

Dr hab. inż. Ignacy WIERSZYŁŁOWSKI, dr inż. Jacek BOROWSKI
Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań

mgr inż. Sebastian WIECZOREK
Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Poznań

Wpływ warunków austenitizowania i podwyższonej zawartości Cr na kinetykę przemian przechłodzonego austenitu stali podeutektoidalnej obrabianej plastycznie

The influence of austenitizing conditions and additional Cr contents on transformation kinetics of undercooled austenite of hypo eutectoid steel treated by plastic forming

Streszczenie

Badania przeprowadzono podczas ciągłego chłodzenia stali C45E i 41Cr 4 austenitizowanych w temperaturach 860, 950 i 1050 °C. Badano przemiany austenitu w ferryt ziarnisty, ferryt iglasty, perlit i bainit. Czas początku przemian przechłodzonego austenitu malał wraz ze wzrostem stopnia przechłodzenia, wzrastał ze wzrostem temperatury austenitizowania i zawartością Cr w stali. Kinetykę przemian przechłodzonego austenitu analizowano przy pomocy zmodyfikowanego równania Kissingera. Energia aktywacji przemian malała wraz ze wzrostem stopnia przechłodzenia, wzrost temperatury austenitizowania i zawartość Cr powodowały wzrost energii aktywacji wszystkich przemian przechłodzonego austenitu. Zmniejszenie energii aktywacji wraz ze wzrostem stopnia przechłodzenia należy tłumaczyć decydującym wpływem siły napędowej przemiany. Wzrost energii aktywacji był spowodowany trudniejszym zarodkowaniem i zmniejszającą się wraz z rosnącą temperaturą austenitizowania ilością dróg łatwej dyfuzji. Obecność Cr utrudniała dyfuzję węgla limitującą przemiany przechłodzonego austenitu.

Badania przeprowadzono w ramach PB 1260/T08/2001 KBN

Abstract

The studies were performed under continuous cooling conditions of C 45E and 41Cr4 steels austenitised at 860, 950 and 1050 °C. Transformation of the austenite into grained and acicular ferrite, pearlite and bainite were analyzed. The time of the transformations start decreases with increase of undercooling degree, and increases with increase of austenitising temperature and Cr content in steel. Transformation kinetics was analyzed with use of modified Kissinger equation. Activation energies of all transformations decreases with increase of undercooling degree. Increase of austenitising temperature and addition of Cr increases activation energies of under cooled austenite. The decrease of activation energies for undercooled austenite transformations can be explained by predominant influence of transformations driving force. The increase of activation energies can be explained by more difficult nucleation because of less easy diffusion path.

Słowa kluczowe: perlit, ferryt iglasty, ferryt ziarnisty, bainit, kinetyka przemiany,

Key words: pearlite, acicular ferrite, grained ferrite, bainite, transformation kinetics

1. WPROWADZENIE

Wyniki dotychczas opublikowanych badań przemian podczas ciągłego chłodzenia wska-

zują, że podwyższenie temperatury austenitizowania powoduje wydłużenie czasów przemian fazowych [1,2]. Podobny wpływ mają pierwiastki stopowe [1,2,7]. Wzrost temperatu-

ry austenitowania powoduje rozrost ziaren austenitu i zmniejszenie w nim ilości dyslokacji [7,8]. Zmniejszenie ilości dyslokacji zmniejsza ilość efektywnych ścieżek dyfuzji.

Równocześnie, jak wynika z rozważań termodynamicznych, wraz z podwyższeniem temperatury wzrasta równowagowa ilość wakanów [7,8]. Wakanse te przyciągają pierwiastki stopowe, które mogą tworzyć skupiska i wtedy ich wpływ na zachodzące przemiany może być mniejszy niż to wynika z zawartości pierwiastków stopowych w stali. Podeutektoidalne stale konstrukcyjne zawierające niewielkie ilości dodatków stopowych należą do najczęściej stosowanych w praktyce. Jednym z najczęściej stosowanych pierwiastków stopowych jest chrom. W praktyce obróbki cieplnej do uzyskania wymaganych właściwości wyrobu częściej wykorzystuje się chłodzenie ciągle niż chłodzenie z przemianą izotermiczną. Celem pracy była doświadczalna weryfikacja przedstawionych tu hipotez poprzez porównanie przemian podczas ciągłego chłodzenia austenitu w podeutektoidalnej stali konstrukcyjnej niestopowej i stopowej. Wybrano stale C45E i 41Cr4.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań przemian struktury przechłodzonego austenitu zastosowano metodę dylatometryczną, bazującą na ciągłej rejestracji zmian długości próbki w czasie analizy [1,2,9,10]. Austenit ma objętość właściwą najmniejszą ze wszystkich struktur występujących w stalach i dlatego jego przemiany powodują wzrost objętości próbki wprost proporcjonalny do ilości nowopowstałej struktury. Badania struktury próbek po przemianie były dodatkowym źródłem informacji o zachodzących przemianach.

