

POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
im. TADEUSZA KOŚCIUSZKI

WYDZIAŁ MECHANICZNY  
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Praca Doktorska

**„KSZTAŁTOWANIE MIKROSTRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI  
MECHANICZNYCH W PROCESIE AKTYWOWANEGO  
SPIEKANIA STOPOWYCH PROSZKÓW Fe-Cr-Mo”**

*mgr inż. Jolanta Gut*

*Promotor: Prof. dr hab. inż. Jan Kazior*

Kraków 2009

**SPIS TREŚCI**

<b>1. WPROWADZENIE</b>	<b>4</b>
<b>2. AKTUALNY STAN ZAGADNIENIA</b>	<b>7</b>
2.1. ODDZIAŁYWANIE PIERWIASTKÓW STOPOWYCH NA KRZYWE PRZEMIAN PRZECHŁODZONEGO AUSTENITU I HARTOWNOŚĆ STALI	7
2.2. PRZEGLĄD ODDZIAŁYWANIA ZASTOSOWANYCH DODATKÓW STOPOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I MECHANICZNE SPIEKÓW	10
2.3. ANALIZA ZAGADNIENIA	19
<b>3. CEL I TEZA PRACY</b>	<b>26</b>
<b>4. ZAKRES BADAŃ</b>	<b>28</b>
4.1. MATERIAŁ DO BADAŃ	28
4.2. RODZAJE PRÓBEK ORAZ WARUNKI PRASOWANIA I SPIEKANIA	30
4.3. BADANIA GĘSTOŚCI I POROWATOŚCI	31
4.4. BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I STRUKTURY	32
4.5. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH	32
4.6. BŁĘDY POMIAROWE	33
<b>5. METODYKA BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH</b>	<b>34</b>
<b>6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA</b>	<b>36</b>
6.1. GĘSTOŚĆ I POROWATOŚĆ	36
6.2. BADANIA DYLATOMETRYCZNE	46
6.3. ANALIZA TERMICZNA	60
6.4. BADANIA STRUKTURALNE	65
6.5. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE	69
<b>7. WNIOSKI</b>	<b>99</b>
<b>8. LITERATURA</b>	<b>102</b>

## 1. WPROWADZENIE

Postęp w dziedzinie materiałów następuje dzisiaj szybciej niż kiedykolwiek w przeszłości. W krajach rozwiniętych gospodarczo za podstawę możliwości rozwoju całej techniki uważa się postęp w dziedzinie materiałów. Stymuluje on powstawanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych: silników, urządzeń elektrycznych i elektronicznych, urządzeń przetwarzających energię oraz wiele innych.

Inżynier musi dzisiaj, bardziej niż kiedykolwiek być świadomy roli nowych materiałów i ich potencjalnych zastosowań. Niewątpliwie nowatorskim rozwiązaniem w inżynierii materiałowej jest zastępowanie istniejących materiałów nowymi, które charakteryzują się lepszymi właściwościami z porównaniu z dotychczas stosowanymi. Zmianie materiału często towarzyszy przekonstruowanie całego wyrobu, w taki sposób aby potencjalne możliwości jakie oferuje nowy materiał, zostały maksymalnie wykorzystane.

Inżynier musi więc starannie porównywać i oceniać właściwości materiałów ponieważ końcowy efekt może zależeć od subtelnych szczegółów takiej analizy. Konieczna jest zatem głęboka wiedza o właściwościach materiałów, o technologii ich wytwarzania oraz zmianach mikrostruktury związanych z ich kształtowaniem plastycznym, łączeniem czy obróbką wykańczająca [1].

Nowoczesne technologie wytwarzania wyrobów gotowych, za jaką niewątpliwie uważana jest metalurgia proszków zajmuje szczególne miejsce wśród technik wytwarzania, z powodzeniem uzupełniając, konkurując lub zastępując klasyczne metody wytwarzania.

W ostatnich latach podstawowa wiedza z zakresu teorii spiekania spowodowała, że spiekane materiały stały się najbardziej rozwiniętą grupą w materiałach w inżynierii materiałowej. Jednocześnie jest ona intensywnie rozwijającą się dyscypliną naukową, badającą związki pomiędzy budową, właściwościami i metodami wytwarzania materiałów. Technologia metalurgii proszków z uwagi na swoją energooszczędność i materiałoszczędność wyraźnie góruje nad innymi, tradycyjnymi sposobami wytwarzania materiałów konstrukcyjnych. Dotyczy to szczególnie elementów o małych rozmiarach produkowanych wielkoseryjnie.

W ostatnich latach w związku z intensywnym rozwojem przemysłu motoryzacyjnego, można zaobserwować wzrost zainteresowania technologią metalurgii proszków. Przykładowo z materiałów spiekanych w mechanizmach jezdnych i transportowych wykonywane są elementy silników, pierścienie gniazd zaworów, kółka zębate pompy olejowej czy kółka zębate współpracujące z paskami zębatymi.

Podjęcie więc badań w zakresie wytwarzania spiekanych części mogących znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach techniki wydaje się uzasadnione.

Rozwój metod wytwarzania proszków żelaza i proszków stopowych miał miejsce w oparciu o potrzeby przemysłu maszynowego, który wytwarza w oparciu o technologię metalurgii proszków znaczne ilości części maszyn oraz materiałów specjalnych takich jak np.: spiekane łożyska porowate czy filtry metalowe.

Zauważyć można również znaczny rozwój w zakresie jakości wytwarzanych proszków żelaza i proszków stopowych, jak również znacznie większy asortyment wytwarzanych gatunków proszków, co znacznie zwiększyło możliwości ich zastosowań. Dlatego też w ostatnich latach w technologii metalurgii proszków jednym z głównych celów badawczych, jest znalezienie rozwiązania umożliwiającego w wyniku jednokrotnego prasowania i spiekania, podwyższenie gęstości i tym samym właściwości mechanicznych, w szczególności wytrzymałości zmęczeniowej spiekanych elementów konstrukcyjnych pracujących przy cyklicznie zmieniających się obciążeniach. Rozwiązanie tego problemu możliwe jest na drodze opracowania nowych proszków stopowych i najczęściej równocześnie koniecznej modyfikacji parametrów technologicznych poszczególnych etapów procesu wytwarzania spieków, zwłaszcza spiekania. Dotychczas jako dodatki stopowe do proszków żelaza z powodzeniem wykorzystywano, oprócz proszku grafitu, głównie elementarne proszki Ni, Cu, Mo (Distaloy). Chrom który jest powszechnie stosowanym dodatkiem stopowym w litych stalach konstrukcyjnych, dotychczas z wyjątkiem spiekanych stali nierdzewnych, nie znalazł szerszego zastosowania w spiekanych materiałach konstrukcyjnych. Wynika to z jego dużego powinowactwa do tlenu i konieczności stosowania atmosfer o bardzo niskim punkcie rosy. W początkowym okresie próbowano wprowadzać chrom do proszków żelaza w postaci żelazo-stopów Fe-Cr, ze względu na ich mniejsze powinowactwo do tlenu w porównaniu z powinowactwem proszku chromu w postaci elementarnej. Próby te nie dały jednak pozytywnych rezultatów,

głównie ze względu na niejednorodne rozmieszczenie chromu w osnowie spieku, przy powszechnie stosowanych warunkach izotermicznego spiekania (temperatura 1120°C, czas 1h). Po wielu latach intensywnie prowadzonych badań w szwedzkiej firmie Höganäs opracowano nowy, rozpylany wodą stopowy proszek Astaloy CrM, którego właściwości po raz pierwszy zaprezentowane zostały na Światowym Kongresie Metalurgii Proszków w Granadzie w 1998 roku.[2].

Przy wyborze proszku do badań w zakresie spiekanych materiałów konstrukcyjnych należy wziąć pod uwagę jego jakość i dostępność, a także możliwość zastosowania w warunkach przemysłowych, by wyniki badań mogły posiadać wartość użyteczną. Powyższe warunki spełnia wspomniany wyżej stopowy proszek gatunku Astaloy CrM. Proszek ten cechuje się dobrą prasowalnością i zapewnia dostateczną stabilność wymiarową po spiekaniu, a spieki wyróżniają się korzystnym pasmem hartowości[3]. Dlatego też przedmiotem badań w niniejszej pracy stały się rozpylane wodą stopowe proszki Astaloy CrM o składzie Fe- 3% cięż. Cr – 1,5 % cięż. Mo modyfikowanych borem w postaci proszku elementarnego i proszku B<sub>4</sub>C.

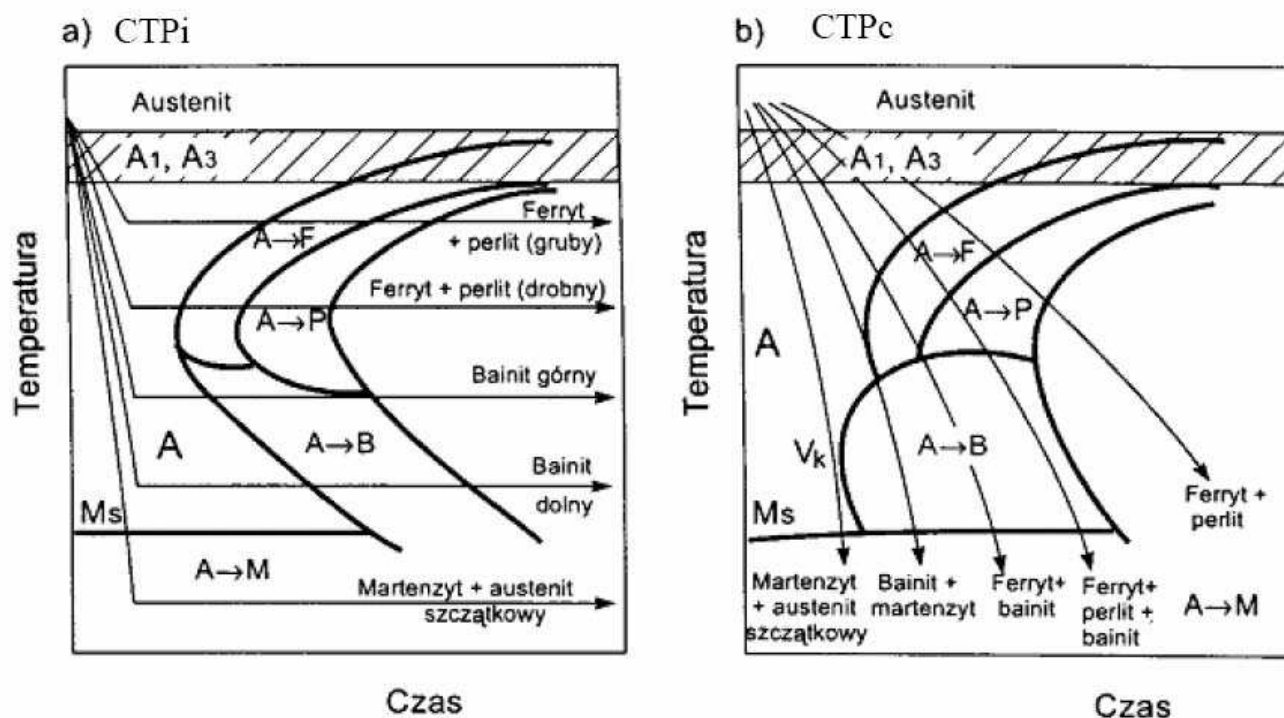
## **2. AKTUALNY STAN ZAGADNIENIA [4],[5],[6],[7].**

### **2.1. Oddziaływanie pierwiastków stopowych na krzywe przemian przechłodzonego austenitu i hartowność stali.**

Przebieg przemian przechłodzonego austenitu zależy przede wszystkim od jego składu chemicznego, stopnia ujednorodnienia i wielkości ziarna. Dla danej stali, w zależności od warunków austenitowania, wymienione cechy austenitu mogą wykazywać znaczne zróżnicowanie. Skład chemiczny austenitu może odpowiadać składowi chemicznemu stali tylko wówczas, gdy wszystkie węgliki i inne fazy uległy rozpuszczeniu. Nie rozpuszczone węgliki wiążąc pierwiastki stopowe i węgiel zmniejszają hartowność stali, z drugiej jednak strony hamują nadmierny wzrost ziarn austenitu. Wszystkie dodatki stopowe z wyjątkiem kobaltu zmniejszają szybkość krytyczną przy hartowaniu, a zatem przesuwają w prawo, tj. do dłuższych czasów, krzywą początku przemiany austenitu przechłodzonego. Pierwiastki nie tworzące węglików, rozpuszczające się jedynie w austenicie lub cementycie, jak np. Mn, Ni, Si, Al. i Cu, wpływają w zasadzie tylko „ilościowo” na przemianę austenitu, odsuwając krzywą przemiany od osi temperatur. Zostaje przy tym charakterystyczny kształt litery „C” krzywych rozpadu, a w temperaturach najmniejszych trwałości austenitu nakładają się na siebie strefy przemiany perlitycznej i bainitycznej w sposób ciągły.

W stalach zawierających pierwiastki węglikotwórcze – Cr, Mo, V, W i Ti – krzywe początku przemiany ulegają nie tylko odsunięciu od osi temperatur, co wpływa na zwiększenie trwałości austenitu przechłodzonego, lecz również zmienia się ich kształt. Obszary przemiany perlitycznej oraz bainitycznej zostają w tych stalach przedzielone zakresem zwiększonej trwałości austenitu, co ujawnia się w postaci charakterystycznej „zatoki” na krzywych CTP.

Zależnie od rodzaju i zawartości dodatków stopowych oraz węgla austenit może wykazywać większą trwałość w zakresie perlitycznym lub bainitycznym. Pierwszy przypadek dotyczy głównie stali chromowych, drugi zaś molibdenowych i wolframowych, wykazujących tym samym dużą skłonność do tworzenia struktur bainitycznych, m.in. przy chłodzeniu na powietrzu.



Rys.1. Schematyczne wykresy przemian austenitu przechłodzonego stali węglowej podeutektoidalnej a) CTPi przy chłodzeniu izotermicznym, b) CTPc przy chłodzeniu ciągłym [4].

Przedstawiony wpływ dodatków stopowych na krzywe izotermicznych przemian odnosi się w zasadzie również do krzywych przemian ciągłych. Można jednak ogólnie stwierdzić, że dla danej stali stopowej krzywe przemian ciągłych, w stosunku do krzywych izotermicznych, są przesunięte do dłuższych czasów i niższych temperatur.

Wpływ pierwiastków stopowych na wykresy CTP stali zaznacza się nie tylko zmianą położenia i kształtu krzywych przemian, lecz również przesunięciem punktu przemiany martenzytycznej  $M_s$  na osi temperatur. Większość pierwiastków obniża punkt  $M_s$ , zwiększając tym samym zawartość austenitu szczątkowego po zahartowaniu. Należy tu zaliczyć przede wszystkim Mn, a następnie Mo, Cr, Ni i Cu. Krzem praktycznie nie wywiera wpływu na punkt  $M_s$  stali, a działanie jego jest nieco intensywniejsze przy obecności innych dodatków, głównie chromu.

Omówiony wpływ dodatków stopowych na punkt  $M_s$  jest porównywalny jedynie dla określonej, stałej zawartości węgla w stali. Należy pamiętać, że dodatek stopowy wpływa tylko wtedy na krzywe CTP oraz punkt  $M_s$ , gdy jest



rozpuszczony w austenicie. Ma to szczególne znaczenie dla stali z pierwiastkami tworzącymi trudno rozpuszczalne fazy, jak np. węgliki w stalach zawierających V, Ti, Nb oraz Mo i W. Cząstki nierozpuszczalnych węglików nie tylko zubożają osnowę w dodatek stopowy, lecz ponadto działają jako ośrodki krystalizacji, przyspieszając przemianę perlityczną lub bainityczną.

Zmniejszenie krytycznej szybkości chłodzenia pod działaniem dodatków stopowych zapewnia stali większą hartowność, a więc możliwość hartowania na wskroś dużych przekrojów oraz stosowania powolniejszego chłodzenia np. w oleju lub w powietrzu, a tym samym zmniejszenia naprężeń hartowniczych.

Najintensywniej podwyższają hartowność Mn, Mo i Cr, a następnie, lecz nieco słabiej, Si i Ni. Jedynym pierwiastkiem zmniejszającym hartowność stali jest kobalt. Dodatni wpływ na hartowność pierwiastków tworzących stabilne węgliki zależy od tego, czy są rozpuszczone w austenicie. Uważa się powszechnie, że przy zawartości węgla do ok. 0,8% C hartowność stali się zwiększa, a powyżej tej zawartości zmniejsza się.

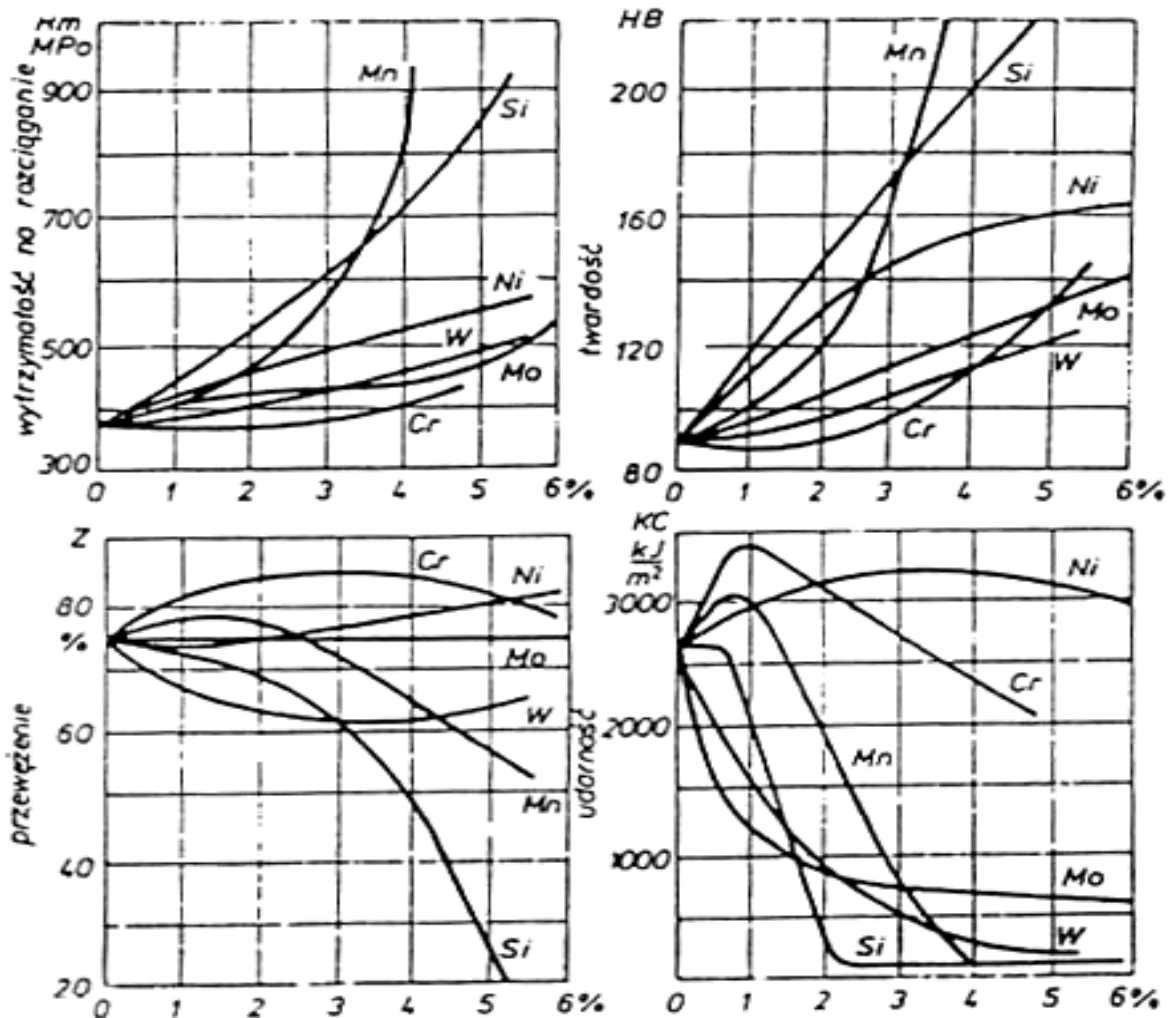
Wpływ boru na hartowność stali różni się zasadniczo od innych pierwiastków stopowych. Dodatek ten podnosi intensywnie hartowność przy zawartościach rzędu kilku tysięcznych procent odpowiadających jego rozpuszczalności w austenicie. Oddziaływanie boru znacznie słabnie ze wzrostem zawartości węgla i azotu.

Ogólnie można stwierdzić, że hartowność stali będzie tym większa, im więcej pierwiastków stopowych zostało rozpuszczonych w austenicie oraz im większe jest ziarno i stopień ujednorodnienia austenitu.

Przy odpowiednim doborze składu chemicznego stal stopowa nie wykazuje ponadto niekorzystnych zmian kształtu i wymiarów. Pierwiastki stopowe nie wpływają na twardość martenzytu, zależną jedynie od zawartości węgla. Często stal stopowa wykazuje nawet po zahartowaniu niższą twardość od stali węglowej o tej samej zawartości węgla wskutek zwiększenia ilości austenitu szczątkowego.



2.2. Przegląd oddziaływania zastosowanych dodatków stopowych na właściwości fizyczne i mechaniczne spieków.



Rys.2. Wpływ pierwiastków stopowych na a) wytrzymałość na rozciąganie, b) twardość, c) przewężenie, d) udarność stali o strukturze ferrytycznej (według A. P. Gulajewa) [5].

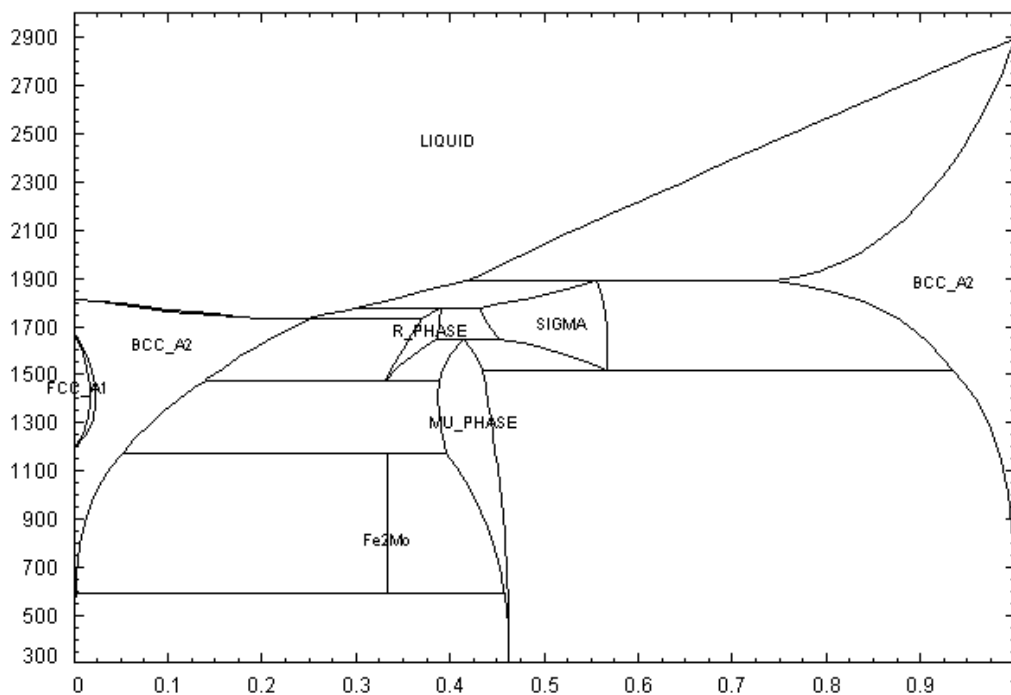
**Molibden:**

Molibden jako pierwiastek stopowy wykazuje wszechstronnie korzystne oddziaływanie na własności stali. Jest dodatkiem ferrytotwórczym oraz cechuje go duże powinowactwo do węgla. Pomimo, iż jest to pierwiastek drogi, ze względu na cenne własności stali molibdenowych - znalazł powszechne zastosowanie w stalach konstrukcyjnych, narzędziowych i specjalnych.

W układzie podwójnym równowagi Fe-Mo pole fazy  $\gamma$  zamyka się przy zawartości ok. 2% atom. Mo (ok. 3% cięż). Stopy o większej zawartości Mo są już ferrytyczne. Rozpuszczalność molibdenu w fazie  $\gamma$  zwiększa się z zawartością węgla i osiąga

ok. 8% Mo przy 0,3% C w stali. Maksymalna rozpuszczalność w żelazie wynosi ok. 37,5% Mo (26% atom.) w 1450°C i maleje szybko z e spadkiem temperatury ( ok. 4% Mo w 600°C ). Towarzyszy temu wydzielanie związku  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  — fazy  $\epsilon$ , co stwarza możliwość utwardzenia dyspersyjnego. W układzie Fe-Mo występuje ponadto faza  $\sigma$  - FeMo w zakresie temperatur 1180—1540°C. W stalach molibdenowych występuje wiele węglików stopowych, z których  $\text{Mo}_2\text{C}$  i  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  można zaliczyć do węglików przejściowych, metastabilnych, natomiast węglikami stanu równowagi są  $\text{MoC}$  i  $\text{M}_6\text{C}$ .

### Fe - Mo



Rys. 3. Układ równowagi fazowej Fe – Mo [8].

Molibden opóźnia przemianę perlityczną nie wpływając prawie na przemianę bainityczną. Wskutek tego po chłodzeniu na powietrzu stale konstrukcyjne z Mo wykazują strukturę złożoną z bainitu lub ferrytu i bainitu, co wykorzystuje się w produkcji niskostopowych stali o podwyższonej wytrzymałości. Dodatek Mo bardzo silnie zwiększa hartowność stali przewyższając pod tym względem Cr. Ponadto zmniejsza ilość austenitu szczątkowego po hartowaniu, co ma szczególne znaczenie w stalach do nawęglania, hartowania powierzchniowego i niektórych narzędziowych. Stale molibdenowe są mało wrażliwe na przegrzanie i rozrost ziaren austenitu. Odznaczają się również dużą odpornością na spadek

twierdzości podczas odpuszczania przez opóźnianie procesów wydzielania, jak i koagulacji węglików. Zawartość Mo w stalach konstrukcyjnych rzadko przekracza 0,4%, przy czym już 0,1% Mo wywiera dodatni wpływ na własności. Powstawanie nowych gatunków stali stwarza coraz większe zapotrzebowanie na Mo. Przykładem mogą być wysokostopowe stale martenzytyczne utwardzane dyspersyjnie przez wydzielanie związków międzymetalicznych zawierających Mo.

### **Chrom:**

Chrom ze względu na wielostronne korzystne oddziaływanie na własności stali i stosunkowo mały koszt w porównaniu z innymi pierwiastkami jest uniwersalnym i najczęściej dodawanym dodatkiem w litych stalach stopowych. Do umownej zawartości 0,3% cięż. Cr jest uznawany za domieszkę, gdyż pochodzi zazwyczaj z przetopionego złomu. Podczas krystalizacji chrom zwiększa skłonność stali do segregacji dendrytycznej i drobnoziarnistości. Chrom jest pierwiastkiem stabilizującym ferryt i cechuje go większe od żelaza powinowactwo do węgla i azotu.

W układzie podwójnym Fe - Cr występuje ciągły roztwór  $\alpha$ , w którym przy powolnym chłodzeniu tworzy się w temperaturze 815°C faza międzymetaliczna FeCr ( $\sigma$ ) trwała od temperatury otoczenia w zakresie koncentracji od 42,3 do 48,2% Cr. Obszary mieszaniny faz  $\alpha+\sigma$  rozciągają się przy ok. 600°C od 24,7 do 69,5% Cr. Po zgnioie na zimno stwierdza się wydzielanie fazy  $\sigma$  już w zakresie 500—600°C. Nagrzanie powyżej 850°C powoduje rozpuszczenie się i zanik fazy  $\sigma$ . Chrom zawęża obszar istnienia fazy  $\gamma$  przy zawartości ok. 12,5% Cr pole  $\gamma$  zamyka się, a przy większych zawartościach chromu istnieje tylko faza  $\alpha$ . Wprowadzenie do układu Fe-Cr węgla wywołuje istotne zmiany budowy tego układu, związane z pojawieniem się węglików chromu. Ze zwiększeniem zawartości węgla w stali do ok. 0,5% rozpuszczalność chromu w austenicie dochodzi do ok. 20%. W zależności od zawartości w stali węgla i chromu może wystąpić wiele struktur. Do zawartości 10 do 15% obniża zawartość węgla w eutektoidzie oraz przesuwają występowanie eutektyki - ledeburytu do mniejszych zawartości węgla.

Chrom tworzy w stali kilka odmian trwałych węglików, przy czym atomy Fe i Cr mogą się w nich wzajemnie zastępować. Na przykład węglik  $Cr_7C_3$  może zawierać

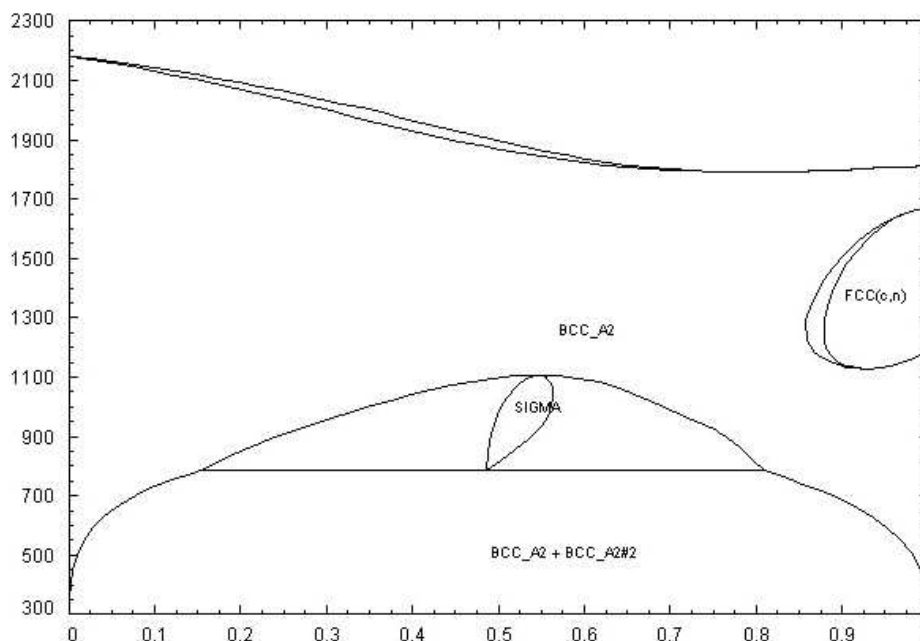
do ok. 50% Fe, węglik  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  do ok. 35% Fe, a w cementycie zawartość chromu może dochodzić do 18%.

W układzie Cr-C poszczególne węgliki tworzą się podczas krzepnięcia perytektycznego w temperaturach:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  w ok. 1910°C,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  w 1782°C i  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  w 1515°C. Pierwszy z tych węglików nie występuje w stopach przemysłowych. Powstanie w stali odpowiedniego węglika zależy od stosunku Cr/C, a także od warunków dyfuzji. Węgliki chromu rozpuszczają się w wyższych temperaturach hartowania. Podczas odpuszczania węgliki te wydzielają się dopiero powyżej ok. 450°C, przeciwdziałając spadkowi twardości.

W stalach niskostopowych o małej zawartości węgla chrom wpływa na wzrost wytrzymałości i twardości ferrytu, przy czym do zawartości w stali ok. 1,2% Cr obserwuje się również podwyższenie udarności.

Podstawowe oddziaływanie Cr w stali polega jednak na zwiększeniu hartowności. Prawie wszystkie stale stopowe poddawane hartowaniu i odpuszczaniu lub ulepszaniu cieplnemu zawierają Cr. Jego zawartość waha się w tych przypadkach od ok. 1% do kilku, a nawet kilkunastu procent. Chrom jest stosowany jako składnik stali i stopów magnetycznie twardych oraz stopów o specjalnych własnościach elektrycznych, jak np. stopy oporowe na elementy grzejne.

### Cr - Fe



Rys. 4. Układ równowagi fazowej Cr-Fe [8].

**Bor:**

Bor jest idealnym aktywatorem przy spiekaniu proszków żelaza. Wysoka rozpuszczalność żelaza w borze i brak rozpuszczalności boru w żelazie prowadzi do powstania fazy ciekłej obecnej cały czas podczas procesu spiekania. Faza ciekła występująca podczas spiekania wpływa na zagęszczenie spiekane materiału. Stopień uzyskanego zagęszczenia zależy od własności fizycznych, ilości i wielkości cząstek proszków boru i żelaza oraz zastosowanej szybkości nagrzewania.

Czas, temperatura i szybkość nagrzewania to podstawowe parametry którymi możemy sterować i poprzez ich zmianę modyfikować kinetykę procesu spiekania, umożliwiając np. spiekanie w obecności fazy ciekłej.

Podstawową korzyścią spiekania w obecności fazy ciekłej jest możliwość intensywnego zagęszczenia cząstek proszku i w rezultacie wytworzenia materiału o gęstości zbliżonej do teoretycznej, o strukturze charakteryzującej się wysokim stopniem sferoidyzacji porów. Ponadto, wzrost stopnia zagęszczenia spieku przyczynia się do znacznej poprawy zarówno własności mechanicznych, jak i odporności na korozję.

Obecność boru w materiale jest bardzo trudna do wykrycia przy zastosowaniu tradycyjnych procedur, ponieważ pierwiastek ten ma niską liczbę atomową. Techniki takie jak radiografia boru, masowa wtórna spektroskopia żelaza, mikroskop Eulera czy mikroanalizator mogą wykryć zmiany boru w mikrostrukturze określając stopień rozpadu i poziom boru.

Trudności w wykryciu boru oraz koszt niepewnej interpretacji wyników otrzymanych tymi wspomnianymi metodami wykrywania boru skłaniają do określania zmian ilości tego pierwiastka w materiale na podstawie pomiarów mikrotwardości. Przeprowadzone badania pokazują, że mikrotwardość zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem zawartości boru. Stwierdzenie to znajduje odzwierciedlenie w wynikach badań mikrotwardości, gdzie dla czystego Fe otrzymano 70 HV i ponad 100 HV dla żelaza z dodatkiem 0,1%B. Pozwala to sądzić, że wyższa zawartość boru wpłynie na wzrost mikrotwardości. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na stwierdzenie, że największa koncentracja boru wystąpiła na granicach ziaren, natomiast wewnątrz nich była niższa. Stąd też największa pozostałość boru segreguje się na granicach ziaren dzięki obecności

fazy ciekłej podczas procesu spiekania. Zawartość boru w stali nie przekraczająca 0,005 % wpływa na podwyższenie hartowności stali stopowych przy czym wpływ ten jest tym silniejszy im stal zawiera mniej węgla. Ten charakterystyczny wpływ boru wytłumaczyć można jego skłonnością do segregacji na granicach ziaren austenitu, skutkiem czego powoduje obniżenie energii tych granic. Wydzielanie się ferrytu podeutektoidalnego i przemiana perlityczna rozpoczyna się na granicach ziaren, które stanowią powierzchnie ułatwiające zarodkowanie nowej fazy.

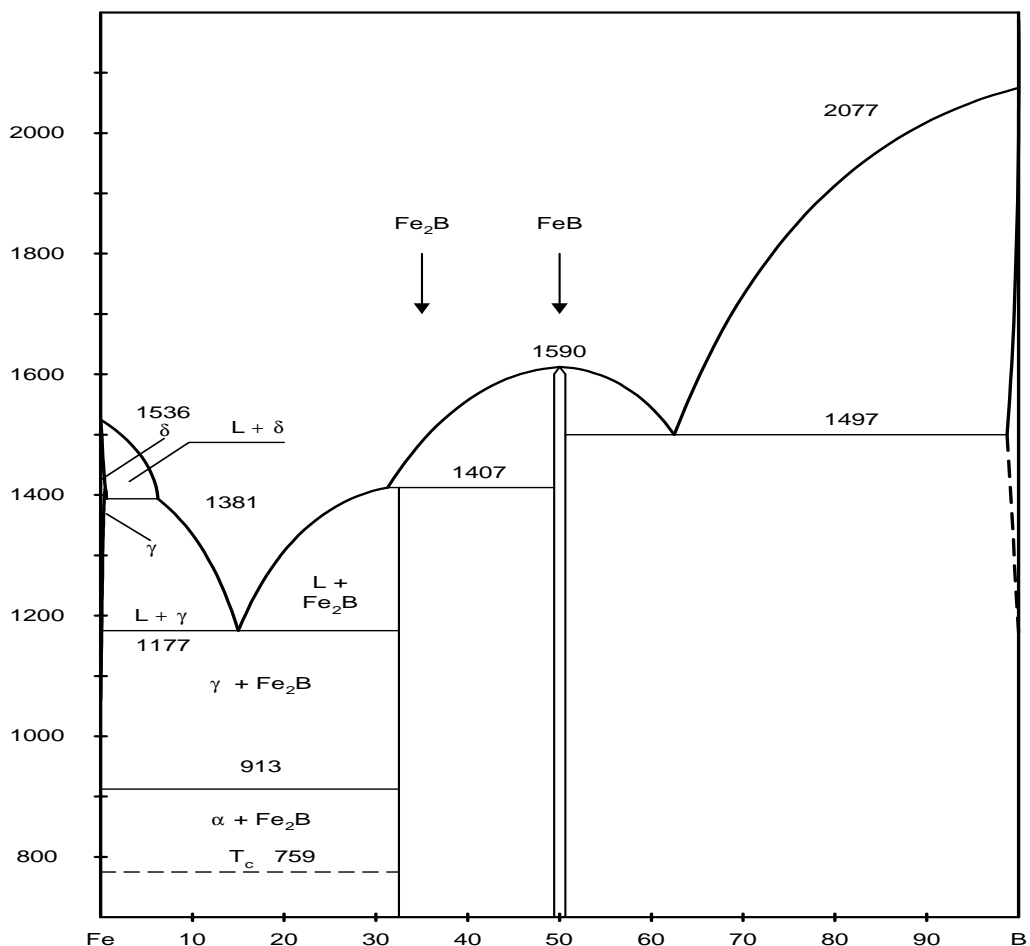
Dodatek boru opóźnia więc wyraźnie te dwie przemiany, natomiast na przemianę bainityczną wpływa znacznie słabiej, a na przemianę martenzytyczną w sposób znikomy. W związku z opóźnieniem przemian dyfuzyjnych bor zwiększa hartowność, a więc i ilość martenzytu, a tym samym na ilość martenzytu.

Bor jest stosunkowo tańszy od manganu i niklu, więc w stalach konstrukcyjnych stosuje się go w celu zwiększenia hartowności. Działanie boru opóźniające wydzielanie się ferrytu i przemianę perlityczną jest szczególnie wyraźne w stalach molibdenowych. Molibden działa podobnie, tzn. również opóźnia przemiany dyfuzyjne, mało wpływając na przemianę bainityczną, tak więc łączny wpływ boru i molibdenu w stalach o niskiej zawartości węgla powoduje znaczne przedłużenie okresu inkubacyjnego w zakresie przemian dyfuzyjnych, podczas gdy przemiana bainityczną rozpoczyna się znacznie szybciej.

