpływa zarówno na mechanizm, jak i kinetykę przemiany.

Po austenityzowaniu w temperaturze 850∀C przemiana zachodzi wg układu metastabilnego, której minimalny okres inkubacyjny wynosi 6 s w temperaturze 640∀C. Podwyższenie temperatury austenityzowania do 1000∀C powoduje, że przemiana austenitu poprzedzona jest przedeutektoidalnym wydzielaniem cementytu z jednoczesnym skróceniem minimalnego czasu do początku przemiany austenitu w perlit (rys. 9).



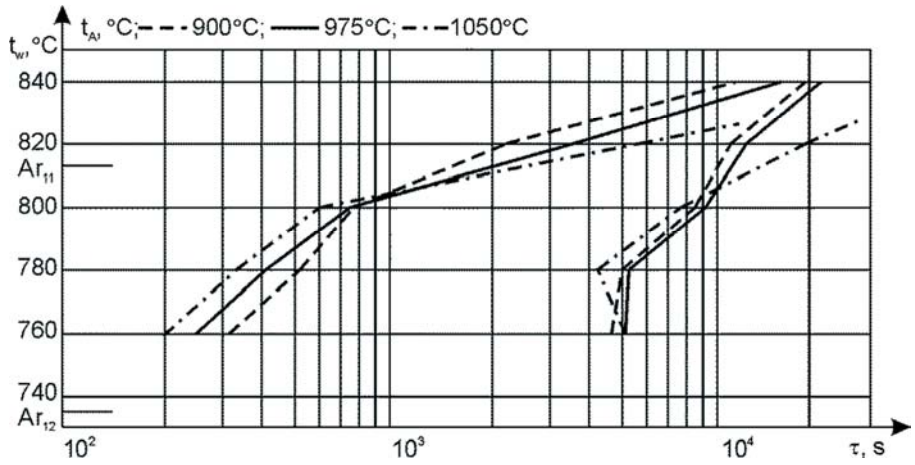
Rys. 8. Zestawienie wykresów CTPi żeliwa austenityzowanego w temperaturze 950 lub 1050°C [18]



Rys. 9. Wpływ temperatury austenityzowania na izotermiczną przemianę eutektoidalną w żeliwie sferoidalnym: a) τ_A = 850°C, b) τ_A = 1000°C [83]

W pracy [89] przedstawiono wyznaczony metodą dylatometryczną fragment wykresu CTPi w obszarze temperaturowym przemiany Ar_1 niestopowego żeliwa sferoidalnego ferrytyczno-perlitycznego austenityzowanego w temperaturze 900, 975 lub 1050°C w czasie 0,5 h (rys. 10). Próbki dylatometryczne po sześciogodzinnym wychładzaniu oziębiano w wodzie.

Zaznaczone na rysunku 10 wartości temperatury Ar_{11} i Ar_{12} wyznaczono metodą dylatometryczną podczas ciągłego chłodzenia z prędkością 0,033 K/s.

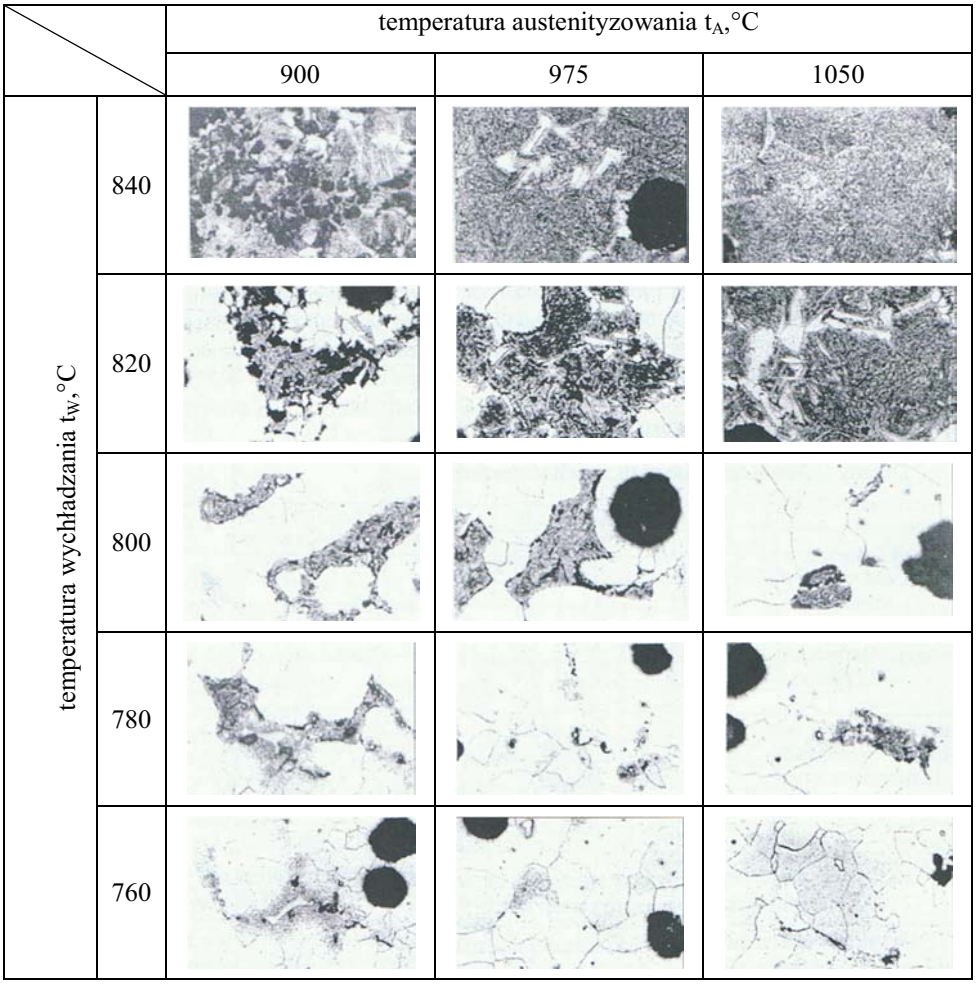


Rys. 10. Wykres CTPi żeliwa austenityzowanego w temperaturze 900, 975 lub 1050°C [89]

Zwiększenie temperatury austenityzowania powoduje wydłużenie czasu do rozpoczęcia przemiany eutektoidalnej w obszarze temperatury bliskim Ar_{11}, w którym przeważa przemiana austenit→ferryt+grafit z równoczesnym skracaniem tego czasu w obszarze bliskim Ar_{12}, w którym dominuje przemiana austenit→perlit.

Mikrostrukturę próbek żeliwa po zakończeniu badań dylatometrycznych przedstawiono na rysunku 11.

Największa zawartość resztkowego sferoidytu pozostającego po przemianie eutektoidalnej w temperaturze bliskiej Ar_{12} (760°C) jest w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 900°C (rys. 11).

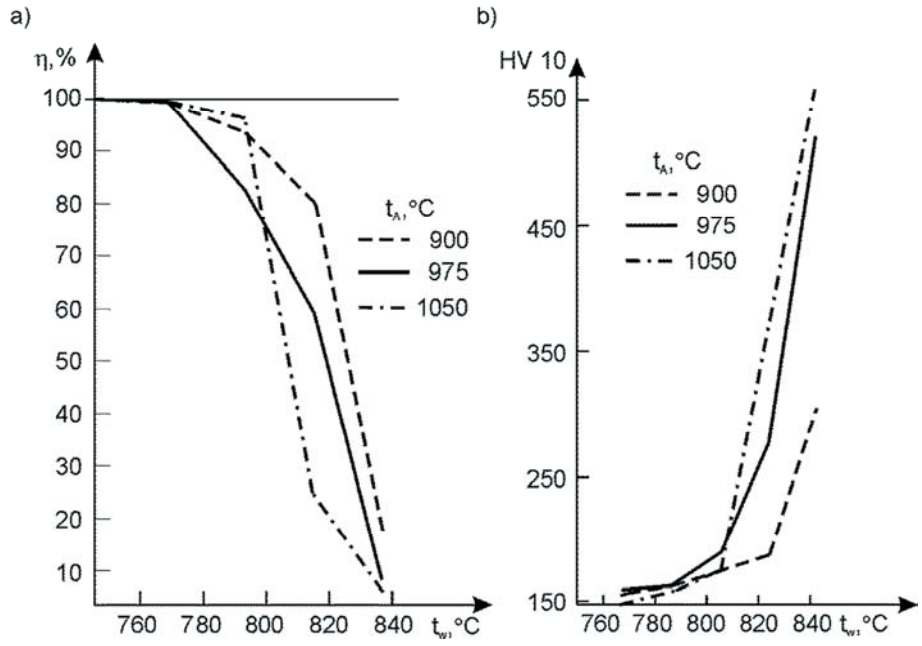


Rys. 11. Mikrostruktura próbek dylatometrycznych żeliwa austenityzowanych w temperaturze 900, 975, 1050°C w czasie 0,5 h po następnym wychładzaniu izotermicznym przez 6 h i oziębianiu w wodzie, pow. 250x, trawiono 2% alkoholowym roztworem HNO_3 [88]

Zwiększenie temperatury austenityzowania powoduje zmniejszanie stopnia przemiany w temperaturze wychładzania bliskiej Ar_{11} (840°C), czego konsekwencją jest wzrost twardości (rys. 12).

Rola czasu austenityzowania w procesie przemiany eutektoidalnej żeliwa jest w literaturze zaledwie sygnalizowana. Austenityzowanie żeliwa jest skomplikowanym procesem składającym się: z przemiany perlit→austenit i ferryt→austenit podczas nagrzewania, rozpuszczania grafitu w austenicie, ostatecznego rozpuszczania cementytu eutektoidalnego, ujednorodniania osnowy, powstawania, a następnie zanikania porowatości dyfuzyjnej podczas izoter-

micznego wygrzewania w temperaturze nadkrytycznej i rozrostu ziarna austenitu [10, 58, 61, 64, 65].



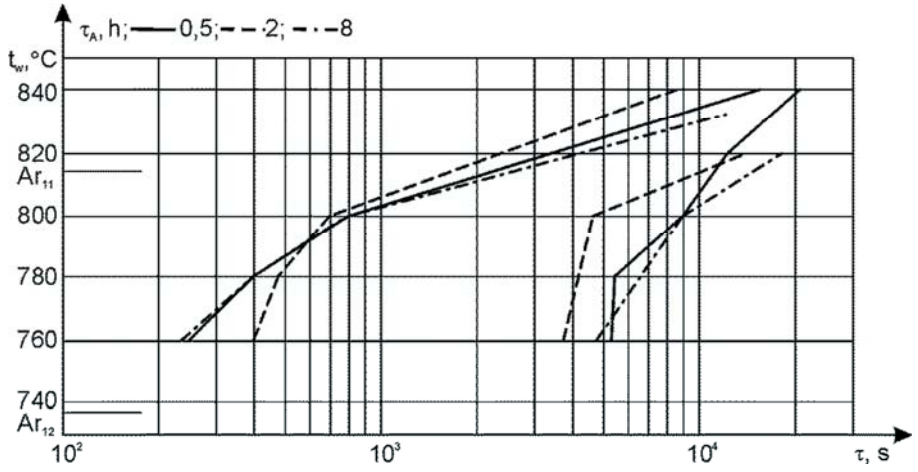
Rys. 12. Wpływ temperatury izotermicznego wychładzania w zakresie temperatury Ar_1 na: a) stopień przemiany austenitu η, b) twardość żeliwa austenityzowanego w temperaturze 900, 975 lub 1050°C [88]

Wszystkie czynniki zależne od czasu austenityzowania żeliwa, a więc stopień nasycenia węglem austenitu, rozmiar mikroniejednorodności chemicznej, wielkość ziarna, obecność powierzchni swobodnych wpływają na kinetykę i efekty przemiany eutektoidalnej. W pracy [10] stwierdzono, że zwiększanie czasu austenityzowania sprzyja wzrostowi ziarna austenitu, rozpuszczaniu węglików i ujednorodnianiu osnowy żeliwa, co może powodować opóźnienie przemiany austenitu. Autor pracy [61] stwierdza, że przedłużanie czasu austenityzowania pozytywnie wpływa na właściwości mechaniczne niestopowego żeliwa sferoidalnego po normalizowaniu.

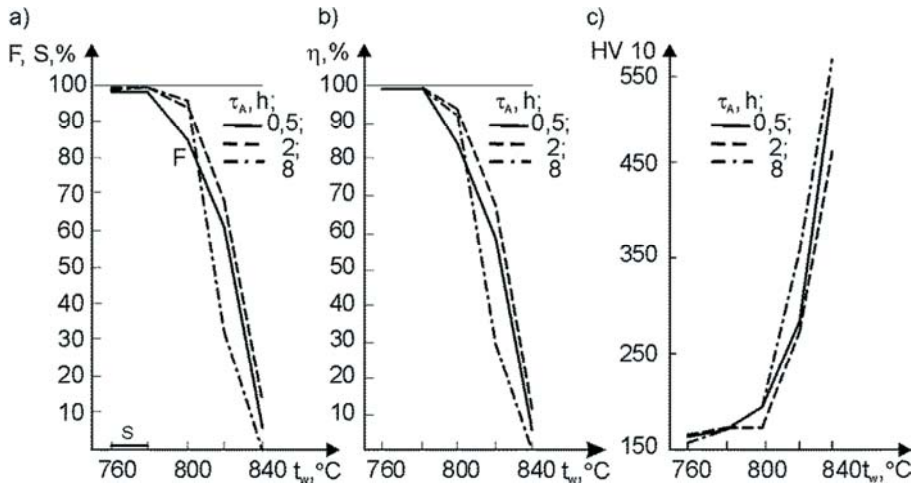
W pracy [94] wyznaczono metodą dylatometryczną wykresy CTPi w zakresie temperaturowym przemiany Ar_1 niestopowego żeliwa ferrytyczno-perlitycznego austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 8 godzin w temperaturze 975°C (rys. 13).

Na podstawie wykresów CTPi (rys. 13) oraz zależności ilościowego składu strukturalnego i twardości od temperatury izotermicznego wychładzania żeliwa austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 8 godzin (rys. 14) można stwierdzić, iż wpływ czasu austenityzowania jest niemonotoniczny. W temperaturze wychła-

dzania bliskiej Ar_{11} najmniejsze wartości czasu do początku przemiany eutektoidalnej odpowiadają żeliwu austenityzowanemu w czasie dwóch godzin i kolejno wzrastają dla czasu 0,5 i 8 godzin. W przedziale temperatury wychładzania bliskim Ar_{12} obserwuje się istotny wzrost czasu do początku przemiany po austenityzowaniu w czasie dwóch godzin względem czasu 0,5 i 8 godzin.



Rys. 13. Wykresy CTPi niestopowego żeliwa sferoidalnego austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 8 h w temperaturze 975°C [94]



Rys. 14. Zmiany: a) zawartości ferrytu F i sferoidytu S, b) stopnia przemiany η w zależności od temperatury wychładzania t_w, c) twardości żeliwa austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 8 h [94]

Osnowa żeliwa po wychładzaniu w przedziale temperatury od 800 do 840°C zakończonym oziębianiem w wodzie składa się z ferrytu, martenzytu

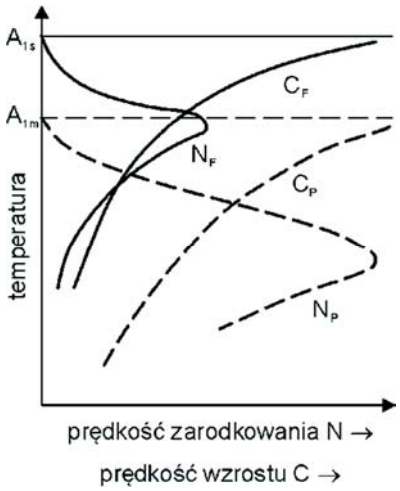
i ścisłego perlitu powstałego podczas oziębiania, niezależnie od wartości czasu austenityzowania. Po wychładzaniu w temperaturze 780°C obok wyżej wymienionych struktur obecny jest sferoidyt. Osnowa żeliwa austenityzowanego w czasie 0,5 i 8 godzin, po wychładzaniu w temperaturze 760°C składa się z ferrytu i sferoidytu, natomiast w osnowie żeliwa austenityzowanego w czasie 2 godzin dodatkowo występują martenzyt i ścisły perlit, co świadczy o nie zachodzeniu w tym przypadku przemiany eutektoidalnej do końca. Przedziały temperaturowe przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego lub metastabilnego są nierozdzielone dla wszystkich wartości czasu austenityzowania, co wyklucza dwustopniową ferrytyzację na drodze grafityzacji bezpośredniej [94].

2.2. KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI ŻELIWA SFEROIDALNEGO PODCZAS PRZEMIANY EUTEKTOIDALNEJ W WARUNKACH ANIZOTERMICZNYCH

Podstawowe znaczenie dla obróbki cieplnej odlewów żeliwnych mają procesy zachodzące podczas ciągłego chłodzenia. Osnowa żeliwa normalizowanego, a więc chłodzonego z temperatury austenityzowania w spokojnym powietrzu lub strumieniu sprężonego powietrza [61, 68, 71, 77, 93, 97] kształtuje się podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych. Znajomość kinetyki tej przemiany oraz zależności składu strukturalnego od prędkości chłodzenia (grubość ścianki odlewu) pozwala na prognozowanie struktury i właściwości mechanicznych odlewów żeliwnych. Stąd celowym jest posługiwanie się w praktyce obróbki cieplnej wykresami CTPc (CTPc – wykres czas-temperatura-przemiana podczas ciągłego chłodzenia).

Z położenia krzywych wykresu CTPc można wyznaczyć wartości temperatury krytycznej dla danej prędkości chłodzenia i strukturę końcową determinującą właściwości mechaniczne odlewu. Można też oszacować prędkość krytyczną chłodzenia, przy której nie wystąpią produkty przemian dyfuzyjnych. Ma to szczególne znaczenie w przypadku doboru warunków ulepszania cieplnego lub prędkości podchładzania z temperatury austenityzowania do temperatury przemiany izotermicznej podczas wytwarzania żeliwa ADI [21, 26, 37-39, 42, 56, 68, 71].

Według danych przedstawionych w pracy [20] prędkość zarodkowania i prędkość krystalizacji poszczególnych faz i składników strukturalnych, w zależności od przechłodzenia względem temperatury równowagowej układu stabilnego A_{1s} lub metastabilnego A_{1m}, przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 15.



Rys. 15. Schemat zależności prędkości zarodkowania ferrytu N_F i perlitu N_P oraz prędkości krystalizacji ferrytu C_F i perlitu C_P od temperatury. A_{1s} – temperatura krytyczna wg układu stabilnego, A_{1m} – temperatura krytyczna wg układu metastabilnego [20]

Ze schematu na rysunku 15 wynika, że wzrost przechłodzenia poniżej temperatury A_{1s} systematycznie zmniejsza prędkość krystalizacji ferrytu, natomiast prędkość zarodkowania ferrytu osiąga maksimum w pobliżu temperatury A_{1m}. Podobnie wzrost przechłodzenia względem temperatury A_{1m} zmniejsza prędkość powstawania perlitu, natomiast prędkość zarodkowania perlitu N_p osiąga maksimum dla określonego stopnia przechłodzenia względem temperatury A_{1m}.

Do najważniejszych czynników mających bezpośredni wpływ na przemianę eutektoidalną w żeliwie podczas ciągłego chłodzenia należy wymienić [2-5, 11, 14, 19, 32, 84]:

- prędkość chłodzenia żeliwa z zakresu temperatury stabilnego austenitu,
- skład chemiczny żeliwa,
- sposób i parametry austenityzowania,
- wstępnie wykonaną obróbkę cieplną,
- strukturę żeliwa otrzymaną w wyniku krystalizacji pierwotnej.

W pracy [84] przedstawiono wyniki badań wpływu stosunku zawartości węgla do krzemu (C/Si) w trzech gatunkach niestopowego żeliwa sferoidalnego na kinetykę przemiany eutektoidalnej podczas ciągłego chłodzenia. Wartości równoważnika eutektycznego CE mieszczą się od 4,4∋4,5. Równoważnik eutektyczny C_{eut} oblicza się wg wzoru [71]:

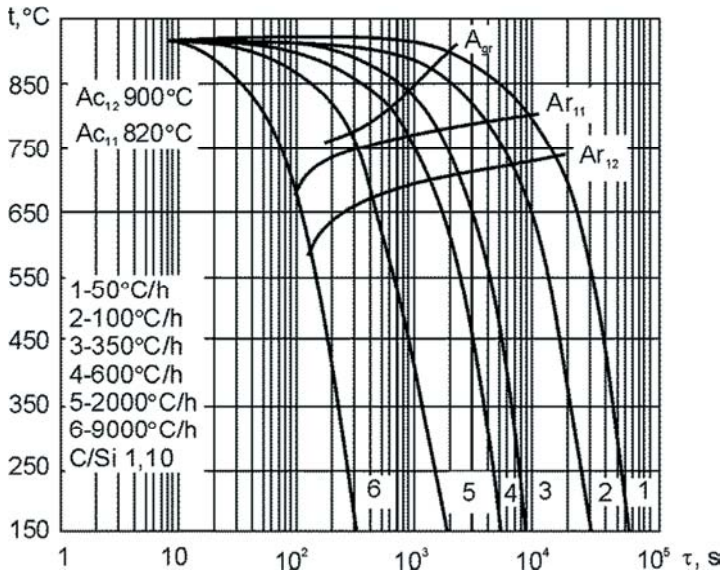
$$C_{eut} = 4{,}26 - 0{,}31Si - 0{,}33P \tag{4}$$

gdzie:

Si – zawartość krzemu, %mas,

P – zawartość fosforu, %mas.

Stosunek zawartości C/Si ma wartość 1,12, 1,28 lub 2,13. Wartość stosunku C/Si ma wpływ na kinetykę i ilościowy skład strukturalny żeliwa po zakończeniu przemiany. Wraz ze zmniejszeniem stosunku C/Si (wzrost zawartości Si) szerokość przedziału temperaturowego Ar_{11}-Ar_{12} zwiększa się. Dla danego gatunku żeliwa pozostaje jednak ona praktycznie stała przy prędkościach chłodzenia nie większych od 0,55 K/s. Zwiększenie prędkości chłodzenia powyżej 0,55 K/s wywołuje wzrost szerokości przedziału temperaturowego Ar_{11}-Ar_{12}, który mieści się dla wszystkich gatunków w granicach 95÷100 K. Zwiększenie stosunku C/Si powoduje otrzymanie w wyniku przemiany eutektoidalnej mniejszej zawartości ferrytu, a większej perlitu. Zwiększenie zawartości krzemu przy stałej wartości C_{eut} zwiększa temperaturę początku i końca przemiany austenitu oraz rozszerza zakres temperaturowy Ar_{11}-Ar_{12}. Przykładowy wykres CTPc opracowany przez autorów pracy [84] przedstawiono na rysunku 16.

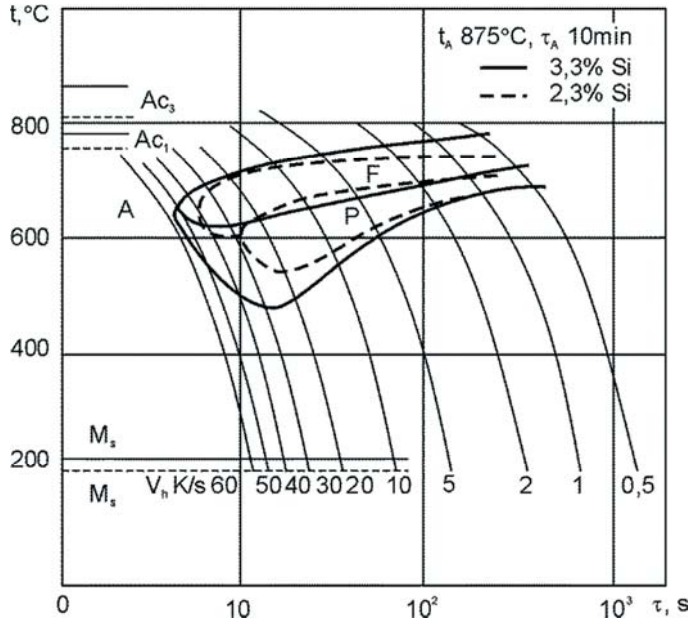


Rys. 16. Przykładowy wykres CTPc żeliwa o ilorazie C/Si-1,1 [84]

Cechą charakterystyczną wykresu CTPc autorów [84] jest zaznaczona linia A_{gr}, która odpowiada początkowi przedeutektoidalnego wydzielania grafitu wtórnego.

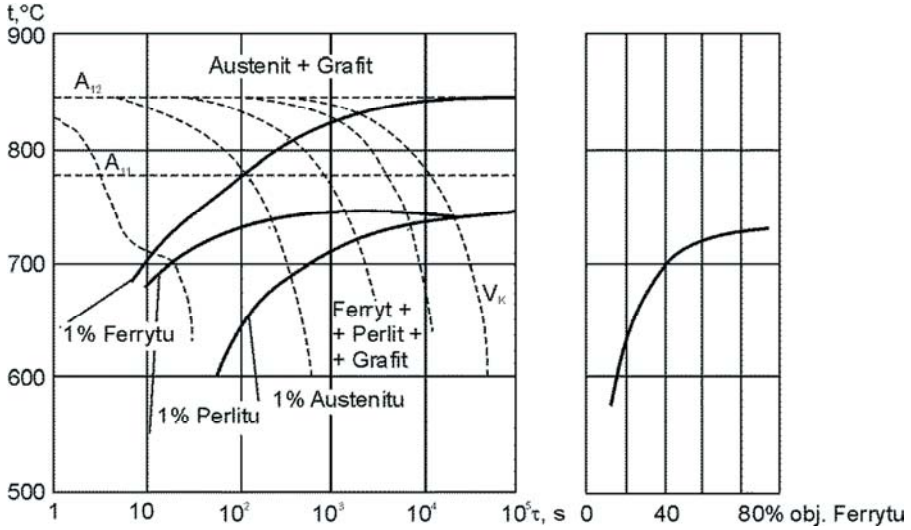
Autorzy publikacji [32] sporządzili wykresy CTPc żeliwa sferoidalnego o zawartości 2,3 i 3,3% Si (rys. 17). Dla obu gatunków żeliwa, przy prędkości chłodzenia w granicach 0,5÷10 K/s struktura końcowa składa się z ferrytu i perlitu. Żeliwo o większej zawartości Si wykazuje większą wartość temperatury Ar_{11} i mniejszą wartość temperatury Ar_{12}, a zatem przedział Ar_{11}-Ar_{12} poszerza się. Wykres CTPc żeliwa o mniejszej zawartości Si przesunięty jest „w prawo" względem wykresu CTPc żeliwa z większą zawartością Si. Niższa tempe-

ratura M_s żeliwa o zawartości 2,3% Si (M_s=195∀C) względem temperatury M_s żeliwa o zawartości 3,3% Si (M_s=215∀C), mimo jednakowej temperatury (875∀C) i czasu (10 min) austenityzowania, świadczy o większej zawartości węgla w austenicie żeliwa o mniejszej zawartości krzemu. Z wykresu przedstawionego przez autorów pracy [32] wynika, że w całym przedziale prędkości chłodzenia zawierającym się od 0,5 do 60 K/s przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu stabilnego, a następnie przebiega wg układu metastabilnego. Większa zawartość krzemu w żeliwie podwyższa temperaturę Ar_{11} z równoczesnym obniżeniem temperatury Ar_{12} dla całego zakresu prędkości chłodzenia (rys. 17).



Rys. 17. Wpływ zawartości krzemu na przemianę eutektoidalną żeliwa w warunkach anizotermicznych [32]

Łączny wpływ zawartości krzemu (2,2; 2,7%Si) i chromu (0,04; 0,21; 0,47; 0,75% Cr) na przemianę eutektoidalną podczas ciągłego chłodzenia żeliwa sferoidalnego był przedmiotem badań przedstawionych w pracy [19]. Autor definiuje krytyczną prędkość chłodzenia, która rozdziela obszar przemiany eutektoidalnej na dwa zakresy: dla prędkości mniejszych od krytycznej przemiana zachodzi wyłącznie wg układu stabilnego austenit→ferryt+grafit, a dla prędkości większych od krytycznej, przemiana zachodzi dwiema drogami: austenit→ferryt+grafit i austenit→perlit (rys. 18).



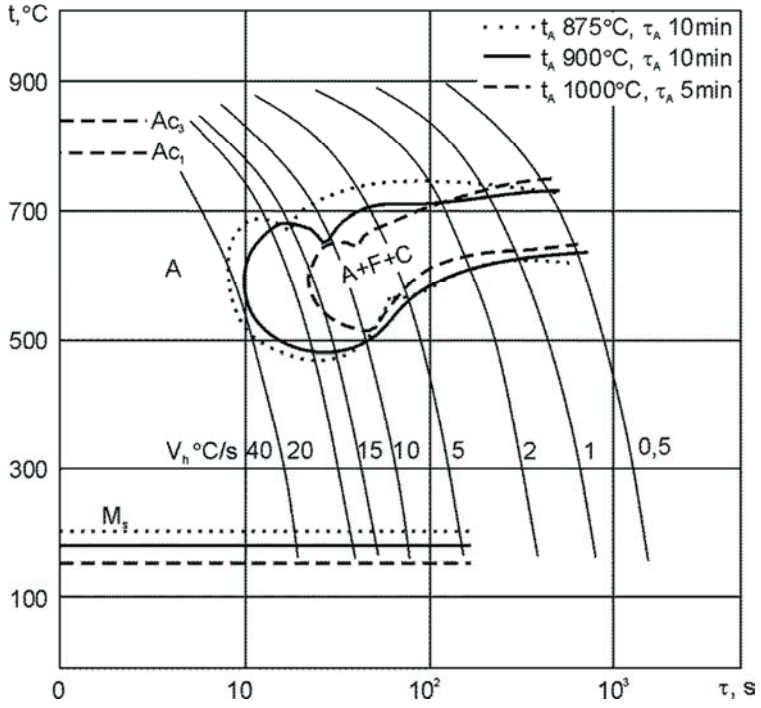
Rys. 18. Wykres CTPc przemiany eutektoidalnej austenitu podczas ciągłego chłodzenia żeliwa o składzie chemicznym: 3,06% C, 0,38% Mn, 2,76% Si, 0,036% P, 0,010% S, 0,070% Mg, 0,05% Cr [19]

Ze wzrostem zawartości krzemu zwiększa się prędkość krytyczna V_K, skróceniu ulega okres inkubacyjny, zwiększa się przedział temperaturowy między początkiem tworzenia się ferrytu i perlitu oraz wzrasta zawartość ferrytu po zakończeniu przemiany. Wzrost zawartości chromu w żeliwie wywołuje zmniejszenie prędkości krytycznej chłodzenia V_K. Po przekroczeniu określonej zawartości Cr (powyżej 0,47% Cr) przemiana eutektoidalna nie może w pełni zajść wg układu stabilnego i zawsze wystąpi pewna ilość perlitu. Chrom w żeliwie zmniejsza temperaturowy odstęp między początkiem tworzenia się ferrytu i perlitu (zmniejsza odstęp między temperaturą początku przemiany wg układu stabilnego Ar_{11s} a temperaturą początku przemiany wg układu metastabilnego Ar_{11m}) [22, 69].

Na podstawie wykresów CTPc wykonanych metodą metalograficzną przez autorów pracy [14] można ocenić wpływ niklu na przemianę eutektoidalną podczas ciągłego chłodzenia. Sporządzono wykresy CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 900°C i chłodzonego w sposób ciągły z prędkością mieszczącą się w zakresie od 9 do 280°C/godz. Dodatek niklu powoduje obniżenie temperatury przemiany eutektoidalnej zarówno wg układu stabilnego, jak i metastabilnego. Obecność niklu powoduje wystąpienie przemiany perlitycznej przy mniejszej prędkości chłodzenia w stosunku do żeliwa niestopowego. W każdym przypadku przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu stabilnego przy czym pierwsze wydzielenia ferrytu tworzą się przy sferoidach grafitowych, jak i na granicach ziaren austenitu. Dla większych wartości przechłodzenia przemiana postępuje wspólnie wg układu stabilnego i metastabilnego, aż do wyczerpania przechłodzonego austenitu.

Przy danym składzie chemicznym żeliwa, skład chemiczny austenitu, wielkość jego ziarna, stopień mikroniejednorodności osnowy zależą bezpośrednio od warunków nagrzewania i austenityzowania, a szczególnie od temperatury austenityzowania.

Autorzy pracy [32] sporządzili metodą dylatometryczną wykresy CTPc niskomiedziowego żeliwa sferoidalnego (z zawartością 0,6% Cu) austenityzowanego w temperaturze 875, 900 lub 1000°C przez 10 minut. Ze wzrostem temperatury austenityzowania maleje krytyczna prędkość hartowania. Linie wykresów CTPc odnoszące się do początku przemiany eutektoidalnej ulegają na ogół przesunięciu zgodnie z wektorem osi czasu. Zakres temperaturowy zachodzenia przemiany eutektoidalnej zawęża się pod wpływem zwiększania temperatury austenityzowania (rys. 19). Podobny wpływ temperatury austenityzowania (950 lub 1050°C) na kinetykę przemiany eutektoidalnej żeliwa podczas ciągłego chłodzenia wykazali autorzy publikacji [55].

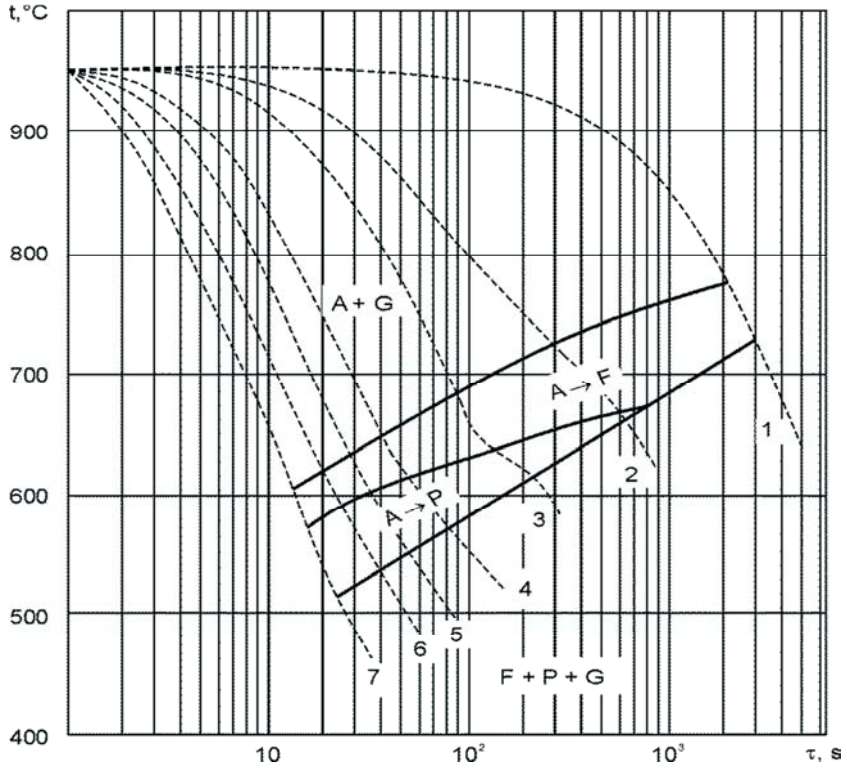


Rys. 19. Wpływ temperatury austenityzowania na kinetykę przemiany eutektoidalnej [32]

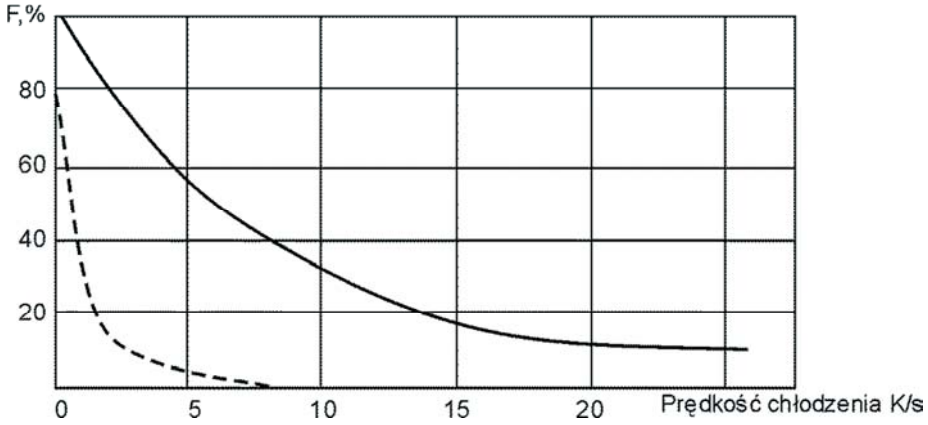
W pracy [11] przedstawiono wykresy CTPc żeliwa niskostopowego (0,60÷0,75% Ni) w gatunku EN GJS–700–2 austenityzowanego w temperaturze 900 lub 950°C przez 20 minut. Autorzy stwierdzają, że wzrost temperatury austenityzowania obniża temperatury charakterystyczne przemiany perlitycznej Ar_{11} i Ar_{12}.

Autor pracy [63] wykonał metodą dylatometryczną wykresy CTPc dla niskostopowego żeliwa sferoidalnego (3,0% C, 3,4% Si, 0,18% Mn, 0,26% Ni, 0,09% Cr, 0,6% Cu, 0,09% Mg) austenityzowanego w temperaturze 900, 950 lub 1000°C przez 20 minut. Próbki dylatometryczne pobrano z płyt żeliwnych o grubości 25 lub 110 mm. Autor zauważa tendencję do obniżania temperatury przemiany eutektoidalnej w miarę wzrostu temperatury austenityzowania z następnym chłodzeniem z małymi prędkościami i do podwyższania tej temperatury przy stosowaniu dużych prędkości chłodzenia. Dla próbek żeliwa pobranych z płyty grubej widoczna jest tendencja do obniżania temperatury przemiany eutektoidalnej w miarę wzrostu temperatury austenityzowania z następnym chłodzeniem z małymi prędkościami i do podwyższania tej temperatury przy stosowaniu dużych prędkości chłodzenia. Z porównania wpływu struktury pierwotnej dla temperatury przemiany eutektoidalnej wynika, że temperatury te są wyższe dla próbek pobranych z płyty cienkiej dla wszystkich stosowanych wartości temperatury austenityzowania. Cechą charakterystyczną wykresów CTPc jest zawężenie przedziału temperaturowego przemiany Ar_1 dla pośredniej prędkości chłodzenia oraz wystąpienie przemiany bainitycznej w zakresie prędkości chłodzenia, w którym przemiana eutektoidalna nie zachodzi do końca.

W pracy [5] badano przemianę eutektoidalną austenitu w warunkach anizotermicznych żeliwa o graficie płatkowym krystalizującym w kokili lub formie piaskowej. Wykres CTPc żeliwa przedstawiono na rysunku 20. Odmienne warunki krystalizacji spowodowały otrzymanie grafitu międzydendrytycznego (kokila) lub w postaci izolowanych płatków (forma piaskowa). Cechą charakterystyczną przemiany eutektoidalnej żeliwa z grafitem międzydendrytycznym jest szeroki zakres prędkości chłodzenia, w którym przemiana zachodzi głównie lub wyłącznie wg układu stabilnego. Zawartość ferrytu po zakończeniu przemiany w całym zakresie prędkości przemiany jest większa w żeliwie z grafitem międzydendrytycznym (rys. 21).

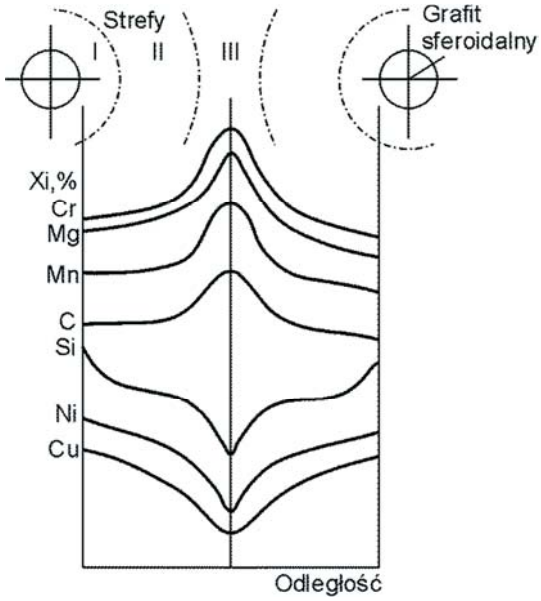


Rys. 20. Wykres CTPc żeliwa z grafitem międzydendrytycznym [5]

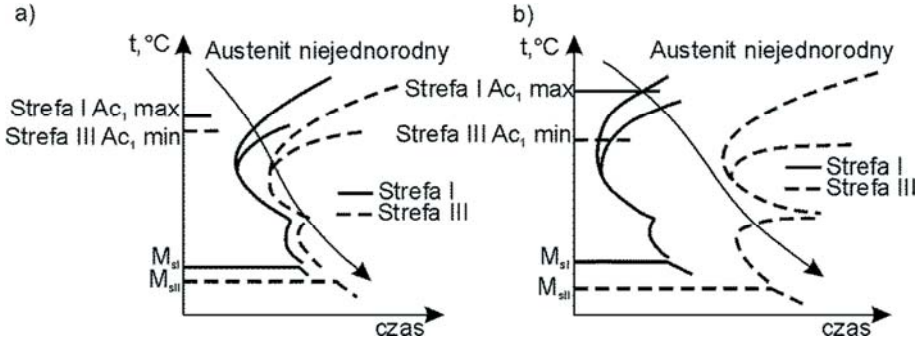


Rys. 21. Zawartość ferrytu w żeliwie po zakończeniu przemiany eutektoidalnej w zależności od prędkości chłodzenia, linią ciągłą oznaczono żeliwo z grafitem międzydendrytycznym, linią przerywaną żeliwo z izolowanymi płatkami grafitu [5]

Autorzy francuscy [81] rozpatrują trzy strefy w osnowie żeliwa, różniące się składem chemicznym w wyniku segregacji wywołanej krystalizacją pierwotną (rys. 22). Położenie krzywych wykresu CTPc dla poszczególnych stref wykazuje, że przemiana podczas szybkiego chłodzenia zachodzi w strefie I, mniejsza prędkość chłodzenia pozwala dopiero na zajście przemiany w strefie III. Schematyczne wykresy CTPc odpowiadające strefie I i III ziarna eutektycznego przedstawiono na rysunku 23.



Rys. 22. Schemat rozkładu pierwiastków chemicznych w obrębie ziaren eutektycznych [81]



Rys. 23. Krzywe wykresu CTPc dla strefy I i III: a) mały rozmiar ziarna eutektycznego, b) duży rozmiar ziarna eutektycznego [81]

Wykres CTPc dla strefy III jest przesunięty zgodnie ze zwrotem osi czasu oraz do niższej temperatury względem wykresu dla strefy I. Przedstawiony układ mikrosegregacji (rys. 22) w obrębie ziarna eutektycznego wpływa na wartość temperatury Ac_1 i M_s. Zarówno temperatura przemiany eutektoidalnej Ac_1, jak i M_s jest niższa dla strefy III ziarna eutektycznego (rys. 23). Rentgenograficzne badania przemiany eutektoidalnej zawarte w pracy [95] wykazują, że przemiana perlityczna rozpoczyna się w wysokowęglowych obszarach osnowy żeliwa.

Analizując wykresy CTPc żeliwa sferoidalnego zamieszczone w pracach [1, 63, 75] można zauważyć wzrost temperatury M_s austenitu przemieniającego się w zakresie prędkości chłodzenia, przy których przemianę martenzytyczną poprzedza przemiana eutektoidalna, głównie perlityczna. Oznacza to, że nieprzemieniony austenit ma mniej węgla od wartości średniej w osnowie żeliwa. Należy przyjąć, że przemiana perlityczna zachodzi w wysokowęglowych obszarach austenitu. W pracy [80] zauważono, że temperatura M_s dla omawianego zakresu prędkości chłodzenia wykazuje spadek, co oznacza, że przemianie martenzytycznej ulega austenit w obszarach wzbogaconych w węgiel.

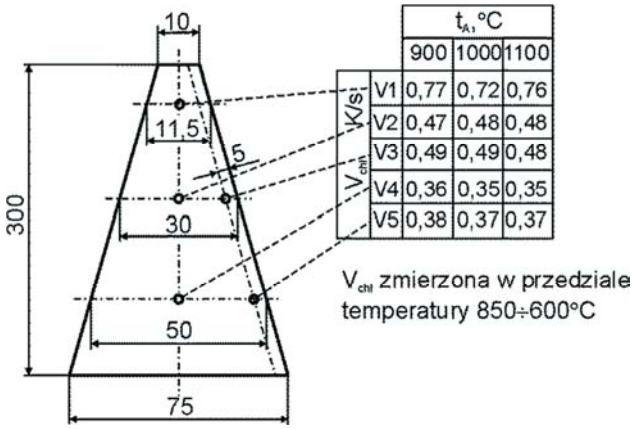
Problem niejednorodności strukturalnej i mikroniejednorodności chemicznej nabiera szczególnego znaczenia w przypadku odlewów grubościennych [52–54]. Warunki krystalizacji pierwotnej odlewów sprawiają, iż wraz ze zwiększeniem grubości ścianki odlewu liczba kulek grafitowych przypadających na jednostkę powierzchni zgładu zmniejsza się, średnia średnica zwiększa się, a sferyczność pogarsza się. W środkowej strefie grubościennego odlewu mogą wystąpić zniekształcone formy grafitu. Nawet w przypadku prawidłowej kulistej postaci grafitu w grubościennych odlewach o przeważającej strukturze perlitycznej otrzymuje się mniejszą wartość wytrzymałości na rozciąganie, natomiast w odlewach o strukturze ferrytycznej mniejszą ciągliwość [52-54].

