

## VPLIV SEGREVANJA IN RAZOGLJIČENJA HADFIELDOVEGA JEKLA NA SPREMINJANJE FAZNE SESTAVE

### THE INFLUENCE OF THE HEATING AND DECARBURIZATION OF HADFIELD'S STEEL ON THE VARIATION IN PHASE COMPOSITION

Ferdinand Grešovnik, Marija Magdalena Grešovnik

SŽ - Metal Ravne, d. o. o., Koroška cesta 14, 2390 Ravne na Koroškem, Slovenija  
ferdinand.gresovnik@sz-metal.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-19; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-01-31

Avstenitna struktura in s tem paramagnetnost Hadfieldovega jekla je odvisna od zadostne vsebnosti Mn in C ter hitrega ohlajanja s temperatujočim gašenjem. Če jeklo nato segrejemo do dovolj visoke temperature, se izločijo karbidi, zato je osnovna masa osiromašena z navedenima elementoma in se delno pretvori v fazo  $\alpha$ . Trdota se poveča, jeklo postane delno feromagnetno. Podoben vpliv ima razogljičenje površinske plasti. Posledice so neugodne za kakovost površine jekla. Glavnina prispevka je namenjena časovnemu razvoju navedenih procesov.

Ključne besede: Hadfieldovo jeklo, fazna sestava, karbidi, razogljičenje, rentgenska strukturna analiza

The austenitic structure and related paramagnetism of Hadfield's steel is conditioned by a sufficient Mn and C content and by a sufficiently rapid cooling during quenching. If such a steel is heated to the appropriate temperature, the carbides are precipitated and consequently the matrix is impoverished with the specified two elements, and it is partly transformed to  $\alpha$ -phase. Then hardness increases and the steel becomes partly ferromagnetic. Decarburization of the surface layer has a similar influence. The consequences are unfavourable for the quality of the steel surface. The main part of this paper will be focused on the time evolution of the cited processes.

Key words: Hadfield's steel, phase composition, carbides, decarburization, X-ray diffraction

## 1 UVOD

Hadfieldovo jeklo z 12 % Mn in 1,2 % C je eno izmed najbolj znanih nemagnetnih avstenitnih jekel. V jeklarni na Ravnah je že dolgo v proizvodnem programu, letno izdelana količina pa se je v preteklih letih spremnjava glede na povpraševanje na trgu. V nekem obdobju smo ta material prodajali skoraj izključno kot jekleno litino. S pridrom na ameriški trg se je v zadnjih letih povečala proizvodnja plastično predelane variante tega materiala, in sicer tako v dimenzijskem območju, ki ga pokrivamo z valjanjem (do premera 105 mm) kot tudi na območju večjih dimenzij, ki ga pokrivamo s kovanjem.

Ameriški kupci ne zahtevajo samo kakovostnega jekla, ampak tudi ustrezno informacijo o njem. Eno izmed vprašanj je dalo pobudo za krajšo raziskavo, katere rezultati bodo predstavljeni v nadaljevanju.

Poleg nemagnetnosti ima Hadfieldovo jeklo v gašenem stanju še dve pomembni lastnosti<sup>1</sup>: izjemno veliko sposobnost za plastično deformacijo v hladnem in sposobnost za hladno utrjevanje. S tem je povezano dejstvo, da ima to jeklo zelo dobro obrabno obstojnost v določenih razmerah in je zato tudi izjemno težavno za mehansko obdelavo.

## 2 IZVEDBA MERITEV

Hadfieldovo jeklo je pri sobni temperaturi avstenitno le, če ima v osnovni masi raztopljeno dovolj mangana in ogljika. To dosežemo z gašenjem, to je s hitrim ohlajanjem s temperatujočim gašenjem okrog 1050 °C, pri kateri je avstenit stabilen in ima dovolj veliko topnost za ogljik. Če izvajamo avstenitizacijo pri omenjeni temperaturi v oksidacijski atmosferi, nastane na površini jekla škaja, neposredno pod njo pa se jeklo tudi razogljiči. Pri kasnejšem hitrem ohlajjanju se razogljičeni avstenit pretvori v martenzit. Ta ima drugačen specifični volumen in tudi drugačen temperaturni koeficient dolžinskega raztezka kot notranji avstenit. Posledica so velike notranje napetosti v površinski plasti. Ker martenzit ni plastičen, nastajajo razpoke. Te imajo podobno obliko kot brusilne razpoke in tudi podoben vzrok za nastanek.