Czynniki takie jak: wielkość cząstek proszku, gęstość wypraski, atmosfera spiekania, czas izostatycznego wygrzewania oraz szybkość nagrzewania wywierają istotny wpływ na przebieg procesu spiekania w obecności fazy ciekłej i powodują zmianę wymiarów spieku. Jednoczesny wpływ powyższych czynników powoduje wystąpienie trudności w kontrolowaniu zmian wymiarów wyrobów ze stali nierdzewnej. W przypadku mało skomplikowanych kształtów kontrola szybkości nagrzewania do temperatury spiekania zapewnia jednolitość wymiarów wyrobów. Natomiast dla skomplikowanych części najważniejszym czynnikiem decydującym o wielkości zmian wymiarowych jest ilość fazy ciekłej, która zależy od wzajemnej rozpuszczalności układu i aktywności chemicznej. Jeśli chodzi o bor, to w zależności od jego koncentracji oraz szybkości nagrzewania wpływa on na wystąpienie podczas spiekania przejściowej lub ciągłej fazy ciekłej.



Na lepsze zrozumienie przemian zachodzących podczas spiekania materiałów na bazie żelaza pozwoli analiza wykresu równowagi fazowej układu Fe - B, zamieszczonego na rys. 5. Wykres równowagi fazowej Fe - B, ukazuje wysoką rozpuszczalność żelaza w borze, która przyczynia się do powstania roztworu stałego, zawierającego 5-7 % cięż. Fe. Z drugiej strony bor wykazuje bardzo niską rozpuszczalność w żelazie oraz tworzy roztwór stały substytucyjny o zawartości boru nie przekraczającej 0.002 % cięż. Taka jednostronna rozpuszczalność żelaza w borze zapewnia rozpuszczanie się w żelazie bardzo małej ilości boru. Pozostały bór ulega segregacji na międzycząsteczkowych granicach ziarn, gdzie reagując z żelazem, przyczynia się do utworzenia różnych faz międzymetalicznych, mianowicie FeB oraz Fe<sub>2</sub>B.



Rys. 5. Układ równowagi fazowej Fe – B.



Faza ciekła, pojawiająca się na granicach ziarn, ułatwia przebieg procesów dyfuzyjnych i ostatecznie prowadzi do zintensyfikowania procesu spiekania.

Aktywowany proces spiekania pozwala na zmniejszanie całkowitej porowatości oraz zamknięcie porów w strukturze materiału, które są głównym mikrostrukturalnym czynnikiem odpowiedzialnym za niską odporność korozyjną spiekanej stali w porównaniu z materiałami litymi przerobionymi plastycznie. Bor może być dodawany do mieszaniny proszków stali w postaci proszku elementarnego lub żelazo - boru.

Bor, wprowadzany do stali, charakteryzują następujące właściwości :

- ma wysokie powinowactwo do tlenu. Stąd też łatwo redukuje trwałe tlenki, które pokrywają powierzchnie ziarn proszków stali,
- związek  $B_2O_3$  ulega topnieniu w temperaturze  $450^{\circ}C$ , dlatego toż umożliwia przeprowadzenie procesu spiekania z udziałem fazy ciekłej w stosunkowo niskiej temperaturze spiekania,
- jest pierwiastkiem stabilizującym ferryt.

### **Węgiel:**

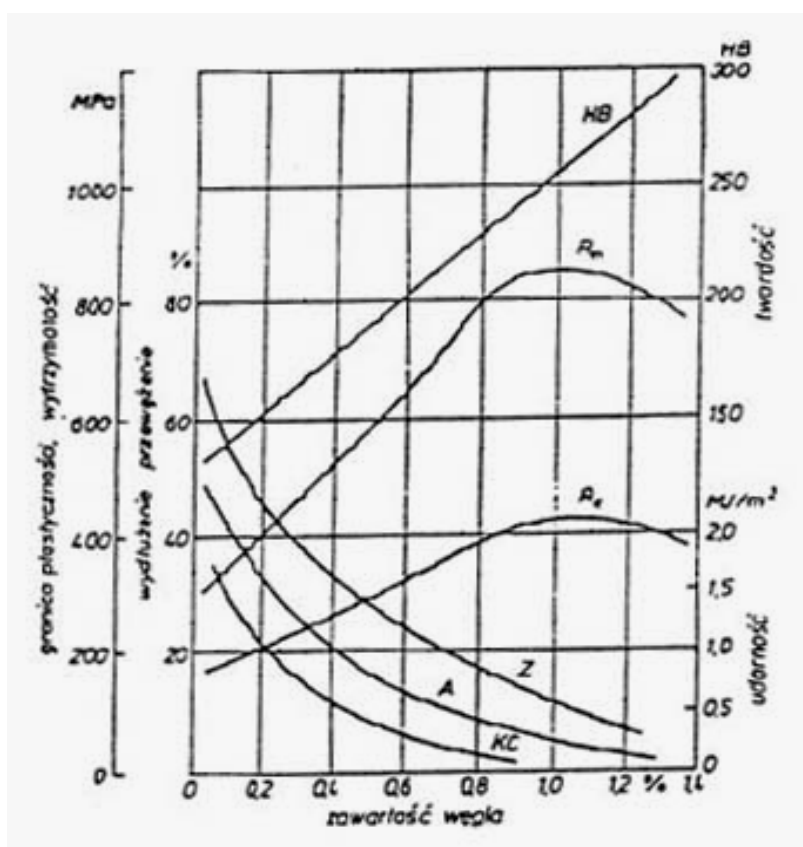
Z reguły węgiel wprowadza się do stali spiekanych w postaci grafitu dodawanego do proszku Fe. Jedynie przy zawartościach  $< 0,3\%C$  w stali można stosować proszki rozpylane z węglem związanym w postaci cementytu, gdyż cząstki proszku zawierające dużo cementytu są twarde, co powoduje, że proszek ma złe własności prasownicze.

Przyczyną powodującą trudność w utrzymaniu w procesie produkcyjnym założonej zawartości węgla jest to , iż:

- wyjściowe proszki Fe zawierają dużo tlenu  $0,1 - 0,5 \%$ , który wypala w procesie spiekania część węgla,
- atmosfery kontrolowane nie pozostają w stanie równowagi z węglem w spieku w temperaturze spiekania, podczas tej operacji zachodzą procesy odwęglania i nawęglania, które utrudniają regulację zawartości węgla.

W niektórych stalach stopowych, przede wszystkim niklowych, zawartość węgla dobiera się w granicach 0,3 – 0,6 %.

Stale o zawartości ok. 0,4% C można otrzymać, stosując spiekanie nadmiarów z dodatkiem 0,5- 0,6 % C w zdysocjowanym amoniaku bez konieczności kontroli potencjału węglowego atmosfery. Przy punkcie rosy mieszczącym się w granicach od  $-20$  do  $-30^{\circ}\text{C}$  nie ma możliwości odwęglenia spieków wodorem przy umiarkowanej zawartości C w nadmiarze.



Rys 6. Wpływ węgla na właściwości mechaniczne stali węglowych [4].

### **2.3. Analiza zagadnienia.**

W ostatnich latach, dzięki postępowi w dziedzinie budowy pieców przemysłowych i stosowania w nich atmosfer o wystarczająco niskiej zawartości tlenu stało się możliwe produkowanie stali chromowych.

Zastosowanie rozpylanego wodą proszku żelaza Astaloy CrM do produkcji spiekanych części maszyn jest wyrazem dążenia do spełnienia coraz to wyższych wymagań stawianych wyrobom spiekany. Ze względu na skład, proszek ten nie może być przetwarzany w sposób charakterystyczny dla dotychczas znanych proszków o osnowie żelaza. Rozwiązanie problemu poprzez podwyższenie temperatury spiekania przy produkcji wielkoseryjnej nie jest zbyt ekonomiczne [10-12]. W tej sytuacji dobrym rozwiązaniem wydaje się modyfikacja składu mieszanki proszków, w której osnowę stanowi proszek Astaloy CrM z dodatkami aktywującymi proces spiekania i zapewniającymi dostarczenie spieków o założonych, wysokich właściwościach. Należy więc rozpatrzyć spiekanie w obecności fazy ciekłej oraz równoczesne próby podwyższenia hartowności spieków z proszku Astaloy CrM dzięki innym, poza węglem, dodatkom. Szczególnie interesujący może być tu wybór boru i manganu, ponieważ pierwiastki te mogą pełnić równocześnie kilka korzystnych funkcji, zarówno podczas samego spiekania jak i podczas chłodzenia bezpośrednio po spiekaniu [13]. Należy również podkreślić, że bor wprowadzony do spieku dodatkowo zwiększa jego hartowność. Efekt wzrostu hartowności stali wywołany dodatkiem boru zależy również od składu chemicznego spieku. Szczególnie wyraźne działanie boru uwidacznia się w spiekach Fe-Cr-Mo.

Spiekana stal zawierająca chrom staje się coraz bardziej atrakcyjna dla producentów spiekanych wyrobów. Wynika to z faktu, że dodatek chromu w stalach podnosi hartowność stali. Ponadto Cr jest stosunkowo tanim dodatkiem stopowym w porównaniu np. z Ni, Mo lub Cu.

Proszek Astaloy CrM<sup>®</sup> to proszek żelaza rozpylany wodą o starannie dobranym składzie chemicznym 3% cięż. Cr i 0,5% cięż. Mo, przewidziany do produkcji spiekanych elementów konstrukcyjnych o wysokich właściwościach mechanicznych i podwyższonej odporności na zużycie ścierne.

Ze względu na obecność chromu w składzie chemicznym proszku, jako metalu o wysokim powinowactwie do tlenu i konieczność redukcji jego tlenków, spiekanie proszków stopowych Astaloy CrM powinno być realizowane

w temperaturze wyższej od 1200°C i w atmosferze o punkcie rosy niższym od -60°C. Spełnienie takich wymagań w warunkach przemysłowych stwarza poważne problemy techniczne. Dlatego nieustannie poszukuje się rozwiązań umożliwiających spiekanie proszków Astaloy CrM w mniej wymagających warunkach [14].

Z wstępnie przeprowadzonych badań wynika, że wprowadzenie węgla do proszków Astaloy CrM aktywuje proces spiekania (poprzez dodatkową redukcję tlenków chromu) przyczyniając się do wzrostu twardości i wytrzymałości na rozciąganie spieków [15]. Z analizy danych termodynamicznych wynika, że wprowadzenie dodatku węgla do proszku Astaloy CrM może korzystnie wpłynąć zarówno na sam przebieg procesu spiekania jak i na właściwości spieku. Węgiel z reguły wprowadza się do stali spiekanych w postaci proszku grafitu dodawanego do proszku żelaza, ponieważ cząstki proszku stopowego, zwłaszcza zawierające węgliki, są twarde co powoduje, że proszek ma złe właściwości prasownicze. Jedynie przy zawartościach mniejszych od 0,3%C w stali można stosować proszki rozpylane z węglem związanym w postaci cementytu [16]. Zgodnie z informacjami dostarczonymi przez producenta, potwierdzonymi wynikami nielicznych dotychczas badań, z mieszaniny proszku Astaloy CrM z grafitem można uzyskać wyroby spiekane, które cechują się twardą powierzchnią, rdzeniem o dobrych właściwościach plastycznych, wysoką wytrzymałością na rozciąganie i na zmęczenie oraz dobrą odpornością na ścieranie [17].

Przeprowadzone dotychczas badania koncentrowały się głównie na określeniu wpływu węgla na przebieg procesu spiekania oraz właściwości mechanicznych proszków żelaza. Spiekane materiały Astaloy Mo podnoszą znacznie swoją wytrzymałość w wyniku obróbki cieplnej polegającej na hartowaniu i niskim odpuszczaniu. W celu obniżenia kosztów produkcji wyrobów ze spiekanych stali konstrukcyjnych prowadzone są w ostatnich latach badania nad wykorzystaniem obróbki tzw. „sinter hardening” polegającej na chłodzeniu bezpośrednio z temperatury spiekania poprzez szybkie chłodzenie. Obróbka ta może być zastosowana jedynie w odniesieniu do gatunków spiekanych stali stopowych charakteryzujących się wysoką hartownością [18]. W literaturze znany jest powszechnie fakt, że chrom przy równoczesnej zawartości węgla w stali stabilizuje austenit, obniżając temperaturę  $M_s$ . Ponadto

działa hamująco na przemianę perlityczną poprzez zmniejszenie aktywności i szybkości dyfuzji węgla rozpuszczonego w austenicie, co powoduje zmniejszenie krytycznej szybkości chłodzenia, a więc wzrost hartowności [19]. Tak więc przy spiekaniu kształtek Astaloy CrM z dodatkiem grafitu można wykorzystać efekt „sinter hardening” , co stwarza możliwość uzyskania struktury bainityczno - martensytycznej bezpośrednio po spiekaniu. Wyeliminować więc można konieczność przeprowadzenia oddzielnego zabiegu ulepszania cieplnego spieków. Brak tej operacji wykańczającej oznacza znaczną redukcję kosztów produkcji, a także eliminuje kłopoty wynikające z konieczności usuwania czynnika chłodzącego z porów otwartych. Jest to szczególnie ważne, zwłaszcza w odniesieniu do wyrobów produkowanych w dużych seriach.

Istnieją jednak przesłanki, które wskazują, że oprócz grafitu, wprowadzenie boru i manganu do proszków Fe-Cr-Mo stwarza nowe możliwości w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości spieków na bazie Fe-Cr-Mo. Przeprowadzone dotychczas badania [20-22] wskazują na istotną, bo aktywującą proces, rolę boru w procesie spiekania proszków na bazie żelaza. Bor tworzy z żelazem układ równowagi cechujący się prawie całkowitym brakiem rozpuszczalności boru w obu odmianach alotropowych żelaza i równocześnie stosunkowo znaczną rozpuszczalnością żelaza w borze [23]. Przy spiekaniu powyżej 1174°C w wyniku reakcji eutektycznej pomiędzy Fe a Fe<sub>2</sub>B tworzy się faza ciekła. Wskutek ograniczonej rozpuszczalności boru w żelazie, proces spiekania przebiega przy ciągłej obecności fazy ciekłej, co przyczynia się do wzrostu stopnia zagęszczenia, zmian w morfologii porowatości i w rezultacie do poprawy właściwości mechanicznych spieków. Bor jest pierwiastkiem stabilizującym ferryt a ponadto charakteryzuje się dużym powinowactwem chemicznym do tlenu, przez co łatwo redukuje tlenki na powierzchni cząstek proszku, przyczyniając się do aktywowania procesu spiekania. Należy również wspomnieć, że tlenek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> topi się w temperaturze 450°C, co sprzyja pojawieniu się nieznacznej ilości fazy ciekłej już w stosunkowo niskiej temperaturze.

Bor obecny w składzie spieku o osnowie żelaza silnie zwiększa jego hartowność. Mechanizm oddziaływania boru na hartowność związany jest z efektami segregacji tego pierwiastka na granicach międzyfazowych, skutkiem czego dochodzi do obniżenia energii tych granic. Efekt wzrostu hartowności wywołany dodatkiem boru zależy również od składu chemicznego spieku.

Szczególnie wyraźne działanie boru powinno uwidocznić się właśnie w przypadku spieków Fe-Cr-Mo. Molibden opóźnia bowiem przemiany dyfuzyjne, mało wpływając na przemianę bainityczną. Tak więc łączny wpływ boru, chromu i molibdenu w spiekanych stalach o niskiej zawartości węgla, powoduje znaczne przedłużenie okresu inkubacyjnego w zakresie przemian dyfuzyjnych, podczas gdy przemiana bainityczna rozpoczyna się znacznie szybciej [24].

Powyższe założenia potwierdzają przeprowadzone badania. M. Sarasola i T.Gómez-Acebo [ 25] zajęli się szczegółowym badaniem spiekania układu Fe - Mo - B, a w szczególności mechanizmem dotyczącym powstawania fazy ciekłej. W swoich badaniach zastosowali rozpylany wodą proszek żelaza MSP 3,5 Mo (Fe-3,5%Mo) z dodatkiem 0,3 % ciężarowych elementarnego proszku boru. Próbkę prasowano pod ciśnieniem 850 MPa i następnie spiekano w temperaturze 1280°C w atmosferze wodoru.

Zaobserwowano, iż pojawienie się fazy ciekłej podczas nagrzewania w procesie spiekania układu Fe-Mo-B jest poprzedzone stopniowym formowaniem złożonej fazy borkowej  $(Fe, Mo)_2B$  w niższych temperaturach. Zostało to potwierdzone przy spiekaniu mieszanek proszków charakteryzujących się wysokim współczynnikiem stosunku Mo/B, gdzie tworzenie się wspomnianych faz borkowych może doprowadzić do zachorowania powstawania fazy ciekłej w temperaturze reakcji eutektycznej pomiędzy Fe- $Fe_2B$ , gdyż część boru zawartego w spiekany materiale jest wiązana przez molibden, wskutek czego nie uczestniczy w powstaniu eutektycznej fazy ciekłej, jaką tworzą żelaza z borkiem  $Fe_2B$ .

W konsekwencji faza ciekła może pojawić się tylko w zakresie temperatury 1170°C, pod warunkiem, że stosunek Mo/B w stopie był wystarczająco wysoki by zapoczątkować tworzenie się złożonej fazy borkowej  $(Fe, Mo)_2B$  i umożliwić formowanie się  $Fe_2B$  reagującego z Fe w reakcji eutektycznej i w konsekwencji do pojawienia się fazy ciekłej.

M. Sarasola i S.Sainz [26] przeprowadzili również badania wyjaśniające występowanie fazy ciekłej w spiekanych stalach poprzez dodatek boru w zaprawach. Zaprawy zawierające bor są skutecznym i łatwym w użyciu środkiem poprawiającym własności spieków. Rozmieszczenie dodatków stopowych i ich koncentracja w spieku mają wpływ na hartowność i końcowe właściwości spiekanych stali. Do badań użyto rozpylane proszki zaprawy



zawierającej bor, utworzonej przez jednorodne połączenie wybranych pierwiastków w określonych proporcjach.

Wpływ zaprawy z borem na proces spiekania przedstawiono dla kilku komercyjnie dostępnych proszków na bazie Fe. Mikrostruktura w stalach jest zależna zarówno od składu chemicznego bazowego proszku Fe jak i reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy proszkiem Fe i zaprawą borową podczas spiekania. Faza ciekła towarzysząca spiekaniu przyczynia się do poprawy zagęszczalności i równomiernego rozmieszczenia dodatków stopowych w stopach Fe. Temperatura początku zagęszczenia zależna jest od bazowego proszku Fe. To zachowanie jest spowodowane różnicą temperatur dla formowania się fazy ciekłej, poprzez różne temperatury przy których borki o różnej stabilizacji termodynamicznej biorą udział w tworzeniu cieczy.

Na podstawie analizy literatury i oceny krytycznej dotychczasowych prac, a także przeprowadzonych badań własnych w zakresie spiekania proszków Astaloy CrM, można przyjąć, że częściowe lub nawet całkowite zastąpienie węgla w składzie mieszanki proszków borem, powinno w wyniku aktywowanego spiekania, przyczynić się do wyraźnego zagęszczenia materiału i uzyskania struktury zapewniającej spiekom Astaloy CrM wysokie właściwości użytkowe. Na podstawie dotychczas uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wzrost właściwości wytrzymałościowych spieków Astaloy CrM osiągnięty dzięki obecności boru jest większy, niż wynikałoby to ze wzrostu stopnia zagęszczenia spieku. Konieczne jest wyjaśnienie tego zjawiska. Ponadto bor ze względu na złożony charakter oddziaływania z osnową spieku pozwala uzyskać strukturę, w której wyodrębnić można pojedyncze zamknięte (izolowane) i zaokrąglone pory. Z analizy danych termodynamicznych wynika też, że ze względu na obecność chromu, jako metalu o wysokim powinowactwie do tlenu, i konieczności redukcji jego tlenków, spiekanie proszków stopowych Astaloy CrM powinno być realizowane w temperaturze wyższej od 1200<sup>o</sup>C i w atmosferze o punkcie rosy niższym od -60<sup>o</sup>C. Spełnienia takich wymagań w warunkach przemysłowych stwarza poważne problemy techniczne i/lub inwestycyjne (konieczność zakupu kosztownego pieca przystosowanego do spiekania wysokotemperaturowego). Wprowadzenie boru do proszku Astaloy CrM, oprócz korzyści związanych z wpływem tego pierwiastka na hartowność spiekane materiału oraz spowodowaniem pojawienia się fazy ciekłej w spiekany układzie, powinno



także umożliwić redukcję tlenków chromu w niższej temperaturze, niż to jest w stanie spowodować atmosfera spiekania. Wymienione czynniki powinny pozwolić na obniżenie temperatury spiekania i tym samym na wykorzystanie pieców taśmowych, które są powszechnie stosowane w przemyśle metalurgii proszków do masowej produkcji spieków konstrukcyjnych z dobrze już znanych proszków żelaza i stali.

W kraju, mimo potrzeb i zainteresowania przemysłu, nie prowadzi się szerszych badań, których celem byłoby opracowanie spieków konstrukcyjnych o nowatorskim składzie i właściwościach, jakie są przedmiotem niniejszych badań. Przeprowadzone dotychczas badania koncentrowały się głównie na określeniu wpływu dodatku boru na przebieg procesu spiekania oraz właściwości mechanicznych spieków żelaza, spieków Fe-Mo (Astaloy Mo) [27] oraz spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych AISI 316L [10-13]. Brak jest natomiast analizy spiekania układów typu Fe-Cr-Mo-B, Fe-Cr-Mo-C-B, Fe-Cr-Mo-C-Mn, czy Fe-Cr-Mo-C-B-Mn, które mogłyby zastąpić wykorzystywane powszechnie spieki Fe-Mo-C wymagające ulepszenia cieplnego. Wnioskowane badania mają więc charakter nowatorski i powinny dostarczyć informacji, które oprócz wartości poznawczych, przyniosą wymierne korzyści użytkowe.

Rozpatrując produkcję wyrobów o proponowanych składach chemicznych technologią metalurgii proszków trzeba zauważyć, że ze względu na brak niklu i miedzi wyroby te nadają się w całości do recyklingu. Wylimitowanie niklu ze składu spieków pozwala równocześnie na wylimitowanie zagrożenia kancerogennego, co jest szczególnie ważne w odniesieniu do części stosowanych w sprzęcie domowym, jak np. w robotach kuchennych. Zastosowanie proszku Astaloy CrM do produkcji spiekanych części maszyn jest wyrazem dążenia do spełnienia coraz to wyższych wymagań stawianym wyrobom spiekanyemu powszechnego użytku, przy równoczesnym zapewnieniu ich konkurencyjności wobec innych technik wytwarzania. Jednakże ze względu na swój skład, proszek ten nie może być przetwarzany w sposób charakterystyczny dla dotychczas znanych proszków o osnowie żelaza. Rozwiązanie problemu poprzez podwyższenie temperatury spiekania nie może się spotkać z akceptacją producentów wyrobów spiekanych, którzy najczęściej nie dysponują piecami odpowiednimi do spiekania wysokotemperaturowego. W tej sytuacji dobrym rozwiązaniem wydaje się modyfikacja składu mieszanki proszków,

w której osnowę stanowi proszek Astaloy CrM, dodatkami aktywującymi proces spiekania i zapewniającymi dostarczenie spieków o założonych, wysokich właściwościach.

Za celowe należy więc rozpatrzyć spiekanie w obecności fazy ciekłej oraz równoczesne próby podwyższenia hartowności spieków z proszku Astaloy CrM dzięki innym, poza węglem, dodatkom. Szczególnie interesujący może być tu wybór boru i manganu, ponieważ pierwiastki te mogą pełnić równocześnie kilka korzystnych funkcji zarówno podczas samego spiekania jak i podczas chłodzenia bezpośrednio po spiekaniu [28-30]. Przypuszczenia te wymagają jednak potwierdzenia, gdyż zagadnienie wpływu wymienionych dodatków na właściwości spieków z proszku Astaloy CrM nie zostało jeszcze należycie rozpoznane.

W tej sytuacji podjęcie badań prowadzących do wyjaśnienia zjawisk towarzyszących spiekaniu proszków Astaloy CrM modyfikowanych węglem, borem oraz ustalenie parametrów technologicznych umożliwiających uzyskanie bezpośrednio po spiekaniu struktury bainitycznej ma istotne znaczenie nie tylko poznawcze, lecz również użytkowe i nawet ekologiczne. Efektem realizacji powyższego celu ma być wskazanie optymalnego składu chemicznego mieszanki proszków o osnowie proszku Astaloy CrM oraz parametrów technologicznych jej przetwarzania, które zapewniają wytwarzanie spieków o możliwie najkorzystniejszych właściwościach. Podjęta zostanie również próba ilościowego zdefiniowania zależności pomiędzy właściwościami mechanicznymi, strukturą a parametrami technologicznymi procesu spiekania.

### 3. CEL I TEZA PRACY

Przedmiotem niniejszej pracy są badania procesów spiekania proszków Astaloy CrM modyfikowanych borem. Na podstawie przeprowadzonej analizy zagadnienia i dotychczas przeprowadzonych badań własnych można sformułować następującą hipotezę:

**„ w wyniku aktywowanego spiekania częściowe lub nawet całkowite zastąpienie węgla w składzie mieszanki proszków borem, powinno przyczynić się do wyraźnego zagęszczenia materiału i uzyskania struktury zapewniającej spiekom Astaloy CrM wysokie właściwości użytkowe ”**

Zgodnie z przedstawioną analizą problemu wytwarzania spieków konstrukcyjnych o proponowanych składach, głównym celem jest podjęcie szczegółowych badań, które pozwolą na realizację dwu celów:

**poznawczego**, który pozwoli na określenie:

- mechanizmów i zjawisk towarzyszących spiekaniu proszków Astaloy CrM modyfikowanych borem,
- kinetyki procesu spiekania tych złożonych układów,
- czynników determinujących rozwój mikrostruktury i właściwości mechanicznych spieków,

**użytkowego**, który pozwoli na określenie:

- parametrów spiekania (temperatura, atmosfera, szybkość chłodzenia) umożliwiających dostatecznie duże zagęszczenie materiału,
- uzyskanie struktury bainitycznej z zamkniętymi izolowanymi porami o korzystnej morfologii, zapewniających wytworzenie spieków o wysokich właściwościach mechanicznych i odpowiedniej dokładności wykonania.

Przewiduje się, że spieki z proponowanych stali stopowych o strukturze bainitycznej cechować się będą również wysoką gęstością, zapewniającą odpowiednie wysokie właściwości mechaniczne. Ma to duże znaczenie praktyczne i ekonomiczne, ponieważ stosowane w metalurgii proszków procesy kucia, izostatycznego prasowania na gorąco, prasowania na ciepło czy kształtowania

wtryskowego pozwalają na zagęszczenie materiału do gęstości zbliżonej do gęstości materiału litego, ze względu jednak na wysokie koszty wytwarzania wyrobów tymi metodami nie są one odpowiednie do zastosowań przy produkcji masowej. Dlatego też dodatek boru wydaje się być oryginalnym i korzystnym rozwiązaniem zapewniającym w klasycznym procesie prasowania i spiekania bezciśnieniowego, a więc przy niskich kosztach produkcji uzyskać spieki o wysokich właściwościach, przeznaczone do bezawaryjnej pracy w wymagających warunkach.

Dla określenia wpływu dodatku boru na mikrostrukturę oraz właściwości badanych spieków przeprowadzono następujące badania:

- właściwości fizycznych,
- dylatometryczne,
- strukturalne,
- właściwości mechanicznych,

Opis metod badawczych, z których korzystano w trakcie realizacji badań doświadczalnych, został zamieszczony w dalszej części pracy.

## 4. ZAKRES BADAŃ

### 4.1. Materiał do badań

Skład chemiczny proszku dobrano tak, by po jednokrotnym prasowaniu i spiekaniu otrzymać materiał o korzystnych właściwościach użytkowych, co z ekonomicznego punktu widzenia warunkowałoby produkcję na skalę przemysłową. Proszek ten posiada dobrą prasowalność, stabilność wymiarową oraz korzystne pasmo hartowności. Dobre właściwości proszku łatwo można uzyskać przestrzegając odpowiednich warunków spiekania np.: dzięki kontrolowaniu poziomu węgla i stopnia chłodzenia można zmienić właściwości mechaniczne. Spieki z proszku Astaloy CrM są bardziej odporne na zużycie. Jednolitość materiału pozwala na wyprodukowanie bardziej zaawansowanych wyrobów.

Fizyczne i chemiczne własności tego proszku mogą pomóc w rozszerzeniu asortymentu produktów a także zwiększyć wydajność produkcji.

Proszek Astaloy CrM<sup>®</sup> jest to proszek rozpylany wodą o starannie dobranych składnikach przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny proszku Astaloy CrM.

Gatunek stali	Skład chemiczny [ %]				
	Cr	Mo	O	C	Fe
Astaloy CrM	3	0,5	< 0,25	< 0,01	do 100

Tabela 2. Właściwości technologiczne proszku Astaloy CrM.

Typ proszku	Astaloy CrM
Gęstość nasypowa [g/cm <sup>3</sup> ]	2,85
Sypkość [s/50g]	25
	Udział frakcji [%] w klasie ziarnowej
Analiza sitowa	+ 212 μm - 0
	+150 μm - 4
	- 45 μm - 24



Rys.7. Zdjęcie SEM rozpylanego proszku Astaloy CrM [31].

Do modyfikacji składu chemicznego proszku Astaloy CrM stosowano elementarny proszek boru i grafitu oraz proszek węgliku boru  $B_4C$ .

Przygotowane mieszanki proszków zawierały komercyjny proszek Astaloy CrM, jako składnik podstawowy, bor w ilości 0.2 i 0.4% cięż. wprowadzany w postaci:

- proszku boru elementarnego,
- proszku węgliku boru  $B_4C$ ,
- mieszaniny proszków elementarnych boru i grafitu o składzie odpowiadającym składowi węgliku boru  $B_4C$ .

Składy chemiczne przygotowanych mieszanek i ich oznaczenia przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład chemiczny i oznaczenie badanych mieszanek proszków.

Skład chemiczny	Astaloy CrM 100%	Astaloy CrM +0,2%B	Astaloy CrM +0,4%B	Astaloy CrM +0,2%B <sub>4</sub> C	Astaloy CrM +0,4%B <sub>4</sub> C	Astaloy CrM +0,2%B+C	Astaloy CrM +0,4%B+C
Oznaczenie	<b>A</b>	<b>A2B</b>	<b>A4B</b>	<b>A2B4C</b>	<b>A4B4C</b>	<b>A2BC</b>	<b>A4BC</b>

#### **4.2. Rodzaje próbek oraz warunki prasowania i spiekania.**

Wszystkie rodzaje próbek wykonano metodą jednostronnego prasowania na prasie hydraulicznej przy ciśnieniu prasowania 600 MPa z udziałem środka poślizgowego 0,6% Kenolube P11. W celu obniżenia współczynnika tarcia pomiędzy proszkiem a ściankami matrycy zastosowano smarowanie ścianek matrycy stearynianem cynku.

Wykonano kształtki walcowe  $\varnothing$  20x5 mm do badania gęstości i badań strukturalnych, próbki wytrzymałościowe zgodne z normą ISO 3928 do oceny właściwości wytrzymałościowych, próbki o wymiarach 55x10x10 mm bez karbu zgodne z normą ISO 2740 do badania udarności. Do badań dylatometrycznych przygotowano oddzielnie kształtki prostopadłościennych o wymiarach 15x4x4 mm. Proces spiekania przeprowadzono w laboratoryjnym piecu rurowym. Jako atmosferę ochronną stosowano osuszony i oczyszczony wodór o temperaturze punktu rosy równej – 40°C. Próbki spiekano w dwóch różnych temperaturach 1150°C i 1250°C. Czas spiekania izotermicznego wynosił 30 minut.

Spiekanie izotermiczne w dylatometrze typu NETZSCH 402E przeprowadzono tylko przy temperaturze 1250°C, w tych samych warunkach, jakie wybrano dla spiekania w piecu rurowym.

Dla wybranych materiałów przeprowadzono również skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) na urządzeniu Netzsch STA 409 CD QMS 403/5 Skimmer w celu wykrycia efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym i chemicznym zachodzących w materiale podczas nagrzewania i chłodzenia. Proszek był nagrzewany do temperatury 1300°C z prędkością 10°C/min., w atmosferze argon/wodór (95% : 5%).



### 4.3. Badania gęstości i porowatości.

Badania gęstości oraz ocenę stopnia porowatości przeprowadzono metodą ważenia w powietrzu i w wodzie, zgodnie z wymaganiami normy PN-81/H-04934. Obliczenia gęstości i porowatości dokonano na podstawie pomiarów z trzech próbek. Dla wybranych próbek obliczono współczynnik kształtu porów przy pomocy metod komputerowej analizy obrazu przy użyciu programu komputerowego do przetwarzania i analizy obrazów „Aphelion v. 3.0”. Próbki do badań przygotowano tak, aby uniknąć zmian morfologii porowatości. W celu określenia optymalnej ilości obrazów do analizy przeprowadzono badania wstępne na 30 obrazach z jednej próbki, po czym przyjęto, że analiza przeprowadzona zostanie na 10 obrazach struktury z każdego materiału przy powiększeniu 100 x. Do analizy morfologii porowatości wykorzystano trzy współczynniki  $D_{circle}$ ,  $f_{shape}$ ,  $f_{circle}$ , które wykorzystano do oceny stopnia rozwinięcia powierzchni porów oraz stopnia sferoidyzacji porowatości.  $D_{circle}$  jest to współczynnik wyrażony jako stosunek średnicy koła opisanego do średnicy koła wpisanego w przekrój analizowanych porów.

$$f_{shape} = D_{min}/D_{max}$$

gdzie:

$D_{max}$  – maksymalna średnica Fereta

$D_{min}$  – średnica Fereta prostopadła do  $D_{max}$

$$f_{circle} = 4\pi A/L^2$$

gdzie:

A – pole powierzchni przekroju pora

L – obwód przekroju pora.

#### **5.4. Badania składu chemicznego i struktury.**

Badania struktury spieków przeprowadzono na zglądach poprzecznych z próbek  $\phi$  20 x 5mm, wykonane w płaszczyźnie przechodzącej przez środek próbki i równoległe do kierunku działania siły podczas prasowania.

Badania metalograficzne przeprowadzono na mikroskopie optycznym w stanie nie trawionym oraz po wytrawieniu 3% roztworem HNO<sub>3</sub> w alkoholu etylowym. Badania przełomów dokonano przy pomocy mikroskopu skaningowego (SEM).

Jakościowe i ilościowe badania składu chemicznego przeprowadzono przy pomocy spektrometru energodispersyjnego (EDXS).

#### **4.5. Badania właściwości mechanicznych.**

Pomiary twardości wykonano metodą Rockwella na skali B (HRB). Dla wybranych materiałów przeprowadzono pomiary mikrotwardości HV<sub>0,01</sub>. Wyniki pomiarów twardości opracowano na podstawie wykonanych 5 odcisków na powierzchni od strony nacisku przy prasowaniu, na każdej z 3 próbek.

Badania własności mechanicznych przeprowadzono na próbkach zgodnych z normą ISO 3928 z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron. Właściwości wytrzymałościowe określono przy stałej prędkości odkształcenia 0,02 mm/min z wykorzystaniem ekstensometru o 10 mm długości pomiarowej w celu pomiaru odkształcenia. Wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności oraz wydłużenie wyznaczono na podstawie pomiarów z trzech próbek dla każdego materiału.

Badania udarności badanych materiałów przeprowadzono przy użyciu młota wahadłowego firmy Instron Wolpert wyposażonego w oprogramowanie komputerowe serii XI oraz czujniki piezoelektryczne do pomiaru siły oraz przyśpieszeń wahadła młota. Energię początkową młota oraz jego prędkość dobrano tak, by zachować odpowiedni kompromis pomiędzy wystarczająco wysoką energią początkową młota a energią zaabsorbowaną podczas próby łamania, a ponadto by energia zaabsorbowana była niezależna od wartości energii początkowej. Również prędkość młota dobrano w ten sposób, by zapewnić możliwie stałą szybkość odkształcenia podczas próby udarności. Mając powyższe

na względzie energia początkowa młota wynosiła 300 J, prędkość młota 5,52 m/s, a masa wahadła 19,7kg. Badania udarności realizowano zgodnie z normą PN-EN10045-1 w temperaturze otoczenia 18°C. Wszystkie próbki do badań ustawiano w ten sposób, by uderzenie młota następowało od strony stempla prasującego. Wyniki badań udarności opracowano na podstawie pomiarów z trzech próbek dla każdego materiału.

#### 4.6. Błędy pomiarowe [32].

Błędy pomiarowe. Ograniczona dokładność narzędzia pomiarowego powoduje, że wskazanie narzędzia różni się od wartości prawdziwej wielkości mierzonej. Różnicę między tymi wartościami nazywa się błędem pomiaru. Błędy pomiarowe są to błędy, które przy wielu pomiarach tej samej wartości określonej wielkości, wykonanych w tych samych warunkach, są stałe lub zmieniają się wg określonego prawa wraz ze zmianą warunków. Błędy przypadkowe są to błędy zmieniające się w sposób nieprzewidywalny (losowy), zarówno co do znaku, jak i wartości bezwzględnej, przy powtarzaniu pomiarów tej samej wielkości mierzonej w warunkach praktycznie niezmiennych. Błędów przypadkowych nie można usunąć z wyników pomiarów przez dodanie poprawek, ponieważ wartości tych poprawek są niezmiennie. Na podstawie serii pomiarów i rachunku prawdopodobieństwa ustala się granice, w których znajdują się błędy przypadkowe.

**Średnia arytmetyczna z serii pomiarów** – liczba równa sumie wartości wszystkich pomiarów podzielonej przez ilość tych pomiarów. Można to zapisać wzorem:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}$$

$\langle A \rangle$  - średnia arytmetyczna ze wszystkich pomiarów.

$A_i$  – wartość zmierzona pomiaru o numerze  $i$ .

$n$  – liczba dokonanych pomiarów .

Zapis w formie rozpisanej:

$$\langle A \rangle = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n}{n}$$

**Odchylenie standardowe** – liczba służąca do oszacowania błędu wielkości mierzonej, gdy została ona zmierzona wielokrotnie (seria pomiarów). Odchylenie standardowe można rozumieć jako średnie (kwadratowe) odchylenie od wartości średniej. Dane jest ono wzorem:

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \langle A \rangle)^2}{n(n-1)}}$$

Tutaj:

$n$  – liczba dokonanych pomiarów

$\langle A \rangle$  – średnia arytmetyczna ze wszystkich pomiarów

$A_i$  – wartość zmierzona pomiaru o numerze  $i$

Zapis w formie rozpisanej:

$$S_A = \sqrt{\frac{(A_1 - \langle A \rangle)^2 + (A_2 - \langle A \rangle)^2 + (A_3 - \langle A \rangle)^2 + \dots + (A_n - \langle A \rangle)^2}{n(n-1)}}$$

W większości przypadków odchylenie standardowe przyjmuje się jako błąd pomiarowy serii pomiarów.