Wielkość ziarna ferrytu zwiększa się wraz z grubością ścianki odlewu. Ziarna ferrytu można rozdrobnić wyżarzaniem dwustopniowym, przy czym temperatura austenityzowania powinna być niewiele większa od temperatury Ac_{12}. Rozdrobnienie ziaren poprawia właściwości wytrzymałościowe żeliwa, obniża temperaturę przejścia w stan kruchy. Na korzystny wpływ obróbki cieplnej np. normalizowania na właściwości wytrzymałościowe odlewów grubościennych wskazują autorzy monografii [68, 71].

Ujednorodnienie żeliwa podczas austenityzowania wpływa korzystnie na efekty obróbki cieplnej [21, 44, 61, 71]. Wydłużenie czasu austenityzowania poprawia wskaźniki mikrosegregacji manganu i krzemu, co zmniejsza tendencję do tworzenia się martenzytu na granicach ziaren eutektycznych podczas chłodzenia po zabiegu hartowania z przemianą izotermiczną [37].

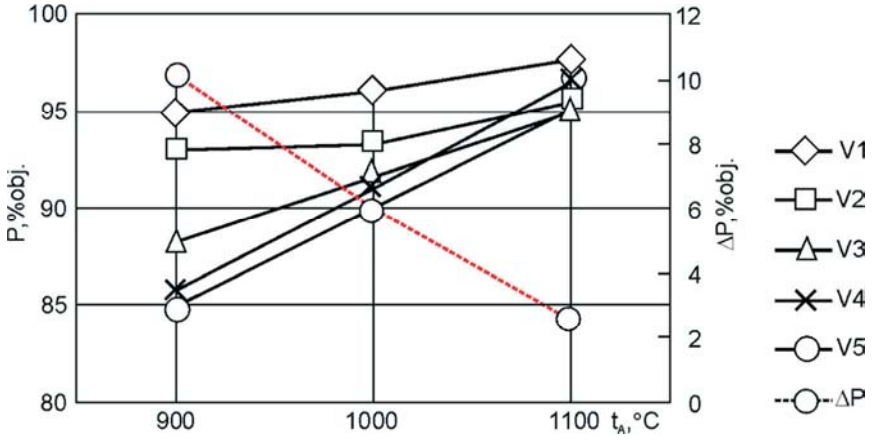
Wpływ liniowo zmieniającej się grubości ścianki żeliwnej próbki klinowej o podstawach 10 i 75 mm, długości 300 mm na strukturę i twardość po normalizowaniu przedstawiono w pracy [93]. Żeliwo niestopowe (3,3% C, 2,67% Si, 1,17% Mn, 0,09% P, 0,007% S, 0,06% Mg) austenityzowano w temperaturze 900, 1000 lub 1100°C przez 2 lub 16 godzin. W zaznaczonych miejscach próbki

klinowej (rys. 24) na głębokości 55 mm rejestrowano krzywe chłodzenia i określano średnią prędkość chłodzenia w zakresie temperatury 850-600°C. Wykonano metalograficzne badania ilościowe na zgładach wyciętych z miejsc pomiarów temperatury.



Rys. 24. Rozmieszczenie miejsc pomiarowych na przekroju próbki [93]

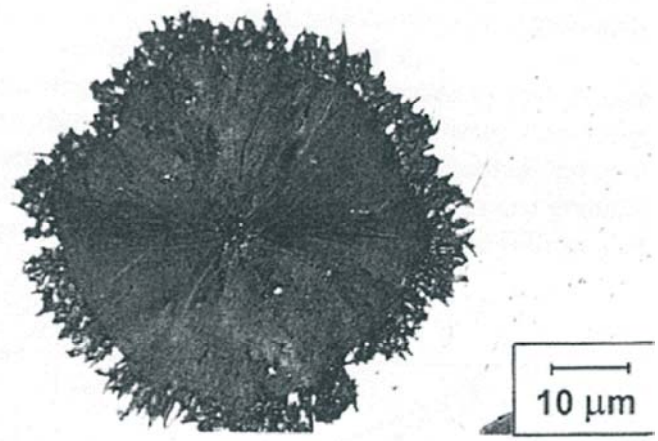
Na rysunku 25 przedstawiono zawartość perlitu określoną na zgładach metalograficznych pobranych z miejsc pomiaru temperatury. Stwierdzono, że wzrost temperatury i czasu austenityzowania sprzyja zmniejszaniu różnic ÷P w zawartości perlitu na przekroju próbki klinowej. Ekstremalne warunki austenityzowania (1100°C, 16h) powodują, że zawartość perlitu jest praktycznie niezależna od grubości ścianki (rys. 25).



Rys. 25. Zawartość perlitu V_p w zależności od temperatury austenityzowania t_A i miejsca pomiaru prędkości chłodzenia $V_{chł}$, ÷P różnica pomiędzy skrajnymi zawartościami perlitu na przekroju próbki klinowej

2.3. WYDZIELENIA PRZEDEUTEKTOIDALNE W ŻELIWIE

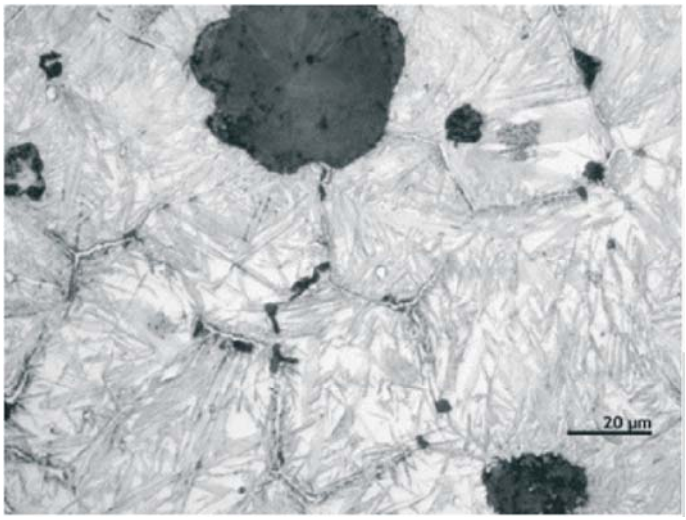
Skład chemiczny austenitu żeliwa w temperaturze powyżej Ac_{12} jest nadeutektoidalny. Zawartość węgla w austenicie wyznaczona jest punktem przecięcia izotermy temperatury austenityzowania z linią granicznego nasycenia węglem austenitu wg układu stabilnego E'S' (rys. 1). W związku z tym dla osiągnięcia składu, przy którym ze względów termodynamicznych możliwa jest przemiana eutektoidalna, konieczne jest usunięcie z osnowy nadmiaru węgla w postaci wydzieleń przedeutektoidalnych. Wydzielanie nadmiaru węgla z osnowy żeliwa może zachodzić zarówno wg układu stabilnego, tzn. wydzielanie grafitu wtórnego lub metastabilnego w postaci cementytu wtórnego. Grafit wtórny w żeliwie sferoidalnym przyjmuje postać ciągłej lub postrzępionej otoczki nawarstwionej na sferoidzie grafitowym. Obraz grafitu wtórnego przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Otoczka grafitu wtórnego wokół sferoidu grafitowego [4]

W przypadku dużej wejściowej zawartości węgla w austenicie (wysoka temperatura austenityzowania) w żeliwie o małej skłonności do grafityzacji w stanie stałym wydzielanie przedeutektoidalne może zachodzić wg układu metastabilnego, tzn. z krystalizacją cementytu wtórnego, który przyjmuje najczęściej postać siatki [9, 61, 89, 91, 96]. Obraz siatki cementytu wtórnego w niestopowym żeliwie sferoidalnym chłodzonym z temperatury 975°C do temperatury pokojowej przedstawiono na rysunku 27.

W pracy [9] podano, iż przemianę eutektoidalną poprzedza bezinkubacyjne wydzielanie grafitu wtórnego. Brak okresu inkubacji wyjaśniono istnieniem w żeliwie wydzieleń grafitowych, stanowiących gotowe zarodki krystalizacji węgla dyfundującego z austenitu.



Rys. 27. Siatka cementytu wtórnego, t_A = 975°C, τ_A = 20 min, $V_{chł}$ = 6,7 K/s [96]

Autor opracowania [90] stosując pomiary dyfrakcyjne i dylatometryczne zauważył, że austenit w miarę upływu czasu podczas wychładzania poprzedzającego eutektoidalną przemianę izotermiczną sukcesywnie ubożeje w węgiel. Przebieg krzywych dylatometrycznych nie wskazuje na istnienie okresu inkubacyjnego wydzielania grafitu wtórnego.

W pracach [28, 29, 90, 94] stwierdzono, iż bezpośrednio po podchłodzeniu żeliwa do temperatury wychładzania izotermicznego w zakresie temperaturowym przemiany Ar_1 następuje dalszy skurcz próbek dylatometrycznych. Ten efekt przypisuje się wydzielaniu przedeutektoidalnemu węgla z przesyconego austenitu i jego krystalizacji na sferoidach grafitowych jako grafit wtórny. Na wykresach CTPc, przedstawionych przez autorów prac [32, 84], zaznaczono linie położone powyżej linii początku przemiany eutektoidalnej, odpowiadające początkowi wydzielania grafitu wtórnego. Większość wykresów CTPc dla żeliwa nie uwzględnia istnienia takiej linii. Można przyjąć, że wydzielanie grafitu wtórnego zachodzi bezinkubacyjnie, natychmiast od rozpoczęcia chłodzenia ciągłego lub wychładzania izotermicznego.

W pracy [91] omówiono badania dotyczące przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych niestopowego żeliwa sferoidalnego austenityzowanego w temperaturze 975°C i wychładzanego izotermicznie w przedziale Ar_{11}-Ar_{12} (840ə740ºC). Metodą metalograficzną sporządzono wykresy CTPi. Zaobserwowano, iż w całym przedziale Ar_{11}–Ar_{12} przemianę eutektoidalną poprzedza wydzielenie pewnej niewielkiej ilości cementytu wtórnego. Cementyt ten w postaci nieciągłej siatki tworzy się w obszarach granicznych ziaren eutektycznych.

Obecność cementytu wtórnego w żeliwie, szczególnie, gdy ma on postać siatki, uważana jest powszechnie za szkodliwą z uwagi na obniżenie właściwości plastycznych i udarności.

Na podstawie danych literaturowych [9, 61, 83, 96] można wskazać czynniki sprzyjające wydzielaniu cementytu z przesyconego węglem austenitu w żeliwie niestopowym podczas chłodzenia do zakresu temperaturowego przemiany eutektoidalnej, jak i w trakcie samej przemiany. Tymi czynnikami są:

- duży stopień przesycenia austenitu węglem względem cementytu,
- mniejsza skłonność żeliwa do grafityzacji wynikająca ze zwiększonej zawartości manganu, a mniejszej krzemu i węgla,
- duży stopień nasilenia mikrosegregacji chemicznej w obrębie ziaren eutektycznych,
- obecność gotowych zarodków w postaci nierozpuszczonych ziaren cementytowych.

2.4. TEMPERATURY KRYTYCZNE PRZEMIANY EUTEKTOIDALNEJ

Wobec współistnienia dwóch układów równowagi: żelazo-grafit (układ stabilny) i żelazo-cementyt (układ metastabilny) przemiana eutektoidalna austenitu w niestopowym żeliwie może zachodzić według obu tych układów.

Zagadnieniu temperatur krytycznych przemiany eutektoidalnej w żeliwie poświęcono dużo uwagi. Wartości temperatur krytycznych zależą wg literatury od następujących czynników [10, 24, 59, 61, 62, 68, 71, 77, 79, 81]:

- składu chemicznego żeliwa,
- prędkości nagrzewania i chłodzenia,
- stopnia mikroniejednorodności chemicznej,
- wstępnie wykonanej obróbki cieplnej,
- cech stereologicznych grafitu.

Znajomość wartości temperatur krytycznych przemiany eutektoidalnej jest niezbędna przy planowaniu parametrów obróbki cieplnej żeliwa. Wartości temperatur krytycznych wyznaczane są najczęściej metodą dylatometryczną podczas ciągłego nagrzewania i chłodzenia z małą prędkością (0,033 K/s).

Zakres temperaturowy przemiany eutektoidalnej charakteryzowany jest najczęściej przez dwie wartości temperatury podczas nagrzewania, tj. Ac_{11} i Ac_{12} oraz dwie wartości temperatury dla chłodzenia Ar_{11} i Ar_{12}.

Konsekwencją współistnienia na wykresach równowagi fazowej Fe-C-Si linii równowagi stabilnej i metastabilnej powinno być uwzględnianie na wykresach CTP przemiany eutektoidalnej austenitu wartości następujących temperatur:

- górnej temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego – Ar_{11s},
- dolnej temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego – Ar_{12s},

- ∉ górnej temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego – – Ar_{11m},
- ∉ dolnej temperatury przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego – – Ar_{12m}.

W pracy [24] podano empiryczne wzory na obliczenie wartości równowagowych temperatur krytycznych wg układu stabilnego i metastabilnego na podstawie składu chemicznego żeliwa. Zawartość pierwiastków wyrażona jest w procentach masowych, a obliczona temperatura w °C. Stosowanie wzorów jest możliwe w przypadku żeliwa o zawartości Si do 3%, Mn, Cr i Ni do 1%, Mo do 0,5%. Wzory mają postać wielomianów:

$$T_\alpha^0 = 739 + 31{,}5w_{Si} - 7{,}7w_{Cu} - 18{,}7w_{Mn} + \\ + 3{,}3w_{Mo} - 10{,}7w_{Cr} - 26w_{Ni} \quad (5)$$

$$T_\alpha = 739 + 18{,}4w_{Si} + 2{,}0(w_{Si})^2 - 14{,}0w_{Cu} - 45{,}0w_{Mn} + \\ + 2{,}0w_{Mo} - 24{,}0w_{Cr} - 27{,}5w_{Ni} \quad (6)$$

$$T_p^o = 727 + 30{,}07w_{Si} - 1{,}98(w_{Si})^2 - 10{,}7w_{Cu} - 13{,}7w_{Mn} + \\ + 9{,}3w_{Mo} - 24{,}3w_{Cr} - 12w_{Ni} \quad (7)$$

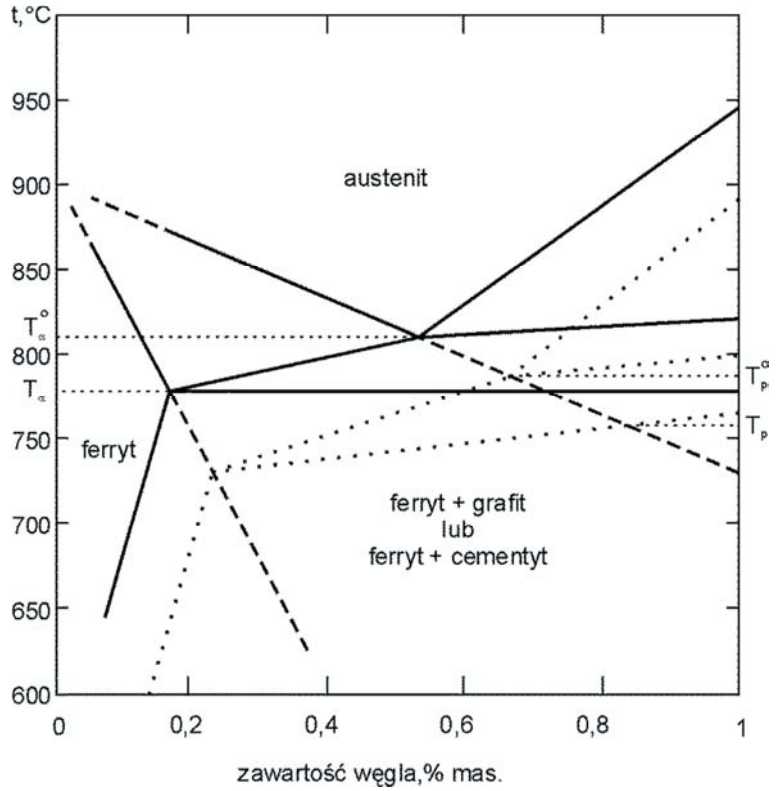
$$T_p = 727 + 21{,}6w_{Si} + 0{,}023(w_{Si})^2 - 21{,}0w_{Cu} - 25{,}0w_{Mn} + \\ + 8{,}0w_{Mo} + 13{,}0w_{Cr} - 33{,}0w_{Ni} \quad (8)$$

gdzie:

T_α^0 – górna temperatura przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego,
T_α – dolna temperatura przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego,
T_p^o – górna temperatura przemiany wg układu metastabilnego,
T_p – dolna temperatura przemiany wg układu metastabilnego.

Położenie poszczególnych temperatur krytycznych na wykresie pseudopodwójnym równowagi Fe-C-Si przedstawiono na rysunku 28. Z wykresu równowagi na rysunku 28 wynika, że zakresy temperaturowe przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego ($T_\alpha^0 - T_\alpha$) i metastabilnego (T_p^o-T_p) częściowo pokrywają się.

W pracy [32] górną temperaturę przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego oznaczono A_3. Takie oznaczenie nie wydaje się tylko różnicą formalną, a świadczy o innym rozumieniu charakteru przemiany, analogicznie jak w przypadku przemiany austenit→ferryt dla stali. W żeliwie powstaniu nowej porcji ferrytu towarzyszy odłożenie określonej porcji węgla na wydzieleniach grafitowych. Oddziaływanie grafitu z osnową wskazuje, że dochodzi w tym przypadku do przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego [71], a nie przemiany A_3. Podobnie, jeżeli ferryt zarodkuje i wzrasta w osnowie austenitycznej (bez kontaktu z grafitem) to jego wzrost uwarunkowany jest dyfuzyjnym odprowadzaniem węgla poprzez austenit i krystalizację węgla na sferoidach grafitowych. W tym przypadku również dochodzi do przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego, a nie przemiany A_3.



Rys. 28. Schematyczny przekrój politermiczny wykresu równowagi Fe-C-Si w obszarze przemiany eutektoidalnej, linie ciągłe odpowiadają układowi stabilnemu, linie przerywane układowi metastabilnemu [24]

Wartości temperatur krytycznych przemiany eutektoidalnej na wykresach CTPi powinny być wyznaczone w warunkach izotermicznych. Taki sposób wyznaczania wartości temperatur krytycznych przedstawiono w pracy [59]. Autorzy austenityzowali serie małych próbek żeliwa, podchładzali je i długotrwale wychładzali izotermicznie w kąpieli solnej. W przyjętych odstępach czasu próbki oziębiano i poddawano obserwacji mikroskopowej. Temperaturę długotrwałego (33 h) wychładzania, po którym w strukturze pojawił się ferryt w ilości rozpoznawalnej przy powiększeniu 400x uznano za górną temperaturę przemiany eutektoidalnej w układzie stabilnym. Podobnie temperaturę izotermicznego wychładzania, po którym nie pozostaje już w strukturze austenit (martenzyt) przyjęto za dolną temperaturę przemiany w układzie stabilnym. Temperaturę izotermicznego wychładzania, podczas którego pojawia się perlit oznaczono A_1 – górną temperaturę przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego. Wartości temperatur krytycznych w warunkach przemiany izotermicznej oznaczali podobnie autorzy prac [8, 22, 89, 94].

Temperatury krytyczne przemiany eutektoidalnej austenitu wyznaczone są najczęściej metodą dylatometryczną podczas ciągłego chłodzenia z małą prędkością (0,033 K/s). Wartości temperatur krytycznych wyznaczone w warunkach ciągłego chłodzenia, nawet z tak małą prędkością są znacząco niższe od temperatur przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych (rys. 10, 13).

2.5. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY

W niestopowym lub niskostopowym żeliwie sferoidalnym przemiana eutektoidalna, w wyniku której formuje się struktura końcowa żeliwa determinująca właściwości mechaniczne odlewów, może zachodzić wg układu stabilnego lub metastabilnego.

Podstawowe rodzaje obróbki cieplnej żeliwa sferoidalnego z przemianą eutektoidalną to ferrytyzowanie, w wyniku którego otrzymuje się żeliwo o dużej plastyczności lub normalizowanie, skutkujące zwiększeniem właściwości wytrzymałościowych przy zachowaniu określonego minimum właściwości plastycznych.

Żeliwo sferoidalne niestopowe w stanie odlanym ma najczęściej strukturę ferrytyczno-perlityczną o wzajemnej relacji ilościowej tych składników zależnej od składu chemicznego (zawartości krzemu i manganu), grubości ścianki odlewu, czynników metalurgicznych i odlewniczych. Trudno uzyskać w stanie odlanym żeliwo niestopowe o strukturze w pełni ferrytycznej lub perlitycznej, szczególnie przy zróżnicowaniu grubości ścianek odlewu.

Uzyskanie struktury ferrytycznej możliwe jest podczas izotermicznej obróbki cieplnej dwustopniowej z przemianą eutektoidalną i wychładzaniem w temperaturze tuż poniżej Ar_{12}, a więc głównie dzięki grafityzacji bezpośredniej. Alternatywny sposób grafityzacji pośredniej, polegający na wyżarzaniu w temperaturze podkrytycznej skutkuje gorszymi właściwościami mechanicznymi żeliwa (mniejsza plastyczność, udarność, większa twardość). Ferrytyzowanie możliwe jest również podczas przemiany eutektoidalnej zachodzącej podczas bardzo powolnego chłodzenia z zakresu austenitu. Jest to proces długotrwały wymagający ścisłej kontroli prędkości chłodzenia, w wyniku którego częstokroć pozostaje w strukturze żeliwa pewna ilość sferoidytu. Długotrwałe przebywanie żeliwa w zakresie współistnienia trzech faz (austenit+ferryt+grafit) nasila mikrosegregację chemiczną, szczególnie krzemu i manganu, która niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne odlewu.

Jak wynika z przeglądu literatury, czynnikiem decydującym o skłonności do zachodzenia przemiany eutektoidalnej żeliwa wg układu stabilnego lub metastabilnego jest skład chemiczny. Zgodne są poglądy na rolę krzemu sprzyjającego przemianie wg układu stabilnego i manganu sprzyjającego przemianie perlitycznej. Sprzeczności występują w ocenie wpływu tych pierwiastków na kinetykę przemiany i zakres temperaturowy przemiany eutektoidalnej. Ocena wpływu temperatury austenityzowania na kinetykę i efekty przemiany eutektoidalnej również nie jest jednoznaczna. Dobór czasu austenityzowania, o ile jest

w ogóle uzasadniany, wynika z konieczności osiągnięcia w pełni austenitycznej osnowy, rozłożenia węglików, zmniejszenia mikrosegregacji. Wpływ czasu austenityzowania na kinetykę i efekty przemiany eutektoidalnej jest sygnalizowany w nielicznych pracach. Wzmianki dotyczą przedeutektoidalnego wydzielania cementytu wtórnego. Wobec szkodliwego oddziaływania tego składnika struktury na właściwości mechaniczne odlewów żeliwnych należałoby bliżej poznać warunki sprzyjające jego krystalizacji.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. TEZY, CEL, ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH, PROGRAM BADAŃ WŁASNYCH

Przegląd literaturowy pozwala na sformułowanie następujących tez pracy:

- osnowę metalową i właściwości mechaniczne odlewów żeliwnych obrabianych cieplnie można prognozować i kształtować opierając się na danych strukturalnych i kinetycznych wynikających z wykresów CTP,
- sposób i parametry austenityzowania istotnie wpływają na strukturę końcową otrzymaną w wyniku przemiany eutektoidalnej, a przez to determinują właściwości mechaniczne żeliwa,
- efekty przemiany eutektoidalnej zależą od warunków krystalizacji pierwotnej żeliwa, w szczególności od postaci, dyspersji grafitu, stopnia niejednorodności strukturalnej i mikroniejednorodności chemicznej,
- szczególne skojarzenie składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej (t_A, $V_{chł}$) może spowodować w żeliwie wystąpienie niepożądanych wydzieleń przedeutektoidalnych.

Sformułowanie tez pozwala na nakreślenie następujących celów pracy:

- określenie i zinterpretowanie wpływu temperatury i czasu austenityzowania na przemianę eutektoidalną zarówno w warunkach izotermicznych, jak i anizotermicznych,
- wykazanie i zinterpretowanie wpływu wstępnej obróbki cieplnej żeliwa na przemianę austenitu w warunkach anizotermicznych,
- określenie i zinterpretowanie warunków krystalizacji pierwotnej na strukturę i właściwości żeliwa po obróbce cieplnej z przemianą eutektoidalną,
- określenie warunków austenityzowania i prędkości chłodzenia powodujących wydzielanie przedeutektoidalnego cementytu wtórnego podczas ciągłego chłodzenia żeliwa.

Praktycznym celem badań jest sformułowanie na podstawie otrzymanych wyników wskazówek służących optymalizacji obróbki cieplnej żeliwa, w szczególności normalizowania i ferrytyzowania. W przypadku normalizowania należy podać warunki austenityzowania (temperatura, czas, sposób austenityzowania), jak i zakres prędkości chłodzenia (grubość ścianki odlewu), które skutkują zwiększeniem zawartości perlitu. W przypadku ferrytyzowania żeliwa, cel praktyczny pracy polega na określeniu parametrów austenityzowania i izotermicznego wychładzania, które pozwalają na uzyskanie w możliwie krótkim czasie osnowy ferrytycznej lub zadanej relacji ilościowej pomiędzy ferrytem a perlitem.

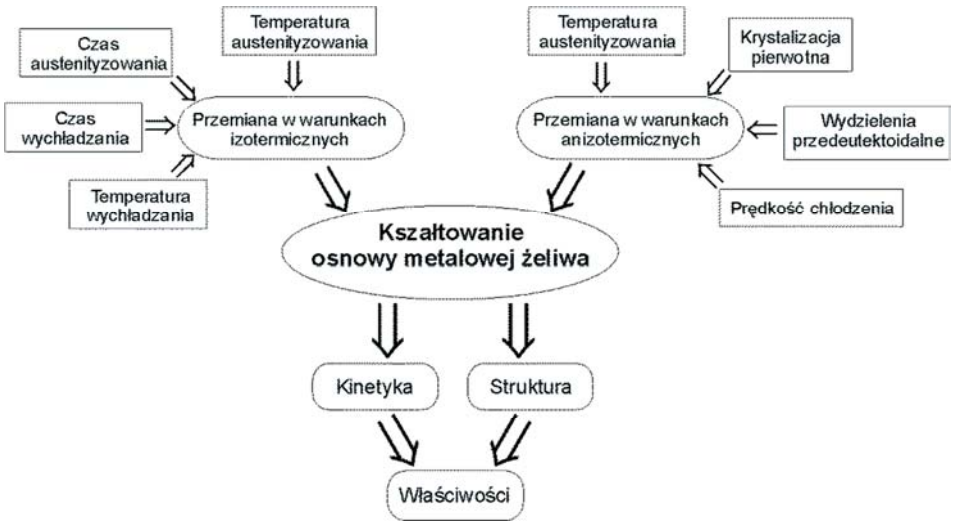
Zakres badań doświadczalnych został tak dobrany, aby wykazać i zinterpretować wpływ czynników związanych z obróbką cieplną oraz cechami żeliwa w stanie odlanym na kinetykę, mechanizm i strukturę końcową po przemianie

eutektoidalnej austenitu w warunkach izotermicznych lub anizotermicznych determinującą właściwości mechaniczne odlewów żeliwnych. Do zakresu badań postanowiono włączyć analizę procesu wydzielania przedeutektoidalnego, którego konsekwencją jest przebieg i efekty następującej po nim przemiany eutektoidalnej żeliwa.

Do realizowania postawionych celów zdecydowano się na wykonanie wykresów CTPc jak i CTPi metodami metalograficzną i dylatometryczną przy zmiennych czynnikach:

- składzie chemicznym żeliwa,
- temperaturze austenityzowania,
- czasie austenityzowania,
- sposobie wstępnej obróbki cieplnej,
- warunkach krystalizacji pierwotnej.

Plan badań przedstawiono w postaci ogólnego schematu blokowego na rysunku 29.



Rys. 29. Schemat blokowy badań

Próbki metalograficzne i dylatometryczne użyte do sporządzania wykresów CTP poddano jakościowej i ilościowej analizie metalograficznej na mikroskopie świetlnym oraz badaniom twardości. Wybrane próbki poddano badaniom dyfrakcyjnym rentgenowskim, mikroskopowym na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) oraz mikroanalizie liniowej (MAR).

Przyjęcie w większości badań metalograficznej metody wyznaczania wykresów CTP uzasadnia się koniecznością wglądu w strukturę na poszczególnych etapach przemiany i uniknięcia wskazanych w przeglądzie literatury niezgodności pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą dylatometryczną a metalo-

graficzną. Szczególnie pierwszy etap przemiany izotermicznej, na którym dylatometrycznie wykazuje się skurcz wywołany odwęglaniem austenitu nakłada się na rozszerzanie próbki pod wpływem rozpoczęcia przemiany eutektoidalnej. Ocena czasu rozpoczęcia przemiany metodą dylatometryczną obarczona jest w tym przypadku dużym błędem. Metoda metalograficzna pozwala śledzić odrębnie zmiany ilościowe i jakościowe produktów podczas przemiany eutektoidalnej. Stosując metodę metalograficzną, otrzymuje się pełniejszy obraz przemiany eutektoidalnej.

3.2. MATERIAŁ BADAŃ

Do badań przyjęto dwa gatunki żeliwa sferoidalnego o składzie gwarantującym różną skłonność do grafityzacji podczas przemiany eutektoidalnej, lecz pozostające w obrębie definicji żeliwa niestopowego. Skład chemiczny żeliwa określony na spektrometrze emisyjnym Spektromaxx przedstawiono w tabeli 1. Gatunek o dużej skłonności do grafityzacji podczas przemiany eutektoidalnej oznaczono cyfrą 1, natomiast gatunek o małej skłonności do grafityzacji cyfrą 2.

Tabela 1. Skład chemiczny przyjętych do badań gatunków żeliwa

Gatunek żeliwa	Zawartość składnika w %mas.							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ti
1	3,82	3,21	0,17	0,059	0,019	0,01	0,012	0,019
2	3,53	2,72	0,98	0,061	0,013	0,002	0,007	0,021
	Mg	Al	Ni	Mo	V	[1)]S_C	[2)]K_G"	
1	0,047	0,026	0,008	0,002	0,009	1,18	12,10	
2	0,052	0,031	0,009	0,021	0,043	1,04	8,60	

[1)] S_C – stopień nasycenia eutektycznego,
[2)] K_G" – współczynnik izografityzacji podczas przemiany eutektoidalnej

Stopień odchylenia składu chemicznego żeliwa od składu eutektycznego wg układu stabilnego określono stopniem nasycenia eutektycznego S_c ze wzoru [71]:

$$S_c = \frac{C}{4{,}26 - 0{,}31\,Si - 0{,}33\,P} \tag{9}$$

gdzie:

C – ogólna zawartość węgla w żeliwie, %mas,
Si – zawartość krzemu, %mas,
P – zawartość fosforu, %mas.

Stała izografityzacji K_G" wskazuje na skłonność żeliwa do przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego w zależności od składu chemicznego i wyraża się wzorem [25]:

$$K_G^{"} = C[Si - 0{,}2(Mn - 1{,}7S - 0{,}3) - 0{,}2P - 0{,}25Ni + \\ -1{,}2(Cr + Mo) - 0{,}8Cu - 4V - 8Sn] \quad (10)$$

gdzie:

C – ogólna zawartość węgla w żeliwie, %mas,
Si, P, Mn, S, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Sn – zawartość poszczególnych pierwiastków, %mas,

Wartości temperatury przemiany eutektoidalnej wyznaczono metodą dylatometryczną podczas ciągłego nagrzewania i chłodzenia. Próbki o średnicy 2 mm i długości 20 mm nagrzewano i chłodzono ze stałą prędkością 0,033 K/s w próżniowym piecu dylatometru UBD-Leitz-Wetzlar. Wyniki badań dylatometrycznych podane w tabeli 2 są średnią z trzech pomiarów.

Tabela 2. Wartości temperatury przemiany eutektoidalnej żeliwa w stanie odlanym

Gatunek żeliwa	Temperatura przemiany eutektoidalnej, °C				$t_{gr.}$, °C
	Ac_{11}	Ac_{12}	Ar_{11}	Ar_{12}	
1	829	897	814	737	721
2	795	862	774	685	708

Ac_{11} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej podczas nagrzewania,
Ac_{12} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej podczas nagrzewania,
Ar_{11} – temperatura początku przemiany eutektoidalnej podczas chłodzenia,
Ar_{12} – temperatura końca przemiany eutektoidalnej podczas chłodzenia,
$t_{gr.}$ – temperatura początku grafityzacji

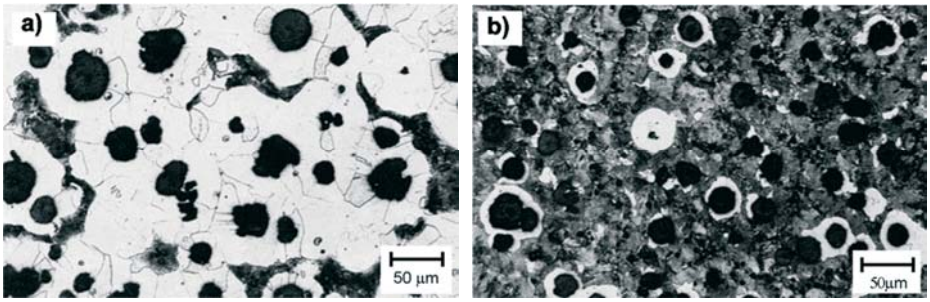
Struktura i właściwości mechaniczne żeliwa zawarte są w tabeli 3. Próbki do badań wytrzymałościowych pobrano z dolnej prostopadłościennej części odlewu YII w postaci dwóch wałków o średnicy 20 mm. Właściwości mechaniczne żeliwa wyznaczono statyczną próbą rozciągania na próbkach 5-krotnych o średnicy 10 mm na maszynie wytrzymałościowej Instron 8502. Mikrostrukturę i twardość próbek żeliwa określono na zgładach metalograficznych wykonanych z główek próbek wytrzymałościowych.

Tabela 3. Struktura i właściwości mechaniczne żeliwa

Gatunek żeliwa	Osnowa, %obj.			Grafit		Właściwości mechaniczne			
	Ferryt	Perlit	Cementyt	%obj.	[1)] l_w.	$R_{p0,2}$, MPa	R_m, MPa	A_5, %	HB
1	86,7	13,2	0,1	12,0	94	390	510	17,0	180
2	19,1	80,5	0,4	9,7	107	476	610	3,5	241

[1)] l_w – liczba wydzieleń grafitu na 1 mm^2 zgładu

Mikrostrukturę żeliwa przedstawia rysunek 30.



Rys. 30. Mikrostruktura żeliwa: a) żeliwo 1, b) żeliwo 2, trawiono 2% alkoholowym roztworem HNO_3

Żeliwo 1 wytopiono w indukcyjnym piecu sieciowej częstotliwości o pojemności 3,5 Mg ze wsadu składającego się z surówki Sorel F1 i złomu obiegowego żeliwnego w gatunku EN-GJS-400-15. Sferoidyzowanie ciekłego żeliwa zaprawą FeMgSi i modyfikowanie żelazokrzemem FeSi75 przeprowadzono w kadzi odlewniczej. Żeliwo 2 wytopiono w żeliwiaku o wyłożeniu kwaśnym z podgrzewanym dmuchem ze wsadu składającego się z surówki hematytowej i złomu obiegowego żeliwa sferoidalnego. Żeliwo sferoidyzowano w zbiorniku żeliwiaka stopem ML5, a modyfikowano żelazokrzemem FeSi75 na rynnie spustowej. Żeliwo 1 odlano do form piaskowych odtwarzających klinowe próbki YII lub YIV natomiast żeliwo 2 do form YII wg PN-EN 1563:2012.

Z dolnej prostopadłościennej części próbek klinowych wycięto krążki o średnicy 20 mm, i grubości 3 mm, które służyły jako próbki do badań przemiany eutektoidalnej metodą metalograficzną. Próbki dylatometryczne w postaci rurek o średnicy zewnętrznej 5 mm, wewnętrznej 3 mm i długości 25 mm pobrano z prostopadłościennej części odlewów klinowych YII.

3.3. KSZTAŁTOWANIE CECH ŻELIWA PODCZAS PRZEMIANY EUTEKTOIDALNEJ W WARUNKACH IZOTERMICZNYCH

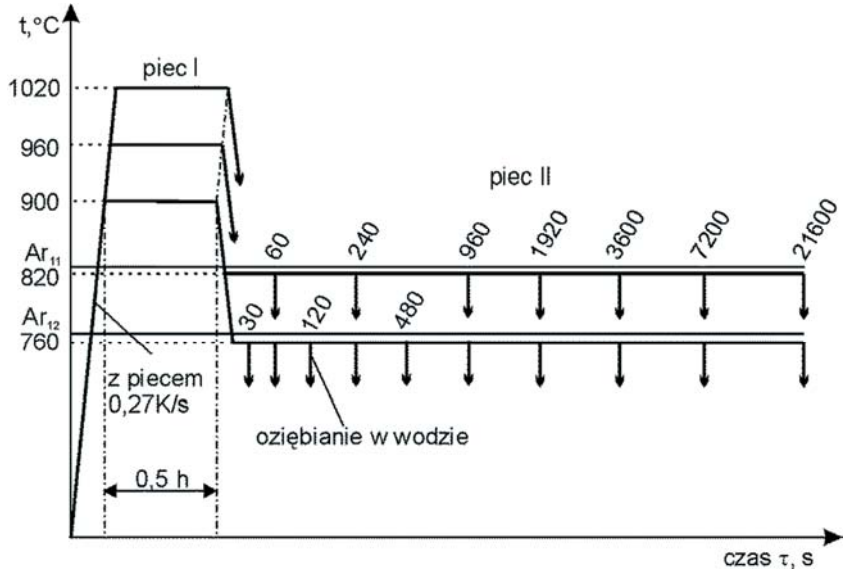
Badania przemiany euktektoidalnej w warunkach izotermicznych wykonano metodą metalograficzną, wykorzystując pionowe piece rurowe dylatometru produkcji Zakładów Doświadczalnych Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Komplet 7 próbek metalograficznych zawieszono w rurze pionowego pieca i nagrzewano wraz z piecem wysokotemperaturowym do zadanej temperatury ze średnią prędkością 0,27 K/s, następnie austenityzowano, po czym szybko przemieszczano do komory pieca niskotemperaturowego, nagrzanego do zadanej temperatury wychładzania w zakresie przemiany eutektoidalnej. W wybranych odstępach czasu wyjmowano po jednej próbce z kompletu i oziębiano w wodzie. Pomiar temperatury odbywał się za pomocą termoelementu NiCr-Ni zgrzanego pojemnościowo z próbką oziębioną na końcu. Próbki

zabezpieczono przed utlenianiem powłoką niklu oraz atmosferą ochronną oczyszczonego argonu. Próbę powtarzano dwukrotnie.

Na próbkach wykonywano ilościową analizę metalograficzną, badania dyfrakcyjne rentgenowskie na dyfraktometrze DRON 1,5 i badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym TESLA BS540 techniką dwustopniowych replik węglowych. Na wybranych próbkach wykonano ilościową mikroanalizę rentgenowską przy użyciu mikroanalizatora JXA-3A firmy JEOL. Badania twardości wykonano metodą Vickersa na twardościomierzu HPO-250, natomiast mikrotwardości metodą Hanemanna.

3.3.1. Wpływ temperatury austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach izotermicznych

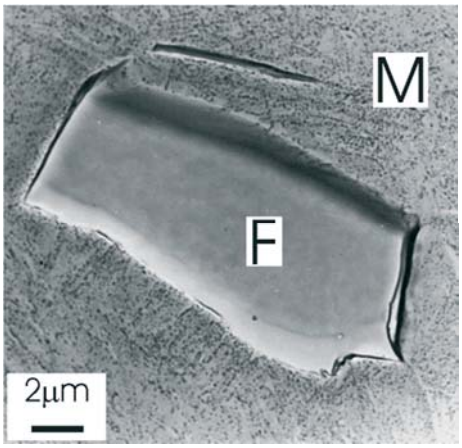
W celu zbadania wpływu temperatury austenityzowania na kinetykę, ewolucję struktury w czasie przemiany austenitu wykonano obróbkę cieplną wg schematu przedstawionego na rysunku 31. Do badań przyjęto żeliwo 1 i 2.



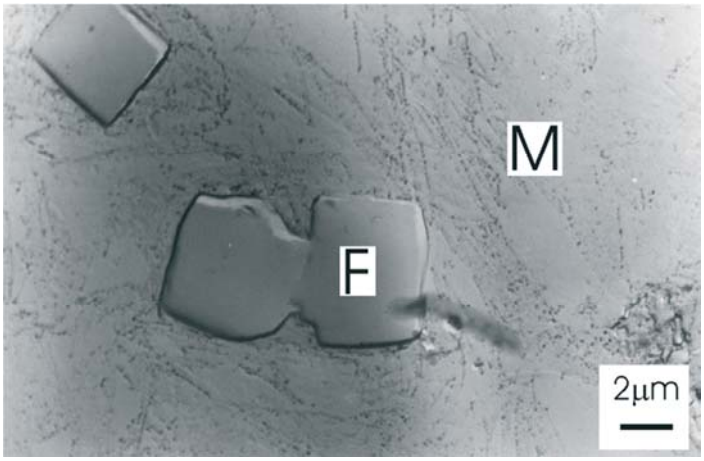
Rys. 31. Schemat obróbki cieplnej żeliwa 1 i 2

Przyjęta temperatura wychładzania izotermicznego 820°C jest dla obu gatunków żeliwa poniżej temperatury Ar_{11}, natomiast temperatura 760°C jest poniżej temperatury Ar_{12}. Wartości temperatury Ar_{11} i Ar_{12} wyznaczone badaniami dylatometrycznymi podczas ciągłego chłodzenia (tab. 18) są niższe od tychże wartości wyznaczonych w warunkach izotermicznych. Badania metalograficzne w warunkach izotermicznych wykazały, iż temperatura Ar_{11} żeliwa 1 bliska jest temperaturze 840°C, natomiast żeliwa 2 820°C [89].

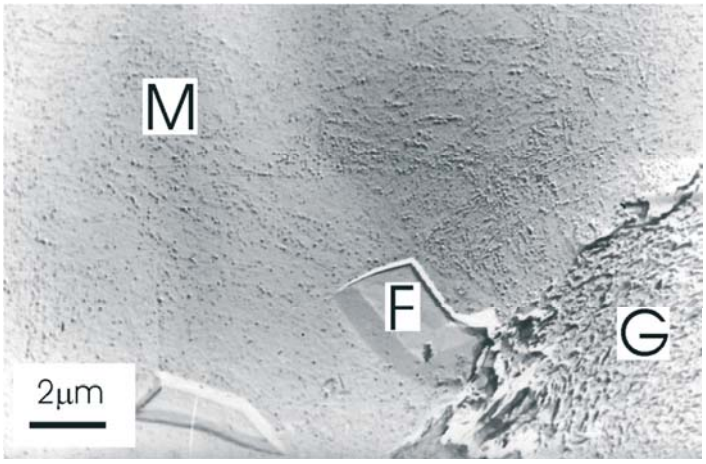
Austenityzowanie w temperaturze 900∀C z następnym wychładzaniem w temperaturze 820∀C powoduje w obu gatunkach żeliwa rozpoczęcie przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego austenit→ferryt+grafit. Ferryt wykrystalizowany w pierwszej kolejności (czas izotermicznego wychładzania żeliwa 1-30 s, żeliwa 2-1800 s) ma postać wielokątnych ziaren na tle austenitu bez kontaktu z grafitem (rys. 32-33). Niewielka ilość ferrytu później wykrystalizowanego w postaci klinów i igieł posiada granicę z grafitem. Przykładem jest żeliwo 2 wychładzane przez 3600 s (rys. 34).



Rys. 32. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 30 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

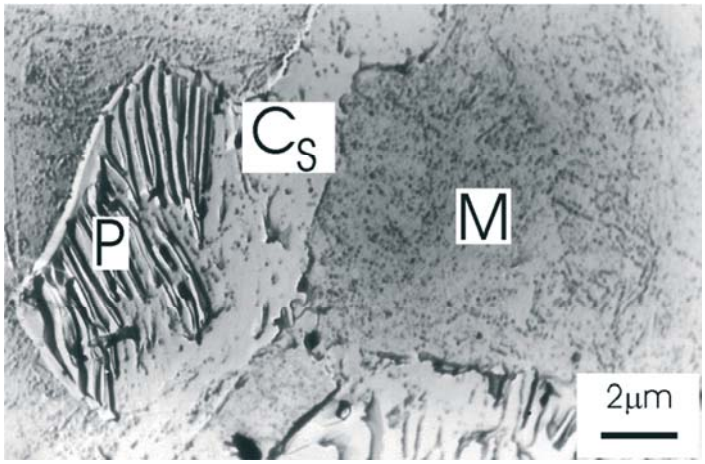


Rys. 33. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 1800 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

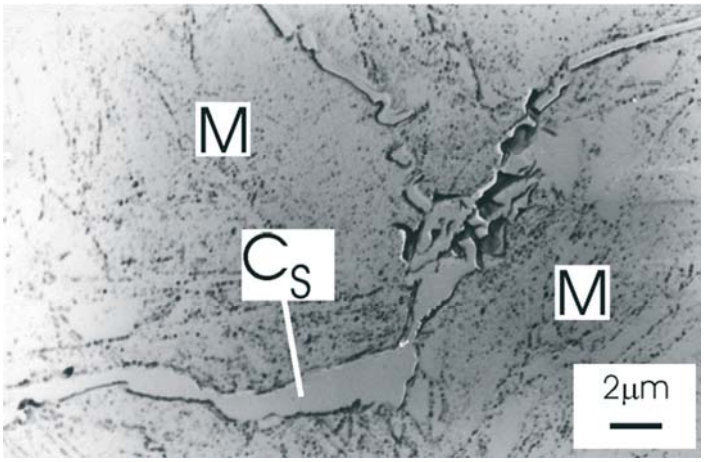


Rys. 34. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 3600 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

Charakterystyczną cechą przemiany eutektoidalnej w obu gatunkach żeliwa austenityzowanego w wyższej temperaturze (960°C, 1020°C) jest wydzielanie cementytu wtórnego wzdłuż granic ziaren eutektycznych. W żeliwie 1 austenityzowanym w temperaturze 1020°C po czasie wychładzania 240 s tworzy się cementyt wtórny w obszarach granicznych ziaren eutektycznych (rys. 35). W żeliwie 2 po krótkim wychładzaniu (60 s) powstaje siatka cementytu wtórnego (rys. 36).