Badania prowadzono na dylatometrze Adamel – Lhomargy LK02. Próbki w dylatometrze są nagrzewane lampami wolframowymi w chłodzonym wodą piecu radiacyjnym o bardzo małej bezwładności cieplnej umożliwiającym bardzo szybkie grzanie próbek. Bardzo szybkie chłodzenie umożliwia sterowany natrysk sprężonego helu. Próbki dylatometryczne mają długość 13 mm i średnicę 2 mm.

Wyniki zbierane są w postaci numerycznej w komputerze, dodatkowy program umożliwia uzyskanie wykresów :

- wydłużenie – temperatura ($\Delta l - \Delta T$),
- wydłużenie – czas ($\Delta l - \Delta t$),
- pochodnych dl/dt i dT/dt .

Wykresy te wykorzystywano podczas opracowywania wykresów CTPc i do badań kinetyki przemian fazowych.

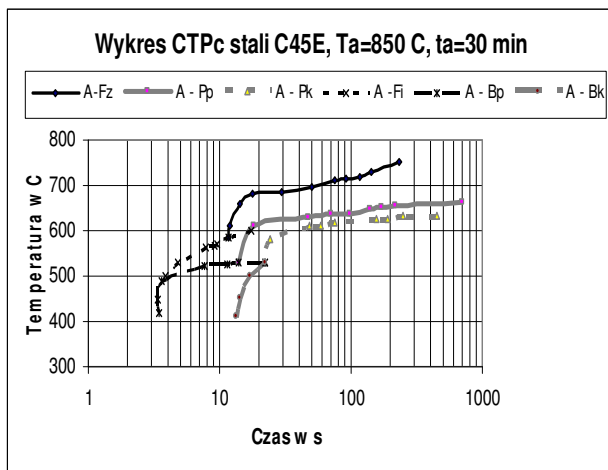
Aby przekonać się jakie struktury uzyskano po izochronicznym chłodzeniu, próbki dylatometryczne zatapiano w masach przewodzących prąd, wykonywano z nich zgłady i identyfikowano na mikroskopach metalograficznych i mikroskopie skaningowym. Badania mikrotwardości umożliwiały właściwe rozpoznanie struktur.

Tak więc do badań kinetycznych i struktury wykorzystywano:

- metody dylatometryczne,
- metody metalograficzne (metalografia tradycyjna i skaningowa),
- badania mikrotwardości.

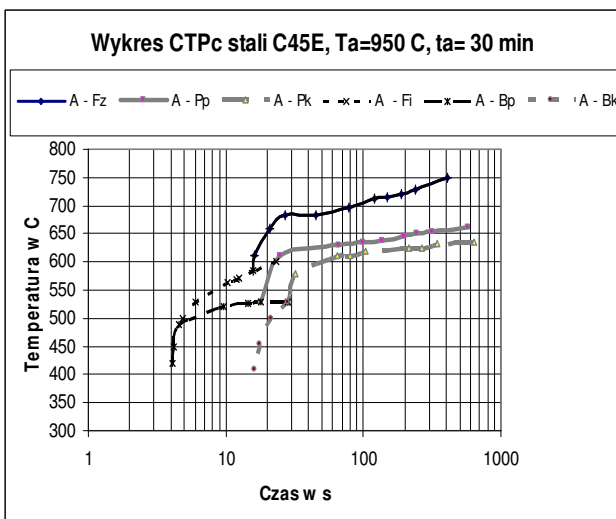
3. WYNIKI BADAŃ

Celem badań było opracowanie wykresów prawdziwej przemiany izotermicznej - PPI dla różnych temperatur austenitowania stali C45E i 41Cr4 . Wykresy te opracowano na podstawie ciągłego chłodzenia z różnymi ale stałymi szybkościami C_T (chłodzenie izochroniczne) Wybrano stały czas austenitowania 30 min w temperaturach 850, 950 i 1050°C. Wykresy CTP-c stali C45E przedstawiono na rysunkach 1, 2 i 3. Na wykresach przemiany oznaczano: A->Fz – austenit w ferryt ziarnisty, A->Pp - początek przemiany austenit w perlit, A->Pk - koniec przemiany austenit w perlit, A->Fi - austenit w ferryt iglasty (Widmanstatten), A->Bp - początek przemiany austenit w bainit, A->Bk - koniec przemiany austenitu w bainit.