### Stopnie swobody

$df = \tilde{n}$  # wymaganych parametrów (tzn. opisujących ten zbiór danych)

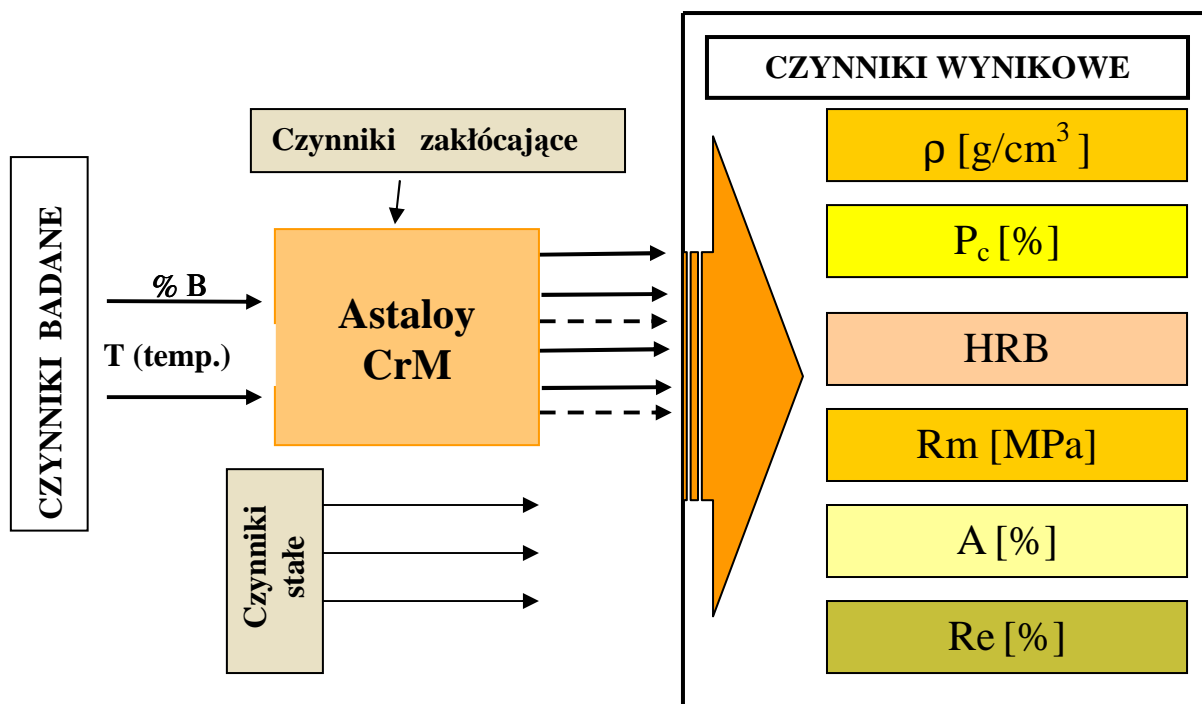
**Poziom istotności** - jest to prawdopodobieństwo popełnienia błędu I rodzaju (zazwyczaj oznaczane symbolem  $\alpha$ ). Określa również maksymalne ryzyko błędu, jakie badacz jest skłonny zaakceptować. Wybór wartości  $\alpha$  zależy od badacza, natury problemu i od tego jak dokładnie chce on weryfikować swoje hipotezy, najczęściej przyjmuje się  $\alpha = 0,05, 0,03$  lub  $0,01$ .

**Wartość t** - oznacza wartość zmiennej t Studenta odczytaną z tablic tego rozkładu dla  $n-1$  stopni swobody.

## 5. METODYKA BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH [33]

Wstępny etap badań doświadczalnych obejmował będzie analizę wpływu temperatury izotermicznego spiekania w atmosferze wodoru przez okres 30 minut na wybrane właściwości fizyko - mechaniczne spieków Astaloy CrM stali modyfikowanych borem w ilości 0,2 i 0,4% cięż. oraz dokonanie wyboru optymalnej, z punktu widzenia badanych właściwości temperatury spiekania.

**Obiekt badań:** wytwarzanie spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem .



Rys. 8. Uproszczony schemat obiektu badań.

**Do zbioru wielkości stałych powyższego obiektu badań należy zaliczyć:**

- parametry procesu mieszania proszków (mieszalnik Turbula, czas mieszania – 30 minut),
- parametry procesu prasowania - prasowanie jednostronne w sztywnych matrycach,
- ciśnienie prasowania 600 MPa,
- rodzaj próbek: próbki walcowe  $\varnothing 20 \times 5$  mm, próbki wytrzymałościowe zgodnie z normą ISO 3928, udarnościami ISO 2740,

Do zbioru wielkości zakłócających zaliczamy:

- niejednorodność składu mieszanki proszków,
- oddziaływanie atmosfery ze spiekana kształtką,

Do zbioru wielkości wejściowych zalicza się:

- ilość wprowadzonych do mieszanki proszku dodatków boru
- temperaturę spiekania ( $i = 2$ ).

$x_1$  – zawartość boru [ B,  $B_4C$ , B + C] w mieszance proszków [% cięż.]

$x_2$  – temperatura spiekania [ $^{\circ}C$ ].

Zakresy poszczególnych wielkości wejściowych:

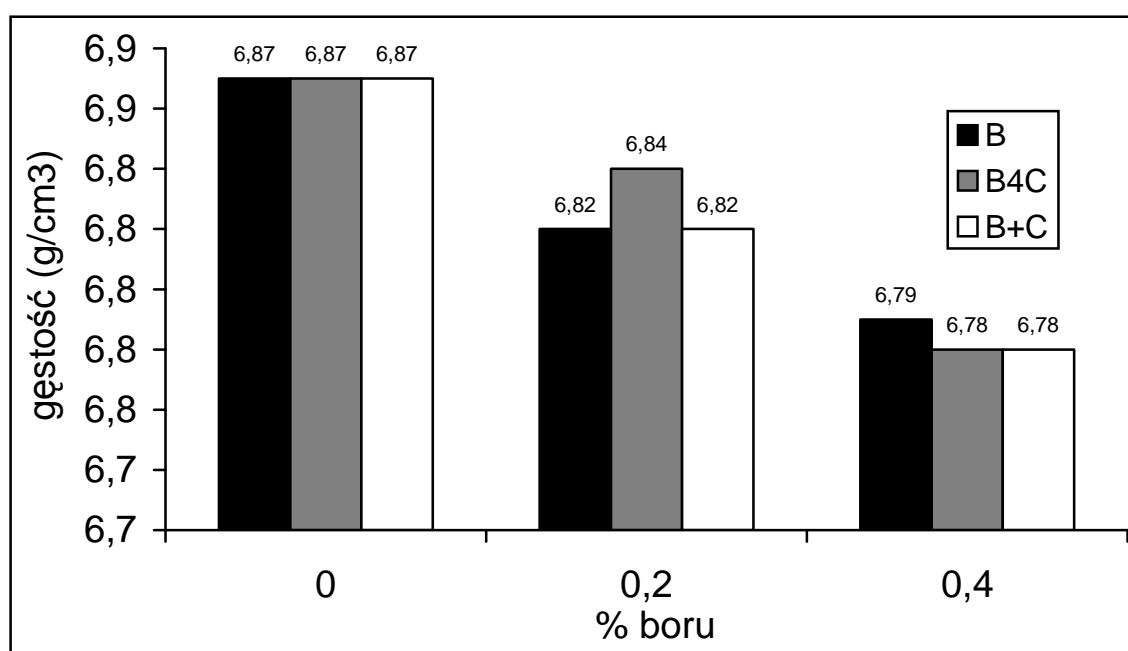
$0 \text{ \% cięż.} \leq x_1 \leq 0,4 \text{ \% cięż.}$

$1150 \text{ }^{\circ}C \leq x_2 \leq 1250^{\circ}C$

## 6. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

### 6.1. Gęstość i porowatość badanych materiałów

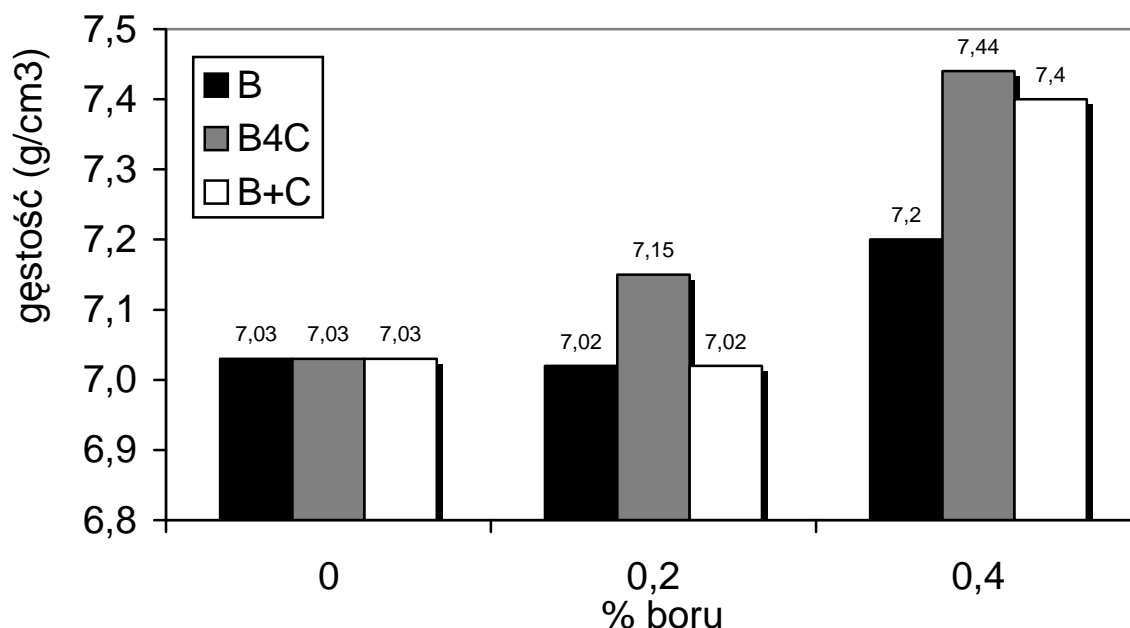
W wyniku przeprowadzonych badań gęstości i porowatości, stwierdzono, że wzrost temperatury spiekania z 1150°C do 1250°C znacznie przyczynił się do wzrostu stopnia zagęszczenia i zmniejszenia porowatości zarówno dla spieków Astaloy CrM bez dodatku boru jak i dla spieków modyfikowanych borem. Na rysunkach 9 – 10 przedstawiono wyniki badań gęstości spieków Astaloy CrM w zależności od postaci wprowadzonego dodatku boru oraz temperatury spiekania.



Rys.9. Gęstość spieku Astaloy CrM w funkcji zawartości boru po spiekaniu w temperaturze 1150°C.

Analiza uzyskanych wyników badań pozwala na stwierdzenie, że jedynie po spiekaniu w wyższej temperaturze dodatek boru przyczynił się do wzrostu gęstości spieku, a zakres wzrostu gęstości zależał od ilości oraz postaci wprowadzonego dodatku boru. Przy wyższej temperaturze spiekania przy zawartości boru 0.2% cięż. jedynie niewielki wzrost gęstości spieku stwierdzono w przypadku wprowadzenia boru w postaci B<sub>4</sub>C, natomiast dla innych form wprowadzonego boru, gęstość spieków miała wartość zbliżoną do gęstości spieków bez dodatku boru.



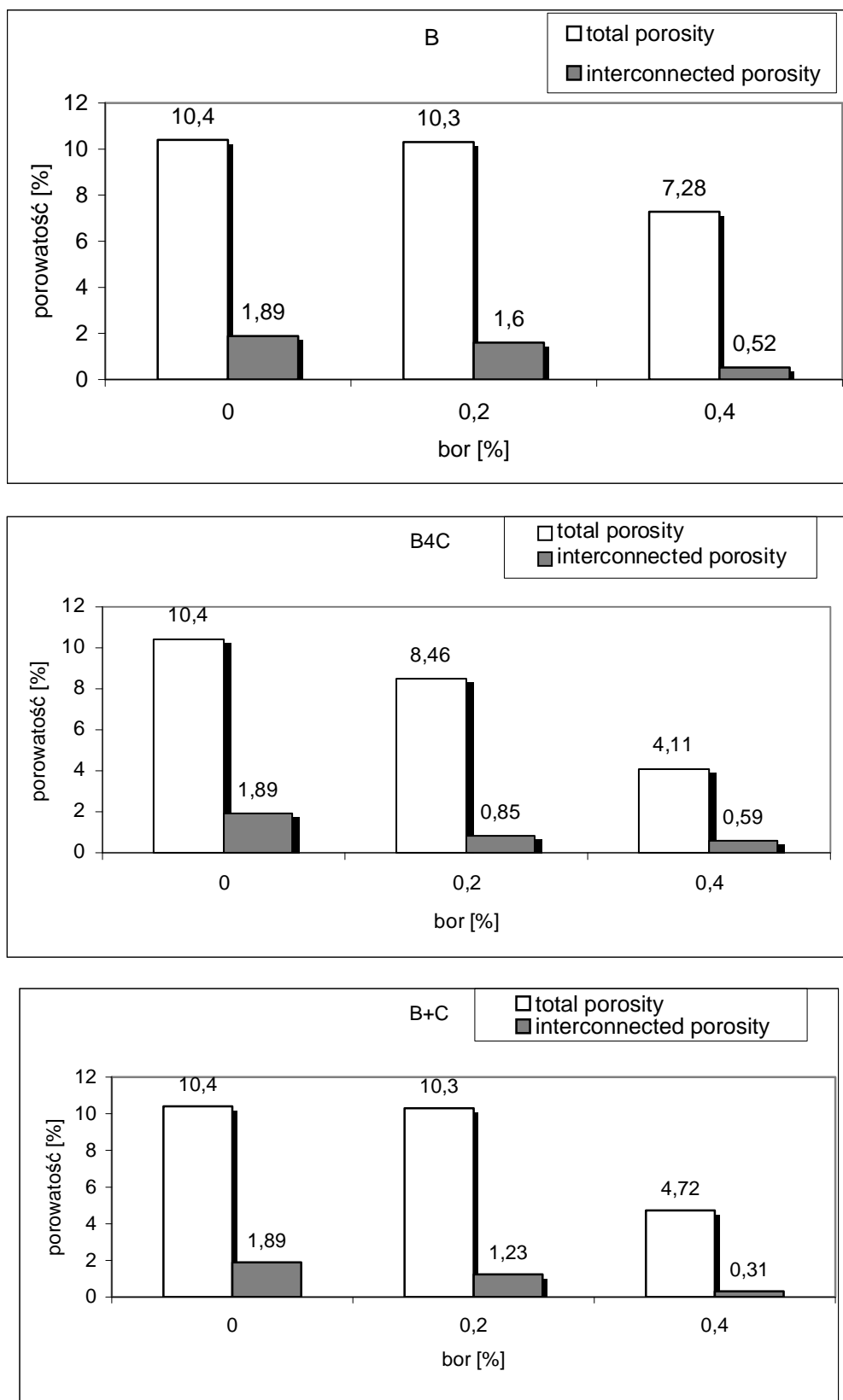


Rys.10. Gęstość spieku Astaloy CrM w funkcji zawartości boru po spiekaniu w temperaturze 1250°C.

Znaczący wzrost gęstości spieku, niezależnie od postaci wprowadzonego dodatku boru stwierdzono przy zawartości 0.4 % cięż. boru. Najwyższą gęstość spieku 7.44 g/cm<sup>3</sup> uzyskano po spiekaniu w temperaturze 1250°C przy wprowadzeniu boru w ilości 0,4 % cięż. B w postaci B<sub>4</sub>C.

Można więc wywnioskować, że wzrost gęstości uzyskany po spiekaniu w temperaturze 1250°C spowodowany został aktywowanym spiekaniem. Obecność fazy ciekłej podczas spiekania aktywuje procesy transportu materii i intensyfikuje proces zagęszczenia.

Na rysunku 11 przedstawiono zmiany porowatości w zależności od ilości i formy wprowadzonego dodatku boru po spiekaniu w temperaturze 1250°C. Wyniki badań porowatości potwierdzają wyniki badań gęstości, z których wynika bardzo wyraźnie, że tylko dodatek 0,4 % cięż. B i wysoka temperatura spiekania zapewniają wysoki stopień zagęszczenia i brak porowatości otwartej, co powinno mieć korzystny wpływ na właściwości mechaniczne badanych spieków.



Rys. 11. Całkowita porowatość (total porosity) oraz otwarta porowatość (interconnected porosity) w zależności od formy wprowadzonego boru po spiekaniu w temperaturze 1250° C.

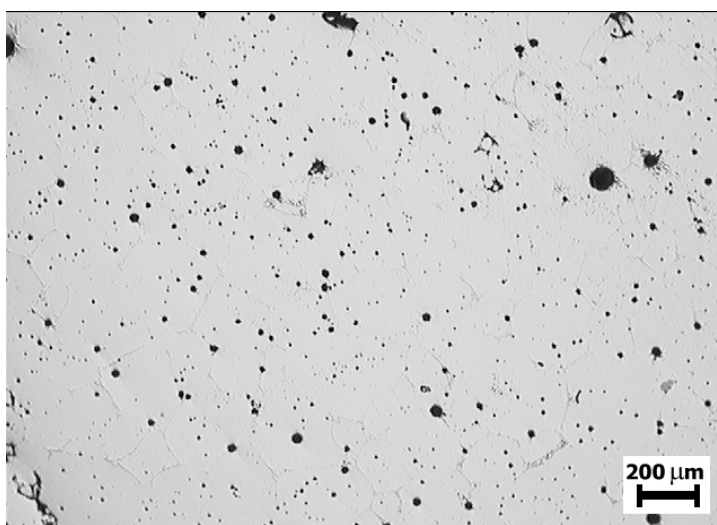
**Badania porowatości metodą analizy obrazu**

Dla spiekanych kształtek przeprowadzono również ocenę porowatości z wykorzystaniem metod analizy obrazu. Przykładowe mikrostruktury morfologii porowatości spieków w stanie nietrawionym dla czystego Astaloy CrM oraz dla Astaloy CrM z zawartością 0,4 % cięż. boru w postaci  $B_4C$  po spiekaniu w temperaturze  $1250^{\circ}C$  w wodorze przedstawiono na rysunkach 12-13.

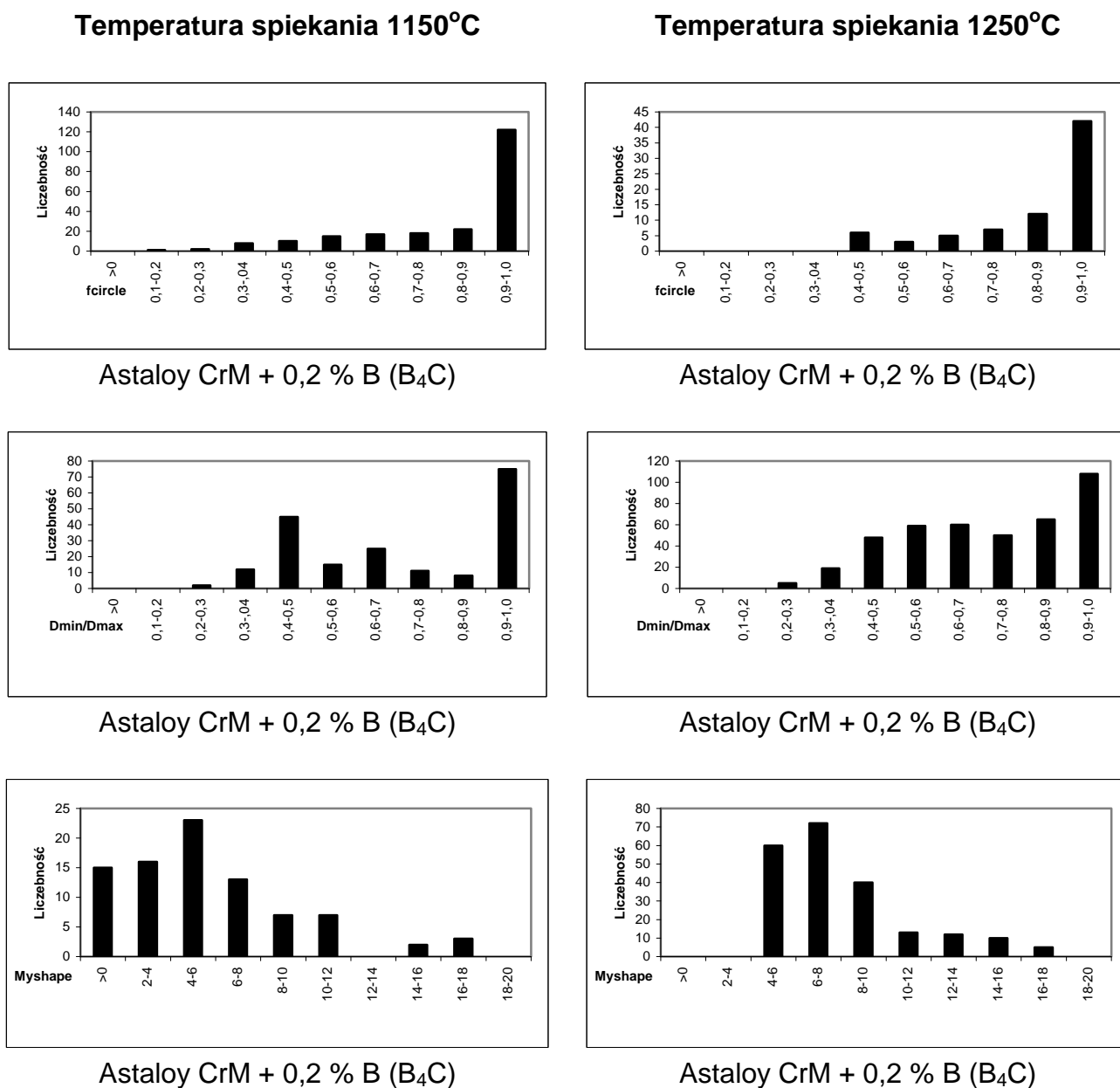
Z kolei wybrane i przykładowe rozkłady zastosowanych współczynników kształtu w zależności od zawartości boru w postaci  $B_4C$  oraz temperatury spiekania przedstawiono na rysunkach 14-16.



Rys. 12. Morfologia porowatości spieku Astaloy CrM bez dodatku boru po spiekaniu w temperaturze  $1250^{\circ}C$  w atmosferze wodoru.

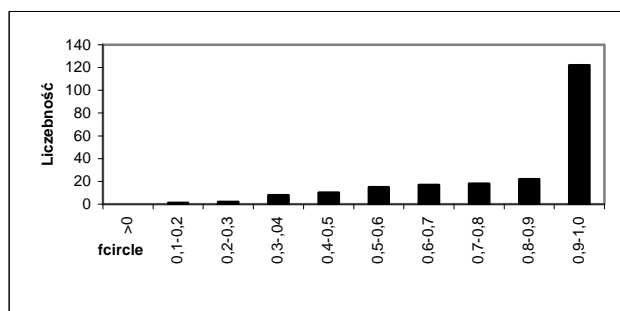


Rys. 13. Morfologia porowatości spieku Astaloy CrM z dodatkiem 0.4%B(  $B_4C$ ) po spiekaniu w temperaturze  $1250^{\circ}C$  w atmosferze wodoru.

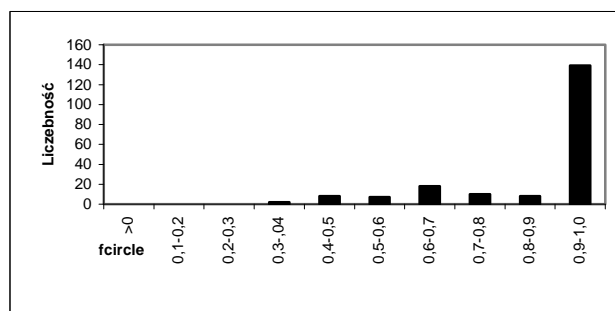


Rys. 14. Przykłady rozkładów liczebności poszczególnych współczynników kształtu spieków Astaloy CrM z 0,2 % cięż. B (B<sub>4</sub>C) przy dwóch różnych temperaturach spiekania 1150 °C oraz 1250°C w atmosferze wodoru

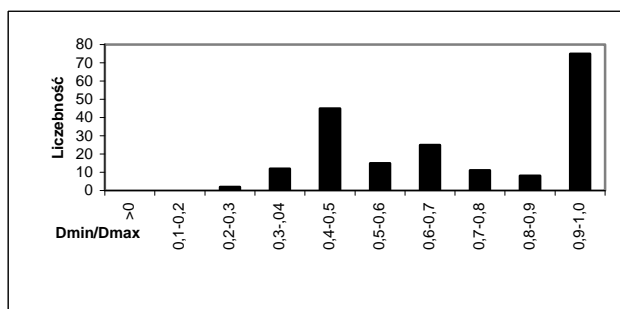
Temperatura spiekania 1150°C



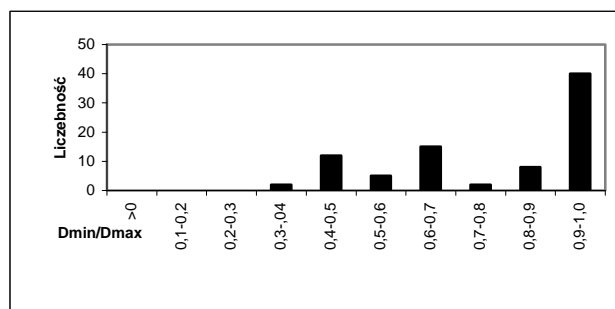
Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)



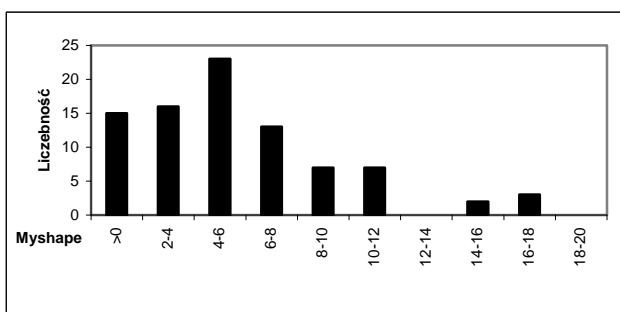
Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)



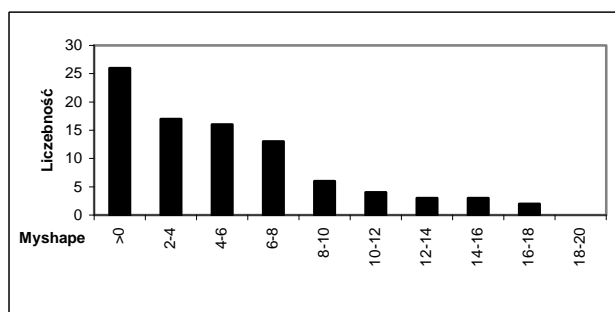
Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)



Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)



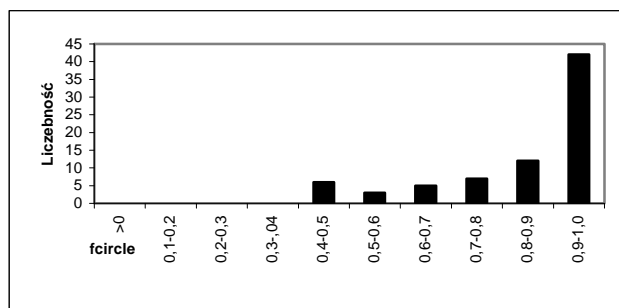
Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)



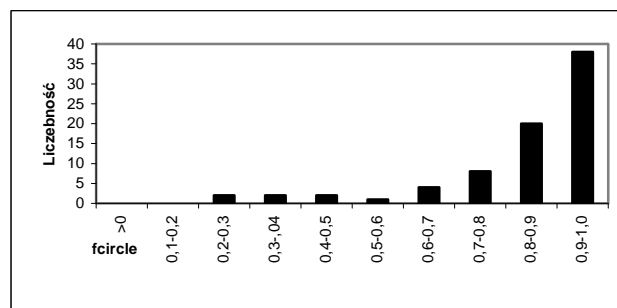
Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)

Rys. 15. Przykłady rozkładów liczebności poszczególnych współczynników kształtu spieków Astaloy CrM w funkcji zawartości boru z 0,2 % cięż. B (B<sub>4</sub>C) i 0,4 % cięż. B (B<sub>4</sub>C) po spiekaniu w temperaturze 1150°C w atmosferze wodoru.

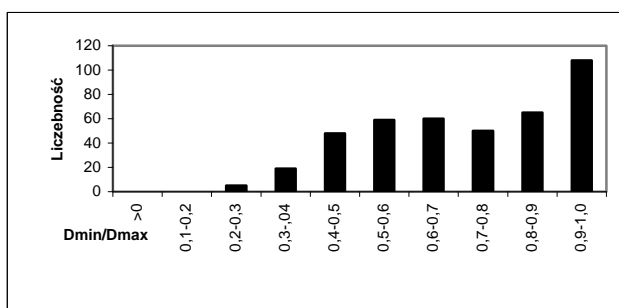
Temperatura spiekania 1250°C



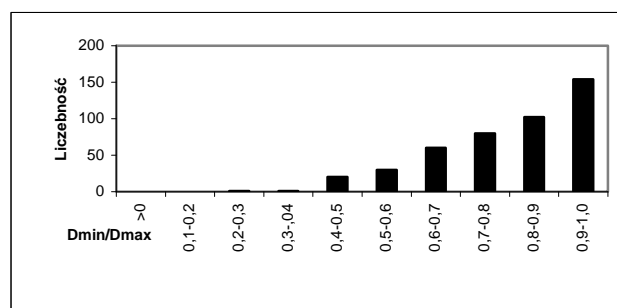
Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)



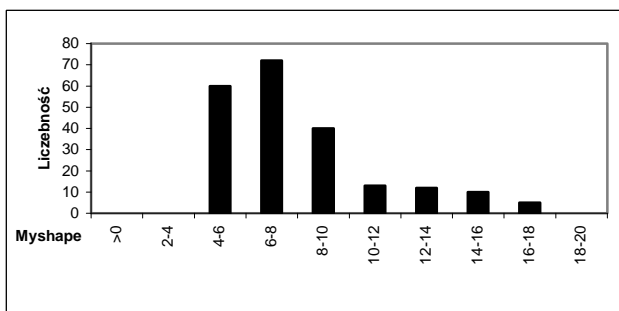
Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)



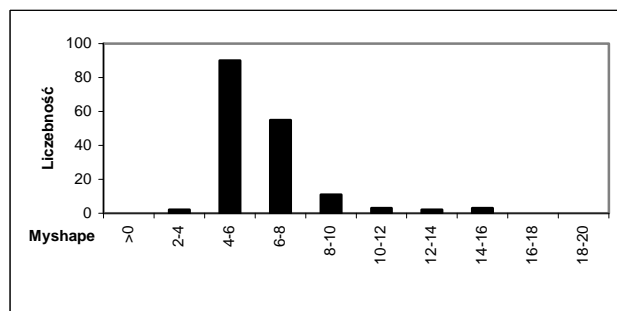
Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)



Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)



Astaloy CrM + 0,2 % B (B<sub>4</sub>C)

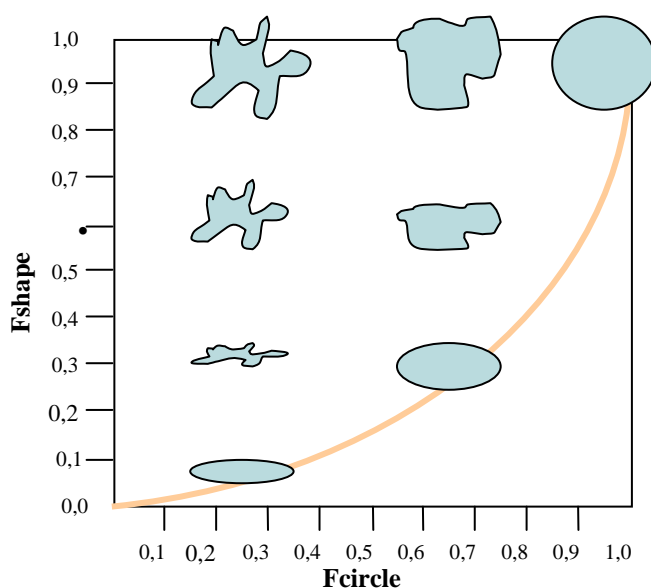


Astaloy CrM + 0,4 % B (B<sub>4</sub>C)

Rys. 16. Przykłady rozkładów liczebności poszczególnych współczynników kształtu spieków Astaloy CrM w funkcji zawartości boru z 0,2 % cięż. B (B<sub>4</sub>C) i 0,4 % cięż. B (B<sub>4</sub>C) w temperaturze spiekania 1250°C w atmosferze wodoru.

Wykorzystane współczynniki kształtu  $F_{shape}$  oraz  $F_{circle}$  mają różne znaczenie.  $F_{shape}$  reprezentuje stopień wydłużenia porów podczas gdy  $F_{circle}$  oraz  $My\ shape$  stopień rozwinięcia powierzchni. Wszystkie współczynniki kształtu (z wyłączeniem  $My\ shape$ ) przyjmują wartości w zakresie od 0 do 1. Bardzo wydłużone pory oraz o znacznym stopniu rozwinięcia powierzchni przyjmują wartości współczynników zbliżone do 0, podczas gdy pory sferoidalne wartości współczynników zbliżone do jedności.

Analizując wartości współczynników kształtu, można stwierdzić, że wzrost temperatury spiekania przyczynił się do przesunięcia wartości współczynników w stronę większych wartości, potwierdzając tym samym dobrze znany w literaturze fakt, że wzrost temperatury spiekania przyczynia się do wzrostu wielkości porów oraz poprawy morfologii porowatości. Również wzrost dodatku boru wpływa w sposób zasadniczy na zmianę morfologii porowatości, co można zaobserwować porównując przykładowo mikrostruktury spieków w stanie nie trawionym, bez dodatku boru oraz z 0,4 % cięż. boru. w postaci  $B_4C$  (rys.12-13). Inny wniosek jaki nasuwa się z analizy współczynników kształtu, to wzrost wielkości i stopnia sferoidyzacji porów zarówno ze wzrostem temperatury spiekania jak i dodatku boru, bez względu na formę wprowadzonego dodatku boru. Natomiast co do zależności pomiędzy poszczególnymi współczynnikami kształtu, to na rysunku 17 można w sposób schematyczny przedstawić zależność pomiędzy  $f_{shape}$  i  $f_{circle}$  w sposób następujący.



Rys. 17. Schematycznie przedstawiona zależność pomiędzy  $f_{shape}$  i  $f_{circle}$ .







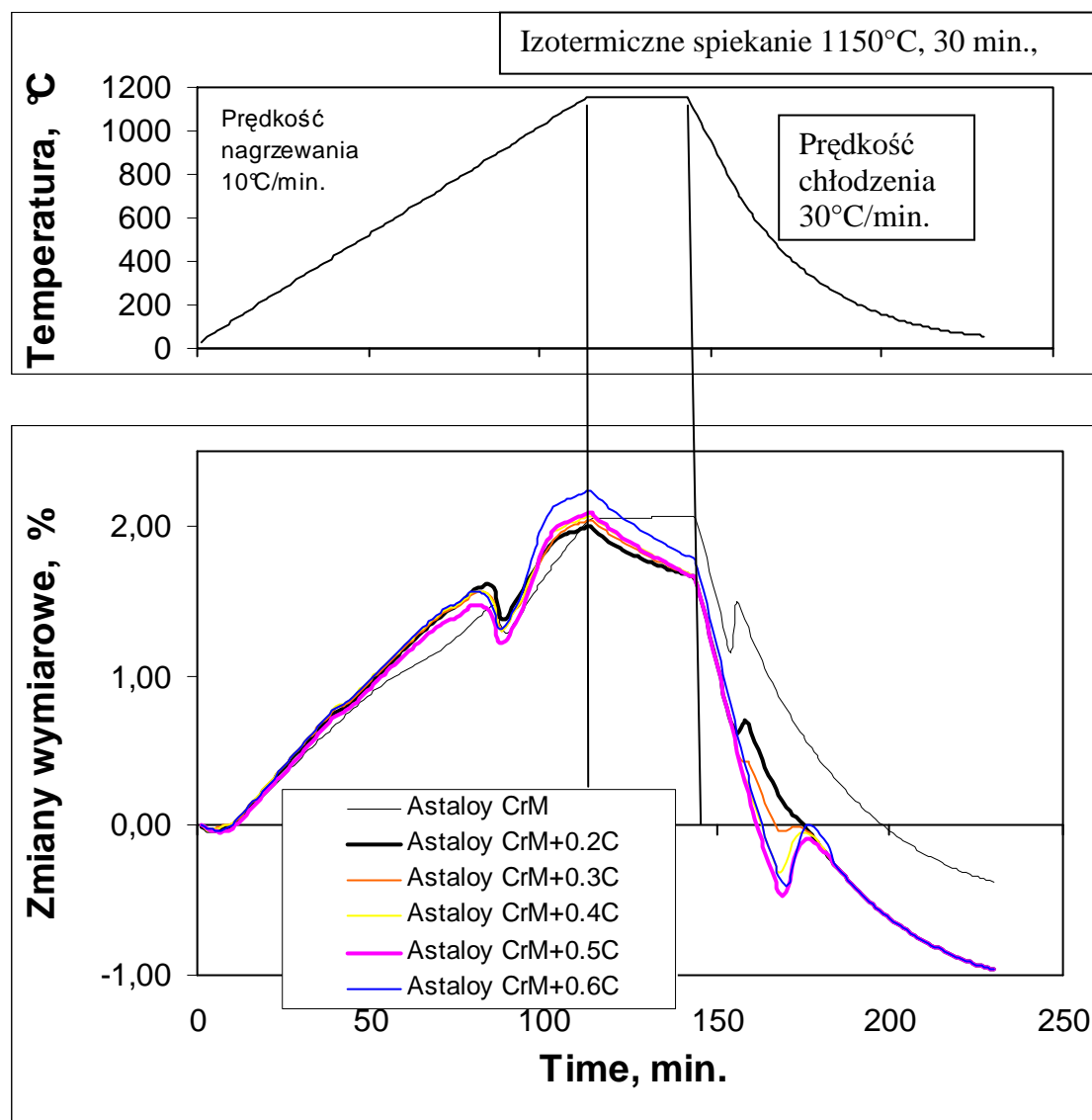
## 6.2. Badania dylatometryczne

### **Badania spiekania układu Astaloy CrM + C**

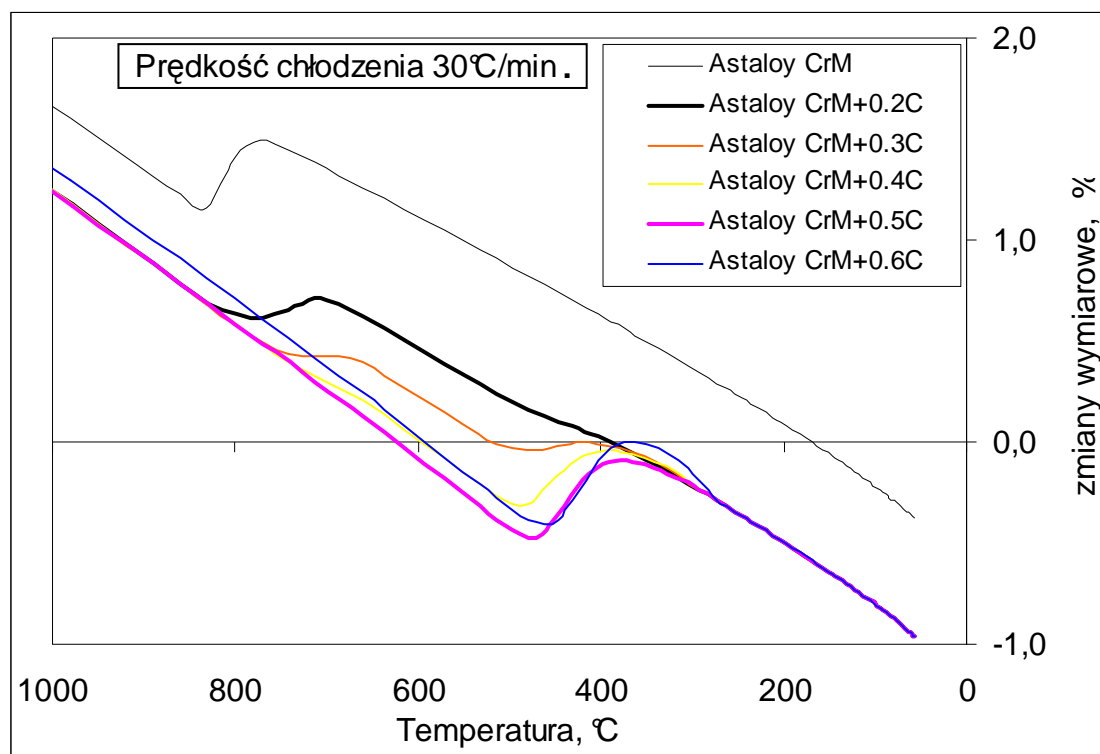
Rysunek 18 przedstawia zestaw krzywych dylatometrycznych zarejestrowanych w trakcie spiekania badanych materiałów, w temperaturze spiekania izotermicznego 1150°C w atmosferze 95%-obj. N<sub>2</sub> / 5%-obj. H<sub>2</sub>. Analiza zarejestrowanych krzywych dylatometrycznych pozwala na wyróżnienie charakterystycznych przemian jakie towarzyszą spiekaniu badanych materiałów Fe-Cr-Mo-C. Oprócz skurczu spiekalniczego charakterystycznego dla kształtek z grafitem, obserwuje się bowiem przy nagrzewaniu efekty dylatometryczne przemiany  $\alpha/\gamma$  w żelazie, natomiast z procesem chłodzenia związane są zmiany wymiarów spowodowane przemianami austenitu.

