

JAN ADAMCZYK  
Katedra Metaloznawstwa

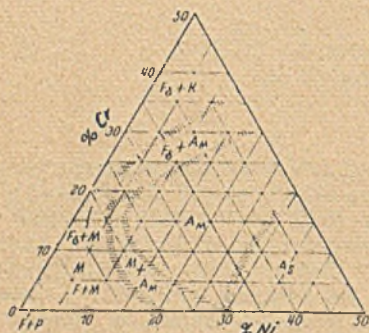
ANALIZA TERMOMAGNETYCZNA ROZPADU FERRYTU  $\delta$   
W ZGNIĘCIONEJ STALI TYPU 18-8 ZAWIERAJĄCEJ Mo i Ti

Streszczenie. Przeprowadzono badania termomagnetyczne rozpadu ferrytu  $\delta$  zgnięcionej stali 18-8 zawierającej 2,0% Mo i 0,79% Ti. Stal przesyconą z 1250°C w wodzie i walcowaną w temperaturze otoczenia starzono w termomagnetometrze Chevenarda w zakresie 500 do 870°C. Stwierdzono, że rozpad ferrytu  $\delta$  zaczyna się po długotrwałym wygrzaniu stali w temperaturze ok. 500°C, zaś w zakresie 700 do 870°C zachodzi całkowity zanik tej fazy.

## 1. Wstęp

Stale wysokostopowe chromowo-niklowe zawierające od 0,06 do ok. 0,5% C, 16 do 25% Cr i 8 do 30% Ni posiadają strukturę austenityczną w zakresie od punktu topnienia do temperatury otoczenia, a niekiedy także i w temperaturach podzerowych. Jednak wprowadzenie do stali pierwiastków ferrytotwórczych jak Mo, Ti, Nb, W, V, Si i Al powoduje istotne przesunięcie granic fazowych i wystąpienie przy ochłodzeniu izotermicznym struktury wielofazowej, zawierającej oprócz austenitu również fazę  $\delta$ . Na przykład w stalach 18% Cr, 8% Ni, 2% Mo i 0,6% Ti, a także 16% Cr, 13% Ni, 2% Mo oraz 0,6% Ti lub 1% Nb wydzielanie fazy  $\delta$  następuje po długotrwałym wygrzewaniu w określonym zakresie temperatur. Obecność tej fazy w strukturze powoduje niekorzystną zmianę własności antykorozyjnych i znaczne obniżenie plastyczności stali. Wydzielaniu fazy  $\delta$  sprzyjają składniki ferrytotwórcze, stabilizujące w wysokich temperaturach strukturę ferrytu.

Zagadnienie występowania fazy  $\sigma$  stanowi treść licznych prac przeprowadzonych na czystych stopach Fe-Cr-Ni [1], jak również na stopach technicznych [2, 3]. Rodzaj faz oraz przebieg ich granic zależą także od szybkości chłodzenia. Metastabilny układ równowagi stopów Fe-Cr-Ni zawierających 0,1% C oziębianych z wysokiej temperatury przedstawia rys. 1. Jak



Rys. 1. Metastabilny układ równowagi stopów żelazo-chrom-nikiel zawierających 0,1% C oziębionych do temperatury otoczenia (4).  $A_M$  - austenit metastabilny;  $A_S$  - austenit stabilny; F - ferryt; K - węgliki; P - perlit;  $F_\delta$  - ferryt  $\delta$ ; M - martenzyt.

widzieć z rysunku w interesującym zakresie koncentracji składników w stopach przesyconych faza  $\sigma$  nie występuje, natomiast oprócz austenitu ujawnia się metastabilny ferryt  $\delta$ , który w zakresie temperatur ok 500 do 970°C rozpada się na  $\sigma$  i austenit niskostopowy [5-11].