Stopnja razogljičenja in s tem fazna sestava se pri navadnih razmerah topotne obdelave naglo spreminja z globino. Za preučevanje pojava je ugodna rentgenska strukturna analiza z uporabo rentgenske elektronke z bakreno anodo. Karakteristična črta  $K_{\alpha 1}$  omenjene elektronke ima valovno dolžino 0,154 nm. Zaradi majhne vdorne globine take svetlobe lahko analiziramo pri jeklu<sup>2</sup> le okrog 20  $\mu\text{m}$  debelo površinsko plast. S

postopnim odbrušenjem tankih plasti lahko torej merimo, kako se fazna sestava spreminja z oddaljenostjo od površine.

Pri gašenju v vodi glavnina škaje praktično vedno odpade. Preostala škaja je tako tanka, da rentgenska svetloba prodre skoznjo. Da bi dobili natančnejše podatke o fazni sestavi samega jekla, smo preostanek škaje odstranili z ročnim čiščenjem s smirkovim papirjem. Površina jekla pod škajo namreč ni ravna, ker škaja že med avstenitizacijo poka in je debelina jekla, ki se spremeni v škajo, neenakomerna. Plasti jekla z debelino nekaj stotink mm smo nato odstranjevali z metalografskim brušenjem, nekaj desetink mm debele plasti pa na ploščinskem brusilnem stroju. Pri rentgenski struktturni analizi smo pazili, da smo pri zaporednih meritvah obsevali vzorce na istem mestu.

Fazna sestava Hadfieldovega jekla se lahko spremeni po celiem volumnu zaradi segretja na nekaj sto °C. Pri tem nastanejo dovolj ugodne razmere za difuzijo ogljika, izločijo se karbidi, s tem pa se avstenitna osnovna masa osiromaši z ogljikom, pa tudi manganom, ki je nekoliko močnejši karbidotvorec kot železo. Posledica tega je, da se del avstenita pretvorji v martenzit. Če je karbidov dovolj, jih lahko identificiramo tudi z rentgensko struktorno analizo kompaktnega vzorca.

Za izvedbo meritev smo uporabili valjani profil jekla Ø51 mm s kemijsko sestavo, navedeno v **tabeli 1**. V surovem stanju smo profil z ločilko prečno narezali na 10 mm debele ploščice, ki jih je bilo mogoče neposredno vstaviti v držalo rentgenskega goniometra. Pred nadaljnjo topotno obdelavo smo ploščice še planparalelno zbrusili.

**Tabela 1:** Kemijska sestava Hadfieldovega jekla 12MN, šarža 76881 (v mas. %)

**Table 1:** Chemical composition of Hadfield's steel 12MN, heat 76881 (in wt. %)

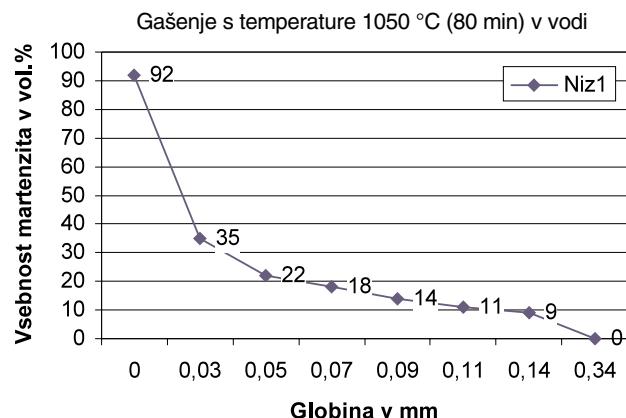
C	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mn	Mo	P	Sn	Al
1,16	0,004	0,40	0,68	0,11	0,18	12,21	0,03	0,030	0,015	0,013

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

V surovem stanju je rentgenska strukturalna analiza brušenega vzorca pokazala samo avstenit. Trdota je bila 236 HB.

#### 3.1 Spreminjanje fazne sestave zaradi razogljičenja vzorca na površini

Ko smo vzorec za 20 minut postavili v peč s temperaturo 900 °C in ga gasili v vodi, smo na površini očiščenega vzorca ugotovili 21 % martenzita, drugo je bil avstenit. Trdota je bila 237 HB. Po odbrusu 0,05 mm debele plasti se je vsebnost martenzita zmanjšala na 11 % in po odbrusu 0,15 mm debele plasti je rentgenska strukturalna analiza pokazala samo avstenit, trdota pa je bila 234 HB.