Z rysunku 18 wynika, że obecność grafitu nieznacznie wpływa na zmiany wymiarowe analizowanych materiałów w zakresie nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania. Z porównania temperatur początku przemiany  $\alpha/\gamma$ , które odpowiadają charakterystycznym punktom na krzywych dylatometrycznych na rysunku 18 wynika, że wraz ze wzrostem zawartości węgla zaobserwować można nieznaczne obniżenie temperatury początku przemiany  $\alpha/\gamma$ , z 880°C dla kształtek Astaloy CrM bez dodatku węgla do 830°C dla kształtek z dodatkiem 0.6 % węgla. Podobną prawidłowość zaobserwowano przy nagrzewania do wyższej temperatury spiekania.

Charakterystyczne załamania wyraźnie zaznaczone na krzywych podczas chłodzenia pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości węgla znacznemu obniżeniu ulega temperatura przemiany  $\gamma/\alpha$ , co bardziej szczegółowo przedstawiono na rysunkach 19 i 20, które obrazują odpowiednio fragmenty krzywych dylatometrycznych w segmencie chłodzenia z temperatur spiekania 1150°C i 1250°C. Przy zawartości 0,2 % węgla w składzie mieszanki proszków, zarówno po spiekaniu w wyższej jak i w niższej temperaturze spiekania, zakres temperatur przemiany  $\gamma/\alpha$  przy chłodzeniu jest zbliżony do temperatur występujących przy chłodzeniu kształtek Astaloy CrM bez dodatku węgla. Świadczy to o tym, że w wybranych warunkach spiekania, dodatek 0.2 % węgla nie jest wystarczający by zapewnić zarówno redukcję tlenków jak i rozpuścić się w osnowie w takiej ilości, która wywołałaby dostrzegalny wzrost hartowności.

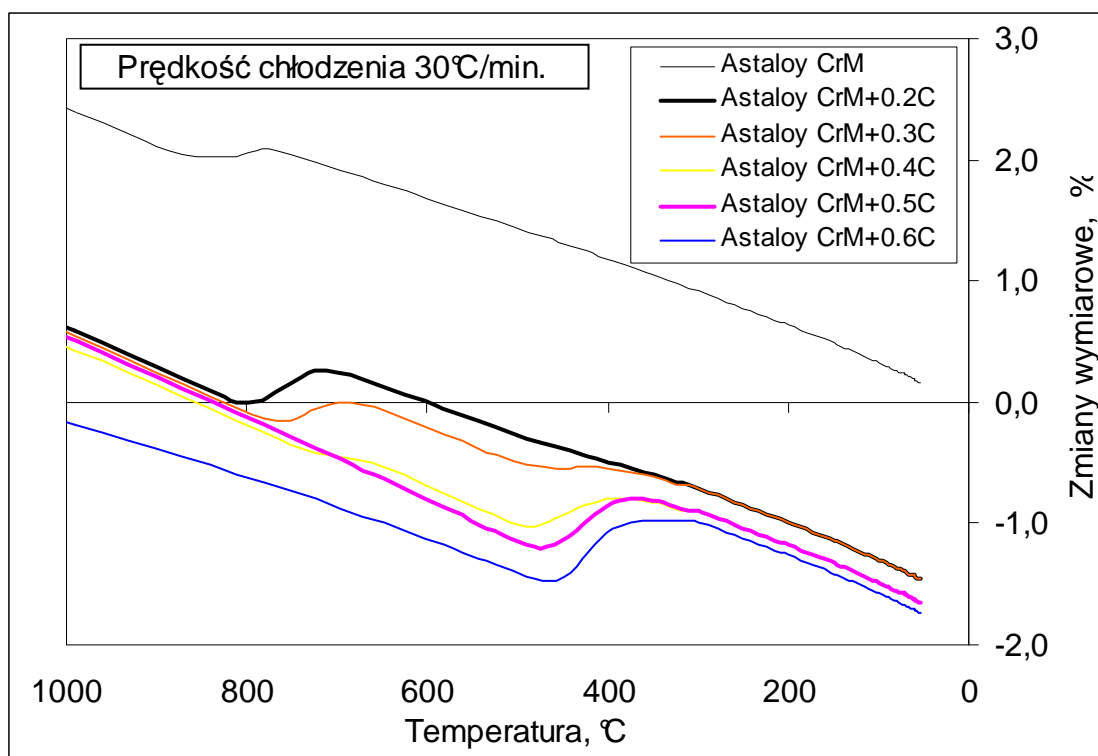


Rys.18. Krzywe dylatometryczne spiekania kształtek z mieszanek proszków Fe-Cr-Mo-C . Temperatura spiekania izotermicznego 1150°C , atmosfera spiekania 95%-obj. N<sub>2</sub>/ 5%-obj. H<sub>2</sub>.



Rys.19. Fragmenty krzywych dylatometrycznych ilustrujące zmiany wymiarowe towarzyszące chłodzeniu kształtek Astaloy CrM z różnymi dodatkami węgla po spiekaniu izotermicznym w temperaturze 1150°C w atmosferze 95%-obj. N<sub>2</sub>/5%-obj. H<sub>2</sub>.

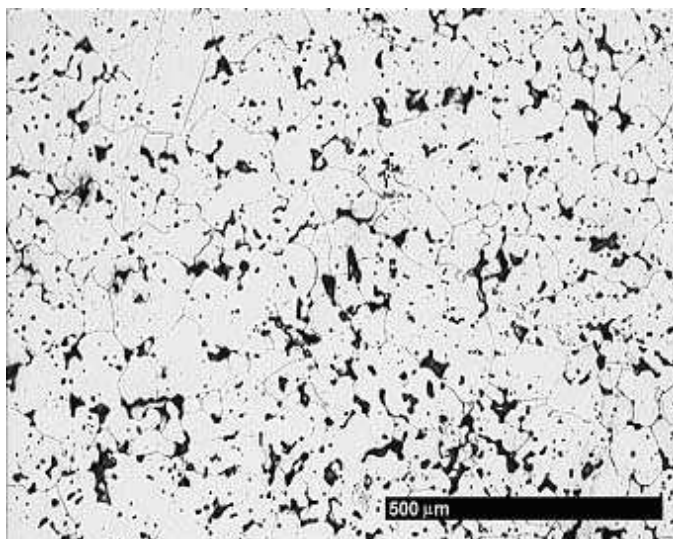
Natomiast przy zawartości 0.3 % węgla w składzie mieszanki proszków, zaobserwować można dwa charakterystyczne przegięcia krzywych dylatometrycznych, które odpowiadają odpowiednio: w wyższej temperaturze - przemianie perlitycznej, natomiast w niższej temperaturze - przemianie bainitycznej. Przy wyższych zawartościach węgla, tj. 0.4 %, 0.5 % i 0.6 %, w składzie mieszanki proszków, przy chłodzeniu spiekanych kształtek z dwóch różnych temperatur spiekania nie zaobserwowano charakterystycznych zmian w przebiegu krzywych dylatometrycznych w zakresie temperatur odpowiadających przemianom dyfuzyjnym  $\gamma/\alpha$ . Jedynie przy zawartości 0.4 % węgla przy chłodzeniu spiekanych kształtek z dwóch temperatur spiekania, zaobserwowano niewielkie odchylenie krzywej dylatometrycznej w wyższym zakresie temperatur, świadczące o ograniczonym rozwoju przemiany dyfuzyjnej.



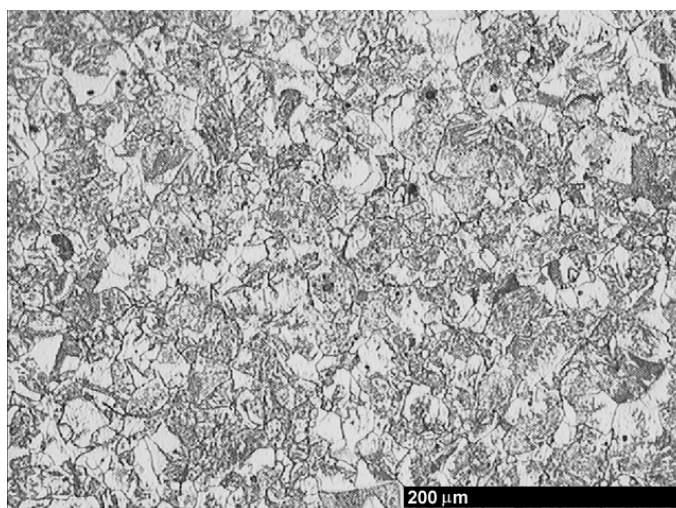
Rys.20. Fragmenty krzywych dylatometrycznych ilustrujące zmiany wymiarowe towarzyszące chłodzeniu kształtek Astaloy CrM z różnymi dodatkami węgla po spiekaniu izotermicznym w temperaturze 1250°C w atmosferze 95%-obj.  $N_2$ /5%-obj.  $H_2$ .

Natomiast charakterystyczne przegięcia krzywych dylatometrycznych dla w/w zawartości węgla w składzie mieszanki proszków, zarejestrowano w niższych temperaturach, odpowiadającym przemianom typu bainitycznego. Analiza przebiegu krzywych dylatometrycznych znajduje odzwierciedlenie w przeprowadzonych badaniach mikrostrukturalnych. Przykładowe mikrostruktury badanych spieków przedstawiono na rysunkach 21, 22 i 23. Struktura spieków Astaloy CrM bez dodatku węgla jest ferrytyczna i mikrotwardość jej wynosi 160-200  $HV_{0.02}$ . Natomiast przy zawartościach powyżej 0.3 % węgla w strukturze uzyskać można strukturę bainityczną z niewielkimi obszarami martenzytu, którego udział zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości węgla. Należy zaznaczyć, że nie zaobserwowano efektów dylatometrycznych przemiany martenzytycznej. Mikrotwardość struktury przy zawartościach powyżej 0.3 % węgla zmienia się w zakresie 390 – 450  $HV_{0.02}$ .

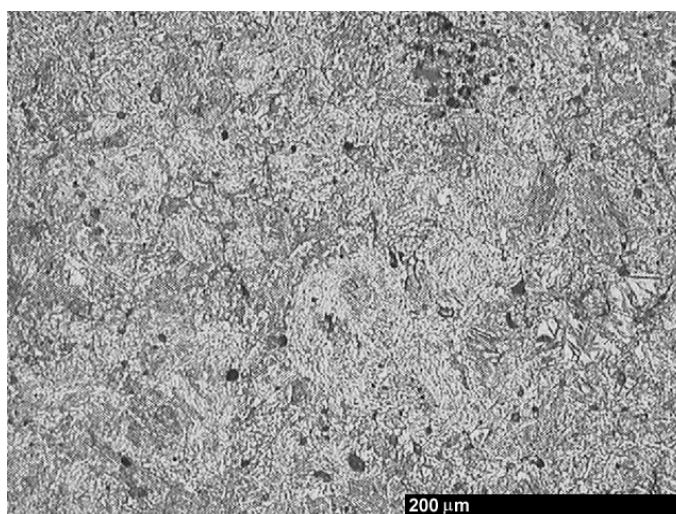




Rys. 21. Mikrostruktura spiekanego Astaloy CrM (bez węgla) po spiekaniu w temperaturze 1150°C.



Rys. 22. Mikrostruktura spieku Astaloy CrM z dodatkiem 0.3 % C po spiekaniu w temperaturze 1150°C.



Rys. 23. Mikrostruktura spieku Astaloy CrM z dodatkiem 0.6 % C po spiekaniu w temperaturze 1150°C.

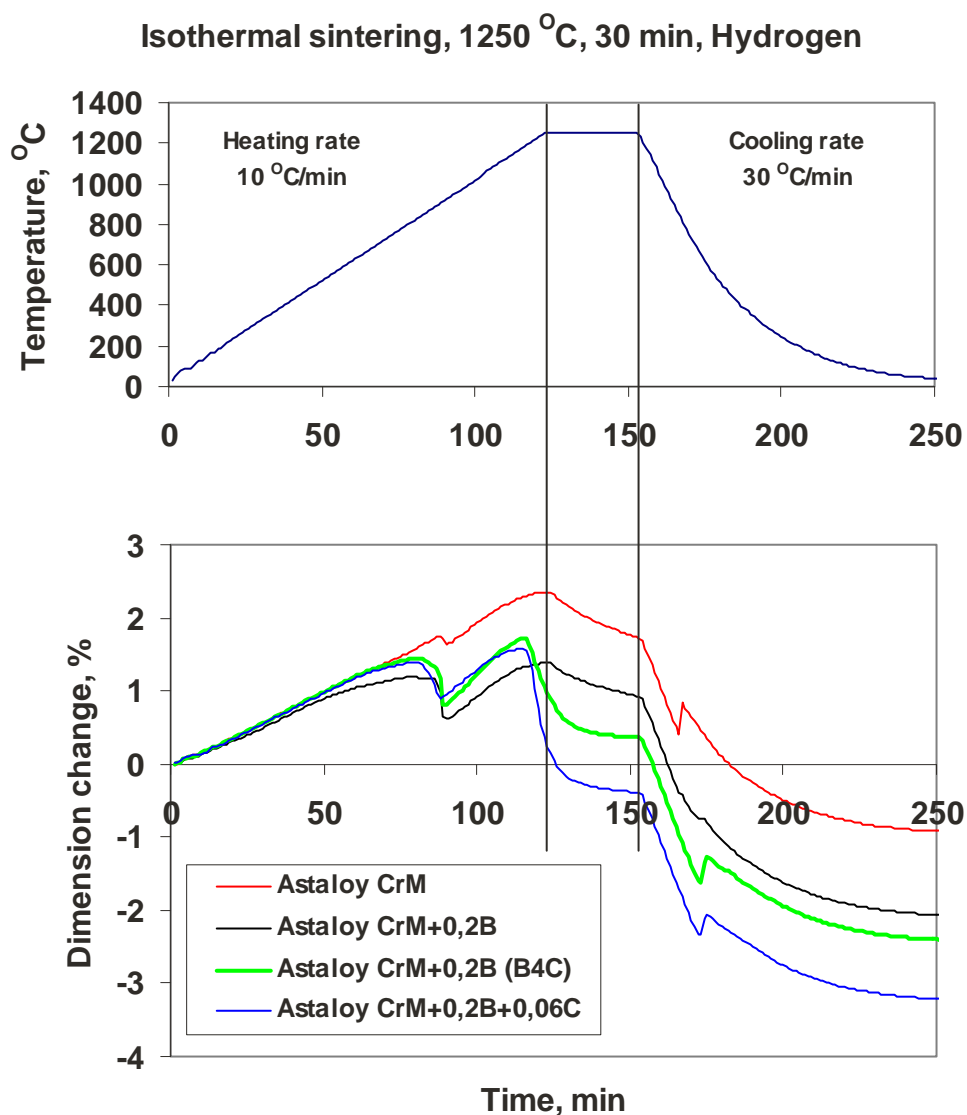


Tak więc na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek węgla w postaci grafitu do proszku Astaloy CrM zużywany jest częściowo do redukcji powłok tlenkowych a pozostałość rozpuszcza się w osnowie wpływając na przebieg procesu spiekania kształtek o osnowie tego proszku. Szczególnie wyraźny jest wpływ obecności węgla w badanych materiałach na ich hartowność. Wykazano, że materiały zawierające przed spiekaniem co najmniej 0.3%-wag. C stwarzają możliwość przeprowadzania zabiegów obróbki cieplnej bezpośrednio po spiekaniu, nawet przy szybkości chłodzenia wynoszącej tylko 0.5°C/s. Spiekanie wysokotemperaturowe jest korzystne z punktu widzenia ujednorodnienia spieków i ich właściwości mechanicznych, powoduje jednak większe zmiany wymiarowe. Wpływ wyższej temperatury spiekania na przemiany austenitu podczas chłodzenia spieków nie jest znaczący.

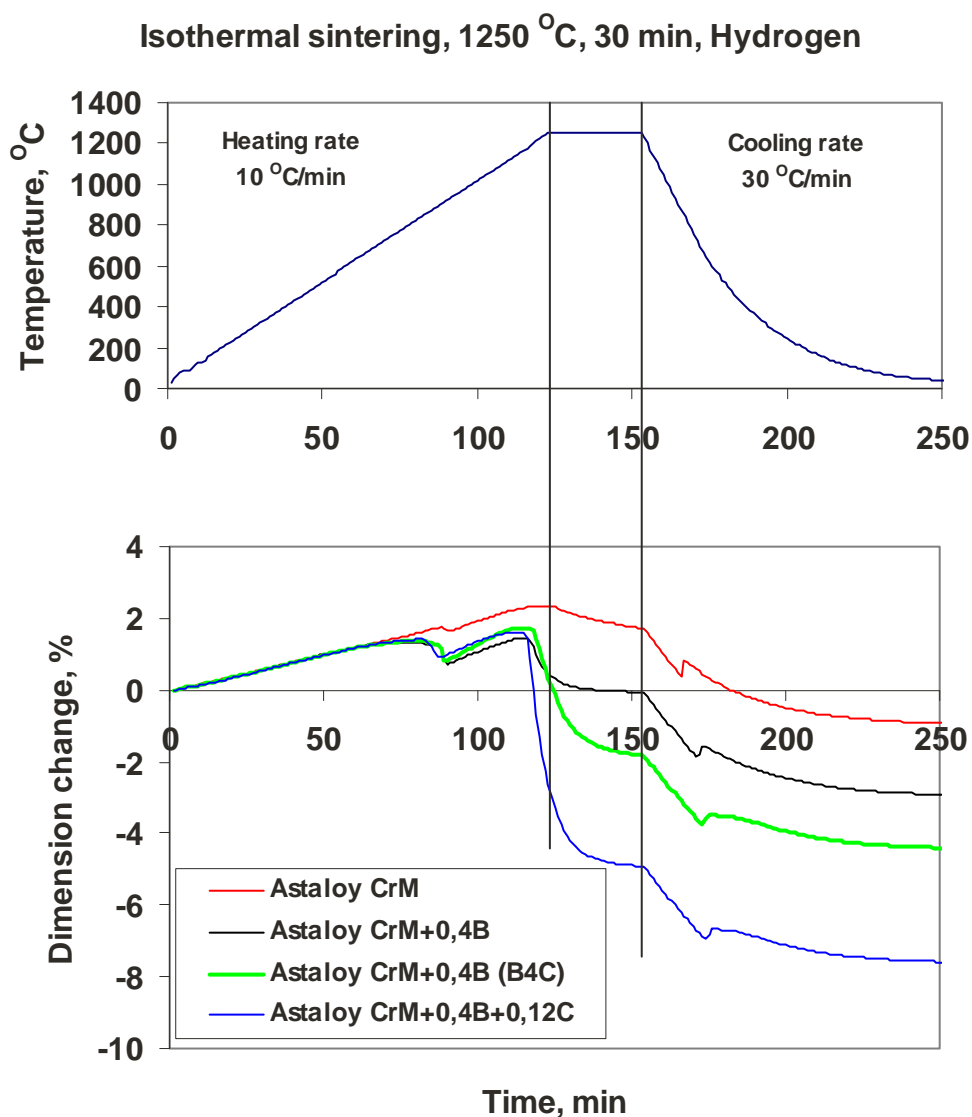
### ***Badania dylatometryczne Astaloy CrM + B +C***

Krzywe dylatometryczne spieku Astaloy CrM modyfikowane borem w ilości 0,2 % i 0,4 % cięż. wprowadzonego w postaci elementarnego proszku boru, węgla boru B<sub>4</sub>C oraz mieszaniny elementarnego proszku grafitu i boru o składzie odpowiadającym składowi węgla B<sub>4</sub>C po spiekaniu w temperaturze 1250°C w atmosferze wodoru, przy zastosowaniu dwóch szybkości chłodzenia 10 i 30 °C/min zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 24 - 25.

Analiza zarejestrowanych krzywych dylatometrycznych spiekanych kształtek zawierających 0,2 i 0,4 % cięż. boru wskazuje, iż na zmiany wymiarowe wpływa nie tylko ilość dodatku boru, ale również forma w jakiej został wprowadzony. Ponadto obecność proszku grafitu w mieszance proszku Astaloy CrM z dodatkiem boru, sprzyja zwiększeniu skurczu podczas spiekania, w porównaniu z kształtkami zawierającymi tylko bor i Astaloy CrM.



Rys. 24. Krzywe dylatometryczne spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,2 % cięż. Szybkość chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 1250°C wynosiła 30 °C/min.



Rys. 25. Krzywe dylatometryczne spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż. Szybkość chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 1250°C wynosiła 30 °C/min.

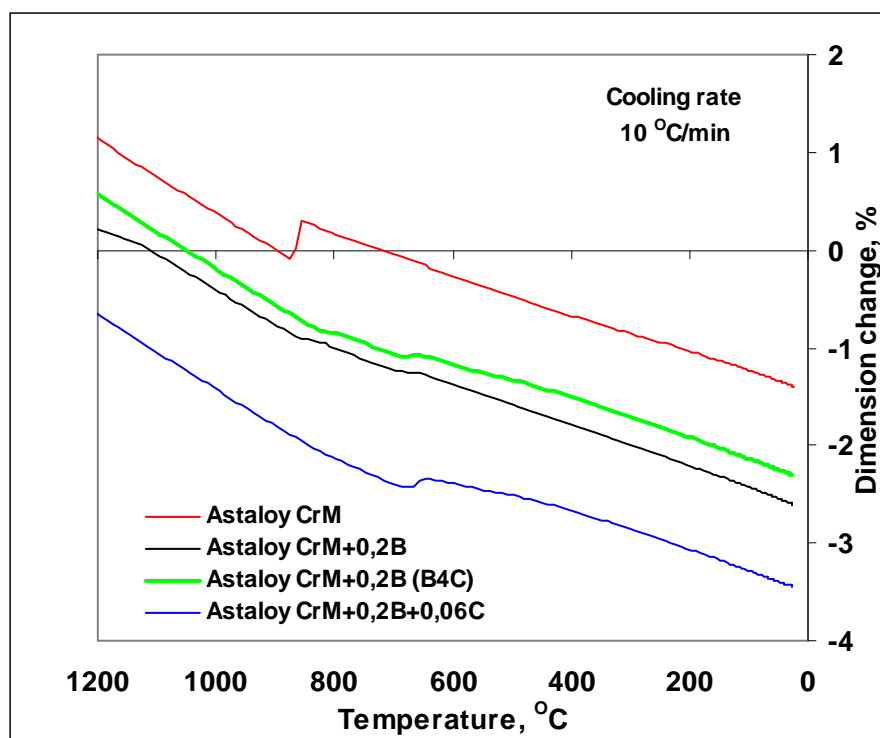
W trakcie nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania, nie modyfikowane kształtki Astaloy CrM ulegają ekspansji termicznej do zakresu przemiany  $\alpha / \gamma$  tj. do temperatury około 900°C. Zjawisko to związane jest ze wzrostem ruchliwości atomów w strukturze krystalograficznej materiału spowodowanej podwyższeniem temperatury. Natomiast ekspansja termiczna próbek z proszku Astaloy CrM modyfikowanych borem lub borem i grafitem, zachodzi w podobnym zakresie tylko do temperatury 700 °C, a następnie wyraźnie zmniejsza się wskutek zapoczątkowania procesów transportu materii wywołanych dodatkami boru czy boru i grafitu które powodują wzrost skurczu. Zapoczątkowane procesy dyfuzyjne przeciwdziałają dalszemu wzrostowi ekspansji termicznej i w rezultacie przesuwają przemianę  $\alpha / \gamma$  w stronę niższych temperatur. Po zakończeniu przemiany  $\alpha / \gamma$  w trakcie dalszego nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania, ciągły proces ekspansji termicznej austenitu dominuje do temperatury 1170 °C. Następnie zaobserwować można wyraźną zmianę trendu zmian wymiarowych i od tego momentu skurcz obserwowany jest w dalszych etapach procesu spiekania, aż do temperatury otoczenia. Należy zwrócić uwagę na fakt, że temperatura 1170°C bardzo dobrze koresponduje z temperaturą w której zachodzi reakcja eutektyczna pomiędzy Fe i Fe<sub>2</sub>B. Wytworzona wskutek reakcji eutektycznej faza ciekła powoduje znaczący skurcz próbki. Zakres skurczu badanych kształtek w bardzo dużym stopniu zależy nie tylko od ilości wprowadzonego boru, ale również od jego formy. Dla tej samej zawartości boru, większy skurcz obserwuje się w przypadku kształtek w których oprócz boru wprowadzono proszek grafitu w postaci elementarnej. Skurcz tylko w zakresie izotermicznego spiekania jest największy dla kształtek 0,4% cięż.B i 0,12% cięż. C. Jednakże, zasadnicza część skurczu odpowiadająca spiekaniu w obecności fazy ciekłej przebiega już podczas nagrzewania do temperatury izotermicznego spiekania (tabela 10) i następnie stopień skurczu gwałtownie zmniejsza się już po kilku minutach izotermicznego spiekania. Choć całkowity skurcz po spiekaniu jest podobny dla wszystkich badanych kształtek, to jednak zauważyć można wyraźną różnicę wielkości skurczu w poszczególnych segmentach procesu spiekania, które zależne są od składu chemicznego mieszanki proszków oraz od zastosowanej szybkości chłodzenia (rys.26-29). Początkowy skurcz który zaobserwować można na rysunkach 26 -29 i szybkość skurczu która praktycznie jest niezależna od rodzaju spiekane materiału, jest konsekwencją termicznego skurczu wskutek chłodzenia austenitu.

Tabela 9. Składy chemiczne badanych materiałów i ich oznaczenie

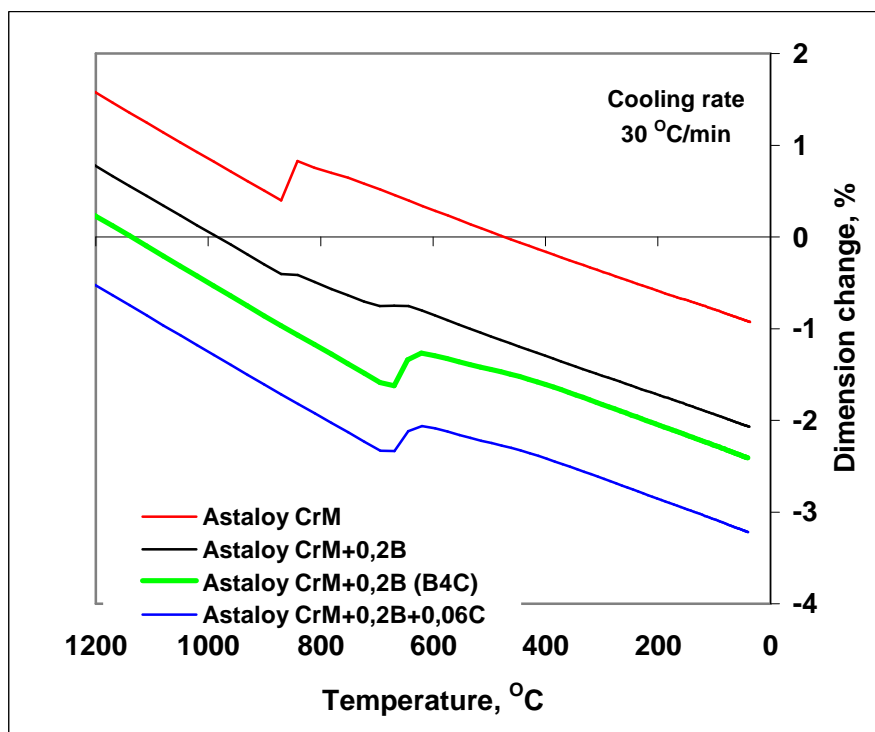
Oznaczenie	Skład chemiczny
Astaloy CrM	Astaloy CrM ( Fe + 3 % cięż. + 1,5 % Mo cięż.)
I	Astaloy CrM + 0,2 % cięż. B
II	Astaloy CrM + 0,4 % cięż. B
III	Astaloy CrM + 0,2 % cięż. B + 0,06 % cięż. C ( B i C w postaci B <sub>4</sub> C)
IV	Astaloy CrM + 0,4 % cięż. B + 0,12 %cięż. C ( B i C w postaci B <sub>4</sub> C)
V	Astaloy CrM + 0,2 % cięż. B + 0,06 % cięż. C ( B i C jako proszki elementarne w ilości odpowiadającej B <sub>4</sub> C )
VI	Astaloy CrM + 0,4 % cięż. B + 0,12 %cięż. C ( B i C jako proszki elementarne w ilości odpowiadającej B <sub>4</sub> C)

Tabela 10. Skurcz badanych kształtek w poszczególnych etapach procesu spiekania w zależności od składu chemicznego.

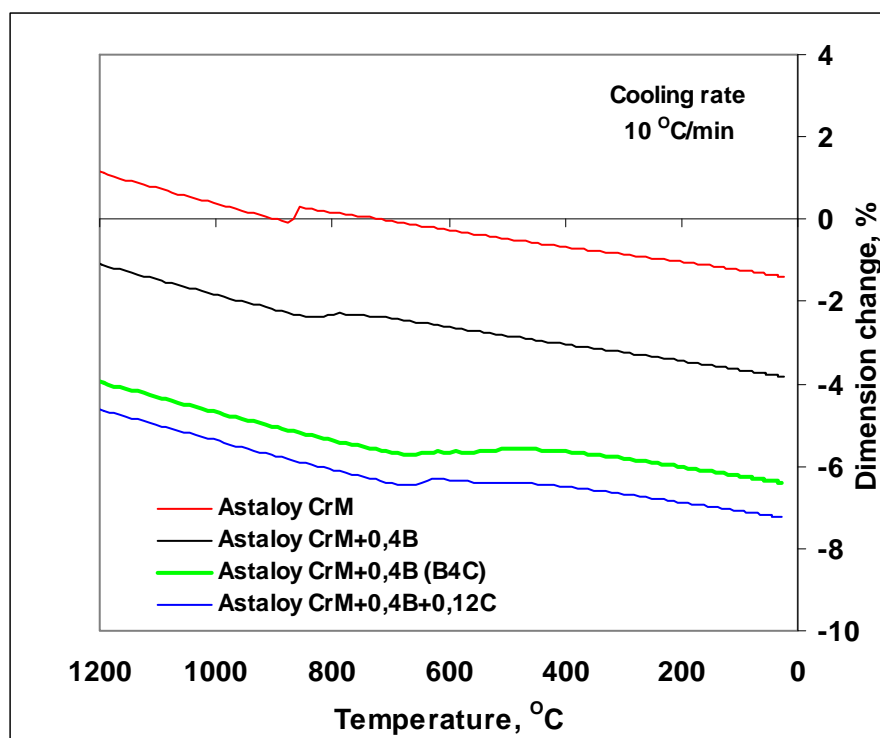
Materiał	skurcz (%)					Końcowe zmiany wymiarowe (%), dla kształtek chłodzonych przy	
	$\alpha / \gamma$	Nagrzewanie pomiędzy 1170-1250°C	Izotermiczne spiekanie	Chłodzenie (°C/min.)		10°C/min	30°C/min
				10	30		
Astaloy CrM	0.18	-	0.62	2.75	2.66	-1.51	-1.08
I	0.56	0.16	0.46	2.90	2.99	-2.75	-2.22
II	0.52	1.01	0.44	2.90	2.92	-3.97	-3.07
III	0.49	0.76	0.61	2.94	2.77	-2.45	-2.56
IV	0.36	1.40	1.91	2.66	2.60	-6.55	-4.56
V	0.29	1.33	0.63	2.96	2.83	-3.59	-3.37
VI	0.31	4.24	2.25	2.80	2.67	-7.39	-7.73



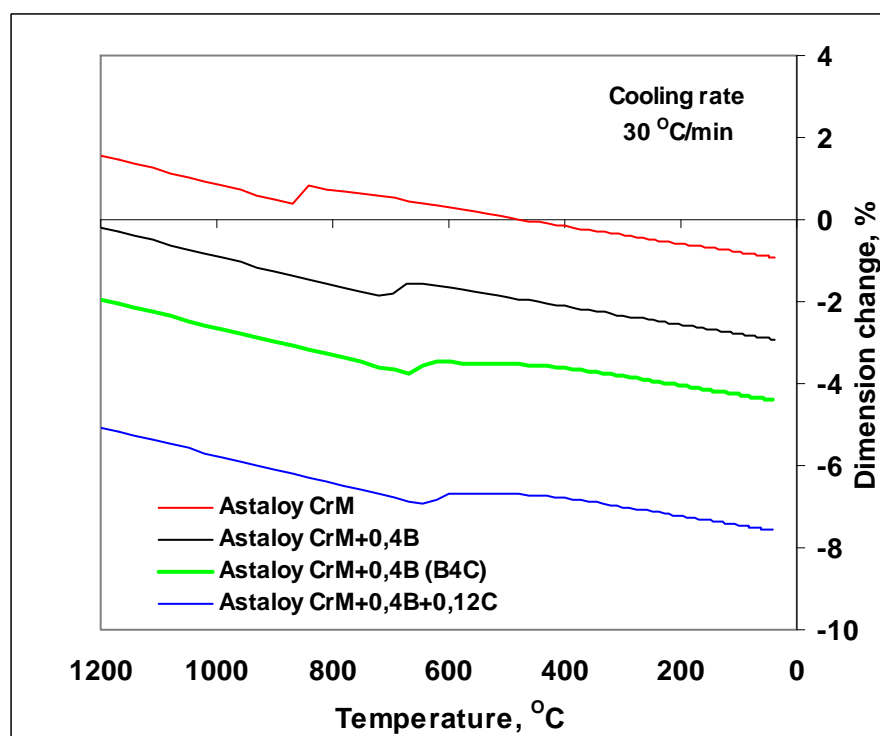
Rys. 26. Segment chłodzenia kształtek Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,2 % cięż. przy szybkości chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 10 °C/min.



Rys. 27. Segment chłodzenia kształtek Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,2 % cięż. przy szybkości chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 30 °C/min.



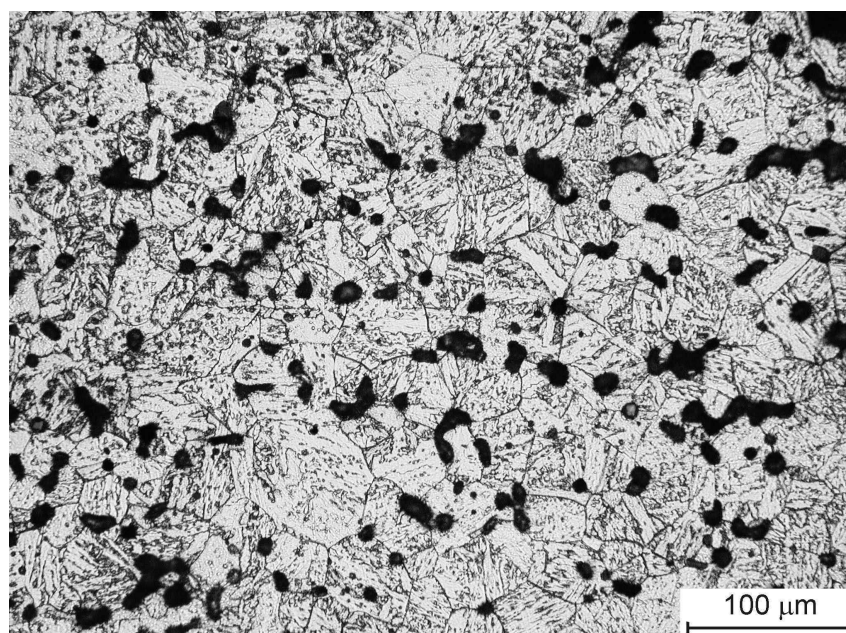
Rys. 28. Segment chłodzenia kształtek Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż. przy szybkości chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 10 °C/min.



