

Ryszard BARCIK, Marek HETMAŃCZYK

Instytut Inżynierii Materiałowej

RENTGENOGRAFICZNA METODA ILOŚCIOWEGO OZNACZANIA AUSTENITU SZCZĄTKOWEGO W STALACH NARZĘDZIOWYCH STOPOWYCH DO PRACY NA ZIMNO

Streszczenie. W pracy omówiono oddziaływanie austenitu szczątkowego na własności stali stopowych oraz przedstawiono metodę dyfraktometrycznej oceny austenitu szczątkowego w stali NC10 po obróbce cieplnej. Przeprowadzone badania potwierdziły w pełni przydatność wymienionej metody badawczej w analizie strukturalnej wysokostopowych stali narzędziowych.

1. Wstęp

Stale narzędziowe stopowe do pracy na zimno posiadają po hartowaniu wielofazową strukturę składającą się z osnowy martenzytycznej, wydzieleni węglików oraz austenitu szczątkowego. Zawartość austenitu szczątkowego w strukturze zahartowanych stali narzędziowych stopowych do pracy na zimno waha się, zależnie od składu chemicznego i warunków obróbki cieplnej, od kilku do kilkudziesięciu procent [1]. Austenit szczątkowy jako faza metastabilna wykazuje skłonność do przejścia w fazę trwałą, a kinetyka tej przemiany różni się od kinetyki przemiany austenitu pierwotnego. Przemianie austenitu szczątkowego towarzyszy zmiana wymiarów i własności stali. Zagadnieniom tym poświęcono szereg prac badawczych, jednak dotychczas brak jednoznacznej oceny wpływu austenitu szczątkowego na własności stali narzędziowych. W dużym stopniu wiąże się to z jednoczesnym oddziaływaniem na własności stali pozostałych składników strukturalnych - ponadto zmiana ilości austenitu szczątkowego w strukturze towarzyszą zawsze zmiany substruktury osnowy α oraz procesy wydzielania węglików. Rozpatrując ogólne założenia odnośnie oddziaływania austenitu szczątkowego na własności wytrzymałościowe i plastyczne stali należy stwierdzić, że posiada on zbliżoną do martenzytu wartość modułu sprężystości, obie fazy wykazują również koherencje sieci krystalograficznej [2]. Wynika stąd, że w zakresie odkształceń sprężystych zarówno martenzyt jak i austenit szczątkowy odkształcają się jednakowo, a wpływ austenitu szczątkowego na własności stali przejawiać się będzie jedynie wtedy, kiedy naprężenie wywołane obciążeniem przekracza jego granicę plastyczności. Jeżeli wytrzymałość kohezyjna martenzytu będzie mniejsza od granicy plastyczności austenitu, wówczas pierwsze pęknięcie może utworzyć się w martenzytcie. Przyjmuje się [3],

że austenit szczątkowy zwiększa wytrzymałość kohezyjną i zmniejsza krytyczne naprężenie styczne, dlatego przy rozważaniu jego wpływu na wytrzymałość stali należy zawsze uwzględniać rodzaj stanu naprężeń panujących w konkretnych warunkach obciążenia. W pracy Wyszkowskiego [4] stwierdzono korzystny wpływ austenitu szczątkowego na udurowienie, doraźną wytrzymałość na zginanie i rozciąganie wysokowęglowych stali narzędziowych, przy równoczesnym obniżeniu wytrzymałości zmęczeniowej, co spowodowane jest prawdopodobnie ujemnym wpływem austenitu na opór ścinania.