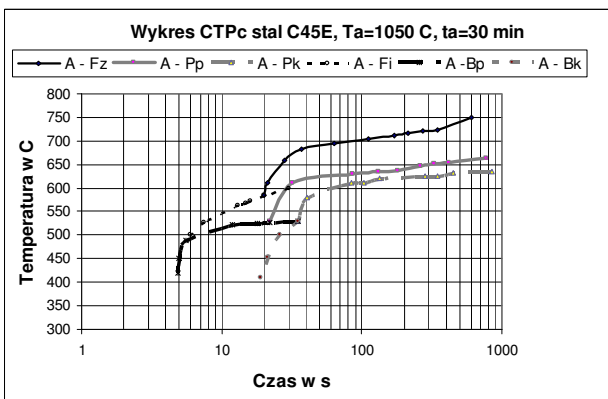
Rys. 1. Wykres CTPc stali C45E po austenitzowaniu przez 30 min w temperaturze 850 °C

Fig. 1. The CTPc diagram of C45E steel austenitized by 30 min at 850 °C



Rys. 2. Wykres CTPc stali C45E po austenitzowaniu przez 30 min w temperaturze 950 °C

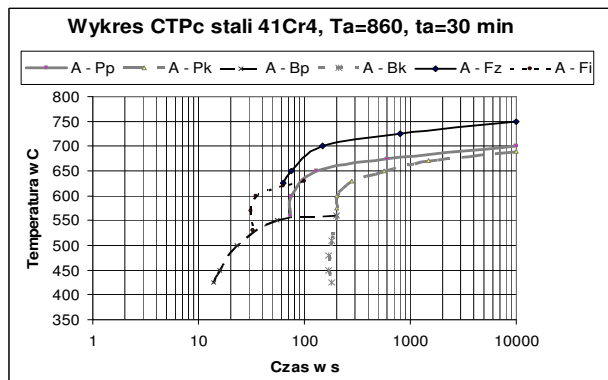
Fig. 2. The CTPc diagram of C45E steel austenitized by 30 min at 950 °C



Rys. 3. Wykres CTPc stali C45E po austenitzowaniu przez 30 min w temperaturze 1050 °C

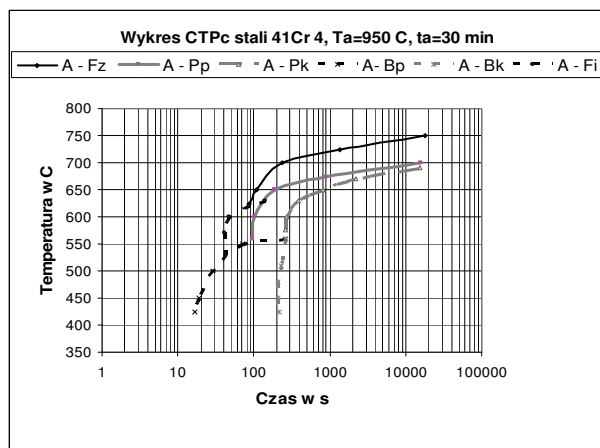
Fig. 3. The CTPc diagram of C45E steel austenitized by 30 min at 1050 °C

Wzrost temperatury austenitzowania spowodował wydłużenie czasów przemian przechłodzonego austenitu nie zmieniając w zasadzie ich temperatur przemian. Można więc sądzić, że wzrost temperatury austenitzowania dla wykresów CTPc uzyskanych podczas chłodzenia izochronicznego nie spowodował zasadniczych zmian mechanizmów żadnej z przemian. Tak więc zachodzące przemiany można opisać przy pomocy jednego wykresu prawdziwej przemiany izotermicznej PPI. Wzrost temperatury austenitzowania z 850°C do 1050°C spowodował średnio około trzykrotne wydłużenie czasów przemian izochronicznych, co odpowiada podobnemu wzrostowi średniej średnicy ziarna austenitu [16]. Izochroniczne wykresy CTPc stali 41Cr4 wykonano dla temperatur austenitzowania 860 °C 950 °C i 1050 °C. Czas austenitzowania wynosił 30 min dla wszystkich temperatur austenitzowania.