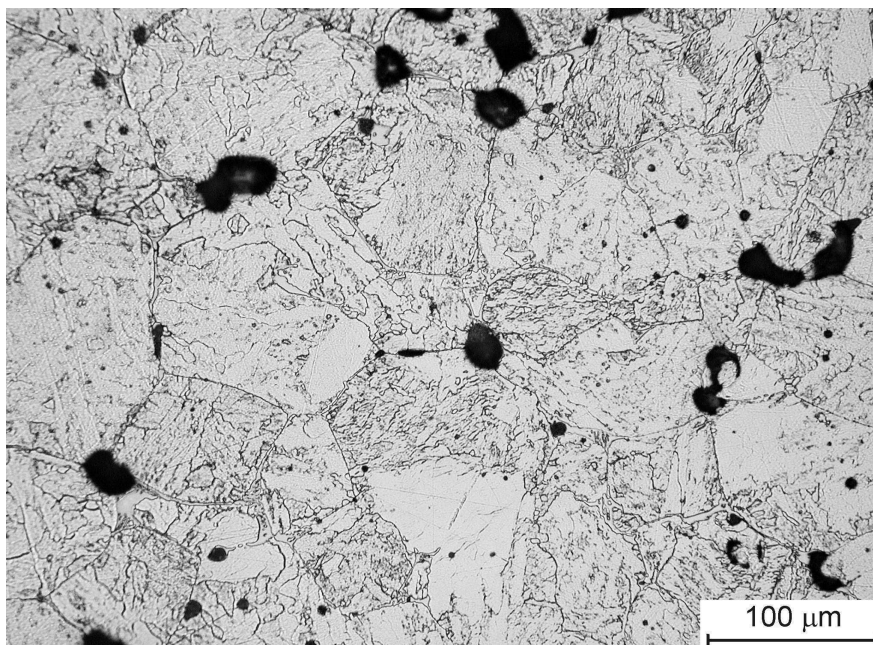
Rys. 29. Segment chłodzenia kształtek Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż. przy szybkości chłodzenia z temperatury izotermicznego spiekania 30 °C/min.



Następnie w trakcie chłodzenia zaobserwować można przejściową ekspansję, która występuje w różnych temperaturach w zależności od składu chemicznego materiału oraz szybkości chłodzenia. Kształtki Astaloy CrM chłodzone z szybkością  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  i  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  zaczynają ekspansję w temperaturze  $890^{\circ}\text{C}$  i  $880^{\circ}\text{C}$  odpowiednio. To zjawisko można interpretować jako „wysoko temperaturową przemianę” stopowego austenitu w stopowy ferryt. Natomiast dla kształtek modyfikowanych borem i grafitem przejściowa ekspansja zaczyna się w temperaturze  $660^{\circ}\text{C}$ . Zjawisko to można interpretować w podobny sposób jako „nisko temperaturową przemianę” stopowego austenitu w stopowy ferryt, a przesunięcie przemiany w stronę niższych temperatur jest rezultatem obecności międzywęzłowych pierwiastków boru i węgla które opóźniają przemianę stopowego austenitu. Ponadto wzbogacony w bor austenit ulega przemianie w ferryt utwardzony przez złożone wydzielenia borków. Krzywe chłodzenia kształtek z dodatkiem 0,2 % cięż. boru wykazują cechy charakterystyczne zarówno dla przemiany „wysoko i nisko temperaturowej”. Charakterystyczne cechy mikrostruktury badanych kształtek Astaloy CrM modyfikowanych borem i grafitem (rys.30-31) są bardzo zbliżone do mikrostruktur uzyskanych w poprzednich badaniach przez ten sam zespół wykonawców na modyfikowanych borem spiekach Astaloy Mo.



Rys. 30. Mikrostruktura spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w ilości 0,2 % cięż. Szybkość chłodzenia po spiekaniu  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



Rys. 31. Mikrostruktura spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w ilości 0,4 % cięż. i węglem w ilości 0,12 % cięż. w postaci proszków elementarnych. Szybkość chłodzenia po spiekaniu 30°C/min.

### 6.3. Analiza termiczna

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) jest jedną z technik badawczych analizy termicznej. Badania kalorymetryczne polegają na pomiarze strumienia ciepłego powstającego między próbką badaną i referencyjną w trakcie programu temperaturowego jakiemu jest poddawana badana substancja. Mają więc one zastosowanie do tych przemian, którym towarzyszy efekt energetyczny. Reakcje rejestrowane są jako różnice między temperaturą próbki a temperaturą substancji wzorcowej.

Krzywa termogravimetryczna (TG) – odwzorowuje zmiany masy próbki w funkcji temperatury.

Strata ciężaru może być spowodowana:

- dysocjacją termiczną połączoną z utratą np. wody, dwutlenku węgla,
- sublimacją,
- utlenianiem z wydzieleniem produktów gazowych.

Wzrost ciężaru może być spowodowany :

- utlenianiem nie związanym z dysocjacją.

Zastosowanie wspólnie metody termogravimetrycznej oraz metody skaningowej kalorymetrii różnicowej, umożliwia dokładną interpretację poszczególnych efektów termicznych na poszczególnych krzywych. Możemy bowiem bezpośrednio zauważyć, czy np. efektowi endotermicznemu na krzywej DSC towarzyszyła zmiana ciężaru , czy też nie. Pozwala nam to powiązać poszczególne efekty termiczne z odpowiednimi przemianami.

Najistotniejsze informacje jakich dostarcza skaningowa kalorymetria różnicowa to: temperatura topnienia (krystalizacji), wielkość przegrzania (przechłodzenia) i zależność tych wielkości od warunków nagrzewania lub chłodzenia materiału.

Z najistotniejszych ilościowych danych możliwych do uzyskania z krzywej kalorymetrycznej należy wymienić:

- początek piku określający temperaturę lub czas w którym materiał rozpoczyna wydzielanie lub chłonięcie energii, czyli początek przemiany,
- koniec piku może oznaczać koniec przemiany, ale w niektórych przypadkach nie ma wyraźnego sensu fizycznego, gdyż jego położenie związane jest z powrotem układu do stanu równowagi. Szybkość tego powrotu zależy z kolei od wielkości efektu i szybkości grzania,

- maksimum pików określa temperaturę, w której szybkość przemiany jest największa, czyli temperaturę, w której materiał pochłania lub wydzielają najwięcej ciepła w jednostce czasu,
- powierzchnię pików określającą całkowity efekt energetyczny,
- symetria pików, pozwala określić jaki procent energii wydzielają się przed a jaki po osiągnięciu maksimum pików,
- kąty nachylenia ramion pików, wskazujące szybkość przemian na poszczególnych jej etapach.

#### Various Transitions – DSC

Transition	Peak direction	
	endothermic	exothermic
Melting	x	-
Crystallization	-	x
Evaporation	x	-
Sublimation	x	-
Adsorption	-	x
Absorption	x	-
Desorption	x	-
Magnetic transition. (Curie point)	x	-
Liquid crystal transitions	x	-
Glass transition	No peak, but step in endothermic direction	

#### Various Transitions – DSC

Transition	Peak direction	
	endothermic	exothermic
Chemisorption	-	x
Desolvation	x	-
Dehydration	x	-
Thermal decomposition	x	-
Oxidative decomposition	-	x
Combustion	-	x
Solid solid transition	x	x
Polymerisation	-	x
Curing	-	x
Redox reaction	Can be exothermic or endothermic	

Rys.32. Rodzaje efektów (endo i/lub egzotermicznych) w zależności od zjawisk zachodzących w materiale podczas analizy DSC.



DSC było do tej pory wykorzystywane w metaloznawstwie w niewielkim stopniu. Najczęściej technikę tę stosuje się do wyznaczania temperatur likwidus i solidus, na podstawie których konstruuje się układy równowagi. Do analizy przemian w stanie stałym w metalach i stopach omawiana technika wykorzystywana była sporadycznie. Możliwości współczesnej aparatury do badań kalorymetrycznych są na tyle duże, że zasługuje ona na pewno na większą niż dotychczas uwagę. Może bowiem stanowić bardzo cenne uzupełnienie tradycyjnych metod badawczych, jak też być dla nich tańszą, szybszą i doskonalszą alternatywą.

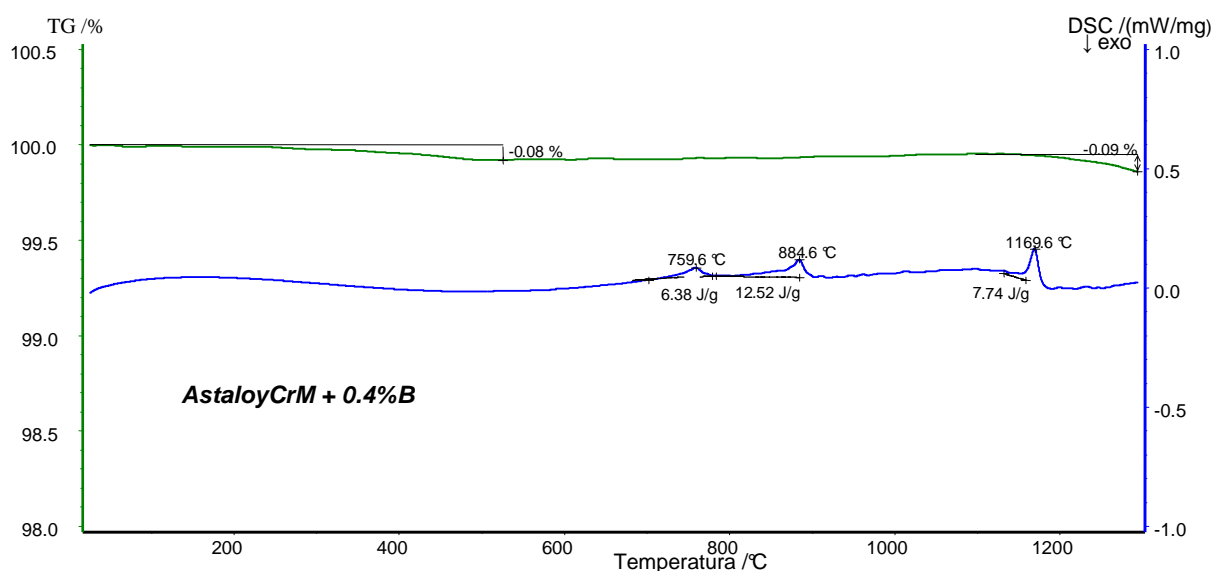
Wyniki badań kalorymetrycznych mogą znaleźć zastosowanie w wielu zagadnieniach inżynierskich z zakresu przemian w metalach i stopach. DSC może być wykorzystane w analizie wszystkich podstawowych przemian będących w kręgu zainteresowań metaloznawców. Udziela wartościowych informacji ilościowych i jakościowych, które są trudne lub niemożliwe do uzyskania innymi metodami badawczymi.

Z drugiej jednak strony nie należy przypuszczać, że wynik badań kalorymetrycznych dostarczy wszystkich informacji na temat przemian. Rozsądne wydaje się więc stosowanie DSC jako metody uzupełniającej inne, tradycyjne metody badawcze. Połączenie DSC z badaniami mechanicznymi i fizycznymi może ułatwić projektowanie stopów, zabiegów ich obróbki cieplnej lub cieplno - mechanicznej jak też umożliwić lepszą ocenę stanu materiału.

Badania prowadzono na próbkach spieku Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż., wprowadzony w postaci elementarnego proszku boru. Zaprezentowane wyniki uzyskano w trakcie badań na skaningowym kalorymetrze różnicowym DSC - STA 409 CD sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS NETZSCH . Badania prowadzono przy stałej szybkości nagrzewania 10°C/min w zakresie od 0°C do 1300°C, w atmosferze argonu/wodór (95%/5%).

Przykładem przemiany w stanie stałym, zachodzącej w stałej temperaturze jest przemiana alotropowa. Na niżej przedstawionych krzywych DSC możemy zaobserwować piki pochodzące od przemian alotropowych żelaza, występujące podczas nagrzewania przy temperaturze 884,6°C i pod czas chłodzenia 866°C.

Przemiana magnetyczna jest również zaliczana do grupy przemian zachodzących w stałej temperaturze. W przypadku tej przemiany wyznaczenie temperatury przemiany przeprowadza się inaczej. Z uwagi na znany mechanizm przemiany magnetycznej, nie można za temperaturę Curie przyjąć początku pików endotermicznego, lecz jego minimum. Ze względu na dużą szybkość zachodzenia tej przemiany, temperaturę Curie można z dużą dokładnością wyznaczyć nawet na podstawie dynamicznego pomiaru kalorymetrycznego.



Rys.33. Krzywe kalorymetryczne nagrzewania próbki Astaloy CrM 0,4% B.

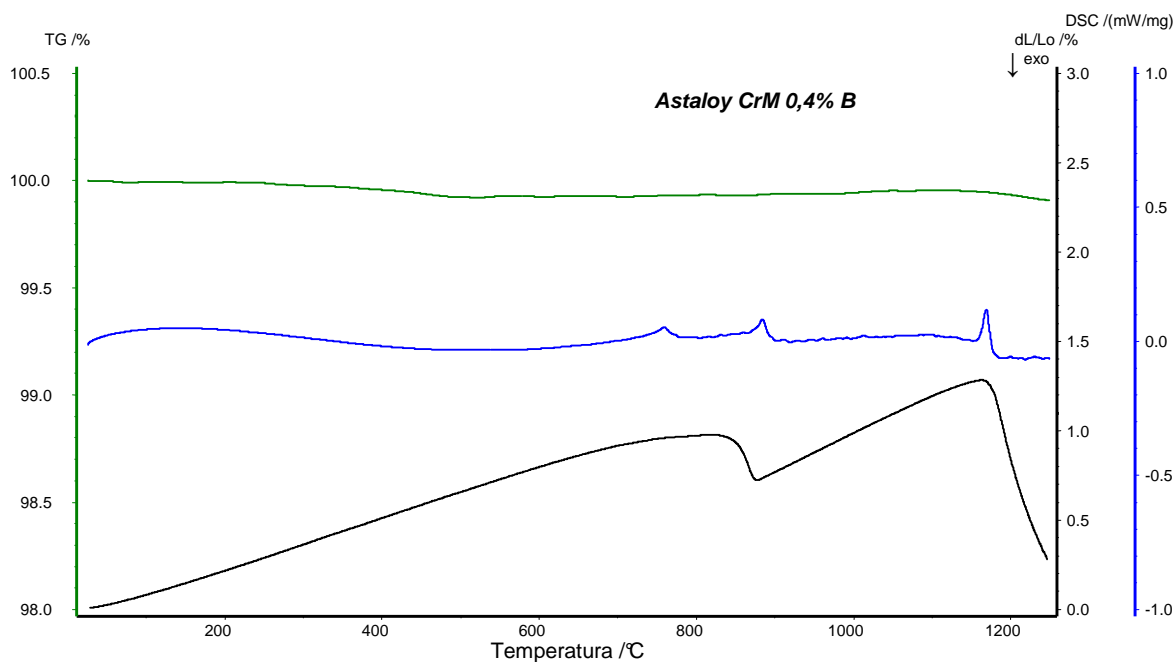
Rysunek 33 pokazuje krzywe kalorymetryczne spieku Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż, gdzie oznaczony pik przy temperaturze 759,6°C określa temperaturę Curie.

Powyższe wyniki ilustrują możliwości śledzenia i wpływania na procesy topienia i krystalizacji jakie daje DSC. W zakresie temperatury ok. 1169,6°C pik zaznacza nam pojawienie się fazy ciekłej.

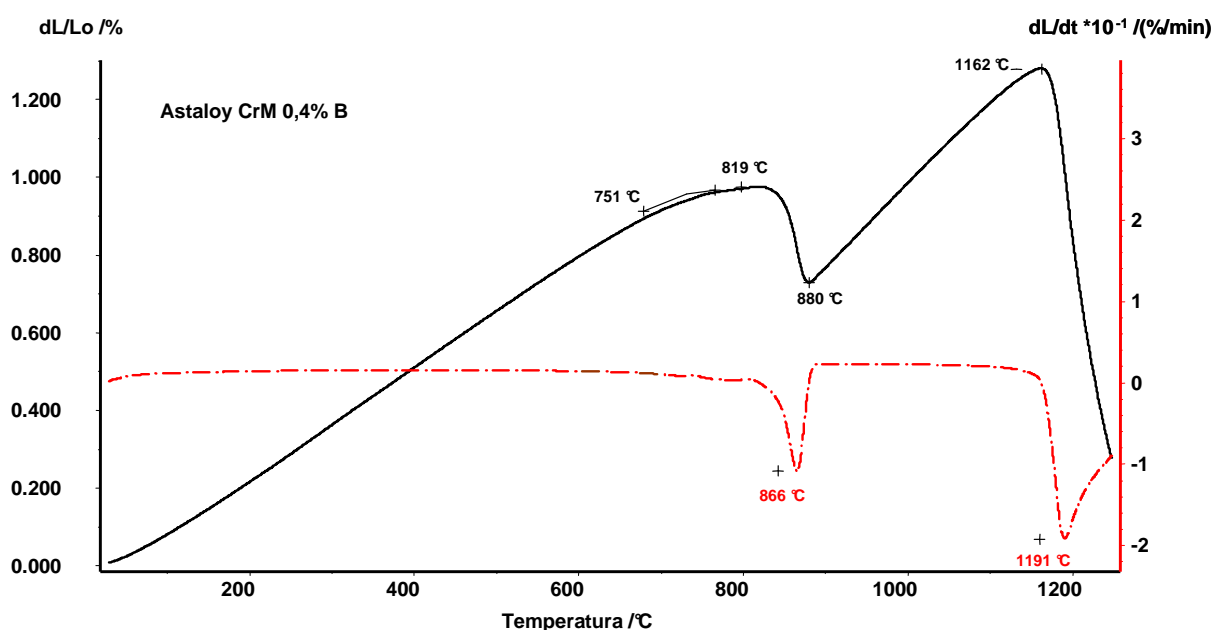
Na podstawie zarejestrowanej krzywej Tg można zaobserwować, że masa badanej próbki w trakcie całego procesu nieznacznie malała. Prawdopodobnie zjawisko to związane jest z redukcją powłok tlenkowych znajdujących się na powierzchni cząstek proszków.

Jednoczesne pomiary DSC i TG wykazały, że ubytek masy towarzyszący pikowi endotermicznemu zwiększył się w zakresie temperatury pojawienia się fazy ciekłej.

Na rysunku 34 zestawiono krzywe TG, DSC i krzywą dylatometryczną, jak widać z porównania wykresów występuje korelacja zarejestrowanych efektów w badanym materiale.



Rys.34. Zestawienie krzywych TG, DSC i krzywej dylatometrycznej spieku Astaloy CrM 0,4%B.



Rys.35. Krzywa dylatometryczna spieku Astaloy CrM 0,4% B.



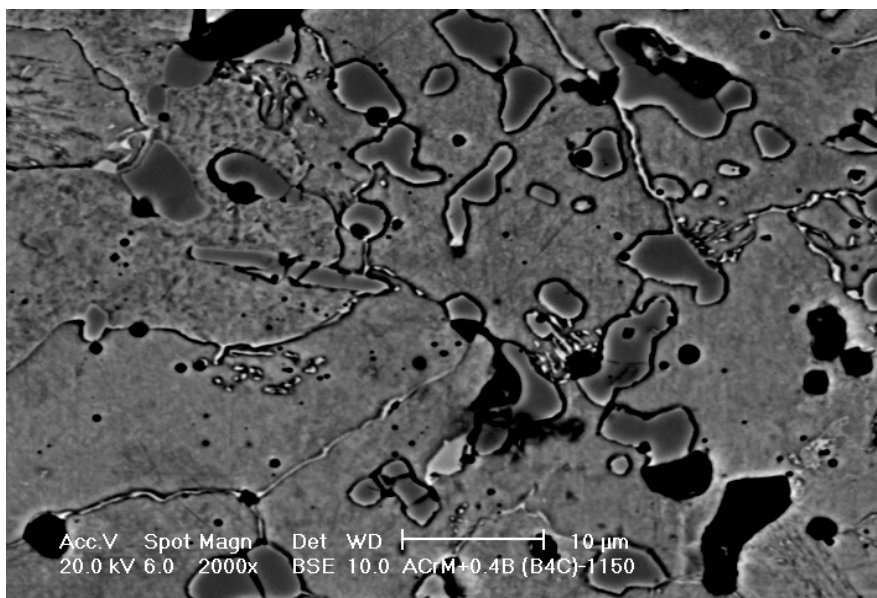
#### 6.4. Badania strukturalne

W wyniku przeprowadzonych badań metalograficznych zaobserwowano, że struktura spieku Astaloy CrM bez dodatku boru jak można było przypuszczać jest czysto ferrytyczna. Wprowadzenie boru bez względu na jego formę do składu spiekane materiału, wpływa na wyraźną zmianę struktury spieku. Przykładowo mikrostruktury spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w postaci  $B_4C$  po spiekaniu przy niższej temperaturze spiekania  $1150^{\circ}C$  i wyższej  $1250^{\circ}C$  przedstawiono odpowiednio na rysunkach 36 - 38. Po spiekaniu w temperaturze  $1150^{\circ}C$  w strukturze w osnowie wyodrębnić można dyspersyjne wydzielienia borków o różnej morfologii. Na podstawie analizy mikrostruktur wszystkich badanych spieków modyfikowanych borem w różnej formie, można stwierdzić, że proces spiekania w temperaturze  $1150^{\circ}C$  zasadniczo przebiegał w stanie stałym.

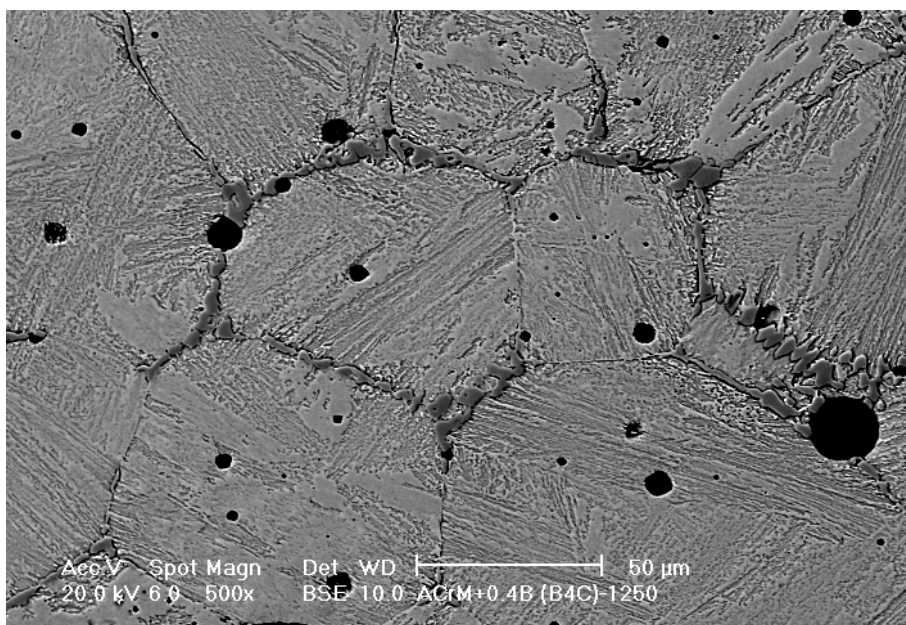
Po spiekaniu w temperaturze  $1250^{\circ}C$  w strukturze o osnowie typu bainitycznego wyodrębnić można wydzielienia dodatkowego składnika strukturalnego o eutektycznej morfologii. Na podstawie analizy gęstości spieków, morfologii porowatości oraz mikrostruktury można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości boru z 0,2 % cięż. B do 0,4 % cięż. B następuje zmiana mechanizmów towarzyszących procesowi spiekania. Przy dodatku 0,4 % cięż. B w każdej postaci, w wyniku reakcji eutektycznej pomiędzy austenitem a borkami, spiekanie przebiega przy ciągłej obecności fazy ciekłej, w wyniku czego po chłodzeniu powstaje w strukturze skrzepnięta ciągła siatka eutektyki na graniach ziaren, w której ponadto przy dokładnej obserwacji wyróżnić można dwa różne typy borków. Przykładowo fragment morfologii eutektyki przedstawiono na zdjęciu SEM na rysunku 38. By móc bliżej scharakteryzować poszczególne typy borków w eutektyce przeprowadzono analizę EDX. Uzyskane spectra przedstawiono na rysunkach 39. Ciemne obszary odpowiadają borkom typu Fe-Cr, podczas gdy jaśniejsze obszary odpowiadają borkom typu Fe-Mo.

Ponadto bor wpływa na utwardzenie osnowy spieku, przy czym mikrotwardość osnowy zależy od postaci wprowadzonego dodatku boru. W spieku Astaloy CrM bez dodatku boru mikrotwardość ferrytu zawiera się w przedziale 150 – 170  $HV_{0,02}$ . Natomiast dla spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem, zwiększenie zawartości dodatku boru w postaci elementarnej z 0.2 do 0.4 % cięż. wywołuje wzrost mikrotwardości osnowy odpowiednio z 270-300  $HV_{0,02}$  do 330- 370  $HV_{0,02}$ .

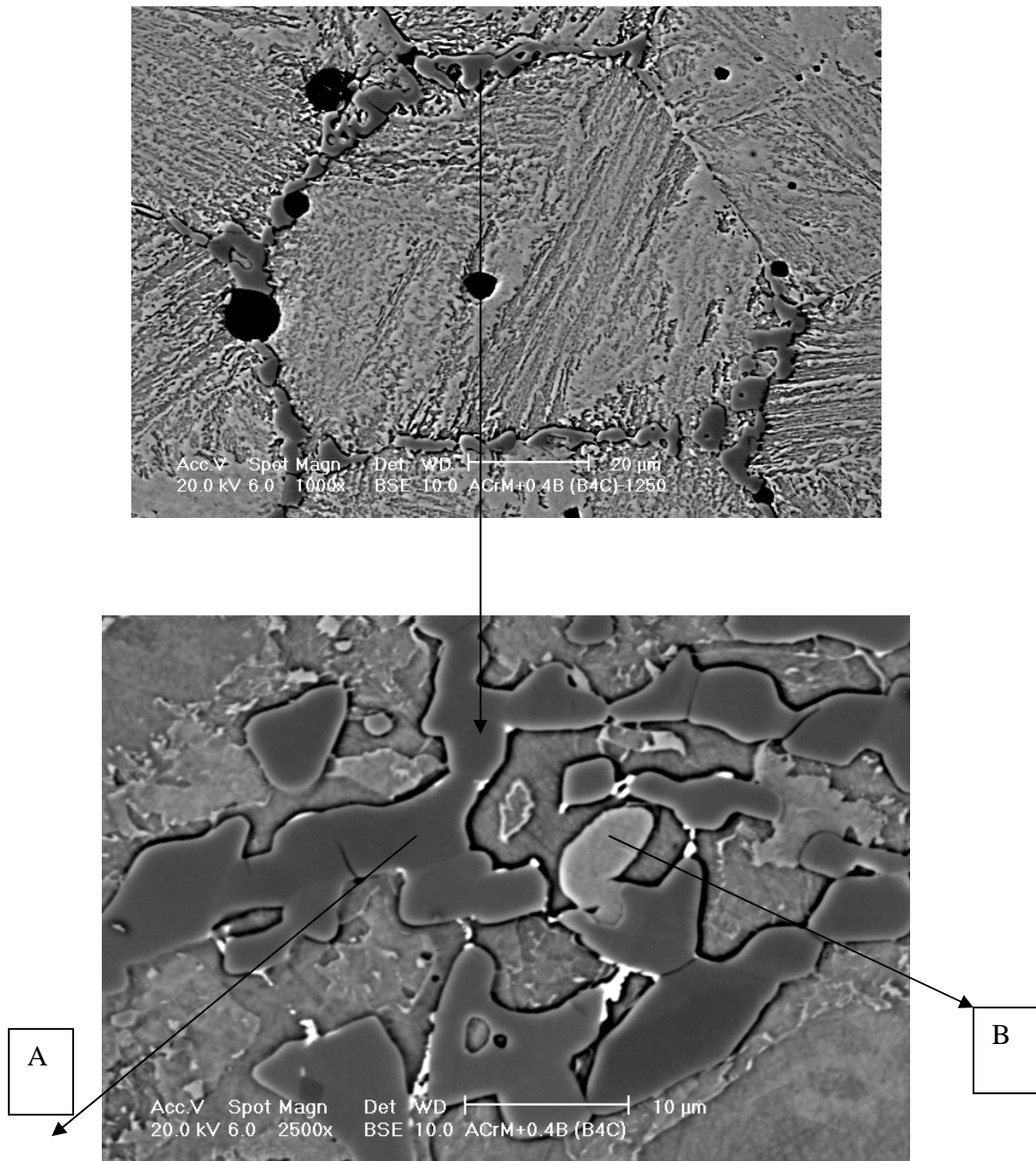
Natomiast dla dodatku boru w postaci  $B_4C$ , jak również w postaci mieszaniny proszku grafitu i boru o składzie odpowiadającym składowi węgla  $B_4C$ , zwiększenie zawartości boru z 0.2 do 0.4 % cięż. B, wywołuje zmiany mikrotwardości osnowy odpowiednio z 330-370  $HV_{0,02}$  do 400-470  $HV_{0,02}$



Rys.36. Mikrostruktura SEM spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w ilości 0,4 % cięż. B w postaci  $B_4C$ ; temperatura spiekania 1150°C, wodór.

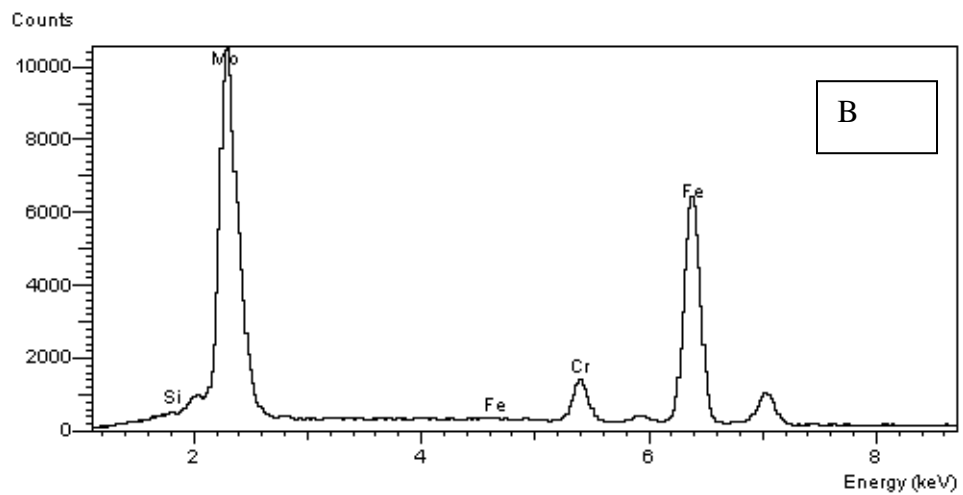
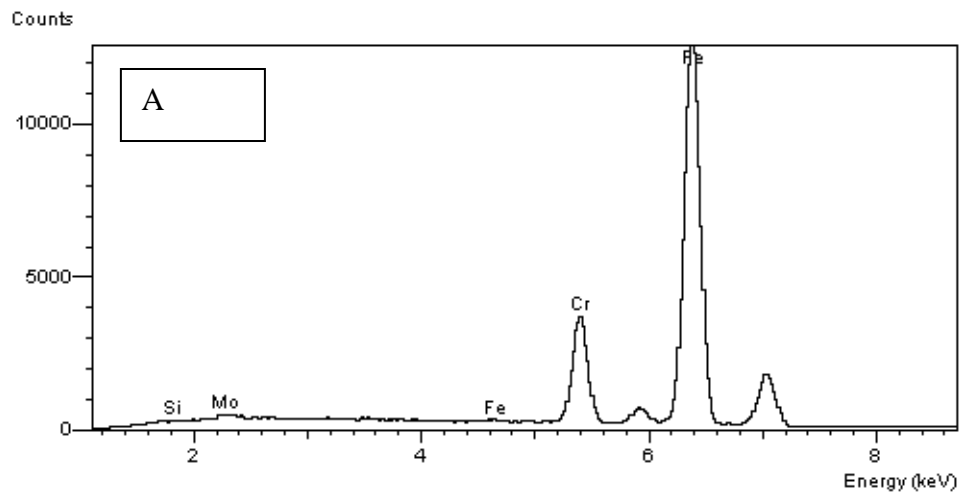


Rys.37. Mikrostruktura SEM spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w ilości 0,4 % cięż. B w postaci  $B_4C$ ; temperatura spiekania 1250°C, wodór.



Rys.38. Morfologia eutektyki SEM spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem w ilości 0,4 % cięż. B w postaci  $B_4C$ ; temperatura spiekania  $1250^{\circ}C$ , wodor.





Rys.39. Spectra EDX morfologii eutektyki spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B w postaci  $B_4C$ , a) typu Fe-Cr, b) typu Fe-Mo.

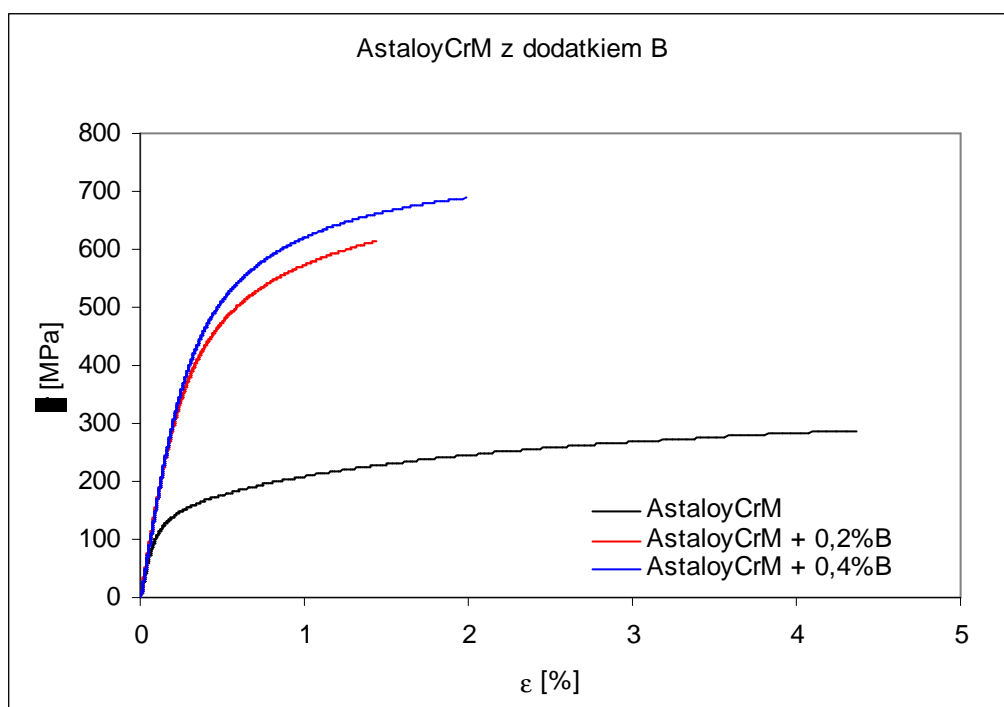
## 6.5. Właściwości mechaniczne

Przeprowadzone badania potwierdziły dobrze znany fakt w literaturze, że wzrost temperatury spiekania przyczynia się do wzrostu właściwości mechanicznych. W tabeli 11 zestawiono właściwości mechaniczne spieków Astaloy CrM po spiekanii w dwóch różnych temperaturach spiekania w atmosferze wodoru. Na rysunkach 40-44 przedstawiono zależności naprężenie – odkształcenie dla badanych spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w różnej postaci po spiekanii w temperaturze 1250°C w atmosferze wodoru. Po spiekanii w temperaturze 1150°C również w atmosferze wodoru właściwości wytrzymałościowe spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem były zbliżone do właściwości wytrzymałościowych spieku Astaloy CrM bez dodatku boru i były wyraźnie niższe w porównaniu z uzyskanymi właściwościami wytrzymałościowymi spieków o tym samym składzie chemicznym po spiekanii w temperaturze 1250°C w wodorze.

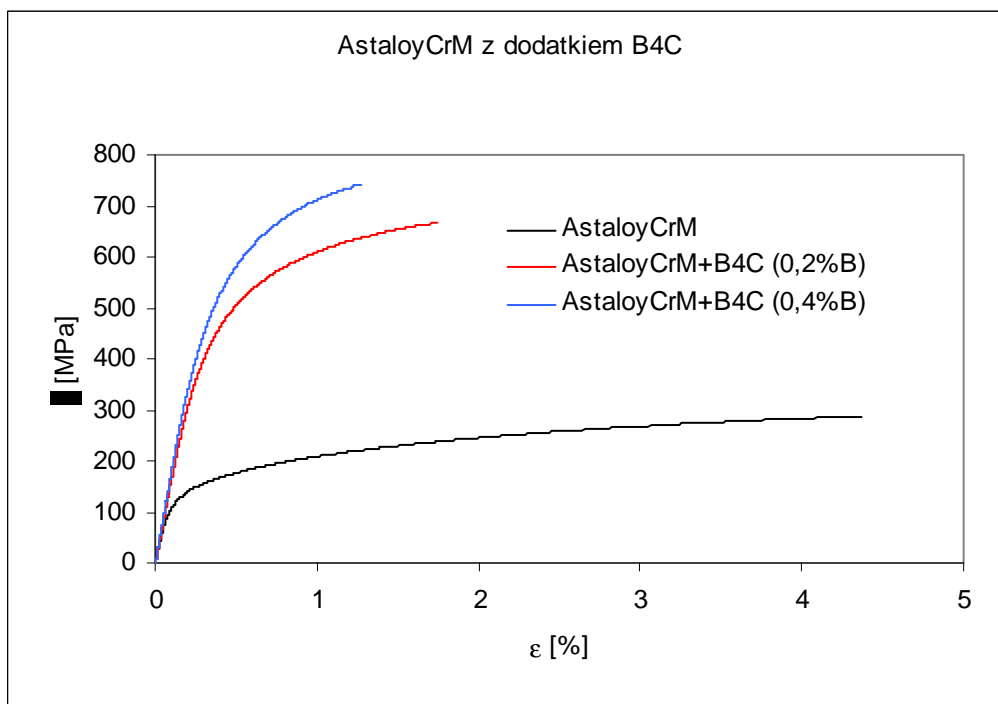
Tabela 11. Właściwości mechaniczne spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem.