Szczególnie podatnymi do występowania ferrytu  $\delta$  są stale 18-8 o składzie 0,06 do 0,15% C, 18 do 20% Cr i 8 do 10% Ni, leżące w pobliżu granicy  $\gamma$ - $\gamma$ + $\delta$ . Jeśli w skład tych stali wchodzi dodatkowo składniki ferry-

totwórcze jak np. krzem, molibden, tytan i inne, to w temperaturze powyżej 1000°C stopy te przechodzą z obszaru  $\gamma$  do  $\gamma$ + $\delta$  i po oziębieniu wykazują strukturę dwufazową austenit + ferryt  $\delta$ . Otrzymany w wyniku przesylenia stali austenit nie jest stabilny i przy stosunkowo małej zawartości węgla i azotu, może podczas oziębienia do temperatur podzerowych ulec przemianie w martenzyt zgodnie z reakcją  $\gamma \rightarrow \alpha_2$  lub przez wystąpienie pośredniej fazy heksagonalnej  $\epsilon$  [12, 13]. Wystąpieniu przemiany martenzytycznej sprzyja zgniot przeprowadzony głównie w temperaturach obniżonych.

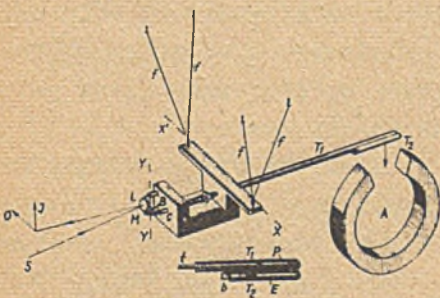
## 2. Badania własne

### 2.1. Materiał do badań, obróbka cieplna i przeróbka plastyczna

Badania przeprowadzono na wytopie przemysłowym stali o składzie: 0,12% C; 18,83% Cr; 9,96% Ni; 2,02% Mo; 0,79% Ti i 0,0088% N. Stal przesyconą z 1250°C w wodzie walcowano w temperaturze otoczenia ze zgniotami 6,5; 13,5; 22 i 58%. Zarówno stal przesycona jak i walcowana posiada strukturę wielofazową zawierającą oprócz austenitu ok. 20% ferrytu  $\delta$  oraz nieznaczną ilość węglików głównie TiC. Przemiany martenzytycznej w czasie przeróbki plastycznej nie stwierdzono. Natomiast stal walcowana ze zgniotem 58% posiada silną teksturę zgniotu w płaszczyźnie (111) austenitu i wyraźnie zaznaczoną teksturę w płaszczyźnie (110) ferrytu  $\delta$  [11].

### 2.2. Przebieg badań

Badania przeprowadzono za pomocą termomagnetometru Chevenarda, przeznaczonego do wyznaczania punktu Curie oraz badań zmian własności magnetycznych przy nagrzewaniu i ochłodzeniu stopów uprzednio obrobionych cieplnie lub przerobionych plastycznie [14].



Rys. 2. Schemat budowy termomagnetometru (Chevenarda); f - cienkie druty wolframowe;  $T_1$  i  $T_2$  - dwusegmentowa rurka kwarcowa; P-wzorzec; E-próbka; A-magnes; M-lusterko; L, M-stałe punkty podparcia lusterka; C-punkt podparcia lusterka przenoszący dylatację wzorca; S-promień

Budowę oraz zasadę działania tego urządzenia przedstawia rys. 2. Zasadniczą częścią termomagnetometru jest astatyczna dźwignia zawieszona na cienkich drucikach wolframowych "f", umożliwiających jej obrót wokół osi x - x'. Jedno ramię dźwigni tworzy dwusegmentowa rurka kwarcowa, w której mieszczą się - wzorec paramagnetyczny "P" o znacznej charakterystyce rozsze-

rzalności cieplnej w badanym zakresie temperatur (segment  $T_1$ ) oraz próbka "E" (segment  $T_2$ ). Rurka z próbką zamknięta jest pręcikiem kwarcowym, zabezpieczającym przed nadmiernym utlenianiem.

Podstawę skali temperatur na wykresie termomagnetometry cznym stanowi wydłużenie cieplne wzorca, przenoszone przez popychacz kwarcowy i łącznik metalowy na trójkąt optyczny z zamocowanym lusterkim "M". Promień świetlny padający na lustro doznaje odbicia i na skutek obrotu trójkąta optycznego wokół osi Y - Y wywołanego wydłużeniem wzorca przemieszcza się po kliszy w kierunku poziomym, znacząc oś temperatur. Oś rzędnych wykresu przedstawia magnetyzację "I" próbki "E", wywołaną przyciągającym działaniem magnesu "A" o niejednorodnym natężeniu pola magnetycznego, wynoszącym w położeniu próbki ok. 50 Oe. Oddziaływanie magnesu umieszczonego poniżej piecyka, wewnątrz którego znajduje się dwusegmentowa rurka z wzorem i próbką, powoduje wychylenie dźwigni z pierwotnego położenia równowagi. Wypadkowy ruch punktu świetlnego w wyniku wydłużenia wzorca i wychylenia dźwigni przy nagrzewaniu znaczy na kliszy krzywą magnetyzacji w zależności od temperatury.

