ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1965
Seria: MECHANIKA z. 23 Nr kol. 137

JAN ADAMCZYK
Katedra Metaloznawstwa

# PROCESY WYDZIELANIA PRZY STARZENIU STALI 18-8 Z DODATKIEM Mo i Ti

Streszczenie. Przeprowadzono badania procesu wydzielania przy starzeniu stali 18-8 zawierającej 2,03% Mo i 0,79% Ti. Stal przesycono z temperatury 1250°C w wodzie, a następnie starzono w zakresie temperatur 400-800°C w czasie od 15 minut do 100 godzin. W badanym zakresie temperatur ujawniono wydzielenia węglika TiC, fazy przejściowej oraz fazy $\sigma$. Ponadto określono wpływ procesu wydzielania na własności mechaniczne stali starzonej.

## 1. Cel i zakres badań

Procesy wydzielania faz zachodzące przy starzeniu stali austenitycznych chromowo-niklowych są przedmiotem licznych prac badawczych, zarówno od strony ich wpływu na własności antykorozyjne jak i mechaniczne, szczególnie w temperaturach podwyższonych. Jednak wiele zagadnień z tego zakresu dotąd nie zostało wyjaśnionych, co wynika głównie z dużej różnorodności zjawisk i złożonego charakteru zachodzących zmian strukturalnych, a także znacznej ilości gatunków stali produkowanych w różnych krajach. Badanie tych zjawisk wiąże się z koniecznością stosowania nowoczesnych precyzyjnych metod badawczych, jak np. udoskonalone metody rentgenograficzne, magnetyczne, mikroskopia elektronowa i inne. Rozwój tych metod na przestrzeni ostatnich lat stworzył możliwość wniknięcia niemalże w najdrobniejsze szczegóły struktury.

Dokładna znajomość procesów wydzielania w stalach austenitycznych ma podstawowe znaczenie dla unowocześnienia i udoskonalenia technologii obróbki, zapewniającej otrzymanie moż-

liwie najwyższych własności stali. Umożliwi to ekonomiczne wykorzystanie drogiego tworzywa, którego produkcja w kraju jest ograniczona wysokim kosztem importowanych dodatków stopowych.

## 2. Przegląd piśmiennictwa

Stale austenityczne przy stosunkowo wysokiej wytrzymałości Rm ok. 60-70 kG/mm$^2$, wydłużeniu ok. 60% i udarności ok. 25 kGm/cm$^2$ posiadają niską granicę plastyczności $R_{02}$ ok. 20-25 kG/mm$^2$. Niska granica plastyczności zapewnia dużą podatność austenitu do odkształceń plastycznych zarówno w temperaturach podwyższonych jak i obniżonych.

Własności wytrzymałościowe stali austenitycznych chromowo-niklowych można podwyższyć przez wprowadzenie dodatków stopowych tworzących roztwory stałe, przy czym umocnienie jest tym większe, im większa różnica średnicy atomu żelaza i składnika stopowego.

Znacznie wyższy efekt umocnienia otrzymuje się w stalach austenitycznych utwardzonych dyspersyjnie. Obszerne badania w tym zakresie przeprowadzili IRVINE, LLEWELLYN i PICKERING[1] analizując wpływ Si, Mo, W, V, Ni, Mn, Co, Cu, C, N, B, P oraz równoczesne oddziaływanie C+N, C+Ti, Ni+Al, a także Ni+Al+Ti na zdolność austenitu stali chromowo-niklowych do umocnienia wydzieleniowego. Stwierdzili oni, że przy starzeniu zwykłych stali austenitycznych w zakresie temperatur 700 do 800$^o$C zachodzi wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ głównie w pobliżu i na granicach ziarn, przy czym efekt wzrostu twardości jest niewielki. Składniki stopowe, w tym także tytan i niob rozpuszczone w austenicie wpływają nieznacznie na proces umocnienia, jednak wytrzymałość stali w temperaturach podwyższonych znacznie wzrasta. Umocnienie austenitu jest większe w przypadku wprowadzenia do stali składników tworzących fazy międzywęzłowe jak np. C, N, B, przy czym najsilniej oddziaływuje węgiel. Wzrost umocnienia pod wpływem wydzielania węglików $M_{23}C_6$ (gdzie M-Cr, Fe, Mo, Ni, W, V) zależy głównie od zawartości węgla i azotu w stali. Na przykład, stal 18-10 zawierająca 0,21% C i 0,031% N

przesycona z temperatury 1050°C w wodzie, a następnie starzona w 700°C przez 100 godzin osiąga: $R_m$ = 72kG/mm$^2$; $R_{02}$=33 kG/mm$^2$, $A_4\sqrt{Fo}$ = 44,2%, podczas gdy ta sama stal z dodatkiem 0.41% C i 0,025% N po tych samych zabiegach osiąga $R_m$ = 108 kG/mm$^2$; $R_{02}$ = 66,5 kG/mm$^2$ i $A_4\sqrt{Fo}$ = 14,3%.

Wysokie własności wytrzymałościowe po starzeniu w 700°C w czasie 100 godzin posiadają stale 15-25 zawierające 0,05% C oraz 2,74 i 3,8% Ti, a mianowicie: $R_m$ = 114 i 122 kG/mm$^2$, $R_{02}$= = 81 i 90 kG/mm$^2$ oraz wydłużenie $A_4\sqrt{Fo}$ = 21,6 i 9,7%. Wytrzymałość tych stali można dalej podwyższyć przez wprowadzenie ok. 1-2% Al, co w zależności od stosunku Ni/Al powoduje wydzielanie się złożonych faz międzymetalicznych $Ni_3(Al,Ti)$ lub Ni(Al,Ti).

Optymalne własności wytrzymałościowe, szczególnie w temperaturach podwyższonych posiadają stale austenityczne umocnione wydzieleniowo węglikami tytanu lub niobu. Umocnienie to, mimo znacznego podwyższenia wytrzymałości i granicy plastyczności wpływa na obniżenie plastyczności i udarności stali, na skutek występowania znacznych naprężeń wewnętrznych wywołanych wydzielaniem nowej fazy. W celu obniżenia naprężeń wewnętrznych należy nieco zwiększyć parametr sieci austenitu przez wprowadzenie np. do stali o składzie 18% Cr, 12% Ni i 1% Nb określonej ilości manganu i zmniejszyć stałą sieciową wydzielających się węglików przez częściową zamianę niobu molibdenem lub wanadem.

Według MONEYCOMBE [2] wyższą twardość w stosunku do otrzymywanej podczas wydzieleniowego umocnienia austenitu węglikami TiC lub NbC otrzymuje się przy wydzielaniu się faz międzymetalicznych $Fe_2Ti$ lub $Fe_2Nb$. Na przykład, stale zawierające 35% Ni 15% Cr oraz kolejno: 5% Ti, 5% Nb, 5% V i 5% Mo osiągają po starzeniu w 700°C w czasie do 1000 godzin maksimum twardości: z tytanem - powyżej 400 HV po czasie 200-700 godzin, z niobem - ok. 300 HV po czasie 200 godzin, z wanadem - ok. 250 HV po

x) $A_4\sqrt{Fo}$ - wydłużenie na długości pomiarowej $l_p = 4\sqrt{Fo}$; gdzie: Fo - początkowy przekrój próbki.

czasie 20 godzin oraz z molibdenem - ok. 160 HV po 700 godzinach starzenia.

Proces wydzielania przy starzeniu stali austenitycznych chromowo-niklowych stanowi zagadnienie bardzo złożone i zależy przede wszystkim od składu chemicznego stali.

W stalach 18-8 zawierających poniżej 0,1% C oraz od 17-20% Cr i 7-10% Ni przy starzeniu w zakresie od 450 do 1000°C wydziela się głównie na granicach ziarn austenitu węglik regularny $Cr_{23}C_6$ o parametrze sieci 10,638 kX, zawierający w objętości elementarnej 92 atomy metalu i 24 atomy węgla [3, 4]. Atomy chromu w węgliku $Cr_{23}C_6$ zależnie od składu chemicznego stali, temperatury i czasu starzenia mogą być częściowo lub całkowicie zamienione przez atomy innych składników. Na przykład, przy krótkich czasach starzenia ok. 2 minut w temperaturze 750°C węglik ten zawiera ok. 51% at. Cr, ok. 45% at. Fe i 3-4% at. Ni. Wygrzanie stali w wymienionych warunkach przez 24 godziny i dłużej powoduje wzbogacenie węglika $M_{23}C_6$ w chrom i skład jego kształtuje się następująco: 73% at. Cr, 24% at. Fe i ok. 3% at. Ni [5, 6]. Wydzielaniu $M_{23}C_6$ towarzyszy zubożenie w chrom warstwy austenitu przylegającej do węglików, która przy oziębieniu ulega przemianie w martenzyt. Przy ponownym wygrzewaniu zachodzi zjawisko odwrotne, na skutek dyfuzyjnego wyrównania składu chemicznego stali [7]. Występowanie węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziarn i zubożenie przygranicznych stref austenitu w chrom jest niekorzystne, gdyż powoduje wystąpienie korozji międzykrystalicznej i kruchość stali w temperaturach obniżonych [8]. Zjawisku temu przeciwdziała się przez ograniczenie zawartości węgla w stalach 18-8 do 0,05% lub wprowadzenie określonej zawartości składników stabilizujących węgiel, a mianowicie Ti ok. 5x% C; Nb ok. 8x% C; Ta ok. 16x% C, a także niekiedy V.