Materiał	0.2 % granica plastyczności (MPa)		Rm (MPa)		Wydłużenie (%)		Twardość HV 10	
	1150°C	1250°C	1150°C	1250°C	1150°C	1250°C	1150°C	1250°C
Astaloy CrM	b.d	157	196	287	1,6	4,36	115	182
Astaloy CrM + 0.2 % B	b.d	463	165	613	0,35	1,99	150	187
Astaloy CrM + 0.4 % B	b.d	515	182	688	0,28	1,43	170	247
Astaloy CrM + 0.2 % B (B <sub>4</sub> C)	b.d	509	293	666	0,51	1,74	250	272
Astaloy CrM + 0.4 % B (B <sub>4</sub> C)	b.d	592	264	741	0,43	1,27	260	302
Astaloy CrM + 0.2 % B (B + C)	b.d	515	183	725	0,47	1,76	240	268
Astaloy CrM + 0.4 % B (B + C)	b.d	662	233	806	0,46	1,57	265	320

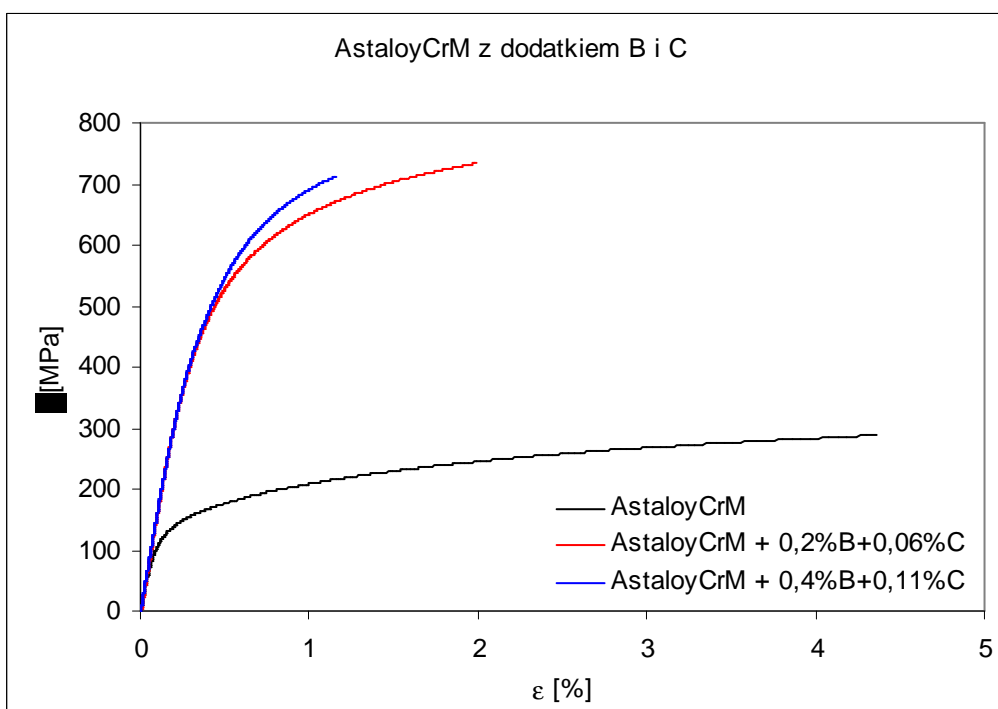
Jak można było przypuszczać spieki Astaloy CrM modyfikowane borem, szczególnie po spiekaniu w temperaturze 1250°C, charakteryzują się wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi, znacznie przewyższającymi właściwości wytrzymałościowe spieku Astaloy CrM bez dodatku boru. Natomiast spiek Astaloy CrM bez dodatku boru wykazuje znacznie wyższe właściwości plastyczne w stosunku do spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem. Ponadto, można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości boru, niezależnie od formy wprowadzonego boru, zaobserwować można wzrost właściwości wytrzymałościowych i zmniejszenie właściwości plastycznych spieków modyfikowanych borem.



Rys. 40. Krzywe naprężenie – odkształcenie spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w postaci proszku elementarnego po spiekaniu w wodorze w temperaturze 1250°C.

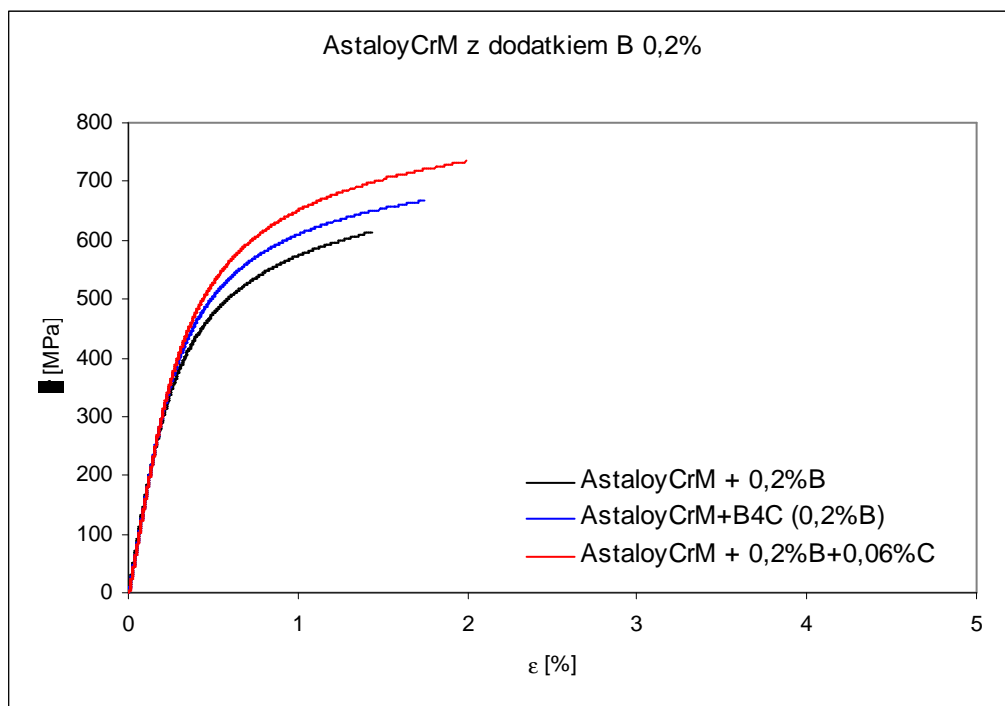


Rys. 41. Krzywe naprężenie – odkształcenie spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w postaci B<sub>4</sub>C po spiekaniu w temp. 1250°C w wodorze.

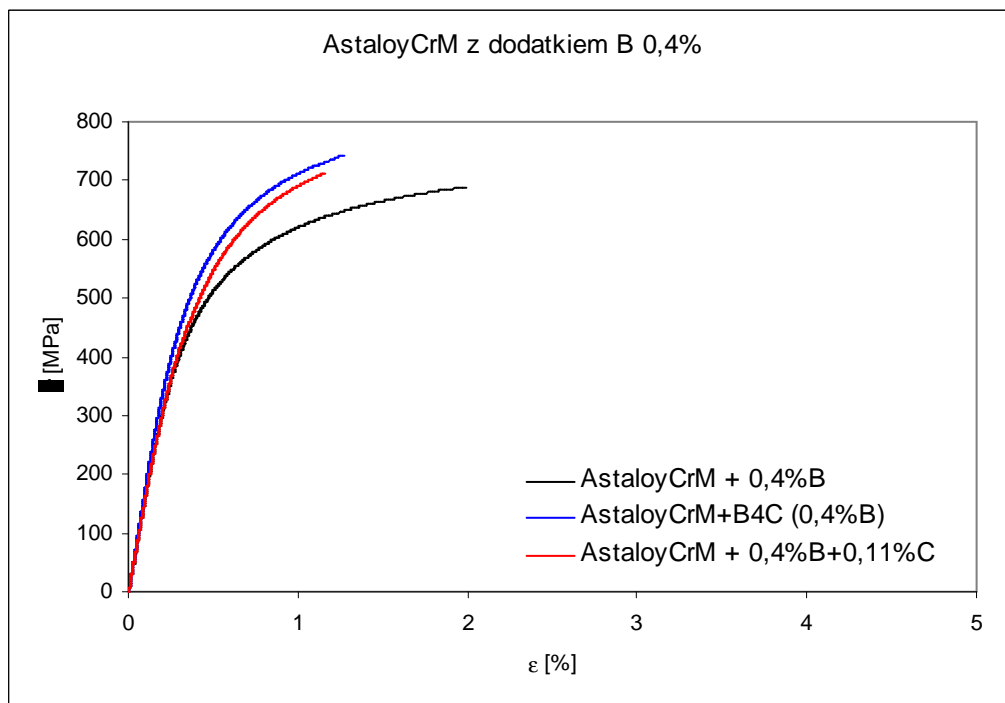


Rys.42. Krzywe naprężenie – odkształcenie spieków Astaloy CrM modyfikowanych elementarnym proszkiem boru i proszkiem grafitu w proporcji odpowiadającej B<sub>4</sub>C, po spiekaniu w temp. 1250°C w wodorze.





Rys. 43. Krzywe naprężenie – odkształcenie spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,2 % cięż. B, po spiekaniu w temp. 1250°C w wodorze.



Rys. 44. Krzywe naprężenie – odkształcenie spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w ilości 0,4 % cięż. B, po spiekaniu w temp. 1250°C w wodorze.

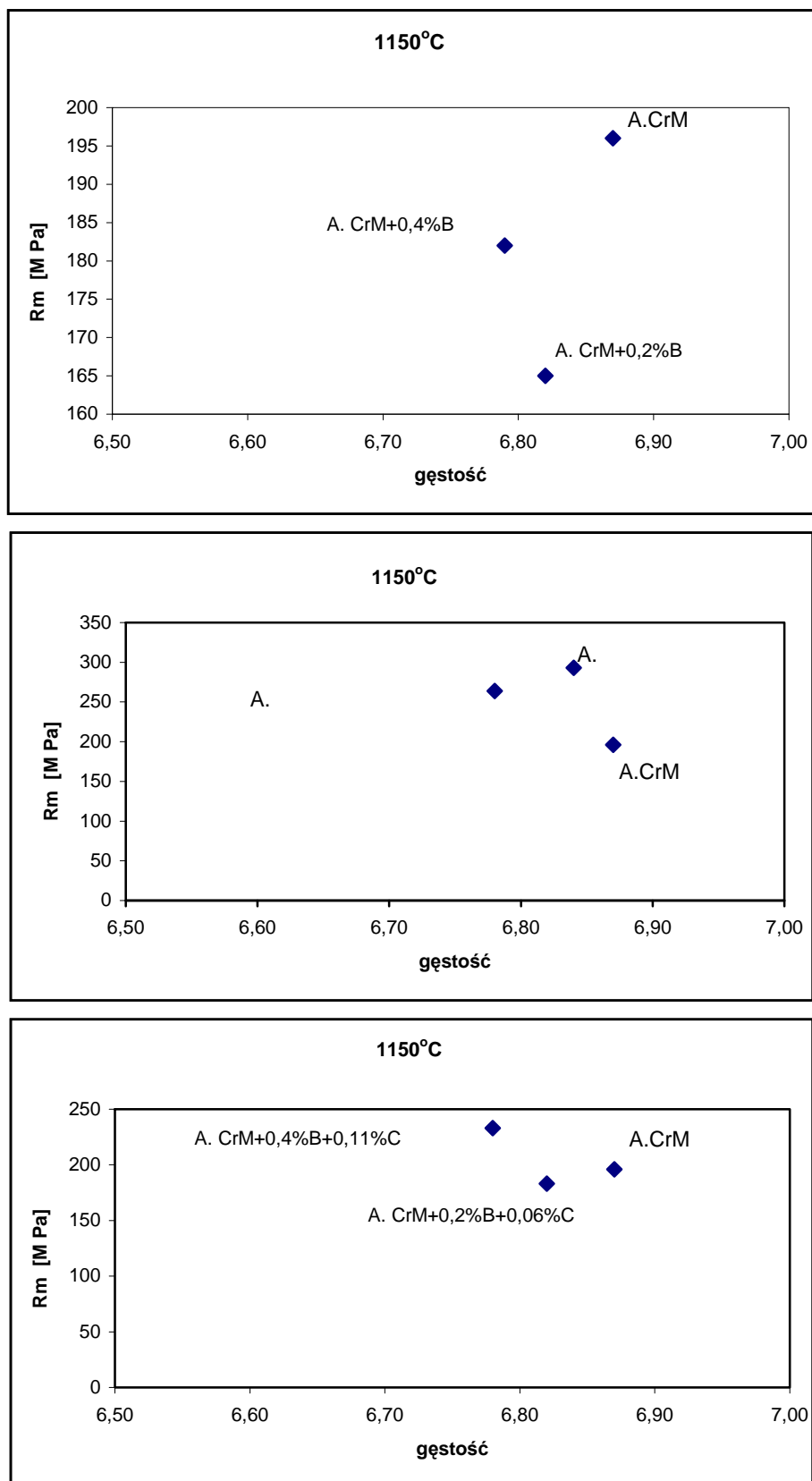
Analizując właściwości wytrzymałościowe spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w funkcji ich struktury oraz gęstości, zauważyć można, że po spiekaniu w temperaturze 1150°C w spiekach modyfikowanych borem nie stwierdzono wzrostu gęstości i znaczącego utwardzenia osnowy, dlatego też właściwości mechaniczne nie uległy poprawie w wyraźny sposób wraz ze wzrostem zawartości boru, niezależnie od formy wprowadzonego dodatku boru.

Natomiast po spiekaniu w wyższej temperaturze wzrost zawartości dodatku boru wpływa na wzrost gęstości oraz na zmiany w strukturze w wyniku czego uzyskano wzrost granicy plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie, twardości, natomiast zmniejszenie wydłużenia spieków. Ponadto właściwości mechaniczne spieku Astaloy CrM modyfikowanego borem, zależą również od formy w jakiej został wprowadzony bor do mieszanki proszku. W przypadku wprowadzenia boru w postaci  $B_4C$ , jak również w postaci mieszaniny elementarnych proszków grafitu i boru o składzie odpowiadającym składowi węgla  $B_4C$ , właściwości wytrzymałościowe spieku są znacznie korzystniejsze niż w przypadku dodatku boru w postaci elementarnego proszku. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że wzrost właściwości wytrzymałościowych spieku nie koreluje w prosty sposób ze zmianami gęstości. Bor wywołuje zarówno wzrost gęstości, mikrotwardości osnowy i wzrost właściwości wytrzymałościowych, przy czym wzrost właściwości wytrzymałościowych jest znacznie wyższy w stosunku do wzrostu gęstości spieku. Przykładowo już dla dodatku 0,2 % cięż. boru zauważyć można wzrost właściwości wytrzymałościowych, w zasadzie bez wyraźnego wzrostu gęstości spieku, z wyjątkiem nieznacznego wzrostu gęstości spieku dla dodatku boru w postaci  $B_4C$ .

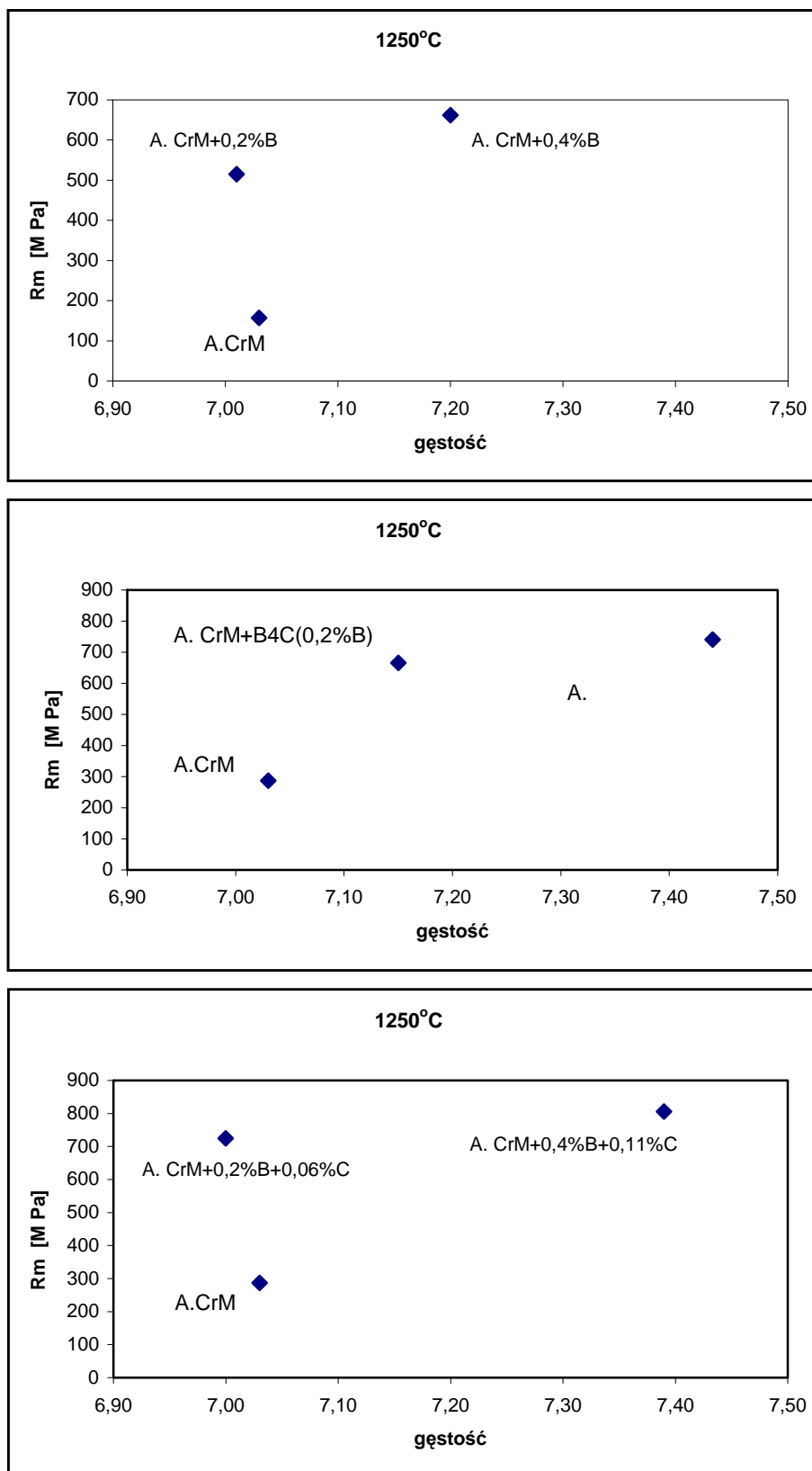
Natomiast dla 0,4 % cięż. boru można zaobserwować znaczący wzrost gęstości spieku który powoduje tylko nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, twardości czy mikrotwardości osnowy, natomiast zmniejszenie właściwości plastycznych spieku. Powyższe zależności można zaobserwować na rysunkach 64-66 przedstawiających zależność wytrzymałości na rozciąganie spieków Astaloy CrM w funkcji gęstości, oraz wytrzymałości na rozciąganie w funkcji twardości HV10 dla różnych zawartości boru w różnych postaciach po spiekaniu w dwóch różnych temperaturach.

Reasumując można stwierdzić, że na właściwości spieków Astaloy CrM modyfikowanych borem w różnej postaci większy wpływ ma rodzaj uzyskanej mikrostruktury niż gęstość spieku. Powyższe spostrzeżenia dobrze ilustruje analiza przełomów badanych materiałów przedstawiona na rysunkach 48-57. Widać wyraźnie, że po spiekaniu w temperaturze 1150°C proces spiekania przebiegał w fazie stałej i nie doprowadził do zwiększenia powierzchni styków pomiędzy cząstkami. Analiza przełomów spiekanych próbek Astaloy CrM modyfikowanych borem, wyraźnie wskazuje, iż stopień spieczenia był niewystarczający.

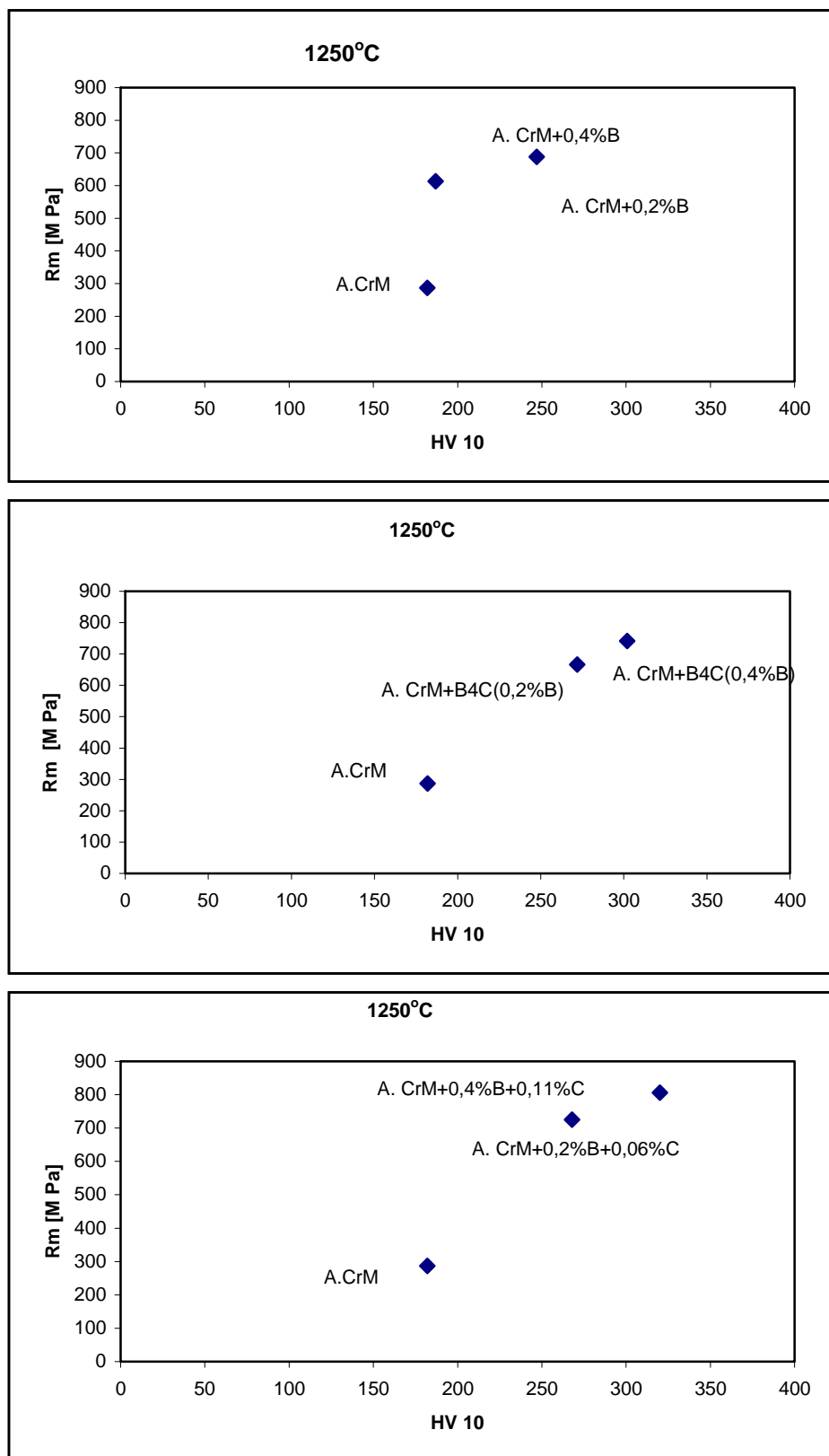
Po spiekaniu w temperaturze 1250°C morfologia przełomów badanych spieków jest zróżnicowana i odzwierciedla wpływ obecności i ilości wprowadzanego boru. Z poprzednio przeprowadzonej analizy procesów spiekania i badań mikrostrukturalnych wynika, że przy spiekaniu w temperaturze 1250°C w zależności od ilości wprowadzonego boru występują różne mechanizmy spiekania, z przejściową lub ciągłą obecnością fazy ciekłej, co prowadzi w konsekwencji do różnych mikrostruktur i właściwości wytrzymałościowych badanych materiałów. Przełomy spieków bez boru jak również z dodatkiem 0.2 % cięż. mają charakter plastyczny, podczas gdy przełomy spieków zawierających 0.4 % cięż. boru mają charakter mieszany, z licznymi obszarami kruchej pęknięcia spowodowanego obecnością kruchej eutektyki na granicach ziaren.



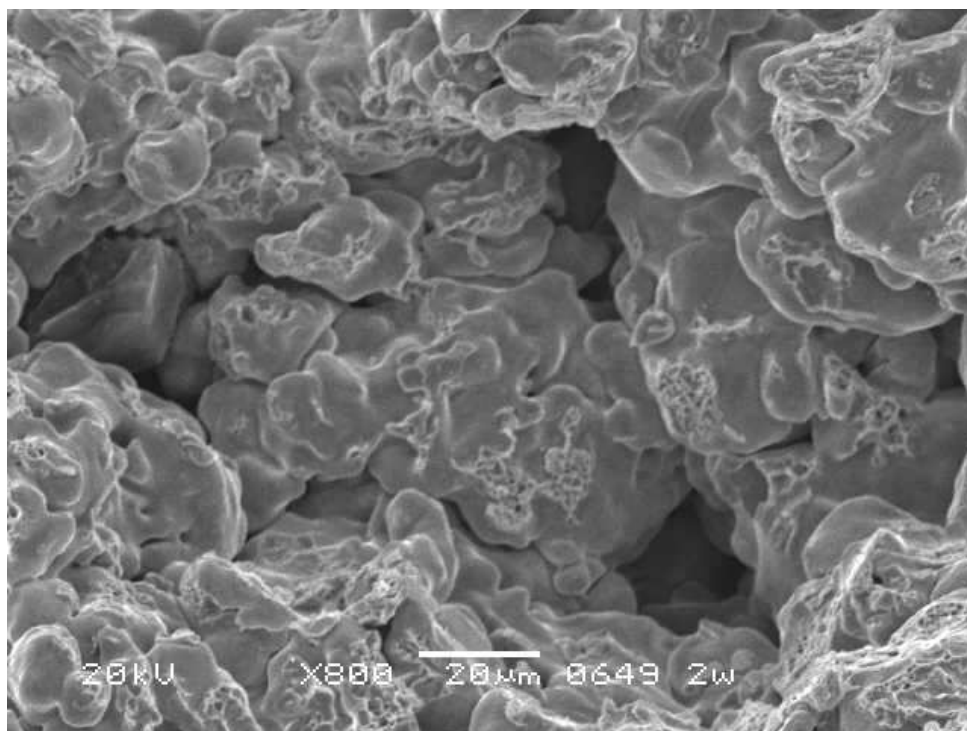
Rys. 45. Zależność  $R_m$  w funkcji gęstości badanych spieków po spiekaniu w temperaturze  $1150^\circ\text{C}$  w atmosferze wodoru.



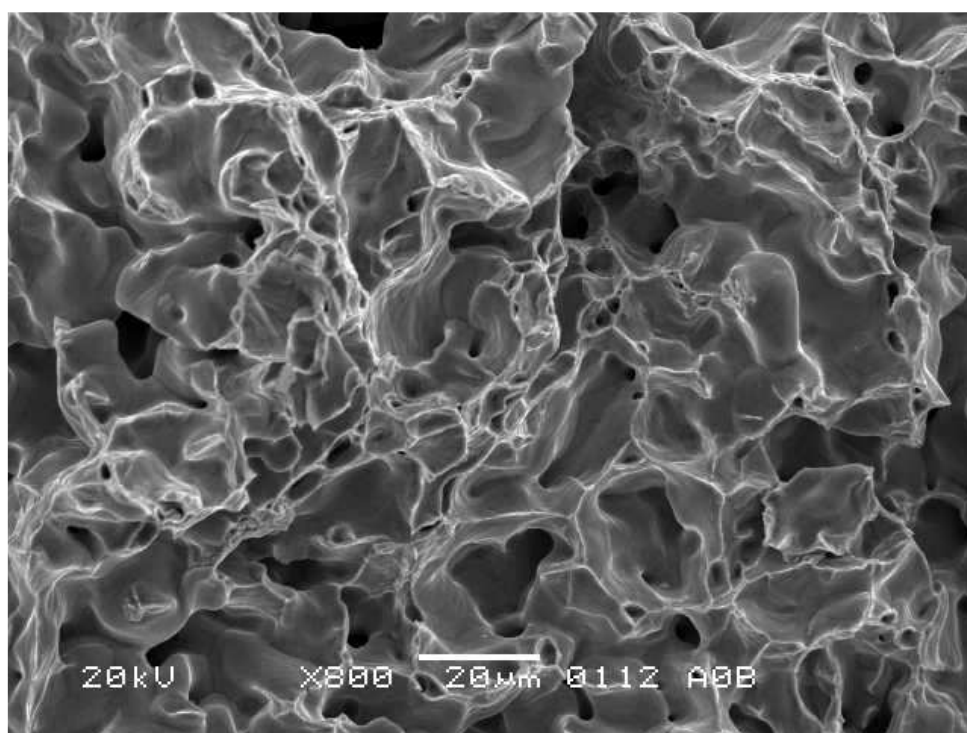
Rys.46. Zależność  $R_m$  w funkcji gęstości badanych spieków po spiekaniu w temperaturze  $1250^\circ\text{C}$  w atmosferze wodoru.



Rys. 47. Zależność  $R_m$  w funkcji twardości HV10 badanych spieków po spiekaniu w temperaturze  $1250^{\circ}\text{C}$  w atmosferze wodoru.

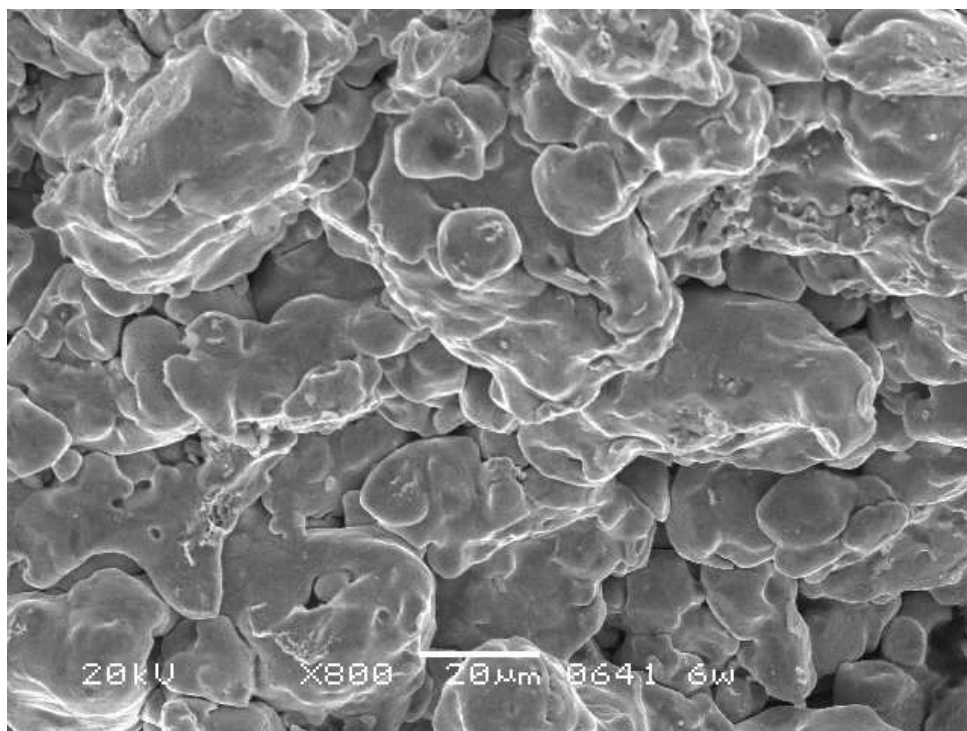


Rys.48. Przelom spieku Astaloy CrM po spiekaniu w temperaturze 1150°C w wodorze.

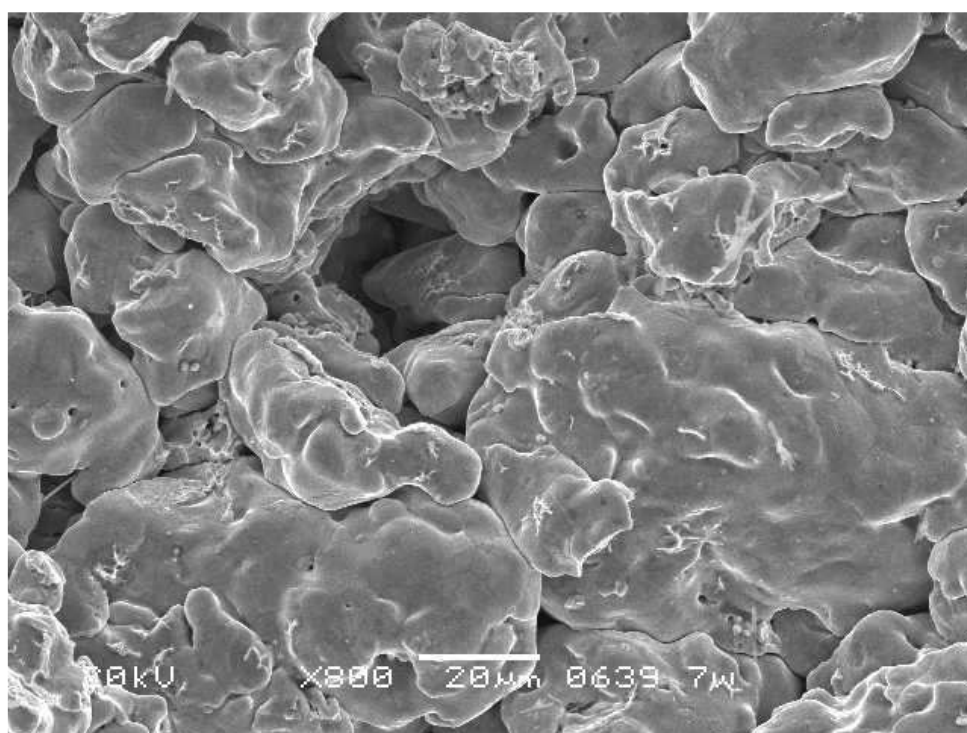


Rys.49. Przelom spieku Astaloy CrM po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.

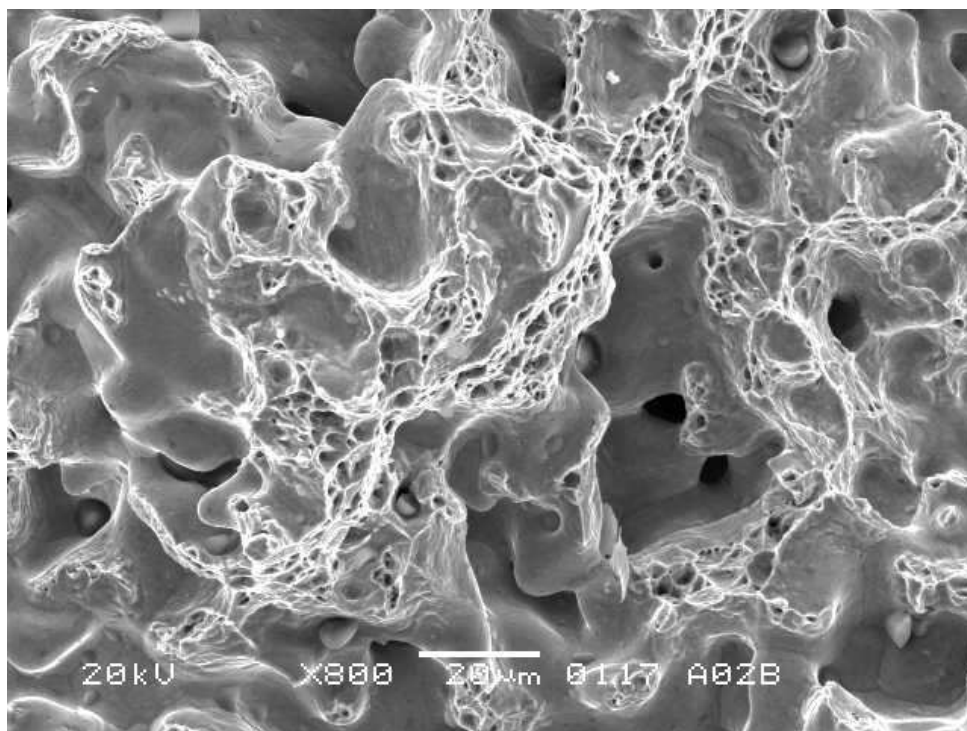




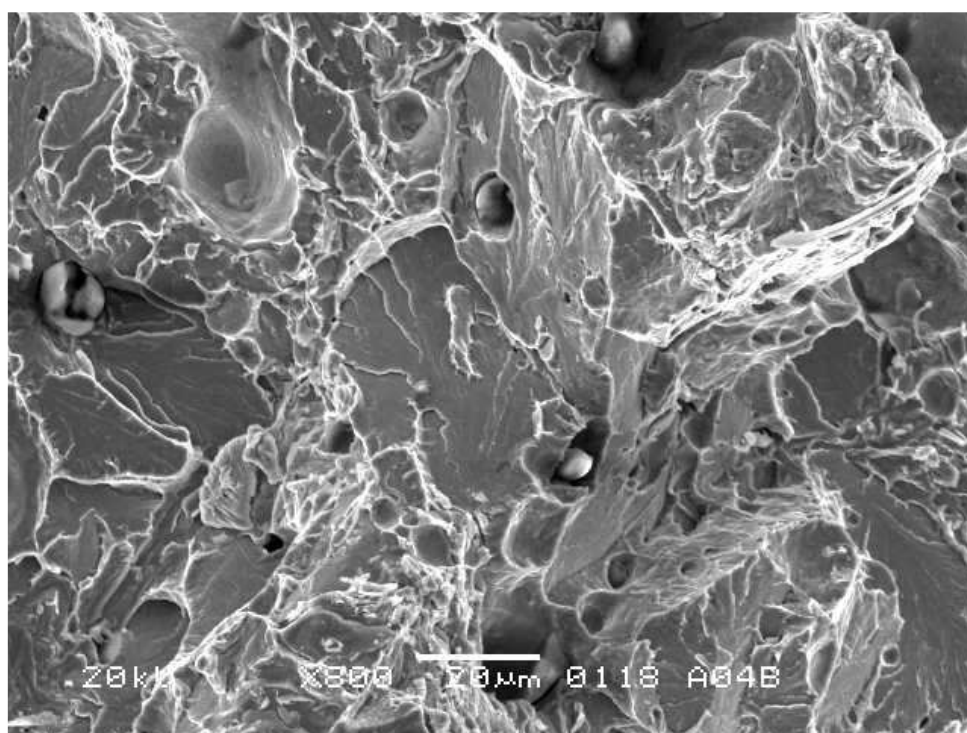
Rys.50. Przekrój spieku Astaloy CrM z 0,2 % cięż. B po spiekaniu w temperaturze 1150°C w wodorze.



Rys.51. Przekrój spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.

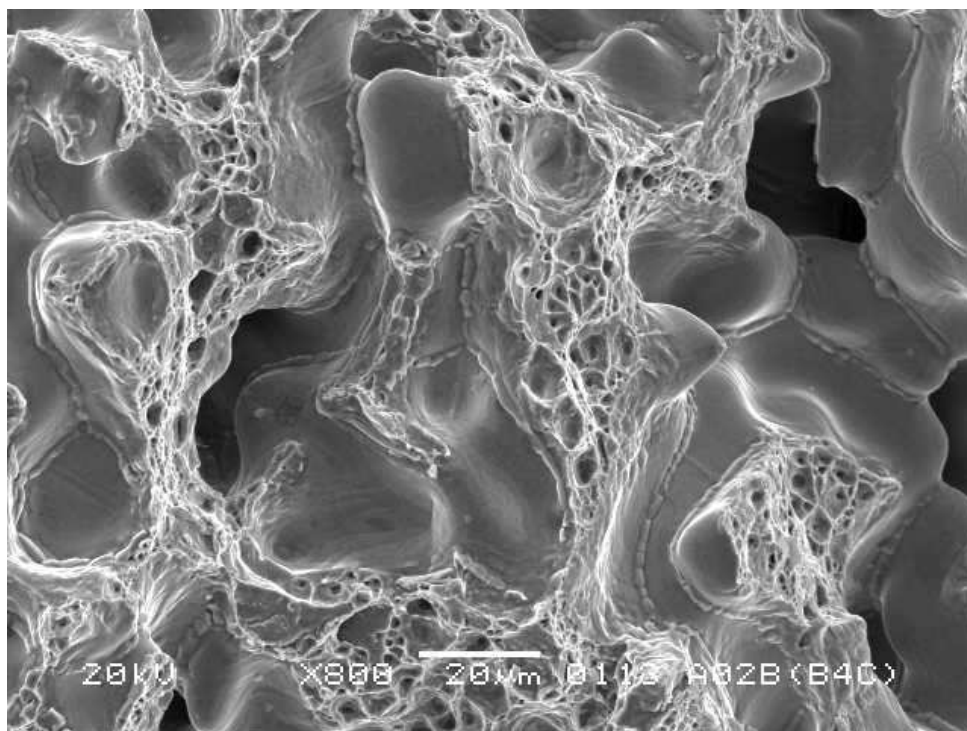


Rys.52. Przekłom spieku Astaloy CrM z 0,2 % cięż. B po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.