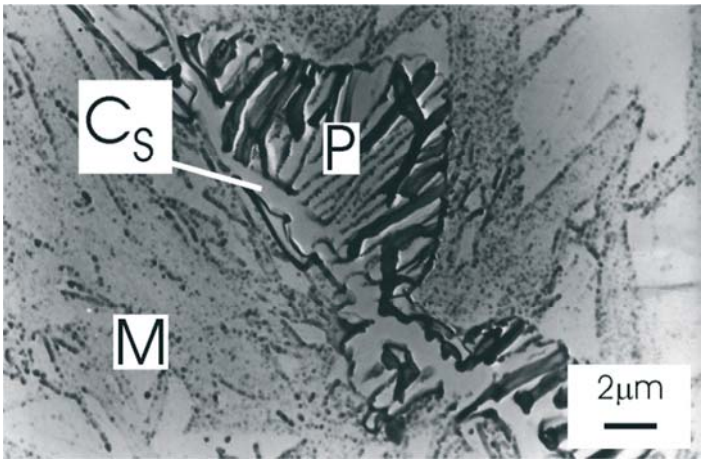
Rys. 35. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 240 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa



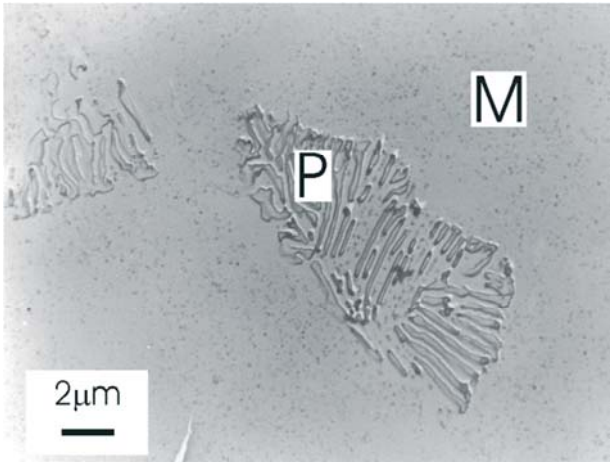
Rys. 36. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 60 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

Pierwszym produktem przemiany eutektoidalnej w obu gatunkach żeliwa jest perlit, zarodkujący i wzrastający od granicy austenit/cementyt wtórny w obszarach granicznych ziaren eutektycznych (rys. 35, rys. 37).

Pewna niewielka ilość perlitu tworzy się w austenitycznej osnowie nie posiadając kontaktu z cementytem wtórnym (rys. 38).



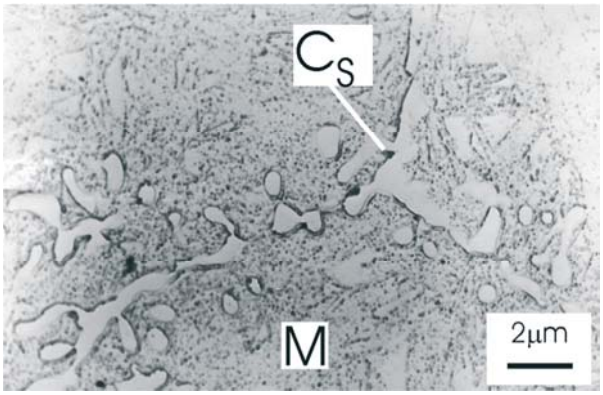
Rys. 37. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 240 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa



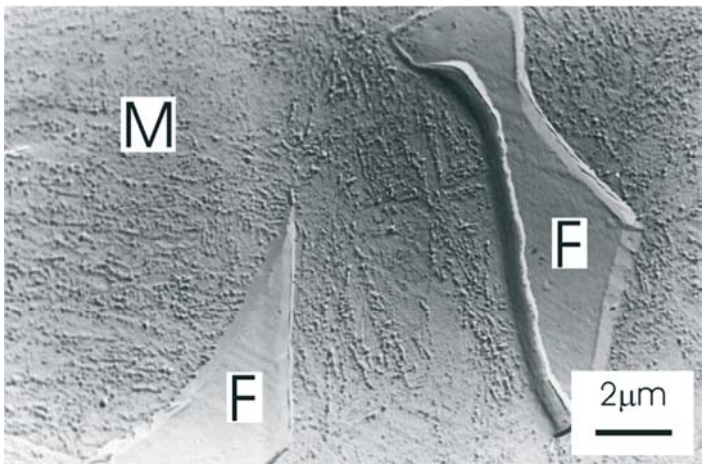
Rys. 38. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 60 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

Zarówno siatka cementytu, jak i perlit są produktami nietrwałymi w temperaturze bliskiej Ar_{11}. Siatka cementytu i cementyt eutektoidalny z upływem czasu wychładzania izotermicznego rozpuszczają się i sferoidyzują. W obszarze uprzednio zajętym przez te składniki struktury występują skoagulowane w różnym stopniu ziarna cementytu (rys. 39).

Trwałym produktem przemiany eutektoidalnej w temperaturze bliskiej Ar_{11} jest ferryt krystalizujący w żeliwie 1 dopiero po 16 minutach wychładzania, a w żeliwie 2 po upływie jednej godziny. Izolowane ziarna ferrytu na tle osnowy nie są związane z obszarami grafityzującego cementytu, jak również z wydzieleniami grafitu kulkowego (rys. 40).



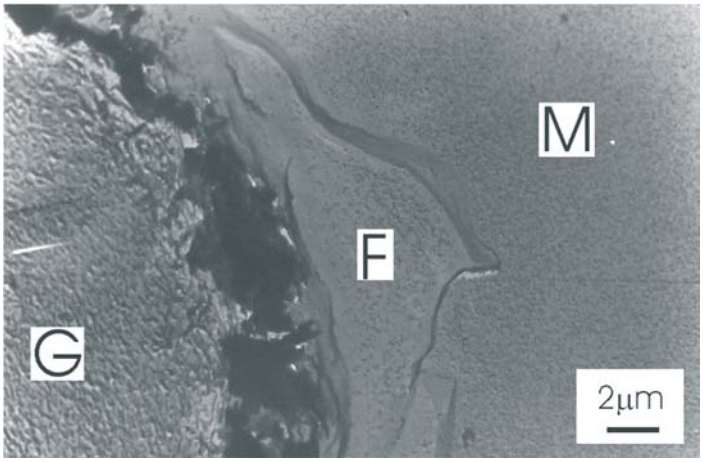
Rys. 39. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 960 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa



Rys. 40. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 820°C przez 3600 s, TEM, dwustopniowa replika węglowa

Temperatura austenityzowania wywiera wpływ na kolejność tworzenia się oraz miejsce występowania poszczególnych produktów przemiany eutektoidalnej w trakcie izotermicznego wychładzania w temperaturze bliskiej Ar_{12} (760°C).

Przemiana eutektoidalna w żeliwie 1 wychładzanym w temperaturze 760°C po austenityzowaniu w temperaturze 900°C rozpoczyna się wg układu stabilnego, a tworzący się ferryt występuje przy graficie (rys. 41).



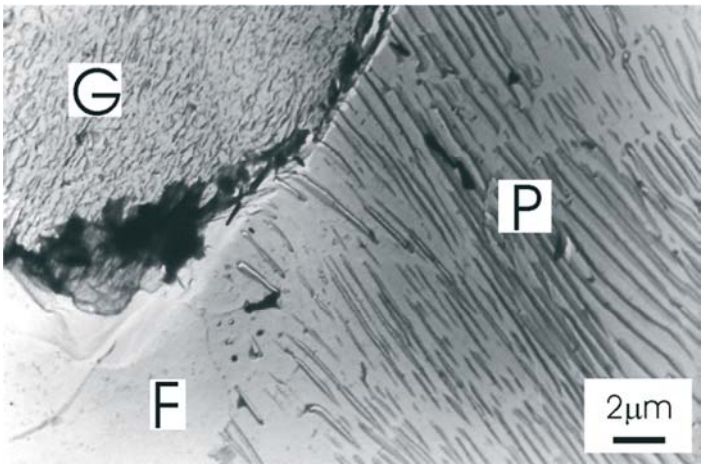
Rys. 41. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez 60 s, TEM, replika dwustopniowa węglowa

Pierwsze ziarna perlitu tworzą się od granic ziaren eutektycznych, a przeważający ilościowo jest udział perlitu tworzącego się od granic austenit/ferryt i grafit/austenit w głąb austenitu (rys. 42).

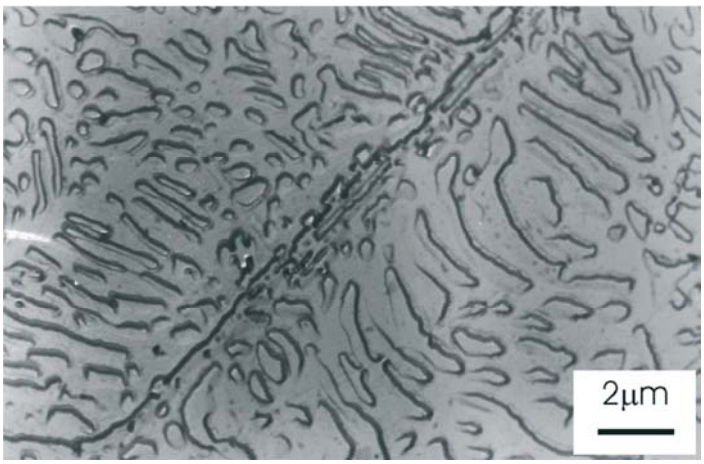
Wzrost temperatury austenityzowania do 960°C sprawia, że przemiana eutektoidalna rozpoczyna się jednocześnie wg układu stabilnego i metastabilnego. Ferryt tworzy otoczki, natomiast perlit wzrasta od granic ziaren cementytu wtórnego na granicach ziaren eutektycznych, jak i od granic ferryt/austenit.

Austenityzowanie w temperaturze 1020°C z następnym wychładzaniem w temperaturze 760°C powoduje w początkowym etapie wychładzania utworzenie siatki cementytu przedeutektoidalnego. Pierwszymi produktami przemiany eutektoidalnej są perlit zarodkujący i wzrastający od tej siatki i ferryt przy graficie. Cementyt wtórny siatkowy jest nietrwały i po stosunkowo krótkim czasie zaczyna grafityzować. Pozostała część austenitu przemienia się głównie w perlit.

Skutki grafityzacji i sferoidyzacji cementytu są widoczne wyraźnie przed zakończeniem przemiany eutektoidalnej (rys. 43)

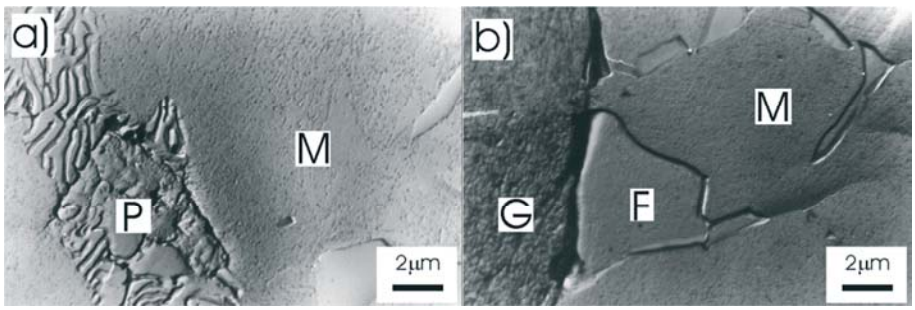


Rys. 42. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez 240 s, TEM, replika dwustopniowa węglowa



Rys. 43. Mikrostruktura żeliwa 1 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez 240 s, obszar graniczny ziaren eutektycznych TEM, replika dwustopniowa węglowa

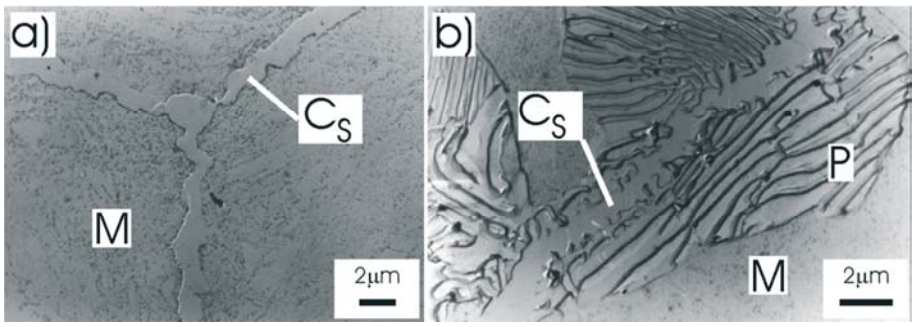
Przemiana eutektoidalna w żeliwie 2 wychładzanym w temperaturze bliskiej Ar_{12} (760°C) po austenityzowaniu w temperaturze 900°C rozpoczyna się wykrystalizowaniem perlitu oraz ferrytu przy graficie (rys. 44a, rys. 44b).



Rys. 44. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 900°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez: a) 120 s, b) 240 s, TEM, replika dwustopniowa węglowa

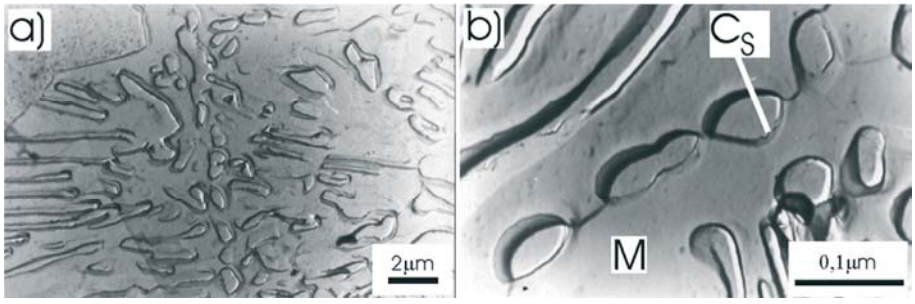
Austenityzowanie w temperaturze 960 lub 1020°C skutkuje wydzielaniem, na początkowym etapie wychładzania w temperaturze 760°C, cementytu przedeutektoidalnego w formie siatkowej (rys. 45a). Pierwszym produktem przemiany eutektoidalnej jest perlit będący w kontakcie z tą siatką (rys. 45b).

Krystalizujący następnie ferryt zarodkuje i wzrasta od granicy austenit/grafit tworząc otoczki. Siatka cementytowa wcześnie ulega grafityzacji i sferoidyzacji (rys. 46a, rys. 46b).



Rys. 45. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez: a) 30 s, b) 240 s, TEM, replika dwustopniowa węglowa

Należy zauważyć, że wzrost temperatury austenityzowania przyczynia się do przedeutektoidalnego wydzielania cementytu wtórnego oraz preferuje przemianę perlityczną. Wydzielenia przedeutektoidalnego cementytu siatkowego i utworzony w kontakcie z nim perlit są nietrwałe w temperaturze 820°C. Siatka cementytowa ulega fragmentacji i sferoidyzacji rozpuszczając się w austenicie, a ferryt eutektoidu, nasycając się węglem ulega powtórnej przemianie w austenit. Trwałym produktem przemiany eutektoidalnej w temperaturze 820°C jest ferryt. Zarówno po wychładzaniu w temperaturze 820°C, jak i 760°C miejscem zarodkowania cementytu wtórnego i perlitu są obszary graniczne ziaren eutektycznych.



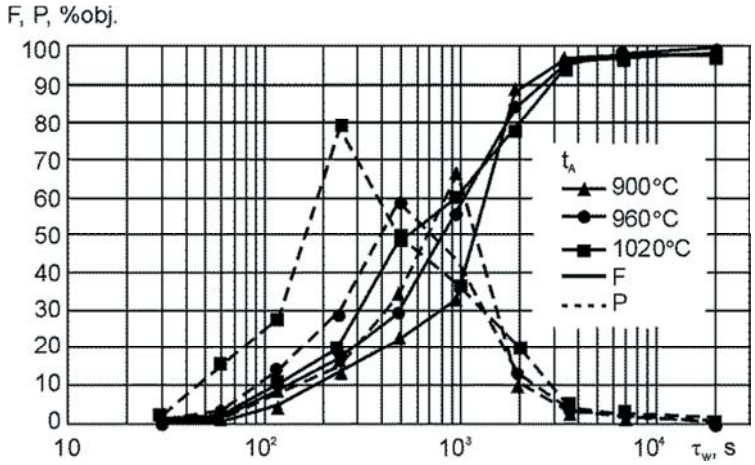
Rys. 46. Mikrostruktura żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 1020°C i wychładzanego w temperaturze 760°C przez 960 s: a) pow. 5000x, (b) pow. 22000x, TEM, replika dwustopniowa węglowa, obszary graniczne ziaren eutektycznych

Podczas wychładzania w temperaturze 760°C siatka cementytu jest również nietrwała, a jej charakterystyczna forma zanika przed końcem przemiany eutektoidalnej. Z upływem czasu przemiana eutektoidalna zachodzi dalej wg układu stabilnego i metastabilnego.

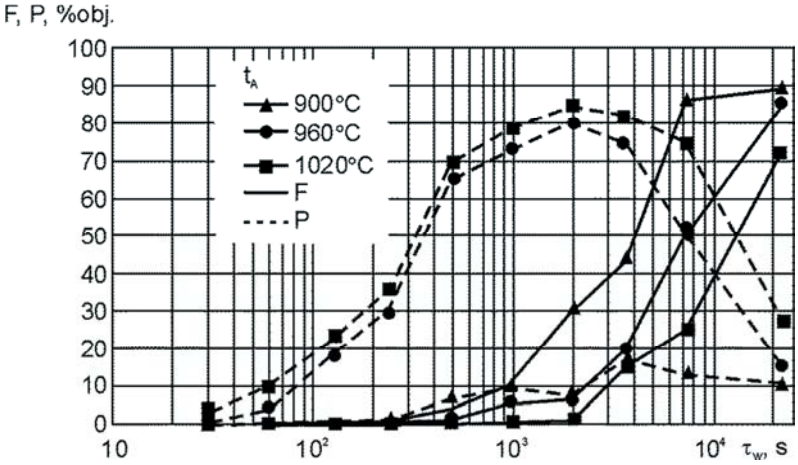
Temperatura austenityzowania nie ma wpływu na miejsce krystalizacji ferrytu. Dla wszystkich wartości temperatury austenityzowania ferryt powstały w temperaturze tuż poniżej Ar_{11}, w przewadze występuje na tle osnowy w postaci odrębnych

ziaren. Po wychładzaniu żeliwa w temperaturze tuż poniżej Ar_{12} uprzywilejowanym miejscem zarodkowania i wzrostu ferrytu jest granica austenit/grafit, co prowadzi z upływem czasu do utworzenia otoczek wokół wydzieleń grafitowych.

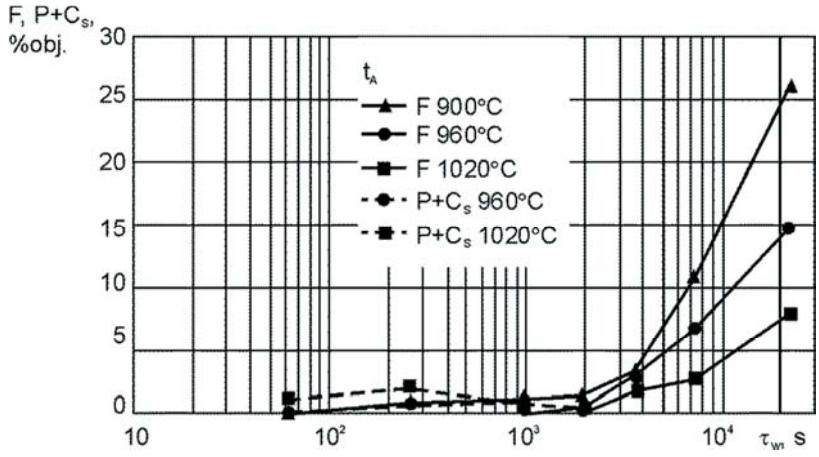
Na podstawie ilościowych badań metalograficznych sporządzono wykresy zmian zawartości ferrytu, perlitu i cementytu wtórnego w zależności od czasu izotermicznego wychładzania w temperaturze 760°C (rys. 47, 48) lub 820°C (rys. 49, 50).



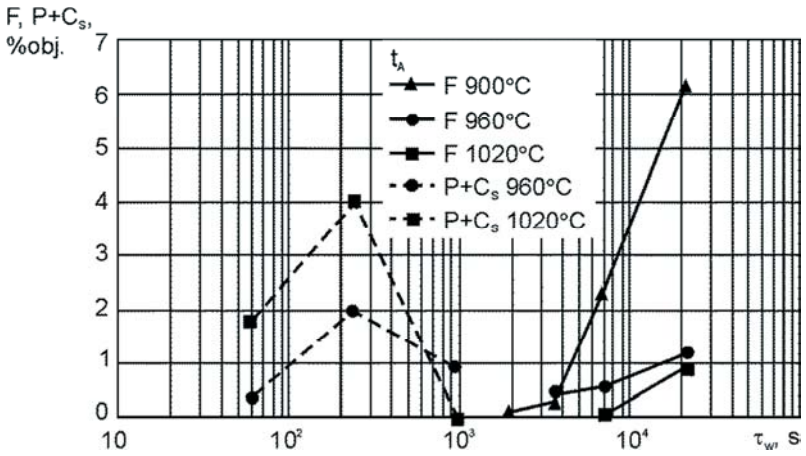
Rys. 47. Zawartość ferrytu (F), perlitu (P) w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 1 w temperaturze 760°C austenityzowanego w temperaturze 900, 960 lub 1020°C



Rys. 48. Zawartość ferrytu (F), perlitu (P) w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 2 w temperaturze 760°C austenityzowanego w temperaturze 900, 960 lub 1020°C

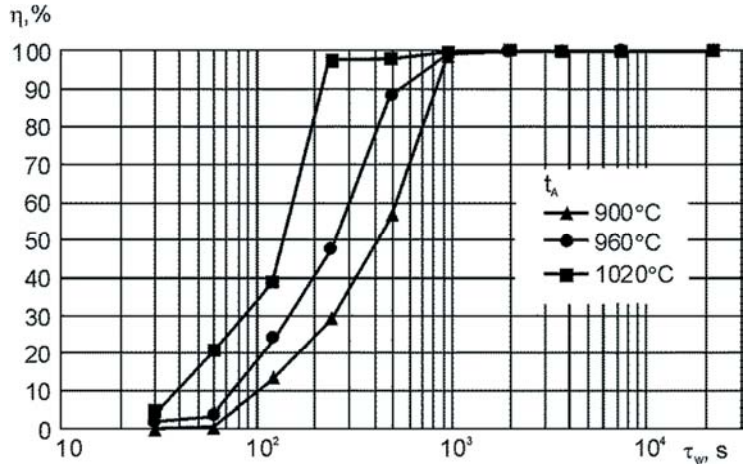


Rys. 49. Zawartość ferrytu (F), perlitu (P), cementytu siatkowego (C_s) w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 1 w temperaturze 820°C

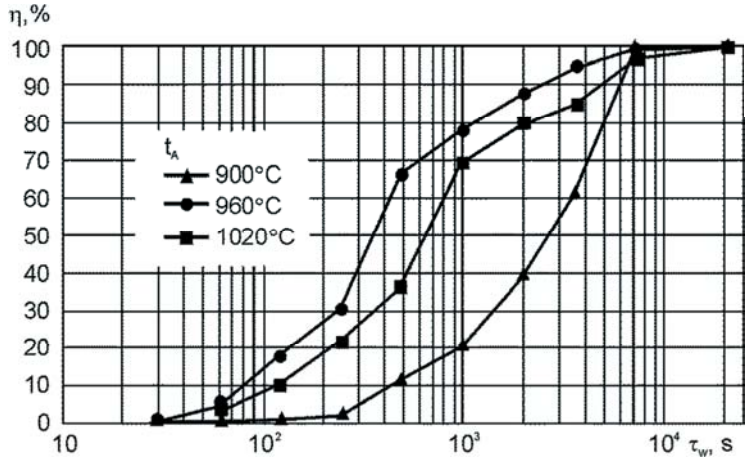


Rys. 50. Zawartość ferrytu (F), perlitu (P), cementytu siatkowego (Cs) w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 2 w temperaturze 820°C

Zależność ogólnego stopnia przemiany η (suma zawartości ferrytu i perlitu) od czasu izotermicznego wychładzania w temperaturze 760°C dla żeliwa 1 przedstawiono na rysunku 51, a dla żeliwa 2 – rysunku 52.



Rys. 51. Ogólny stopień przemiany eutektoidalnej η żeliwa 1 wychładzanego w temperaturze 760°C



Rys. 52. Ogólny stopień przemiany eutektoidalnej η żeliwa 2 wychładzanego w temperaturze 760°C

Ogólny stopień przemiany dla obu gatunków żeliwa wychładzanego w temperaturze 820°C jest tożsamy z zawartością ferrytu (rys. 49, 50), gdyż początkowo wykrystalizowany perlit jest strukturą nietrwałą, zanikającą z upływem czasu wychładzania.

Z rysunków 47-50 wynika, że zawartość ferrytu jest rosnącą ciągłą funkcją czasu izotermicznego wychładzania. Zawartość perlitu jest funkcją z maksimum. Na położenie maksimum, jak i zawartość perlitu ma wpływ temperatura austenityzowania. Wzrost temperatury austenityzowania przyspiesza przemianę perlityczną i przemianę austenit→ferryt+grafit w temperaturze wychładzania 760°C. Maksimum zawartości perlitu występuje, gdy przemiana jest zaawan-

sowana. Dalszy wzrost zawartości ferrytu jest głównie rezultatem grafityzacji pośredniej cementytu eutektoidalnego. Należy zwrócić uwagę, iż w przedziale czasowym do osiągnięcia maksimum zawartości perlitu przemiana eutektoidalna zachodzi wspólnie wg układu stabilnego i metastabilnego.

Cechą charakterystyczną przemiany eutektoidalnej w temperaturze 820°C jest początkowe wykrystalizowanie struktur wg układu metastabilnego (cementyt wtórny, perlit). Te składniki struktury są nietrwałe. Należy przyjąć, że na skutek grafityzacji cementytu ferryt eutektoidalny nasyca się węglem i przemienia w austenit. Jedynym trwałym produktem przemiany eutektoidalnej jest ferryt. Zawartość ferrytu zależy od temperatury austenityzowania. Wzrost temperatury austenityzowania zmniejsza zawartość ferrytu (rys. 49-50) podczas wychładzania żeliwa w temperaturze 820°C.

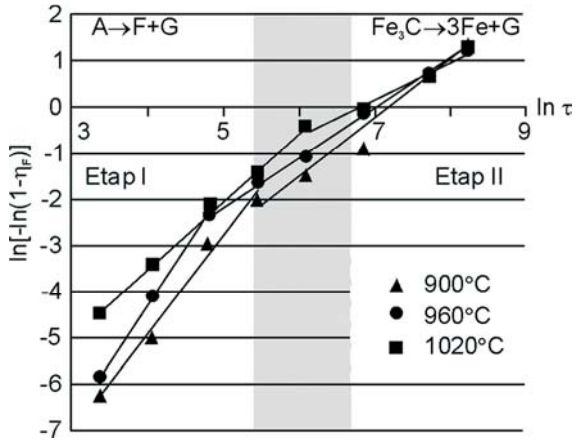
Zależność zawartości ferrytu od czasu izotermicznego wychładzania w temperaturze 760°C aproksymowano równaniem Avramiego w postaci [13]:

$$\eta = 1 - \exp(-kt^n) \tag{11}$$

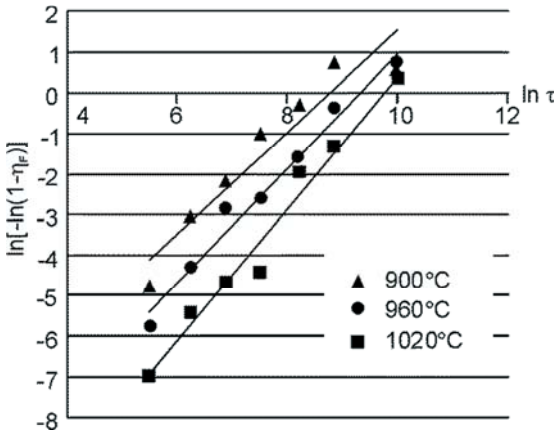
gdzie:

η – stopień przemiany,
k, n – współczynniki równania Avramiego,
t – czas.

Wynik aproksymacji równania Avramiego na wykresie we współrzędnych $\ln\tau$ - $\ln[-\ln(1-\eta_F)]$ przedstawia dla żeliwa 1 rysunek 53, dla żeliwa 2 rysunek 54. Współczynniki równania Avramiego k, n podano w tabeli 4.



Rys. 53. Udziału ferrytu w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 1 w temperaturze 760°C



Rys. 54. Udziału ferrytu w zależności od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa 2 w temperaturze 760°C

Tabela 4. Współczynniki równania Avramiego

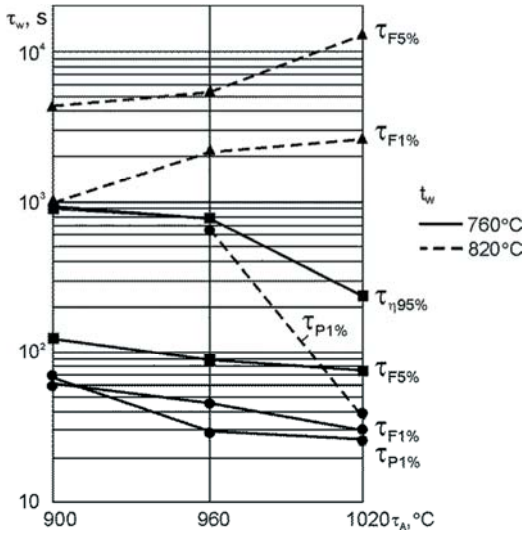
Gatunek	t_A, °C	n		k		R^2	
		Etap		Etap		Etap	
		I	II	I	II	I	II
Żeliwo 1	900	2,16	1,252	-13,59	-9,015	0,986	0,945
	960	2,46	0,98	-14,18	-7,017	0,999	0,981
	1020	1,487	0,715	-9,552	-4,9	0,991	0,97
Żeliwo 2	t_A, °C	n		k		R^2	
	900	1,2673		-11,086		0,9363	
	960	1,4181		-13,198		0,9775	
	1020	1,6209		-15,791		0,9605	

Dla żeliwa 1 wzrost zawartości ferrytu zachodzi dwuetapowo ze zróżnicowaną kinetyką. W pierwszym etapie wzrost zawartości ferrytu jest wynikiem bezpośredniej przemiany austenit→ferryt+grafit. W drugim etapie jest wynikiem grafityzacji cementytu eutektoidalnego. W przedziale czasu zaznaczonym na rysunku 53 paskiem, przyrost zawartości ferrytu zachodzi jednocześnie w wyniku obu tych procesów. Należy zwrócić uwagę na bardzo ścisłą zależność pomiędzy zmiennymi funkcji, szczególnie na pierwszym etapie przemiany (tab. 4).

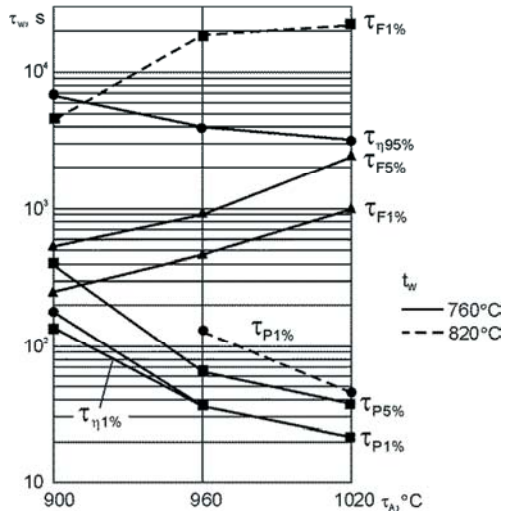
W przypadku żeliwa 2 kinetykę wzrostu zawartości ferrytu aproksymowano jedną linią (rys. 54). Należy przyjąć, iż zdecydowana ilość ferrytu nie powstaje w wyniku przemiany bezpośredniej austenit→ferryt+grafit, lecz w wyniku grafityzacji pośredniej. Zależność w całym przedziale rozpatrywanego czasu przemiany aproksymuje z dużym współczynnikiem determinacji jedna linia (rys. 54).

Na podstawie interpolacji wyników ilościowej analizy metalograficznej obliczono wartość czasu wychładzania potrzebnego do zajścia przemiany austenitu w 1% ferrytu, 5% ferrytu, 1% perlitu, 95% przemiany ogólnej η w temperaturze 760 lub 820°C. Zależność charakterystycznych wartości czasu wychładzania od temperatury austenityzowania dla żeliwa 1 przedstawiono na rysunku 55.

Zależność czasu potrzebnego do zajścia przemiany austenitu w 1% ferrytu, 5% ferrytu, 5% perlitu, 1% i 95% przemiany ogólnej η w temperaturze 760°C oraz czas potrzebny do zajścia przemiany austenitu w 1% ferrytu dla żeliwa 2 wychładzanego w temperaturze 820°C od temperatury austenityzowania przedstawiono na rysunku 56.



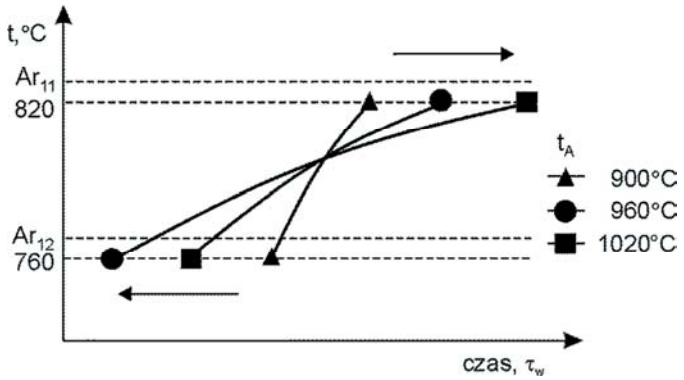
Rys. 55. Czas wychładzania wymagany do zajścia określonego stopnia przemiany austenitu w ferryt τ_F, perlit τ_P, osiągnięcia ogólnego stopnia przemiany τ_η, w żeliwie 1 w zależności od temperatury austenityzowania t_A



Rys. 56. Czas wychładzania wymagany do zajścia określonego stopnia przemiany eutektoidalnej w ferryt τ_F, perlit τ_P, osiągnięcia ogólnego stopnia przemiany τ_η w żeliwie 2 w zależności od temperatury austenityzowania t_A

Z rysunków 55 i 56 wynika, iż wzrost temperatury austenityzowania systematycznie wydłuża wartość czasu potrzebnego do zajścia przemiany austenit→ferryt+grafit w temperaturze 820°C dla obu gatunków żeliwa. Czas potrzebny do zajścia przemiany perlitycznej w stopniu równym 1% ulega systematycznemu skracaniu. Dotyczy to jednak opisanego wcześniej nietrwałego perlitu, który w trakcie izotermicznego wychładzania ulega przemianie w mieszaninę austenityczno-węglikową. Biorąc pod uwagę trwały produkt przemiany eutektoidalnej – ferryt+grafit należy stwierdzić, że wzrost temperatury austenityzowania wywołuje wydłużanie czasu początku przemiany eutektoidalnej w temperaturze 820°C.

Wpływ temperatury austenityzowania na wartość czasu potrzebnego do zajścia 1% przemiany austenit→ferryt+grafit w temperaturze 760°C jest zależny od skłonności żeliwa do grafityzacji. W żeliwie 1 (większa skłonność do grafityzacji) wzrost temperatury austenityzowania powoduje skracanie czasu do osiągnięcia 1% zawartości ferrytu. W żeliwie o małej skłonności do grafityzacji (żeliwo 2) powoduje natomiast wydłużenie tego czasu (rys. 55-56). Wpływ temperatury austenityzowania na wartość czasu potrzebnego do zajścia przemiany perlitycznej w stopniu 1% w przypadku obu gatunków żeliwa jest jednakowy. Wzrost temperatury austenityzowania powoduje sukcesywne skracanie tego czasu. Perlit powstały w temperaturze 760°C jest trwałym produktem przemiany eutektoidalnej (pominąwszy późniejszą grafityzację cementytu, co jest odrębnym procesem) wobec czego do obliczeń czasu potrzebnego do osiągnięcia ogólnego stopnia przemiany włączono oba te produkty – ferryt i perlit. Okazuje się, że wzrost temperatury austenityzowania dla obu gatunków żeliwa wychładzanych w temperaturze 760°C systematycznie skraca wówczas czas potrzebny do osiągnięcia 1% przemiany. Wpływ temperatury austenityzowania na kinetykę przemiany eutektoidalnej w przedziale temperaturowym Ar_1 w warunkach izotermicznych przedstawiono schematycznie na rysunku 57.



Rys. 57. Kierunek wpływu temperatury austenityzowania na wartość czasu potrzebnego do osiągnięcia 1% przemiany eutektoidalnej w przedziale temperaturowym Ar_1

Z rysunku 57 wynika, że wzrost temperatury austenityzowania sukcesywnie wydłuża czas do rozpoczęcia początku przemiany w temperaturze bliskiej Ar_{11} z jednoczesnym skracaniem tego czasu w temperaturze bliskiej Ar_{12}.

Po to, aby zaistniały warunki termodynamiczne dla zajścia przemiany austenit→ferryt+grafit w temperaturze 820°C, zawartość węgla w austenicie musi być mniejsza niż wyznaczona współrzędną punktu przecięcia ekstrapolowanej linii GS z linią izotermy 820°C. Wzrost temperatury austenityzowania zwiększa zawartość węgla rozpuszczonego w austenicie. Zatem wzrost temperatury austenityzowania powoduje, że dla rozpoczęcia przemiany austenit→ferryt+grafit musi być usunięta z osnowy większa ilość węgla. Proces ten przebiega tym dłużej, im większą ilość węgla z austenitu należy odprowadzić do wydzieleń grafitowych. Stąd obserwowane wydłużenie czasu początku przemiany w miarę wzrostu temperatury austenityzowania w temperaturze bliskiej Ar_{11}.

Należy przyjąć, że przyczyną skracania czasu do rozpoczęcia przemiany w temperaturze Ar_{12} jest rosnące wraz z temperaturą austenityzowania przesycenie austenitu węglem względem cementytu (to przesycenie wyraża się różnicą wartości wejściowej węgla w austenicie a wartością wynikającą ze składu punktu przecięcia izotermy z ekstrapolowaną linią ES).

W procesie zarodkowania poszczególnych faz i składników strukturalnych podczas przemiany eutektoidalnej niewątpliwy wpływ ma stopień mikrosegregacji chemicznej osnowy żeliwa. Dotyczy to szczególnie obszarów, w których zostaje zainicjowane wydzielanie cementytu wtórnego i tworzenie perlitu. W celu bliższego poznania stanu mikrosegregacji chemicznej przeprowadzono na wybranych próbkach badania rozkładu liniowego zawartości Si, Mn, P, C. Linie mikroanalizy łączyły centra sąsiadujących ziaren eutektycznych. W analizie mikrosegregacji posłużono się współczynnikiem mikrosegregacji eutektycznej I_e wyrażonym następująco:

$$I_e = \frac{X_g}{X_G} \tag{12}$$

gdzie:

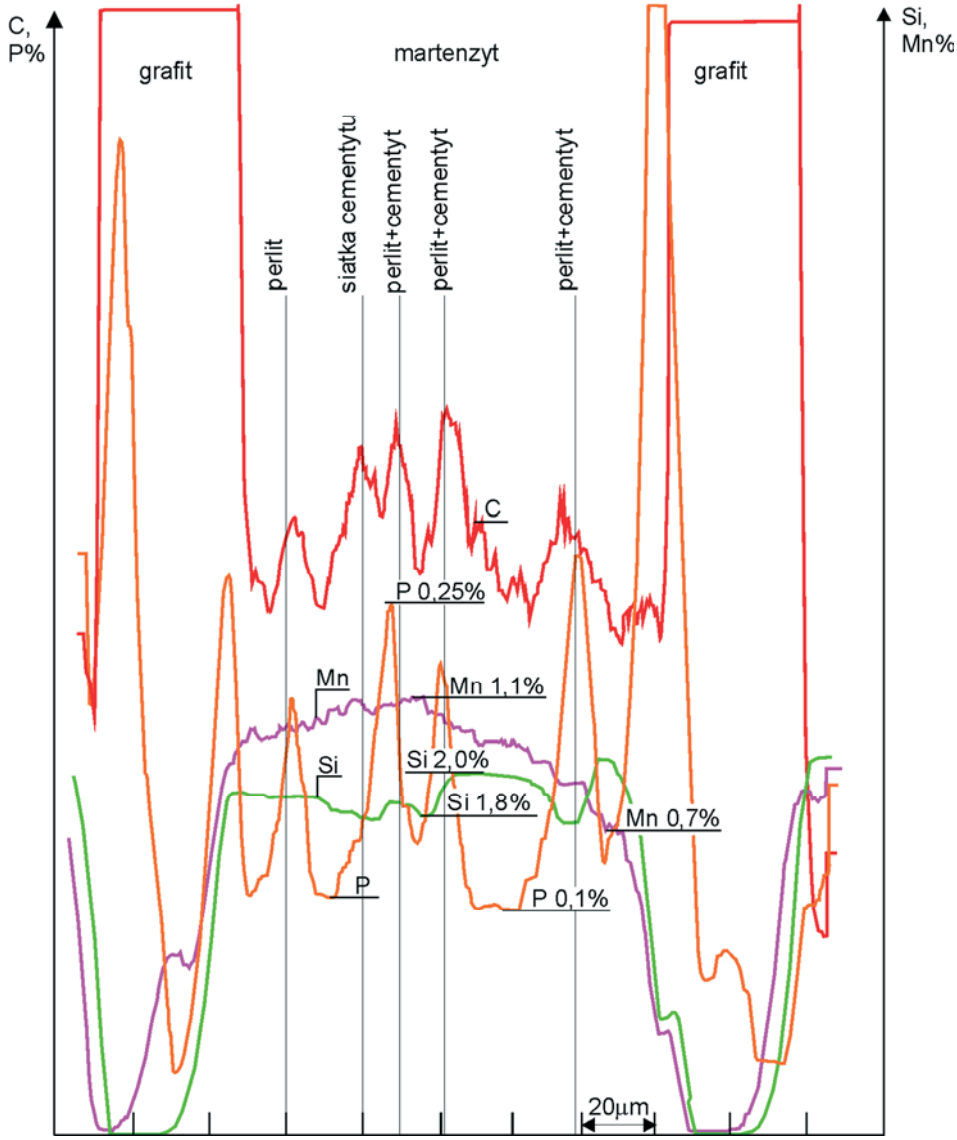
X_g – zawartość pierwiastka w obszarze granicznym ziaren eutektycznych,
X_G – zawartość pierwiastka przy graficie.

Wyniki mikroanalizy dla wybranych próbek żeliwa 2 przedstawiono w tabeli 5. Linie mikroanalizy wytyczono poprzez osnowę martenzytyczną lub osnowę zawierającą wydzielenia cementytu bądź perlit. Wskaźniki mikrosegregacji węgla nie zostały uwzględnione w tabeli, gdyż była to analiza jakościowa. Przykład analizy liniowej rozmieszczenia krzemu, manganu, fosforu i węgla przedstawiono na rysunkach 58-61.