Wymienione pierwiastki w temperaturze powyżej 1300°C rozpuszczają się w austenicie i po szybkim oziębieniu zostają zatrzymane w roztworze. Powtórne nagrzewanie i starzenie w zakresie temperatur 650 do 950°C powoduje wydzielanie się drobnych węglików MC (gdzie M-Ti, Nb, Ta, V) o sieci regularnej

prostej typu NaCl. Badania przeprowadzone na stalach 18-8 z dodatkiem 1% Nb wykazały, że węglik NbC wydziela się głównie na dyslokacjach [9-13] w płaszczyźnie $\{111\}_A$. Węgliki te zachowują ścisłą współzależność orientacji krystalograficznej z austenitem, a mianowicie:

$$\{100\}_{NbC} \parallel \{100\}_A$$

$$[100]_{NbC} \parallel [100]_A$$

Stwierdzono także, że w stalach z dodatkiem niobu na granicach ziarn austenitu oprócz NbC mogą wydzielać się również węgliki chromu. W tym przypadku węgliki $Cr_{23}C_6$ zarodkują na wydzieleniach NbC zachowując tę samą orientację krystalograficzną co węglik niobu [14].

W celu podwyższenia własności antykorozyjnych i żarowytrzymałości wprowadza się do stali 18-8 ok. 2-3% Mo. Jednak w tym przypadku już w temperaturze 1050°C występuje w strukturze stali obok austenitu ferryt $\delta$ o podwyższonej koncentracji chromu, który przy starzeniu w zakresie 500-970°C rozpada się na fazę $\sigma$ (FeCr) o sieci tetragonalnej (a = 8,79 kX; c = = 4,559 kX; c/a = 0,518) oraz austenit niskostopowy [7, 15-18]. Długotrwałe wygrzewanie stali w wysokich temperaturach (ok. 1200-1300°C) powoduje przyspieszenie procesów dyfuzji chromu, w wyniku czego zwiększa się także ilość fazy $\sigma$. Przeróbka plastyczna w zakresie 1000 do 1100°C w znacznym stopniu likwiduje segregację składu chemicznego stali, przez co ilość ferrytu $\delta$ wydatnie maleje [19].

Starzenie stali o strukturze dwufazowej $\gamma + \delta$ powoduje występowanie dwóch zakresów kruchości [20]. Pierwszy z nich, podobnie jak w ferrytycznych stalach wysokochromowych, ujawnia się w temperaturze 485°C i zanika ze zmniejszeniem w strukturze ilości ferrytu $\delta$. Drugi zakres kruchości stali, wywołany głównie wydzielaniem fazy $\sigma$, występuje w temperaturze około 800°C. Znaczny wzrost twardości, szczególnie przy dużej ilości

ferrytu $\delta$, powoduje obniżenie własności plastycznych także w temperaturach podwyższonych.

W stalach chromowo-niklowych z dodatkiem molibdenu równocześnie z fazą $\sigma$ wydziela się niekiedy faza $\chi$ ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), o sieci regularnej (a = 8,92 Å), przyjmująca po długotrwałym starzeniu uporządkowaną strukturę typu Mn $\alpha$ [21, 22]. Faza ta została ujawniona po raz pierwszy przez GOLDSCHMIDT a [23] w układzie potrójnym Fe-Cr-Mo pod nazwą fazy N. Skład chemiczny fazy $\chi$ może się zmieniać w zależności od gatunku stali i temperatury starzenia.

Autorzy pracy [7] wskazują, że w strukturze stali zawierającej 18% Cr, 8% Ni i 5% Mo starzonej w zakresie temperatur 700-900°C może występować także faza z o nieustalonej bliżej strukturze. W pracach [24, 25] stwierdzono w stalach austenitycznych zawierających Mo występowanie fazy $\eta$, tj. fazy $\sigma$ (FeMo) w układzie Fe-Mo, o sieci tetragonalnej (a = 9,18 Å c = 4,812 Å, c/a = 0,5237).

Obszerne badania odnośnie wydzielających się przy starzeniu faz w stalach o składzie 0,1-0,05% C; 16-18% Cr; 10-13% Ni; 0,0-3,8% Mo oraz 0,17-0,042% Ti przeprowadzili WIEGAND i DORUK [24]. Stwierdzili oni, że w zależności od składu chemicznego stali oraz temperatury i czasu starzenia wydzielają się fazy TiC, $M_{23}C_6$, $\delta$, $\chi$ i $\eta$. Fazy $\chi$ i $\eta$ rozpuszczają znaczną ilość węgla (ok. 0,26%), przez co przy długotrwałym wygrzewaniu, następuje zanik węglików. W niektórych przypadkach w stalach austenitycznych z molibdenem wydziela się także faza $\varepsilon$ (układu Fe-Mo) o sieci romboedrycznej (a = 8,99 Å; $\alpha$ = 30°38,6') [26, 27] oraz faza Lavesa $Fe_2Mo$, o sieci heksagonalnej (a = 4,73 kX, c = 7,70 kX; c/a = 1,63) [7, 28].

Zagadnienie umocnienia austenitu i opracowanie nowych gatunków wysokowytrzymałościowych stali chromowo-niklowych stanowi nadal ważny problem współczesnej techniki. Często w literaturze technicznej spotyka się coraz to nowe gatunki stali austenitycznych o podwyższonej zawartości takich pierwiastków jak N, B, Si, W, V i inne.

## 3. Badania własne

### 3.1. Materiał do badań i obróbka cieplna stali

Badania przeprowadzono na wytopie przemysłowym stali odpornej na korozję (kwasoodpornej) o składzie zbliżonym do stali H18N10MT wg PN/H86020. Stal tę stosuje się w kraju głównie w przemyśle chemicznym do wyrobu aparatury pracującej w ośrodku kwasu siarkowego, wrzącego kwasu fosforowego i octowego oraz niekiedy innych ośrodków, np. przy otrzymywaniu celulozy, sztucznego jedwabiu, a także na urządzenia dla przemysłu farbiarskiego i papierniczego. Skład chemiczny stali zawiera tablica 1.

Tablica 1

Skład chemiczny badanej stali

| Oznaczenie | Skład chemiczny % | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Ti | Mo | Al | W | V | N |
| skład stali badanej | 0,12 | 0,63 | 0,59 | 0,023 | 0,012 | 18,83 | 9,96 | 0,79 | 2,02 | 0,02 | 0,00 | 0,03 | 0,0088 |
| skład stali H18N10MT | max 0,12 | max 2,0 | max 1,2 | max 0,035 | max 0,030 | 17-20 | 9-11 | 0,8 | 1,5+ 2,2 | - | - | - | - |

Stal w postaci arkusza blachy o grubości 2 mm posiadała w stanie surowym niejednorodną strukturę dwufazową, austenit i ferryt $\delta$ w ilości od 15-25%, a także znaczną ilość węglików w układzie pasmowym. Uwzględniając, że stan surowy charakteryzował się dużą niejednorodnością struktury, a także znaczną ilością węglików, nie zapewniających maksymalnych efektów starzenia przeprowadzono powtórne przesycenie stali.

Warunki przesycania określono na podstawie prób przesycania stali w wodzie z zakresu temperatur od 1000 do 1300°C, ze stopniowaniem co 50°C. Próbki wygrzewano w wymienionym zakresie temperatur przez 0,5; 1; 2; 3 i 5 godzin. Jako optymalne

warunki przesycania, zapewniające rozpuszczenie możliwie największej ilości węglików oraz zachowanie niezmienionej ilości ferrytu $\delta$, a także wielkości ziarna w stali ustalono: temperaturę przesycania 1250°C i czas wygrzewania 1,0 godzina. Odcinki próbne wycięte z arkusza blachy wzdłuż kierunku walcowania wygrzewano w temperaturze przesycania w atmosferze wodoru, co zabezpieczyło przed nadmiernym utlenieniem stali.

Z odcinków próbnych przesyconych wykonano próbki do badań, które następnie starzono w zakresie temperatur 400 do 800°C ze stopniowaniem co 100°C. Próbki ładowano do komory pieca nagrzanej do wymaganej temperatury i wygrzewano przez 0,25; 0,5; 1,5; 25 i 100 godzin. Po zakończeniu zabiegu próbki chłodzono w spokojnym powietrzu.