Prowadząc badania nad wpływem austenitu szczątkowego na wytrzymałość zmęczeniową stali narzędziowych przy bardzo wysokich obciążeniach ścisających Żmihorski stwierdził, że najlepsze własności wykazywała stal posiadająca w swej strukturze około 10% austenitu szczątkowego [5]. Zwraca jednocześnie uwagę, że zbyt duża zawartość austenitu szczątkowego w strukturze stali narzędziowej obniża jej twardość i wytrzymałość oraz zwiększa podatność do odkształceń plastycznych. To ostatnie stwierdzenie potwierdzone zostało również w dalszych pracach [6]. Nutting wykluczył poglądy wiążące podwyższoną ciągliwość stali z obecnością austenitu szczątkowego w strukturze [7]. Cohen [8] uważa, że austenit szczątkowy wpływa niekorzystnie na własności stali narzędziowych, co związane jest z jego nietrwałością i może doprowadzić podczas pracy narzędzia do powstania martenzytu nieodpuszczonego a w konsekwencji do wzrostu kruchości stali. Spotyka się również pogląd, że przy zawartości poniżej 30% austenit szczątkowy nie wpływa w istotny sposób na własności mechaniczne stali [9]. Obecność austenitu szczątkowego w strukturze pogarsza stabilność wymiarów narzędzi [10], co jest wynikiem różnic w objętości właściwej austenitu i martenzytu oraz różnych współczynników rozszerzalności cieplnej obu faz.

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że autorzy poszczególnych prac badawczych różnią się między sobą znacznie w ocenie wpływu austenitu szczątkowego na własności stali narzędziowych. Wydaje się, że wielofazowa struktura stali narzędziowych oraz złożone stany naprężeń, w jakich pracują narzędzia, nie pozwalają jednoznacznie określić oddziaływania austenitu szczątkowego na własności, które zależą przede wszystkim od morfologii osnowy fazy α i wydzieleni węglików.

Do ilościowego określenia zawartości austenitu szczątkowego w stali stosuje się wiele metod, z których najważniejsze są: metalograficzne, magnetyczne oraz rentgenowskie. Najbardziej interesujące wydają się niektóre odmiany metod rentgenowskich, pozwalające określać zawartość austenitu w szerokim zakresie i nie wymagające stosowania wzorców.

W pracy badano możliwość zastosowania metody dyfraktometrycznej do ilościowej analizy austenitu szczątkowego dla stali narzędziowej stopowej do pracy na zimno.

2. Teoretyczne podstawy zastosowanej metody określania zawartości austenitu szczątkowego

Powszechnie stosowaną rentgenowską metodą analizy ilościowej austenitu szczątkowego jest technika zaproponowana przez Averbacha i Cohena [11], a następnie rozwinięta przez Fuchsa [12]. Podstawą tej metody jest proporcjonalna zależność całkowitego natężenia linii interferencyjnych badanej fazy od jej udziału objętościowego w stopie. Metoda ta oparta jest na pomiarze całkowitych natężeń wybranych linii interferencyjnych dwóch faz wchodzących w skład danej próbki, przy czym jedna faza stanowi wzorzec wewnętrzny dla drugiej.

C całkowite natężenie linii interferencyjnych wyraża wzór:

$$I_{hkl} = P_{hkl} \cdot V \quad (1)$$

gdzie:

$$P_{hkl} = k \frac{1}{V^2} (PL) F_{hkl}^2 p \cdot e^{-2M} \cdot \frac{1}{2\mu} \quad (2)$$

stanowi względne natężenie promieniowania ugiętego na płaszczyznach o wskaźnikach hkl. Czynniki tworzące wyrażenie (1) i (2) mają następujące znaczenie:

- V - udział objętościowy oznaczanej fazy,
- v - objętość komórki elementarnej,
- PL - czynnik polaryzacyjny - Lorentza,
- F_{hkl} - czynnik strukturalny,
- p - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych,
- e^{-2M} - czynnik temperaturowy Debye-Wallera,
- μ - średni liniowy współczynnik absorpcji,
- k - stała proporcjonalności, zależna od natężenia wiązki pierwotnej, warunków wykonywania rentgenogramu i długości stosowanego promieniowania. Stała k jest niezależna od rodzaju i ilości fazy oraz od położenia linii interferencyjnych. Znajomość wartości tej stałej potrzebna jest jedynie w przypadku określania intensywności bezwzględnych.

Czynnik polaryzacyjny - Lorentza określony jest wzorem:

$$(P.L) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3)$$

gdzie:

- θ - kąt ugięcia Bragga.