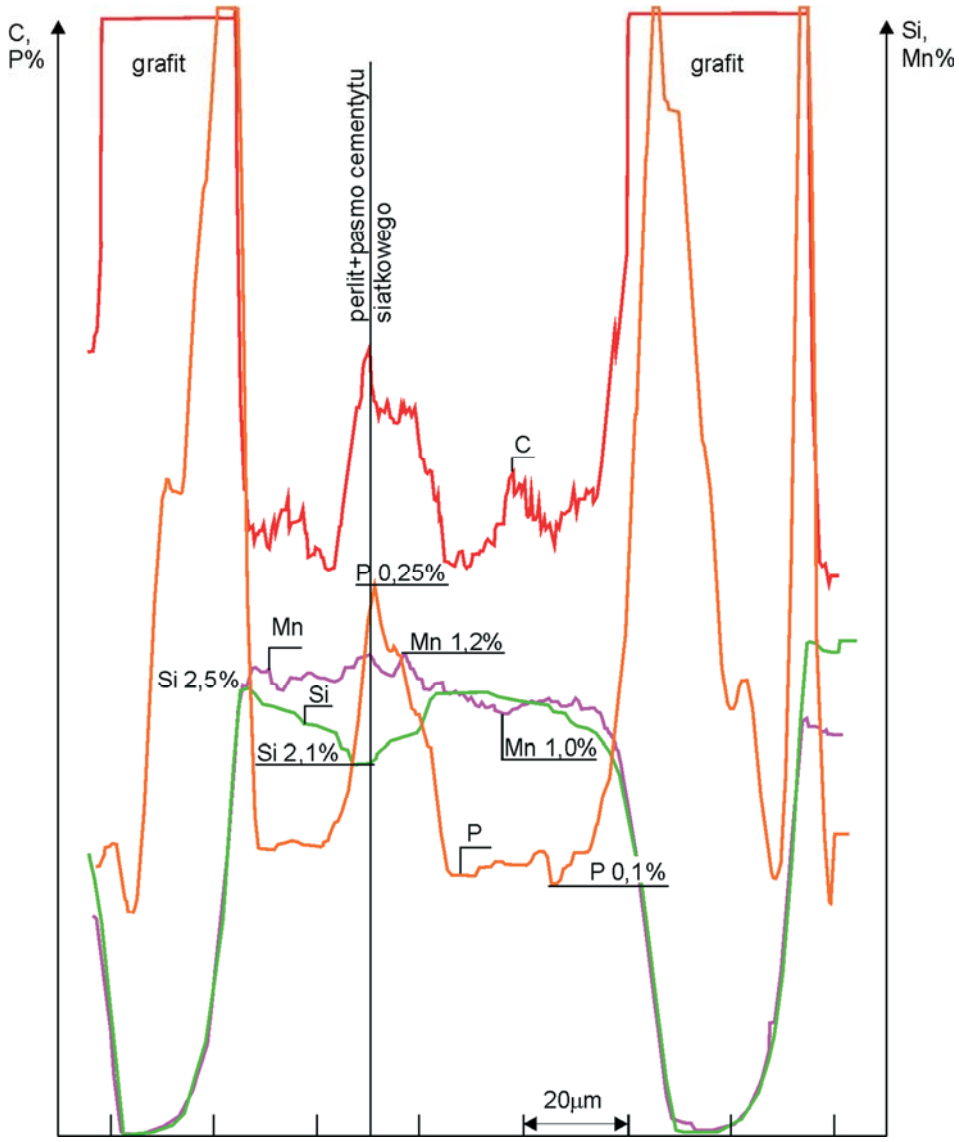
Tabela 5. Wyniki liniowej mikroanalizy chemicznej – żeliwo nr 2

Warunki obróbki cieplnej			Nr linii	Struktura wzdłuż linii mikroanalizy	Analizowany pierwiastek	Zawartość pierwiastka %mas.		Wskaźnik mikroseg. eutek. I_e
t_A, ∀C	t_w, ∀C	ϑ_w, s				Przy graficie	Na granicy	
900	820	60	1	G-M-C-M-G	Si	2,5	0,7	0,28
					Mn	0,8	4,9	6,12
					P	0,1	2,9	29
			2	G-M-C-M-G	Si	2,1	1,2	0,57
					Mn	0,7	3,2	4,57
					P	0,0	0,22	-
			3	G-M-G	Si	2,1	1,8	0,86
					Mn	1	1,5	1,5
					P	0,61	0	0
	760	120	1	G-M-(P+C)-M-G	Si	2,4	0,2	0,1
					Mn	1	3,3	3,3
					P	0	1,2	-
			2	G-M-(P+C)-M-P-M-G	Si	2,8	1,6	0,57
					Mn	1,0	2,6	2,6
					P	0,91	0,2	0,22
			3	G-M-G	Si	3,2	2	0,62
					Mn	1,0	1,7	1,7
					P	0,44	0	0
1020	820	60	1	G-M-(P+C)-M-P-M-G	Si	2,9	1,7	0,59
					Mn	1,3	2,7	2,10
					P	0,1	0,22	2,2
			2	G-M-C-M-G	Si	3,2	2,3	0,72
					Mn	1,1	1,6	1,45
					P	0,0	0,28	-
	760	60	1	G-M-(P+C)-M-P-C-M-G	Si	2,0	1,8	0,82
					Mn	0,7	1,1	1,57
					P	0,1	0,25	2,5
			2	G-M-G	Si	2,1	2,1	1
					Mn	0,8	1,0	1,25
					P	0,4	0,0	0
			3	G-M-(P+C)-M-G	Si	2,5	2,1	0,84
					Mn	1,0	1,2	1,2
					P	0,1	0,25	2,6

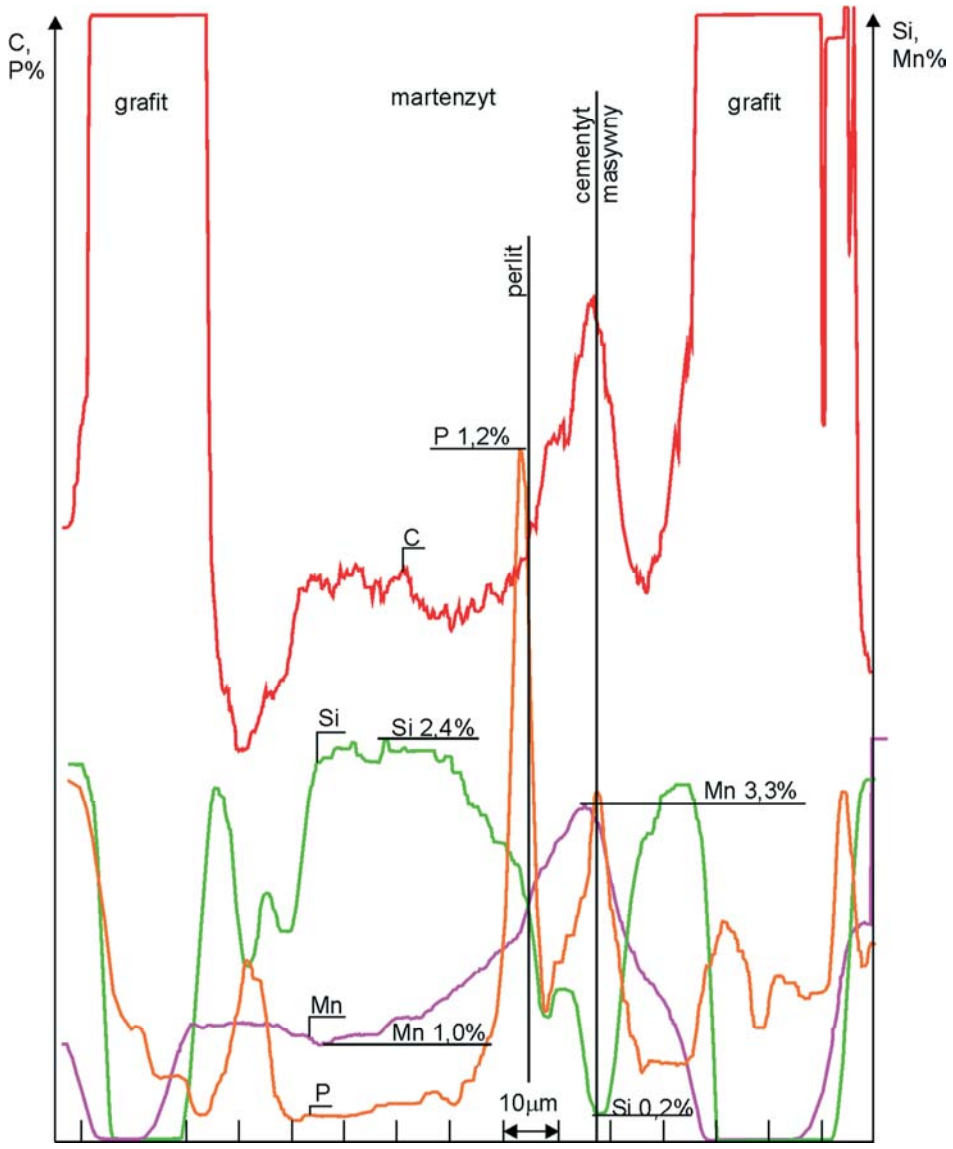
G – grafit, M – martenzyt, C – cementyt, P – perlit



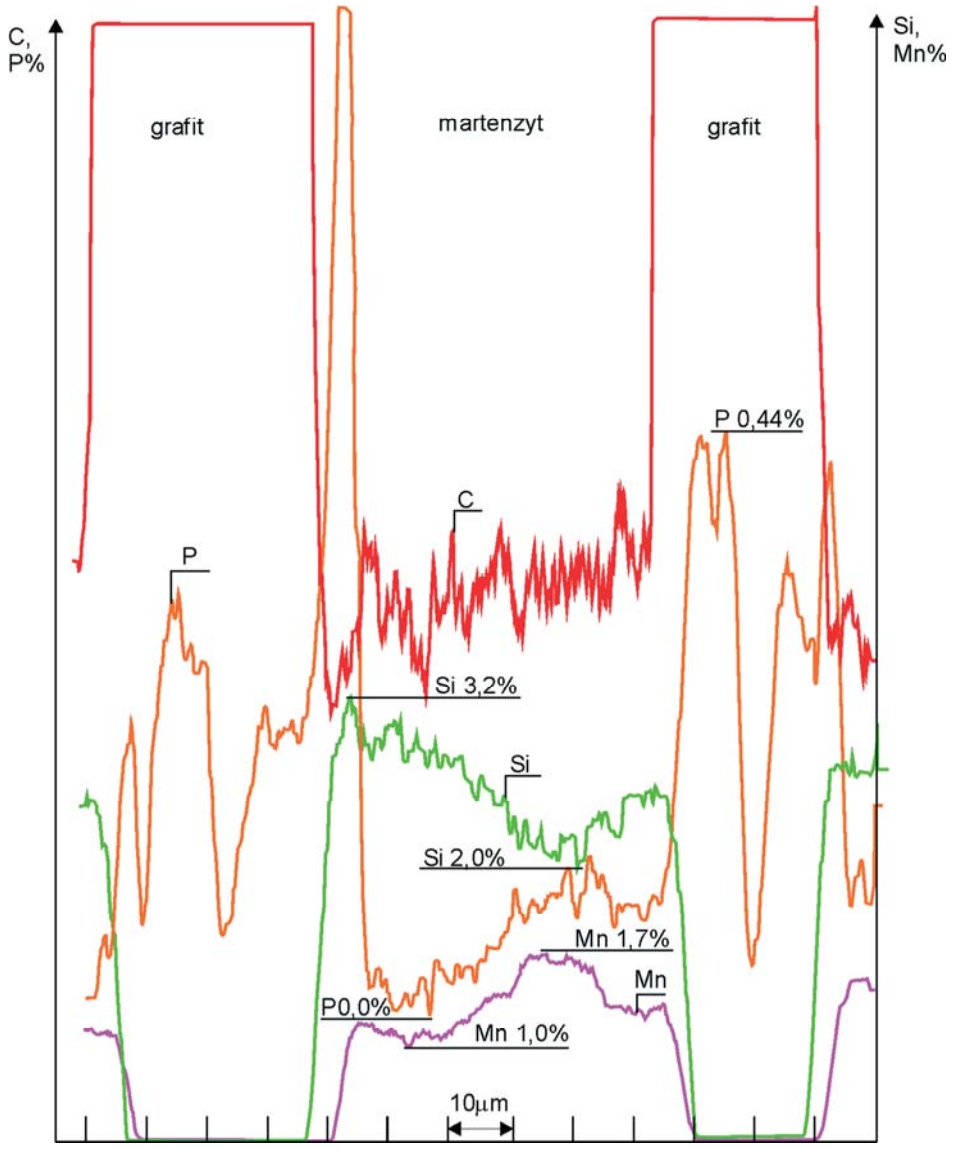
Rys. 58. Rozmieszczenie C, Mn, Si, P w próbce żeliwa 2 (t_A = 1020°C, t_w = 760°C, τ_w = 60 s, linia analizy 1, tab. 5)



Rys. 59. Rozmieszczenie C, Mn, Si, P w próbce żeliwa 2 (t_A = 1020°C, t_w = 760°C, τ_w = 60 s, linia analizy 3, tab. 5)



Rys. 60. Rozmieszczenie C, Mn, Si, P w próbce żeliwa 2 (t_A = 900°C, t_w = 760°C, τ_w = 120 s, linia analizy 1, tab. 5)



Rys. 61. Rozmieszczenie C, Mn, Si, P w próbce żeliwa 2 (t_A = 900°C, t_w = 760°C, τ_w = 120 s, linia analizy 3, tab. 5)

Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej (tab. 5) próbek żeliwa 2 można stwierdzić, że wydzielenia przedeutektoidalnego cementytu występują w obszarach granicznych ziaren eutektycznych, charakteryzujących się podwyższoną zawartością manganu, fosforu i węgla (rys 58, 59), a obniżoną zawartością krzemu.

W obszarach perlitu z cementytem lub samego cementytu występują ostre maksima fosforu i węgla, natomiast zmiany zawartości manganu i krzemu są łagodne (rys. 58, 59). Ostre maksimum zawartości manganu (3,3%) i minimum zawartości krzemu (0,2%) zostało zarejestrowane na globularnym ziarnie cementytu, który najprawdopodobniej utworzył się podczas krystalizacji pierwotnej i nie uległ rozpuszczeniu podczas austenityzowania w temperaturze 900°C (rys. 60). W stanie odlanym na granicach ziaren eutektycznych występuje niewielka zawartość cementytu masywnego ok. 0,4% (tab. 3). Mikroanaliza wykazała szczególnie dużą zawartość Mn i P w tej fazie. Rozmieszczenie pierwiastków wzdłuż linii analizy poprzez sam martenzyt wykazuje maksima zawartości manganu i fosforu oraz minimum zawartości krzemu w obszarze granicznym ziaren eutektycznych (rys. 61). Jest to typowy układ mikrosegregacji w żeliwie sferoidalnym [21, 61, 68, 81]. Wynikiem trudnym do interpretacji jest występowanie silnych maksimów zawartości fosforu w obszarze granicznym grafit/osnowa lub nawet wewnątrz grafitu (rys. 58-60)

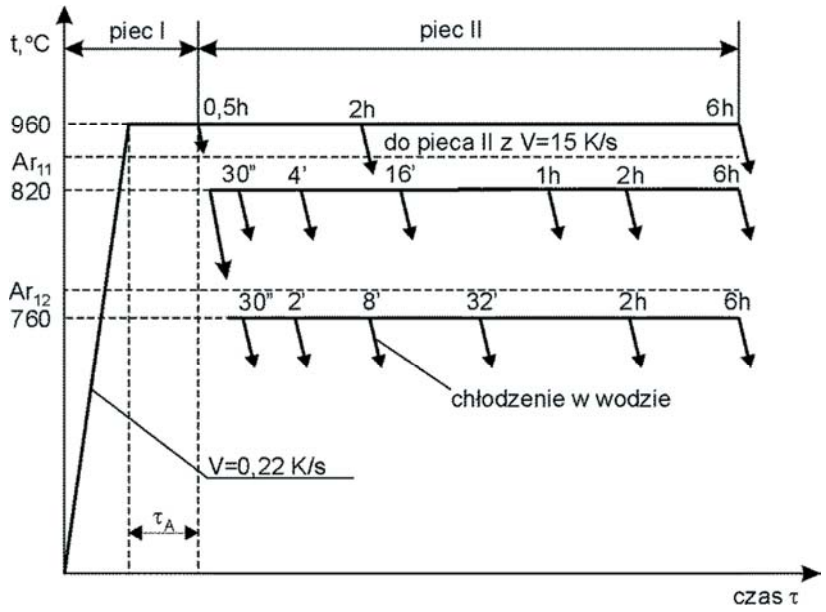
Wskaźniki mikrosegregacji manganu i krzemu wskazują na mniejsze rozmiary segregacji (wskaźnik I_e tab. 5) w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1020°C. Należy przyjąć, że w tak wysokiej temperaturze osnowa żeliwa została w większym stopniu ujednorodniona.

3.3.2. Wpływ czasu austenityzowania na izotermiczną przemianę eutektoidalną austenitu w żeliwie sferoidalnym

Badanie mechanizmu i kinetyki przemiany eutektoidalnej w zależności od czasu austenityzowania wykonano metodą metalograficzną. Oba gatunki żeliwa austenityzowano w temperaturze 960°C. Przyjęto trzy wartości czasu austenityzowania: 0,5, 2 lub 6 godzin. Żeliwo wychładzano w temperaturze 820°C lub 760°C. Temperatura wygrzewania wynosząca 960°C gwarantuje w pełni austenityczną osnowę obu gatunków żeliwa już przy zerowym czasie wygrzewania. Przyjęte wartości temperatury i czasu austenityzowania nie powodują znaczącego rozrostu ziaren [35], zapewniając znaczną intensywność dyfuzji. Program obróbki cieplnej żeliwa w układzie temperatura-czas przedstawiono na rysunku 62.

Jakościowe i ilościowe badania metalograficzne (tab. 6) próbek żeliwa 1 i 2 obrobionych zgodnie z programem (rys. 62) pozwoliły na bliższe poznanie ewolucji struktury i kinetyki przemiany eutektoidalnej w zależności od czasu austenityzowania. Mikroanaliza rentgenowska wybranych próbek umożliwiła bliższe określenie mikrosegregacji chemicznej w obszarze ziaren eutektycznych i jej wpływ na przemianę eutektoidalną.

Na podstawie wyników ilościowej analizy metalograficznej (tab. 6) sporządzono wykresy w zależności zawartości ferrytu i perlitu od czasu izotermicznego wychładzania żeliwa austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 6 godzin (rys 63a-63b).

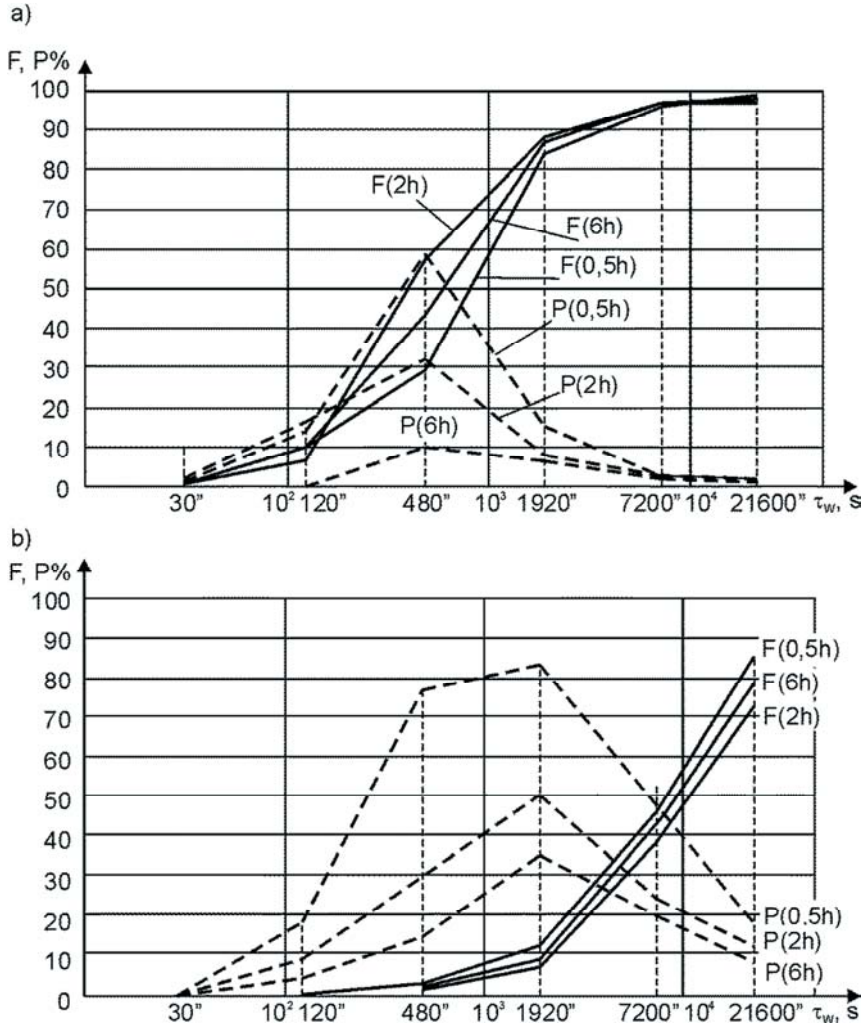


Rys. 62. Program obróbki cieplnej żeliwa w układzie temperatura-czas

Tabela 6. Wyniki ilościowej analizy metalograficznej żeliwa 1 i 2 austenityzowanego w czasie 0,5, 2 lub 6 h

Temp. wychł. °C	Żeliwo	Czas aust. h	Czas wychładzania, s					
			30	240	960	3600	7200	21600
820	1	0,5	–	P(0,8)	P(śl), [1)]C_k	F(2,7), C_k	F(10,9)	F(26,3)
		2	–	–	P(0,2)	F(0,5), C_k	F(4,6)	F(13,1)
		6	–	–	–	F(0,2)	F(2,3)	F(8,3)
	2	0,5	P(0,4), [2)]C_s	P(1,8), C_s	C_k	C_k	F(0,2)	F(0,4)
		2		P(1,0), C_s	C_k	C_k	F(0,1)	F(0,6)
		6		P(0,4), C_s	C_k	C_k	F(0,1)	F(0,6)
Temp. wychł. °C	Żeliwo	Czas aust. h	Czas wychładzania, s					
			30	120	480	1920	7200	21600
760	1	0,5	P(1,4), F(0,3)	P(14,2) F(10,7)	P(58,8), F(29,7)	F(84,2), P(13,8)	F(96,7), P(3,3)	F(98,7), P(1,3)
		2	P(0,4), F(0,1)	P(16,2), F(7,2)	P(32,1), F(57)	P(8,4), F(88,5)	F(95,7), P(3,5)	F(98,1), P(1,9)
		6	–	F(9,3), P(0,8)	F(43,5), P(10,5)	F(87,9), P(6,3)	F(97,5), P(0,2)	F(98,8), P(1,2)
	2	0,5	P(0,2)	P(18,0), F(0,2)	P(75,0), F(1,1)	P(82,1), F(11,0)	P(51,5), F(44,4)	F(83,3), P(15,7)
		2	P(0,2)	P(7,1)	P(27,9), F(1,2)	P(49,4), F(6,4)	F(38,2) P(23,3)	F(80,1) P(13,0)
		6	P(0,4)	P(4,0)	P(13,1) F(0,7)	P(33,8) F(7,7)	F(40,6) P(24,2)	F(77,7), P(8,3)

[1)]C_k – cementyt kulkowy, stwierdzono obecność, nie określono ilościowo, P – perlit, F – ferryt
[2)]C_s – cementyt siatkowy,
Wartość w nawiasie przy symbolu składnika strukturalnego oznacza zawartość w %obj.



Rys. 63. Zmiany zawartości ferrytu (F), perlitu (P) w żeliwie austenityzowanym w czasie 0,5, 2, 6 h w zależności od czasu wychładzania w temperaturze 760°C a) żeliwo 1, b) żeliwo 2

Z wykresów (rys. 63) wynika, że zawartość perlitu jest zależnością z maksimum, którego wartość maleje ze wzrostem czasu austenityzowania, natomiast zawartość ferrytu jest stale rosnącą funkcją czasu wychładzania. Oznacza to, że wzrost czasu austenityzowania zmniejsza skłonność austenitu do przemiany wg układu metastabilnego. Najwyraźniej wypływ ten jest widoczny w żeliwie 1 austenityzowanym w czasie 6 godzin, w którym przewaga ilościowa przemiany austenit→ferryt+grafit nad przemianą austenit→perlit występuje w całym zakresie czasu wychładzania. Przedłużenie czasu austenityzowania obniża temperaturę początku przemiany wg układu metastabilnego. Taka tendencja sugeruje,

że w bardzo dobrze ujednorodnionym żeliwie o dużej skłonności do grafityzacji mogłoby dojść do rozdzielenia przedziałów temperaturowych przemiany wg układu stabilnego i metastabilnego. Możliwe zatem byłoby ferrytyzowanie żeliwa w wyniku bezpośredniej przemiany austenit→ferryt+grafit. Wartość czasu wychładzania potrzebnego do uzyskania określonego stopnia przemiany perlitycznej, jak i przemiany wg układu stabilnego na ogół wzrasta wraz z wydłużaniem czasu austenityzowania (rys. 63). Przedłużenie czasu austenityzowania do 6 h w żeliwie 1 powoduje zanik nietrwałego perlitu początkującego przemianę eutektoidalną podczas wychładzania w temperaturze 820°C. W żeliwie 2 wychładzanym w temperaturze 820°C przedłużenie czasu austenityzowania (2 h, 6 h) powoduje zmniejszenie ilości nietrwałego perlitu i opóźnienie jego tworzenia. Maksimum zawartości perlitu żeliwa 1 wychładzanego w temperaturze 760°C niezależnie od czasu austenityzowania występuje w czasie wychładzania 480 s. Maksymalna zawartość perlitu maleje natomiast od 58,8% do 10,5% wraz z przedłużeniem czasu austenityzowania od 0,5 do 6 godzin. Przemiana eutektoidalna w żeliwie 1 wychładzanym w temperaturze 760°C przebiega do końca po upływie 6 godzin, niezależnie od wartości czasu austenityzowania. W żeliwie 2 wychładzanym w temperaturze 760°C przemiana rozpoczyna się wyłącznie od krystalizacji perlitu. Maksimum zawartości perlitu występuje po czasie wychładzania 1920 sekund. Maksymalna zawartość perlitu wynosi odpowiednio w żeliwie austenityzowanym 0,5 h-82,1%; 2 h-49,4%; 6 h-33,8%. Ferryt w żeliwie 2 tworzy się w zdecydowanej mierze w wyniku grafityzacji pośredniej. Przemiana eutektoidalna w żeliwie 2 zachodzi do końca tylko po austenityzowaniu w czasie 0,5 h.

Zaobserwowany wpływ czasu austenityzowania na przemianę eutektoidalną należałoby w głównej mierze łączyć ze stanem mikroniejednorodności chemicznej i niejednorodności strukturalnej. Rozpuszczenie cząstek cementytu, który występuje w żeliwie w stanie odlanym (tab. 3), zmniejszenie mikrosegregacji ogranicza możliwość heterogenicznego zarodkowania perlitu. Stąd zapewne wynika wydłużenie czasu rozpoczęcia przemiany wraz ze zwiększaniem czasu austenityzowania oraz mniejszy udział przemiany perlitycznej.

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej próbek żeliwa 2 austenityzowanych w czasie 0,5, 2, lub 6 godzin nie pozwalają jednoznacznie potwierdzić tezy o postępie ujednorodnienia chemicznego w miarę upływu czasu austenityzowania (tab. 7). Na każdej z próbek poprowadzono dwie linie analizy, jedną łączącą centra ziaren eutektycznych poprzez sam martenzyt, drugą przecinającą na swej drodze wydzielenia cementytowe, perlit, pory. Wyniki liniowej mikroanalizy chemicznej przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej żeliwa 2 austenityzowanego w czasie 0,5, 2, 6 h

Warunki obróbki cieplnej			Nr linii	Struktura wzdłuż linii mikroanalizy	Analizowany pierwiastek	Zawartość pierwiastka		Wskaźnik mikrosegregacji eutektoidalnej I_e
t_w, ∀C	ϑ_w, min	ϑ_A, h				Przy graficie	Na granicy	
820	16	0,5	1	G-M-C-M-G-M-C-M-G	Si	2,4	0,9	0,37
					Mn	0,8	5,1	6,4
					P	0	0,48	-
			2	G-M-G	Si	2,6	2,2	0,85
					Mn	0,8	1,2	1,5
					P	0,17	0,0	
		2	1	G-M-C-M-C-M-G	Si	2,5	1,3	0,53
					Mn	0,8	4,9	6,1
					P	0	0,23	-
			2	G-M-G	Si	2,9	1,8	0,62
					Mn	1,1	2,4	2,18
					P	0,05	0,17	-
		6	1	G-M-P-C-P-M-G	Si	2,3	1,2	0,52
					Mn	1,4	5,6	4,0
					P	0,05	0,44	-
			2	G-M-G	Si	3,2	2,5	0,78
					Mn	0,9	1,3	1,44
					P	0,18	0	-

G – grafit, M – martenzyt, C – cementyt, P – perlit

Na podstawie wartości współczynników mikrosegregacji poszczególnych pierwiastków, wyliczonych z rozkładu stężenia wzdłuż linii poprowadzonych przez czysto martenzytyczną osnowę można przyjąć, że czas austenityzowania nie wpływa znacząco na ich wartości. W przypadku analizy wzdłuż linii prowadzących przez osnowę z wydzieleniami cementytu i początkowo wykrystalizowanego perlitu można zauważyć, że współczynniki I_e dla krzemu i manganu zmieniają się wraz ze wzrostem czasu austenityzowania, świadcząc o postępie ujednorodnienia. Wprawdzie badania mikrosegregacji są tu fragmentaryczne, a dokonywanie na ich podstawie szerszych uogólnień byłoby ryzykowne, jednak można otrzymany wynik uznać za częściowe wyjaśnienie zaobserwowanego wpływu czasu austenityzowania na przemianę eutektoidalną.

Na podstawie badań mikroanalizy rtg można zaobserwować również pewne ogólne prawidłowości rozkładu pierwiastków w osnowie żeliwa:

∉ maksimum krzemu występuje w obszarach przy graficie, natomiast manganu w obszarach granicznych ziaren eutektycznych, zgodnie z powszechnie ustalonymi poglądami na charakter mikrosegregacji tych pierwiastków w żeliwie sferoidalnym,

- zawartość manganu w wydzieleniach cementytu osiąga wartość do ok. 5,6%, natomiast zawartość krzemu wynosi ok. 0,1%,
- maksima zawartości fosforu występują w obszarach granicznych ziaren eutektycznych lub przy granicy osnowa-grafit, w przypadku występowania wydzieleń cementytu wtórnego, porów dyfuzyjnych, ostre maksima zawartości fosforu obserwuje się na granicy tych elementów struktury z osnową.

3.3.3. Podsumowanie wyników badań przemiany eutektoidalnej żeliwa w warunkach izotermicznych

Badania oraz interpretacja wyników pozwalają na sformułowanie pewnych uogólnień dotyczących wpływu temperatury i czasu austenityzowania oraz skłonności do grafityzacji żeliwa na izotermiczną przemianę eutektoidalną w przedziale temperaturowym $Ar_{11} - Ar_{12}$.

Wzrost temperatury austenityzowania zarówno żeliwa o mniejszej, jak i większej skłonności do grafityzacji wzmaga tendencję do zachodzenia przemiany eutektoidalnej wg układu metastabilnego z uprzednim wydzielaniem cementytu wtórnego.

Osobliwością, dotychczas nieopisywaną w literaturze, jest tworzenie się nietrwałego perlitu podczas wychładzania izotermicznego w temperaturze tuż poniżej $Ar_{11.}$ Płytki cementytowe perlitu ulegają rozpuszczaniu i sferoidyzacji, a ferryt eutektoidalny w trakcie dalszego wychładzania przemienia się w austenit. Tworzeniu się nietrwałego perlitu sprzyja duże nasycenie austenitu węglem (wysoka temperatura austenityzowania, obecność wydzieleń cementytu) oraz specyficzny układ mikrosegregacji w obszarach granicznych ziaren eutektycznych. Trwałym produktem przemiany w temperaturze tuż poniżej Ar_{11} jest ferryt. Wzrost temperatury austenityzowania wywołuje opóźnianie przemiany wg układu stabilnego w temperaturze tuż poniżej Ar_{11} oraz przyspieszanie przemiany metastabilnej w całym zakresie temperatury przemiany eutektoidalnej. Skutkiem takiego oddziaływania temperatury austenityzowania na poszczególne składowe przemiany eutektoidalnej, czas do rozpoczęcia przemiany w temperaturze bliskiej Ar_{11} wydłuża się, natomiast w temperaturze bliskiej Ar_{12} ulega skróceniu. Taki kierunek oddziaływania temperatury austenityzowania na kinetykę izotermicznej przemiany eutektoidalnej nie był dotychczas wykazany i zinterpretowany.

Współczynniki n równania kinetycznego (równanie 11) opisującego wzrost ferrytu mieszczą się w granicach od około 1 dla przemiany zachodzącej w temperaturze bliskiej Ar_{12} do ok. 2 dla przemiany zachodzącej w temperaturze Ar_{11}. W temperaturze bliskiej Ar_{11} ferryt zarodkuje i rośnie głównie w osnowie (krawędzie i naroża ziaren austenitu), natomiast w temperaturze bliskiej Ar_{12} głównie od powierzchni austenit-grafit, tworząc otoczkę.

Czas austenityzowania wykazuje znaczący wpływ zarówno na mechanizm, jak i na kinetykę przemiany eutektoidalnej. Wzrost czasu austenityzowania

zmniejsza skłonność do przedeutektoidalnego wydzielania cementytu oraz zachodzenia przemiany perlitycznej.

Wpływ czasu austenityzowania na kinetykę przemiany eutektoidalnej zaznacza się wydłużeniem czasu początku przemiany zarówno wg układu stabilnego, jak i metastabilnego. Zmniejszenie mikrosegregacji oraz niejednorodności strukturalnej ogranicza możliwości zarodkowania i udział ilościowy przemiany perlitycznej.

Mniejsza skłonność do grafityzacji żeliwa, wynikająca z jego składu chemicznego, zaznacza się silniejszą tendencją do tworzenia przedeutektoidalnych wydzieleń w układzie metastabilnym oraz do zachodzenia przemiany wg układu metastabilnego.

Dla praktyki obróbki cieplnej żeliwa np. wytwarzanie żeliwa ADI, ulepszanie cieplne, normalizowanie żeliwa, istotna jest wynikająca z przedstawionych badań informacja o przesuwaniu się „nosa perlitycznego" ku mniejszym wartościom czasu wraz ze wzrostem temperatury austenityzowania.

Ujednorodnienie żeliwa następujące w trakcie austenityzowania sprzyja otrzymaniu ferrytycznej osnowy w wyniku przemiany eutektoidalnej.

3.4. KSZTAŁTOWANIE CECH ŻELIWA PODCZAS PRZEMIANY EUTEKTOIDALNEJ W WARUNKACH ANIZOTERMICZNYCH

Bezpośrednim celem badań przemiany eutektoidalnej zachodzącej w warunkach anizotermicznych w żeliwie sferoidalnym jest próba rozwiązania następujących problemów:

- wpływ temperatury austenityzowania i prędkości chłodzenia na kinetykę i mechanizm przemiany eutektoidalnej,
- wpływ wstępnej obróbki cieplnej żeliwa na następującą po niej przemianę eutektoidalną,
- wpływ warunków krystalizacji pierwotnej i obróbki cieplej na kinetykę, mechanizm przemiany eutektoidalnej i jednorodność właściwości mechanicznych na przekroju odlewu grubościennego.

Szczególną uwagę postanowiono zwrócić na możliwość uzyskania w wyniku przemiany eutektoidalnej całkowicie perlitycznej lub w pełni ferrytycznej osnowy zakładając, że przy określonych warunkach austenityzowania i wstępnej strukturze żeliwa istnieją zakresy prędkości chłodzenia, w których przemiana eutektoidalna zachodzi w pełni wg układu metastabilnego bądź stabilnego. Dodatkowo postanowiono sprawdzić jak obróbka cieplna z przemianą eutektoidalną wpływa na jednorodność właściwości mechanicznych na przekroju odlewów. Dalszym celem badań jest sprecyzowanie warunków tworzenia się przedeutektoidalnych wydzieleń cementytu wtórnego i jego roli w przemianie eutektoidalnej podczas ciągłego chłodzenia.

3.4.1. Wpływ temperatury austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych

Do badań przyjęto żeliwo sferoidalne 2 o składzie chemicznym podanym w tabeli 1, właściwościach mechanicznych przedstawionych w tabeli 2 i mikrostrukturze w stanie odlanym widocznej na rysunku 30b.

Dla otrzymania informacji koniecznych do sformułowania odpowiedzi na problem jak temperatura austenityzowania wpływa na kinetykę, mechanizm i strukturę po przemianie eutektoidalnej zaplanowano wykonanie metodą dylatometryczną i metalograficzną wykresów CTPc.

W badaniach dylatometrycznych przyjęto dwie wartości temperatury austenityzowania 875°C i 1000°C i czas austenityzowania 0,5 h. Próbki nagrzewano do temperatury austenityzowania ze średnią prędkością 0,27 K/s. Przyjęte parametry gwarantują w każdym przypadku w pełni austenityczną osnowę.

Badania dylatometryczne przeprowadzono na zmodyfikowanym dylatometrze LS4, w którym rejestrację fotograficzną zastąpiono rejestracją elektroniczną. W układ rejestratora włączono generator znaczników czasu podający sygnał w zadanych jednakowych odstępach czasu. Powiększenie dylatometru wynosiło 1000x.

Próbkę dylatometryczną w postaci rurki ø5xø3x25 mm dla zabezpieczenia przed odwęglaniem i utlenianiem powleczono galwanicznie cienką warstewką niklu, a osłonę kwarcową przedmuchiwano oczyszczonym argonem.

Po zakończeniu austenityzowania próbki były chłodzone z zadanymi prędkościami. Przyjęto 12 wartości prędkości chłodzenia realizowanych następująco:

- prędkość V1 – chłodzenie w powietrzu,
- prędkość V2 – chłodzenie w mufli kwarcowej otwartej,
- prędkość V3 – chłodzenie w podwójnej mufli kwarcowej,
- prędkość V4 – chłodzenie w mufli kwarcowej zamkniętej,
- prędkość V5 – chłodzenie w mufli stalowej,
- prędkość V6 – chłodzenie w mufli stalowo-kwarcowej,
- prędkość V7 – chłodzenie w mufli stalowo-kwarcowo-azbestowej,
- prędkość V8 – chłodzenie w mufli stalowo-kwarcowo-azbestowo-ceramicznej,
- prędkość V9 – chłodzenie z małym piecem,
- prędkość V10 – chłodzenie z dużym piecem,
- prędkość V11 – chłodzenie wg programu,
- prędkość V12 – chłodzenie wg programu.

Wartości prędkości chłodzenia w zakresie od 800 do 500°C dla poszczególnych sposobów chłodzenia przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Prędkości chłodzenia próbek dylatometrycznych

Prędkość chłodzenia $V_{800\text{-}500}$, K/s												
t_A, °C	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12
875	8,11	3,75	3,41	2,73	2,00	1,54	0,70	0,44	0,31	0,17	0,12	0,026
1000	8,82	3,89	3,66	2,63	2,40	2,14	1,35	0,73	0,54	0,25	0,15	0,025

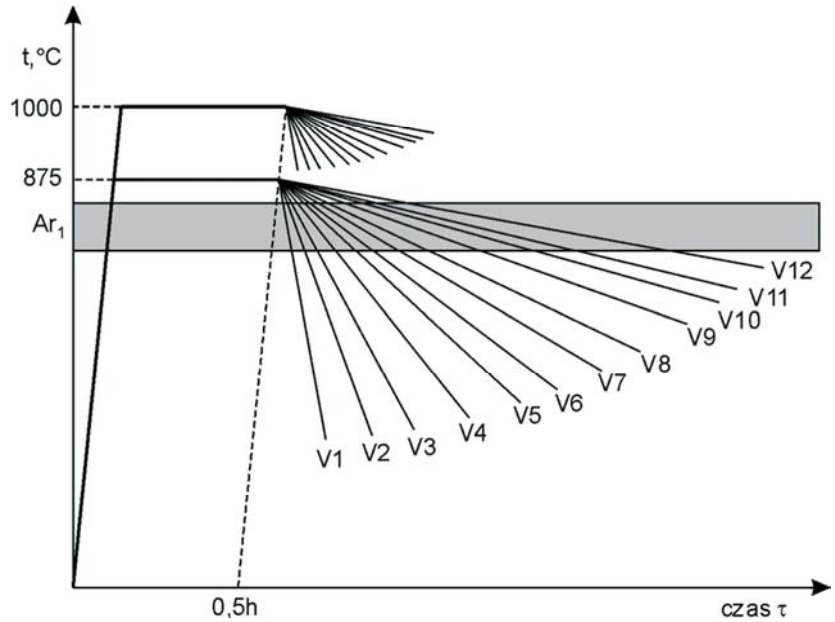
Program obróbki cieplnej podczas badań dylatometrycznych wpływu temperatury austenityzowania przedstawia rysunek 64.

Dla każdej prędkości chłodzenia próbę dylatometryczną przeprowadzono dwukrotnie. Z próbek dylatometrycznych wykonywano zgład metalograficzny, na którym przeprowadzono ilościową analizę metalograficzną oraz pomiary twardości metodą Vickersa przy obciążeniu 98 N.

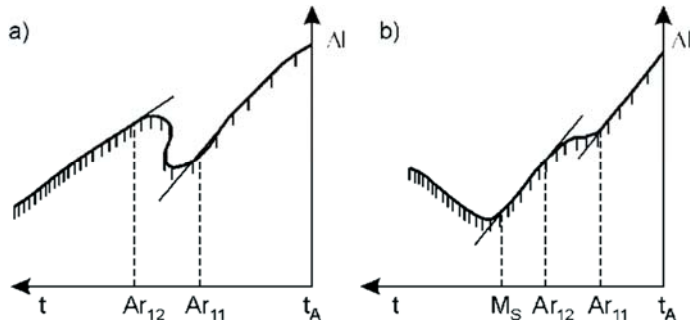
Typowy przebieg krzywej dylatometrycznej (w układzie temperatura-zmiana wydłużenia) żeliwa chłodzonego w sposób ciągły, w którym zachodzi wyłącznie przemiana eutektoidalna przedstawiono na rysunku 65a, natomiast gdy zachodzi częściowo przemiana eutektoidalna, a następnie martenzytyczna przedstawiono na rysunku 65b.

Znajomość krzywych chłodzenia i wartości temperatur krytycznych Ar_{11}, Ar_{12} dla danej prędkości chłodzenia pozwoliły na wykreślenie wykresów CTPc.

W celu uzyskania pełniejszego obrazu przemiany eutektoidalnej, jej mechanizmu, kinetyki podjęto badania metodą metalograficzną dającą wgląd w ewolucję struktury na poszczególnych etapach przemiany.

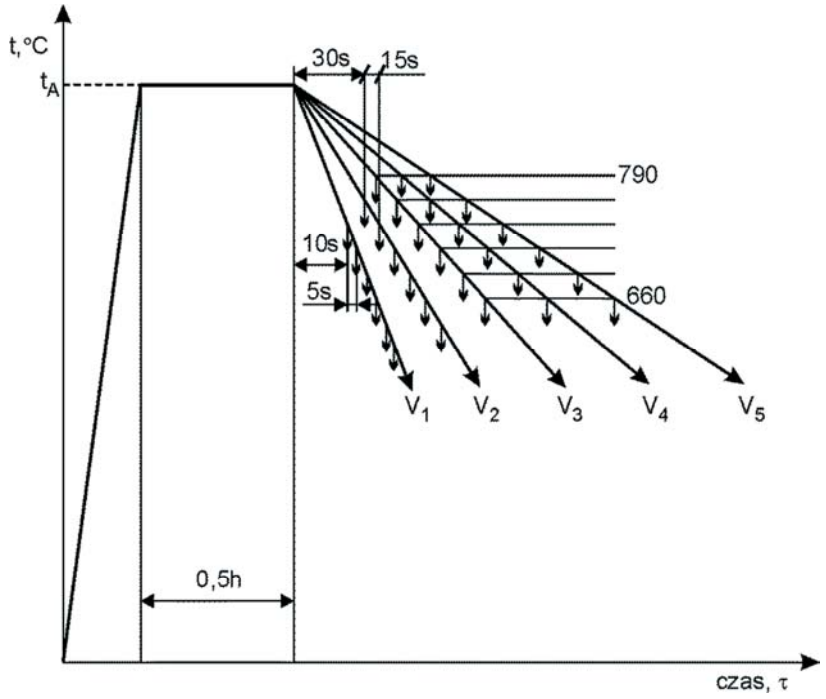


Rys. 64. Program obróbki cieplnej w badaniach dylatometrycznych



Rys. 65. Schemat krzywej dylatometrycznej w przypadku: a) wyłącznej przemiany eutektoidalnej austenitu, b) niepełnej przemiany eutektoidalnej

Opracowanie wykresów CTPc metodą metalograficzną przeprowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 66, przyjmując temperaturę austenityzowania taką samą jak w badaniach dylatometrycznych, czyli 875 lub 1000°C.



Rys. 66. Program obróbki cieplnej badań metodą metalograficzną, t_A = 875 lub 1000°C

Obróbkę cieplną przeprowadzono, wykorzystując wysokotemperaturowy i niskotemperaturowy piec i elektroniczny rejestrator temperatury dylatometru izotermicznego. Przebieg próby był następujący: komplet siedmiu próbek za-

wieszonych na specjalnym uchwycie nagrzewano z piecem wysokotemperaturowym z prędkością średnią 0,27 K/s, austenityzowano, po czym chłodzono w sposób gwarantujący otrzymanie określonej prędkości chłodzenia. W trakcie chłodzenia kolejne próbki w ustalonych odstępach czasu (prędkości V1, V2) lub po osiągnięciu ustalonej temperatury (prędkości V3-V5) oziębiano w wodzie (rys. 66).

Przyjęto pięć prędkości chłodzenia podanych w tabeli 9 i uzyskiwanych w następujący sposób:

- prędkość V1 – chłodzenie w powietrzu,
- prędkość V2 – chłodzenie w otwartym piecu niskotemperaturowym o temp. 300°C,
- prędkość V3 – chłodzenie z otwartym piecem wysokotemperaturowym,
- prędkość V4 – chłodzenie z zamkniętym piecem wysokotemperaturowym,
- prędkość V5 – chłodzenie z zamkniętym piecem wg programu.

Tabela 9. Prędkości chłodzenia podczas badań metodą metalograficzną

Prędkość chłodzenia $V_{800\text{-}650}$, K/s					
t_A,°C	V1	V2	V3	V4	V5
875	10,02	1,75	0,54	0,27	0,06
1000	9,33	1,74	0,50	0,27	0,05

Dla jednej prędkości chłodzenia wykonywano 2 próby. Analiza metalograficzna próbek z pierwszej próby była podstawą wyboru temperatury oziębiania w drugiej próbie.