## 3.2. Przebieg badań

W celu prześledzenia zjawisk i procesów wydzielania zachodzących przy starzeniu oraz określenia ich wpływu na własności mechaniczne badanej stali okazało się celowym przeprowadzenie badań w następującej kolejności:

P r ó b y  t w a r d o ś c i, przeprowadzono w celu określenia wpływu temperatury i czasu starzenia na twardość stali. Pomiary twardości wykonano metodą VICKERSa przy obciążeniu 5kG.

P r ó b y  r o z c i ą g a n i a, przeprowadzono w celu wyznaczenia wytrzymałości na rozciąganie $R_m$, umownej granicy plastyczności $R_{02}$ oraz wydłużenia względnego $A_5$ stali przesyconej i starzonej. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej firmy Amsler przy nastawieniu siłomierza na 2,5 t. Obciążenie wywołujące w próbce odkształcenie trwałe, równe 0,2% wyznaczono za pomocą ekstensometru czujnikowego firmy Amsler, umocowanego na próbkach na długości pomiarowej równej 60 mm.

B a d a n i a  t e r m o m a g n e t y c z n e, przeprowadzono w celu określenia wpływu procesu starzenia na magnetyzację badanej stali. W badaniach zastosowano termomagnetometr CHEVENARDa o natężeniu pola magnetycznego w miejscu próbki ok. 50 Oe. Szybkość nagrzewania i chłodzenia próbek w piecyku termomagnetometru wynosiła ok. 4°/min.

R e n t g e n o g r a f i o z n ą a n a l i z ę s t r u k t u r a l n ą, przeprowadzono w celu określenia wpływu temperatury i czasu starzenia na zmiany zachodzące w przesyconych roztworach $\gamma$ i $\delta$. W badaniach zastosowano kamerę BRAGG-BRENTANO o średnicy 114,6 mm oraz promieniowanie kobaltowe o długości fali $\lambda_{K\alpha Co} = 1,7928$ Å.

M i k r o a n a l i z ę f a z, przeprowadzono na mikrosondzie rentgenowskiej w celu określenia koncentracji składników stopowych w austenicie i ferrycie $\delta$. W badaniach zastosowano metodę wykreślną, polegającą na przemieszczaniu strumienia elektronów wzdłuż linii przecinającej wybrany obszar na powierzchni zgładu widoczny na obrazie elektronowym. Orientacyjną zawartość składników stopowych określono przez planimetrowanie powierzchni wykresów. Powierzchnia ta, odniesiona do ogólnej zawartości badanego pierwiastka w stali umożliwia wyskalowanie wykresu i wyznaczenie procentowej zawartości danego składnika w poszczególnych fazach.

B a d a n i a m e t a l o g r a f i c z n e n a m i k r o s k o p i e o p t y c z n y m, przeprowadzono na zgładach wykonanych metodą konwencjonalną trawionych odczynnikami o składzie: 33 ml gliceryny + 20 ml HF + 10 ml $HNO_3$ oraz 1 g $FeCl_3$ + 10 ml HCl + 90 ml $CH_3OH$. Obserwacje struktury dokonano na mikroskopie firmy REICHERT w zakresie powiększeń od 100 do 1000 razy.

B a d a n i a n a m i k r o s k o p i e e l e k t r o n o w y m, przeprowadzono na replikach węglowych ekstrakcyjnych [29], w zakresie powiększeń od 1000 do 100000 razy, przy użyciu mikroskopu elektronowego JEM-6A o zdolności rozdzielczej 8÷12 Å. Identyfikacji wydzieleń wyekstrahowanych na replikach dokonano metodą dyfrakcji elektronowej w oparciu o dyfraktogram wzorcowy, otrzymany z folii spektralnie czystego złota [30].

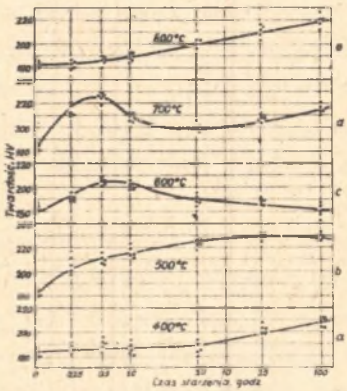
E l e k t r o l i t y c z n ą i z o l a c j ę f a z o r a z r e n t g e n o g r a f i c z n ą a n a l i z ę s t r u k t u r a l n ą i z o l a t ó w, przeprowadzono w celu określenia ilości oraz rodzaju faz międzymetalicznych wy-

stępujących w stali przesyconej, a także starzonej w temperaturze 700 i 800°C. Izolacji faz dokonano przez anodowe rozpuszczenie próbek w elektrolicie o składzie: 300 gKCl + + 50 ml HCl + 50 g kwasu cytrynowego + 1400 ml $H_2O$, przy napięciu 6V i gęstości prądu ok. 0,5 A/cm$^2$ [7, 30]. Wyizolowany osad poddano analizie rentgenograficznej metodą DEBYE-SCHERRERa przy zastosowaniu kamery walcowej o średnicy 114,6 mm i promieniowania charakterystycznego żelaza o długości fali $\lambda_{K\alpha Fe}$ = 1,9372 Å.

## 4. Wyniki badań

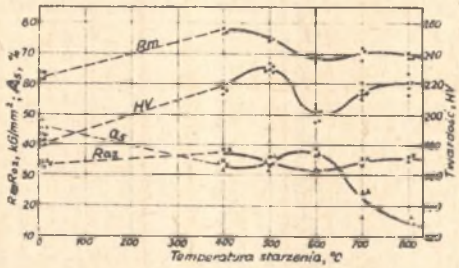
### Wyniki prób twardości

Przeprowadzone badania ujawniły charakterystyczny przebieg twardości stali pod wpływem starzenia. Stal przesycona posiada twardość ok. 180 HV. Starzenie w temperaturze 400°C początkowo nie zmienia twardości stali. Jednak długotrwałe wygrzewanie powoduje wzrost twardości stali, która po 100 godzinach starzenia osiąga wartość ok. 230 HV. Krzywe twardości stali po starzeniu w zakresie temperatur 500 do 700°C przebiegają na ogół podobnie, wykazując maksimum, przemieszczające się ze wzrostem temperatury do krótszych czasów wygrzewania (rys. 1). Twardość stali starzonej w temperaturze 600°C po osiągnięciu maksimum łagodnie spada, natomiast po starzeniu w 700°C przechodzi przez minimum i ponownie wzrasta. Starzenie stali w temperaturze 800° powoduje łagodny wzrost twardości bez wystąpienia maksimum.




Rys. 1. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na twardość stali starzonej

Charakterystyczny przebieg twardości stali starzonej przez 100 godzin w zakresie temperatur 400-800°C przedstawia rys. 2.




Rys. 2. Wpływ temperatury starzenia na $R_m$, $R_{02}$, $A_5$ i twardość stali; czas starzenia równy 100 godzin

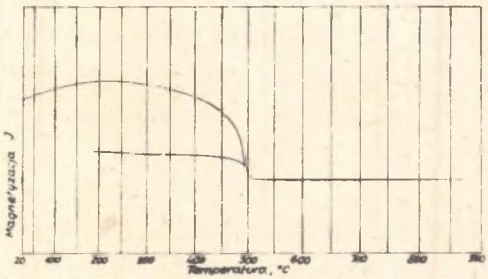
Jak widać z rysunku w badanym zakresie temperatur występują dwa maksima twardości. Pierwsze z nich ujawnia się w temperaturze ok. 500°C osiągając ok. 230 HV, zaś drugie w ok. 800°C wyrażając się wartością ok. 220 HV. Najniższą twardość wykazuje stal starzona w temperaturze 600°C, a mianowicie ok. 200 HV.

Wyniki próby rozciągania

Stal przesycona posiada niskie własności wytrzymałościowe, a mianowicie $R_m$ ok. 62 kG/mm$^2$, $R_{02}$ ok. 33 kG/mm$^2$ oraz wydłużenie względne $A_5$ ok. 45%. Starzenie stali w zakresie 400 do 800°C powoduje podwyższenie wytrzymałości i umownej granicy plastyczności, przy czym wielkości te osiągają wartości maksymalne w temperaturze ok. 500°C - $R_m$ ok. 78 kG/mm$^2$ i $R_{02}$ ok. 37 kG/mm$^2$ oraz w ok. 800°C, odpowiednio 70 i 35 kG/mm$^2$ (rys. 2). Natomiast wydłużenie względne $A_5$ znacznie się zmniejsza, wykazując po starzeniu stali w temperaturze 400°C ok. 33%, zaś po starzeniu w 800°C ok. 15%. Jedynie stal starzona w temperaturze 600°C osiąga wyższe wydłużenie względne - ok. 37%.