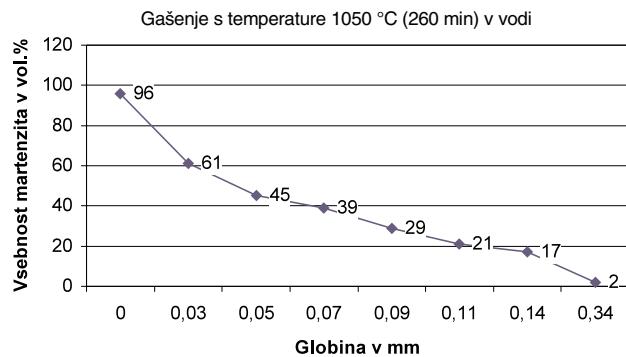
**Slika 1:** Spreminjanje vsebnosti martenzita v razogljičeni plasti vzorca, ki je bil gašen s temperaturo 1050 °C (80 minut v peči)

**Figure 1:** Variation of martensite content in decarburized layer of sample that was quenched from 1050 °C (80 minutes in furnace)

Ko smo vzorec za 20 minut postavili v peč s temperaturo 1050 °C in ga gasili v vodi ter očistili, je bilo na površini že 89 % martenzita, 11 % pa avstenita. Trdota je bila 209 HB. Iz tega smo sklepali, da je plast z martenzitom tanka. Po odbrusu 0,05 mm je vsebnost martenzita padla že na 19 % in po odbrusu 0,2 mm je ostal samo še avstenit s trdoto 207 HB.

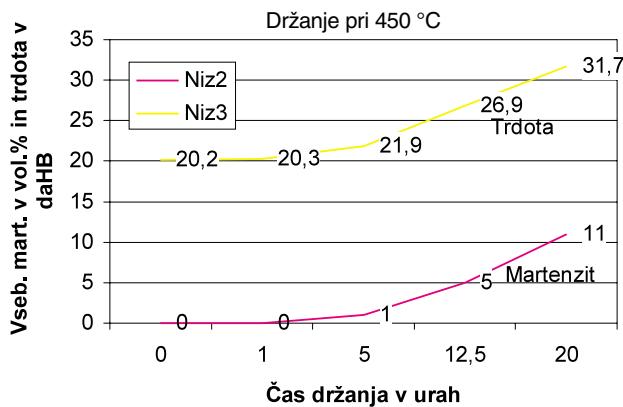
Potek vsebnosti martenzita v odvisnosti od globine pri vzorcu, ki je bil za 80 minut postavljen v peč s temperaturo 1050 °C in nato gašen ter očiščen, prikazuje **slika 1**. Vpliv razogljičenja sega že precej globoko. Trdota, ki je bila izmerjena po zadnjem brušenju, je bila 202 HB, kar je navadna trdota dobro gašenega Hadfieldovega jekla.

Še globlje sega vpliv razogljičenja pri vzorcu, ki je bil postavljen v peč s temperaturo 1050 °C za 260 minut in nato gašen ter očiščen škaje (**slika 2**). Trdota po zadnjem brušenju je bila 197 HB.



**Slika 2:** Spreminjanje vsebnosti martenzita v razogljičeni plasti vzorca, ki je bil gašen s temperaturo 1050 °C (260 minut v peči)

**Figure 2:** Variation of martensite content in decarburized layer of sample that was quenched from 1050 °C (260 minutes in furnace)



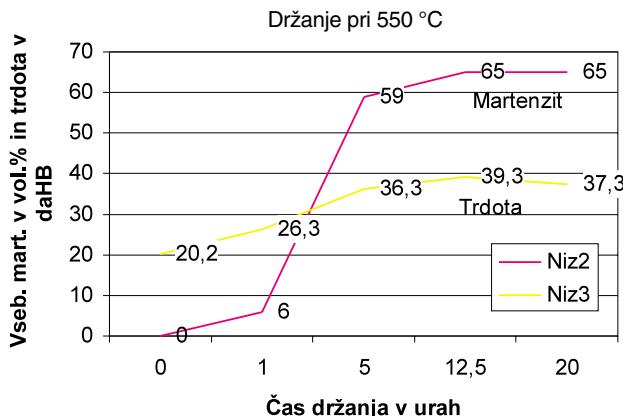
Slika 3: Spreminjanje vsebnosti martenzita in trdote med žarjenjem gašenega vzorca pri 450 °C