Czynnik strukturalny ma postać:

$$F_{hkl} = \sum f e^{2\pi i (hk+kv+lw)} \quad (4)$$

gdzie:

f - czynnik rozpraszania atomowego zależny od składu badanej stali.

Czynnik temperaturowy e^{-2M} uwzględnia wpływ średniego kwadratu amplitudy drgań termicznych atomów sieci w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn odbijających na natężenie promieniowania ugiętego. Czynnik ten określony jest wzorem:

$$e^{-2M} = e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \quad (5)$$

Wartość B można obliczyć na podstawie wzoru podanego w licznych tablicach [13].

Wartość czynnika absorpcyjnego $\frac{1}{2\mu}$ słuszna jest tylko dla metody dyfraktometrycznej. Liniowy współczynnik absorpcji μ dla danej długości fali zależy od składu chemicznego austenitu i martenzytu. Na ogół przyjmuje się dla obydwu faz jeden liniowy współczynnik absorpcji obliczany na podstawie średniego składu stali. Jest to jednak założenie o tyle zawodne, na ile możliwa jest segregacja pierwiastków stopowych.

Równanie (1) można zapisać osobno dla austenitu i osobno dla martenzytu, przyjmując dla tych faz odpowiednie wartości wszystkich czynników (oprócz k) i oznaczenia γ i α :

$$I_{\alpha} = R_{\alpha} \cdot V_{\alpha} \quad (6)$$

$$I_{\gamma} = R_{\gamma} \cdot V_{\gamma}$$

Ponieważ w składzie badanej stali narzędziowej stopowej do pracy na zimno występują węgliki, dlatego przyjmuje się, że:

$$V_{\alpha} + V_{\gamma} + V_w = 100\% \quad (7)$$

gdzie:

V_{α} , V_{γ} , V_w - odpowiednio udziały objętościowe martenzytu, austenitu i węglików w stali.

Z równań (6) i (7) otrzymuje się wzór określający objętościowy udział austenitu w stali:

$$V = \frac{C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} (1 - V_w)}{1 + C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

gdzie:

$$C = \frac{P_{Ox}}{P_{\beta}}$$

Rentgenograficzną metodę analizy ilościowej austenitu opracowaną przez Averbach'a i Cohena [11] udoskonalili liczni jej późniejsi użytkownicy i zwrócili uwagę na szereg czynników, które utrudniają analizę i wpływają na jej dokładność. Do czynników tych zaliczone są: mikroabsorpcja, ekstynkcja, wielkość ziarna, uprzywilejowana orientacja ziarn i stan powierzchni próbki. Czułość i dokładność analizy można znacznie poprawić przez dobór promieniowania i wykorzystanie optymalnego dla danych warunków zestawu linii interferencyjnych. Szereg prac dotyczących powyższej metody wyczerpująco omawia wpływ wymienionych czynników i podaje oryginalne sposoby ich eliminowania oraz polepszenia wykrywalności i podnoszenia dokładności [14+16].

Zależność pomiędzy względnym natężeniem linii interferencyjnych a udziałem objętościowym fazy w próbce wyrażona równaniem (1) została wyprowadzona przy założeniu statystycznie przypadkowej orientacji ziarn. Uprzywilejowana orientacja ziarn zmienia prawdopodobieństwo znalezienia się danych płaszczyzn w położeniu spełniającym warunek interferencji, a tym samym zmienia natężenie całkowite wiązki odbitej i powoduje błąd analizy ilościowej. Jedynym możliwym do praktycznego zastosowania sposobem wyeliminowania wpływu tekstury jest oparcie analizy na pomiarze natężeń możliwie dużej liczby linii interferencyjnych martenzytu i austenitu rejestrowanych przy szybkim ruchu obrotowym próbki w płaszczyźnie naświetlania.

3. Materiał i metodyka badań

Badania rentgenograficzne przeprowadzono na stali narzędziowej stopowej do pracy na zimno o składzie chemicznym podanym w tabelicy I.