Wyniki badań termomagnetycznych

Badania termomagnetyczne ujawniły przebieg zmian magnetyzacji stali starzonej. Nagrzewanie stali powoduje początkowo nieznaczny wzrost magnetyzacji, a w temperaturze ok. 500°C gwał-




Rys. 3. Zmiany magnetyzacji stali w czasie nagrzewania do temperatury 870°C i studzenia z piecem do ok. 190°C

towny jej spadek, wywołany przemianą magnetyczną – temperatura Curie ferrytu $\delta$ (rys. 3). Nagrzanie stali do 870°C i następne studzenie powoduje znaczne obniżenie magnetyzacji po przemianie magnetycznej. Natomiast wygrzanie stali w temperaturze 870°C przez 0,5 godziny powoduje całkowity zanik magnetyzacji, zaś kolejne nagrzewanie do 700°C stopniowe obniżenie tej wielkości.

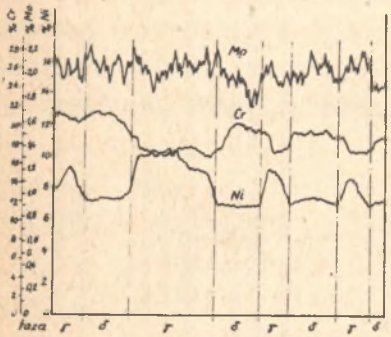
Wyniki rentgenograficznej analizy strukturalnej oraz mikroanalizy faz

Rentgenograficzna analiza strukturalna potwierdziła obecność dwóch faz w strukturze stali. Parametr sieci poszczególnych faz wyznaczony za pomocą kamery BRAGG-BRENTANO z zastosowaniem jako wzorca proszku spektralnie czystego srebra wynosi:

$$a_{Fe\gamma} = 3{,}658\ \text{Å} \quad \text{i} \quad a_{Fe\delta} = 2{,}883\ \text{Å}$$

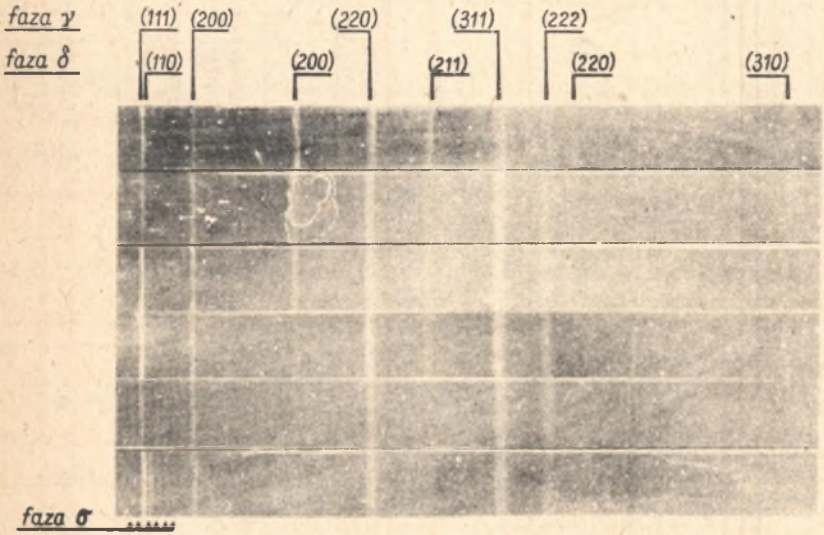
Na podstawie mikroanalizy faz stwierdzono, że austenit i ferryt $\delta$ zawierają różną zawartość składników stopowych, a

szczególnie chromu i niklu (rys. 4). Przeciętna zawartość tych składników w austenicie wynosi ok. 18% Cr i 10% Ni, natomiast w ferrycie $\delta$ odpowiednio ok. 21% Cr i 7% Ni. Pozostałe składniki stopowe jak Mo i Ti wykazują na ogół równomierne rozmieszczenie w obu fazach. Znaczne skoki linii odwzorowującej rozkład molibdenu wynikają ze zwiększonej czułości aparatu.




Rys. 4. Zawartość Cr, Ni i Mo w austenicie i ferrycie $\delta$ stali przesyconej

Badania rentgenograficzne wykazały, że proces rozpadu przesyconych roztworów zachodzi już w temperaturze 400°C i ujawnia się nieznacznym rozmyciem refleksów od ferrytu $\delta$.




Rys. 5. Wpływ temperatury na strukturę stali starzonej przez 100 godzin

a - stal niestarzona, b - starzona w 400°C, c - starzona w 500°C, d - starzona w 600°C, e - starzona w 700°C, f - starzona w 800°C

Starzenie stali w temperaturze 500°C początkowo przebiega podobnie, jednak pod wpływem długotrwałego wygrzewania następuje ponowny wzrost intensywności refleksów od tej fazy. Natomiast długotrwałe starzenie w temperaturze 600°C powoduje częściowy, zaś w 700 i 800°C całkowity zanik refleksów od ferrytu $\delta$ i pojawienie się refleksów fazy $\sigma$ w otoczeniu linii (111) austenitu (rys. 5).

Rys. 6. Rentgenogram osadu wyizolowanego ze stali starzonej w 800°C przez 100 godzin; refleksy odpowiadają fazie $\sigma$

## Wyniki elektrolitycznej izolacji faz oraz rentgenograficznej analizy izolatów

Elektrolityczna izolacja faz stali przesyconej, a także starzonej umożliwiła ilościową i jakościową analizę wydzieleń. Udział wagowy faz międzymetalicznych w badanej stali zawiera tablica 2.

Tablica 2

Udział faz międzymetalicznych w badanej stali

| Oznaczenie próbki | Starzenie | | Masa próbki rozpuszczonej g | Masa izolatu g | Udział wagowy g | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | temperatura °C | czas godz. | | | | |
| 1 | - | - | 32,420 | 0,2303 | 0,71 | stal przesycona |
| 2 | - | - | 30,550 | 0,2141 | 0,69 | stal przesycona |
| 3 | 700 | 100 | 28,990 | 2,0369 | 7,25 | |
| 4 | 800 | 100 | 20,820 | 1,5127 | 7,27 | |

Analiza chemiczna stali przesyconej wykazała, że na ogólną zawartość tytanu równą 0,79% w osnowie rozpuszczone jest 0,44% Ti. Pozostała ilość tytanu w stali związana jest w postaci trwałych związków.

Rentgenograficzna analiza izolatów wykazała, że w stali przesyconej występuje głównie węglik tytanu TiC. Natomiast w stali starzonej przez 100 godzin w temperaturze 700 i 800°C występuje złożona faza $\sigma$ (rys. 6). Orientacyjny skład chemiczny izolatów zawiera tablica 3.

Tablica 3

Orientacyjny skład chemiczny izolatów

| Oznaczenie próbki | Starzenie | | Skład chemiczny izolatu % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | temperatura °C | czas godz. | C | N | Fe | Cr | Mo | Ni | Ti | Si |
| 1 | - | - | n.o. | n.o. | + | + | n.o. | 1,90 | 47,77 | 11,38 |
| 2 | - | - | n.o. | n.o. | + | + | n.o. | 1,88 | 48,20 | 11,57 |
| 3 | 700 | 100 | 0,88 | 0,12 | 42,45 | 24,80 | 2,09 | 1,70 | 6,23 | 3,20 |
| 4 | 800 | 100 | 0,88 | 0,08 | 43,67 | 26,06 | 2,29 | 1,89 | 6,38 | 2,24 |

Objaśnienia do tablicy:

n.o. - nie oznaczono; + - stwierdzono obecność metodą jakościową.

## Wyniki badań metalograficznych na mikroskopie optycznym

Badania metalograficzne stali przesyconej ujawniły dwufazową strukturę stali, a mianowicie austenit, ferryt $\delta$ oraz nieznaczną ilość węglików tytanu.