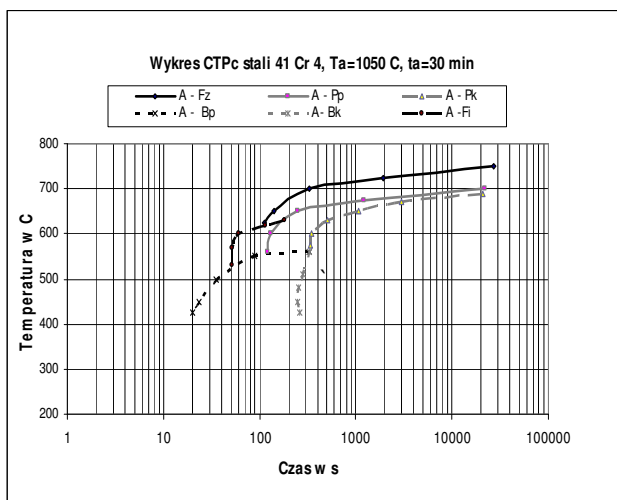
Rys. 4. Wykres CTPc stali 41Cr4 po austenitzowaniu przez 30 min w temperaturze 860 °C

Fig. 4. The CTPc diagram of 41Cr4 steel austenitized by 30 min. at 860 °C



Rys. 5. Wykres CTPc stali 41Cr4 po austenitzowaniu przez 30 min w temperaturze 950 °C

Fig. 5. The CTPc diagram of 41Cr4 steel austenitized by 30 min. at 950 °C



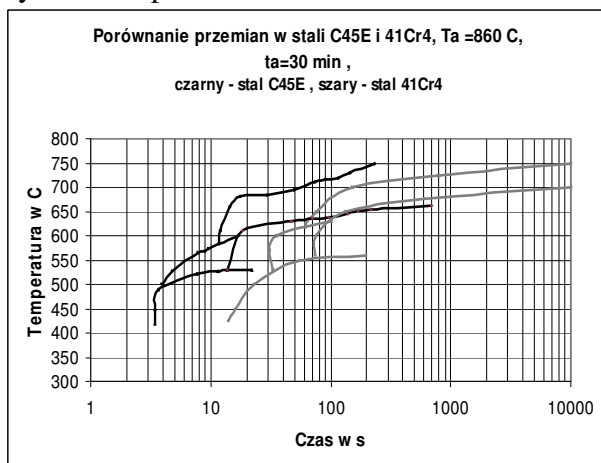
Rys. 6. Wykres CTPc stali 41Cr 4 po austenizowaniu przez 30 min w temperaturze 1050 °C

Fig. 6. The CTPc diagram of 41Cr4 steel austenitized by 30 min. at 1050 °C

Wyniki przedstawiono na rys. 7 ($T_a = 860^\circ\text{C}$), rys. 8 ($T_a = 950^\circ\text{C}$) i rys. 9 ($T_a = 1050^\circ\text{C}$).

4. ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

Porównanie przemian zachodzących podczas izochronicznego chłodzenia podano na rys. 7 na przykładzie obu stali austenizowanych w temperaturze 860 °C.



Rys. 7. Wykresy CTPc stali C45E i 41Cr 4 po austenizowaniu przez 30 min w temperaturze 860 °C.

Porównanie początków przemian

Fig. 7. The CTPc diagram for start of transformations of C45E and 41Cr4 steels austenitized by 30 min. at 860 °C

Czasy początków przemian wykresy CTPc w stali 41Cr4 uległy, w porównaniu ze stalą

C45E, kilkukrotnemu wydłużeniu (od około 5 do około 8 razy) a temperatury przemian podwyższeniu o około 30°C. Wpływ ten jest zgodny przewidywanym oddziaływaniem Cr na przemiany przechłodzonego austenitu [1,11]. Ważnym parametrem opisującym kinetykę przemian fazowych jest energia aktywacji tych przemian. Podczas badań nie izotermicznych energie tą można określić metoda Kissingera [13], zmodyfikowaną później przez Mittemeijera [14]. Do wyznaczenia energii aktywacji podczas ciągłego chłodzenia wykorzystano krzywe dl/dT z badań dylatometrycznych. Na krzywych tych w temperaturze największej szybkości przemiany widoczny jest wyraźny pik. W zależności od szybkości chłodzenia (lub grzania) temperatura maksimum pik ulega przesunięciu. Wartość liczbową tego przesunięcia służy do wyznaczenia energii aktywacji przemiany. Wyniki badań energii aktywacji dla chłodzenia z temperatury austenizowania 860 °C przemiany podano w tablicy 1, a wartości uzyskane dla chłodzenia z temperatur austenizowania 1050 °C podano w tablicy 2.