Tablica I

Skład chemiczny badanej stali

Gatunek stali	Skład chemiczny %					
	C	Mn	Si	P	S	Cr
NC40	1,70	0,42	0,39	0,023	0,027	11,51

Próbki do badań wykonane z prętów walcowanych o średnicy około 25 mm austenityzowane przy temperaturach 950°C, 1050°C i 1150°C w czasie 0,5 godziny, a następnie odpuszczano przy temperaturach 150, 200, 250, 300, 400 i 450°C w ciągu 2 godzin. Austenityzowanie próbek przeprowadzono w

piecu PSK-1 z elektronicznym regulatorem temperatury, natomiast pozostałe zabiegi obróbki cieplnej wykonano w piecu muflowym PEM-2.

Badania rentgenowskie dyfraktometryczne przeprowadzono na próbkach płaskich o wymiarach 3x10x30 mm, obrobionych cieplnie. Dla próbek odpuszczonych badania wykonano tylko dla temperatury austenitizacji 950°C. Powierzchnie próbek szlifowano mechanicznie, a następnie polerowano elektrolitycznie celem usunięcia odkształconej warstwy powierzchniowej. Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono jakościową analizę występujących faz i ilościową analizę fazową austenitu szczątkowego.

Zawartość węglików w stali określano drogą elektrolitycznej ekstrakcji faz ze stali.

Badania rengenograficzne przeprowadzono na dyfraktometrze JDX-7S firmy Jeol. Stosowano promieniowanie filtrowane, którego źródłem była anoda kobaltowa zasilana napięciem 40 KV, przy natężeniu 20 mA. Do ilościowej analizy użyto licznika scyntylacyjnego zasilanego napięciem 1050 V, rejestrując graficznie natężenie promieniowania odbitego od płaszczyzn (110) α i (111) δ w funkcji 2θ , przy szybkości licznika 1/16° na minutę i szybkości taśmy 300 mm/h. Dla każdej próbki wykonano trzy zapisy dyfraktometryczne, a każdy zapis planimetrowano pięciokrotnie. Ilość austenitu obliczono w oparciu o każdy zapis z osobna, a następnie obliczano wartość średnią z trzech zapisów. Wartości czynników równania (2) tworzących współczynnik P obliczono zgodnie ze schematem podanym w pracy Karpa [16] i podano przykładowo w tablicy II.

Tablica II

Wartości czynników potrzebnych do obliczenia współczynnika P w równaniu (2) dla refleksów austenitu i martenzytu

hkl	θ [°C]	a [Å]	$\frac{1}{V_2}$	f	F ²	p	(P.L)	e ^{-2M}	P	C = $\frac{P\alpha}{P\beta}$
111	25,61	3,586	4.72.10 ⁻⁴	14,34	3288	8	8,260	0,96	98,5	1,335
110	26,11	2,872	1.784.10 ⁻³	14,24	810	12	7,910	0,96	131,6	

Wykrywalność austenitu szczątkowego zastosowaną metodą dyfraktometryczną wynosi 3÷4%, natomiast dokładność analizy wynosi 3÷5% bezwzględnych.

Dla jakościowej analizy fazowej wykonano zapisy dyfraktometryczne w dużym zakresie kątowym. Poszczególnym liniom na dyfraktogramach przypisano odpowiadające im wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} , na podstawie tablic [17]. Wartości te porównywano, celem identyfikacji faz, z rentgenowskimi diagramami wzorcowymi wybranymi z kartoteki ASTM [18].

4. Omówienie wyników badań

Na podstawie jakościowej analizy fazowej w badanej stali po hartowaniach i odpuszczaniach aż do temperatury 400°C zidentyfikowano linie pochodzące od martenzytu, austenitu i węglików typu M_7C_3 .

Procentową zawartość austenitu szczątkowego z uwzględnieniem zawartości węglików obliczono na podstawie wzoru (8). Uzyskane wyniki ilości austenitu szczątkowego wraz z ilością węglików w zależności od temperatur austenitizowania i odpuszczania przedstawiono w tablicach III i IV.