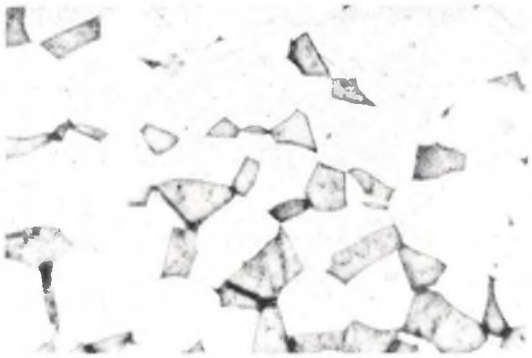
W stali przesyconej, a następnie starzonej w temperaturze 400°C przez 100 godzin obserwuje się nieznaczne zaciemnienie ziarn ferrytu $\delta$. Wzrost temperatury starzenia do 500°C powoduje wzrost zaciemnienia ziarn tej fazy o zmiennym nasileniu. Ciemniejsze zabarwienie występuje na granicach ziarn a także lokalnie wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$ (rys. 7). Starzenie w tem-

peraturze 600°C powoduje wystąpienie drobnych wydzieleń szczególnie na granicach faz i ziarn ferrytu $\delta$ już po 5 godzinach wygrzewania stali (rys. 8). Przedłużenie czasu starzenia sprzyja wystąpieniu znacznej ilości drobnych wydzieleń także wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$, a następnie ich koalescencji (rys. 9). Przy starzeniu stali w temperaturze 700°C drobne wydzielenia pojawiają się wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$ już po 15 minutach. Po wygrzaniu stali przez 0,5 godziny ilość wydzieleń znacznie wzrasta (rys. 10), zaś dalsze przedłużenie czasu starzenia powoduje wystąpienie dużych wydzieleń płytkowych fazy $\sigma$ (rys. 11 i 12). Starzenie w temperaturze 800°C zmienia nieco proces wydzielania. Początkowo obserwuje się płytkowe wydzielenia fazy $\sigma$ (rys. 13) o zagęszczeniu wzrastającym z przedłużeniem czasu starzenia, zaś po długotrwałym wygrzewaniu stali - wydzielania duże o budowie zbliżonej do globulityczne (rys. 14).

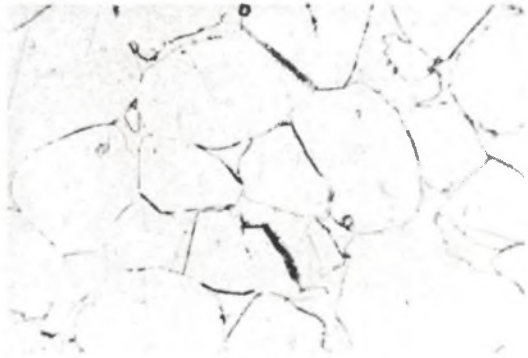
## Wyniki obserwacji na mikroskopie elektronowym i dyfrakcji elektronowej

Badania przeprowadzone na mikroskopie elektronowym ujawniły niektóre szczegóły procesu wydzielania w początkowym okresie starzenia stali.

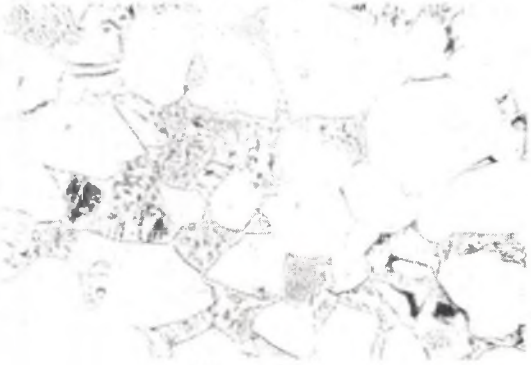
Proces wydzielania zapoczątkowany jest po długotrwałym starzeniu stali w temperaturze 400°C występowaniem na granicach ziarn ferrytu $\delta$ nielicznych wydzieleń dendrytycznych węglika tytanu TiC (rys. 15). Wzrost temperatury starzenia do 500°C przyspiesza proces wydzielania dendrytycznego węglika TiC, który pod wpływem wygrzewania stali przyjmuje postać utworów regularnych. Równocześnie z wydzielaniem węglika TiC na granicach faz i ziarn ferrytu $\delta$ zarodkuje inna faza, którą z uwagi na przejściowe występowanie w strukturze stali nazwano fazą przejściową (rys. 16 i 17). Wydzielenia węglika TiC i fazy przejściowej w temperaturze 600°C widoczne są już po 1 godzinie wygrzewania stali. Przedłużenie czasu starzenia sprzyja intensywnemu wydzielaniu się fazy przejściowej, która ulegając koalescencji na wydzieleniach TiC utrudnia ich odróżnienie (rys. 18). Dalsze wygrzewanie stali powoduje wzrost ilości i



Rys. 7



Rys. 8

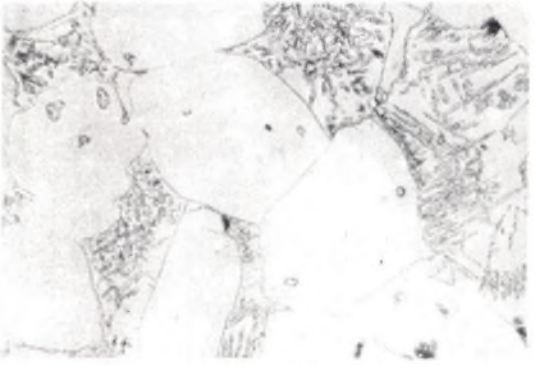


Rys. 9

Rys. 10

Rys. 11

Rys. 12

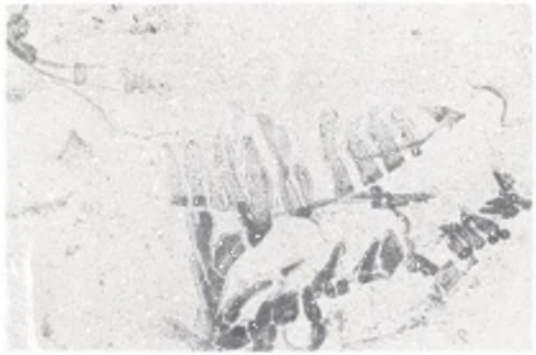


Rys. 13

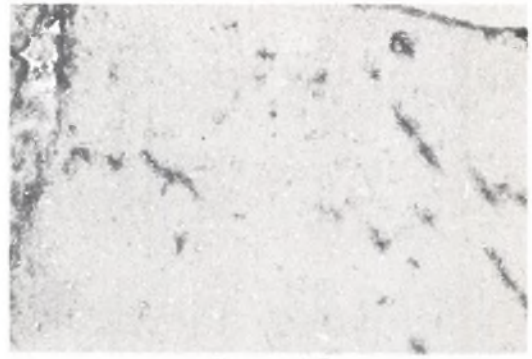
Rys. 14

Opis rysunków

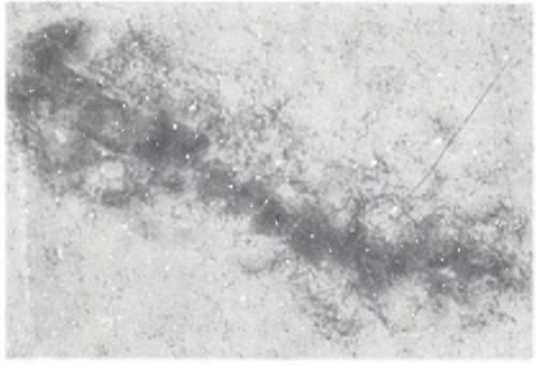
| Nr rys. | Starzenie temperatura °C | Starzenie czas godz. | S t r u k t u r a | Powiększenie x |
|---|---|---|---|---|
| 7 | 500 | 100 | Struktura stali przesyconej i starzonej; austenit z bliźniakami oraz ferryt $\delta$ o zmiennym zaciemnieniu, na skutek niejednorodnego wydzielania fazy przejściowej (szczegół rys. 16) | 500 |
| 8 | 600 | 5 | Struktura jw. - zapoczątkowanie procesu wydzielania fazy przejściowej na granicach faz i ziarn ferrytu $\delta$ | 500 |
| 9 | 600 | 100 | Struktura jw. - koalescencja fazy przejściowej w ferrycie $\delta$ | 500 |
| 10 | 700 | 0,5 | Struktura jw. - intensywne wydzielanie fazy przejściowej w obrębie ziarn ferrytu $\delta$ | 1000 |
| 11 | 700 | 1 | Struktura jw. - koalescencja fazy przejściowej w ferrycie $\delta$ | 1000 |
| 12 | 700 | 5 | Struktura jw. - płytkowe wydzielenia fazy $\sigma$ w ferrycie $\delta$ | 1000 |
| 13 | 800 | 0,25 | Struktura jw. - zapoczątkowanie wydzielania fazy $\sigma$ w ferrycie $\delta$ | 1000 |
| 14 | 800 | 100 | Struktura jw. - duże wydzielenia skoagulowane fazy $\sigma$ w ferrycie $\delta$ oraz drobniejsze wydzielenia tej fazy na granicach ziarn austenitu | 1000 |



