

FRYDERYK STAUB, JERZY TYMOWSKI

Katedra Metaloznawstwa

ROZMIESZCZENIE SKŁADNIKÓW WĘGLIKOTWÓRCZYCH
W WARSTWIE NAWĘGLONEJ STALI 15H I 14HG

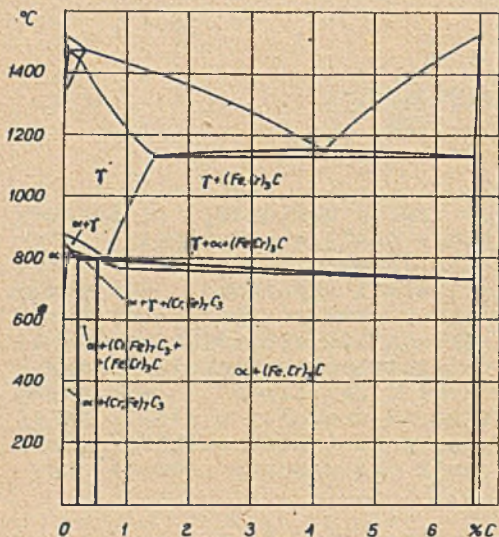
Streszczenie. Podano wyniki pomiarów, przeprowadzonych za pomocą mikro-sondy elektronowej, dotyczących rozmieszczenia chromu i manganu w warstwie powierzchniowej stali chromowej i chromowo-manganowej, nawęglanych przy różnych parametrach. Mierzono zawartość składników stopowych w osnowie oraz w węglkach, wydzielonych w trakcie procesu nawęglania. Stwierdzono w węglkach zawartość chromu znacznie wyższą od średniej w stali, mniejszy natomiast względny wzrost zawartości manganu, przy którym też ujawnił się znaczny rozrzut wyników.

Warstwa nawęglona niskostopowych stali konstrukcyjnych zawierających pierwiastki węglkotwórcze, najczęściej chrom, mangan, molibden i tytan, wykazuje zwykle strefę nadeutektoidalną, charakteryzującą się obecnością pewnej ilości swobodnych węglików.

Strefa ta występuje w praktyce nawet przy nawęglaniu gazowym, w atmosferach o regulowanej intensywności nawęglania. Postać występowania węglików zależna jest od temperatury, wielkości ziarna, a także sposobu chłodzenia po zakończeniu procesu nawęglania.

Duże ziarno i wysoka temperatura sprzyjają powstawaniu w trakcie procesu nawęglania wydzielen w postaci siatki na granicach ziarn austenitu. Tego samego charakteru wydzielenia powstają przy wykryształizowaniu nadmiaru węgla podczas powolnego stuzdzenia.

Na rys. 1 podano wykres równowagi, stanowiący jeden z przekrojów przestrzennego układu Fe-C-Cr, odpowiadający zawartości 2% Cr. Jak wynika z



Rys. 1. Przekrój układu Fe-Cr-C, dla 2% Cr (wg W. DANNÖHL. Stahl u. Eisen 69 (1949) s. 85)

tego wykresu, w niskostopowych stalach chromowych, przy temperaturach ok. 900°C, w równowadze z roztworem stałym γ pozostają węgliki o strukturze cementytu: $(Fe,Cr)_3C$. Podobnie przedstawia się to w przypadku innych pierwiastków węglotwórczych, które przy koncentracjach, spotykanych w stalach niskostopowych nie tworzą węglików specjalnych.

Rozpuszczalność przy tym wspomnianych składników w cementycie jest bardzo znaczna. W stosunku do chromu Fe_3C wykazuje rozpuszczalność dochodzącą do 18-20%. Jeżeli chodzi o mangan, Fe_3C i Mn_3C wykazują nieograniczoną wzajemną rozpuszczalność.

Można stwierdzić, że podczas przemiany austenitu przy chłodzeniu, w pierwszym rzędzie następuje wydzielenie ubogich w składniki stopowe węglików żelaza, z tym, że im większe przechłodzenie, tym zawartość pierwiastków stopowych w węglkach jest bardziej zbliżona do przeciętnej ich zawartości w stali. Zjawisku powstawania nowej fazy towarzyszy zmniejszenie zawartości węgla w roztworze, w obszarach bezpośrednio przylegających do wydzielonych węglików. W miarę zmniejszania szybkości przemiany, względnie pod wpływem powtórnego wyżarzenia, następuje wzbogacenie wydzielonych ziarn węglików w składniki stopowe [2].