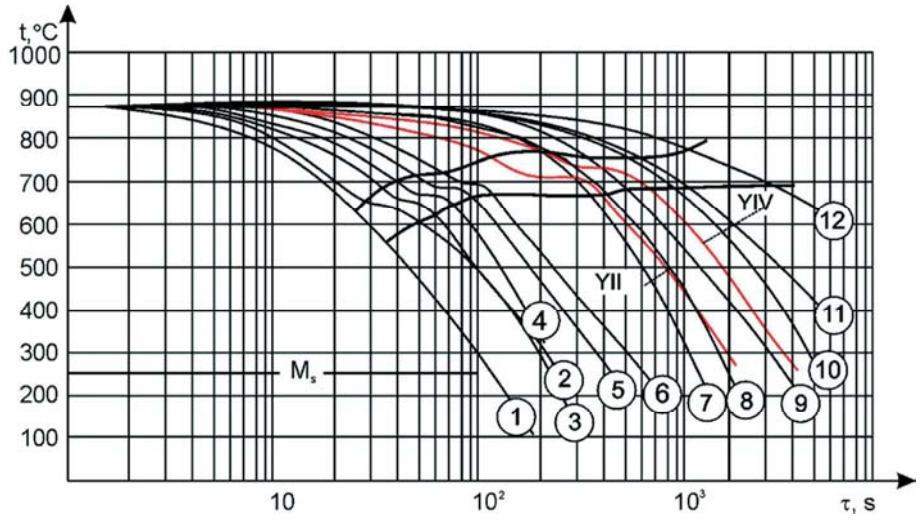
Na podstawie interpolacji liniowej wyników ilościowej analizy metalograficznej wyznaczono temperaturę przemiany austenitu w 1% produktów, przemiany w 1% ferrytu, przemiany w 1% perlitu oraz przemiany w ilości 99% produktów. Temperaturę zajścia przemiany w stopniu 1% i 99% oraz temperaturę zajścia przemiany austenitu w 1% perlitu nanoszono na odpowiednie krzywe chłodzenia. W ten sposób otrzymano metodą metalograficzną wykresy CTPc.

Wybrane próbki poddano badaniom mikrosegregacji składników na mikroanalizatorze JXA-3A firmy JEOL. Wzdłuż linii łączącej centra ziaren eutektycznych analizowano rozkład krzemu, manganu, fosforu i węgla. Na wybranych próbkach wykonano badania rentgenowskie dyfrakcyjne, posługując się dyfraktometrem DRON – 1,5 z lampą o anodzie kobaltowej.

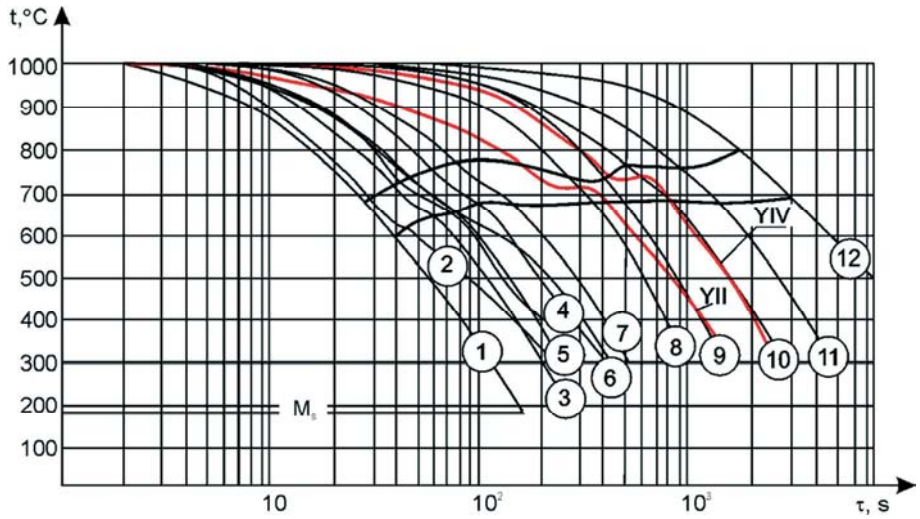
3.4.2. Wyniki badań przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych i ich analiza

Z dylatogramów wyznaczono, w sposób przedstawiony na rysunku 65, temperaturę Ar_{11}, Ar_{12}, M_s oraz czas chłodzenia pomiędzy temperaturami 800 a 500°C potrzebny do obliczenia średniej prędkości chłodzenia w tym zakresie temperatury.

Znajomość krzywych chłodzenia i wartości temperatury początku i końca przemiany pozwoliła sporządzić wykresy CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C (rys. 67) lub austenityzowanego w temperaturze 1000°C (rys. 68).

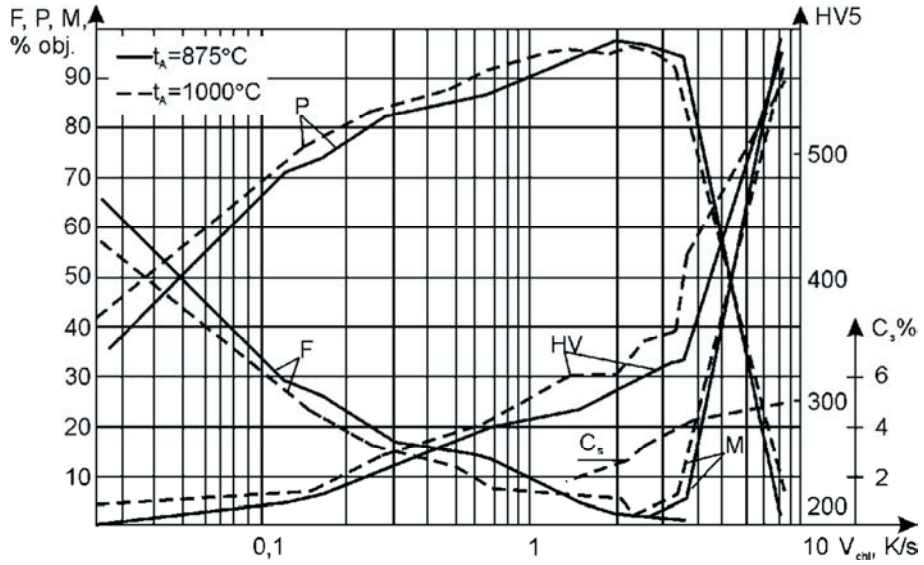


Rys. 67. Wykres CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C, YII – krzywa chłodzenia płyty o grubości 25 mm, YIV – krzywa chłodzenia płyty o grubości 75 mm



Rys. 68. Wykres CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C, YII – – krzywa chłodzenia płyty o grubości 25 mm, YIV – krzywa chłodzenia płyty o grubości 75 mm

Wyniki ilościowej analizy metalograficznej oraz pomiarów twardości próbek dylatometrycznych w funkcji prędkości chłodzenia w zakresie temperatury od 800 do 500°C przedstawiono na rysunku 69.

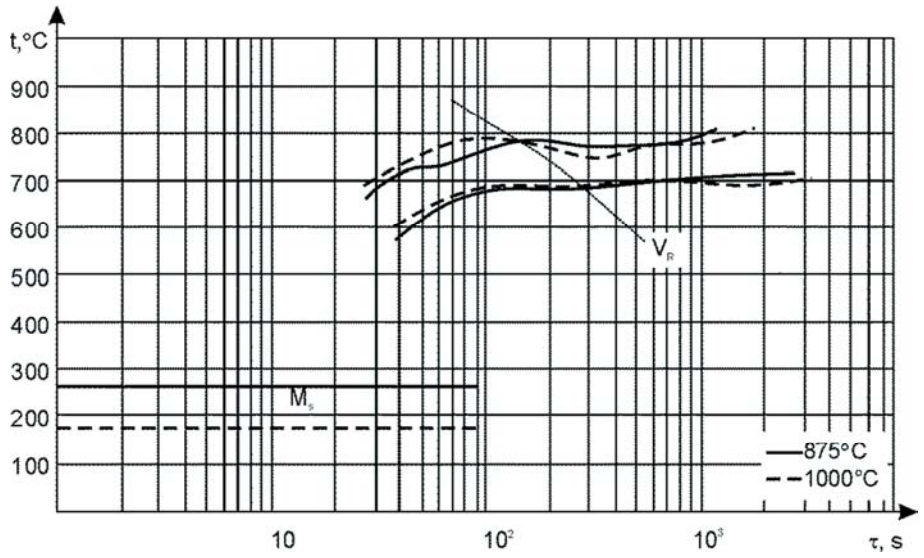


Rys. 69. Zawartość składników strukturalnych i twardość żeliwa, jako funkcja prędkości chłodzenia $V_{800\text{-}500}$, P – perlit, F – ferryt, M-martenzyt, C_s – cementyt wtórny siatkowy

Z wykresu CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C wynika, iż temperatura początku i końca przemiany eutektoidalnej sukcesywnie maleją wraz ze zwiększającą się prędkością chłodzenia (rys. 67). Osobliwością wykresu CTPc sporządzonego dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C jest wystąpienie lokalnego minimum temperatury Ar_{11} w pośrednim zakresie prędkości chłodzenia (rys. 68). Podobne minimum zarejestrował autor pracy [63].

Porównanie przebiegów linii wykresów CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C i żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C pozwala zaobserwować, iż istnieje pośrednia prędkość chłodzenia V_R (prędkość graniczna) żeliwa bliska prędkości V7, rozdzielająca anizotermiczną przemianę eutektoidalnej na dwa zakresy (rys. 70).

Dla prędkości chłodzenia mniejszej od prędkości granicznej V_R, wzrost temperatury austenityzowania obniża temperaturę początku i końca przemiany eutektoidalnej, natomiast dla prędkości chłodzenia większej od prędkości granicznej wzrost temperatury austenityzowania podwyższa wartości temperatury przemiany eutektoidalnej.

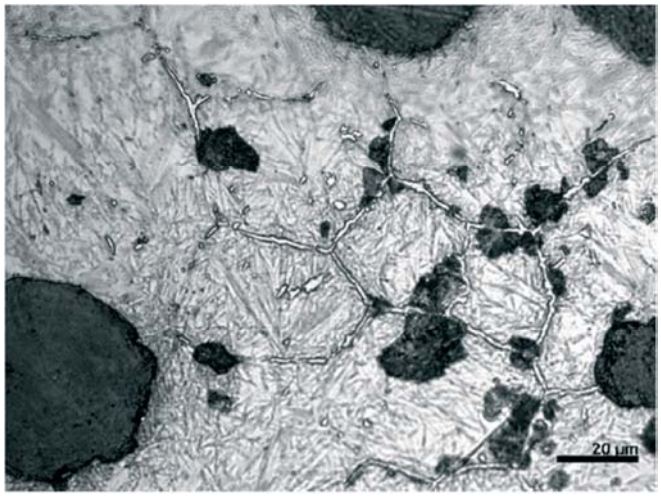


Rys. 70. Porównanie wykresów CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875 lub 1000°C

Temperatura M_s żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C i chłodzonego z prędkością V1 wynosi 256°C natomiast żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C wynosi 190°C. Dylatogramy żeliwa chłodzonego z prędkością mniejszą od V1 nie pozwalają na jednoznaczne wyznaczenie temperatury M_s.

W zakresie prędkości chłodzenia większej od prędkości granicznej dominuje przemiana eutektoidalna według układu metastabilnego. W żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000°C przemianę eutektoidalną poprzedza przedeutektoidalne wydzielanie cementytu wtórnego podczas ciągłego chłodzenia przy prędkościach od V1 do V7 (prędkość chłodzenia $V_{800\text{-}500}$ 8,82-1,35 K/s). Przykład siatki cementytu wykrystalizowanej podczas chłodzenia do temperatury pokojowej z prędkością V1 przedstawiono na rysunku 71.

W żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000°C i chłodzonym w zakresie prędkości od V1 do V7 nadmiar węgla wydziela się głównie w postaci cementytu wtórnego, natomiast w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 875°C – grafitu wtórnego. Powstawanie perlitu w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000°C zachodzi przy mniejszym przechłodzeniu z powodu szybszego ubożenia austenitu w węgiel oraz istnienia siatki cementytu będącej „podłożem" tworzenia perlitu. Dla zainicjowania przemiany eutektoidalnej w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 875°C potrzebne jest w tym zakresie prędkości większe przechłodzenie z powodu wolniejszego, dyfuzyjnego odpływu węgla do wydzieleń grafitowych.



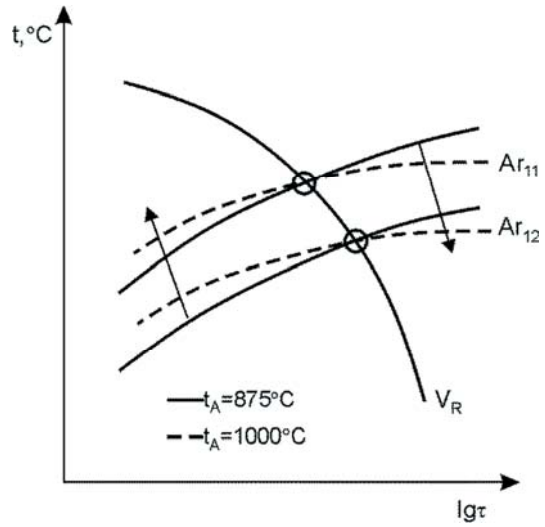
Rys. 71. Siatka cementytu wtórnego t_A=1000°C, prędkość chłodzenia V1 do temperatury pokojowej, traw. 2% alkoholowym roztworem HNO_3

W zakresie prędkości chłodzenia mniejszych od wartości granicznej nadmiar węgla dyfunduje z osnowy i krystalizuje jako grafit wtórny, niezależnie od temperatury austenityzowania żeliwa. W tym zakresie prędkości chłodzenia znaczący udział w przemianie eutektoidalnej ma przemiana wg układu stabilnego austenit → ferryt + grafit. Ze względu na mniejszą zawartość węgla w osnowie żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C, osiągnięcie zawartości węgla pozwalającej na rozpoczęcie przemiany austenit → ferryt + + grafit zachodzi w wyższej temperaturze, niż w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000°C, w którym istnieje potrzeba dyfuzyjnego odprowadzania do wydzieleń grafitowych większej ilości węgla (rys. 72).

Niezależnie od temperatury austenityzowania, ze względu na rodzaj otrzymanych w wyniku ciągłego chłodzenia produktów przemiany eutektoidalnej można wyodrębnić trzy zakresy prędkości chłodzenia.

W osnowie żeliwa chłodzonego z prędkością V1 istnieje jeden produkt przemiany eutektoidalnej – ścisły perlit. Występuje on w niewielkiej ilości na tle martenzytu z austenitem szczątkowym. Żeliwo chłodzone z prędkością V2 do V4 ma osnowę złożoną z produktów przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego i metastabilnego oraz martenzytu. Ferryt zarodkuje i wzrasta głównie od granicy grafit/austenit. Żeliwo chłodzone z prędkością V4 ma w osnowie perlit, niewielką zawartość ferrytu w postaci cienkich nieciągłych otoczek wokół grafitu oraz bardzo małą zawartość martenzytu rozmieszczonego głównie w obszarach granicznych ziaren eutektycznych.

Austenit żeliwa chłodzonego w zakresie prędkości od V8 do V12 przemienia się całkowicie w mieszaninę ferrytyczno-perlityczną. Wraz ze zmniejszaniem prędkości chłodzenia wzrasta zawartość ferrytu, który tworzy ciągłe regularne otoczki wokół grafitu.

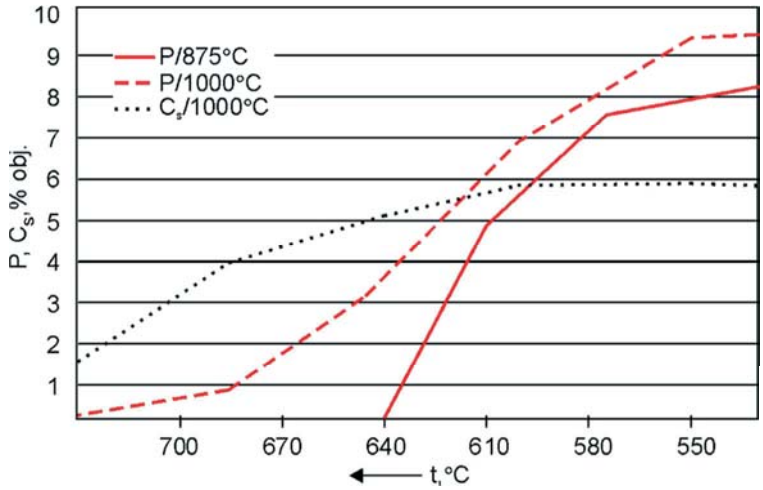


Rys. 72. Schemat wpływu temperatury austenityzowania na położenie linii CTPc

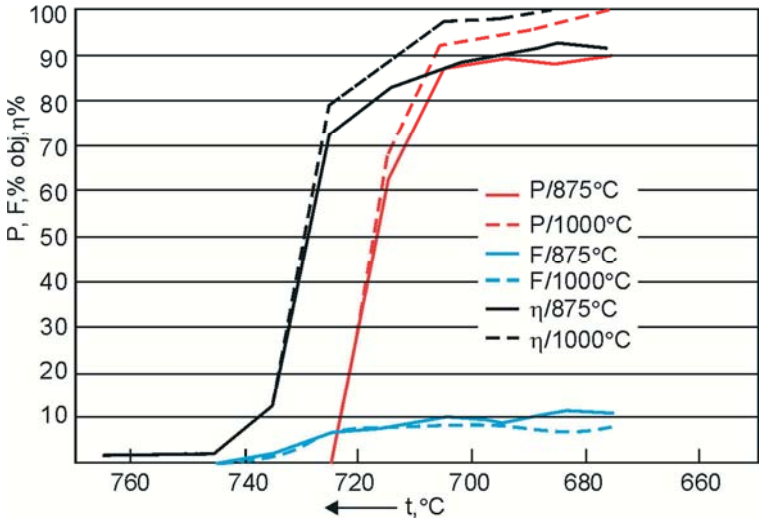
Analiza struktury końcowej żeliwa po przemianie eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych niezależnie od temperatury austenityzowania wykazuje, iż niemożliwa jest pełna perlityzacja osnowy żeliwa. Zakresy prędkości chłodzenia, podczas którego zachodzi przemiana według układu stabilnego lub metastabilnego wzajemnie się nakładają (rys. 69). Zakresy prędkości chłodzenia, w którym współistnieją produkty przemiany eutektoidalnej (ferryt i perlit) wraz z produktami przemiany bezdyfuzyjnej wynoszą: dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C od 3,75 do 1,54 K/s, dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C od 3,89 do 1,35 K/s. Prędkość chłodzenia, przy której występuje maksimum perlitu wynosi dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C – 2 K/s (96,6% perlitu), austenityzowanego w temperaturze 1000°C – 2,4 K/s (96,0% perlitu). Badania dylatometryczne pozwoliły na wykazanie kierunku oddziaływania temperatury austenityzowania na kinetykę i strukturę końcową żeliwa chłodzonego w sposób ciągły.

Wobec dwóch alternatywnych możliwości realizacji przemiany, tj. wg układu stabilnego lub metastabilnego istotne są relacje pomiędzy kolejnością, kinetyką i morfologią tworzących się w trakcie przemiany eutektoidalnej tych dwóch jej składowych. Metoda metalograficzna sporządzania wykresów CTPc uzupełnia wiedzę o przemianie eutektoidalnej.

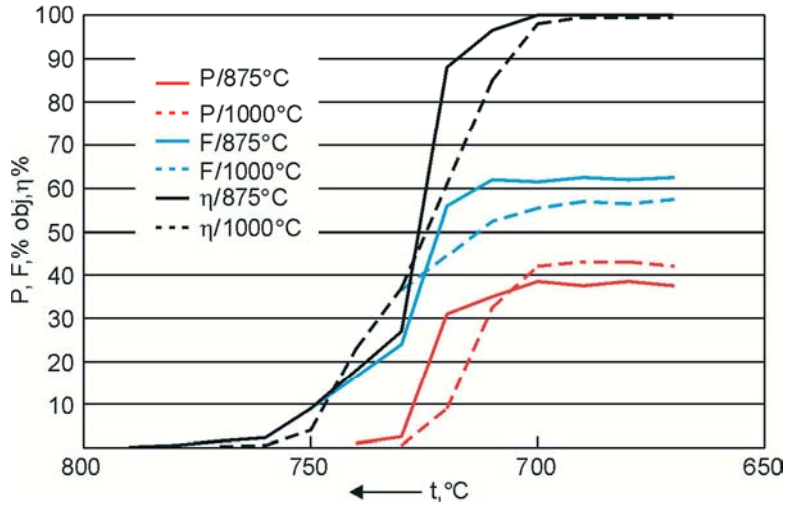
Wyniki ilościowych badań metalograficznych próbek żeliwa chłodzonego z prędkością V1, V3 lub V5 (rys. 66, tab. 9) i oziębianego w wodzie z zadanej temperatury po austenityzowaniu w temperaturze 875 lub 1000°C przedstawiają wykresy na rysunkach 73-76.



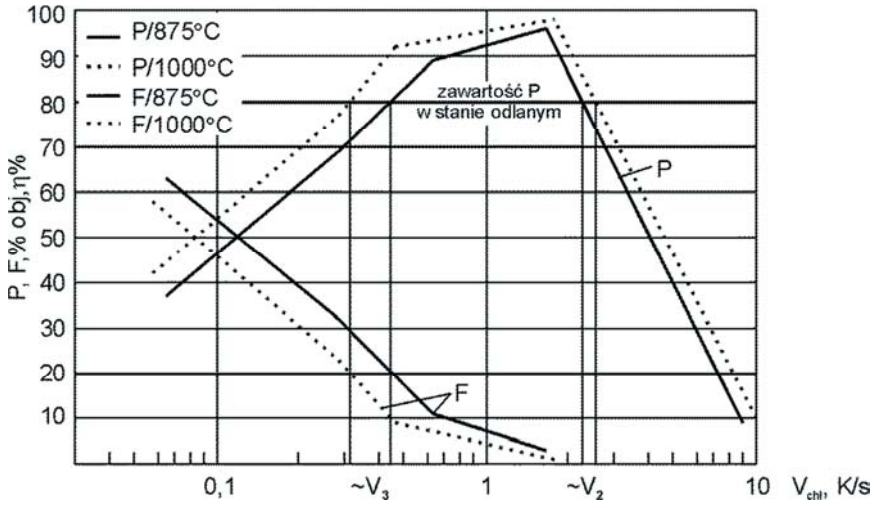
Rys. 73. Zawartość perlitu P, cementytu siatkowego C_s w funkcji temperatury oziębiania podczas chłodzenia z prędkością V1



Rys. 74. Zawartość perlitu P, ferrytu F i stopnia przemiany η w funkcji temperatury oziębiania podczas chłodzenia z prędkością V3



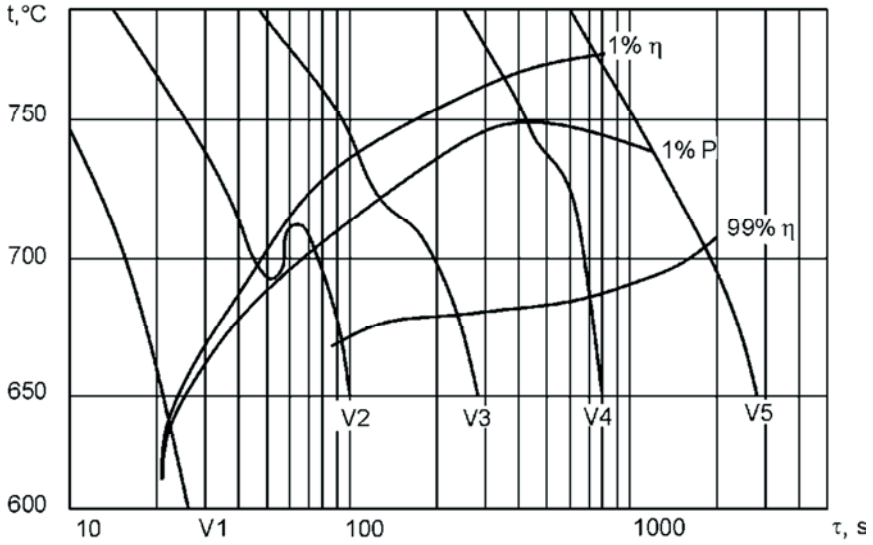
Rys. 75. Zawartość perlitu P, ferrytu F i stopnia przemiany η w funkcji temperatury oziębiania podczas chłodzenia z prędkością V5



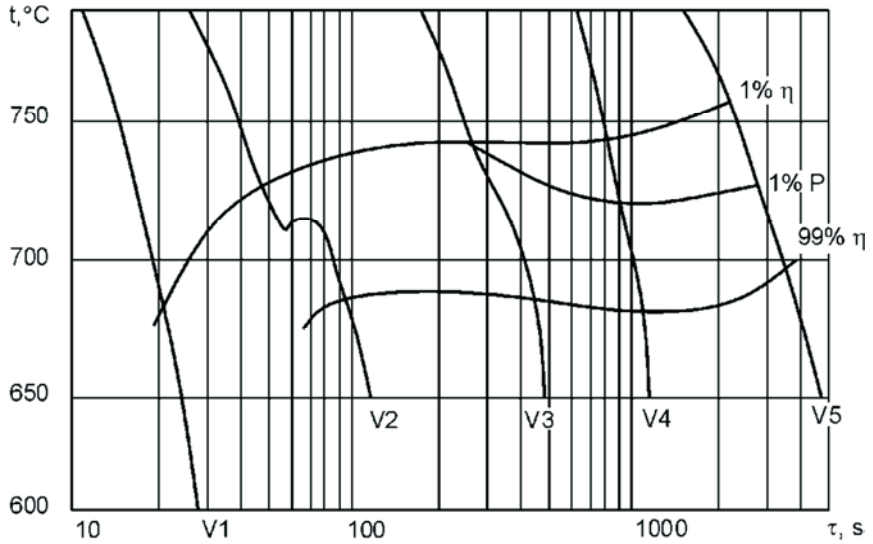
Rys. 76. Struktura końcowa żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875 lub 1000°C w funkcji prędkości chłodzenia, P - perlit, F - ferryt

Na podstawie interpolacji liniowej wyników ilościowej analizy metalograficznej wyznaczono dla żeliwa chłodzonego z określoną prędkością temperaturę odpowiadającą zajściu przemiany austenitu w 1% ferrytu, 1% perlitu, 1% ogólnego stopnia przemiany η (suma zawartości ferrytu i perlitu) oraz zajściu przemiany eutektoidalnej w stopniu 99%. Wartości temperatury odpowiadające zajściu przemiany austenitu w stopniu 1% lub 99% oraz wartości temperatury odpowiadające zajściu przemiany w 1% perlitu nanoszono na odpowiednie

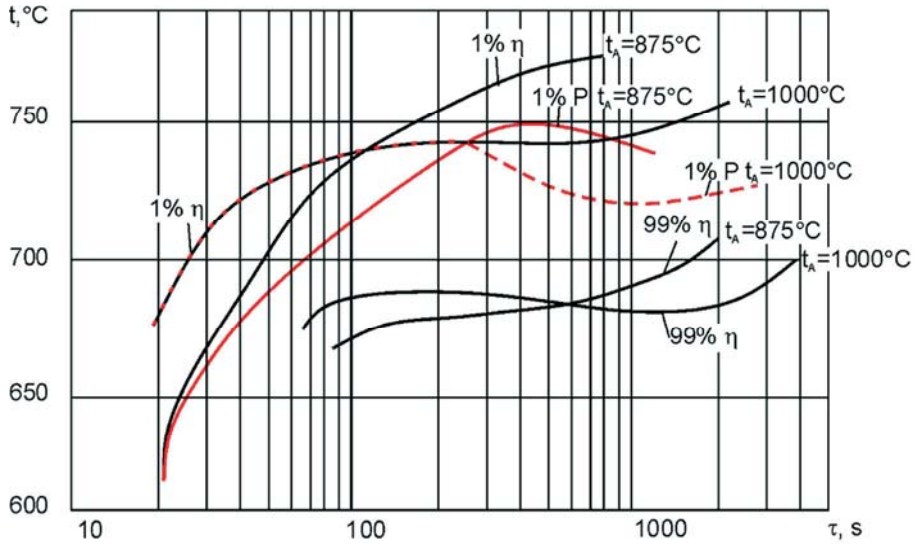
krzywe chłodzenia wykreślone w układzie półlogarytmicznym. W ten sposób otrzymano wykresy CTPc przedstawione na rysunkach 77-79.



Rys. 77. Wykres CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C w czasie 0,5 h



Rys. 78. Wykres CTPc żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C w czasie 0,5 h



Rys. 79. Porównanie wykresów CTPc żeliwa 2 austenityzowanego w temperaturze 875°C lub 1000°C w czasie 0,5 h

Jak wynika z przedstawionych wykresów CTPc (rys. 77, 78) temperatura początku przemiany (1% przemiany) niezależnie czy zapoczątkowuje ją przemiana wg układu stabilnego, czy metastabilnego, wykazuje w całym przedziale prędkości chłodzenia zmniejszenie ze wzrostem tej prędkości. Jest to powszechnie znane zjawisko spadku temperatury początku przemian dyfuzyjnych wraz ze wzrostem przechłodzenia. Linie łączące wartości temperatury końca przemiany (η = 99%) wykazują również spadek z prędkością chłodzenia – na ogół mniejszy, niż linie początku przemiany. Skutkiem przedstawionego przebiegu linii początku i końca przemiany jest obserwowany wzrost szerokości przedziału temperaturowego przemiany eutektoidalnej $\div Ar_1$ wraz z malejącą prędkością chłodzenia. Jest to zgodne z wynikami prac [63, 84].

Linie przedstawiające przemianę austenitu w 1% perlitu (rys. 77, 78) wykazują natomiast maksimum temperatury początku przemiany perlitycznej Ar_{11m} umiejscowione w przypadku żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C w pobliżu prędkości chłodzenia V4 (0,29 K/s), natomiast w przypadku żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C – w pobliżu prędkości chłodzenia V3 (0,47 K/s). Przedstawionego przebiegu linii początku przemiany perlitycznej podczas ciągłego chłodzenia w żeliwie nie zawierają publikowane dotąd w literaturze wykresy CTPc.

Wpływ temperatury austenityzowania na położenie linii początku i końca przemiany eutektoidalnej na wykresie CTPc zaznacza się następująco:

- w zakresie prędkości chłodzenia mniejszych od V3, temperatura Ar_{11} i Ar_{12} żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C jest wyższa, niż żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C,

- w zakresie prędkości chłodzenia większych od V3, temperatura Ar_{11} i Ar_{12} żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C jest niższa, niż żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C.

Badania przemiany eutektoidalnej metodą metalograficzną potwierdzają zatem kierunek wpływu temperatury austenityzowania na położenie linii początku i końca przemiany eutektoidalnej wykazany badaniami dylatometrycznymi.

Struktura końcowa żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C i chłodzonego z prędkością V1 składa się z perlitu (9,6%), cementytu siatkowego (5,6%), cementytu masywnego (0,5%) oraz martenzytu, natomiast osnowa żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C zawiera perlit (8,6%), cementyt masywny (0,5%) i martenzyt.

Chłodzenie z mniejszą prędkością od V1, prowadzi w przypadku żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C do otrzymania struktury perlityczno-ferrytycznej o zawartości tych składników jak na rysunkach 74-75.

W żeliwie austenityzowanym w temperaturze 875°C i chłodzonym z prędkością V2 obserwuje się, oprócz perlitu i ferrytu, niewielką (0,9%) zawartość nieeutektoidalnego produktu przemiany austenitu, tzn. najprawdopodobniej martenzytu. Chłodzenie żeliwa z prędkością mniejszą od V2 skutkuje końcową strukturą ferrytyczno-perlityczną.

Obecność martenzytu w żeliwie chłodzonym z prędkością V2, austenityzowanym w temperaturze 875°C, wobec zajścia do końca przemiany eutektoidalnej w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000°C i chłodzonym z prędkością V2 świadczy o przesunięciu linii wykresu CTPc („w lewo"). Omawiany wynik zgodny jest ze spostrzeżeniem poczynionym na podstawie badań dylatometrycznych.

W przypadku żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000°C i chłodzonego z prędkością V1, V2, V3 (rys. 78) przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wyłącznie wg układu metastabilnego. Linia początku przemiany Ar_{11} jest w tym zakresie prędkości chłodzenia tożsama z linią reprezentującą przemianę austenitu w 1% perlitu. Ów perlit zarodkuje i wzrasta głównie w okolicach granic ziaren eutektycznych, przy czym w żeliwie chłodzonym z prędkością V1 przemianę perlityczną poprzedza, a następnie wraz z nią kontynuuje się wydzielanie znacznej ilości cementytu wtórnego w postaci siatki. W wyniku chłodzenia z mniejszą prędkością (V4, V5) przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu stabilnego (otoczki ferrytyczne wokół grafitu), a następnie przebiega wspólnie wg układu stabilnego (wzrost otoczek) i metastabilnego (perlit wzrastający od granic ziaren eutektycznych), aż do całkowitego wyczerpania austenitu.

W żeliwie austenityzowanym w temperaturze 875°C i chłodzonym z prędkością V1 przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu metastabilnego od utworzenia się ziaren perlitu umiejscowionych w okolicach granic ziaren eutektycznych. Chłodzenie z prędkością V2 powoduje, że przemiana eutektoi-

dalna rozpoczyna się jednocześnie wg układu stabilnego i metastabilnego. Ferryt tworzy się w kontakcie z grafitem, natomiast perlit na granicach ziaren eutektycznych. Przemiana eutektoidalna zachodzi w przeważającej mierze wg układu metastabilnego. Podczas chłodzenia z prędkościami mniejszymi od V2 przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wyłącznie wg układu stabilnego. Po utworzeniu się pewnej ilości ferrytu wokół grafitu rozpoczyna się przemiana perlityczna. Początek przemiany perlitycznej nie oznacza jednak zatrzymania przemiany wg układu stabilnego. Austenit, aż do całkowitego wyczerpania przemienia się równolegle wg przemiany stabilnej, jak i metastabilnej.

Na podstawie wzoru (3) obliczono zawartość węgla w osnowie żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C i 1000°C. Osnowa żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C zawiera 0,67% C, natomiast austenityzowanego w temperaturze 1000∀C – 0,97% C.

Większa wejściowa zawartość węgla w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000∀C powoduje, że austenit podczas chłodzenia z daną prędkością jest bardziej przesycony węglem względem cementytu, niż austenit żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C. To przesycenie przy szybkim chłodzeniu z prędkością V1 powoduje, iż z austenitu w pierwszej kolejności wydziela się przedeutektoidalna wysokowęglowa faza – cementyt wtórny w postaci siatki (rys. 71). Wykrystalizowana siatka cementytu jest „podłożem" dla tworzenia się (w kontakcie z nią) perlitu. Mniejsze przesycenie węglem austenitu żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C sprawia, iż brak jest dostatecznego bodźca termodynamicznego dla wydzielania przedeutektoidalnego cementytu. Zapoczątkowanie przemiany perlitycznej wymaga większego przechłodzenia. Stąd temperatura Ar_{11} żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C jest niższa, niż żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1000∀C. Podobnie można uzasadnić niższe wartości temperatury przemiany eutektoidalnej żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C i chłodzonego z prędkością V2.

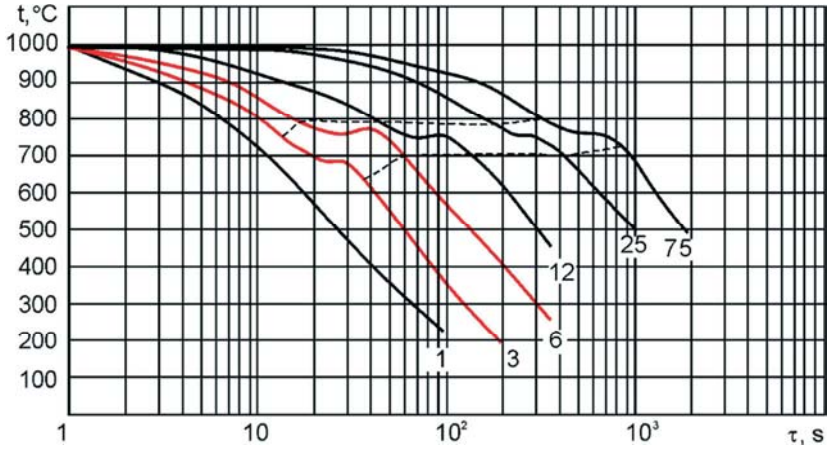
Zarówno w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 875∀C, jak i 1000∀C chłodzonym z prędkością mniejszą od V3 przemiana rozpoczyna się wg układu stabilnego.

Dla zapoczątkowania przemiany wg układu stabilnego konieczne jest osiągnięcie odpowiednio niskiego nasycenia osnowy węglem (względem żelaza ζ). Ten stan osiągnięty będzie przy mniejszym przechłodzeniu żeliwa o mniejszej wejściowej zawartości węgla, a więc austenityzowanym w temperaturze 875∀C. Dlatego też wartości temperatury początku przemiany eutektoidalnej w zakresie prędkości, przy których przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wg układu stabilnego (mniejszych od V3) są większe dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875∀C.

Z wykresu przedstawiającego zależność końcowego składu strukturalnego od prędkości chłodzenia (rys. 76) wynika, że nieco większą zawartość perlitu otrzymuje się w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1000∀C. Jeżeli za kryterium celowości prowadzenia normalizowania przyjąć wzrost zawartości

perlitu względem stanu odlanego, to prędkość chłodzenia powinna mieścić się w przybliżeniu w zakresie między prędkością V2 a V3. Dla żeliwa austenityzowanego w temperaturze 875°C prędkość V2 jest zbyt duża, ze względu na występowanie w końcowej strukturze małej ilości martenzytu.

Zarejestrowano krzywe chłodzenia w powietrzu płyt żeliwnych o grubości od 1 do 75 mm chłodzonych z temperatury 1000°C. Określono prędkość chłodzenia w zakresie temperatury 800 do 600°C. W przypadku próbek o grubości 1 i 3 mm termoelement NiCr-Ni zgrzewano pojemnościowo z próbką, natomiast w płytach o grubości od 6 do 75 mm termoelement umieszczano w otworze wywierconym w środku płyty (rys. 80).



Rys. 80. Prędkość chłodzenia w powietrzu płyt żeliwnych o różnej grubości, liczby przy krzywych chłodzenia odpowiadają grubości ścianki w mm

Ustalono, że prędkość V2 odpowiada w przybliżeniu prędkości chłodzenia w powietrzu płyty o grubości 12 mm, natomiast prędkość chłodzenia V3 prędkości chłodzenia płyty o grubości 25 mm. Zatem najkorzystniejszy efekt normalizowania w postaci największego przyrostu perlitu, bez obawy wystąpienia martenzytu lub siatki cementytowej, można uzyskać w odlewach o grubości ścianki w przybliżeniu od 12 do 25 mm, austenityzowanych w temperaturze 1000°C. Jest to temperatura niewywołująca w żeliwie jeszcze znaczącego rozrostu ziaren przy krótkim czasie austenityzowania.

3.4.3. Wpływ wstępnych zabiegów cieplnych na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych

Zabiegi cieplne, poprzedzające końcowe chłodzenie żeliwa w trakcie którego zachodzi przemiana eutektoidalna mają niewątpliwy wpływ na jednorodność chemiczną żeliwa, wielkość ziaren austenitu, stopień nasycenia austenitu węglem. Wymienione czynniki kształtują skłonność żeliwa do przyjmowania

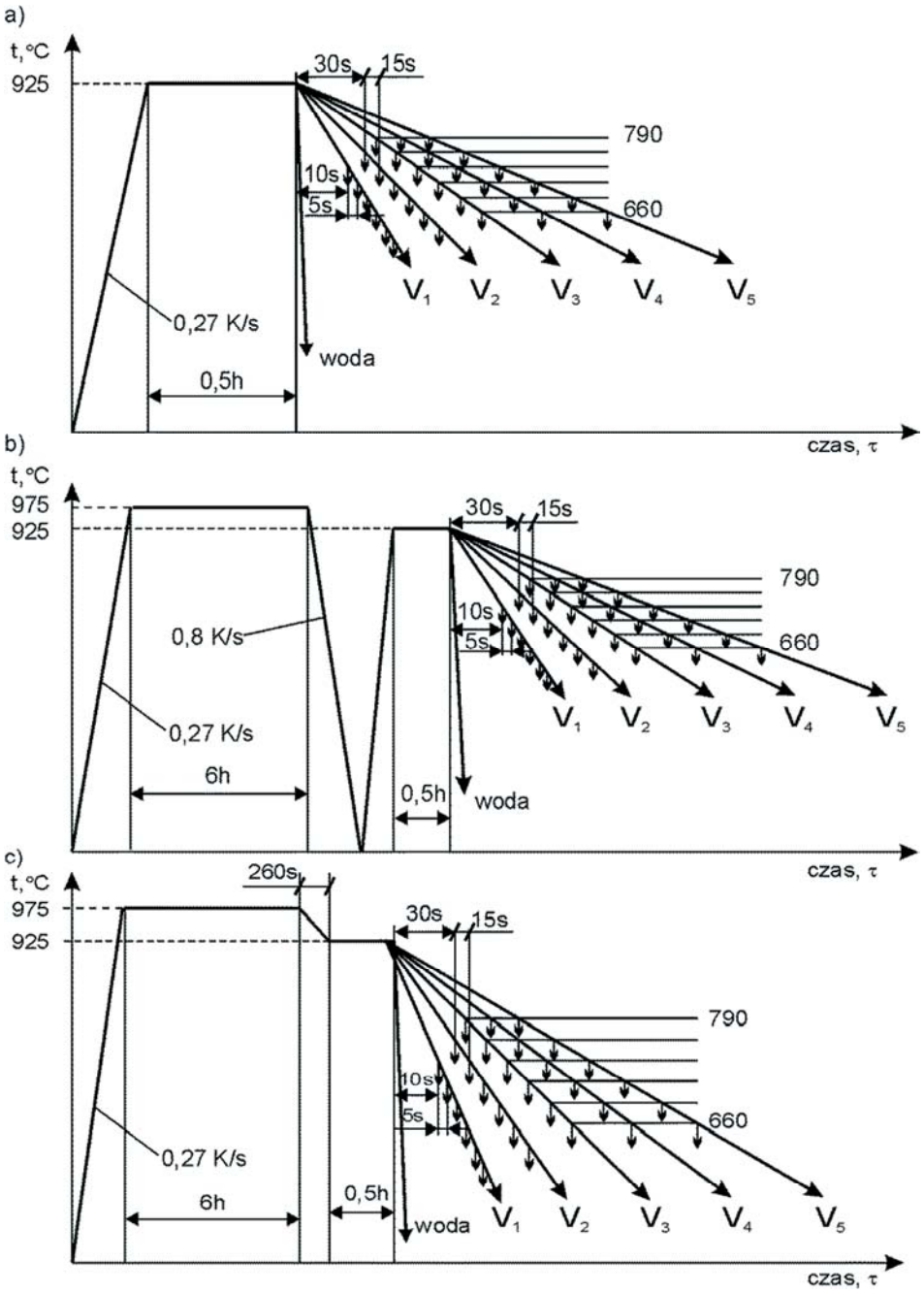
w wyniku przemiany eutektoidalnej odpowiednio struktur wg układu stabilnego lub metastabilnego. Odpowiedź na pytanie jak wstępna obróbka cieplna wpływa na przemianę Ar_1 mogą dać wykresy CTPc wykonane przy zachowaniu warunków symulujących obróbkę cieplną odlewów. Próba rozwiązania tego problemu stanowi zasadniczą treść niniejszego podrozdziału.

Do badań przyjęto żeliwo sferoidalne oznaczone cyfrą 2, scharakteryzowane w podrozdziale 3.2. Metodyka sporządzania wykresów CTPc metodą metalograficzną zgodna jest z opisem zawartym w podrozdziale 3.4.1. Zaplanowano zbadanie wpływu trzech wariantów wstępnej obróbki cieplnej, wzorując się na stosowanych w praktyce sposobach normalizowania żeliwa sferoidalnego: normalizowaniu zwykłym, normalizowaniu podwójnym i normalizowaniu z podchłodzeniem [60, 61, 68]. Postanowiono, że dla każdego wariantu obróbki cieplnej zostanie wykonany metodą metalograficzną wykres CTPc. Przyjęto we wszystkich wariantach wstępnej obróbki jednakowe wartości temperatury, od której następowało ciągłe chłodzenie żeliwa. Schematy obróbki cieplnej w układzie temperatura-czas wg przyjętych wariantów przedstawiono na rysunku 81.

Wstępne normalizowanie w wariancie II wykonano w piecu PSK7. Próbki krążkowe żeliwa umieszczono w pojemnikach rurowych o średnicy 22 mm. Po sześciogodzinnym austenityzowaniu rurki wypełnione próbkami chłodzono w spokojnym powietrzu. Pozostałe zabiegi i operacje cieplne wykonano wykorzystując piece rurowe dylatometru izotermicznego.

W tabeli 10 podano wartości prędkości chłodzenia zmierzone w przedziale temperatury od 800°C do 600°C dla poszczególnych prędkości chłodzenia V.

Próbki hartowane w wodzie bezpośrednio z temperatury 925°C poddano dyfrakcyjnym badaniom rentgenowskim. Na podstawie tetragonalności martenzytu określono w nim zawartość węgla [45]. Określano również zawartość austenitu szczątkowego [15]. Zawartość węgla w osnowie wyliczono jako średnią ważoną zawartości węgla w martenzycie i austenicie. Wyniki badań dyfrakcyjnych rentgenowskich przedstawiono w tabeli 11.