Figure 3: Variation of martensite content and hardness during annealing of quenched sample at 450 °C

### 3.2 Spreminjanje fazne sestave vzorca zaradi dodatnega segrevanja po gašenju

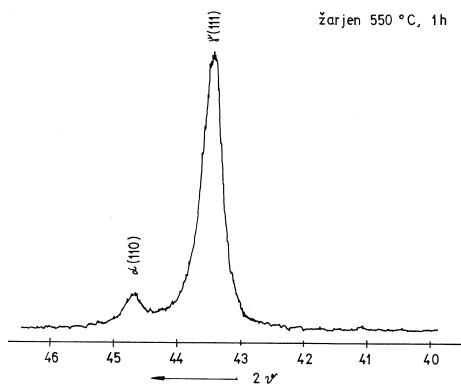
Nadaljnje meritve fazne sestave so bile opravljene pri vzorcih, ki so bili po gašenju s temperaturo 1050 °C (80 minut v peči) še različno dolgo ogrevani v peči s temperaturo med 450 in 750 °C. Da bi odstranili vpliv razogličenja, smo vzorce pred rentgensko strukturno analizo pobrusili za 0,5 mm.

Slika 3 prikazuje, kako se vsebnost martenzita povečuje s časom držanja gašenega vzorca pri temperaturi 450 °C. Poleg tega je na diagramu prikazan še razvoj trdote. Prva merljiva količina (okrog 1 %) martenzita se je pojavila po peturnem držanju. Po 20-urnem držanju je bilo martenzita že 11 %. Pri rentgenskem določanju vsebnosti martenzita smo ugotovili, da je izmerjena vrednost odvisna od priprave vzorca; če je bil samo brušen, je bilo martenzita manj kot pa v primeru, ko smo vzorec po brušenju še elektrolitsko odtapljali in s tem odstranili površinsko plast, ki se pri



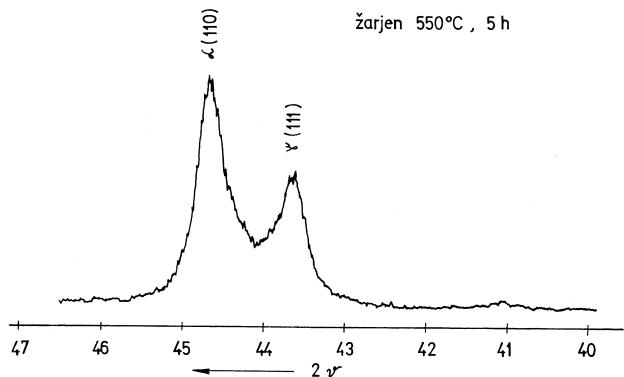
Slika 4: Spreminjanje vsebnosti martenzita in trdote med žarjenjem gašenega vzorca pri 550 °C

Figure 4: Variation of martensite content and hardness during annealing of quenched sample at 550 °C



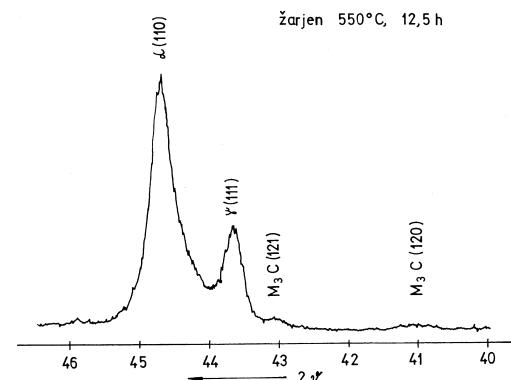
Slika 5: Rentgenogram vzorca, ki je bil po gašenju 1 uro žarjen pri 550 °C

Figure 5: X-ray diffractogram of quenched sample after 1 h annealing at 550 °C



Slika 6: Rentgenogram vzorca, ki je bil po gašenju 5 ur žarjen pri 550 °C

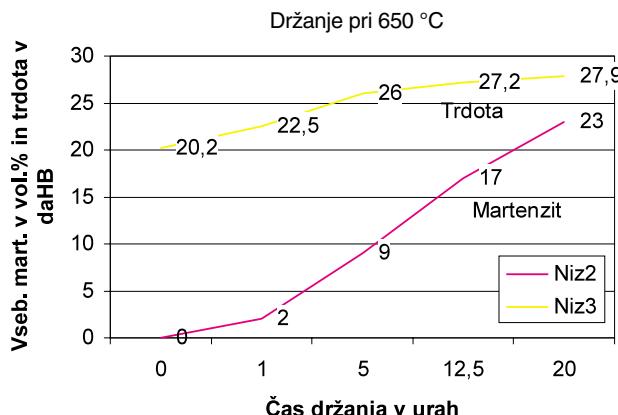
Figure 6: X-ray diffractogram of quenched sample after 5 h annealing at 550 °C