Podczas nawęglania, wydzielanie się swobodnych węglków z austenitu następuje powoli i w stałej, zwykle stosunkowo wysokiej temperaturze. Można więc przypuszczać, że w węglkach tych wyraźniejsze będzie wzbogacenie ich w pierwiastki węglcotwórcze, w porównaniu ze składem chemicznym osnowy.

A.P. Gulajew w kilku pracach publikuje pewne dane i rozważania, dotyczące się rozmieszczenia węgla i składników stopowych w warstwie nawęglonej stali [3, 4]. Zagadnienie przemieszczania się składników stopowych zostało omówione jednak jedynie na przykładzie stali typu H13 i H17, w związku z tworzeniem węglków specjalnych.

W ramach prowadzonej większej pracy nad warunkami występowania węglków w warstwie nawęglonej stali niskostopowych, przeprowadzono między innymi badanie zawartości chromu i manganu w węglkach, wydzielonych w trakcie procesu nawęglania, przy różnych parametrach.

Do prób użyto dwa gatunki stali: 15H i 14HG wg PN/H-84029. Materiał do badań otrzymano w postaci prętów walcowanych o średnicy 45 i 55 mm. Przeprowadzona analiza chemiczna wykazała skład następujący:

	Gatunek	% C	% Mn	% Si	% Cr	% P	% S
A	15H	0,19	0,45	0,19	0,80	0,015	0,019
B	14HG	0,16	1,00	0,23	1,05	0,012	0,021

Celem ujednorodnienia ziarna austenitu pręty poddano wstępnemu wyżarzaniu w temperaturze 1000°C . Obróbka ta dała w wyniku pewne powiększenie rozmiarów ziarna, ułatwiające obserwację struktury. Z prętów pobrano próbki w kształcie płytek o grubości 5-8 mm. Próbki te poddawano nawęglaniu w muflach, w atmosferze wytwarzanej z gazu ziemnego i par alkoholu metylowego. Po upływie czasu nawęglania próbki oziębiono w wodzie bezpośrednio z temperatury muflach.

Skład atmosfery wychodzącej z muflach: 0,1 - 0,2% CO_2 , ok. 0,1% O_2 , 19 - 20% CO , 40 - 45% H_2 , 34 - 40% CH_4 .

Przy temperaturze 900°C i czasie 5,5 godz. uzyskiwano grubość ogólną warstwy 0,8 - 0,9 mm i grubość warstwy, zawierającej swobodne węglki rzędu 0,2 - 0,25 mm.



Rys. 2. Węglik w strefie powierzchniowej warstwy nawęglonej stali 15H, na tle martenzytu i austenitu szorstkowego. Nawęglanie 900°C , 8,5 godz.
Traw. FeCl_3 Pow. x 500



Rys. 3. Jak rys. 2, dla stali 14HG. Nawęglanie 960° , 5,5 godz.
Traw. pikrynian sodu + FeCl_3 Pow. x 500

Typowe mikrostruktury, ujawniające postać i rozmieszczenie węglików pokazano na rys. 2 i 3. Dla wyznaczenia koncentracji chromu i manganu w wydzielonych węglkach oraz w osnowie warstwy nawęglonej przeprowadzono badania przy pomocy mikrosondy elektronowej, korzystając z uprzejmej współpracy Zakładu Badań Strukturalnych Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Do badań przyjęto 3 grupy próbek, poddanych nawęglaniu w różnych warunkach:

- 1) temperatura nawęglania 900°C , czas 5,5 godz.
- 2) "- "- 900°C , czas 8,5 godz.
- 3) "- "- 960°C , czas 5,5 godz.

Na każdej próbce przeprowadzono pomiar koncentracji kolejno Cr i Mn wzdłuż wybranego odcinka, przecinającego widoczne wydzielienia węglików.

Uzyskane wyniki zestawiono graficznie na rys. 4. Widoczne jest wyraźne zróżnicowanie pomiędzy węglkami i osnową, tak co do zawartości chromu jak i manganu, a także zubożenie osnowy w wymienione pierwiastki, w stosunku do średniej zawartości w całej objętości materiału. Natomiast w zasadzie trudno jest dostrzec wpływ zmiennych parametrów obróbki, bądź wpływu różnic w składzie chemicznym stali. We wszystkich przypadkach obserwuje się znaczny rozrzut wyników, utrudniający ustalenie określonych prawidłowości.