Rys. 81. Schemat obróbki cieplnej wg wariantu: a) I, b) II, c) III

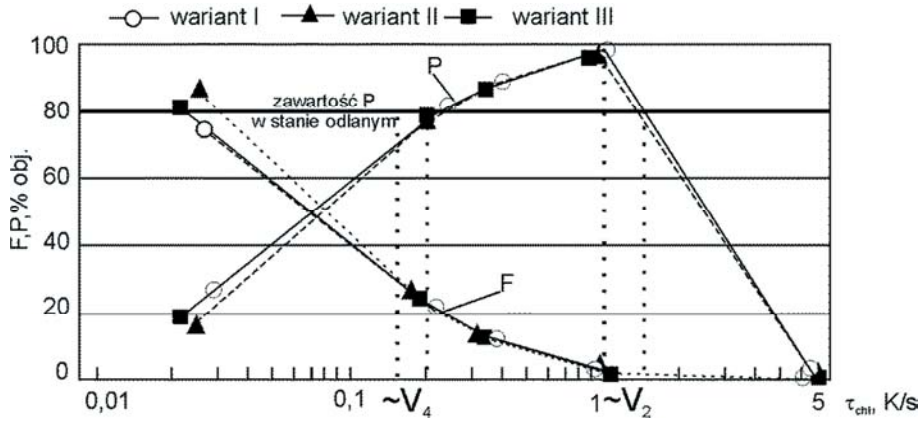
Tabela 10. Wartości prędkości chłodzenia, K/s

Wariant obróbki	Prędkość K/s				
	V1	V2	V3	V4	V5
I	5,530	1,540	0,260	0,120	0,020
II	5,630	1,500	0,266	0,116	0,020
III	5,550	1,550	0,260	0,120	0,020

Tabela 11. Wyniki badań dyfrakcyjnych rentgenowskich

Wariant obróbki cieplnej	Zawartość węgla w martenzycie, $\%C_M$	Zawartość węgla w austenicie, $\%C_A$	Zawartość procentowa austenitu, %A	Zawartość węgla w osnowie, %C
I	0,79	0,84	13,1	0,80
II	0,83	0,82	14,6	0,83
III	0,84	0,84	15,9	0,84

Na podstawie ilościowej analizy metalograficznej sporządzono wykres zawartości ferrytu i perlitu oraz ogólnego stopnia przemiany jako funkcji prędkości chłodzenia (rys. 82).



Rys. 82. Wykres zawartości ferrytu i perlitu oraz ogólnego stopnia przemiany jako funkcji prędkości chłodzenia

Żeliwo obrobione według wariantu I, hartowane bezpośrednio po austenityzowaniu w temperaturze 925°C ma osnowę martenzytyczną z austenitem szczątkowym. W obszarach peryferyjnych ziaren występują skupiska drobnych kulek cementytowych. W żeliwie hartowanym bezpośrednio z temperatury 925°C obrobionym wstępnie według wariantu II lub III osnowa jest martenzytyczna z austenitem szczątkowym, lecz globule cementytowe są nieliczne. Ilościowa rentgenowska analiza fazowa (tab. 11) wykazała, że zawartość austenitu szczątkowego jest najmniejsza (13,1% obj.) w żeliwie obrobionym według wa-

riantu I. Zawartość węgla w osnowie liczona jako średnia ważona zawartości węgla w martenzycie [45] i austenicie [58] wynosi odpowiednio w żeliwie obrobionym wg wariantu I – 0,80% C, wariantu II – 0,83% C, a wariantu III – – 0,84% C. Można przyjąć, że wyliczona w ten sposób zawartość węgla w osnowie odpowiada średniej zawartości węgla w austenicie w momencie rozpoczęcia ciągłego chłodzenia. Nieco mniejsza zawartość węgla w żeliwie obrobionym wg wariantu I wynika zapewne stąd, iż mimo austenitycznej osnowy nie nastąpiło jeszcze graniczne nasycenie austenitu węglem [21, 30-32]. Na uwagę zasługuje największe zróżnicowanie w tym przypadku zawartości węgla w martenzycie i austenicie (tab. 11), co może być symptomem najsilniejszej mikrosegregacji chemicznej w osnowie żeliwa obrobionego wg wariantu I.

Wartość powierzchni właściwej ziaren ferrytu $S_{(V)}v$ określona metodą siecznych przypadkowych [78] w próbkach chłodzonych z prędkością V5 i oziębionych z temperatury 680°C przedstawia tabela 12. Badania powierzchni właściwej ziaren ferrytu, którą przyjęto za pośredni wskaźnik wielkości ziarna austenitu wykazują, że najdrobniejsze ziarno posiada żeliwo obrobione wg wariantu I.

Tabela 12. Powierzchnia właściwa ziaren ferrytu $S_{(V)}v$

Wariant obróbki cieplnej	I	II	III
$S_{(V)}v$, mm^2/mm^3	123,5	98,5	100,1

Mniejsza powierzchnia właściwa ferrytu żeliwa obrobionego wg wariantu II i III względem wariantu I oznacza, że wysokotemperaturowe austenityzowanie przyczynia się do rozrostu ziarna.

Większa powierzchnia właściwa ziaren austenitu sprzyja zachodzeniu przemiany perlitycznej. Należy przyjąć, iż obserwowana w żeliwie obrabianym według wariantu I większa zawartość perlitu przy wszystkich prędkościach chłodzenia ma swoje zasadnicze źródło w większej zawartości cementytu wtórnego i drobniejszym ziarnie austenitu.

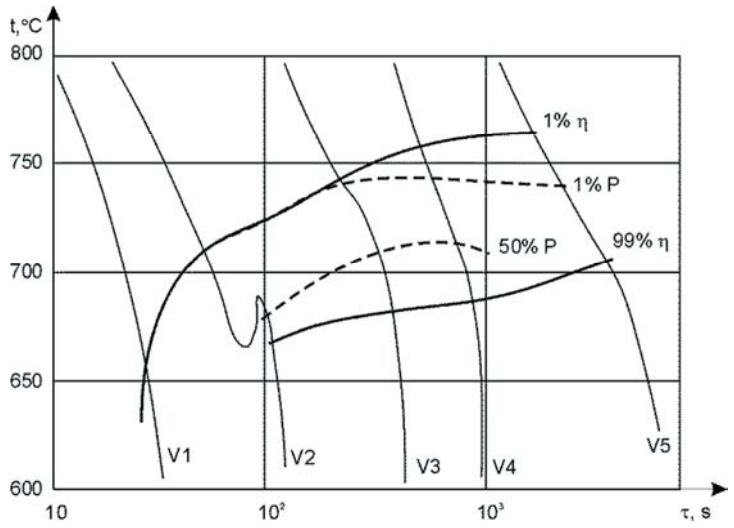
Długotrwałe austenityzowanie w temperaturze 975°C w przypadku wariantu II i III eliminujące w znacznym stopniu naturalne miejsca zarodkowania perlitu (granice austenit/cementyt wtórny), sprzyja również ujednorodnieniu osnowy oraz pewnemu rozrostowi ziaren, których nie usuwa nawet powtórne przekrystalizowanie (wariant II).

Na podstawie interpolowanych liniowo wyników metalograficznej analizy ilościowej (tab. 13) wykonano wykresy CTPc dla żeliwa obrobionego wg wariantu I (rys. 83), wariantu II (rys. 84) oraz wariantu III (rys. 85).

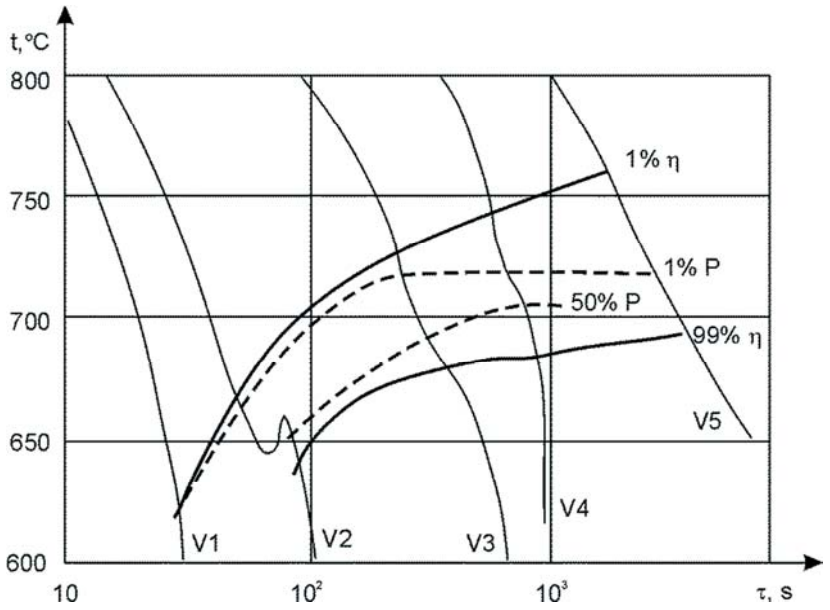
Tabela 13. Wartości temperatury t_i otrzymane przez interpolację liniową wyników ilościowych badań metalograficznych.

Prędkość chłodzenia	Wariant obróbki cieplnej	Temperatura t_i, ∀C									
		Ferryt			Perlit			Stopień przemiany, η			÷Ar_1 Ar_{11}-Ar_{12}
		t_1	t_{50}	t_{99}	t_1	t_{50}	t_{99}	t_1	t_{50}	t_{99}	
V_1	I	-	-	-	645,1	-	-	649,0	-	-	-
	II	-	-	-	-	-	-	619,5	-	-	-
	III	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V_2	I	685,0	-	-	706,0	973,4	-	708,0	680,2	666,0	42,0
	II	658,7	-	-	663,8	647,3	-	671,0	648,7	639,3	31,7
	III	656,6	-	-	671,0	651,4		674,5	652,7	650,0	24,5
V_3	I	737,7	-	-	739,2	707,9	-	739,4	711,8	680,5	58,9
	II	727,3	-	-	718,9	690,9	-	727,3	694,1	680,0	47,3
	III	722,0	-	-	719,9	708,3	-	724,3	710,0	672,0	52,3
V_4	I	753,8	-	-	739,3	709,5	-	754,1	715,4	685,2	68,9
	II	743,3	-	-	719,8	706,9	-	743,3	710,5	684,9	58,4
	III	737,4	-	-	719,8	706,6	-	737,5	691,4	673,3	64,2
V_5	I	759,5	727,8	-	738,4	-	-	759,5	730,3	700,1	59,4
	II	761,8	723,4	-	719,5	-	-	758,8	723,7	700,8	58,0
	III	759,7	727,6	-	719,4	-	-	759,7	727,4	700,3	59,4

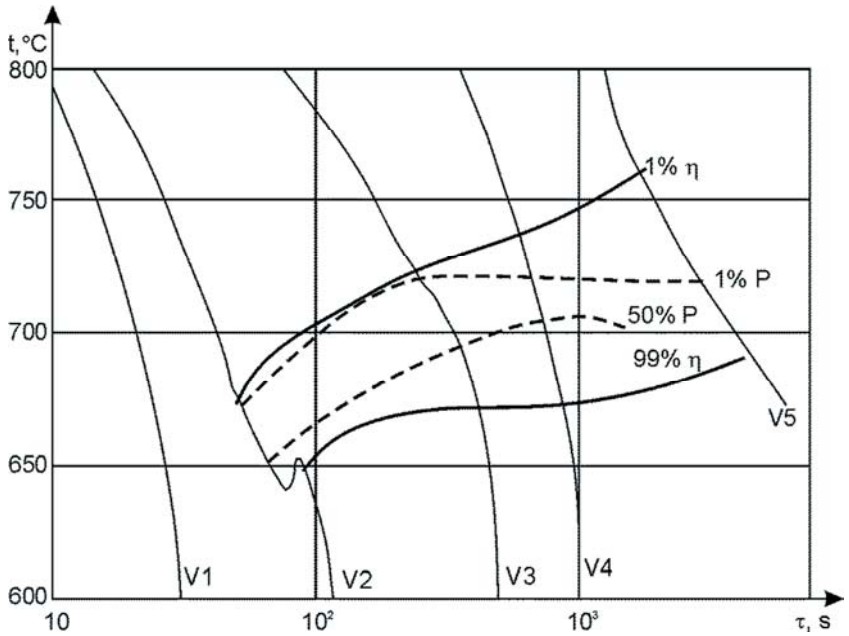
t_i – temperatura oziębiania, w której występuje określony stopień przemiany (1, 50, 99%)



Rys. 83. Wykres CTPc żeliwa obrobionego wg wariantu I



Rys. 84. Wykres CTPc żeliwa obrobionego wg wariantu II



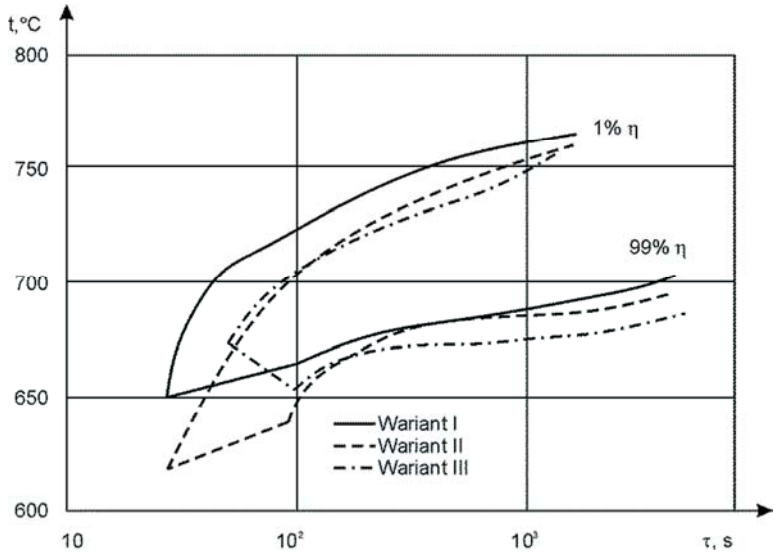
Rys. 85. Wykres CTPc żeliwa obrobionego wg wariantu III

Na wykresach (rys. 83-85) zaznaczono izolinie odpowiadające zajściu przemiany eutektoidalnej w stopniu 1% – jako początek przemiany Ar_1, a stop-

niu 99% – jako koniec przemiany Ar_1 oraz izolinie odpowiadające zajściu przemiany perlitycznej w stopniu 1 i 50%.

Na podstawie przebiegu krzywych wykresów CTPc, jak i przedstawionych wyników badań metalograficznych można poczynić spostrzeżenie, iż wstępna obróbka cieplna wg wariantu II (rys. 84), a szczególnie III (rys. 85) wywołuje przesunięcie linii wykresu CTPc w kierunku zgodnym ze zwrotem wektora osi czasu („w prawo"). Nierozpuszczone cząstki cementytu, mikrosegregacje, powierzchnia granic ziaren są uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania przemiany eutektoidalnej. Eliminacja w znacznym stopniu udziału granic austenit/cementyt, zmniejszenie mikrosegregacji chemicznej oraz większy rozmiar ziaren austenitu są zapewne przyczyną obserwowanego przesunięcia wykresów CTPc żeliwa obrobionego wg wariantów II i III. Na podstawie otrzymanych wykresów CTPc żeliwo można uszeregować wg wzrastającej hartowności następująco: żeliwo obrobione wg wariantu I, wariantu II, wariantu III.

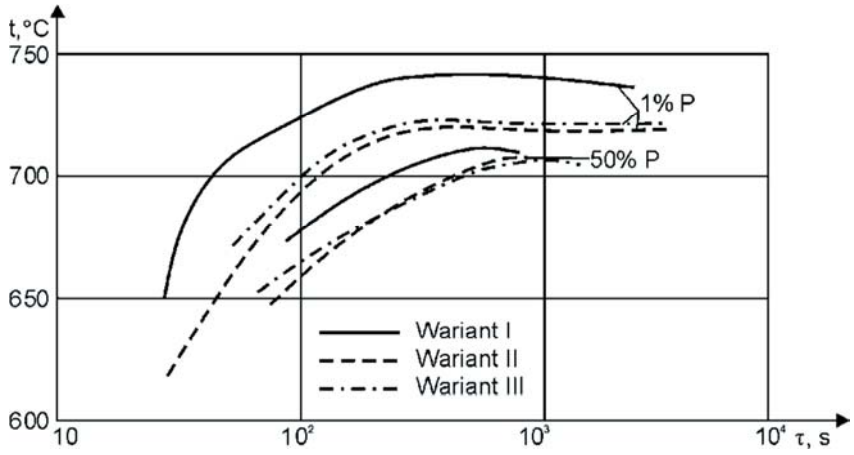
Z zestawienia krzywych początku i końca przemiany Ar_1 dla wszystkich wariantów obróbki cieplnej (rys. 86) wynika, iż temperatura początku i końca przemiany eutektoidalnej żeliwa obrobionego wg wariantu I przebiega powyżej tych krzywych dla żeliwa obrobionego wg wariantu II i III. Mniejsza wartość temperatury Ar_{11} żeliwa obrobionego wg wariantu II i III wynika zapewne stąd, że dla rozpoczęcia przemiany eutektoidalnej, wobec ograniczonych możliwości zarodkowania heterogenicznego, potrzeba większego przechłodzenia.



Rys. 86. Krzywe początku i końca przemiany Ar_1 żeliwa obrobionego wg wariantu I, II i III

Temperatura Ar_{11m}, jak i temperatura osiągnięcia 50% przemiany austenitu w perlit w żeliwie obrobionym wg wariantu I jest wyższa niż w żeliwie obrobionym wg wariantu II lub III.

Różnice temperatuy Ar_{11m} i Ar_{12m} w żeliwie obrobionym wg wariantu II lub III są niewielkie (rys. 87).



Rys. 87. Izolinie przemiany austenitu w 1 i 50% perlitu w żeliwie obrobionym wg wariantu I, II, III

Z rysunku 86, jak i danych zamieszczonych w tabeli 13 wynika, iż szerokość przedziału temperaturowego zachodzenia przemiany eutektoidalnej $\div Ar_1 \mid Ar_{11}$ 4 Ar_{12} jest największa dla żeliwa obrabianego wg wariantu I. Zdaniem autorów pracy [62], szerokość przedziału temperaturowego przemiany eutektoidalnej w żeliwie jest konsekwencją stopnia nasilenia mikrosegregacji chemicznej osnowy. Autorzy uważają, że im większy jest stopień nasilenia mikrosegregacji szczególnie manganu i krzemu, tym w szerszym przedziale temperaturowym zachodzi przemiana eutektoidalna. Spostrzeżenie to znalazło potwierdzenie w badaniach własnych.

3.4.4. Wpływ warunków krystalizacji pierwotnej na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych

Cechy stereologiczne grafitu i jego dyspersja wpływają na szereg czynników kształtujących osnowę żeliwa podczas przemiany eutektoidalnej.

Przemianę eutektoidalną podczas chłodzenia poprzedza wydzielanie grafitu przedeutektoidalnego na istniejących sferoidach grafitowych. Parametry stereologiczne grafitu, takie jak powierzchnia właściwa, średnia odległość między wydzieleniami, udział objętościowy będą zatem w znaczącym stopniu wpływać na przebieg i efekty końcowe przemiany eutektoidalnej. Można założyć, że im większa jest dyspersja grafitu, powierzchnia właściwa grafitu i mniejsza średnia

odległość pomiędzy wydzieleniami grafitu, tym większa jest skłonność austenitu do przemiany wg układu stabilnego.

Warunki krystalizacji pierwotnej nie tylko kształtują cechy stereologiczne grafitu, rozmiar ziaren eutektycznych, lecz również strukturę osnowy, stopień niejednorodności strukturalnej i chemicznej. W grubościennych odlewach na granicach dużych ziaren eutektycznych wydzielają się węgliki z powodu wzbogacania krzepnącej na końcu cieczy w pierwiastki węglikotwórcze (Cr, Mn, V) [52-54, 68, 71]. Podczas austenityzowania węgliki trudno się rozpuszczają i w trakcie przemiany eutektoidalnej mogą stanowić „zarodki" przemiany wg układu metastabilnego.

Zasadniczym celem przedstawionych badań jest próba odpowiedzi na pytanie – jak warunki krystalizacji pierwotnej, a w pierwszym rzędzie cechy stereologiczne grafitu wpływają na mechanizm i kinetykę przemiany eutektoidalnej wg układu stabilnego lub metastabilnego. Najpełniejszą informację można uzyskać z wykresów CTPc opracowanych metodą metalograficzną, pozwalającą na wgląd w strukturę na poszczególnych etapach przemiany.

Podstawowym założeniem badań jest przyjęcie żeliwa o różnej dyspersji i postaci grafitu, uzyskanych poprzez odmienne warunki krystalizacji pierwotnej z zachowaniem jednakowego składu chemicznego.

Dla zrealizowania założonego celu zaplanowano wykonanie metodą metalograficzną trzech wykresów CTPc: żeliwa z grafitem kulkowym drobnym, żeliwa z grafitem kulkowym grubym oraz żeliwa z grafitem płatkowym o tym samym składzie chemicznym, stosując jednakowe warunki austenityzowania i chłodzenia ciągłego. Do badań przyjęto żeliwo 1 o dużej skłonności do grafityzacji.

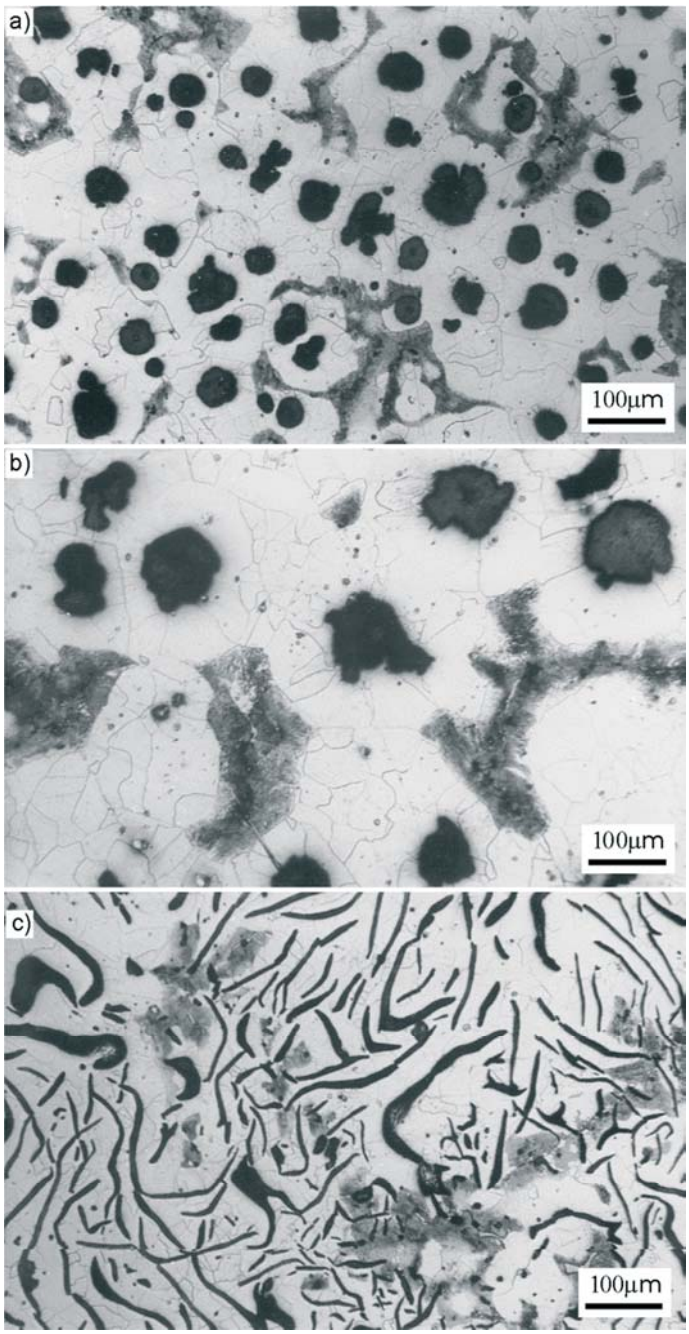
W pierwszej kolejności odlano 15 próbek YIV (grubość prostopadłościennej części próbki 75 mm), a następnie z tej samej kadzi 150 próbek YII (grubość 25 mm).

Pomiary twardości wykazały, że końcowa partia próbek YII (ok. 20% partii) ma wyraźnie zaniżoną twardość wynoszącą 140 HB wobec 180 HB dla pozostałych odlewów YII. Badania metalograficzne pokazały, że ta część partii odlewów ma grafit płatkowy. Przyczyny pojawienia się grafitu płatkowego można upatrywać w zaniku efektu sferoidyzacji podczas zbyt długiego czasu zalewania form.

W dalszej części podrozdziału przyjęto następujące oznaczenia:

- żeliwo A – z drobnym grafitem kulkowym (odlew YII),
- żeliwo B – z grubym grafitem kulkowym (odlew YIV),
- żeliwo C – z grafitem płatkowym (odlew YII).

Strukturę żeliwa A, B, C przedstawiono na rysunku 88.



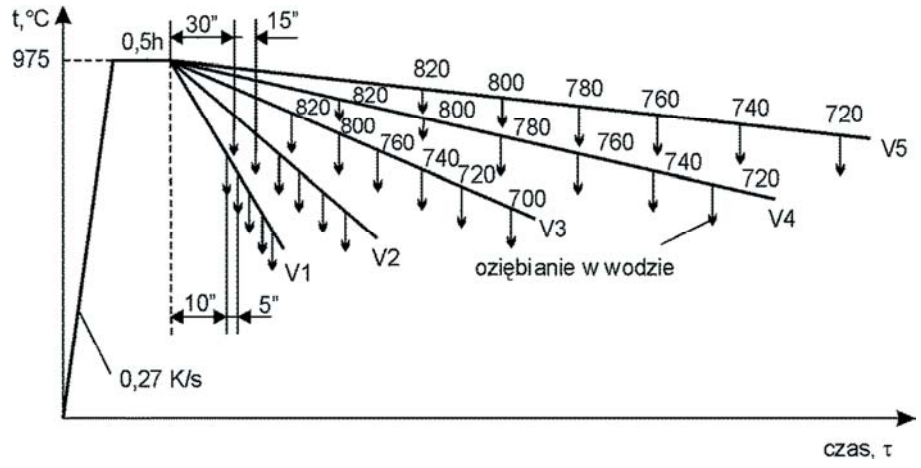
Rys. 88. Struktura żeliwa w stanie odlanym: a) żeliwo A, b) żeliwo B, żeliwo C, powiększenie mikroskopowe 100x, trawiono 2% alkoholowym roztworem HNO_3

Pomiaru powierzchni właściwej $S_{(v)}v$ grafitu dokonano metodą siecznych przypadkowych w kombinacji z metodą punktową. Wielkość $S_{(v)}v$ może być uważana za uniwersalny wskaźnik dyspersji cząstek, którym można się posłużyć przy dowolnym ich kształcie [78]. Parametry stereologiczne charakteryzujące grafit, ilościowy skład strukturalny osnowy oraz twardość przedstawiono w tabeli 14. Próbki metalograficzne wzięte do sporządzenia wykresów CTPc (krążki λ20x3 mm) podlegały selekcji na podstawie mikrostruktury. Kryterium przyjęcia próbki było występowanie w strukturze nie więcej niż 10% innych od podstawowej postaci grafitu.

Tabela 14.Wyniki analizy metalograficznej i badań właściwości mechanicznych

Żeliwo			A	B	C
Grafit	Liczba wydzieleń na 1 mm^2 zgładu N_A, mm^2		97,5	35,4	288,3
	Objętość względna V_V, %		11,5	11,2	12,7
	Powierzchnia właściwa S_v, mm^2/mm^3		120,9	75,5	331,8
	Powierzchnia względna $S_V(v)$ mm^2/mm		13,9	8,5	42,1
	Średnia odległość między wydzieleniami grafitu, σm		73,0	126,0	41,0
Osnowa	Skład strukturalny, % objętości	Ferryt	86,7	87,5	88,2
		Perlit	13,3	12,1	11,7
		Cementyt wtórny + eutektyka fosforowa	0,1	0,4	0,1
Twardość, HB			180,0	171,2	140,0

Schemat obróbki cieplnej dla sporządzenia wykresów CTPc przedstawiono na rysunku 89.



Rys. 89. Schemat obróbki cieplnej

Wartość prędkości chłodzenia w zakresie temperatury od 800 do 600°C przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Prędkość chłodzenia w K/s w zakresie temperatury od 800 od 600°C

Żeliwo	Prędkość chłodzenia K/s				
	V1	V2	V3	V4	V5
A	5,8	1,5	0,54	0,33	0,02
B	5,4	1,6	0,51	0,33	0,02
C	5,4	1,4	0,52	0,34	0,02

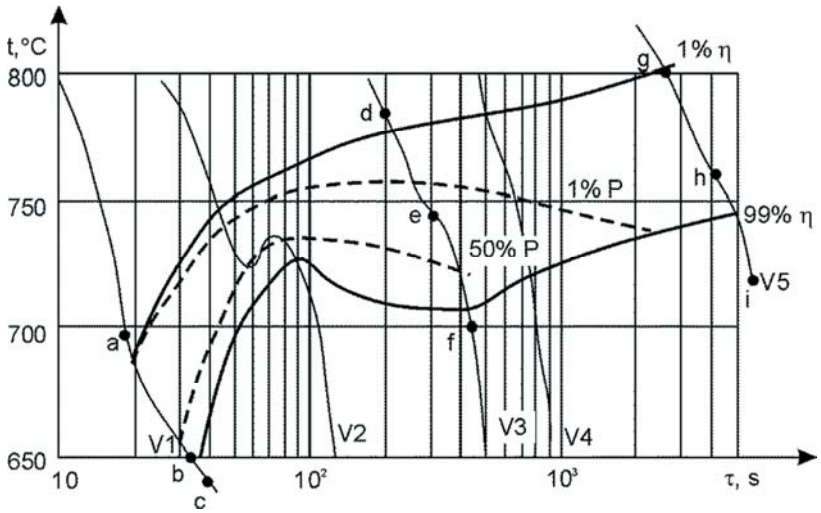
W celu uzyskania wartości temperatury t_i odpowiadającej dla danej prędkości chłodzenia zajściu przemiany austenitu w określonym stopniu (1, 50, 99%) dokonano liniowej interpolacji wyników ilościowej analizy metalograficznej. Tak wyznaczone wartości temperatury t_i przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Wartości temperatury t_i otrzymane przez interpolację liniową wyników ilościowych badań metalograficznych

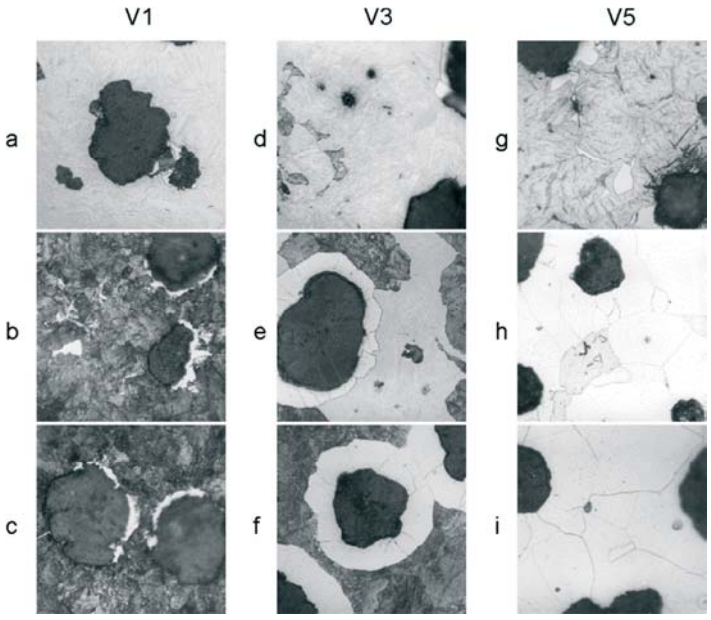
Prędkość chłodzenia	Żeliwo	Temperatura t_i, °C								
		Ferryt			Perlit			Stopień przemiany ξ		
		t_1	t_{50}	t_{99}	t_1	t_{50}	t_{99}	t_1	t_{50}	t_{99}
V1	A	-	-	-	690,4	657,5	645,1	690,7	657,6	645,2
	B	-	-	-	711,0	671,0	625,9	713,0	670,8	626,0
	C	729,5	-	-	706,0	702,6	-	734,6	703,2	693,3
V2	A	746,2	-	-	742,6	733,4	-	746,7	732,0	727,4
	B	751,2	-	-	756,2	724,8	-	762,5	725,2	723,0
	C	767,2	-	-	739,0	724,0	-	767,3	734,0	722,0
V3	A	778,6	-	-	759,5	724,4	-	779,2	737,3	708,2
	B	778,5	-	-	774,9	733,6	-	786,0	747,8	707,0
	C	773,0	730,6	-	733,7	-	-	773,0	731,3	700,7
V4	A	786,0	727,2	-	754,8	-	-	786,0	736,6	720,0
	B	796,7	-	-	770,0	731,1	-	797,0	747,0	718,1
	C	781,0	751,4	-	730,4	-	-	781,0	751,5	721,1
V5	A	803,0	775,1	743,3	-	-	-	803,0	775,1	743,3
	B	799,6	773,0	-	759,6	-	-	799,6	773,3	738,8
	C	801,7	773,2	760,1	-	-	-	801,7	773,2	760,1

Na rysunkach 90-95 przedstawiono wyniki badań metalograficznych.

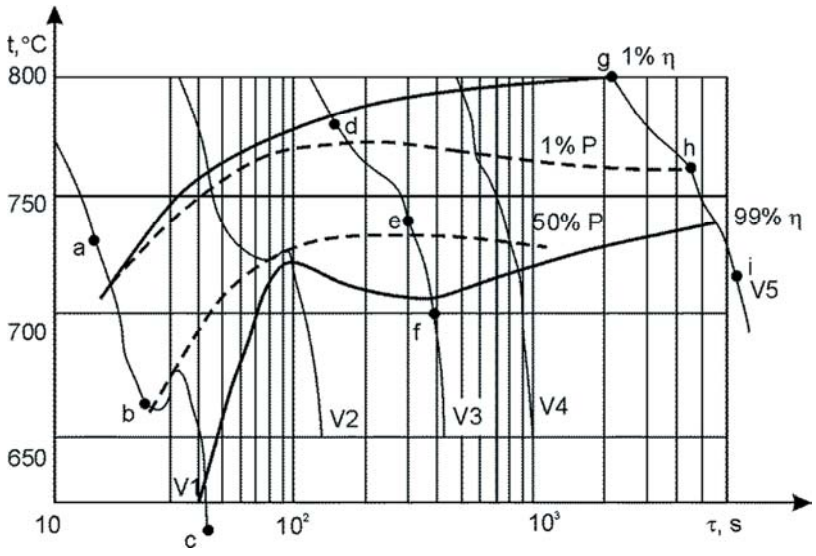
Wykresy CTPc żeliwa A, B, C przedstawione są na rysunkach 90, 92, 94. Mikrostruktury żeliwa oziębianego z temperatury zaznaczonej punktami naniesionymi na odpowiednich krzywych chłodzenia wykresów CTPc przedstawiono na rysunkach 91, 93, 95.



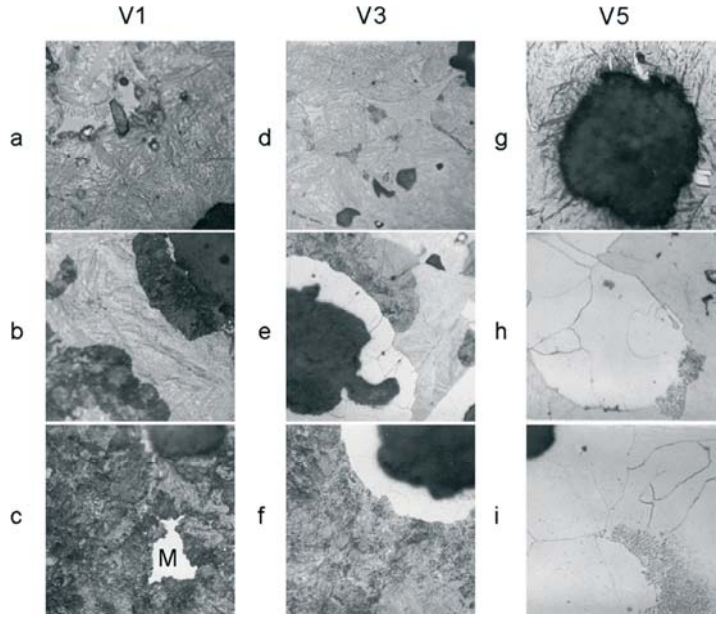
Rys. 90. Wykres CTPc żeliwa A



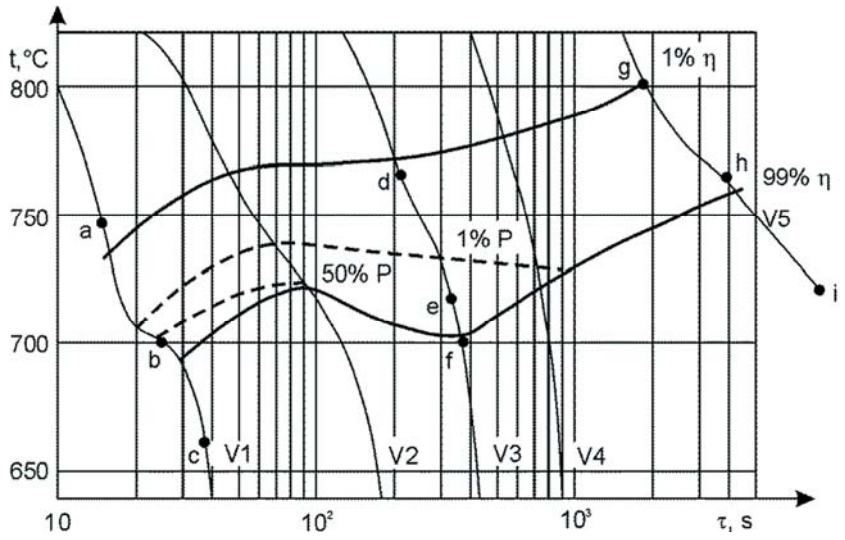
Rys. 91. Mikrostruktura próbek żeliwa A: chłodzonego z prędkością V1 i oziębianego z temperatury a) 693°C, b) 645°C, c) 611°C; chłodzonego z prędkością V3 i oziębianego z temperatury: d) 780°C, e) 740°C, f) 700°C; chłodzonego z prędkości V5 i oziębianego z temperatury: g) 800°C, h) 760°C, i) 720°C, pow. mikr. 250x, trawiono 2% nitalem



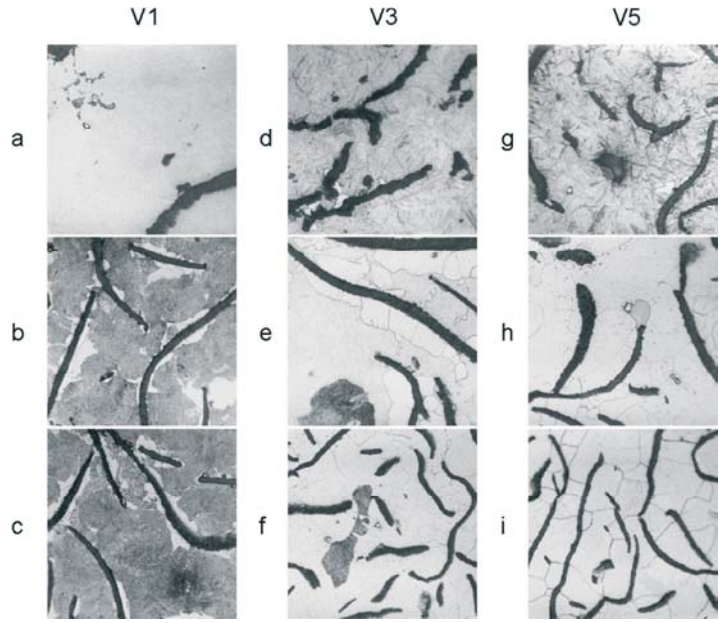
Rys. 92. Wykres CTPc żeliwa B



Rys. 93. Mikrostruktura próbek żeliwa B: chłodzonego z prędkością V1 i oziębionego z temperatury a) 728°C, b) 665°C, c) 617°C; chłodzonego z prędkością V3 i oziębianego z temperatury: d) 780°C, e) 740°C, f) 700°C; chłodzonego z prędkością V5 i oziębianego z temperatury: g) 800°C, h) 760°C, i) 720°C, pow. mikr. 250x, trawiono 2% nitalem



Rys. 94. Wykres CTPc żeliwa C



Rys. 95. Mikrostruktura próbek żeliwa C: chłodzonego z prędkością V1 i oziębionego z temperatury: a) 744°C, b) 701°C, c) 660°C; chłodzonego z prędkością V3 i oziębianego z temperatury: d) 760°C, e) 720°C, f) 700°C; chłodzonego z prędkością V5 i oziębianego z temperatury: g) 800°C, h) 760°C, i) 720°C, pow. mikr. 250x, trawiono 2% nitalem

W przypadku dużej prędkości chłodzenia (prędkość V1 i V2, od 1,4 do 5,8 K/s), niezależnie od warunków krystalizacji pierwotnej (postaci grafitu), prze-

mianę eutektoidalną rozpoczyna jednoczesna krystalizacja ferrytu i perlitu (rys. 91a, 95a). Ferryt krystalizuje od granicy austenit/grafit. Perlit w żeliwie A krystalizuje zarówno od granicy grafit/austenit, jak i w samym austenicie. W żeliwie B perlit początkowo tworzy się przeważnie w oddaleniu od grafitu, w kontakcie z liczniej występującymi w tym żeliwie ziarnami cementytu lub eutektyki fosforowej (rys. 93a). Ze spadkiem temperatury przybywa niewielka ilość ferrytu, który tworzy cienkie nieciągłe otoczki wokół grafitu (rys. 91b). Równocześnie rozwija się przemiana perlityczna. Front tej przemiany postępuje od granic austenit/ferryt, austenit/grafit jak również od granic ziaren eutektycznych. Począwszy od pewnej temperatury następuje ekspansja przemiany perlitycznej. Poniżej tej temperatury zawartość ferrytu utrzymuje się niemal na jednakowym poziomie, co świadczy o ustaniu przemiany wg układu stabilnego. Po zakończeniu przemiany eutektoidalnej osnowa żeliwa A i C jest perlityczno-ferrytyczna (rys. 91c, 95c). W żeliwie B chłodzonym z prędkością V1 po zakończeniu przemiany eutektoidalnej pozostaje niewielka (poniżej 1%) ilość nieprzemienionego austenitu, który podczas chłodzenia do temperatury pokojowej przemienia się w martenzyt (rys. 93c). Oznacza to, iż dla wybranych mikroobszarów austenitu żeliwa B prędkość V1 jest już większa od krytycznej prędkości hartowania.

Zmniejszenie prędkości chłodzenia (prędkość V3) powoduje, iż pierwszymi produktami przemiany eutektoidalnej w żeliwie A i B są jednocześnie ferryt i perlit, (rys. 91d, 93d), natomiast w żeliwie C wyłącznie ferryt (rys. 95d).

Ferryt tworzy otoczkę wokół grafitu, a perlit tworzy się od granicy ferryt/austenit lub na granicach ziaren eutektycznych (rys. 91e, 93e). W żeliwie C perlit zarodkuje i wzrasta od granicy ferryt/austenit lub na tle austenitu, gdy przemiana eutektoidalna według układu stabilnego jest już silnie zaawansowana. Kontynuacja przemiany eutektoidalnej w żeliwie A i B prowadzi do ukształtowania się pełnych, regularnych otoczek ferrytycznych. Po ich ukształtowaniu od granic ferryt/austenit postępuje intensywnie przemiana perlityczna, obejmując większość nieprzemienionego austenitu. Ostatecznie osnowa żeliwa A i B pozostaje perlityczno-ferrytyczna z charakterystyczną strukturą „wolich oczu". Żeliwo C otrzymuje ostatecznie strukturę ferrytyczno-perlityczną (rys. 91f, 93f, 95f).

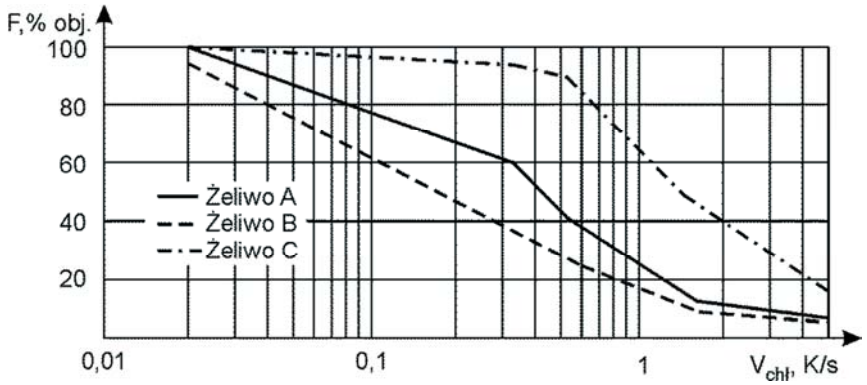
W żeliwie A i C chłodzonym z prędkością V4 (0,33-0,34 K/s) przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wyłącznie według układu stabilnego. W żeliwie B równocześnie z ferrytem tworzy się niewielka ilość perlitu w obszarach granicznych ziaren eutektycznych. Intensywny postęp przemiany perlitycznej następuje dopiero po uprzednim uformowaniu się pełnych grubych otoczek ferrytu. Struktura końcowa żeliwa A i C jest ferrytyczno-perlityczna, natomiast żeliwa B perlityczno-ferrytyczna.