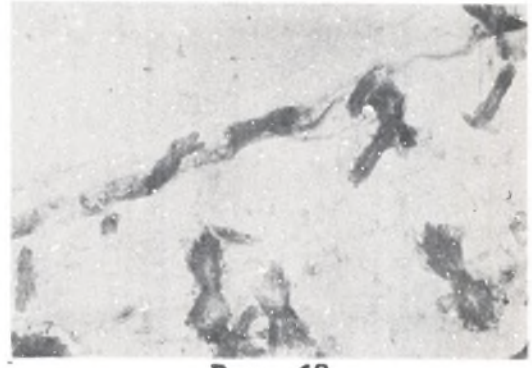
Rys. 15



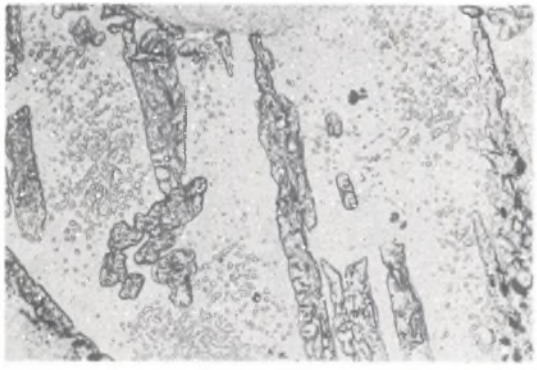
Rys. 16



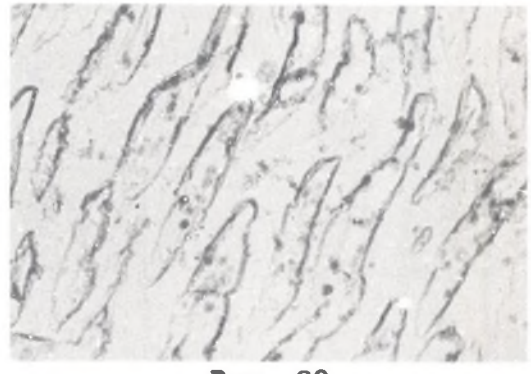
Rys. 17



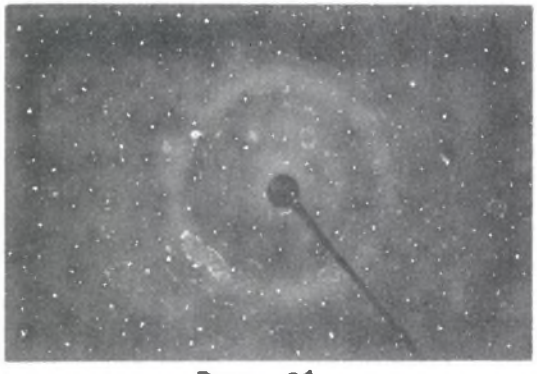
Rys. 18



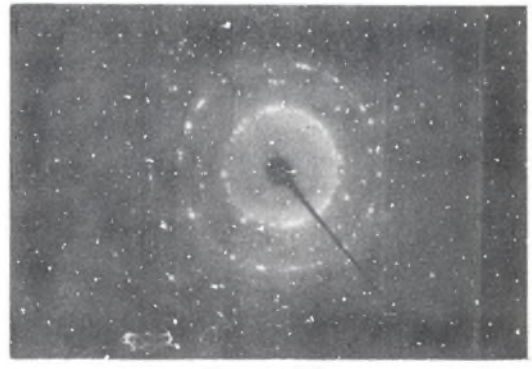
Rys. 19



Rys. 20



Rys. 21



Rys. 22

Opis rysunków

| Nr rys. | Starzenie temperatura °C | Starzenie czas godz. | Struktura | Powiększenie x |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 400 | 100 | Struktura po przesyceniu i starzeniu – dendrytyczne wydzielenie węglika TiC na granicach ziarn ferrytu $\delta$ | 30.000 |
| 16 | 500 | 100 | Struktura jw. – łańcuszkowe wydzielenia węglika TiC w ferrycie $\delta$ ; wokół wydzieleń TiC a także na granicy ziarn ferrytu $\delta$ skupienia drobnych cząstek fazy przejściowej | 5.000 |
| 17 | 500 | 100 | Struktura jw. – łańcuszkowe wydzielenie TiC w ferrycie $\delta$ w otoczeniu drobnych cząstek fazy przejściowej (szczegół rys. 16) | 40.000 |
| 18 | 600 | 5 | Struktura jw. – skupienia fazy przejściowej na granicy faz i w ziarnach ferrytu $\delta$ , a także na wydzieleniach TiC | 25.000 |
| 19 | 600 | 100 | Struktura jw. – koalescencja fazy przejściowej oraz zarodkowanie fazy $\sigma$ w ferrycie $\delta$ | 5.000 |
| 20 | 700 | 1 | | 20.000 |
| 21 | 400 | 100 | Dyfraktogram dendrytycznego wydzielenia węglika TiC z rys. 15 | Dyfrakcja selektywna |
| 22 | 600 | 5 | Dyfraktogram wydzieleń z rys. 18, odpowiadający fazie przejściowej oraz węglikowi TiC | Dyfrakcja selektywna |

wielkości cząstek, które po 100 godzinach starzenia przyjmują postać dużych wydzieleń płytkowych (rys. 19). Na ogół podobnie przebiega proces wydzielania faz w temperaturze 700°C. Jednak w tych warunkach płytkowe wydzielania fazy przejściowej występują już po 1 godzinie starzenia (rys. 20).

Dyfrakcja elektronowa umożliwiła identyfikację wydzieleń wyekstrahowanych ze stali starzonej. Stwierdzono, że wydzielenia dendrytyczne i regularne wyekstrahowane na replikach ze stali starzonej w temperaturze 400 i 500°C odpowiadają węglikowi tytanu TiC (rys. 21 i tablica 4), zaś drobne cząstki fazy przejściowej posiadają sieć regularną przestrzennie centryczną o odległościach między płaszczyznami sieciowymi zbliżonych do sieci chromu (tablica 4). Natomiast wydzielenia wyekstrahowane ze stali starzonej w temperaturze 600 i 700°C wykazują refleksy odpowiadające fazie przejściowej oraz węglikowi TiC, co świadczy o bezpośrednim sąsiedztwie obu faz (rys. 22 i tablica 4).

Tablica 4

Wyniki identyfikacji wydzieleń metodą dyfrakcji elektronowej

| Wartości odległości między płaszczyznami sieciowymi "d" Å | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wydzielenia dendrytyczne (z rys. 15) i regularne (z rys. 17) | TiC | Drobne wydzielenia na granicy ziarn ferrytu δ (z rys. 16) | Cr | Wydzielenia z rys. 19 | TiC | Cr |
| 2,50 | 2,49 | 2,04 | 2,052 | 2,50 | 2,49 | - |
| 2,16 | 2,15 | 1,43 | 1,436 | 2,17 | 2,15 | - |
| 1,52 | 1,52 | 1,48 | 1,172 | 2,06 | - | 2,052 |
| 1,31 | 1,300 | 1,02 | 1,014 | 1,51 | 1,52 | - |
| 1,25 | 1,245 | 0,91 | 0,909 | 1,45 | - | 1,436 |
| 1,09 | 1,079 | 0,83 | 0,829 | 1,31 | 1,300 | - |
| 1,05 | 0,99 | 0,77 | 0,768 | 1,26 | 1,245 | - |
| 0,96 | 0,965 | 0,72 | 0,718 | 1,18 | - | 1,172 |
| 0,87 | 0,88 | 0,68 | 0,677 | 1,1 | - | 1,014 |

## 5. Dyskusja wyników

Wyniki przeprowadzonych badań umożliwiają przeprowadzenie szczegółowej analizy procesu wydzielania faz w stali 18-8 z dodatkiem Mo i Ti starzonej w zakresie temperatur 400-800°C.

Stal przesycona posiada strukturę wielofazową, zawierającą oprócz austenitu ok. 20% ferrytu $\delta$ oraz nieznaczną ilość węglików głównie tytanu TiC (tablica 2 i 3). Przesycone roztwory $\gamma$ i $\delta$ zawierają zmienną zawartość składników stopowych a szczególnie chromu i niklu. Przeciętna zawartość tych składników w austenicie wynosi ok. 18% Cr i 10% Ni, zaś w ferrycie $\delta$ odpowiednio 21% Cr i 7% Ni (rys. 4).

Istotny wpływ na własności badanej stali wywiera proces starzenia. Zmiany własności mechanicznych wywołane w tym przypadku wydzielaniem się faz międzymetalicznych z przesyconych roztworów zależą od temperatury i czasu wygrzewania stali.

Badania termomagnetyczne wskazują, że nagrzewanie stali przesyconej do temperatury ok. 870°C powoduje rozpad fazy ferromagnetycznej, tj. ferrytu $\delta$ (rys. 3). Rozpad tej fazy na austenit niskostopowy i fazy międzymetaliczne potwierdzają także badania rentgenograficzne i metalograficzne. Na rentgenogramach stali przesyconej, a następnie starzonej w temperaturze 600°C przez 100 godzin zaznacza się wyraźne osłabienie natężenia refleksów od ferrytu $\delta$ (rys. 5d). Po tym samym czasie wygrzewania stali w temperaturze 700 i 800°C refleksy te zanikają zupełnie, a pojawiają się refleksy fazy $\sigma$ w otoczeniu linii (111) austenitu (rys. 5e i f). Obniżenie natężenia refleksów fazy $\sigma$ po starzeniu stali w temperaturze 800°C wynika z pozornego zmniejszenia ilości tej fazy, spowodowanego jej koagulacją (rys. 14, tablica 2).