Tablica 1. Temperatury austenizowania 860 °C

Table 1. Austenitized at 860 °C

Przemiana	Wartość energii aktywacji przemiany w kJ/mol	
	Stal C45E	Stal 41Cr 4
Austenit w ferryt ziarnisty	242,94	356,44
Austenit w perlit	212,67	496,81
Austenit w ferryt iglasty	94,48	134,61
Austenit w bainit	105,6	131,9

Tablica 2. Temperatury austenizowania 1050 °C

Table 2. Austenitized at 1050 °C

Przemiana	Wartość energii aktywacji przemiany w kJ/mol	
	Stal C45E	Stal 41Cr4
Austenit w ferryt ziarnisty	263,7	375,42
Austenit w perlit	241,47	503,42
Austenit w ferryt iglasty	103,7	144,8
Austenit w bainit	116,5	150,2

Wartości energii aktywacji uzyskane w czasie chłodzenia ze znacznie wyższej temperatury austenizowania są nieco wyższe, nie świadczą jednak o zmianie mechanizmów zachodzących przemian. Wydłużenie czasów przemian widoczne na rys. 7 może wystąpić w ramach tego samego mechanizmu przemiany. Nieznaczne podwyższenie energii aktywacji może być skutkiem większej średniej śred-

nicy ziarna austenitu po ogrzaniu do 1050 °C. [16]

Na podstawie uzyskanych wyników badań kinetyki przemian fazowych podczas chłodzenia można określić czasy PPI dla każdej z przemian.

Wykres ten (zakładający nieskończenie szybkie chłodzenie do temperatur przemian) opracowano zgodnie z już opisywaną procedurą [3, 10]. Do opisu przemian PPI wystarczy znać krzywe początku przemian dla określonego stopnia przemiany x (zwykle 0,02 lub 0,01). Dalszy postęp przemiany można opisać zwiększając wartość x . Czasy każdej z PPI można opisać równaniem [3,10]:

$$t_x = \left(\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \cdot A \cdot (T_0 - T)^m \cdot \exp \left(\frac{Q}{R \cdot T} \right) \right)^{\frac{1}{n}}$$

gdzie:

t_x – czas PPI obliczony dla założonego stopnia przemiany x ,

T_0 – temperatura równowagowa, od której przemiana zaczyna się (czas początku przemiany jest wtedy nieskończenie długi),

T – temperatura w której zachodzi przemiana,
 m – wykładnik potęgowy równania Zenera – Hillert, zależy on od tego jaka krzywa opisuje zmianę różnicy temperatur pomiędzy T_0 a T ,

n – wykładnik potęgowy czasu z równania JMA.

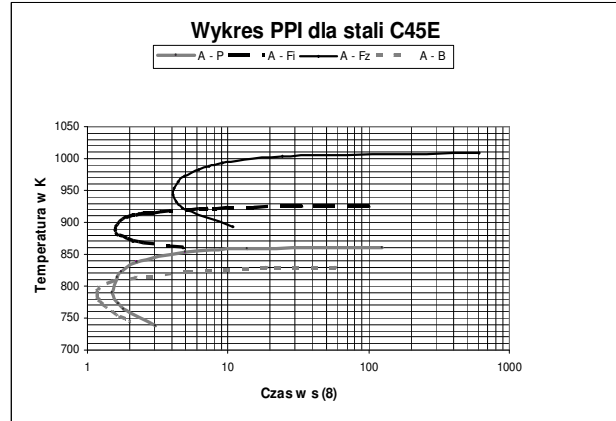
Na podstawie uzyskanych wyników opracowano zależności $C_T = f(T) = \int_{T_0}^{T_i} \frac{dT}{t_x(T)}$ i po

przyjęciu T_i jako zmienną i zróżniczkowaniu względem niej funkcji $C_T = f(T)$, uzyskano w końcu zbiór punktów opisujących krzywą prawdziwej przemiany izotermicznej (PPI) dla każdej z przemian (austenit w ferryt ziarnisty, austenit w ferryt iglasty, austenit w perlit i austenit w bainit).