W badaniach zastosowano próbki walcowe o wymiarach  $\varnothing 0,9 \times 20,0$  mm, zapewniające maksymalną czułość aparatu. Próbki obrabiono mechanicznie przez skrawanie i szlifowanie. W celu wyeliminowania wpływu zgniotu powierzchniowego wywołanego obróbką mechaniczną na wskazania przyrządu, warstwę zgniecioną próbek usunięto przez polerowanie elektrolityczne.

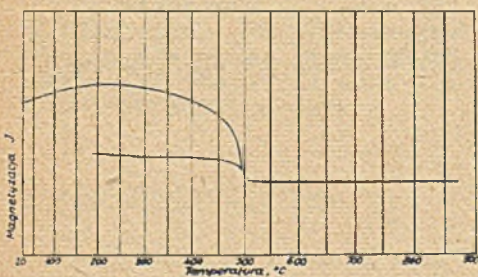
W polach magnetycznych silnych o natężeniu kilku tysięcy Oe magnetyzacja zależy wyłącznie od ilości fazy ferromagnetycznej. Natomiast w polach magnetycznych słabych własność ta zależy także od innych czynników jak np. stanu i struktury materiału, naprężeń wewnętrznych, dyspersji faz, tekstury itp. Stąd zastosowane w badaniach urządzenie o stosunkowo słabym natężeniu pola magnetycznego rejestruje na wykresie sumaryczne zmiany ilości fazy ferromagnetycznej, zniekształcenie sieci i nieprawidłowości budowy krystalicznej, zmiany naprężeń wywołane wydzieleniem faz i inne. Zjawiska te ułatwiają lub utrudniają

rozprzestrzenianie strumienia magnetycznego w badanej próbce wskutek powstawania lub zanikania wewnętrznych pól rozmagnesowujących.

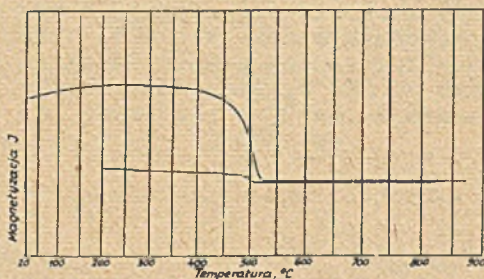
### 3. Wyniki badań

Przeprowadzone badania ujawniły przebieg rozpadu ferrytu  $\delta$  stali przesyconej i zgniecionej, wyrażający się zmianami magnetyzacji próbek nagrzewanych i studzonych.

Nagrzewanie stali przesyconej powoduje początkowo nieznaczny wzrost magnetyzacji, zaś w temperaturze ok.  $500^{\circ}\text{C}$  zachodzi gwałtowny jej spadek, wywołany przemianą magnetyczną ferrytu  $\delta$  - punkt Curie [rys. 3]. Dalsze nagrzewanie do ok.  $870^{\circ}\text{C}$  i studzenie do temperatury Curie przebiega w zakresie ferrytu paramagnetycznego i wyraża się linią prostą, równoległą do osi temperatur. Natomiast ostudzenie stali poniżej temperatury przemiany magnetycznej powoduje jedynie niewielki wzrost magnetyzacji, wskazujący na istotne zmniejszenie ilości fazy ferromagnetycznej podczas przedstawionego cyklu cieplnego.