Przebiegowi procesu wydzielania faz międzymetalicznych przy starzeniu stali towarzyszą zmiany własności mechanicznych. Jednak wydzielenia dostrzegalne są na ogół nieco później niż wywołane nimi zmiany własności mechanicznych, a zwłaszcza twardości.

W stali starzonej w temperaturze 400°C początkowo twardość utrzymuje się na poziomie twardości stali przesyconej tj. ok.

180 HV. Natomiast wygrzewanie stali w tych warunkach przez 5 godzin i dłużej powoduje wzrost twardości, która po 100 godzinach starzenia osiąga wartość ok. 210 HV (rys. 1). Obserwowany wzrost twardości związany jest z zarodkowaniem dendrytycznego węglika TiC na granicach ziarn ferrytu $\delta$ (rys. 15) oraz zapoczątkowaniem procesu wydzielania fazy przejściowej, wyrażającym się nieznacznym zaciemnieniem przygranicznych obszarów ziarn ferrytu $\delta$. Powolny proces wydzielania w temperaturze 400°C wynika z ograniczonej szybkości dyfuzji atomów substytucyjnych w ferrycie $\delta$ (temperatura "zamarzania" atomów substytucyjnych w ferrycie), stąd zarodkowanie TiC oraz fazy przejściowej jest możliwe jedynie w obszarach o dużej ilości dyslokacji i innych wad budowy krystalicznej, tj. na granicach oraz w pobliżu granic ziarn ferrytu $\delta$. Proces wydzielania węglika TiC oraz fazy przejściowej w temperaturze 500°C przebiega na ogół podobnie. Jednak wskutek przyspieszenia dyfuzji atomów substytucyjnych zarodkowanie wydzieleń zachodzi przy znacznie krótszych czasach starzenia stali, także wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$. Wygrzewanie stali sprzyja zwiększeniu ilości zarodków węglika TiC, wydzielającego się w ferrycie $\delta$ głównie na dyslokacjach w postaci łańcuszków. Węglik ten na skutek postępujących procesów koalescencji przyjmuje kształt drobnych wydzieleń regularnych (rys. 16 i 17). Równocześnie z tym zjawiskiem zachodzi przyspieszony proces wydzielania drobnych cząstek fazy przejściowej, głównie w pobliżu granic ziarn ferrytu $\delta$ oraz wokół węglików tytanu (rys. 7, 16 i 17). Faza ta, o stałych sieciowych zbliżonych do sieci chromu i ferrytu posiada skład chemiczny odpowiadający w przybliżeniu fazie $\sigma$ układu Fe-Cr [30].

Zarodkowanie fazy przejściowej przebiega prawdopodobnie poprzez migrację atomów chromu i powstawanie obszarów wzbogaconych w chrom, podobnych do stref GUINIER-PRESTONa, tworzących zarodki koherentne z osnową. Długotrwałe wygrzewanie stali sprzyja wzrostowi tych zarodków i wydzielaniu fazy przejściowej, na skutek zerwania koherencji. Natomiast zwiększenie ilości i wielkości cząstek wydzielonej fazy w obrębie granic faz i ziarn ferrytu $\delta$, a także wokół węglików TiC, wytłumaczyć

można przyspieszeniem procesów dyfuzji atomów chromu w obszarach o podwyższonej ilości defektów struktury. Zarodkowanie węglika TiC oraz fazy przejściowej jest przyczyną ciągłego wzrostu twardości, której maksimum ok. 230 HV występuje po ok. 100 godzinach starzenia (rys. 1b). Omówiony zakres procesu wydzielania faz stanowi pierwsze stadium starzenia badanej stali.

Proces starzenia stali w temperaturze 600 i 700°C wykazuje znacznie przyspieszony przebieg rozpadu przesyconego roztworu $\delta$, wyrażający się występowaniem wyraźnego maksimum na krzywych twardości (rys. 1c i d). W temperaturze 600°C proces ten zapoczątkowany jest głównie w pobliżu granic ziarn ferrytu wydzielaniem się węglika TiC, a następnie fazy przejściowej, która na skutek procesów koalescencji grupuje się wokół wydzielonego węglika tytanu (rys. 8 i 18). Wygrzewanie stali zwiększa intensywność zarodkowania fazy przejściowej także wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$. Faza ta w wyniku procesów koalescencji przyjmuje po długotrwałym starzeniu stali postać wydzieleń pasmowych (rys. 9 i 19). Zjawisko to powoduje znaczne obniżenie twardości stali i można je uważać za drugie stadium starzenia.

Wygrzewanie stali w temperaturze 700°C znacznie przyspiesza proces rozpadu ferrytu $\delta$. Wzrost szybkości dyfuzji atomów chromu w tych warunkach powoduje przyspieszony proces zarodkowania fazy przejściowej i węglika TiC, szczególnie wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$ (rys. 10). Przedłużenie czasu wygrzewania wywołuje koalescencję fazy przejściowej i powstawanie płytkowych wydzieleń fazy $\sigma$ (rys. 11, 12 i 20). Dyfuzyjny wzrost fazy $\sigma$ stanowi trzecie stadium starzenia i powoduje podwyższenie twardości stali, widoczne wyraźnie na rys. 1d.

Mechanizm wydzielania fazy $\sigma$ stanowi odrębne zagadnienie. Jednak wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że faza ta powstaje na skutek postępujących procesów koalescencji fazy przejściowej przez przebudowę sieci regularnej przestrzennie centrycznej na tetragonalną fazy $\sigma$.

Przypuszczenia te znajdują potwierdzenie w procesie starzenia stali w temperaturze 800°C. W tych warunkach, na skutek

przyspieszenia dyfuzji atomów chromu i żelaza zachodzi bezpośrednie wydzielanie fazy $\sigma$ z ferrytu $\delta$ w postaci płytkowej, bez występowania fazy przejściowej (rys. 13). Dalsze wygrzewanie stali sprzyja zwiększeniu ilości wydzieleń płytkowych, które pod wpływem starzenia ulegają koagulacji (rys. 14). Równocześnie z tym procesem wydzielanie fazy $\sigma$ zachodzi także na granicach ziarn austenitu. Zarodkowanie oraz rozwój wydzieleń fazy $\sigma$ prowadzi do ciągłego wzrostu twardości stali, bez występowania wyraźnego maksimum (rys. 1e).

Omówiony przebieg zjawisk ma zasadniczy wpływ na własności stali starzonej. Zestawienie wyników $R_m$, $R_{02}$, HV i $A_5$ stali starzonej w zakresie temperatur 400 do 800°C przez 100 godzin wykazuje charakterystyczne podobieństwo (rys. 2). Najwyższe własności wytrzymałościowe za wyjątkiem twardości posiada stal po starzeniu w temperaturze 400°C. Ten wzrost własności wytrzymałościowych oraz obniżenie plastyczności stali związane są z blokującym oddziaływaniem drobnych wydzieleń dendrytycznych węglika TiC oraz zarodkujących w pobliżu granic ziarn ferrytu $\delta$ cząstek fazy przejściowej na przemieszczanie się dyslokacji.

Wzrost temperatury starzenia do 500°C obniża nieco wytrzymałość i granicę plastyczności stali na skutek częściowej koalescencji węglika TiC oraz fazy przejściowej, szczególnie w obrębie granic ziarn ferrytu $\delta$ oraz wokół wydzielonego węglika tytanu. W tych warunkach uwidacznia się jednak wyraźny wzrost twardości, związany z kruchością w 485°C, właściwą dla stali austenitycznych zawierających ferryt $\delta$. W dotychczasowych poglądach odnośnie występowania tego zjawiska za przyczyny przyjmowano niejednorodność koncentracji składników stopowych w ferrycie $\delta$ w początkowym stadium wydzielania fazy $\sigma$. Natomiast na podstawie przeprowadzonych badań wynika, że wymieniona kruchość stali spowodowana jest dwoma czynnikami, a mianowicie:

- intensywnym wydzielaniem się w ferrycie $\delta$ fazy przejściowej;
- wydzielaniem się na granicach ziarn oraz lokalnie wewnątrz ziarn ferrytu $\delta$ węglika tytanu TiC.