Tablica III

Zawartość procentowa węglików i austenitu szczątkowego w zależności od temperatur austenitizowania

Temperatura austenitizowania $^{\circ}\text{C}$	950	1050	1150
Zawartość węglików - V_w , %	15,3	12,6	10,8
Zawartość austenitu - V_d , %	12,2	28,1	51,7

Tablica IV

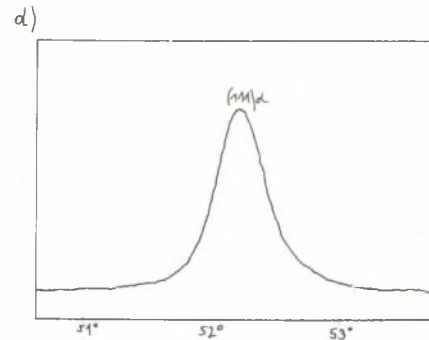
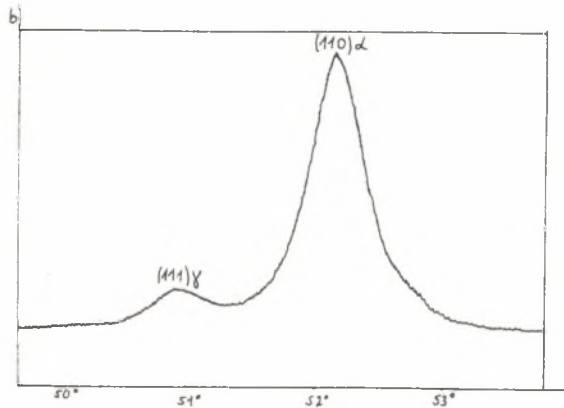
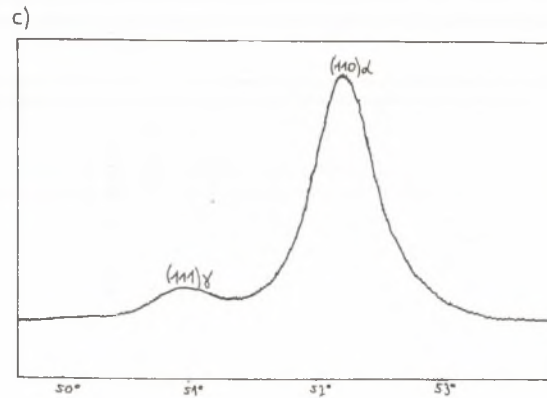
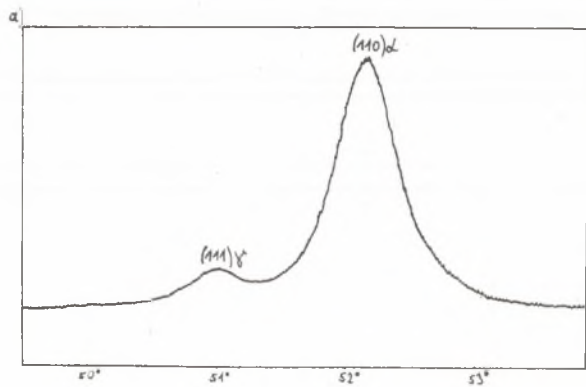
Zawartość procentowa węglików i austenitu szczątkowego w zależności od temperatur odpuszczania

Temperatura odpuszczania $^{\circ}\text{C}$	150	200	250	300	400	450
Zawartość węglików - V_w , %	15,4	15,6	15,8	15,9	16,0	16,4
Zawartość austenitu - V_d , %	12,2	12,1	11,9	11,8	11,6	-

Na rysunkach 1a, b, c, d przedstawiono przykładowo dyfraktogramy stali NC10 po hartowaniu i odpuszczaniu.

Z tablicy III i IV widać, że zawartość austenitu w próbkach zmienia się w zależności od sposobu ich obróbki cieplnej. W miarę podwyższania temperatury austenitizacji zwiększa się ilość austenitu szczątkowego z 12,2% po hartowaniu z 950°C do 51,7% po hartowaniu z temp. 1150°C . Podwyższenie natomiast temperatury odpuszczania stali powoduje rozkład austenitu szczątkowego tak, że na rentgenogramach próbek odpuszczonych przy temp. 450°C nie stwierdza się refleksów fazy γ .