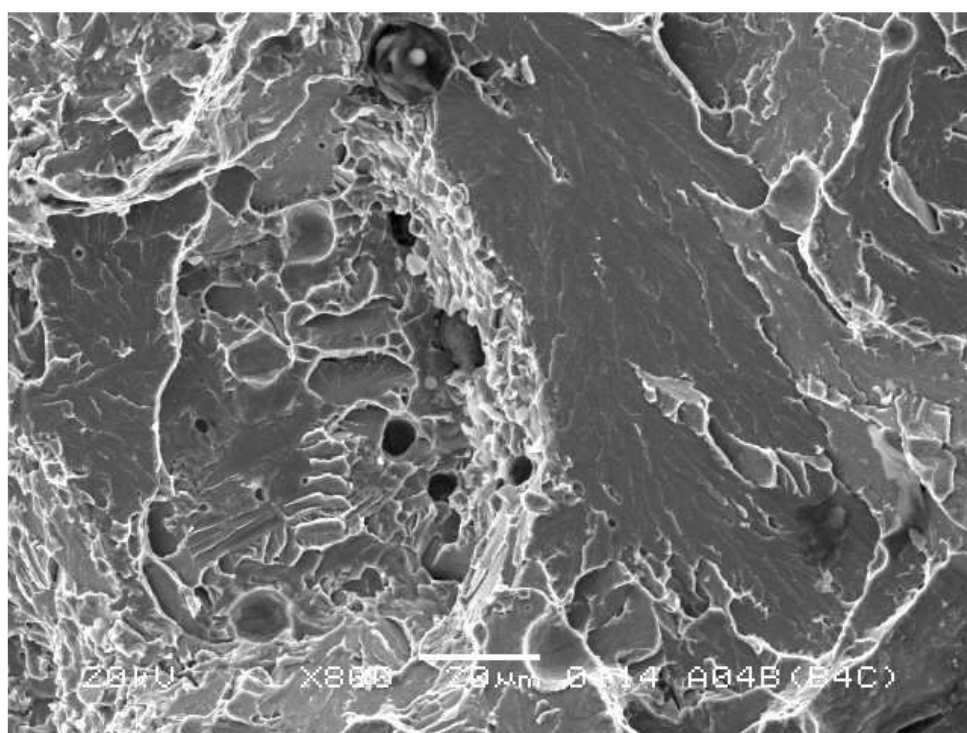


Rys.53. Przekłom spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.

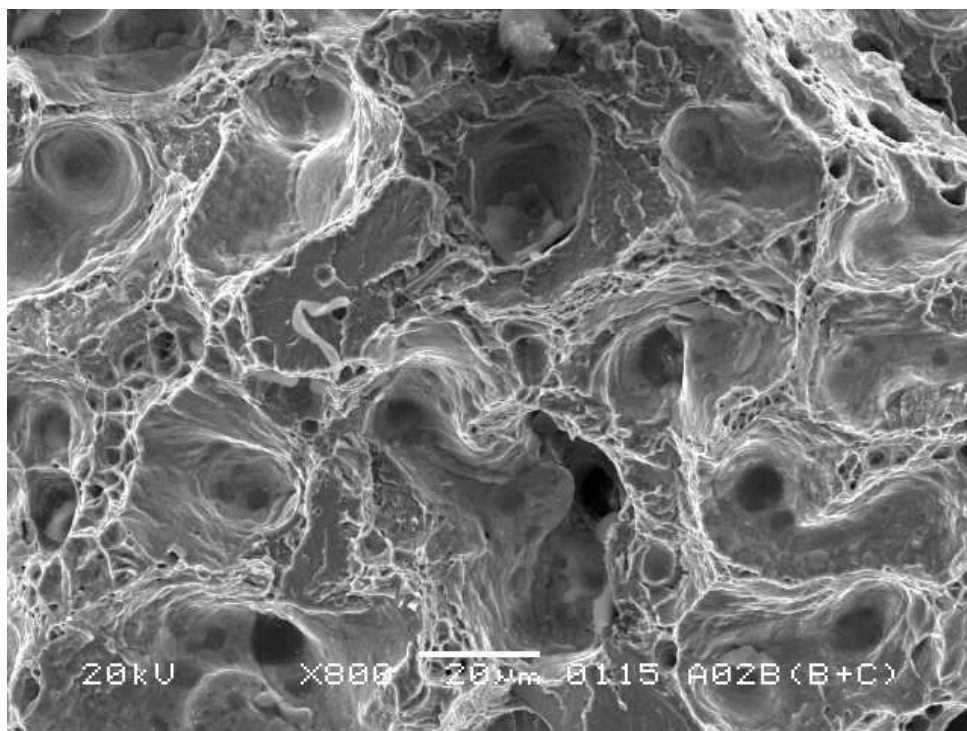




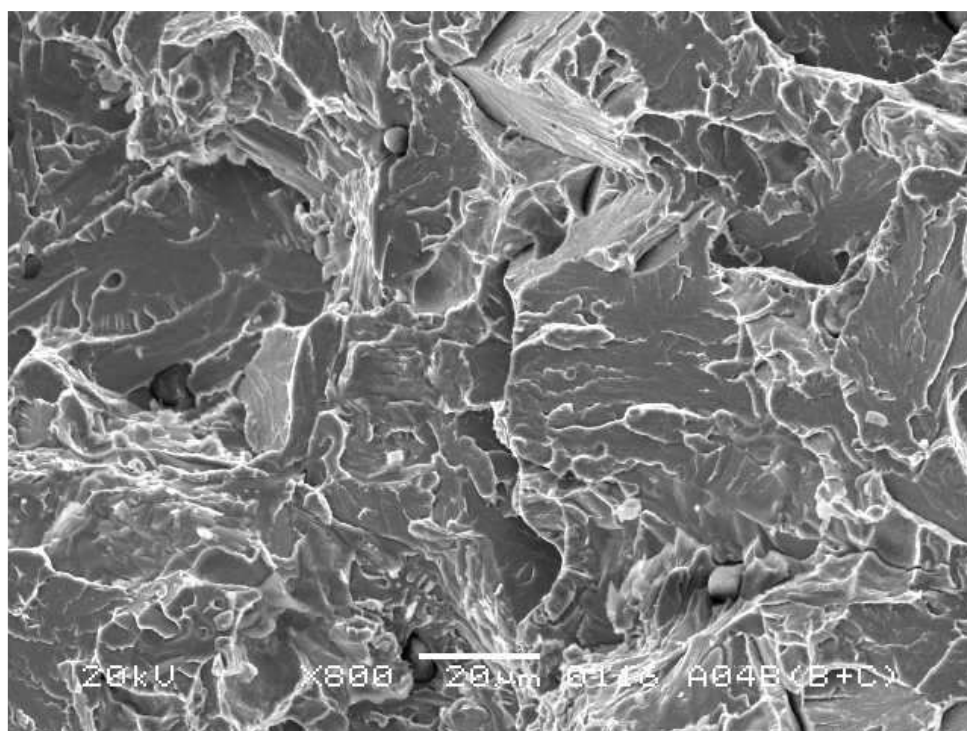
Rys.54. Przełom spieku Astaloy CrM z 0,2 % cięż. B ( $B_4C$ ) po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.



Rys.55. Przełom spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B ( $B_4C$ ) po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.



Rys.56. Przełom spieku Astaloy CrM z 0,2 % cięż. B (B + C) po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.



Rys.57. Przełom spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B (B + C) po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.







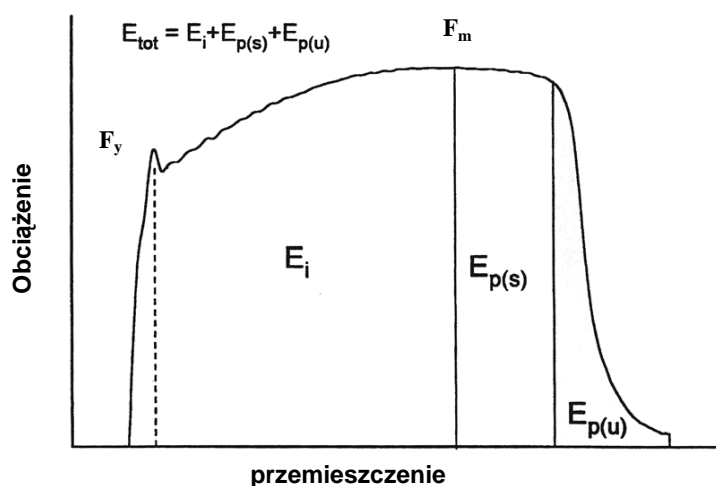




**Badania udarności**

Udarność to typowa próba oceny właściwości plastycznych materiałów konstrukcyjnych, szczególnie użyteczna do oceny zachowania się materiałów w warunkach sprzyjających kruchemu pękaniu, powstałych w wyniku udarowego działania obciążenia, które wywołuje w materiale gwałtowny wzrost naprężeń. Lokalny wzrost koncentracji naprężeń w badanym materiale spowodowany może być nie tylko istnieniem karbu ale również defektami strukturalnymi. Porowata struktura spiekanych materiałów jest dobrym przykładem materiału z licznymi defektami strukturalnymi. Obecne w strukturze nieregularne pory działają jak wewnętrzne karby i stanowią przyczynę lokalnego wzrostu naprężeń i w ten sposób wpływają na przebieg odkształcenia plastycznego. Między innymi z tego powodu spiekane materiały charakteryzują się mniejszą zaabsorbowaną energią przy badaniach udarności niż porównywalne materiały lite. Z danych literaturowych wynika, że wartość energii zaabsorbowanej w badanym materiale wykazuje wykładniczy wzrost wraz ze zwiększeniem się gęstości [16].

Na rysunku 58 przedstawiono schematycznie krzywą udarności z zaznaczonymi charakterystycznymi punktami krzywej, uwzględniające całkowitą zaabsorbowaną energię ( $E$ ) potrzebną do złamania próbki, energię zaabsorbowaną przed zarodkowaniem pęknięć ( $E_i$ ), oraz energię na rozprzestrzenianie się pęknięć ( $E_p$ ), która stanowi kilka procent całkowicie zaabsorbowanej energii.



Rys. 58. Schematyczny rysunek krzywej udarności.

Ponadto zaznaczono pozostałe charakterystyczne punkty krzywych udarności badanych materiałów, tj. obciążenie uplastyczniające  $F_y$ , maksymalne obciążenie  $F_m$  oraz przemieszczenie (mm).

W tabeli 16 przedstawiono oznaczenia badanych materiałów spiekanych, natomiast w tabeli 17 zestawiono szczegółowe wyniki badań udarności badanych materiałów z uwzględnieniem całkowitej zaabsorbowanej energii  $E_{cał}$  potrzebnej do złamania próbki, energię zaabsorbowaną przed zarodkowaniem pęknięć  $E_i$  oraz energię na rozprzestrzenianie się pęknięć  $E_p$ .

Na rysunkach 59 - 61 przedstawiono przykłady zarejestrowanych krzywych udarności badanych materiałów. Wyniki badań udarności przedstawione w tabeli 17 oraz kształt krzywych udarności pozwalają stwierdzić, że zachowanie się badanych materiałów podczas próby udarowego zginania jest uzależnione od wybranych, zmiennych parametrów badań, a więc zarówno od temperatury spiekania, jak i ilości oraz postaci dodanego boru.

Z uwagi na nieznaczny wpływ zawartości boru na zmiany gęstości zachodzące podczas spiekania materiałów w temperaturze  $1150^{\circ}\text{C}$ , jak również z powodu niekorzystnego rozmieszczenia kruchych faz borkowych na granicach ziaren i dominującego udziału porów o nieregularnym kształcie, udarność spieków tej serii nie jest wysoka, a obecność w nich boru należy uznać za niepożądaną.

Podwyższenie temperatury spiekania do  $1250^{\circ}\text{C}$  pozwala uzyskać spieki o wyższej gęstości, a wpływ obecności boru staje się korzystny nie tylko ze względu na aktywowanie spiekania, lecz również z uwagi na nadawanie spiekom porowatości o pożądanej morfologii. W strukturze spieków tej serii obserwuje się dodatkowo rozmieszczenie wydzieleni faz borkowych także wewnątrz ziaren. Wszystkie wymienione czynniki stanowią o znacznym podwyższeniu energii zaabsorbowanej przy badaniach udarności, przy czym ujawnia się wpływ zarówno ilości jak i postaci wprowadzonego boru (Tabela 17).

Z analizy krzywych udarności (rys. 59 i 60) wynika, że badane materiały wykazują wyraźny zakres odkształceń plastycznych poprzedzający zarodkowanie pęknięć, przy czym dla spieków modyfikowanych borem w postaci elementarnej A2B (rys. 60) zakres ten jest większy niż dla spieków A2B+C i A2B4C. Fakt ten można wyjaśnić wzrostem mikrotwardości osnowy wywołanym obecnością węgla wprowadzanego wraz z borem, zmniejszającej zdolność osnowy do odkształceń plastycznych.

Przy wzroście zawartości boru do 0.4 % cięż., pomimo znaczącego wzrostu stopnia zagęszczenia, umocnienia i wyraźnej poprawy morfologii porowatości spieki wykazują niższą odporność na pękanie w porównaniu z odpornością na pękanie spieku bez dodatku boru.

Potwierdzenie powyższych spostrzeżeń można znaleźć w przeprowadzonych badaniach fraktograficznych (rys. 65 i 68). Morfologia przełomów badanych spieków jest zróżnicowana i odzwierciedla wpływ obecności i ilości wprowadzanego boru. Przełomy spieków bez boru jak również z dodatkiem 0.2 % cięż. B mają charakter plastyczny (rys.65,67), podczas gdy przełomy spieków zawierających 0.4 % cięż. boru mają charakter mieszany, z licznymi obszarami kruchej pęknięcia spowodowanego w głównej mierze obecnością kruchej eutektyki na granicach ziaren (rys.66,68).

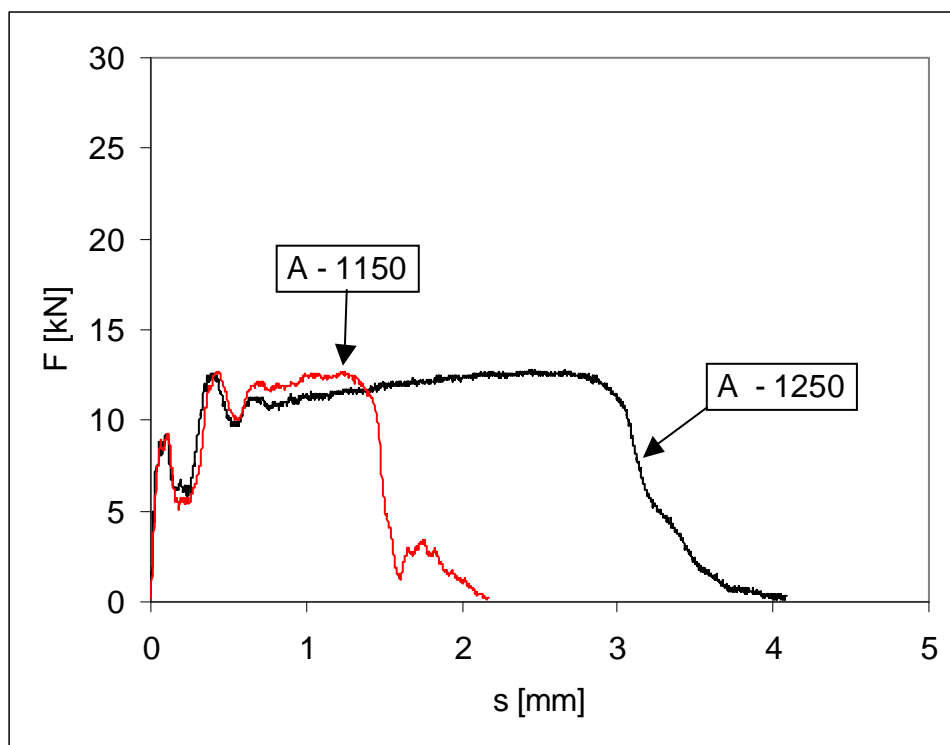
Tabela. 16. Oznaczenia badanych spiekanych materiałów.

Materiał	Oznaczenie
Astaloy CrM	A
Astaloy CrM + 0.2 % B	A2B
Astaloy CrM + 0.4 % B	A4B
Astaloy CrM + 0.2 % B (B <sub>4</sub> C)	A2B4C
Astaloy CrM + 0.4 % B (B <sub>4</sub> C)	A4B4C
Astaloy CrM + 0.2 % B (B <sub>4</sub> +C)	A2B+C
Astaloy CrM + 0.4 % B (B <sub>4</sub> +C)	A4B+C

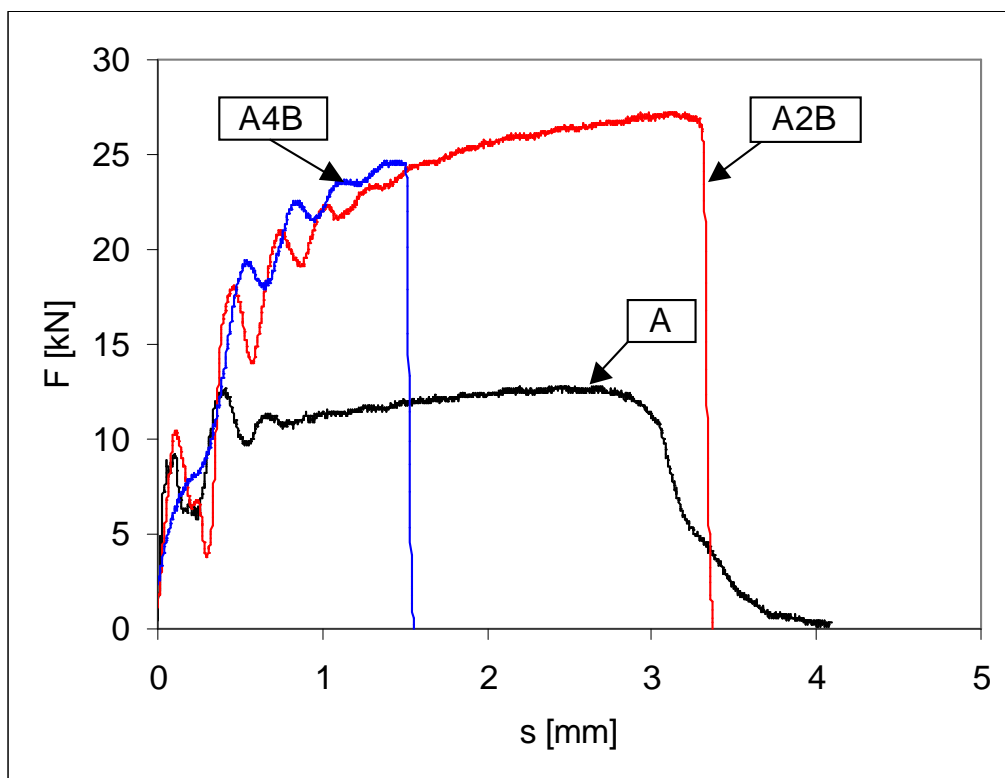
Na wykresach 62-64 przedstawiono zależność energii potrzebnej do złamania próbki w funkcji gęstości spieku po spiekaniu w dwóch różnych temperaturach oraz zależność energii potrzebnej do złamania próbki w funkcji twardości po spiekaniu w temperaturze 1250°C. Należy zwrócić uwagę na fakt, że podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, energia potrzebna na złamanie próbki nie koreluje w prosty sposób ze zmianami gęstości spieku. Bor wywołuje zarówno wzrost gęstości jak również mikrotwardości osnowy. Jednak przy dodatku 0,2 % cięż. B nie obserwuje się wzrostu gęstości a jedynie znaczne utwardzenie osnowy co powoduje wzrost obciążeń uplastyczniających oraz maksymalnego obciążenia, co z kolei powoduje znaczny wzrost energii potrzebnej do złamania próbki bez wzrostu zagęszczenia spieku. Natomiast dla 0,4 % cięż. boru wzrost gęstości spieku nie powoduje wzrostu energii potrzebnej do złamania próbki.

Tab.17. Wyniki badań udarności

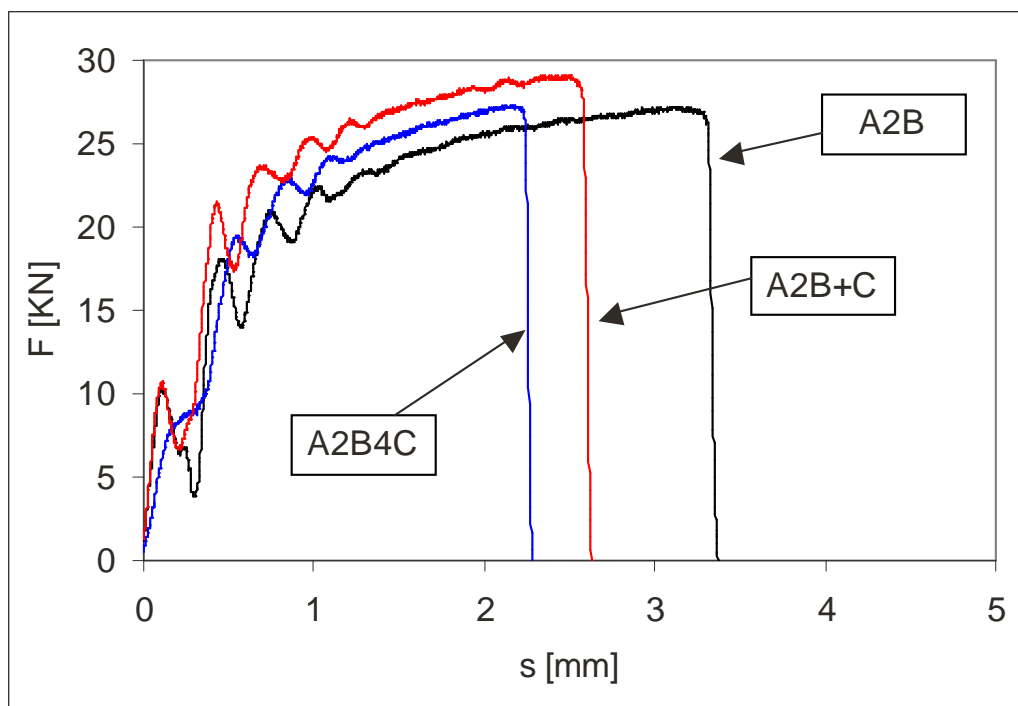
Materiał	$E_i$ (J)		$E_{p(s)}$ [J]		$E_{p(u)}$ [J]		$E_{cał.}$ [J]	
	1150 [°C]	1250 [°C]	1150 [°C]	1250 [°C]	1150 [°C]	1250 [°C]	1150 [°C]	1250 [°C]
A	9.95	24.38	3.83	7.43	1.88	2.68	18.42	34.49
A2B	2.78	63.69	1.02	5.28	0.18	0.53	4,26	69.50
A4B	2.33	18.31	0.43	3.40	0.20	0.28	2.61	21.99
A2B4C	3.29	39.88	2.27	1.16	0.57	1.07	6.42	42.11
A4B4C	3.26	12.34	1.98	0.61	0.57	0.16	6.1	13.10
A2B+C	2.84	53.99	1.51	2.26	0.30	0.70	3,81	56.95
A4B+C	2.69	13.00	0.58	1.82	0.23	0.54	3,96	15.36



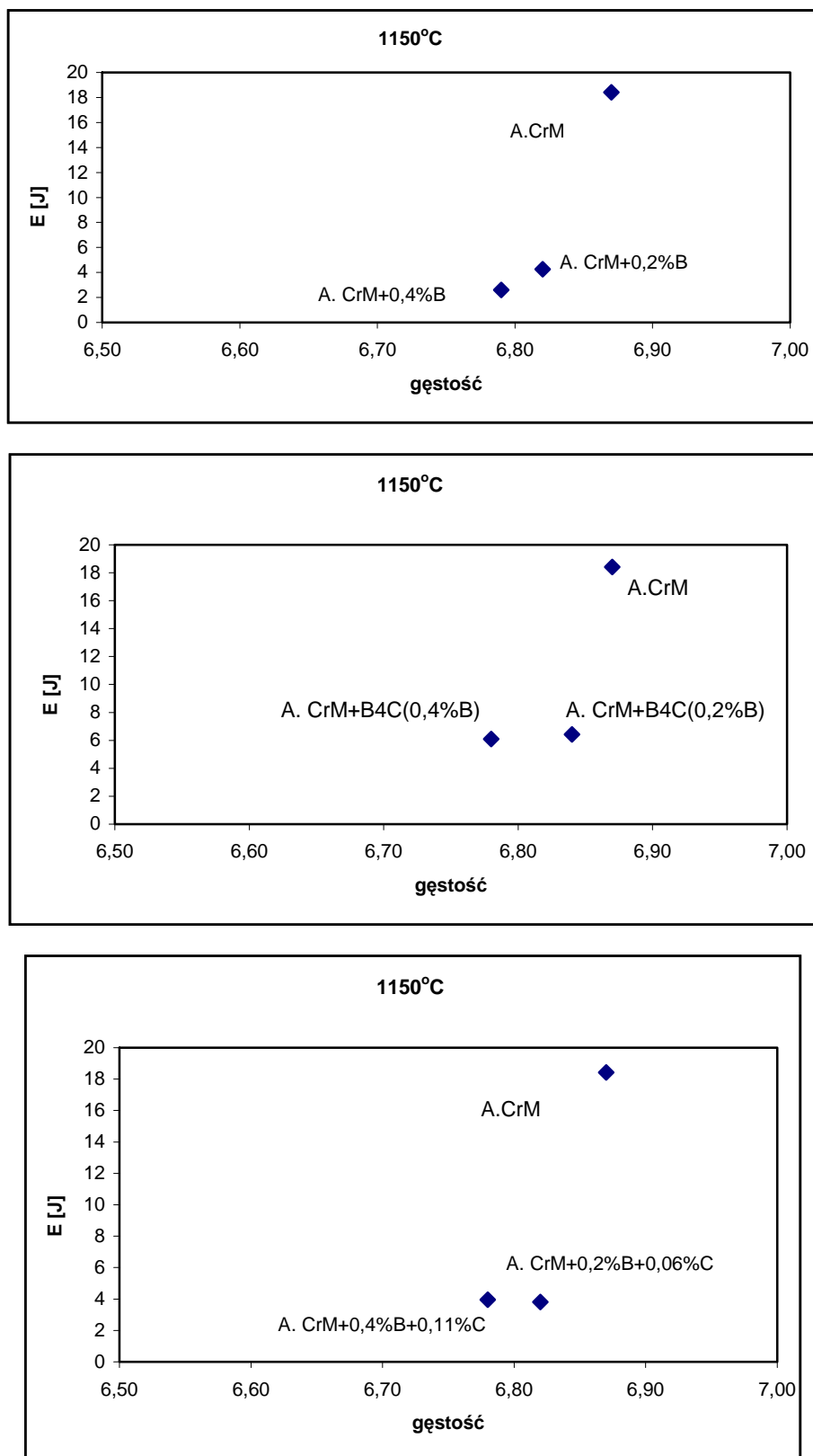
Rys.59. Krzywe udarności badanych materiałów AC spiekanych w dwóch różnych temperaturach spiekania 1150°C i 1250°C.



Rys.60. Krzywe udarności badanych materiałów A, A2B i A4B spiekanych w temperaturze 1250°C.

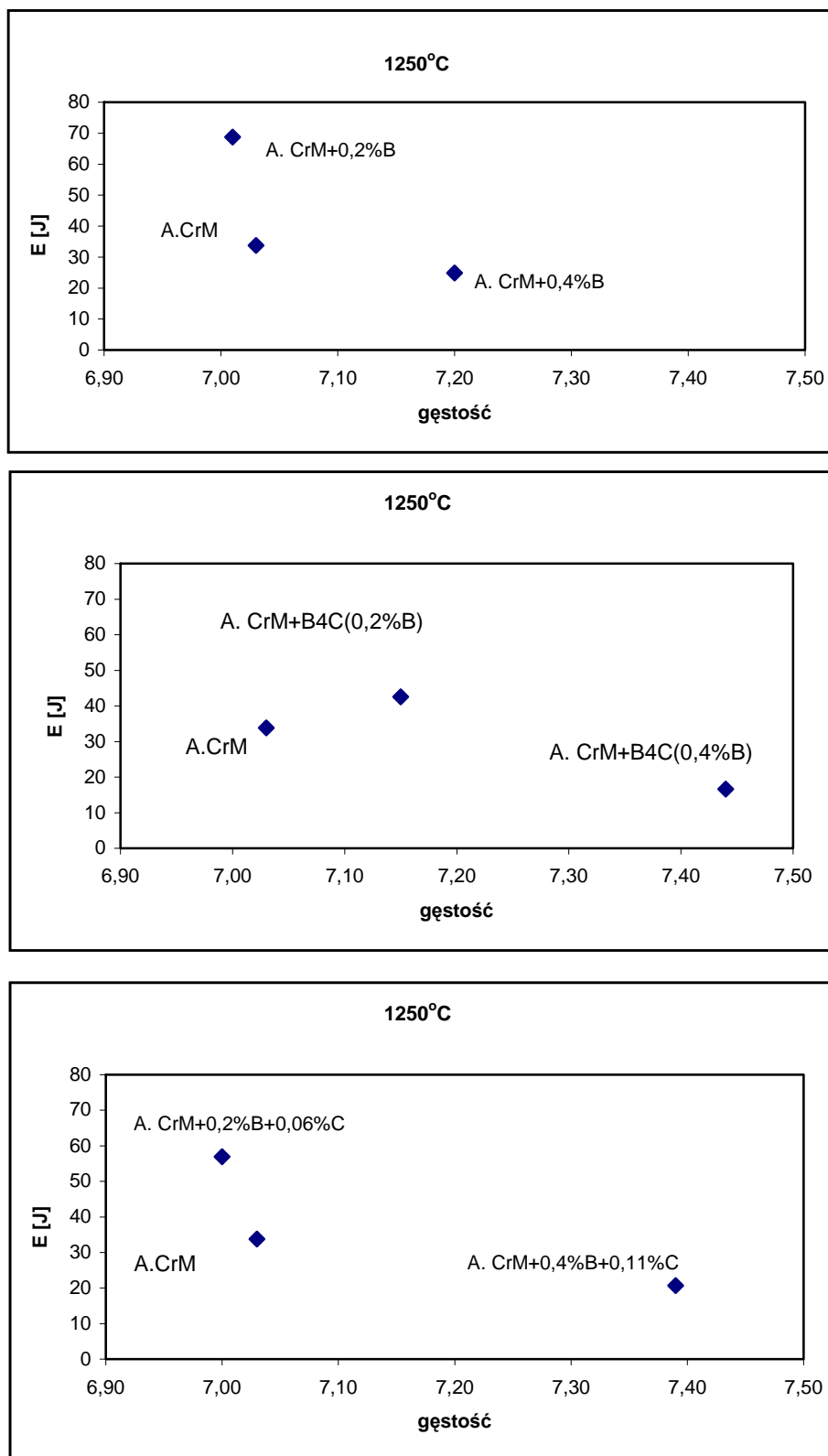


Rys.61. Krzywe udarności badanych materiałów A2B, A2B+C, A2B4C spiekanych w temperaturze 1250°C.

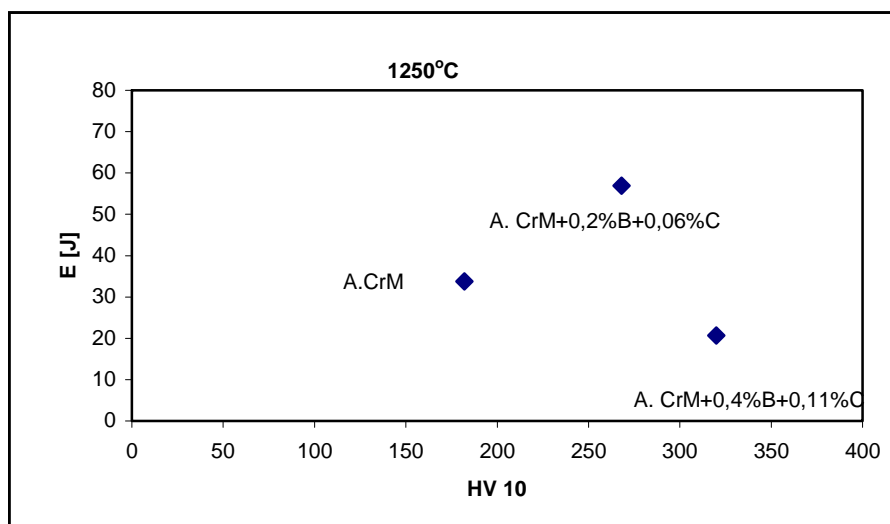
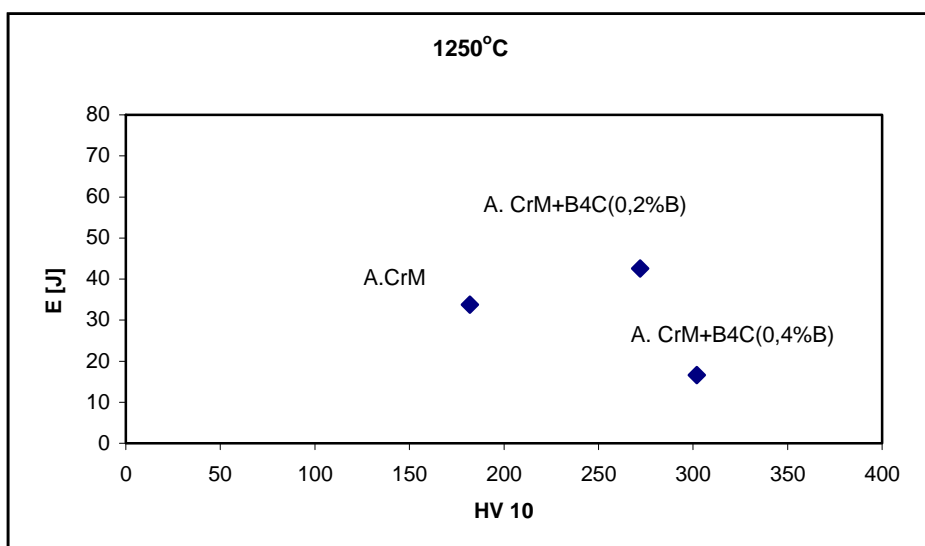
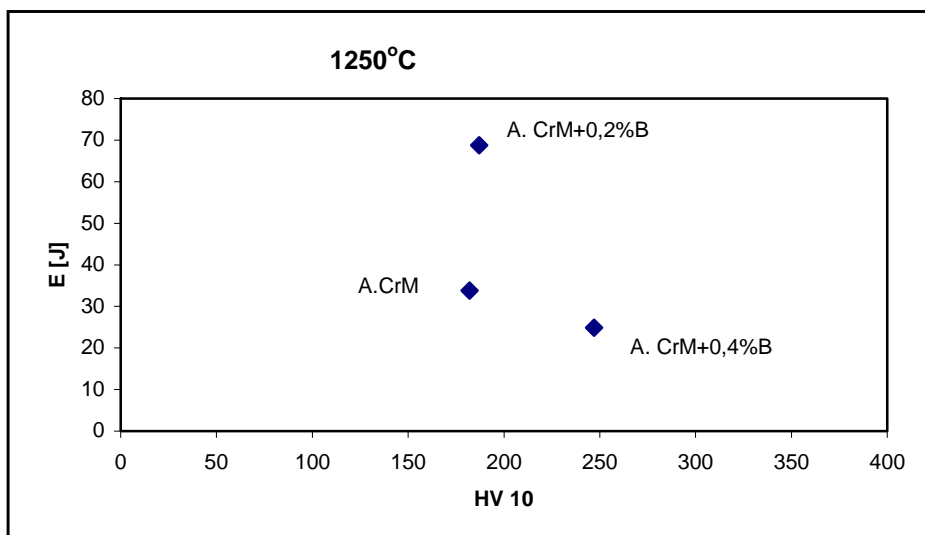


Rys.62. Zależność całkowitej energii potrzebnej do złamania próbki w funkcji gęstości badanych spieków po spiekaniu w temperaturze 1150°C w wodorze.