Rys. 3. Zmiany magnetyzacji stali przesyconej w czasie nagrzewania do  $870^{\circ}\text{C}$  i studzenia do ok.  $190^{\circ}\text{C}$

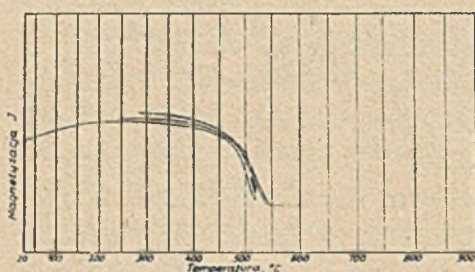


Rys. 4. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie nagrzewania do temperatury  $870^{\circ}\text{C}$  i studzenia do ok.  $200^{\circ}\text{C}$

Na ogół podobny przebieg magnetyzacji wykazuje stal zgnieciona. Jednak przy zachowaniu jak poprzednio tych samych warunków nagrzewania i chłodzenia (ok.  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), następuje podwyższenie temperatury Curie ferrytu  $\delta$  stali walcowanej ze

zgniotem 13,5% do ok.  $510^{\circ}\text{C}$ , zaś walcowanej ze zgniotem 58% do ok.  $520^{\circ}\text{C}$ . Również podczas studzenia próbek stali walcowanej zaznacza się obniżenie temperatury Curie do ok.  $500^{\circ}\text{C}$  (histeresa magnetyczna) oraz mniejszy wzrost magnetyzacji w stosunku do stali nieodkształconej (rys. 4).

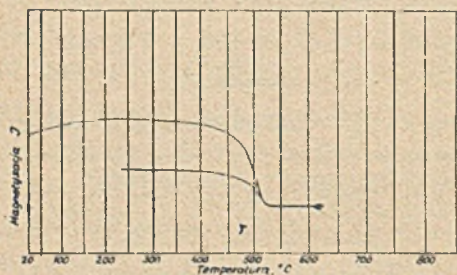
Wyrzewanie stali walcowanej ze zgniotem 58% w zakresie 520 do  $520^{\circ}\text{C}$  przez 15 godzin sprzyja podwyższeniu punktu Curie do ok.  $550^{\circ}\text{C}$  oraz wyraźnemu wzrostowi magnetyzacji (rys. 5). Podczas wyrzewania w  $550^{\circ}\text{C}$  zaznacza się podobnie jak poprzednio



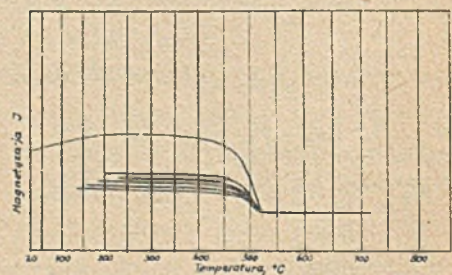
Rys. 5. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie nagrzewania i wygrzewania w zakresie 500 do  $520^{\circ}\text{C}$  przez 15 godzin, studzenia do  $280^{\circ}\text{C}$ , ponownego nagrzewania do  $620^{\circ}\text{C}$  i studzenia do ok.  $240^{\circ}\text{C}$



Rys. 6. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie nagrzewania i wygrzewania w temperaturze  $550^{\circ}\text{C}$  przez 15 godzin, nagrzewania do ok.  $610^{\circ}\text{C}$  i studzenia do ok.  $260^{\circ}\text{C}$

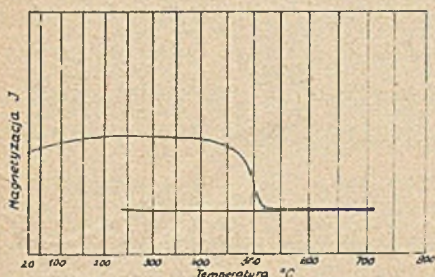


Rys. 7. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie nagrzewania i wygrzewania w temperaturze  $620^{\circ}\text{C}$  przez 5 godzin oraz studzenia do ok.  $240^{\circ}\text{C}$



Rys. 8. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie 5-krotnego nagrzewania do temperatury  $720^{\circ}\text{C}$  i studzenia od  $130$  do  $230^{\circ}\text{C}$

podwyższenie temperatury Curie ferrytu  $\delta$  przy równoczesnym obniżeniu magnetyzacji stali (rys. 6). Natomiast wygrzewanie w zakresie powyżej  $600^{\circ}\text{C}$  powoduje tylko nieznaczny wzrost temperatury przemiany magnetycznej oraz istotne obniżenie magnetyzacji (rys. 7).