Ilości austenitu określone dla poszczególnych próbek z różnych temperatur odpuszczania różnią się nieznacznie i mieszczą się na ogół w zakresie powtarzalności pomiarów. Przeprowadzone badania potwierdziły w pełni przydatność dyfraktometrycznej oceny wyznaczania ilości austenitu szczątkowego w stali NC10, zawierającej znaczne ilości węglików stopowych. Nie wymaga ona zastosowania dodatkowych wzorców i dzięki temu umożliwia dokładne i rzeczywiste określenie badanej fazy. Obliczenie czynników występujących w równaniu (2) pozwala na znaczne skrócenie czasu analizy badanych próbek z danego gatunku stali.



Rys. 1. Dyfraktogramy stali NC10

a - po hartowaniu w temp. 950°C, b - po hartowaniu i odpuszczaniu w temp. 200°C, c - po hartowaniu i odpuszczaniu w temp. 300°C, d - po hartowaniu i odpuszczaniu w temp. 450°C

LITERATURA

- [1] Geller J.A.: Instrumentalnyje stali, I-wo Mietażłurgia, Moskwa, 1968.
- [2] Kłark K.: Żaroproczyne splawy. Mietażłurgizdat. Moskwa 1957.
- [3] Niemczinskij A.L.: Mietażłowiedienie. Sbornik staliej. Sudpromizgiz, 1957.
- [4] Wyszkowski J.: Prace IMP, 2/1963.
- [5] Żmichorski E.: Archiwum Hutnictwa, Zeszyt 2/1962.
- [6] Moisiejew W.F., Jewtuszenko A.T.: Mietażłowiedienie i Tiermieżieszłaja Obrabotka Mietażłow. 2/1973.
- [7] Nutting J.: Metaloznawstwo stali stopowych. Hutnik 12/1969.
- [8] Cohen M.: Metal Progress, May 1947.
- [9] Smith M.C.: Osnovy fizyki splawow. Mietażłurgizdat. Moskwa 1960.
- [10] Żmihorski E.: Stale narzędziowe i ich obróbka cieplna. WNT, Warszawa 1970.
- [11] Averbach B.L., Cohen M.: Trans AIME. 176/1948.
- [12] Fuchs E.: Acta Technica Hung. 32/1961.
- [13] Mirkin L.J.: Sprawocznik po rientgienostrukturnomu analizu polikristalów. FM Moskwa 1961.
- [14] Durain J., Ridal K.A.: J. Iron Steel Inst. 206/1968.
- [15] Guiraldenq P.: Recueil Mem. Techn. CAEL 1969.
- [16] Karp J., Ratuszek W., Pofelska J.: Zeszyty naukowe AGH. Metalurgia i Odlewnictwo. Z. 37, 1970.
- [17] X-Ray Emission Line Wavelength and 2 Tables. Jeol. 1972.
- [18] Kartoteka American Society for Testing Materials. Philadelphia, 1956, USA.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО АУСТЕНИТА В ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ДЛЯ РАБОТЫ В ХОЛОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Р е з ю м е

В работе обсуждено воздействие остаточного аустенита на свойства легированных сталей, а также представлено дифрактометрический метод оценки остаточного аустенита в стали ИС 10 после термической обработки. Проведенные исследования подтвердили полную пригодность представленного метода в структурном анализе высоколегированных инструментальных сталей.

A QUANTITATIVE X-RAY METHOD FOR DETERMINING THE RESIDUAL AUSTENITE
IN ALLOYED TOOL STEELS FOR COLD WORK

S u m m a r y

In this work the influence of residual austenite on the properties of alloyed steels and the method of diffractometer estimation of residual austenite in steel NC10 after heat treatment have been presented. Full usability of the above mentioned method in the structural analysis of high-alloyed tool-steels has been given.