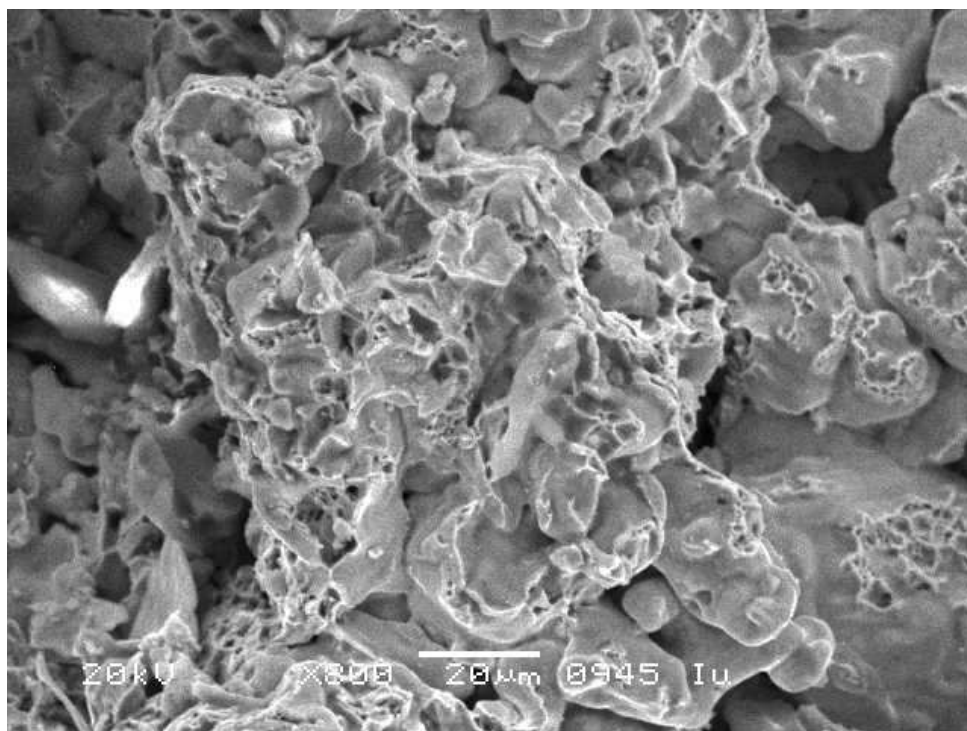




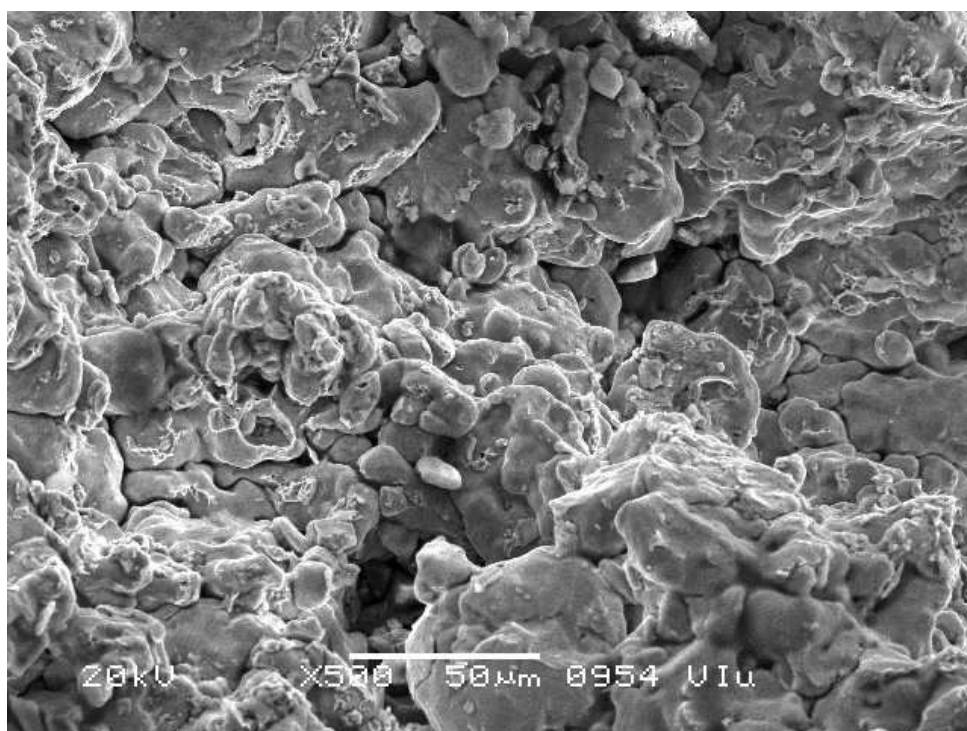
Rys.63. Zależność całkowitej energii potrzebnej do złamania próbki w funkcji gęstości badanych spieków po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.



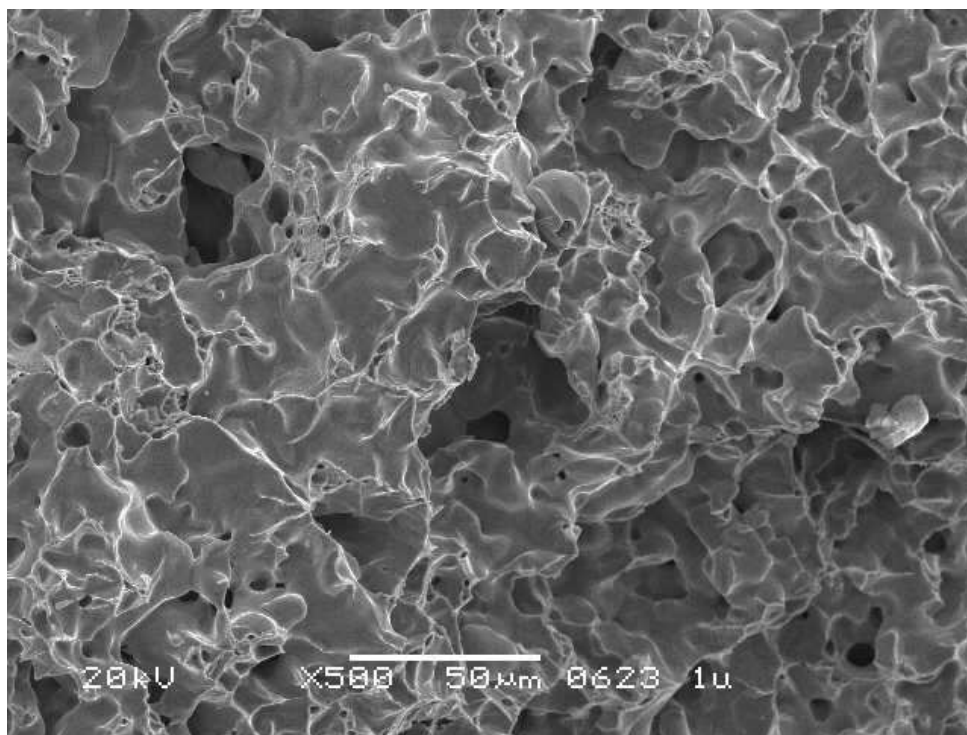
Rys.64. Zależność całkowitej energii potrzebnej do złamania próbki w funkcji twardości HV10 badanych spieków po spiekaniu w temperaturze 1250°C w wodorze.



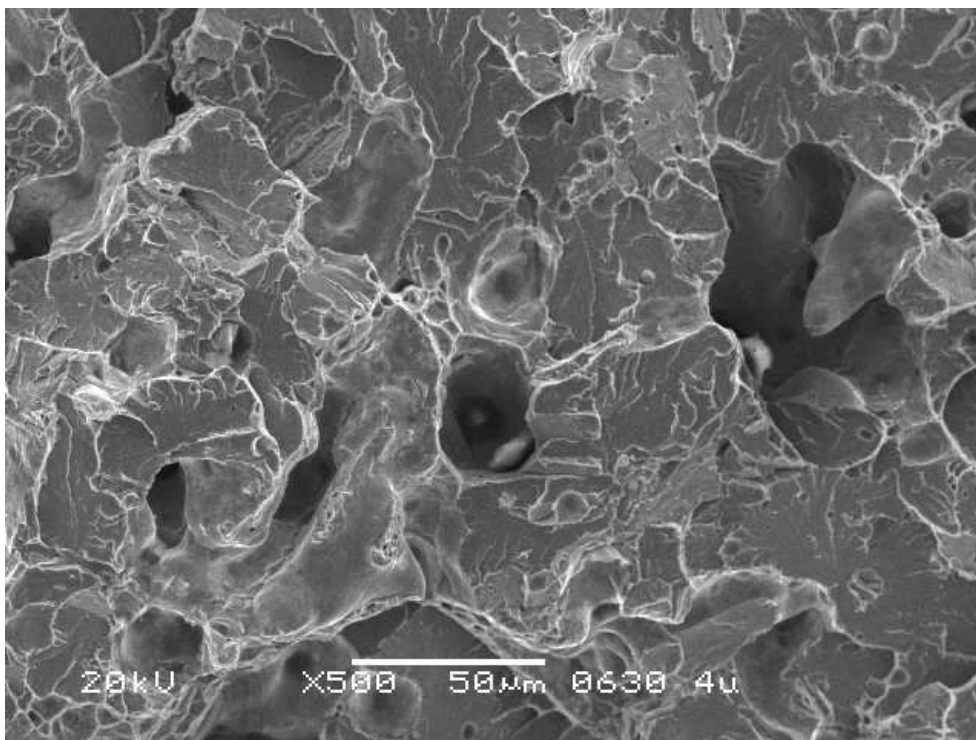
Rys.65. Przełom spieku Astaloy CrM po spiekaniu w temperaturze 1150°C w atmosferze wodoru.



Rys. 66. Przełom spieku Astaloy CrM z 0,4 % cięż. B (B + C) po spiekaniu w temperaturze 1150°C w atmosferze wodoru.



Rys. 67. Przekrój spieku Astaloy CrM po spiekaniu w temperaturze 1250°C w atmosferze wodoru.



Rys. 68. Przekrój spieku Astaloy CrM z dodatkiem 0.4 % B (B + C) po spiekaniu w temperaturze 1250°C w atmosferze wodoru.







## 9. WNIOSKI

Badania w niniejszej pracy dotyczyły analizy procesu spiekania stopowych proszków Fe-Cr-Mo (Astaloy CrM) modyfikowanym borem i węglem. Zasadniczym celem pracy było wyjaśnienie wpływu dodatków stopowych boru i węgla na kształtowanie się mikrostruktury i właściwości użytkowych spieków Fe-Cr-Mo.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono że:

- W zależności od składu chemicznego mieszanki proszków i temperatury spiekania, różne mechanizmy transportu materii towarzyszyły procesowi spiekania proszków Astaloy CrM modyfikowanych B(C). W przypadku spiekania w temperaturze 1150°C spiekanie proszków Astaloy CrM modyfikowanych B(C) przebiegało w fazie stałej, natomiast w temperaturze 1250°C przy zawartości 0,2 % cięż. B(C) przy przejściowej fazie ciekłej a przy zawartości 0,4 % cięż. B(C) przy ciągłej obecności fazy ciekłej.

- Korzystny wpływ dodatku boru, w mieszankach z stopowym proszkiem Astaloy CrM na strukturę i właściwości mechaniczne ujawnia się przede wszystkim, gdy realizowane jest spiekanie wysokotemperaturowe w temperaturze 1250°C.

- Dodatek boru aktywuje proces spiekania przyczyniając się do wzrostu gęstości spieku, jedynie po spiekaniu w wyższej temperaturze, ale zakres wzrostu gęstości zależy od ilości oraz postaci wprowadzonego dodatku boru. Przy wprowadzeniu dodatku boru w ilości 0.2% cięż. jedynie niewielki wzrost gęstości spieku stwierdzono przy wprowadzeniu boru w postaci B<sub>4</sub>C, natomiast dla pozostałych postaci wprowadzonego boru, gęstość spieków ma wartość zbliżoną do gęstości spieków bez dodatku boru. Znaczący wzrost gęstości spieku, niezależnie od postaci wprowadzonego dodatku boru stwierdzono przy dodatku boru w ilości 0.4 % cięż. Najwyższą gęstość spieku 7.44 g/cm<sup>3</sup> uzyskano po spiekaniu w temperaturze 1250°C przy wprowadzeniu boru w ilości 0,4 % cięż. B w postaci B<sub>4</sub>C.



□ Po spiekaniu w temperaturze 1150°C w strukturze wyodrębnić można dyspersyjne wydzielenia borków o różnej morfologii. Po spiekaniu w temperaturze 1250°C w osnowie struktury typu bainitycznego wyodrębnić można wydzielenia ciągłej niejednorodnej eutektyki, w której wyróżnić można dwa typy borków Fe-Cr i Fe-Mo.

□ Dodatek węgla w postaci grafitu do proszku Astaloy CrM zużywany jest częściowo do redukcji powłok tlenkowych a pozostałość rozpuszcza się w osnowie wpływając na przebieg procesu spiekania kształtek o osnowie tego proszku. Szczególnie wyraźny jest wpływ obecności węgla w badanych materiałach na ich hartowność. Wykazano, że materiały zawierające przed spiekaniem co najmniej 0.3%-cięż. C stwarzają możliwość przeprowadzania zabiegów obróbki cieplnej bezpośrednio po spiekaniu, nawet przy szybkości chłodzenia wynoszącej tylko 0.5°C/s. Spiekanie wysokotemperaturowe jest korzystne z punktu widzenia ujednorodnienia spieków i ich właściwości mechanicznych, powoduje jednak większe zmiany wymiarowe. Wpływ wyższej temperatury spiekania na przemiany austenitu podczas chłodzenia spieków nie jest znaczący.

□ Wzrost właściwości wytrzymałościowych spieku nie koreluje w prosty sposób ze zmianami gęstości. Bor wywołuje zarówno wzrost gęstości, mikrotwardości osnowy i wzrost właściwości wytrzymałościowych, przy czym wzrost właściwości wytrzymałościowych jest znacznie wyższy w stosunku do wzrostu gęstości spieku. Przykładowo już dla dodatku 0,2 % cięż. boru zauważyć można wzrost właściwości wytrzymałościowych, w zasadzie bez wyraźnego wzrostu gęstości spieku, z wyjątkiem nieznacznego wzrostu gęstości spieku dla dodatku boru w postaci B<sub>4</sub>C. Natomiast dla 0,4 % cięż. boru można zaobserwować znaczący wzrost gęstości spieku który powoduje tylko nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, twardości czy mikrotwardości osnowy, natomiast zmniejszenie właściwości plastycznych spieku.

□ Po spiekaniu w wyższej temperaturze obecność boru w mieszance proszków powoduje także utwardzenie osnowy spieku, a w przypadku dodatkowego udziału węgla w stosowanym nośniku boru, utwardzenie to jest jeszcze wyższe. Wielkość energii zaabsorbowanej w próbie udarności materiałów zawierających bor

nie koreluje w prosty sposób z gęstością spieków. Generalnie najwyższą wartość zaabsorbowanej energii stwierdzono dla spieków zawierających 0.2 % cięż. boru, pomimo, że ich gęstość nie różni się od gęstości spieków bez dodatku boru. Tak więc wzrost odporności na pękanie spieków Astaloy CrM wskutek obecności w nich boru, spowodowany jest przede wszystkim umocnieniem osnowy oraz poprawą morfologii porowatości dzięki zaokrągleniu się porów, a nie wyższą gęstością tych spieków. Przy wzroście zawartości boru do 0.4 % cięż. obserwuje się co prawda wzrost zagęszczenia spieków, ale równocześnie wskutek obecności większych ilości eutektyki na granicach ziaren, kruche pękanie pojawia się przed zarodkowaniem i rozprzestrzenieniem się pęknięć

- Morfologia przełomów badanych spieków jest zróżnicowana i odzwierciedla wpływ obecności i ilości wprowadzanego boru. Przełomy spieków bez boru jak również z dodatkiem 0.2 % cięż. B mają charakter plastyczny, podczas gdy przełomy spieków zawierających 0.4 % cięż. boru mają charakter mieszany, z licznymi obszarami kruchego pęknięcia spowodowanego obecnością kruchej eutektyki na granicach ziaren.

- Z punktu widzenia użytecznego, możliwość uzyskania struktury bainitycznej bezpośrednio po spiekaniu zapewniającej najkorzystniejsze właściwości mechaniczne w spiekach Astaloy CrM modyfikowanych B(C), stwierdzono w przypadku spiekania wysokotemperaturowego przy zawartościach 0,2 % cięż. B(C).

**LITERATURA**

1. Lis J. Pampuch R.: Spiekanie, Wydawnictwa Naukowo - Dydaktyczne AGH, Kraków 2000.
2. Höganäs Handbook for sintered components, Höganäs AB, 1999
3. R. M. German: "Powder Metallurgy of Iron and Steel" ed. Wiley & Sons Inc., New York 1998
4. Dobrzański L.A., Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT 1999.
5. Rudnik S.; Metaloznawstwo, skrypt PK, Kraków 1979.
6. Halmann R.; Metaloznawstwo, skrypt PWr. ,Wrocław 1980.
7. T. Malkiewicz; Metaloznawstwo stopów żelaza, PWN, 1971.
8. [www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca)
9. A. Ciaś, H. Frydrych, T. Pieczonka: "Zarys Metalurgii Proszków", Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1992,
10. Metal Handbook Ninth Edition: American Society for Metals, vol.7, 1984.
11. D.S.Madan, R.M.German, W.B.James; „Iron-Boron enhanced sintering” Progress in Powder Metallurgy, vol.42, 1986, str. 235.
12. Y.Yu, Proc. Powder metallurgy World Congress and Exhibition, PM'2000 Kyoto, vol.2, str.911-914.
13. M.Campos, S.Kremel, T.Marcu Puscas, J.M.Torralba, H.Daninger, A.Molinari; "Influence of processing conditions on mechanical properties of steels based on low prealloyed Cr-Mo powders" Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, vol. 2 (2000)907-910.
14. T.M.Puscas, Proc. Powder metallurgy World Congress and Exhibition, PM'2000 Kyoto, vol.2, str.980-983.
15. R.M.German; „ The use of phase diagram in predicting sintering behaviour” Progress in Powder Metallurgy, vol. 42, 1986, str. 19.
16. R.M.German; „The identification of enhanced sintering system in powder metallurgy” Modern Developments in Powder Metallurgy vol.15, 1986, str. 441.
17. R.M.German, B.H.Rabin; „Enhanced sintering through second phase additions” Powder Metallurgy vol. 27, no.1, 1985, str. 7
18. M.Johansson, Metal Powder Report, No.3,1999, str. 22-24.
19. Blicharski M. Inżynieria Materiałowa. Stal, WNT, 2004.
20. D.S. Madan, R.M.German; „Structure-property relationship in iron powder compacts alloyed with boron” Advances in Powder Metallurgy, vol.1, 1989, str 175.
21. R.M. German; Liquid phase sintering' 1985, New York, Plenum Press
22. J.Kazior, I.Cristofolini, A.Molinari, A.Tiziani; „Sintered stainless steel alloyed with boron”, Proceedings PM'94 vol.3 1994, ed. Les Editions de Physique Les Ulis Cedex A, France, str. 2097.

23. A.Molinari, J.Kazior, G.Straffelini; „ Investigations of liquid phase sintering by image analysis” *Material Characterization*, 1995, vol.34. str. 271.
24. A.Molinari, G.Straffelini, J.Kazior, T.Pieczonka; „ Microstructural optimization of boron alloyed austenitic stainless steel” *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol.5, part 3, 1996, MPIF, Princeton NJ, p.17
25. M. Sarasola i T.Gómezo-Acebo, Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system 2003Vol.27
26. M. Sarasola i S.Sainz, Microstructure and mechanical properties of PM steels with additions of a Mn-containing master alloy, *Europ PM 2007*
27. A. Szewczyk - Nykiel; Praca doktorska, Politechnika Krakowska 2000 r.
28. Straffelini.G, Fontanari.V, Molinari.A: Influence of microstructure on impact behaviors of sintered ferrous materials, *Powder Metallurgy*, vol. 38, 1995, nr. 1, str.45-51
29. R.Tandon, R.M.German; Sintering and mechanical properties of a boron-doped austenitic stainless steel” *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol.34 , n.1, 1998, str. 40.
30. R.Tandon, Y.Liu, R.M.German; „High density processing of ferrous alloys via super solidus liquid phase sintering” *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material*, vol.2, part 5, 1995, MPIF, Princeton NJ, str.23
31. Hoganas AB Poradnik Metalurgii Proszków, Warszawa 2001. Wyd. POLDEX
32. R. Górecka: "Teoria i technika eksperymentu", Kraków 1995,
33. Z. Polański: "Współczesne metody badań doświadczalnych", Wiedza Powszechna, Warszawa 1978,
34. Ryś Jan, Stereologia, Fotobit,1995 Kraków
35. Wojna Leszek, Kurzydłowski K.J.: Praktyka analizy obrazu, Polskie Towarzystwo Stereologiczne , Kraków 2002.
36. A.Molinari, G.Straffelini, T.Pieczonka, J.Kazior; Persistent liquid phase sintering of 316L stainless steel” *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol.34 n.2, 1998, str.21.
- 37 J. Karwan-Baczewska, T. Pieczonka: "Sintering Process of Distaloy S.A. and Astaloy Mo Modified by Boron", materiały " PM World Congress 1998 ", Granada Spain October 1998, vol. III, pp. 281 - 286,
38. J. Karwan-Baczewska, M. Rosso, H. Dybiec: "Wpływ boru na strukturę i właściwości mechaniczne wysoko molibdenowych spieków żelaza", materiały Konferencji"Quality'99", Kraków wrzesień 1999, tom II, str. 33 - 39,
39. T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, OH, v1, 1987.
40. K.A. Taylor; „Grain-boundary segregation and precipitation of boron in 0.2% carbon steels” *Metallurgical Transaction A*, vol.23A, 1992, str. 107.

41. R.M. German; Sintering Theory and Practice, Wiley-Interscience, New York, 1996.
42. J. Kazior, I. Christofolini, A. Molinari, A. Tiziani : " Sintered Stainless Steel Alloyed with Boron ", proceedings of " PM World Congress 1994 ", France. Paris, 1994, vol. III, p. 2097 - 2100,
43. J. Lin, A. Cardamone, T. Potter, R .M. German, F. J. Semel: "Liquid Phase Sintering of Iron - Carbon Alloys with Boron Additions", Powder Metallurgy, 2000 ,vol. 43, no 1, pp. 57 - 61,
44. T. Pieczonka, J. Kazior, J. Płoszczak, "Dimensional changes occurring during sintering of Astaloy CrM powder compacts with boron and carbon additions" Proc. of European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy, Nice, France ,22-24.X.2001 vol.1.2001. str. 310-315.
45. J.Kazior, C.Janczur, T.Pieczonka, J.Płoszczak; Thermochemical treatments of Fe-Cr-Mo alloys; Surface Coating Technology Ed. Elsevier vol.151-152. 2002. str. 333-337.
46. T. Pieczonka, S.C. Mitchell, M. Stoytchev, J. Kazior: „Dimensional changes during sintering of Astaloy CrM Höganäs powder with carbon and manganese additions", PM<sup>2</sup>TEC 2001, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 2001, Proc. of the 2001 Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials, New Orleans 2001.
47. J. Kazior, T. Pieczonka. J. Płoszczak,; The influence of boron on the mechanical properties of prealloyed Astaloy CrM powders alloys, Proc. of the International Conference" Deformation and Fracture in Structural Pm Materials, vol.1, 2002, str. 125-131.
48. J. Płoszczak, J. Kazior; Badanie właściwości mechanicznych spiekanych proszków Astaloy CrM, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń 1-4.X.2002, vol.1. str.553-558
49. J. Kazior. J. Płoszczak, T. Pieczonka, M. Nykiel, Badania udarnośći spiekanych proszków Astaloy CrM, (przyjęty do druku w Inżynierii Materiałowej w 2003r.)
50. A. Šalák, "Ferrous Powder Metallurgy", Cambridge International Science Publishing, 1995.
51. J. Kazior, M. Nykiel, T. Pieczonka, T. Puscas, A. Molinari, Proc. of the 9th Int. Sci. Conf. AMME'99, Ed. L. Dobrzański, 289-292.
52. J. Liu, A. Cardamone, R.M. German, F.J. Semel, Powder Met.,vol. 43, 2000,1, 57-61
53. U. Engström, Advances in Powder Metallurgy, vol. 5, 2000, pp. 5-147 to 5-157.
54. C. Lindberg, Advances in Powder Metallurgy, vol. 2,1999, pp. 7-229 to 7-244.
55. A. Molinari, G. Straffelini, P. Campestrini, Powder Met., Vol. 42, No. 3, 1999, pp. 235-241.
56. S.C. Mitchell, A.S. Wronski, A. Cias and M. Stoytchev, Advances in Powder Metallurgy, vol .2, 1999, pp.7-129 to 7-144.
57. A. Molinari, T. Bacci, P.Campestrini, M. Pellizzari, B. Tesi, " Plasma nitrating of Fe-Cr-Mo sintered steels", Powder Metallurgy 1999 , vol.42 no.2
58. B. Lindqvist, K. Kanno, "Considerations when sintering oxidation sensitive PM steels" Advances in Powder metallurgy & Particulate Materials, 2002

59. U. Engström, J. McLelland, B. Maroli, "Effect of sinter-hardening on the properties of high temperature sintered PM steels", *Advances in Powder metallurgy & Particulate Materials*, 2002, pp.13-1 to 13-15
60. Sigurd Berg and Barbara Maroli, "Properties obtained by Chromium-Containing Material", *Advances in Powder Metallurgy & Particular Materials*, 2002, pp.179-183.
61. Ingallil Nyberg, et al., "Effect of Sintering Time and Cooling Rate on Sinterhardenable Materials", *Advances in Powder Metallurgy & Particular Materials*, 2003,
61. Berg, S. and Maroli, B. "Properties Obtained by Chromium-containing Material", *PM2TEC 2002*, MPIF, Orlando, USA, June 2002.
62. M.Youseffi, C.S.Wright, and F.M.Jeyacheya, "Effect of carbon content, sintering temperature, density, and cooling rate upon properties of prealloyed Fe – 1,5 Mo powder" *Powder Metallurgy 2000* , vol.43 no.3
63. T. Pieczonka, S.C. Mitchell, M. Stoytchev, J. Kazior, *PM<sup>2</sup>TEC 2001*, *Advances in Powder Metallurgy*, 2001.
64. B. Maroli, Höganäs AB: „Properties and microstructure of PM materials pre-alloyed with nickel, molybdenum and chromium“*PM' 2001 Nicea* str 34-39
65. M.Campos, S. Kremel, T.Marcu Puscas: " Sintered Behaviors and Mechanical Properties of a Prealloyed Steel with Chromium " *PM'2001 Nicea* str 225-230
66. B. Lindqvist, Höganäs AB: „Chromium alloyed PM Steels- a new powder generation“ *PM 2001 Nicea* ,vol.1(2001) s.268- 278
67. T Marcu, A Molinari, "Influence of Heat Treatment on Mechanical and Tribological Properties of PM Low Chromium and Molybdenum Alloyed Steels", *EURO PM 2001*,
68. H Danninger, S Kremel, A Molinari, T Marcu Puscas, J M Torralba, M Campos Gomez, Y Yo"Heat Treatment of Cr-Mo Sintered Steels Based on Astaloy CrM", *EURO PM 2001*,
69. Engström, U.; Johansson, B.; Rutz, H.; Hanejko, F.;Luk, S., "High Density PM Materials for Future Applications", *PA 94*, Vol.1, pp57-64, European Powder Metallurgy Association.
70. Lindberg C., Johansson, B., Maroli B., "Mechanical Properties of Warm compacted Astaloy CrM", *PM2TEC 2000*, MPIF, New York, USA, June, 2000



<b>Temperatura spiekania 1250 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie				Re [MPa]	s(Re ) [MPa]	S(Re ) [MPa]	e <sub>1</sub> [MPa]	S(Re ) [MPa]	e [MPa]
Astaloy CrM	165	151	156	157	5,79	7,09	30,53	4,10	17,63
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	506	512	509	509	2,45	3,00	12,91	1,73	7,45
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	590	589	596	592	3,09	3,79	16,29	2,19	9,41
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	518	512	515	515	2,45	3,00	12,91	1,73	7,45
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	660	664	662	662	1,63	2,00	8,61	1,15	4,97
Astaloy CrM+0,2%B	472	454	462	463	7,36	9,02	38,81	5,21	22,41
Astaloy CrM+0,4%B	513	508	525	515	7,13	8,74	37,59	5,04	21,71

<b>Temperatura spiekania 1150 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie				Re [MPa]	s(Re ) [MPa]	S(Re ) [MPa]	e <sub>1</sub> [MPa]	S(Re ) [MPa]	e [MPa]
Astaloy CrM	189	201	199	196	5,25	6,43	27,66	3,71	15,97
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	290	285	305	293	8,50	10,41	44,79	6,01	25,86
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	269	258	264	264	4,50	5,51	23,70	3,18	13,68
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	196	179	175	183	9,10	11,15	47,98	6,44	27,70
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	238	229	231	233	3,86	4,73	20,34	2,73	11,74
Astaloy CrM+0,2%B	66	71	59	65	4,92	6,03	25,94	3,48	14,97
Astaloy CrM+0,4%B	85	81	80	82	2,16	2,65	11,38	1,53	6,57



Temperatura spiekania 1150 °C	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	wartość t=4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Astaloy CrM	15,39	15,75	15,81	15,65	0,2	0,2	1,0	0,1	0,6	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	5,98	6,54	5,85	6,12	0,3	0,4	1,6	0,2	0,9	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	5,89	5,21	6,34	5,81	0,5	0,6	2,4	0,3	1,4	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	4,01	5,19	4,75	4,65	0,5	0,6	2,6	0,3	1,5	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	3,12	3,98	3,38	3,49	0,4	0,4	1,9	0,3	1,1	
Astaloy CrM+0,2%B	4,25	3,52	4,21	3,99	0,3	0,4	1,8	0,2	1,0	
Astaloy CrM+0,4%B	2,53	3,12	3,24	2,96	0,3	0,4	1,6	0,2	0,9	

Temperatura spiekania 1250 °C	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	Wartość t = 4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Astaloy CrM	35,02	34,15	34,31	34,49	0,4	0,5	2,0	0,3	1,2	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	43,52	42,15	40,66	42,11	1,2	1,4	6,2	0,8	3,6	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	12,64	13,68	12,97	13,10	0,4	0,5	2,3	0,3	1,3	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	57,31	56,97	56,57	56,95	0,3	0,4	1,6	0,2	0,9	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	15,28	15,49	15,32	15,36	0,1	0,1	0,5	0,1	0,3	
Astaloy CrM+0,2%B	71,21	69,12	68,16	69,50	1,3	1,6	6,7	0,9	3,9	
Astaloy CrM+0,4%B	21,58	22,42	21,98	21,99	0,3	0,4	1,8	0,2	1,0	

<b>Temperatura spiekania 1150 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	wartość t=4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie					A [%]	s(A) [%]	S(A) [%]	e <sub>1</sub> [%]	S(A) [%]	e [%]
Astaloy CrM	4,29	4,42	4,37	4,36	0,1	0,1	0,3	0,0	0,2	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	1,38	1,42	1,49	1,43	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	1,98	2,03	1,95	1,99	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	1,71	1,86	1,64	1,74	0,1	0,1	0,5	0,1	0,3	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	1,24	1,22	1,34	1,27	0,1	0,1	0,3	0,0	0,2	
Astaloy CrM+0,2%B	2,46	2,54	2,50	2,50	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	
Astaloy CrM+0,4%B	1,26	1,29	1,22	1,26	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	

<b>Temperatura spiekania 1250 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	wartość t=4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczeg o pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie					A [%]	s(A) [%]	S(A) [%]	e <sub>1</sub> [%]	S(A) [%]	e [%]
Astaloy CrM	1,12	1,21	1,04	1,11	0,063	0,073	0,313	0,042	0,181	
Astaloy CrM+0,2%B	0,42	0,45	0,48	0,45	0,024	0,030	0,129	0,017	0,075	
Astaloy CrM+0,4%B	0,47	0,32	0,40	0,40	0,061	0,075	0,323	0,043	0,186	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	0,42	0,46	0,42	0,43	0,019	0,023	0,099	0,013	0,057	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	0,34	0,34	0,29	0,32	0,024	0,029	0,124	0,017	0,072	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	0,31	0,12	0,21	0,21	0,078	0,095	0,409	0,055	0,236	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	0,16	0,35	0,25	0,25	0,078	0,095	0,409	0,055	0,236	

Temperatura spiekania 1150 °C	r = 8								średnia	Odchylenie standardow e	Odchylenie standardow e skorygowane	Błąd graniczny pojedyncze go pomiaru	Odchylenie standardow średnich arytmetycznyc h	Błąd graniczny średnich arytmetycznyc h									
	poziom istotności 0,05														stopnie swobody 7								wartość t = 2,365
Oznaczenie									HRB	s( HRB )	S( HRB )	e <sub>1</sub>	S( HRB )	e									
Astaloy CrM	66	65	65	64	65	66	68	66	66	1,11	1,19	2,81	0,42	0,99									
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	88	85	87	87	88	86	87	87	87	0,93	0,99	2,34	0,35	0,83									
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	88	89	86	89	88	89	88	87	88	1,00	1,07	2,53	0,38	0,89									
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	78	79	79	78	76	79	79	80	79	1,12	1,20	2,83	0,42	1,00									
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	80	81	82	80	80	81	82	81	81	0,78	0,83	1,97	0,30	0,70									
Astaloy CrM+0,2%B	72	71	74	72	72	74	72	74	73	1,11	1,19	2,81	0,42	0,99									
Astaloy CrM+0,4%B	72	70	72	71	72	72	71	72	72	0,71	0,76	1,79	0,27	0,63									

Temperatura spiekania 1250 °C	r = 8								średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych									
	poziom istotności 0,05														stopnie swobody 7								wartość t = 2,365
Oznaczenie									HRB	s( HRB )	S( HRB )	e <sub>1</sub>	S( HRB )	e									
Astaloy CrM	75	74	73	76	74	75	74	75	75	0,87	0,93	2,19	0,33	0,77									
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	97	96	97	95	97	98	97	97	97	0,83	0,89	2,10	0,31	0,74									
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	99	98	98	98	99	99	98	99	99	0,50	0,53	1,26	0,19	0,45									
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	82	83	82	81	84	84	83	82	83	0,99	1,06	2,51	0,38	0,89									
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	97	98	99	97	97	98	98	98	98	0,66	0,71	1,67	0,25	0,59									
Astaloy CrM+0,2%B	86	85	85	87	86	86	85	87	86	0,78	0,83	1,97	0,30	0,70									
Astaloy CrM+0,4%B	95	99	98	94	94	95	94	94	95	1,87	2,00	4,72	0,71	1,67									

<b>Temperatura spiekania 1250 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	wartość t= 4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie					Rm [MPa]	s(Rm ) [MPa]	S(Rm ) [MPa]	e <sub>1</sub> [MPa]	S(Rm ) [MPa]	e [MPa]
Astaloy CrM	295	279	292	287	8,00	11,31	48,68	6,53	28,11	
Astaloy CrM+0,2%B	608	618	619	613	5,00	7,07	30,43	4,08	17,57	
Astaloy CrM+0,4%B	692	684	695	688	4,00	5,66	24,34	3,27	14,05	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	665	669	659	667	2,00	2,83	12,17	1,63	7,03	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	745	739	742	742	3,00	4,24	18,26	2,45	10,54	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	716	735	726	726	9,50	13,44	57,81	7,76	33,38	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	801	812	808	807	5,50	7,78	33,47	4,49	19,32	

<b>Temperatura spiekania 1150 °C</b>	r = 3	poziom istotności 0,05	stopnie swobody 2	wartość t=4,303	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie					Rm [MPa]	s(Rm ) [MPa]	S(Rm ) [MPa]	e <sub>1</sub> [MPa]	S(Rm ) [MPa]	e [MPa]
Astaloy CrM	190	202	196	196	6,00	8,49	36,51	4,90	21,08	
Astaloy CrM+0,2%B	60	70	68	65	5,00	7,07	30,43	4,08	17,57	
Astaloy CrM+0,4%B	80	84	83	82	2,00	2,83	12,17	1,63	7,03	
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	289	296	294	293	3,50	4,95	21,30	2,86	12,30	
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	258	269	265	264	5,50	7,78	33,47	4,49	19,32	
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	179	187	189	183	4,00	5,66	24,34	3,27	14,05	
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	231	235	242	233	2,00	2,83	12,17	1,63	7,03	

Temperatura spiekania 1150°C	Powtórzenia r = 5		Poziom istotności 0,05	Stopnie swobody 4	Wartość t =2,776	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie						Pc [%]	s( Pc ) [%]	S( Pc ) [%]	e <sub>1</sub> [%]	S( Pc ) [%]	e [%]
Astaloy CrM	12,58	12,32	12,51	12,49	12,53	12,49	0,088	0,099	0,274	0,044	0,122
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	12,38	12,42	12,45	12,41	12,43	12,42	0,023	0,026	0,072	0,012	0,032
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	12,59	12,63	12,65	12,61	12,62	12,62	0,020	0,022	0,062	0,010	0,028
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	12,61	12,53	12,68	12,65	12,62	12,62	0,050	0,056	0,156	0,025	0,070
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	12,69	12,68	12,64	12,62	12,60	12,65	0,034	0,038	0,107	0,017	0,048
Astaloy CrM+0,2%B	12,55	12,65	12,71	12,69	12,68	12,66	0,056	0,063	0,175	0,028	0,078
Astaloy CrM+0,4%B	12,65	12,68	12,63	12,59	12,58	12,63	0,037	0,042	0,115	0,019	0,052

Temperatura spiekania 1250°C	Powtórzenia r = 5		Poziom istotności 0,05	Stopnie swobody 4	Wartość t =2,776	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
Oznaczenie						Pc [%]	s( Pc ) [%]	S( Pc ) [%]	e <sub>1</sub> [%]	S( Pc ) [%]	e [%]
Astaloy CrM	10,41	10,42	10,45	10,46	10,45	10,44	0,019	0,022	0,06	0,010	0,03
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	8,49	8,43	8,42	8,49	8,46	8,46	0,029	0,033	0,09	0,015	0,04
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	4,11	4,09	4,12	4,12	4,11	4,11	0,011	0,012	0,03	0,005	0,02
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	10,33	10,34	10,35	10,34	10,32	10,34	0,010	0,011	0,03	0,005	0,01
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	4,74	4,76	4,70	4,72	4,70	4,72	0,023	0,026	0,07	0,012	0,03
Astaloy CrM+0,2%B	10,28	10,31	10,30	10,29	10,30	10,30	0,010	0,011	0,03	0,005	0,01
Astaloy CrM+0,4%B	7,29	7,27	7,28	7,29	7,27	7,28	0,009	0,010	0,03	0,004	0,01

Temperatura spiekania 1150°C	Powtórzenia r = 5		Poziom istotności 0,05	Stopnie swobody 4	Wartość t =2,776	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
	Oznaczenie					$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	s( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	S( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	e <sub>1</sub>	S( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	e
Astaloy CrM	6,87	6,86	6,86	6,88	6,87	6,867	0,008	0,009	0,024	0,004	0,011
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	6,85	6,84	6,80	6,85	6,85	6,837	0,020	0,022	0,062	0,010	0,028
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	6,78	6,80	6,77	6,79	6,78	6,783	0,008	0,009	0,024	0,004	0,011
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	6,82	6,80	6,82	6,83	6,82	6,817	0,011	0,012	0,034	0,005	0,015
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	6,78	6,78	6,79	6,78	6,78	6,782	0,003	0,003	0,009	0,001	0,004
Astaloy CrM+0,2%B	6,82	6,80	6,83	6,81	6,82	6,815	0,011	0,012	0,033	0,005	0,015
Astaloy CrM+0,4%B	6,79	6,78	6,79	6,79	6,79	6,785	0,004	0,005	0,013	0,002	0,006

Temperatura spiekania 1250°C	Powtórzenia r = 5		Poziom istotności 0,05	Stopnie swobody 4	Wartość t =2,776	Średnia	Odchylenie standardowe	Odchylenie standardowe skorygowane	Błąd graniczny pojedynczego pomiaru	Odchylenie standardowe średnich arytmetycznych	Błąd graniczny średnich arytmetycznych
	Oznaczenie					$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	s( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	S( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	e <sub>1</sub>	S( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	e
Astaloy CrM	7,03	7,02	7,03	7,03	7,03	7,03	0,004	0,004	0,012	0,002	0,005
Astaloy CrM B4C(0,2%B)	7,15	7,14	7,15	7,14	7,15	7,15	0,004	0,005	0,014	0,002	0,006
Astaloy CrM B4C(0,4%B)	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	7,44	0,002	0,003	0,007	0,001	0,003
Astaloy CrM B+C(0,2%B)	7,00	6,99	6,99	7,00	7,00	7,00	0,007	0,008	0,021	0,003	0,009
Astaloy CrM B+C(0,4%B)	7,38	7,40	7,39	7,38	7,39	7,39	0,005	0,006	0,016	0,003	0,007
Astaloy CrM+0,2%B	7,01	7,01	7,01	7,00	7,01	7,01	0,003	0,003	0,009	0,001	0,004
Astaloy CrM+0,4%B	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	0,003	0,003	0,008	0,001	0,004