Znaczne obniżenie własności wytrzymałościowych i wzrost plastyczności stali po starzeniu w temperaturze 600°C związany jest z procesem koalescencji fazy przejściowej i zapoczątkowaniem wydzielania fazy $\sigma$. Ponowny wzrost wytrzymałości, granicy plastyczności i twardości oraz znaczne obniżenie plastyczności stali starzonej w 700°C wynika z dyfuzyjnego wzrostu wydzieleń fazy $\sigma$ w obszarach zajmowanych uprzednio przez ferryt $\delta$. Natomiast nieznaczne obniżenie wytrzymałości stali po starzeniu w temperaturze 800°C spowodowane jest koagulacją płytkowych wydzieleń fazy $\sigma$, zaś dalsze obniżenie plastyczności - wydzielaniem się tej fazy na granicach ziarn austenitu.

## Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Stal przesycona z temperatury 1250°C w wodzie posiada strukturę wielofazową: austenit, ok. 20% ferrytu $\delta$ oraz nieznaczną ilość węglików, głównie TiC.

2. Poszczególne fazy posiadają zmienną zawartość składników stopowych, a szczególnie chromu i niklu; przeciętna zawartość tych składników w austenicie wynosi ok. 18% Cr i 10% Ni, zaś w ferrycie $\delta$ odpowiednio 21% Cr i 7% Ni.

3. W stali starzonej, zależnie od temperatury i czasu wygrzewania zarysowują się wyraźnie trzy stadia:

- pierwsze stadium, charakteryzuje wzrost twardości wywołany wydzielaniem się w ferrycie $\delta$ węglika TiC oraz fazy przejściowej i występuje po długotrwałym starzeniu w temperaturze 400 i 500°C oraz po krótkotrwałym wygrzewaniu stali w 600 i 700°C;
- drugie stadium, charakteryzuje znaczne obniżenie twardości wywołane procesami koalescencji TiC, a szczególnie fazy przejściowej i występuje po długotrwałym wygrzewaniu stali w temperaturze 600 i 700°C;
- trzecie stadium, charakteryzuje ponowny wzrost twardości wywołany zarodkowaniem i dyfuzyjnym wzrostem fazy $\sigma$; w temperaturze 600-700°C przez przebudowę sieci regularnej prze-

strzennie centrycznej fazy przejściowej na tetragonalną fazy $\sigma$, zaś w temperaturze 800°C bezpośrednio z ferrytu $\delta$.

4. Ilość wydzielonej fazy $\sigma$ po długotrwałym starzeniu stali w temperaturze 700 i 800°C wynosi wagowo ok. 7%.

5. Najwyższe własności wytrzymałościowe za wyjątkiem twardości osiąga stal po starzeniu w temperaturze 400°C, a mianowicie w stosunku do stanu przesyconego wzrastają: $R_m$ z ok. 62 do ok. 78 kG/mm; $R_{02}$ z ok. 33 do ok. 37 kG/mm$^2$; H z ok. 180 do 220 HV, natomiast wydłużenie względne $A_5$ zmniejsza się z ok. 45 do ok. 32%.

6. Najmniejsze wydłużenie względne $A_5$ ok. 15% osiąga stal po długotrwałym wygrzewaniu w temperaturze 800°C.

LITERATURA

[1] Irvine K.J., Llewellyn D.T., Pickering F.B.: J. Iron Steel Inst., 199, 1961, s. 153.

[2] Honeycombe R.W.K.: Iron Steel Inst., 35, 1962, s. 576.

[3] Westgren A.: Jernkontorets Annal., 511, 1933.

[4] Stickler R., Vinckier A.: Trans. Met. Soc. AIME, 224, 1962, s. 1021.

[5] Philibert J., Henry G., Robert M., Plateau J.: Memoires Scient. Rev. Metallurg., 8, 1961, s. 557.

[6] Philibert J., Henry G., Robert M., Plateau J.: C.r.Acad. Sci., 252, 1961, s. 1320.

[7] Łaszko N.F., Eremin N.I.: Fazowyj analiz i struktura austenitnych stalej, Maszgiz, Moskwa, 1957.

[8] Castro R., Guenssier A.: Rev. Metallurgie, 57, 1960, s.715.

[9] Haddrill D.M., Younger R.N., Baker R.: Acta Metallurgica, 9, 1961, s. 982.

[10] Irvine K.J. i współpr.: J. Iron Steel Inst., 196, 1960, s. 166.

[11] Younger R.N., Baker R.G.: J. Iron Steel Inst., 196, 1960, s. 188.

[12] Aswegan J.S.T., Honeycombe R.W.K.: Acta Metallurgica, 10, 1962, s. 262.

[13] Pickering F.B., Burns K.W., Keown S.R.: Fifth International Congress for Electron Microscopy, Philadelphia, 1962, CC-4.

[14] Younger R.N., Haddrill D.M., Baker R.G.: Fifth International Congress for Electron Microscopy, Philadelphia, 1962, CC-3.

[15] Nicholson M.E., Samans C.H., Shortsleeve F.J.: TASM, 44, 1952, s. 601.

[16] Bergman B.G., Schoemaker D.P.: Journ. Chem. Phys., 19, 1951, s. 515.

[17] Buchholtz H., Krächter K., Kraemer F.: Arch. Eisenhüttenw., 24, 1953, s. 113.

[18] Kirbky H.W., Morley J.I.; J. Iron Steel Inst., 158, 1948, s. 289.

[19] Beljakow Ł.N., Liwszyc B.G.: Mietałłurgia i topliwo, 5, 1961, s. 1961.

[20] Cina B., Levender D.J.: J.Iron Steel Inst., 174, 1953, s. 97.

[21] Koh P.K.; J. Metals, 5, 1953, s. 339.

[22] Andrews K.W., Brooks P.E.: Metal Treatment, 2, 1951, s. 301.

[23] Goldschmidt H.J., Research, 2, 1949, s. 343, Iron Steel Inst., Spec. Rept., 43, 1951, s. 249.

[24] Wiegand H., Doruk M.: Arch. Eisenhüttenw., 33, 1962, s. 559.

[25] Bergman G., Schoemaker D.P.: Acta Cryst., 7, 1954, s. 857.

[26] Arnfelt H., Westgren A.: Jernkontorets Annal., 119,1935, s. 185.

[27] Westgren A.; Science Repts. Tôhoku Univ.,K.Honda Anniv., 1936, s. 852.

[28] Zaletajewa R.P., Łaszko N.F. i współpr.: Dokł. ANSSSR, 81, 1951, s. 415.

[29] Adamczyk J.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Mechanika 15, 1962, s. 21.

[30] Adamczyk J.: Praca doktorska, Biblioteka Katedry Metaloznawstwa Pol.Śl., Gliwice, 1964.

[31] Thomas G.: Transmission Electron Microscopy of Metals, New York - London, 1962.

[32] Gorelnik S.S., Rastorgujew Ł.N., Skakow Ju.A.: Rentgenograficzeskij i elektronograficzeskij analiz mietałłow, Moskwa, 1963.

ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ СТАРЕНИИ СТАЛИ
18-8 СОДЕРЖАЩЕЙ Mo И Ti

Р е з ю м е.

Исследовано процессы распада $\gamma$ и $\delta$ растворов стали 18-8 содержащей 2,03% Mo и 0,79% Ti и их влияние на механические свойства остаренной стали. Закалённая с температуры 1250°C сталь подвергалась старению в интервале температур с 400 до 800°C в течение 15 минут до 100 часов.

Констатировано, что распад пересыщенного $\delta$-феррита начинается уже при 400°C спустя 100 часов выдержки, с выделением по границам зерен дендритического карбида титана TiC и зарождением переходной фазы с кубической О.Ц. структурой, сближеной к ячейке хрома. Переходная фаза коалисцирует и под влиянием выдержки стали при 600 и 700° образует пластинки, которые превращаются в $\sigma$-фазу. Старение стали при температуре 800°C ведет к непосредственному выделению пластинок $\sigma$-фазы из $\delta$-феррита, которые при продолжении выдержки коагулируют. Одновременно, зарожение $\sigma$-фазы наступает тоже по границам зёрен аустенита, что ведет к значительному увеличению хрупкости стали.

PRECIPITATION PROCESS DURING AGING OF 18-8 STEEL CONTAINING 2,03% Mo AND 0,79% Ti

Investigations of process of the phase precipitation during aging of 18-8 steel containing 2,03% Mo and 0,79% Ti have been carried out. Steel having $\gamma + \delta$ structure after water quenching from 1250 C had been aged within the range from 400 to 800 C for 15 min to 100 h. It has been established, that the decomposition of supersaturated $\delta$ - solution starts at 400°C - at a long time soaking - by precipitation of the dendritic carbide TiC on grain boundaries and by nucleation of the transitional phase, which has body - centered cubic crystal structure and parameter approximate to this of Cr.
When steel is soaked in the range from 600 to 700 C, the coalescence of transitional phase occurs and this is a preliminary stage of $\sigma$ phase nucleation.

However, during soaking of steel at 800 C, the $\sigma$ phase precipitation directly from $\delta$ - ferrite has place, without appearance of the transitional phase.

Influence of precipitation process on the tensile properties of investigated steel has also been established.