Z dotychczasowych rozważań wynika, że pomimo zwiększenia temperatury austenitowania i wielkości ziarna austenitu nie zmienił się mechanizm żadnej z przemian. Dlatego też dla każdej stali opracowano jeden wykres PPI na podstawie którego można określić kinetykę

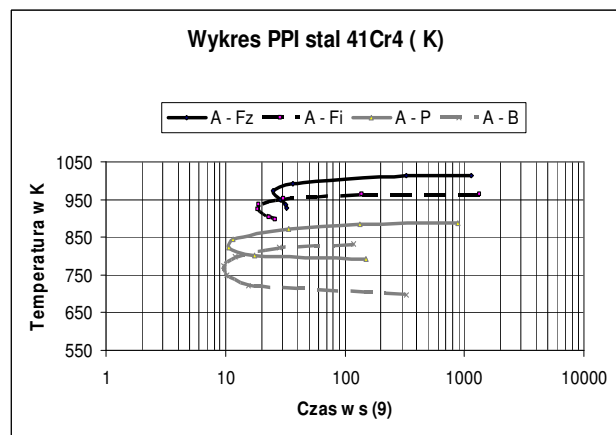
przemian fazowych zachodzących w niej przemian.

Na rysunku 8 przedstawiono wykres PPI dla stali C45E, a na rysunku 9 wykres PPI dla stali 41Cr4.



Rys. 8. Wykres PPI początków przemian izotermicznych stali C45E. Przemianę austenitu w ferryt ziarnisty oznaczono Fz, w perlit – P, w ferryt iglasty (widmanstattenowski) – Fi, i w bainit B

Fig. 8. The TIT diagram for the beginning of transformations of austenite of C45E steel in: Fz - granular ferrite, P - pearlite, Fi - acicular ferrite, B - bainite



Rys. 9. Wykres PPI początków przemian izotermicznych stali 41CR4. Przemianę austenitu w ferryt ziarnisty oznaczono Fz, w perlit – P, w ferryt iglasty (widmanstattenowski) – Fi, i w bainit B

Fig. 9. The TIT diagram for the beginning of transformations of austenite of 41Cr4 steel in: Fz - granular ferrite, P - pearlite, Fi - acicular ferrite, B - bainite

Czasy przemian prawdziwych stali 41Cr4 są wielokrotnie (od około 10 i więcej razy) dłuższe od czasów prawdziwych stali C45E. Skłonność do rozrostu ziarna tej stali jest wyraźnie mniejsza i wydaje się, że z tego powodu przemiany w stali 41Cr4 powinny zachodzić po austenitowaniu w wyższych temperaturach

szybciej niż w stali C45E. Wyraźnie wyższe energie aktywacji przemian typowo dyfuzyjnych (feryt ziarnisty i perlit) w stali 41Cr4 oznaczają, że dyfuzja węgla jest utrudniona co tłumaczy dłuższe czasy tych przemian w stali 41Cr4. Przyczyną utrudnienia może być obecność Cr [15]. Różnice energii aktywacji przemian podczas których powstają struktury iglaste (feryt iglasty i bainit) są dla obu badanych stali mniejsze. Wartości tych energii sugerują, że w stali 41Cr4 chrom praktycznie nie wpływa na kinetykę przemiany austenitu w feryt iglasty i w bainit. Powodem może być segregacja Cr w austenicie poprzedzająca obie wymienione przemiany. W takim przypadku przemiany te zachodziłyby w obszarach austenitu zawierających mniejsze od innych zawartości Cr. Wtedy chrom nie wpływałby na energię aktywacji obu tych przemian. Podobne zjawisko występowało podczas przemian w stalach łożyskowych w których wydzielający się cementyt zawierał krańcowo różne zawartości Cr – ok. 10 lub ok. 2% [15]. Hipoteza ta powinna być jednak sprawdzona badaniami jednorodności składu chemicznego austenitu w stali 41Cr4.

WNIOSKI

- Podczas badań przemian fazowych zachodzących podczas chłodzenia stali C45E i 41Cr4 wyodrębniono cztery różne przemiany przechłodzonego austenitu opisane przez różne krzywe kinetyczne: przemianę w feryt ziarnisty, przemianę w feryt iglasty (lub widmanstattenowski), przemianę w perlit i przemianę w bainit. W większości dotychczasowych publikacji nie odróżniano tych dwóch przemian ferrytycznych.