Zmniejszenie prędkości chłodzenia do V5 (0,02 K/s) powoduje, że przemiana eutektoidalna rozpoczyna się wyłącznie według układu stabilnego we wszystkich trzech rodzajach żeliwa (rys. 91g, 93g, 95g). W żeliwie C przemiana eutektoidalna zachodzi do końca wg układu stabilnego (rys. 95i). Ze względów

praktycznych również żeliwo A należy uznać za ferrytyczne. Zawartość perlitu wynosi w nim zaledwie 0,2% (rys. 91i). W strukturze żeliwa B obok ferrytu pozostaje 6,2% perlitu grubopłytkowego (rys. 93i).

Wpływ cech stereologicznych grafitu na rodzaj struktury zapoczątkowującej przemianę eutektoidalną jest znamienny. Im grafit posiada mniejszą powierzchnię właściwą, tym konieczna jest mniejsza prędkość chłodzenia, aby ferryt pojawił się samodzielnie jako pierwszy produkt przemiany. I tak, w żeliwie C, ferryt jako samodzielna faza początkowa przemiany eutektoidalnej pojawia się przy chłodzeniu z prędkością V3 (0,55 K/s), w żeliwie A – z prędkością V4 (0,33 K/s), a w żeliwie B z prędkością V5 (0,02 K/s). Skłonność żeliwa do rozpoczynania przemiany eutektoidalnej wyłącznie według układu stabilnego rośnie w miarę wzrostu powierzchni właściwej grafitu.

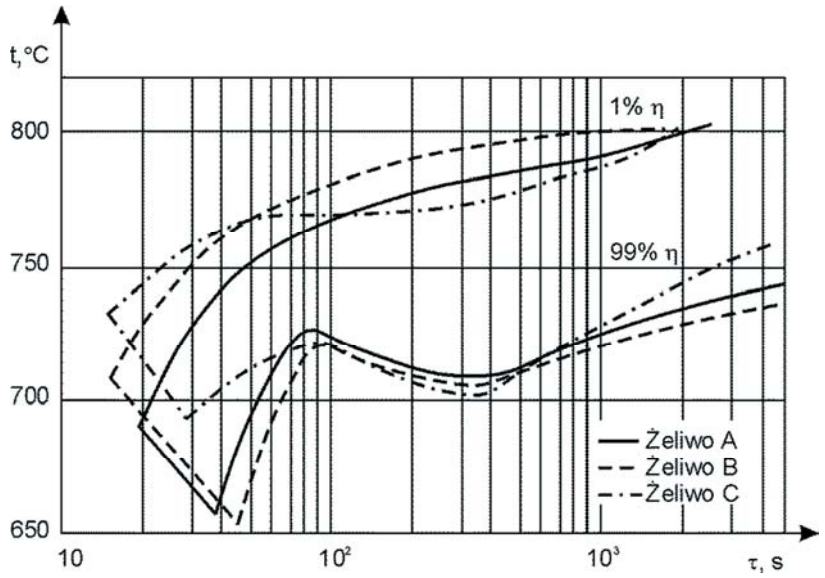
Na podstawie danych ilościowej analizy metalograficznej sporządzono wykres zawartości ferrytu po zakończeniu przemiany eutektoidalnej jako funkcji prędkości chłodzenia (rys. 96).



Rys. 96. Zawartość ferrytu w żeliwie po zakończeniu przemiany eutektoidalnej jako funkcja prędkości chłodzenia

Cechy stereologiczne grafitu mają wyraźny wpływ na ilościowy skład strukturalny po zakończeniu przemiany eutektoidalnej. Największą zawartość ferrytu otrzymuje się w żeliwie o największej powierzchni właściwej i najmniejszej odległości pomiędzy wydzieleniami grafitu (żeliwo C). Najmniejszą zawartość ferrytu uzyskuje się w żeliwie o najmniejszej powierzchni właściwej i największej odległości między wydzieleniami grafitu (żeliwo B). Żeliwo A chłodzone z prędkością 0,02 K/s należałoby praktycznie uznać za ferrytyczne (0,2% perlitu). Można przypuszczać, że osnowę w pełni ferrytyczną w żeliwie B (odlew grubościenny) można by uzyskać dalszym zmniejszaniem prędkości chłodzenia lub austenityzowaniem w warunkach zapewniających pełniejsze ujednorodnienie.

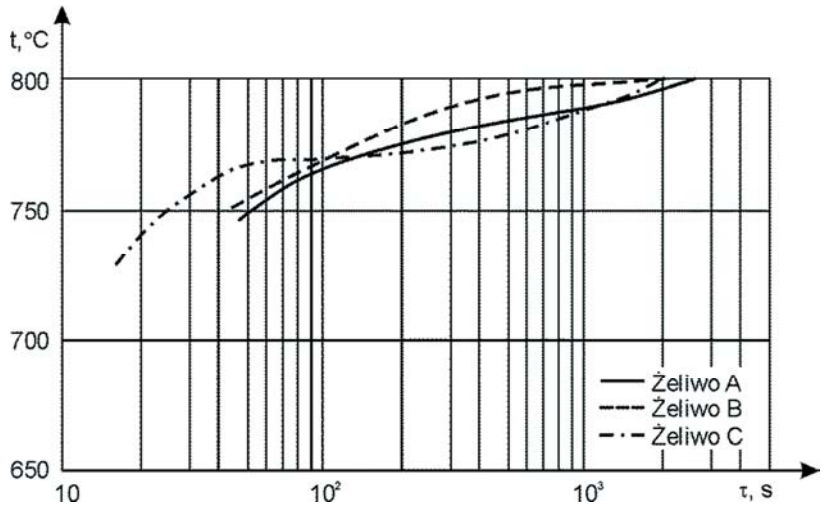
Na rysunku 97 przedstawiono krzywe początku przemiany (1%) i końca (99%) przemiany eutektoidalnej dla tych trzech rodzajów żeliwa.



Rys. 97. Krzywe początku i końca przemiany eutektoidalnej żeliwa A, B i C

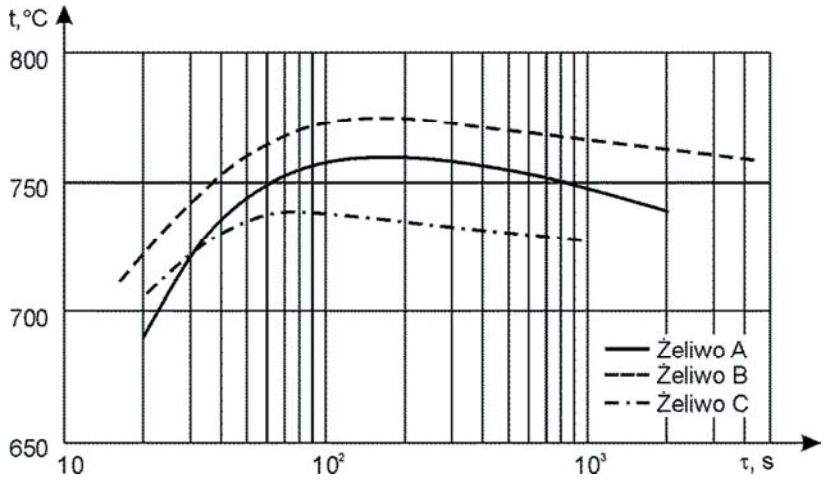
Z porównania przebiegu izolinii początku i końca przemiany żeliwa A i B (rys. 97) wynika, że przemiana eutektoidalna w żeliwie B zachodzi w szerszym zakresie temperaturowym dla całego przedziału prędkości chłodzenia. Otrzymany wynik można tłumaczyć oddziaływaniem silnej zaznaczonej mikrosegregacji chemicznej i niejednorodności strukturalnej osnowy żeliwa B. Autorzy pracy [62] łączą szerokość przedziału temperaturowego przemiany eutektoidalnej ze stopniem mikrosegregacji osnowy, w szczególności mikrosegregację krzemu i manganu. Im ta segregacja jest silniej zaznaczona, tym przedział temperaturowy przemiany eutektoidalnej jest szerszy. O silniejszej mikrosegregacji w żeliwie B świadczy dodatkowo fakt wystąpienia mikroobszarów martenzytu w próbce chłodzonej w powietrzu (prędkość V1), podczas gdy osnowa żeliwa A nie zawierała nieeutektoidalnych produktów przemiany. Należy przyjąć, że skutkiem mikrosegregacji są mikroobszary w osnowie żeliwa B wzbogacone w pierwiastki zwiększające hartowność.

Z porównania położenia izolinii odpowiadających przemianie 1% austenitu w ferryt (rys. 98) wynika, że krzywa ta dla żeliwa B przebiega powyżej krzywej dla żeliwa A.



Rys. 98. Izolinie przemiany austenitu w 1% ferrytu

Należałoby przyjąć, że w żeliwie A o większej dyspersji grafitu i krótszych drogach dyfuzji węgla, zarodkowanie i wzrost ferrytu zachodzi przy mniejszych wartościach przechłodzeniach, niż w żeliwie B. Tymczasem na skutek większego stopnia mikrosegregacji chemicznej, ferryt w ilości 1% pojawia się w żeliwie B w wyższej temperaturze. Silniejszą mikrosegregacją, a także obecnością nierozpuszczonego cementytu i eutektyki fosforowej należy wytłumaczyć wyższą temperaturę tworzenia się 1% perlitu w żeliwie B (rys. 99).



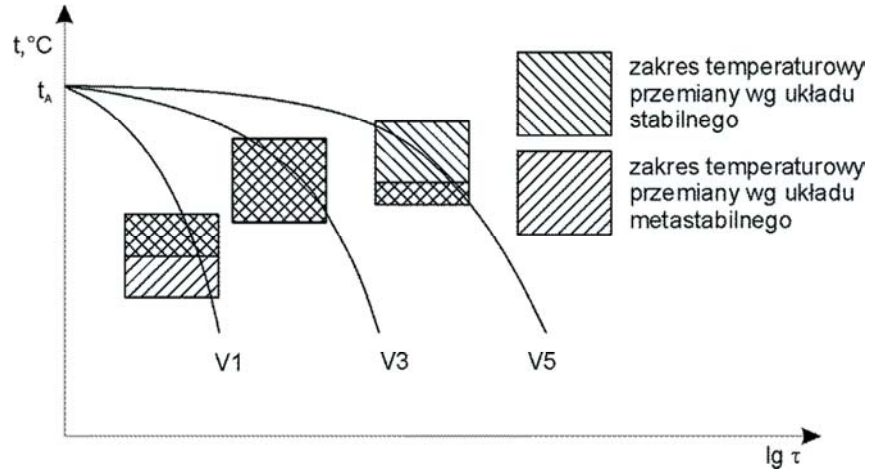
Rys. 99. Izolinie przemiany austenitu w 1% perlitu

Na podstawie przedstawionych wyników badań kinetycznych (wykresy CTPc) opartych na analizie metalograficznej należałoby zdefiniować położenie

górnej i dolnej temperatury przemiany eutektoidalnej według układu stabilnego i metastabilnego.

Równoczesne pojawienie się ferrytu i perlitu jako pierwszych produktów przemiany oznacza, że temperatura Ar_{11} jest temperaturą Ar_{11m} (wg układu metastabilnego) jak i Ar_{11s} (wg układu stabilnego). Zatrzymanie się przemiany austenit⇓ ferryt+grafit (prędkość V1), podczas gdy kontynuuje się przemiana perlityczna oznacza osiągnięcie temperatury Ar_{12s} – temperatury końca przemiany wg układu stabilnego. Ciągły wzrost zawartości ferrytu i perlitu, aż do całkowitego wyczerpania austenitu przy prędkościach od V2 do V5 oznacza, że dolną temperaturę Ar_{12} należy utożsamiać zarówno z temperaturą Ar_{12m}, jak i Ar_{12s}.

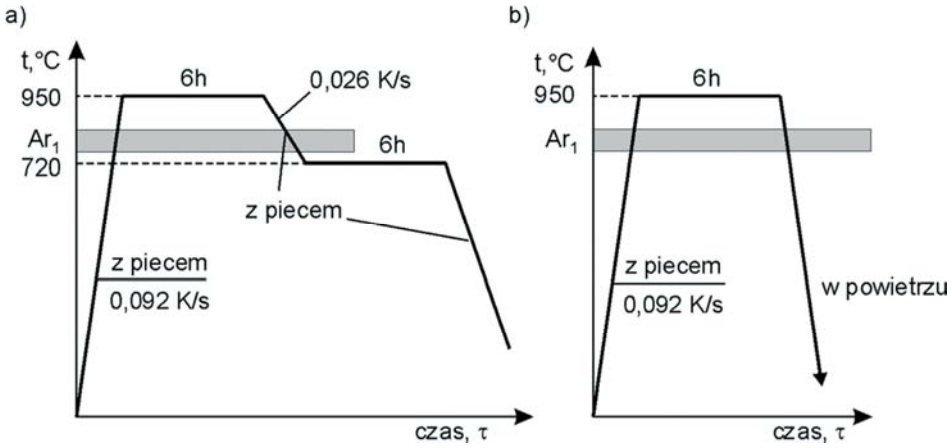
Wpływ prędkości chłodzenia na położenie zakresów temperatur krytycznych według układu stabilnego i metastabilnego w przypadku, gdy osnowa w wyniku przemiany eutektoidalnej składa się z ferrytu i perlitu można zobrazować za pomocą schematu przedstawionym na rysunku 100.



Rys. 100. Położenie zakresów temperaturowych przemiany eutektoidalnej według układu stabilnego i metastabilnego w zależności od prędkości chłodzenia

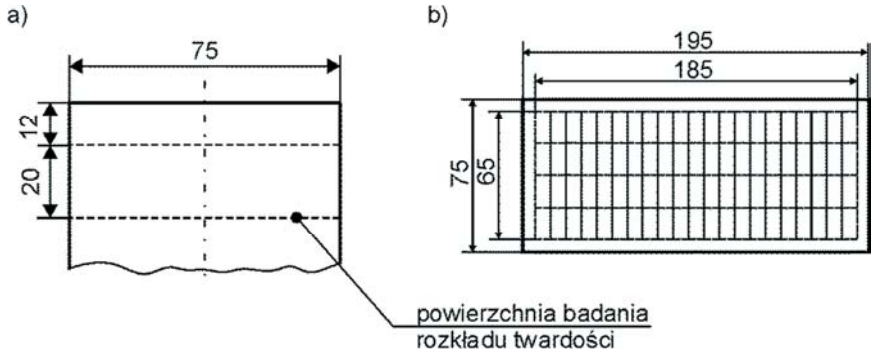
Relacje wartości temperatur krytycznych według układu stabilnego i metastabilnego przedstawione na powyższym schemacie wyjaśniają obserwowane maksimum temperatury początku przemiany perlitycznej występujące dla pośrednich wartości prędkości chłodzenia (rys. 77, 78, 83-85, 90, 92, 94, 98).

W celu weryfikacji tezy, iż obróbka cieplna sprzyja ujednorodnieniu struktury i właściwości mechanicznych odlewu grubościennego przeprowadzono ferrytyzowanie dwustopniowe lub normalizowanie płyt o grubości 75 mm wyciętych z próbek YIV żeliwa 1. Program obróbki cieplnej przedstawiono na rysunku 101.



Rys. 101. Program obróbki cieplnej: a) ferrytyzowanie dwustopniowe, b) normalizowanie

Z płyt żeliwa w stanie odlanym, ferrytyzowanym lub normalizowanym wycięto płytki, na których mierzono powierzchniowy rozkład twardości. Schemat wycięcia próbek przedstawiono na rysunku 102.



Rys. 102. Schemat: a) pobrania płytek do pomiaru rozkładu twardości, b) położenie punktów pomiaru twardości na przekroju odlewu (węzły siatki)

Na powierzchni płytki wyciętej z odlewu YIV wg schematu na rysunku 102a przeprowadzono badania powierzchniowego rozkładu twardości w miejscach zaznaczonych na rysunku 102b. Twardość mierzono metodą Brinella, stosując kulkę węglikową o średnicy 2,5 mm przy obciążeniu 1875 N.

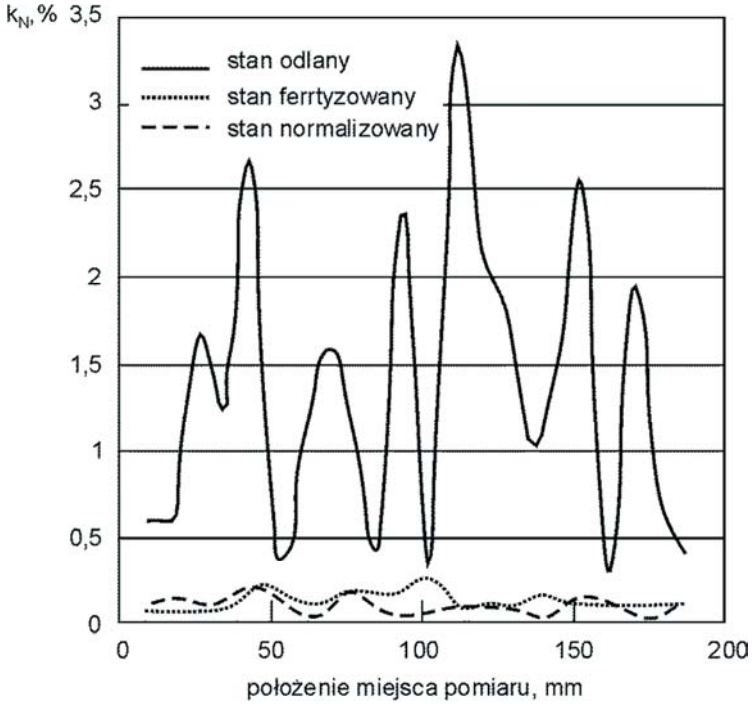
Posługując się współczynnikiem zmienności k_N, oceniono jednorodność twardości na przekroju odlewu grubościennego [99]:

$$k_N = \frac{t_p^{n-1} S_n}{\sqrt{n}\bar{x}} \cdot 100\% \tag{13}$$

gdzie:

t_p^{n-1} – współczynnik Studenta dla poziomu prawdopodobieństwa p i liczby stopni swobody n-1,
S_n – odchylenie standardowe dla analizowanej właściwości,
n – liczba punktów pomiarowych,
$\bar{x}$ – średnia badanej właściwości,
p = 0,95.

Wartości współczynnika k_N obliczonego z pięciu pomiarów twardości zmierzonej wzdłuż tras prostopadłych do ściany odlewu przedstawiono na rysunku 103.



Rys. 103. Wartości współczynnika k_N twardości zmierzonej wzdłuż trasy prostopadłej do ściany o grubości 75 mm

Wartość twardości na przekroju odlewu w stanie odlanym mieści się w granicach od 157 do 177 HB.

Ferrytyzowanie dwustopniowe przyczynia się do obniżenia średniej twardości na przekroju odlewu od 162 do 165 HB. Normalizowanie żeliwa powoduje wzrost zawartości perlitu na przekroju odlewu, co wiąże się ze wzrostem twardości średniej mieszczącej się pomiędzy 246 a 249 HB.

Z rysunku 103 wynika jednoznacznie, że zarówno ferrytyzowanie, jak i normalizowanie żeliwa zdecydowanie poprawia jednorodność twardości na przekroju odlewu grubościennego.

3.4.5. Wydzielanie przedeutektoidalnego cementytu podczas ciągłego chłodzenia

Wydzielaniu cementytu wtórnego, mimo iż nie należy ono do przemiany eutektoidalnej, postanowiono zwrócić w pracy bardziej szczególną uwagę ze względu na niekorzystny wpływ tego składnika struktury żeliwa na właściwości mechaniczne odlewów.

Z badań nad przemianą eutektoidalną w warunkach izotermicznych lub anizotermicznych [61, 83, 88, 89] w niestopowym żeliwie sferoidalnym wynika, iż w szczególnych okolicznościach (mała skłonność żeliwa do grafityzacji, wysoka temperatura austenityzowania) przemianę eutektoidalną może poprzedzać, a następnie przez pewien czas wraz z nią kontynuować wydzielanie cementytu drugorzędowego.

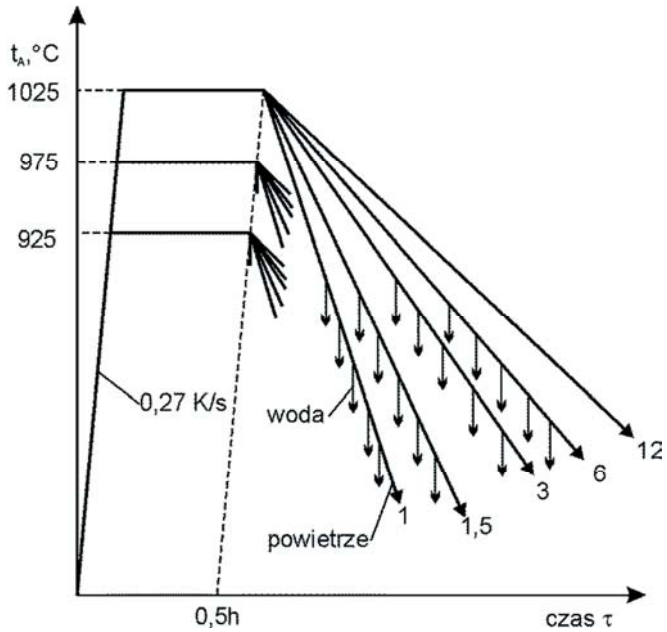
Z doświadczeń praktycznych wynika, iż wysoka temperatura austenityzowania oraz stosunkowo duża zawartość manganu korzystnie oddziałują na efekty normalizowania żeliwa sferoidalnego. Jednak w tych warunkach, istnieje niebezpieczeństwo pojawienia się cementytu drugorzędowego [61].

Bliższe sprecyzowanie warunków tworzenia się cementytu drugorzędowego w trakcie ciągłego chłodzenia żeliwa, a szczególnie określenie temperatury austenityzowania i prędkości chłodzenia, w wyniku, których wydziela się cementyt wtórny jest zasadniczym celem badań opisanych w tym podrozdziale.

Do badań przyjęto żeliwo 2 o małej skłonności do grafityzacji. Z dolnej prostopadłościennej części próbek klinowych YII (PN-EN 1563:2012) wytoczono wałki o średnicy 20 mm, które pocięto na krążki o grubości 1, 1,5, 3 i 6 mm. Z prostopadłościennej części klinów wycięto również płyty o wymiarach 40x180 mm i grubości 12 mm.

W celu bliższego zlokalizowania warunków wydzielania cementytu wtórnego przyjęto następujące warunki austenityzowania: temperaturę 925, 975 lub 1025°C oraz czas austenityzowania 0,5 h.

Program obróbki cieplej próbek przedstawiono na rysunku 104. Prędkość chłodzenia próbek w spokojnym powietrzu determinowana jest ich grubością.



Rys. 104. Program obróbki cieplnej w układzie temperatura-czas, liczby przy krzywych chłodzenia oznaczają grubość próbek w mm

Próba miała następujący przebieg: komplet 6 próbek krążkowych o jednakowej grubości zawieszono na uchwycie, nagrzewano i austenityzowano w wysokotemperaturowym pionowym piecu dylatometru izotermicznego produkcji IMŻ – Gliwice. Z próbką chłodzoną do temperatury otoczenia zgrzano pojemnościowo termoelement NiCr-Ni, za pomocą którego rejestrowano wykres temperatury w funkcji czasu. Po austenityzowaniu komplet próbek usuwano z pieca i chłodzono w spokojnym powietrzu. W ustalonych odstępach czasu (od 5 do 20 s w zależności od grubości próbek) oziębiano w wodzie po jednej próbce. Próbki łamano lub przecinano wzdłuż średnicy i wykonywano zgłady metalograficzne.

Płytkę o grubości 12 mm chłodzono w powietrzu od temperatury austenityzowania do temperatury otoczenia, rejestrując krzywą chłodzenia.

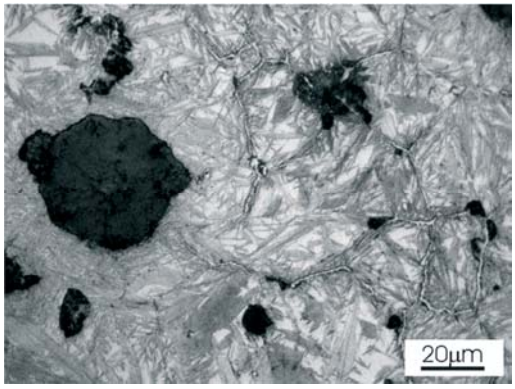
Na wszystkich próbkach wykonano ilościową analizę metalograficzną. Na wybranych zgładach i przełomach próbek dokonywano dyfrakcyjnych badań rentgenowskich, głównie w celu określenia stężenia węgla w osnowie. Na zgładach zmierzono twardość próbek metodą Vickersa, stosując obciążenie 49 N.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż cementyt siatkowy występuje w próbkach żeliwa austenityzowanego w temperaturze 975 lub 1025°C, natomiast całkowicie jest jego brak w próbkach austenityzowanych w temperaturze 925°C.

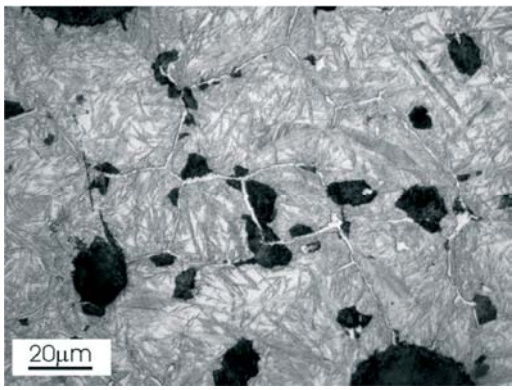
Wydzielanie cementytu siatkowego i towarzysząca przemiana eutektoidalna podczas chłodzenia żeliwa austenityzowanego w temperaturze 975 lub

1025°C dla danej grubości próbki (prędkości chłodzenia) zachodzi według takiego samego schematu. Ilustrację przebiegu procesu stanowią mikrofotografie próbek żeliwa (rys. 105-110) austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 3 mm (chłodzonego w zakresie temperatury od 800 do 600°C z prędkością 10,9 K/s) oraz o grubości 6 mm (chłodzonego w zakresie od 800 do 600°C z prędkością 3,6 K/s).

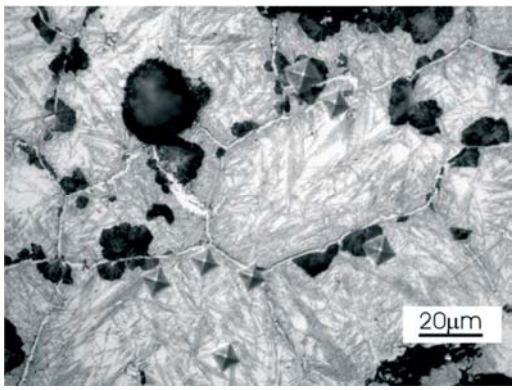
Chłodzenie żeliwa zapoczątkowuje tworzenie siatki cementytu wtórnego w obszarach granicznych ziaren eutektycznych. Fragmenty siatki powstają również na granicach austenitu wewnątrz ziaren eutektycznych (rys. 105, rys. 108). Równocześnie z siatką zaczyna krystalizować perlit, który wzrasta od jej powierzchni.



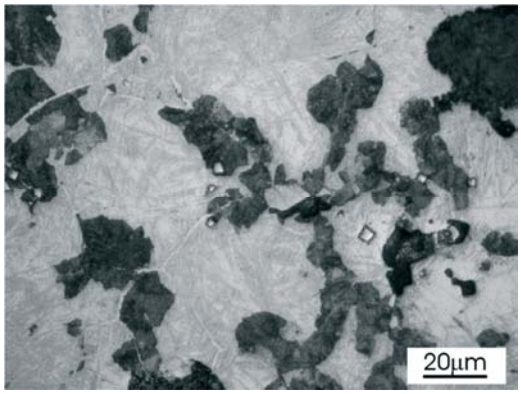
Rys. 105. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 3 mm i oziębianej z temperatury 710°C, traw. 2% nital



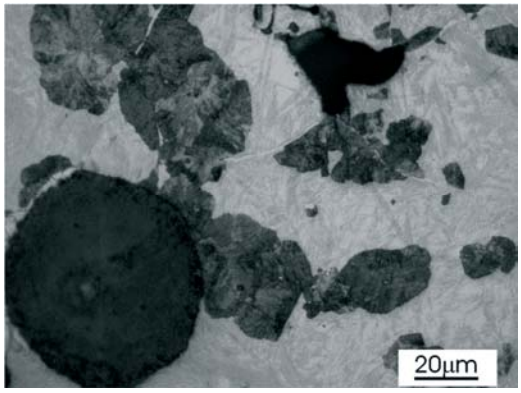
Rys. 106. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 3 mm i oziębianej z temperatury 606°C, traw. 2% nital



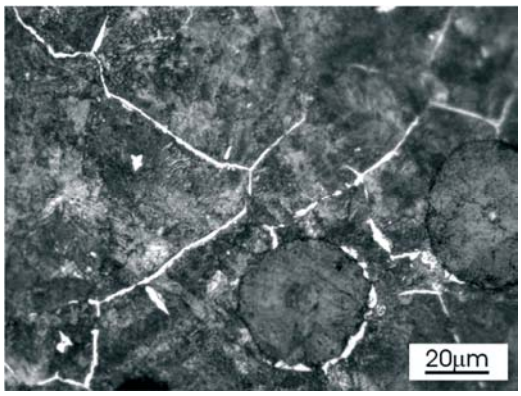
Rys. 107. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 3 mm i chłodzonej do temperatury pokojowej, traw. 2% nital



Rys. 108. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 6 mm i oziębianej z temperatury 698°C, traw. 2% nital



Rys. 109. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 6 mm i oziębianej z temperatury 656°C, traw. 2% nital



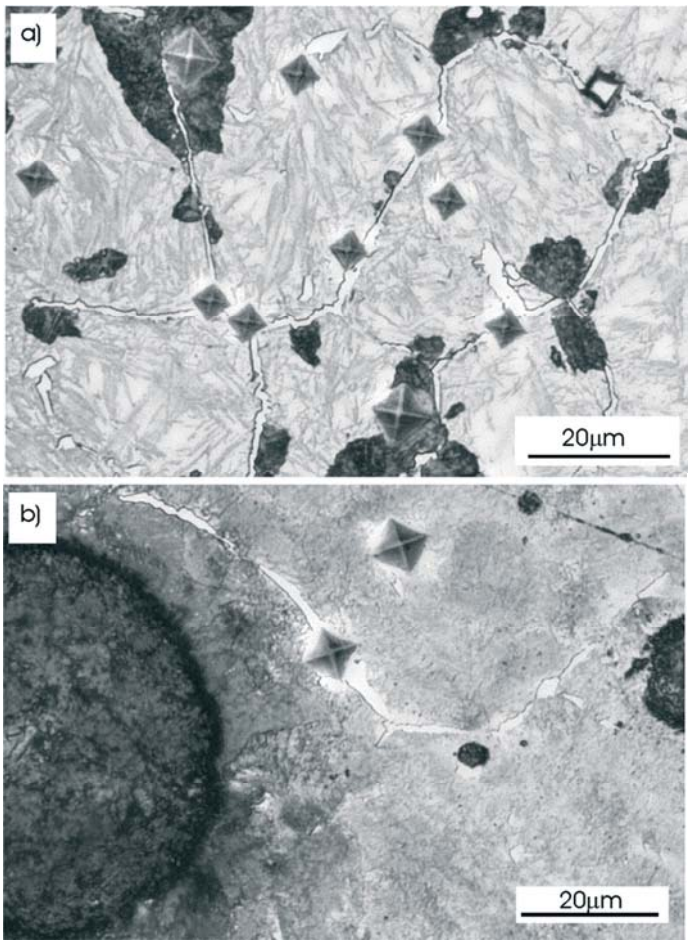
Rys. 110. Mikrostruktura próbki żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025°C o grubości 6 mm i chłodzonej do temperatury pokojowej, traw. 2% nital

Niektóre ziarna perlitu zarodkują i rosną wewnątrz ziaren austenitu (rys. 106, 109). Grubość siatki w próbce o grubości 6 mm na tle perlitu jest mniejsza, niż występującej na tle martenzytu w próbce o grubości 3 mm. Struktura końcowa próbki o grubości 3 mm (chłodzenie w powietrzu do temperatury pokojowej) składa się z w pełni wykształconej siatki cementytu wtórnego (zawartość cementytu siatkowego 4,2%) sięgającej do wydzieleń grafitowych, perlitu w ilości 11% oraz martenzytu (rys. 107). Mniejsza prędkość chłodzenia (3,6 K/s) próbek o grubości 6 mm sprawia, iż osnowa jest w przewadze perlityczna z mniejszą zawartością cementytu siatkowego wynoszącą 2,9% oraz z niewielką zawartością ferrytu – 0,8% (rys. 110).

W celu potwierdzenia, iż w przypadku chłodzenia próbki o grubości 3 lub 6 milimetrów tworząca się siatka jest cementytowa, przeprowadzono pomiary mikrotwardości metodą Hanemanna przy obciążeniu 0,2 N. Mikrostrukturę wraz z odciskami mikrotwardości przedstawiono na rysunku 111.

Grubość siatki cementytowej należy oszacować na 1 do 2μm. Stosując obciążenie 0,2 N odcisk wgłębnika jest większy od grubości siatki. Jednakże odciski wykonane na powierzchni siatki i otaczającego ją martenzytu (rys. 111a), a szczególnie w przypadku otaczającego ją perlitu (rys. 111b) są mniejsze niż wykonane na powierzchni samego martenzytu lub perlitu.

Mikrotwardość zmierzona na siatce w otoczeniu martenzytu mieści się w granicach od 1102 do 1183 HV, natomiast mikrotwardość samego martenzytu od 934 do 1065 HV. Mikrotwardość siatki cementytowej otoczonej perlitem mieści się w granicach od 579 do 609 HV, przy czym twardość samego perlitu jest w granicach od 479 do 501 HV. Wyniki pomiarów mikrotwardości potwierdzają fakt, iż fazą tworzącą siatkę jest cementyt.



Rys. 111. Odciski mikrotwardości na zgładach próbek chłodzonych do temperatury otoczenia o grubości: a) 3 mm, b) 6 mm,

W żeliwie chłodzonym z większą prędkością (próbki o grubości 1 lub 1,5 mm – prędkość chłodzenia odpowiednio 20,7 lub 16,8 K/s) wydzielanie cementytu siatkowego jak i przemiana eutektoidalna są silnie hamowane. Siatka cementytu, jak i towarzyszący jej perlit występują w nielicznych obszarach granicznych ziaren eutektycznych na tle martenzytu.

Osnowa metalowa płytki o grubości 12 mm (prędkość chłodzenia 1,3 K/s) jest perlityczno-ferrytyczna, ze zdecydowaną przewagą ścisłego perlitu i całkowicie pozbawiona cementytu siatkowego.

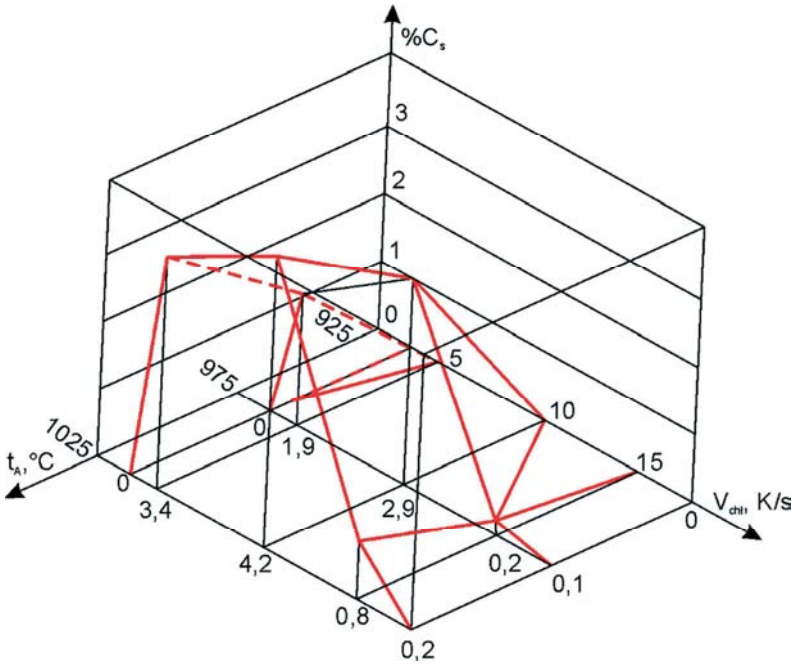
Na podstawie ilościowych badań metalograficznych określono stopień zajścia przemiany eutektoidalnej η jako funkcji prędkości chłodzenia (grubości próbki) i temperatury austenityzowania (tab. 17) dla próbek chłodzonych do temperatury otoczenia.

Tabela 17. Stopień zajścia przemiany eutektoidalnej η %obj. w zależności od temperatury austenityzowania i prędkości chłodzenia (grubości próbki)

	$V_{chł800-600}$, K/s				
t_A, °C	1,3	3,6	10,9	16,8	20,7
925	97,2	21,6	0,6	0	0
975	100	99,0	2,9	0,3	0,1
1025	100	100	11,1	2,8	0,4
grubość próbki, mm	12	6	3	1,5	1

Z danych zawartych w tabeli 17 wynika, iż stopień zajścia przemiany eutektoidalnej η zwiększa się dla tej samej prędkości chłodzenia wraz z temperaturą austenityzowania. Wynik ten świadczy o zmniejszaniu hartowności żeliwa pod wpływem wzrostu temperatury austenityzowania.

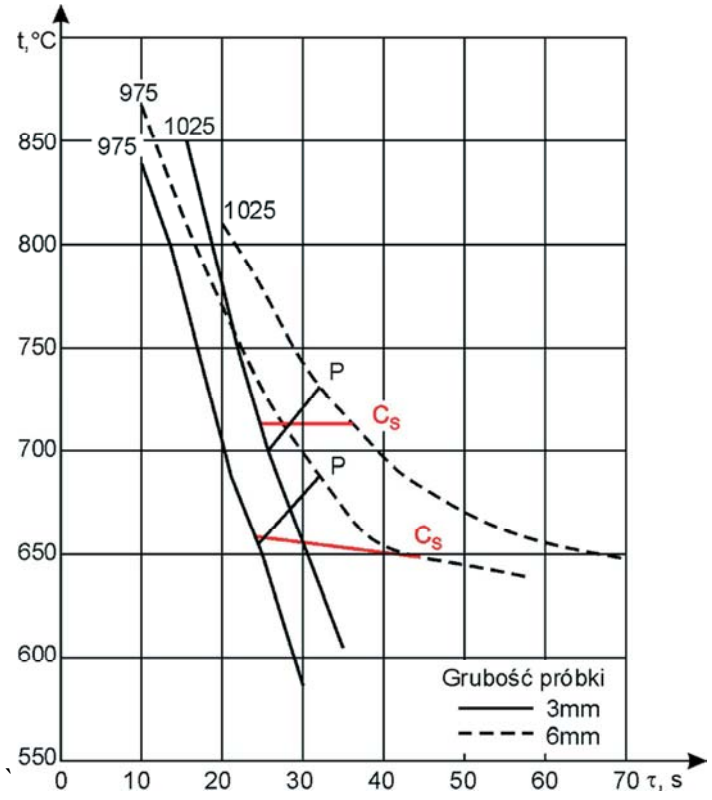
Ilościowa analiza metalograficzna na podstawie, której sporządzono wykres zawartości siatkowego cementytu wtórnego jako funkcji temperatury austenityzowania i prędkości chłodzenia (rys. 112) wykazała, iż zawartość cementytu wzrasta w żeliwie ciągle wraz ze wzrostem temperatury austenityzowania.



Rys. 112. Zawartość cementytu wtórnego C_s jako funkcja temperatury austenityzowania t_A i prędkości chłodzenia $V_{chł}$. Liczby w płaszczyźnie t_A–$V_{chł}$ wykresu oznaczają zawartość cementytu wtórnego w % objętościowych

Wpływ prędkości chłodzenia na zawartość cementytu wtórnego jest niemonotoniczny. Istnieje maksimum zawartości cementytu siatkowego w próbkach o grubości 3 mm (10,9 K/s). Maksymalną zawartość cementytu wtórnego wynoszącą 4,2% otrzymuje się po austenityzowaniu w temperaturze 1025∀C dla prędkości chłodzenia 10,9 K/s (rys. 112). Wystąpienie maksimum zawartości cementytu wtórnego dla pośredniej wartości prędkości chłodzenia można wyjaśnić tym, że przy większej prędkości chłodzenia ulega ograniczeniu możliwość dyfuzji węgla do granic ziaren, niezbędnego tam do utworzenia cementytu. W żeliwie chłodzonym z mniejszą prędkością predestynowana jest natomiast przemiana perlityczna, a nadmiar węgla może być odprowadzony dyfuzyjnie do wydzieleń grafitowych i krystalizować jako grafit wtórny.

Znajomość krzywych chłodzenia oraz ilościowego składu strukturalnego próbek żeliwa pozwoliły na sporządzenie fragmentu wykresu CTPc, uwzględniającego wydzielanie cementytu wtórnego (rys. 113).



Rys. 113. Fragment wykresu CTPc żeliwa sferoidalnego w zakresie prędkości chłodzenia odpowiadających tworzeniu się cementytu siatkowego (P – 1% przemiany perlitycznej, C_S – 1% cementytu siatkowego, liczby przy krzywych chłodzenia oznaczają temperaturę austenityzowania)

Na podstawie interpolowanych liniowo wyników ilościowej analizy metalograficznej na wykresie CTPc (rys. 113) zaznaczono izolinie, odpowiadające zajściu przemiany perlitycznej w stopniu 1% (P) oraz izolinie odpowiadające zajściu wydzielania 1% cementytu siatkowego (C_S).

Z wykresu wynika, iż zwiększenie temperatury austenityzowania od 975 do 1025∀C zwiększa temperaturę początku wydzielania cementytu wtórnego, jak i temperaturę początku przemiany perlitycznej. Izolinia odpowiadająca wydzielaniu 1% cementytu siatkowego ma zapewne swoje maksimum temperatury dla prędkości chłodzenia próbki o grubości około 3 mm.

Badaniom dyfrakcyjnym rentgenowskim poddano próbki żeliwa o grubości 3 mm austenityzowane w temperaturze 975 lub 1025∀C. Określono stopień nasycenia węglem martenzytu i austenitu szczątkowego oraz zawartość procentową austenitu szczątkowego.

Zawartość węgla w martenzycie C_M wyliczono z zależności [45]:

$$C_M = \frac{\frac{c}{a} - 1}{0{,}046} \tag{14}$$

Stopień tetragonalności martenzytu obliczono na podstawie położeń kątowych linii (011) i (110) martenzytu ze wzoru [45]:

$$\frac{c}{a} = (2\frac{sin^2\Theta_{(011)}}{sin^2\Theta_{(110)}} - 1)^{-0{,}5} \tag{15}$$

gdzie:

c, a – parametry sieciowe komórki martenzytu, nm,
$\Theta_{(011)}$ – położenie kątowe linii (011) martenzytu,
$\Theta_{(110)}$ – położenie kątowe linii (110) martenzytu.

Parametr sieciowy austenitu wyliczono ze wzoru:

$$a_\gamma = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{\{200\}}}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{16}$$

gdzie:

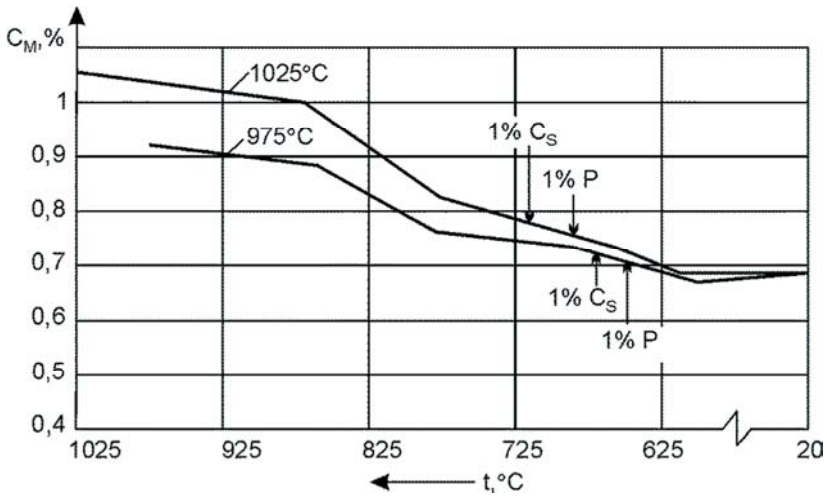
a_γ – parametr sieciowy austenitu, nm,
λ – długość fali promieniowania $Co_{K\alpha}$ = 0,179021 nm,
$\Theta_{\{200\}}$ – położenie kątowe linii {200} austenitu,
h, k, l – wskaźniki płaszczyzn wg Millera.

Zawartość procentową węgla w austenicie C_γ o parametrze sieciowym a_γ wyliczono ze wzoru [58]:

$$\%C_\gamma = \frac{a_\gamma - 0{,}35621}{0{,}0041} \tag{17}$$

Zawartość austenitu szczątkowego określono metodą bezpośredniego porównania Averbacha-Cohena [15]. Porównywano intensywność linii (200) austenitu i dubletu linii (011) (110) martenzytu.

Z dyfrakcyjnych badań rentgenowskich zgładów próbek o grubości 3 mm chłodzonych z temperatury 975 lub 1025°C (rys. 114) wynika, że zawartość węgla w austenicie wykazuje ciągły spadek.



Rys. 114. Zmiany zawartości węgla w martenzycie żeliwa chłodzonego z temperatury 975 lub 1025°C w funkcji temperatury oziębiania

Zawartość węgla w osnowie wyznaczona na podstawie tetragonalności martenzytu bezpośrednio po oziębianiu z temperatury austenityzowania 975°C wynosi 0,92 % C, a oziębianego z temperatury 1025°C-1,05% C.