Można jedynie stwierdzić, że dyfuzyjne przemieszczenie manganu jest przy tworzeniu węglików znacznie mniejsze niż dla chromu, nawet wtedy, gdy jak w stali 14HG, zawartości Cr i Mn są w przybliżeniu takie same. Biorąc wartości średnie, przyrost zawartości chromu w węglkach w stosunku do przeciętnej dla całości materiału wynosi:

dla stali 15H - 100%

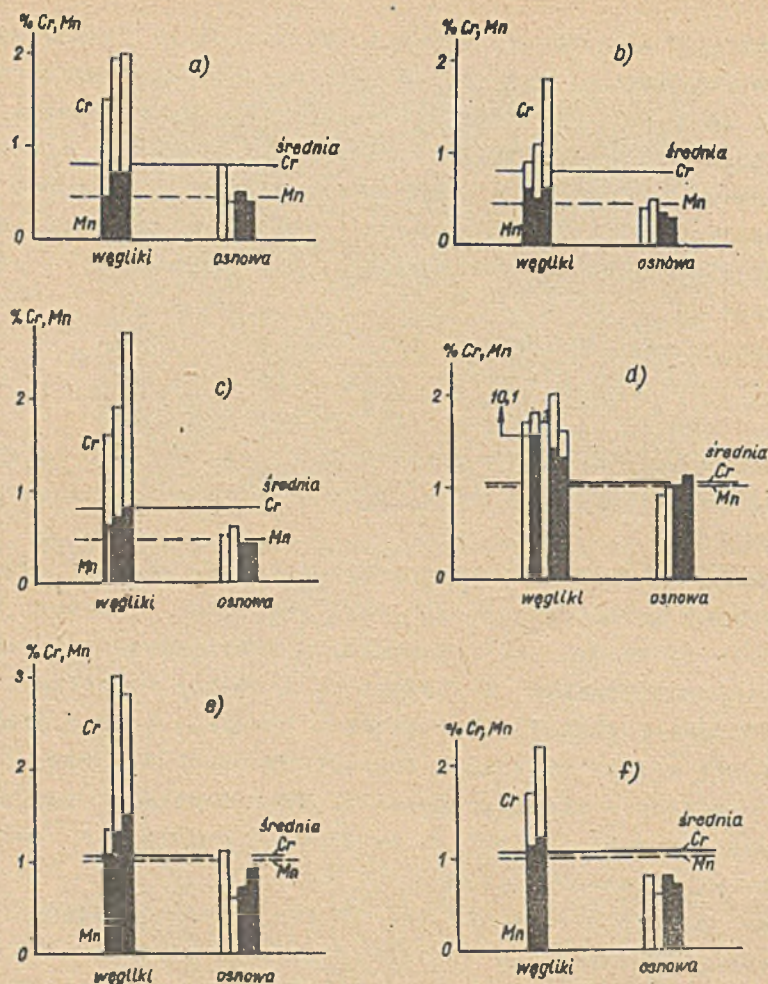
dla stali 14HG - 90%

w przypadku manganu wartości te wynoszą:

dla stali 15H - 44%

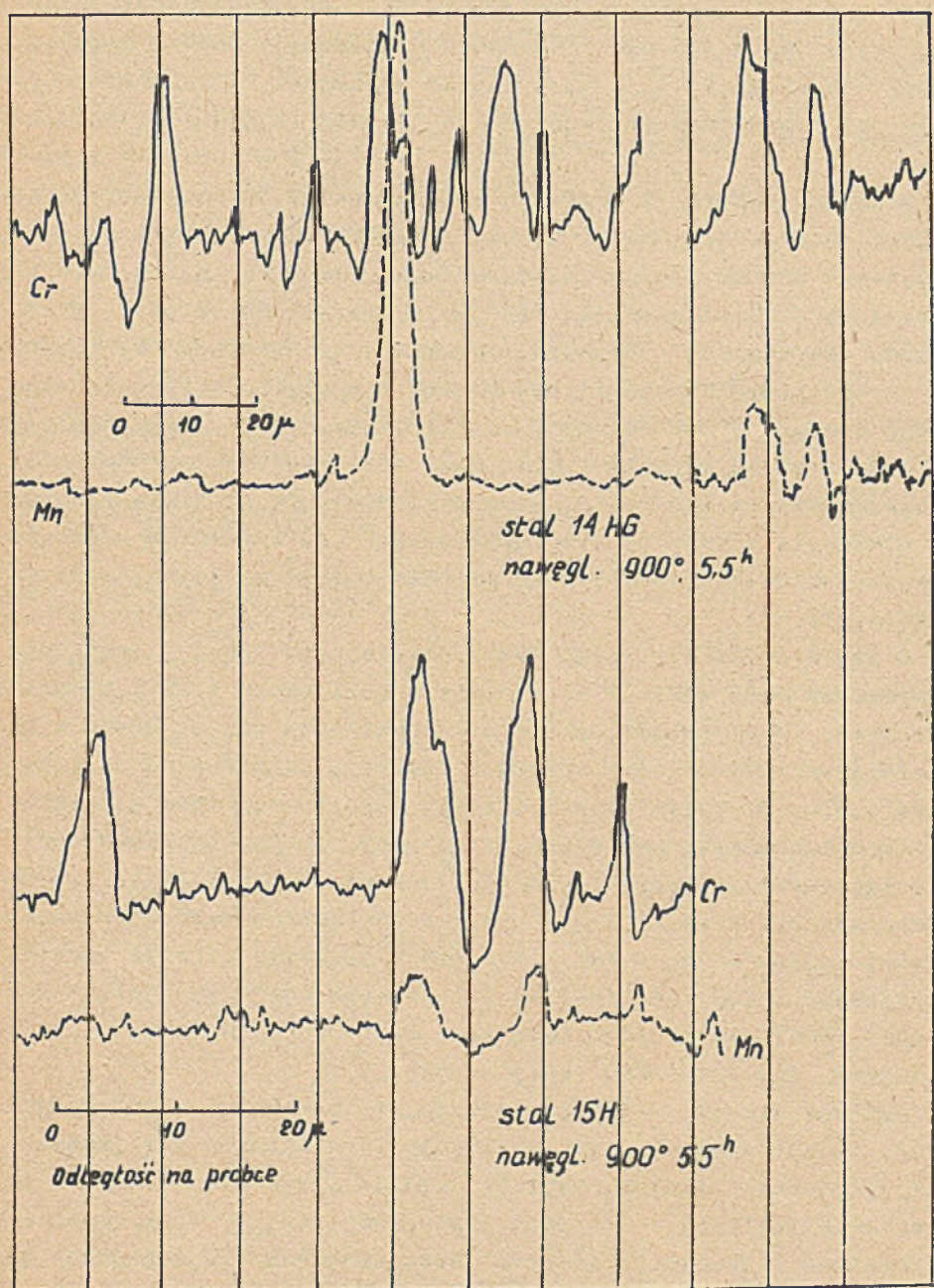
dla stali 14HG - 25%

Z uwagi na większe powinowactwo chromu niż manganu w stosunku do węgla, obserwowana tendencja do większego skupienia chromu



Rys. 4. Zawartość chromu (słupki białe) i manganu (czarne) w węglkach i osnowie warstwy nawęglonej po nawęglaniu przy różnych parametrach. Pomiarzy przeprowadzone przy użyciu mikros sondy elektronicznej. Na wykresach oznaczono średnią zawartość Cr i Mn w materiale wyjściowym

a) stal 15H.	900°C,	5,5, godz.	b) 900°C,	8,5 godz.
d) stal 14HG.	900°C,	5,5 godz.	c) 960°C,	5,5 godz.
			e) 900°C,	8,5 godz.
			f) 960°C,	5,5 godz.



Rys. 5. Krzywe, uzyskane przy użyciu mikrosondy elektronicznej obrazujące zmianę koncentracji chromu i manganu wzdłuż wybranych odcinków

w powstających węglkach wydaje się być zrozumiała. Efekt ten nie odpowiada natomiast porównaniu współczynników dyfuzji, które dla manganu są, w tych samych warunkach, znacznie większe niż dla chromu (licząc oddzielnie dla każdego pierwiastka).