Slika 7: Rentgenogram vzorca, ki je bil po gašenju 12,5 ure žarjen pri 550 °C

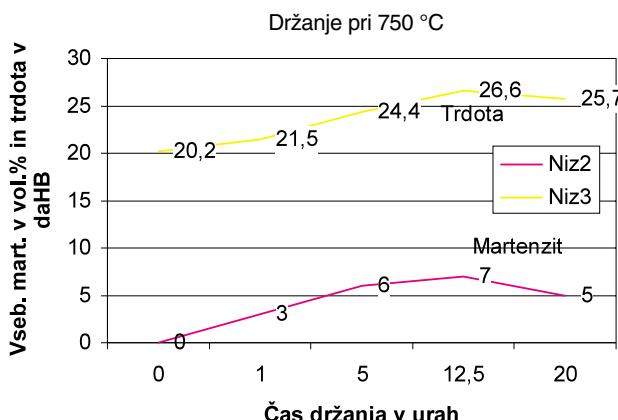
Figure 7: X-ray diffractogram of quenched sample after 12.5 h annealing at 550 °C

strojnem brušenju močno segreje, zato pride do delnega ponovnega gašenja. Rezultati na sliki 3 in nadaljnjih slikah se nanašajo na elektrolitsko odtapljane vzorce, torej na stanje, pri katerem je vpliv priprave površine minimalen.



Slika 8: Spreminjanje vsebnosti martenzita in trdote med žarjenjem gašenega vzorca pri 650 °C

Figure 8: Variation of martensite content and hardness during annealing of quenched sample at 650 °C



Slika 9: Spreminjanje vsebnosti martenzita in trdote med žarjenjem gašenega vzorca pri 750 °C

Figure 9: Variation of martensite content and hardness during annealing of quenched sample at 750 °C

Na sliki 4 je prikazano, kako se vsebnost martenzita in trdota spreminja s časom držanja pri 550 °C.

Naraščanje je tu znatno hitrejše. Rentgenogrami na slikah 5, 6 in 7 prikazujejo, kako se povečuje uklonska črta martenzita, medtem ko se uklonska črta avstenita zmanjšuje. Po 12,5-urnem držanju je naraščanje vsebnosti martenzita zaustavljeno. Na ustreznem rentgenogramu (slika 7) razločno vidimo uklonske črte karbida  $M_3C$ . Delež te faze je 5 vol. %. Po dvajseturnem držanju pri temperaturi 550 °C delež karbidov naraste na 6 %, trdota pa zaznavno pada. Pade tudi širina uklonske črte martenzita, kar si lahko razložimo z zmanjšanjem njegove tetragonalnosti. Del ogljika se iz martenzita preseli v karbide.

Pri temperaturi 650 °C je naraščanje vsebnosti martenzita spet nekoliko počasnejše (slika 8), zato tudi trdota znatno manj naraste.

Pri temperaturi 750 °C (slika 9) dobimo samo še največ 7 vol. % martenzita in maksimalno trdoto 266 HB. Po dvajsetih urah začne vsebnost martenzita celo padati. Morda je martenzit nastajal samo med večkratnim ogrevanjem na temperaturo držanja, sicer pa je pri 750 °C avstenit že stabilen. Tega še nismo preverili, ker bi bilo potrebno enkratno dolgo držanje in še hitrejše ogrevanje.

#### 4 SKLEP

V Hadfieldovem jeklu se spremeni fazna sestava osnovne mase zaradi zmanjšanja vsebnosti ogljika ali ogljika in mangana. Prvo se zgodi pri razogljiličenju, drugo pa pri segretju gašenega jekla, ki ima avstenitno strukturo, na temperaturo, pri kateri se intenzivno izločajo karbidi. Poskusi so pokazali, da je proces najhitrejši pri okrog 550 °C.

#### 5 LITERATURA

<sup>1</sup> A. De Sy, J. Vidts, Metallurgie structurale, 2<sup>eme</sup> edition, DUNOD Paris, 1968, 427-429

<sup>2</sup> F. Grešovnik, Železarski zbornik 16 (1982), 15-19