Rys. 9. Zmiany magnetyzacji stali walcowanej ze zgniotem 58% w czasie nagrzewania i wygrzewania w temperaturze  $710^{\circ}\text{C}$  przez 3 godziny oraz studzenia do ok.  $240^{\circ}\text{C}$

Kilkakrotnie nagrzewanie stali walcowanej ze zgniotem 58% do temperatury ok.  $700^{\circ}\text{C}$  i studzenie powoduje stopniowe obniżanie magnetyzacji (rys. 8) zaś wygrzewanie w tych warunkach przez ok. 3 godziny - zupełny jej zanik (rys. 9). Podobny wynik otrzymuje się podczas wygrzewania stali w temperaturach wyższych, przy czym czas do całkowitego zaniku fazy ferromagnetycznej maleje z wielkością zgniotu. Na przykład w temperaturze  $825^{\circ}\text{C}$  cał-

kowity zanik ferrytu  $\delta$  w stali nieodkształconej zachodzi po ok. 2 godzinach, zaś w stali walcowanej ze zgniotem 58% po 1 godzinie wygrzewania.

#### 4. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania termomagnetyczne umożliwiły dokonanie szczegółowej analizy procesu rozpadu ferrytu  $\delta$  przy starzeniu stali przesyconej i zgniecionej.

Proces ten ujawnia się już w temperaturze ok.  $500^{\circ}\text{C}$  i zaznacza się w stali zgniecionej wyraźnym podwyższeniem temperatury Curie ferrytu  $\delta$  oraz niewielkim wzrostem magnetyzacji. Podwyższenie temperatury Curie (rys. 3, 4 i 5) jest związane ze wzrostem energii wewnętrznej stali walcowanej i starzonej. W stali walcowanej ten wzrost wynika ze zmagazynowania energii odkształcenia, co po dużych zgniotach ujawnia się wystąpieniem

w ferrycie  $\delta$  wyraźnej tekstury zgniotu. Natomiast podwyższenie temperatury Curie ferrytu  $\delta$  w stali starzonej jest spowodowane doprowadzeniem energii aktywacji zarodkowania koherentnej fazy przejściowej o sieci regularnej przestrzennie centrycznej, zbliżonej do struktury chromu [11]. Zarodkowanie fazy przejściowej jest także przyczyną wzrostu magnetyzacji stali starzonej w zakresie 500 do 520°C (rys. 5). Potwierdzeniem wpływu energii wewnętrznej na temperaturę Curie jest histereza magnetyczna, występująca przy studzeniu stali uprzednio nagrzałej do temperatury wywołującej częściowy rozpad oraz rekrytalizację ferrytu  $\delta$  (rys. 4).

Podwyższenie temperatury Curie zaznacza się także po długotrwałym starzeniu w 550°C. Jednak łagodne nachylenie krzywej magnetyzacji w czasie studzenia stali wskazuje, że podwyższenie temperatury przemiany magnetycznej związane jest głównie z lokalnym zubożeniem ferrytu  $\delta$  w składniki obniżające punkt Curie, tj. chrom i tytan. Zubożenie to spowodowane jest wydzielaniem w ferrycie  $\delta$  paramagnetycznej fazy przejściowej bogatej w chrom oraz węgla TiC. Znaczna ilość wydzielań wydatnie zmniejsza ilość fazy ferromagnetycznej, co ujawnia się obniżeniem magnetyzacji stali (rys. 6).

Na ogół podobnie przebiega rozpad ferrytu  $\delta$  w zakresie temperatur 600 do 700°C. Zapoczątkowany jest on zarodkowaniem węgla TiC i fazy przejściowej, która pod wpływem wygrzewania ulega koalescencji. Ułatwienie dyfuzji atomów substytucyjnych w tych warunkach przyspiesza proces wydzielania oraz sprzyja wyrównaniu składu chemicznego ferrytu  $\delta$  w otoczeniu wydzielań, co wyraża się istotnym obniżeniem magnetyzacji stali bez wyraźnego wpływu na temperaturę Curie (rys. 7). Wygrzewanie stali powoduje koalescencję wydzielań i zarodkowanie fazy  $\delta$  a także rekrytalizację ferrytu  $\delta$  i po kolejnym nagrzewaniu stali do temperatury ok. 700°C ujawnia się stopniowym obniżeniem magnetyzacji i temperatury przemiany magnetycznej (rys. 8).

Natomiast starzenie w zakresie 700 do 800°C wzmaga rozpad ferrytu  $\delta$  na fazę  $\sigma$  i austenit, co po wygrzaniu stali uwidacznia się całkowitym zanikiem fazy ferromagnetycznej (rys. 9).



### Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono:

Rozpad ferrytu  $\delta$  w badanej stali jest złożony i można w nim wyodrębnić dwa okresy:

- zarodkowanie fazy przejściowej i węglika TiC, charakteryzujące się podwyższeniem temperatury Curie ferrytu  $\delta$ ;
- koalescencję fazy przejściowej oraz zarodkowanie fazy  $\sigma$ , charakteryzujące się istotnym obniżeniem magnetyzacji stali, bez wyraźnej zmiany temperatury przemiany magnetycznej ferrytu  $\delta$ .

Starzenie stali w zakresie 700 do 900°C powoduje całkowity rozpad ferrytu  $\delta$  na fazę  $\sigma$  i austenit.

### LITERATURA

- [1] Pugh J.W., Nisbet J.D.: J.Metals, 2, 1950, s. 268.
- [2] Baerlecken E., Hirsch W.: Stahl u. Eisen, 75, 1955, s.570.
- [3] Houdremont E.: Lehrbuch der Sonderstahlkunde, Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- [4] Bain E.C., R.H. Aborn: Metals Handbook, ASM, Cleveland, 1948.
- [5] Nicholson M.E., Samans C.H., Shortsleeve F.J.: TASM, 44, 1952, s. 601.
- [6] Łaszko N.F., Eremin N.I.: Fazowyj analiz i struktura austenitnych stalej, Maszgiz, Moskwa, 1957.
- [7] Schmith, L. Bowen K.W.J.: J. Iron Steel Inst., 158, 1948, s. 295.
- [8] Bergman B.G., Schoemaker D.P.; Journ.Chem.Phys. 19, 1951, s. 515.
- [9] Buehholz, H., Krächter K., Kraemer F.: Arch.Eisenhütew., 24, 1953, s. 113.

- 
- [10] Kirbky H.W., Morley J.I.: J. Iron Steel Inst., 158, 1948, s. 289.
- [11] Adamczyk J.: Rozprawa doktorska, Pol. Śląska, 1964.
- [12] Cina B.: J. Iron a. Steel Inst., 177, 1954, s. 406.
- [13] Angel T.: J. Iron Steel Inst.; 177, 1954, s. 185.
- [14] Olewicz E.: Bergakademie, 11, 1959, s. 656.

ТЕРМОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ РАСПАДА  $\delta$ -ФЕРРИТА  
В ХОЛОДОКАТАНОЙ СТАЛИ 18-8 СОДЕРЖАЩЕЙ Mo И Ti

## Резюме

Проведено исследование распада  $\delta$ -феррита в стали 18-8, содержащей 2,03% Mo и 0,79% Ti. Сталь закалённую с 1250° и прокатанную при комнатной температуре с обжатием в 6,5; 13,5; 22 и 58% была остарена в термомангнетометре Шевенарда в пределах температур 500 до ок. 900°.

Констатируется, что распад  $\delta$ -феррита начинается при 500° выделением переходной фазы обогащённой хромом. Это обнаруживается увеличением точки Кюри. Повышение температуры способствует коалесценции этой фазы, а также зарождению  $\sigma$ -фазы. Выдержка стали в пределах 700 до ок. 900° вызывает полный распад  $\delta$ -феррита на  $\sigma$ -фазу и аустенит.

THERMOMAGNETIC ANALYSIS OF DECOMPOSITION OF THE  
 $\delta$ -FERRITE IN COLD ROLLED 18% Cr - 8% Ni STEEL  
CONTAINING Mo AND Ti

## Summary

Investigation upon decomposition of the  $\delta$ -ferrite in 18% Cr - 8% Ni steel containing 2,03% Mo and 0,79% Ti had been carried out. Steel specimens after water quenching from 1250°C (solution heat treatment) and cold rolling to 6,5; 13,5; 22 and 58% reduction had been aged in thermomagnetometer, Chevenard type, in the range 500 to 900 C.

It has been established that decomposition of the  $\delta$ -ferrite begins at 500 C by precipitation of the chromium enriched transitional phase and causes the rise of the Curie point. A rise in temperature aids coalescence of the transitional phase and nucleation of the  $\sigma$ -phase. Soaking of the steel in the range 700 to 900 C causes complete decomposition of the  $\delta$ -ferrite to  $\sigma$ -phase and austenite.