Przemiana perlityczna w żeliwie austenityzowanym w temperaturze 1025°C rozpoczyna się w temperaturze, w której zawartość węgla w austenicie zmniejszyła się względem zawartości początkowej do zawartości 0,78% C. Jest to wartość większa od zawartości węgla w eutektoidzie w stanie równowagi [71].

Wyniki badań metalograficznych ilościowych, dyfrakcyjnych rentgenowskich, pomiarów twardości próbek o grubości 3 mm chłodzonych po austenityzowaniu w temperaturze 975 lub 1025°C przedstawiono w tabeli 18.

Próbki żeliwa o grubości 3 mm austenityzowane w temperaturze 1025°C przełamywano statycznie na prasce hydraulicznej. Jedną część przeznaczono na zgład metalograficzny, drugą, zaś stanowiącą przełom poddawano bezpośrednio badaniom dyfrakcyjnym rentgenowskim. Badania te miały na celu ocenę pękania żeliwa o różnym stanie osnowy (zawartość węgla w osnowie, struktura, obecność wydzieleń) wywołanym obróbką cieplną poprzez interpretację różnic w rentgenogramach przełomów i zgładów metalograficznych.

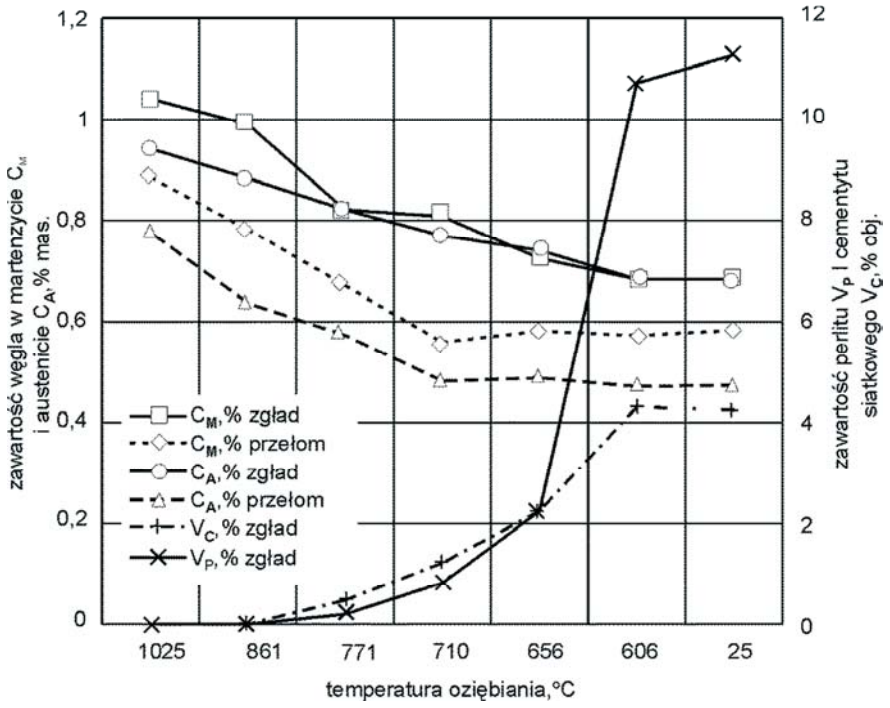
Tabela 18. Wyniki ilościowych badań metalograficznych, dyfrakcyjnych i twardości HV10

		Temperatura austenityzowania, t_A, °C											
		975						1025					
Czas chłodzenia, s		10	15	20	25	30	Pow.	10	15	20	25	30	Pow.
Temperatura oziębiania, °C		847	776	680	638	586	20	861	771	710	656	606	20
Skład struktury, % obj.	G	12,8	11,9	9,7	10,0	9,4	11,3	10,8	10,4	10,9	9,0	11,0	9,5
	F	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
	P	0,0	0,0	0,2	1,4	1,8	2,9	0,0	0,2	0,8	2,1	10,6	11,1
	C_s	0,0	0,2	0,4	1,7	1,9	2,9	0,0	0,4	1,1	2,1	4,3	4,2
	ξ	0,0	0,0	0,2	1,4	1,8	2,9	0,0	0,2	0,8	2,1	10,7	11,2
Badania dyfrakcyjne zgładów	C_M%	0,86	0,76	0,73	0,70	0,67	0,68	0,99	0,82	0,77	0,73	0,68	0,68
	V_A%	17,6	14,8	22,5	19,6	23,3	14,6	22,4	19,7	20,9	20,1	15,5	16,1
	C_A%	0,75	0,73	0,70	0,77	0,74	0,72	0,88	0,82	0,80	0,72	0,68	0,68
Badania dyfrakcyjne przełomów	C_M%	-	-	-	-	-	-	0,79	0,68	0,56	0,58	0,57	0,58
	C_A%	-	-	-	-	-	-	0,63	0,58	0,48	0,49	0,48	0,48
Twardość zgład	HV10	647,2	636,2	621,4	630,6	626,8	626,4	628,8	615,2	615,3	620,6	579,4	581,5

G – grafit, F – ferryt, P – perlit, C_s – cementyt siatkowy, M – martenzyt, A – austenit, C_M – zawartość węgla w martenzycie, C_A – zawartość węgla w austenicie, V_A – udział objętościowy austenitu

Dokonywano zapisów w zakresie kątów 2N od 48,0∀do 62,0∀. W tym zakresie kątowym występują najsilniejsze linie dyfrakcyjne należące do martenzytu (011) (110) do austenitu (111), (200) oraz cementytu (121).

Na podstawie wyników dyfrakcyjnych badań rentgenowskich i ilościowej analizy metalograficznej sporządzono wykres zmian zawartości węgla w martenzycie (C_M), austenicie (C_A) mierzonej na powierzchni zgładu lub przełomu oraz zmian zawartości cementytu siatkowego V_c i perlitu V_p jako funkcji temperatury oziębiania żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1020°C (rys. 115).



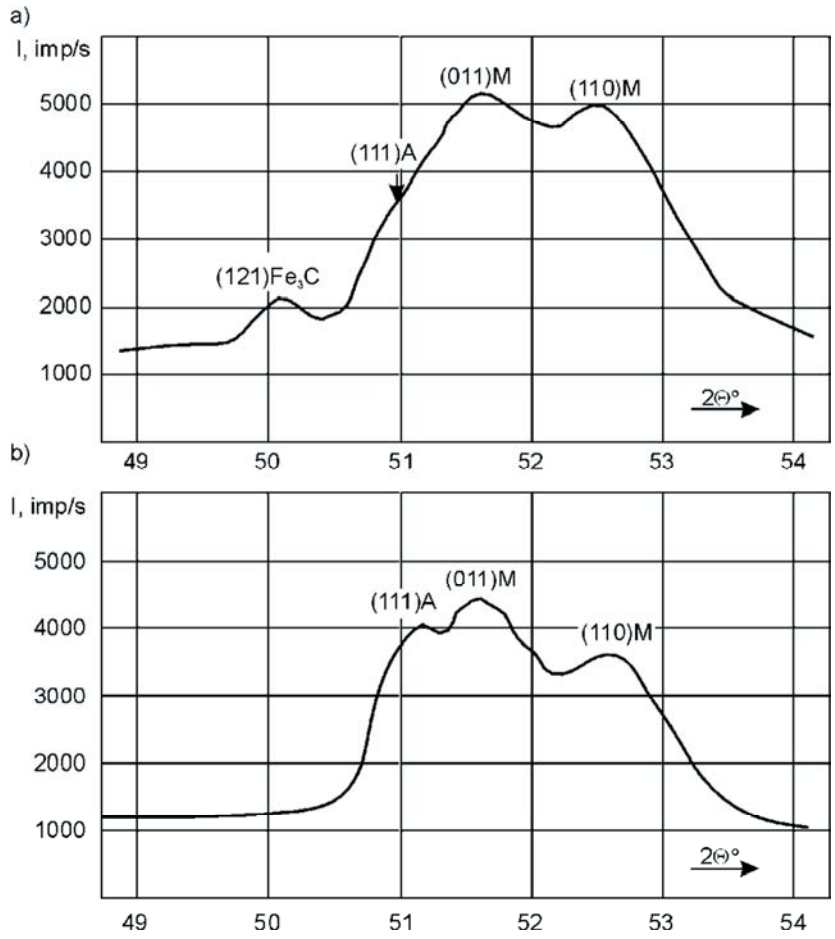
Rys. 115. Zawartość węgla w martenzycie C_M, austenicie C_A oraz udział objętościowy cementytu siatkowego V_C, perlitu V_P jako funkcja temperatury oziębiania żeliwa o grubości 3 mm

Zawartość węgla zmierzona na zgładach zarówno w austenicie, jak i martenzycie wykazuje ciągły spadek wraz z obniżaniem temperatury oziębiania. W próbkach oziębianych z temperatury niższej od 771°C, a więc temperatury, w której tworzą się pierwsze ziarna perlitu i cementytu siatkowego zawartość węgla w obu tych fazach jest praktycznie jednakowa (rys.115). Zawartość węgla w austenicie i martenzycie zmierzona na powierzchni przełomów wykazuje ciągły spadek do temperatury 710°C, po czym stabilizuje się. Zawartość węgla w austenicie jest mniejsza niż w martenzycie w całym zakresie temperatury oziębiania.

Zawartość węgla zmierzona na powierzchni zgładów jest większa, niż zmierzona na podstawie dyfraktogramów z powierzchni przełomów (rys.115).

Na dyfraktogramach z przełomów żeliwa hartowanego z temperatury mniejszej od 710∀C widoczne są linie cementytu. Przykład stanowią dyfraktogramy żeliwa austenityzowanego w temperaturze 1025∀C i chłodzonego w powietrzu do temperatury otoczenia (rys. 116).

Dyfraktogram z powierzchni przełomu zawiera linię należącą do cementytu, obecność austenitu szczątkowego zaznacza się tylko zniekształceniem zbocza linii dyfrakcyjnej zaznaczonym strzałką na rysunku 116a.



Rys. 116. Dyfraktogramy: a) przełomu, b) zgładu żeliwa chłodzonego w powietrzu do temperatury pokojowej [76]

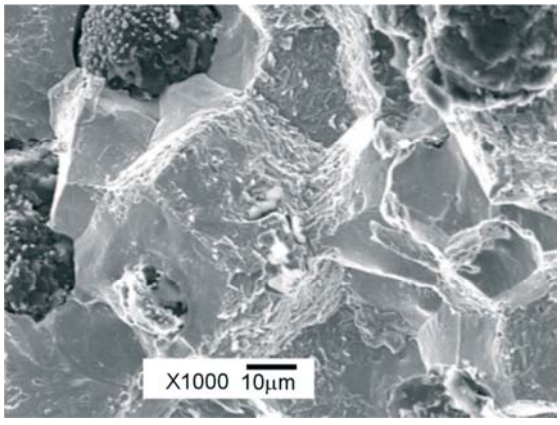
Granicę wykrywalności cementytu w próbkach litych stali metodą dyfrakcji rentgenowskiej ocenia się od 5 do 10% objętościowych [82]. Z badań własnych przeprowadzonych na dyfraktometrze rentgenowskim, przy stosowaniu filtrowanego żelazem promieniowania lampy z anodą kobaltową wynika, że należałoby przyjąć tę dolną granicę wykrywalności. Ilościowa analiza metalo-

graficzna (zgład) wykazała maksymalną zawartość cementytu 4,2% (tab. 18), a więc metodą dyfrakcji rentgenowskiej ów cementyt nie mógł być ujawniony. Z powyższego wynika, iż przełom w próbce żeliwnej przebiega wzdłuż powierzchni odsłaniających większe ilości cementytu, a zatem wzdłuż siatki cementytowej. Jest to wynik dosyć oczywisty. Istotne jest pytanie o przebieg drogi pękania w żeliwie. Czy wzdłuż granic ziaren eutektycznych, czy też „od grafitu do grafitu" w poprzek granic ziaren eutektycznych?

Odpowiedź na to pytanie umożliwia analiza zawartości węgla w martenzycie i austenicie. Zawartość węgla określona na powierzchni przełomu mniejsza jest w każdym przypadku niż określona z powierzchni zgładu. Informacje wynikające z dyfraktogramów powierzchni zgładów są odbiciem uśrednionego stanu struktury próbki. Powierzchnia przełomu przebiega natomiast przez obszary, w których zapoczątkowanie i rozwój pęknięcia jest najłatwiejszy, a więc poprzez obszary o szczególnych cechach mikrostruktury.

Dla wyjaśnienia obserwowanych różnic pomiędzy wynikami otrzymanymi ze zgładów i przełomów należałoby zwrócić uwagę na stan mikrosegregacji chemicznej osnowy żeliwa oraz jego strukturalne skutki.

Obszary graniczne ziaren eutektycznych są wzbogacone w węgiel i mangan [81]. Wobec powyższego, żeliwo po zahartowaniu będzie charakteryzować się większym nasyceniem węglem martenzytu w obszarach granicznych ziaren eutektycznych. W tych obszarach pozostaje po hartowaniu podwyższona zawartość austenitu szczątkowego z uwagi na obniżoną wartość temperatury M_s. Skoro dyfraktogramy uzyskane z powierzchni przełomu informują o obniżonym stężeniu węgla w martenzycie i austenicie szczątkowym względem dyfraktogramów z powierzchni zgładu oraz mniejszej zawartości austenitu szczątkowego, należy przyjąć, iż pękanie w osnowie przebiega zasadniczo od grafitu do grafitu, a nie wzdłuż powierzchni granicznej ziaren eutektycznych. Przełom żeliwa wskazuje na kruche pękanie międzykrystaliczne (rys. 117).



Rys. 117. Mikrofraktografia przełomu kruchego międzykrystalicznego próbki żeliwa o grubości 3 mm austenityzowanego w temperaturze t_A = 1025°C, chłodzonego do temperatury pokojowej, SEM, pow. 1000x

4. WNIOSKI KOŃCOWE

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków.

- Obróbka cieplna z przemianą eutektoidalną pozwala w szerokim zakresie kształtować strukturę osnowy metalowej żeliwa, determinującą cechy użytkowe odlewów z niestopowego żeliwa sferoidalnego.
- Odlewy o największej plastyczności lub zadanej relacji właściwości plastycznych i wytrzymałościowych można uzyskać ferrytyzowaniem dwustopniowym w temperaturze tuż poniżej Ar_{12}. Z wykresu zależności ilości ferrytu i perlitu w funkcji czasu wychładzania można dokonać wyboru wartości czasu gwarantującego pożądane relacje ilościowe tych składników, a więc potrzebne właściwości mechaniczne.
- Opracowane wykresy CTPc i zależności struktury końcowej jako funkcji prędkości chłodzenia mogą służyć do prognozowania składu struktury w dużym zakresie zmienności grubości ścianki odlewu podczas normalizowania. Informacje wynikające z przedstawionych wykresów CTPc, mogą być wykorzystane przy doborze parametrów obróbki cieplnej (sposób, temperatura austenityzowania, prędkość podchładzania lub chłodzenia), podczas której niedopuszczalne jest wystąpienie w strukturze produktów przemiany eutektoidalnej np. podczas wytwarzania żeliwa ADI lub ulepszania cieplnego.
- Zwiększanie temperatury austenityzowania wydłuża czas początku izotermicznej przemiany eutektoidalnej w temperaturze bliskiej Ar_{11} z jednoczesnym jego skracaniem w temperaturze bliskiej Ar_{12}. Zwiększanie temperatury austenityzowania powoduje zatem zmniejszenie hartowności żeliwa.
- Wydłużenie czasu austenityzowania powoduje sukcesywne zmniejszanie udziału przemiany perlitycznej podczas przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych.
- W przypadku przemiany eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych wzrost temperatury austenityzowania skutkuje zwiększeniem temperatury Ar_{11} oraz Ar_{12} w przedziale prędkości chłodzenia, w którym przemiana rozpoczyna się wg układu metastabilnego z równoczesnym zmniejszeniem wartości temperatury Ar_{11} oraz Ar_{12} w zakresie prędkości chłodzenia, w którym przemiana rozpoczyna się wg układu stabilnego.
- Zwiększanie temperatury austenityzowania sprzyja tworzeniu struktur wg układu metastabilnego.

- Przyjęte parametry austenityzowania i ciągłego chłodzenia nie wykazały istnienia zakresu prędkości chłodzenia, w którym można by uzyskać w niestopowym żeliwie sferoidalnym całkowicie perlityczną osnowę.
- Ujednorodnienie żeliwa podczas austenityzowania oraz niższa temperatura, od której rozpoczyna się ciągłe chłodzenie poprzez zakres przemiany eutektoidalnej zwiększa hartowność żeliwa. Z tego powodu korzystna jest obróbka cieplna z wysokotemperaturowym austenityzowaniem i następnym podchłodzeniem do zakresu nadkrytycznego z następnym ciągłym chłodzeniem.
- Cechy stereologiczne grafitu, stan niejednorodności chemicznej i niejednorodności strukturalnej osnowy żeliwa, wynikające z warunków krystalizacji pierwotnej mają znaczący wpływ na kinetykę i strukturę końcową żeliwa po przemianie eutektoidalnej w warunkach anizotermicznych. Większa powierzchnia właściwa grafitu, krótsze drogi dyfuzji (żeliwo z drobnym grafitem kulkowym lub płatkowym) sprzyjają przemianie wg układu stabilnego. W wyniku ciągłego chłodzenia poprzez zakres temperaturowy przemiany eutektoidalnej z prędkością 0,02 K/s żeliwa z drobnym grafitem kulkowym można uzyskać żeliwo w pełni ferrytyczne.
- Zarówno ferrytyzowanie dwustopniowe, jak i normalizowanie odlewów grubościennych z zabiegiem długotrwałego austenityzowania sprzyja zmniejszaniu niejednorodności twardości na przekroju odlewu. Jest to pozytywny skutek obróbki cieplnej żeliwa z przemianą eutektoidalną.
- Wysoka temperatura austenityzowania (duża początkowa zawartość węgla w austenicie), mała skłonność żeliwa do grafityzacji podczas przemiany eutektoidalnej oraz prędkość chłodzenia większa od prędkości chłodzenia w powietrzu płyty o grubości 12 mm (większa od ok. 1,3 K/s) są czynnikami sprzyjającymi wystąpieniu siatkowego cementytu wtórnego. Warunków sprzyjających tworzeniu tego składnika struktury należy zdecydowanie unikać.
- Badania fraktograficzne i dyfrakcyjne rentgenowskie identyfikują ścieżkę pękania żeliwa, która biegnie od grafitu do grafitu, a nie poprzez granice ziaren eutektycznych.

5. LITERATURA

[1] Antona P.L., Bonello L., 1976. Contributo alla conosceza del comportamento at trattamento termico di una ghisa sferoidale. La Fonderia Italiana 5, 129-134.

[2] Askeland D.R., Gupta S.S., 1975. Effect of Nodule Count and Cooling Rate on the Matrix of Nodular Cast Iron. Trans. Amer. Foundrymen's Soc. 83, 313-320.

[3] Askeland D.R., Gupta S.S., 1977. Einfluss der Graphitkugelzahl und der Abkuhlgeschwindigkeit auf die Gefagegrundmasse von Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei-Prax. 1, 1.

[4] Bermont V.M., Sikora J.A., 1998. Metallographic study on the influence of the morphology and distribution of graphite on the solid state transformations of grey and ductile cast iron. Int. J. Cast Metals Res. 11, 51-61.

[5] Bojko G.G., 1977. Evtektoidoe prevraščenie austenita pri nepreryvnom ochlaždeni čuguna o meždendrytnom grafitom. MiTOM 7, 70-71.

[6] Bonhomme E., Cizeron G., 1985. Transformations en conditio isotherme developpees dans une fonte a graphite spheroidal contenant une faille addition de molybdene. Memoires et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie 12, 633-642.

[7] Brown B. F., Hawkes M. F., 1951. Kinetics of Graphitization in Cast Iron. Transact. American Foundrym. Soc. 59, 181-198.

[8] Bunin K.P., 1956. O diagramme evtektoidnogo prevraščenia austenita v serom i kovkom čugune. Lit Proizv. 4, 17-19.

[9] Bunin K.P., 1966. Izotermičeskie prevraščenia austenita v otožennom magnevom čugune. Lit Proizv. 4, 23-24.

[10] Bylica A., 1972. Wpływ krzemu i manganu oraz szybkości grzania i chłodzenia na temperatury przemiany A_1 w żeliwie sferoidalnym. Rozprawy 113, Politechnika Śląska Gliwice.

[11] Bylica A., Orłowicz W., 1978. Kinetika prevraščenia austenita w vysokopročnom čugunie pri niepreryvnom ochlaždieni, Vestnik L.I.P. Lwów.

[12] Chang S., Shangguan D., Stefanescu D.M., 1992. Modeling of the liquid/solid and the eutectoid phase transformations in spheroidal graphite cast iron. Metallurgical Transactions A. 23(4), 1333-1346.

[13] Christian J.W., 1975. Theory of Transformations in Metals and Alloys. 2nd editio, Pt. 1, Pergamon Press Oxford.

[14] Cox G.J., Blower R., 1967. Production of intermediate grades of spheroidal graphite iron by heat treatments involving controlled cooling. The British Foundryman, 385-394.

[15] Cullity B.D., 1964. Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN Warszawa.

[16] Darwish N., Elliot R., 1993. Austempering of low manganese ductile irons. Materials Sci. and Technology 9(7), 572 – 586.

[17] Deike R., 1999. Einfluss von Spurenelementen auf die eutektische Erstarrung Und die eutektoide Umwandlung von Gusseisen. Giesserei 86(6), 175-182.
[18] Dorazil E., Kraus V., 1970. Vliv teploty austenizace na izotermicky rozpad austenitu u nelegovane tvarne litany. Slévárenstvi 12, 503-505.
[19] Drapal S., 1957. Vliv křemíku a chromu na eutektoidní přeměnu austenitu při plynulém ochlazování tvárné litiny. Hutnicke Listy 12, 1087-1094.
[20] Drapal S., 1961. Vliv manganu na eutektoidní přeměnu austenitu u temperované litiny. Slévárenstvi 9, 359-361.
[21] Dymski S., 1999. Kształtowanie struktury i właściwości mechanicznych żeliwa sferoidalnego podczas izotermicznej przemiany bainitycznej. Rozprawy 95. Wyd. Uczeln. ATR w Bydgoszczy.
[22] Fedorova S.A., Sidorenko O.G., Bagajewa L.M., 1973. Kinetika evtektoidnogo prevraščenia v serych chromistych čugunach. MiTOM 4, 65-66.
[23] Fraś E., Kapturkiewicz W., Burbelko A.A., Lopez H.F., 2001. Modeling of Phase transformation in ductile cast iron. Archiwum Odlewnictwa 1(1), 53-58.
[24] Gerval V., Lacaze J., 2000. Critical temperature Range in spheroidal graphite cast iron. ISIJ International 40(4), 386-392.
[25] Giršovič J.G., 1978. Spravočnik po čugunnomu litiu. Izd. Mašinostrojenie Leningrad.
[26] Guzik E., 2001. Procesy uszlachetniania żeliwa – wybrane zagadnienia, monografia nr 1M. Wyd. Archiwum Odlewinctwa Katowice.
[27] Hasse S., Röhrig K., 1999. Hochfeste Guβeisen mit Kugelgraphit – – moderne Werkstoffkonzepte mit maximalen Eigenschaftskombinationen. Gieβerei – Praxis. 4, 154 – 165.
[28] Hazotte A., Santos H., Lacaze J., 2003. Austenite/ferrite isothermal reaction in a 0.4% Mn spheroidal graphite iron. Int. J. Cast Metals Res. 16, 155-160.
[29] Hellal F., Lacaze J., Hazotte A., 1999. Initial stage of isothermal decomposition of austenite to ferrite and graphite in spheroidal graphite cast iron. Materials Sci. and Technology 15, 773-777.
[30] Herfurth K., 2007. Gusseisen – kleine Werkstoffkunde eines viel genutzten Eisenwerkstoffs. Konstr+Giessen 1(32), 2-12.
[31] Herfurth K., Gansauge E., 1971. Kontinuierliches ZTU-Schaubild für unlegiertes Gusseisen mit Kugelgraphit. Freiberger Forschungshefte B163. Giessereiweisen, 77-91.
[32] Ikhlef A., Barreau G., Cizeron G., 1982. Evolutions Structurales AT Fontes G.S. Au cours de differents types de traitements thermiques. Hommes et Fonderie 1, 9-22.
[33] Jarzębski Z.M., 1987. Dyfuzja w metalach i stopach. Wyd. Śląsk Katowice.
[34] Johnson W.C., Kovacs B.V., 1978. The Effect of Additives on the Eutectoid Transformation of Ductile Iron. Metall. Trans. A(9), 219-229.

[35] Jonuleit A., (1977). Austenitkorngrossendiagram und einige Aspekte des Austenitkornwachstums fűr unlegiertes Gusseisen mit Kugelgraphit. Gissereitechnik 6 163-170.
[36] Jonuleit M., Herfuth L.K., Pasewald H.U., 1977. Ermittlung der Austenitkorngrosse von unlegiertem Gusseisen mit Kugelgraphit. Giessereitechnik 2, 35-38.
[37] Kaczorowski M., Krzyńska A., 2005. Badania żeliwa z grafitem kulkowym po dwustopniowym hartowaniu izotermicznym część I. Archiwum Odlewnictwa 5(17), 123-130.
[38] Kaczorowski M., Krzyńska A., Myszka D., 2004. Własności mechaniczne żeliwa sferoidalnego po dwustopniowym hartowaniu izotermicznym. Archiwum Odlewnictwa 4, 229.
[39] Kaczorowski M., Krzyńska A., Psoda M., 2004. Badania strukturalne żeliwa sferoidalnego po dwustopniowym hartowaniu izotermicznym. Archiwum Odlewnictwa 4,.127-138.
[40] Kapturkiewicz W., 2000. Modelowanie wzrostu perlitu w żeliwie sferoidalnym. Solidification of Metals and Alloys 2(44), 167-174.
[41] Kędzierski Z., 1988. Przemiany fazowe w metalach i stopach. Wyd. AGH Kraków.
[42] Kobayashi T., Yamada S., 1996. Effect of holding time in the (alpha + + gamma) temperature range on toughness of specially austempered ductile iron. Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Sci. 27A(7), 1961 – 1971.
[43] Kosowski A., Podrzucki C., 1981. Żeliwo stopowe. Wyd. AGH Kraków.
[44] Kosowski A., Styrkosz J., Tyrała E., 2001. Wpływ mikrosegregacji na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego obrabianego cieplnie. Acta Metallurgica Slovaca 7, 383-388.
[45] Kurdjumov G.V., 1976. Kristaličeskaja rešetka martensita, mechanism A-M prevraśćenia i povedenie ugleroda v martensite. Fizika Mettallov i Metalloviedenie 42(3), 529-545.
[46] Lacaze J., 1999. Pearlite growth in cast irons: a review of literature data. Int. J. Cast Metals Res. 11, 431-436.
[47] Lacaze J., Boudot A., Gerval V., Oquab D., Santos H., 1996. The role of manganese and copper in the eutectoid transformation of spheroidal graphite cast iron. Metallurgical and Materials Transactions A.(28), 1997-2015.
[48] Lacaze J., Gerval V., 1998. Modelling of the Eutectoid Reaction in Spheroidal Graphite Fe-C-Si Alloys. ISIJ International 38(7), 714-722.
[49] Laux W., 1977. Betriebspra ZTA – und ZTU Schaubilder fur die Warmebehandlung Grundlagen und Anwendung.VEB Verlag Technik Berlin.
[50] Lehman R., Tech B., Haynes R., 1973. Isothermal transformations of austenite in a spheroidal graphite cast iron. Brit. Foundryman 3, 85- 90.
[51] Lietaert F., 1979. The Eutectoid transformation in ductile iron castings. La Fonderie Belge 4, 12-22.

[52] Mayer H., 1973. Dickwandige Gusstucke aus Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei 60(7), 175.
[53] Mayer H., Hammerli F., 1971. Herstellung von hochwertigen Gusseisen mit Kugelgraphit – Erfahrungen und Erkentnisse (Schluss). Giesserei 58(18), 525-531.
[54] Mayer H., Hammerli F., 1972 Produkcja wysokojakościowego żeliwa sferoidalnego – doświadczenia praktyczne i wyniki badań. Przegląd Odlewnictwa 2, 56-61.
[55] Nakata T., Kasugai T., 1997. SH-CCT diagrams for welding and continuous cooling transformation behaviour for ductile cast iron. Int. J. Cast Metals Res. 10, 99-103.
[56] Nazarboland A., Elliott R. 1997, Influence of heat treatment parameters on stepped austempering of 0-37% Mn-Mo-Cu ductile iron. Materials Sci. and Technology 13, 223 – 231.
[57] Novikov I.I., 1978. Teoria termićeskoj obrabotki metallov. Izd. Metallurgia Moskva.
[58] Ogi K., Sawamoto A., Jin Y.,C. Loper Jr. C., R., 1989. Untersuchungen einiger Aspekte des Austenitisierungsprozesses bei Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei-Praxiss 6, 73-79.
[59] Okumoto T., Hasegawa K., Tanikawa M., 1971. Improving the mechanical properties of pearlitic ductile iron by two-step normalizing. Trans. Amer. Foundrymen's Soc. 79, 473-478.
[60] Oleszycki H., 1977. Wpływ wyżarzania na własności mechaniczne normalizowanego żeliwa sferoidalnego. Metaloznawstwo i Obróbka cieplna 27, 23-26.
[61] Oleszycki H., 1982.Rola zabiegów cieplnych w kształtowaniu struktury perlitycznej I właściwości mechanicznych niestopowego żeliwa sferoidalnego. Rozprawy nr 7. Wyd. Uczeln. ATR w Bydgoszczy.
[62] Oleszycki H., Ławrynowicz Z., 1980. Wpływ warunków austenityzowania oraz sposobu chłodzenia na położenie temperatury eutektoidalnej i temperatury początku grafityzacji w niestopowym żeliwie sferoidalnym. BTN Bydgoszcz 12, 81-99.
[63] Orłowicz W., 1985. Przemiana przechłodzonego austenitu w niestopowym żeliwie sferoidalnym. Zesz. Nauk. Politechniki Rzeszowskiej 8, 89-94.
[64] Pachowski M., 1986. Badania procesu rozpuszczania grafitu w żeliwie sferoidalnym. Metaloznawstwo i Obróbka Cieplna. 83-84, 3-6.
[65] Pachowski M., 1986. O rozpuszczaniu grafitu podczas austenityzacji żeliwa sferoidalnego. Metaloznawstwo i obróbka cieplna. 81-82, 15-18.
[66] Patterson W., 1963. Gusseisen –Handbuch. Giesserei-Verlag G.m.b.H Dusseldorf.
[67] Petriczenko A.M., Sołncew L.A., 1974. Povyšenije swojstw magniewogo čuguna, Naukowa Dumka, Kijew.
[68] Piaskowski J., Jankowski A., 1974. Żeliwo sferoidalne. WNT Warszawa.

[69] Pletnik R.I., Braun. M.P., 1964. Prevraščenie austenita v legirovannom vysokopročnom čugune pri nepreryvnom ochlaždeni, Lit. Proizv. 1, 32-33.
[70] Pletnik R.I., Braun. M.P., 1966. Izotermičeskaja obrobotka legirovannogo wysokopročnogo čuguna. Lit. Proizv. 1, 32-33.
[71] Podrzucki Cz., 1991. Żeliwo struktura właściwości zastosowanie T. 1. Wyd. ZG STOP Kraków.
[72] Popov A.A., 1964. Fazovyje prevraśćenia v železouglerodistych splavach. Izd. Maśgiz Moskva.
[73] Popov A.A., Popova L. E., 1965. Izotermičeske i termokinetyčeske diagrammy raspada pereochlaždennogo austenita. Izd. Metallurgia Moskva.
[74] Przybyłowicz K., 2007. Metaloznawstwo. WNT Warszawa.
[75] Radzikowska J., 1986. Uzupełnienie charakterystyk znormalizowanych gatunków żeliwa sferoidalnego niestopowego wykresami CTP_c. Prace Instytutu Odlewnictwa. Zeszyt C-D, 265-289.
[76] Ranatowski E., Sadowski J., Szykowny T., 1997. Ocena pękania żeliwa sferoidalnego w aspekcie badań rentgenograficznych. Zesz. Nauk. Politechniki Świętokrzyskiej, Mechnika 62, 343-350.
[77] Röhrig K., 1988. Ferritisierung und Perlitisierung in grauen Gusseisenwerkstoffen. Giesserei-Praxis 8, 101-114.
[78] Ryś J., 1995. Stereologia materiałów. Wyd. FOTOBIT-DESIGN Kraków.
[79] Salazar R.F., Herrera-Trejo M., Castro M., Mendez J.N., Torres J.T., Mendez M.N., 1999. Effect of Nodule Count and Cooling Rate on As-Cast Matrix of a Cu-Mo Spheroidal Graphite. J. of Materials Engineering and Performance 8(3), 325-329.
[80] Schissler J.M., 1986. Les Fontes G.S. Et Leurs Traitements Thermiques Hommes et Fonderie, 13-23.
[81] Schissler J.M., Le Dily D., Chobaut J.P., 1988. Structures Dual-Phase dans les fontes à graphite sphéroïdal. Hommes et Fonderies, 9-15.
[82] Senczyk D., 1982. Laboratorium z rentgenografii strukturalnej. Wyd. Politechniki Poznańskiej.
[83] Senkevič W.F., Fachrutdinova. M.H., 1958. Obrazowane grafinogo evtektoida v čugunach. Černaja Metallurgia 4, 443.
[84] Sołncew L. A., 1976. Vlijane otnošena C/Si na kinetiku prevraščenia austenita i strukturu vysokopročnogo čuguna. Lit. Proizv. 6, 3-4.
[85] Sołncew L. A., Ivanova L.P., Minjajło T.L., Pavluczenko A.M., 1976. Vlijanje temperatury nagreva na mikrostrukturu i svojstva magnjevogo tuguna. MiTOM 6, 29-32.
[86] Suarez O. M., Loper C.R. Jr., 2001. Discussion of "The Role of Manganese and Copper in the Eutectoid Transformation of Spheroidal Graphite Cast Iron". Metallurgical and Materials Transactions A. (32A), 2131.
[87] Szykowny T., 1995. Wpływ warunków krystalizacji pierwotnej żeliwa na anizotermiczną przemianę eutektoidalną. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 38, 119-130.

[88] Szykowny T., 2001. Badania produktów izotermicznej przemiany eutektoidalnej w niestopowym żeliwie sferoidalnym. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 50, 171-177.
[89] Szykowny T., 2001. Wpływ temperatury austenityzacji na izotermiczną przemianę Ar_1 w niestopowym żeliwie sferoidalnym. Acta Metallurgica Slovaca 7, 89-93.
[90] Szykowny T., 2002. Efekty dylatacyjne towarzyszące izotermicznej przemianie eutektoidalnej w żeliwie sferoidalnym. III Pomorska Konferencja Naukowa Inżynieria Materiałowa, Gdańsk – Wieżyca, 79-80.
[91] Szykowny T., 2005. Obraz izotermicznej przemiany eutektoidalnej w żeliwie sferoidalnym GJS-500-7. Archiwum Odlewnictwa 5(17), 303-312.
[92] Szykowny T., Oleszycki H., 1979. Wpływ niektórych warunków obróbki cieplnej na stopień nasycenia węglem austenitu niestopowego żeliwa sferoidalnego. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Mechanika 21, 77-94.
[93] Szykowny T., Oleszycki H. 1981. Struktura i twardość normalizowanego żeliwa sferoidalnego przy zmiennej grubości ścianek odlewu. BTN Bydgoszcz 13, 59-70.
[94] Szykowny T., Sadowski J., 1996. Wpływ czasu austenityzacji na izotermiczną przemianę eutektoidalną w żeliwie sferoidalnym. I Krajowa Konferencja Inżynieria Materiałowa'96, Gdańsk-Sobieszewo, 59-65.
[95] Szykowny T., Sadowski J., 2005. Rentgenostrukturalne badania przemiany eutektoidalnej w żeliwie EN-GJS-600-03. Archiwum Odlewnictwa 17(5), 247-252.
[96] Szykowny T., Sadowski J., Ciechacki K., 2006. Rola cementytu wtórnego w pękaniu żeliwa sferoidalnego. Archiwum Odlewnictwa 6(18), 77-82.
[97] Tanaka Y., Ikawa K., 1977. Grain refining heat treatment of spheroidal graphite cast iron and its mechanical properties. *44*MKO, Florencja, 719-730.
[98] Venugopalan D.A., 1990. Kinetic model of the $\gamma \rightarrow \alpha$+Gr Eutectoid Transformation in Spheroidal Graphite Cast Iron. Metallurgical Transactions A(21), 913-918.
[99] Volk W., 1973. Statystyka stosowana dla inżynierów. Wyd. WNT Warszawa.

KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY OSNOWY NIESTOPOWEGO ŻELIWA SFEROIDALNEGO STOSOWANEGO NA ELEMENTY MASZYN

Streszczenie

W przeglądzie literatury dotyczącej tematu pracy zwrócono uwagę na wpływ czynników związanych ze składem chemicznym żeliwa i parametrami austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach izotermicznych lub anizotermicznych.

Analiza danych literaturowych na temat kształtowania struktury żeliwa sferoidalnego podczas obróbki cieplnej z przemianą eutektoidalną wskazuje na rozbieżności lub wręcz sprzeczności, szczególnie w ocenie wpływu parametrów austenityzowania na kinetykę przemiany i strukturę końcową determinującą właściwości mechaniczne odlewów.

Do głównych zagadnień wymagających bliższego poznania zaliczono wpływ: sposobu i parametrów austenityzowania, wstępnie przeprowadzonych zabiegów cieplnych, cech stereologicznych grafitu, wydzielania przedeutektoidalnego na efekty przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych lub anizotemicznych.

Do badań przyjęto dwa gatunki niestopowego żeliwa sferoidalnego różniące się skłonnością do grafityzacji w stanie stałym. Odlano próbki YII (25 mm) oraz YIV (75 mm).

Wpływ poszczególnych czynników na przemianę eutektoidalną przedstawiono w postaci wykresów CTPi lub CTPc. Prześledzono kinetykę przemiany oraz sporządzono wykresy składu strukturalnego, w zależności od czasu wychładzania w warunkach izotermicznych lub prędkości chłodzenia w warunkach anizotermicznych. Wykresy te mają znaczenie dla praktyki obróbki cieplnej żeliwa. W przypadku przemiany zachodzącej w warunkach izotermicznych pozwalają na wybór wartości czasu wychładzania, któremu odpowiada ilościowy skład strukturalny, gwarantujący potrzebny zespół właściwości mechanicznych. Opierając się na wykresach CTPc i strukturze końcowej po przemianie w funkcji prędkości chłodzenia można prognozować strukturę i właściwości odlewu chłodzonego w sposób ciągły np. podczas normalizowania.

Na próbkach dylatometrycznych i metalograficznych wykonano ilościowe badania metalograficzne na mikroskopie świetlnym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM). Dokonywano pomiarów twardości, badań dyfrakcyjnych rentgenowskich oraz liniowej mikroanalizy rentgenowskiej (MAR).

Podczas przemiany w warunkach izotermicznych wyższa temperatura austenityzowania skutkuje początkowym tworzeniem struktur metastabilnych. Są one nietrwałe w temperaturze bliskiej Ar_{11} i w trakcie wychładzania ulegają grafityzacji. Trwałym produktem przemiany eutektoidalnej w temperaturze bliskiej Ar_{11} jest ferryt. W wyniku przemiany eutektoidalnej w temperaturze tuż

poniżej Ar_{12} otrzymano po krótkim czasie wychładzania dużą zawartość perlitu, szczególnie w żeliwie o małej skłonności do grafityzowania. Utworzony cementyt grafityzuje. W trakcie badań przemiany eutektoidalnej w warunkach izotermicznych wykazano nieznany dotychczas wpływ temperatury austenityzowania na kinetykę przemiany eutektoidalnej. Wzrost temperatury austenityzowania powoduje wydłużenie czasu do początku przemiany w temperaturze bliskiej Ar_{11} z jednoczesnym jego skróceniem w temperaturze bliskiej Ar_{12}.

Zwiększanie czasu austenityzowania zaznacza się zmniejszaniem skłonności żeliwa do przyjmowania struktur wg układu metastabilnego podczas przemiany w warunkach izotermicznych i wydłużaniem czasu do rozpoczęcia przemiany. Zaobserwowane oddziaływanie czasu austenityzowania wiąże się z postępującym ujednorodnieniem żeliwa.

Z badań wpływu temperatury austenityzowania na przemianę eutektoidalną w warunkach anizotermicznych wynika, że zwiększanie temperatury austenityzowania powoduje wzrost temperatury Ar_{11} i Ar_{12} w zakresie prędkości chłodzenia, w którym przemiana rozpoczyna się wyłącznie wg układu metastabilnego. W zakresie prędkości chłodzenia, w którym przemiana rozpoczyna się wyłącznie wg układu stabilnego temperatura Ar_{11} i Ar_{12} obniża się ze wzrostem temperatury austenityzowania. Zwiększanie temperatury austenityzowania, od której rozpoczyna się ciągłe chłodzenie zmniejsza hartowność żeliwa i sprawia, że w określonych warunkach może prowadzić do krystalizacji bardzo szkodliwego składnika struktury żeliwa – cementytu wtórnego w postaci siatki.

Celowe jest wysokotemperaturowe austenityzowanie żeliwa z podchłodzeniem do temperatury tuż powyżej Ar_{11} z następnym ciągłym chłodzeniem. Wymienione zabiegi cieplne zmniejszają mikroniejednorodność chemiczną i strukturalną, zapobiegają niebezpieczeństwu wydzielania cementytu wtórnego i zwiększają hartowność.

Ferrytyzowanie lub normalizowanie z zabiegiem wysokotemperaturowego austenityzowania, oprócz oczywistych zmian struktury i właściwości mechanicznych żeliwa, powoduje znaczące ujednorodnienie właściwości mechanicznych na przekroju odlewu grubościennego.

FORMING OF THE MATRIX STRUCTURE OF UNALLOYED DUCTILE IRON USED IN MACHINE ELEMENTS

Summary

In the overview of the literature concerning the subject of this paper attention has been drawn to an influence of the factors connected to the chemical composition of cast iron and austenitization parameters on the eutectoid reaction in the isothermal and anisothermal conditions.

Literature data analysis on the subject of structure shaping of ductile cast iron during heat treatment with the eutectoid reaction indicates that there are discrepancies or even contradictions, especially in the assessment of austenitization parameters' impact on the reaction's kinetics and the final structure that determines mechanical properties of castings.

The following issues have been selected for a closer investigation: impact of the way of austenitization and its parameters, impact of preliminary heat treatment operations, impact of stereological graphite's properties, impact of a pre-eutectoid precipitation on the eutectoid reaction in the isothermal and anisothermal conditions.

Two grades of plain ductile cast iron have been chosen for the research and the two differ in their tendency for graphitization in the solid state. Samples YII (25 mm) and YIV (75 mm) were cast.

The impact of each individual factors on the eutectoid reaction has been shown in the form of TTT or CCT graphs. The reaction's kinetics has been investigated and the graphs of the structural composition depending on the cooling time in the isothermal conditions and the cooling speed in the anisothermal conditions. These graphs are relevant for practices of cast iron's heat treatment. In the case of the reaction that takes place in the isothermal conditions the graphs make it possible to select the cooling time values, which in turn these correspond to the quantitative structural composition that guarantees the needed mechanical properties. By analyzing the CCT graphs and the final structure after the reaction in the function of cooling speed it is possible to predict the structure and properties of the casting cooled continuously, e.g. during normalization.

Quantitative metallographic research has been done on the dilatometric and metallographic samples using a light microscope and a transmission electron microscope (TEM). Hardness measurements, X-ray diffraction analysis, and X-ray microanalysis EPMA have all been performed.

During the reaction in the isothermal conditions a higher austenitizing temperature results in an initial creation of metastable systems. These are impermanent in a temperature close to Ar_{11} and in the process of cooling they graphitize. The permanent product of the eutectoid reaction is ferrite. In the process of the

eutectoid reaction in a temperature just below Ar_{12}, after a short time, a large amount of pearlite was obtained – especially in the cast iron with a small tendency for graphitization. The created cementite graphitizes. In the course of the eutectoid reaction analysis in the isothermal conditions there was revealed a thus far unknown influence of austenitizing temperature on the kinetics of the eutectoid reaction. A rise of the austenitizing temperature causes the increase of the time that is needed to start the reaction in a temperature close to Ar_{11} with its simultaneous decrease close to temperature Ar_{12}.

The increase of the austenitizing time is characterized by a lesser tendency for assuming structures according with the metastable system during the reaction in the isothermal conditions and the prolongation of time until the start of the reaction. The influence of the austenitizing time is connected to the progressive homogenization of cast iron.

Analyzing the research on the impact of the austenitizing temperature on the eutectoid reaction in the isothermal conditions it is evident that the increase of the austenitizing time results in an increase of temperatures Ar_{11} and Ar_{12} in the range of cooling time, in which the reaction starts exclusively according with the metastable system. In the range of cooling time where the reaction begins exclusively according with the stable system temperatures Ar_{11} and Ar_{12} decrease along with the austenitizing time increase. The fact of increasing the austenitizing temperature from which the continuous cooling starts causes a decrease of the hardenability of cast iron and leads in specific conditions to the crystallization of a very harmful component of cast iron – pro-eutectoid cementite in a grid form.

High-temperature austenitization of cast iron with a pre-cooling phase to temperature just above Ar_{11} followed by a continuous cooling is a fully valid operation. The listed heat treatment operations decrease chemical and structural microsegregation, prevent a possible pro-eutectoid cementite precipitation, and increase hardenability.

Ferritization and normalization with the process of high-temperature austenitization, apart from the obvious changes in structure and mechanical properties, cause significant homogenization of the mechanical properties at the section of a thick-walled casting.