Bliższa obserwacja krzywych koncentracji, przykładowo pokazanych na rys. 5 ujawnia, że wierzchołkom krzywych, wskazującym skupienia chromu nie zawsze odpowiadają proporcjonalne wierzchołki na liniach manganu. Nie stwierdza się natomiast przypadków odwrotnych - obecności manganu przy nieobecności chromu.

Proces przemieszczania się chromu i manganu pociąga za sobą pewne skutki, w postaci, z jednej strony, zwiększenia trwałości wydzielonych węglków, z drugiej zaś - sprzyja on dalszemu zmniejszeniu zawartości węgla w roztworze. To ostatnie zjawisko wiąże się z tym, że przy zmniejszeniu zawartości w osnowie pierwiastków węglkotwórczych wzrasta termodynamiczna aktywność węgla.

O ile w stali węglowej, przy temperaturze 900°C graniczna rozpuszczalność węgla w austenicie wynosi około 1,3% C, to przy obecności 1% Cr rozpuszczalność ta zmniejsza się do około 1,1%. Zmniejszenie zawartości chromu w osnowie, zwiększające aktywność węgla, powoduje dalszą dyfuzję jego do węglków z jednoczesnym zubożeniem austenitu. W efekcie, po hartowaniu, w strefie intensywnego wydzielania węglków nie obserwuje się lub obserwuje się w mniejszym stopniu pozostawanie austenitu szorstkowego. Ujawnić go można natomiast w głębszej strefie warstwy nawęglonej i tam też, inaczej niż to zachodzi przy stali węglowej, przypada minimum twardości warstwy (patrz cyt. prace Gulajewa, dla przypadku stali 18HGT).

Ogólnie biorąc, można stwierdzić, że podczas nawęglania stali niskostopowych, zawierających pierwiastki węglkotwórcze jak chrom i mangan, węgliki, wydzielające się w trakcie procesu nawęglania w warstwie powierzchniowej, są wyraźnie wzbogacone w składniki stopowe. Wzbogacenie to, w stosunku do przeciętnej zawartości składnika w stali jest bardziej widoczne w przypadku chromu niż manganu. Można to tłumaczyć większym

powinowactwem chemicznym chromu do węgla. Stosunek zawartości chromu do manganu wykazuje jednak ponadto dużą zmienność, nawet w tych samych próbkach, pomiędzy poszczególnymi węglkami. Posiadany materiał nie dał podstaw do wyjaśnienia tego jak również do znalezienia określonych prawidłowości jeżeli chodzi o wpływ parametrów nawęglania i składu chemicznego stali.

LITERATURA

- [1] Houdremont E.: Handbuch der Sonderstahlkunde. t.1. Springer Verl. 1956.
- [2] Houdremont E., Koch W., Wiester H.J.: Arch. Eisenhüttenw. vol. 18 (1944/45) str. 147-154.
- [3] Gulajew A.P. Zielenowa: Metakłowodienije i tiern. obrabotka metakłow. 1960 nr 3.
- [4] Gulajew A.P.: Tiermiczeskaja Obrabotka stali. Masgiz.1960.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБИДО-ОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЦЕМЕНТИРОВАННОМ СЛОЕ СТАЛИ 15Н И 14НГ

Р е з ю м е

Электронный микросонд использован для исследования распределения хрома и марганца в цементированном слое хромистой и хромисто-марганцевистой стали подвергаемой обработке при разных режимах. Определена концентрация легирующих элементов в основе и в зернах карбидов, образующихся в процессе цементации. Установлено, что содержание хрома в карбидной фазе значительно выше, чем среднее его содержание в стали. Количество марганца относительно меньше и наблюдается значительный разброс полученных результатов.

THE DISTRIBUTION OF CARBIDE-FORMING ELEMENTS IN THE CARBURISED
CASE OF 15H AND 14HG GRADE STEELS

S u m m a r y

Experiments have been carried out, by means of an electron microanalyser, to determine the distribution of chromium and manganese in the carburised case of a Cr and a CrMn steel, treated in different conditions. The analysis concerned the chromium and manganese content, in the matrix and in carbides, formed in the course of the carburisation process. It has been found, that chromium content in the carbide phase is appreciably higher than the average content in steel. The manganese concentration in the carbides is relatively lower with a considerable straying of results.