- W wyniku austenitowania w trzech różnych temperaturach opracowano dla każdej z badanych stali trzy wykresy CTPc dla izochronicznego chłodzenia. Mimo różnych temperatur austenitowania kształt wykresów pozostał praktycznie niezmienny. Ulegały one przesunięciu w stronę dłuższych czasów wraz ze wzrostem temperatury austenitowania. Było ono proporcjonalne do wzrostu średniej średnicy ziarna austenitu. Świadczy to że decydujący wpływ wydłużenie czasów prze-

mian dla każdej z badanych stali miała wielkość ziarna austenitu.

- Określono energie aktywacji każdej z przemian austenitu w badanych stalach po austenitowaniu z dwóch wyraźnie różnych temperatur austenitowania – 860 i 1050 °C.

- Wzrost temperatury austenitowania spowodował niewielkie zmiany wartości tych energii- w ramach tych samych mechanizmów zachodzących przemian. W każdej z badanych stali wartości energii aktywacji przemian austenitu w feryt ziarnisty i perlit były około dwukrotnie wyższe od wartości uzyskanych dla przemian austenitu w feryt iglasty i bainit. Wartości energii aktywacji dla wszystkich przemian stali 41Cr4 były wyższe od uzyskiwanych w stali C45E pomimo tego, że ziarno w tej stali było mniejsze niż w stali C45E.

- Dla każdej z badanych stali opracowano wykres PPI, na podstawie którego można przewidywać czasy przemian fazowych podczas badań izotermicznych i podczas chłodzenia po obróbce plastycznej na gorąco.

LITERATURA

- [1] "Atlas zur warmebehandlung der stähle" Franz Wewer und Adolf Rose, Verlag stahleisen MBH, Dusseldorf 1961
- [2] "Atlas of time temperature diagrams for iron and steels" G.F. Van der Voort, ASM 1991
- [3] Wierszyłowski I. A., Metallurgical Trans. A. 1991, vol. 22 A, s.993-999
- [4] Pham T.T., Hawbolt E.B., Brimacombe J.K., Metall. Mater. Trans. A. 1995 vol. 26, s. 1987-1992.
- [5] Pham T.T., Hawbolt E.B., Brimacombe J.K., Metall. Mater. Trans. A. 1995 vol. 26, s. 1993-2000
- [6] Przybyłowicz K., Metaloznawstwo teoretyczne, AGH Kraków 1974
- [7] Verhoveren J.D., Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York 1974
- [8] Porter D.A. Easterling K.E., Phase transformations in metals. Van Nostrand Reinhold Company. New York 1981
- [9] Onink M., Decomposition of hypo-eutectoid iron carbon austenites. Delft University of Technology. Praca doktorska 1995.
- [10] Wierszyłowski I.A., Dochodzenie do temperatury przemiany izotermicznej a kinetyka tej przemiany. Politechnika Poznańska, Rozprawy Nr. 339 WPP Poznań 1998.
- [11] Malkiewicz T., Metaloznawstwo stopów żelaza PWN. Warszawa 1971.

-
- [12] *De Andres Gracia G., Bartolome M.J., Capdevila C., San Martin D., Cabalero F.G., Lopez V.*, Materials characterization 46 (2001) 389-398.
- [13] *Kissinger H.E.*, J.Res.Nat.Bur. Standards, 57, 217 (1956)
- [14] *Mittemeijer E.J., Liu Cheng, van der Schaaf P.J. Brakman C.M. Korevaar B.M.*, Analysis of non-isothermal transformation kinetics: tempering of iron – carbon and iron- nitrogen martensites. Metallurgical Transactions 17.A (1988) 925-932
- [15] *Wierszyłowski I. Głowacki Z.*: Przemiany fazowe podczas obróbki cieplnej stali ŁH15 SG i ich wpływ na wytrzymałość kontaktowa. Rozprawy Nr. 75. Poznań 1976 WPP.
- [16] *Wierszyłowski I. Pachuto B. Malińska I.*: Wpływ warunków austenitzowania i podwyższonej zawartości Cr na kinetykę rozrostu ziarna stali pod-eutektoidalnej. Inżynieria Materiałowa Nr 3 (151) Rok XXVII, maj-czerwiec, s. 300-303