

# Izotermna premena avstenita v jeklu z 0,15% C in 1,3% Mn legiranem z niobijem in vanadijem

UDK: 66q.14.018.292:620.181

ASM/SLA: N10B, N8g

F. Vodopivec, M. Gabrovšek, A. Osojnik

*Pripravljena je bila serija laboratorijskih jekel z različnimi kombinacijami legirnih elementov niobija, vanadija in aluminija do 0,1 %. Po avstenitizaciji pri 1300° C smo določili kinetiko premenne pri 728° C z merjenjem količine nastalega ferita in spremljali izločilne pojave z meritvami trdote in kemičnimi analizami. Ferit nastaja počasneje v jeklih, ki vsebujejo niobij v trdni raztopini v avstenitu, zato ker se med reakcijo niobij med premeno iz avstenitne faze prenaša v feritno fazo. Prenos niobija poteka proti njegovemu gradientu in proti toku ogljika. Kemične analize izolata so pokazale, da prisotnost niobija v jeklih zavira tvorbo aluminijevega nitrida in vanadijevega karbonitrida, prisotnost vanadija pa tvorbo aluminijevega nitrida.*

## 1. UVOD

Izboljšanje lastnosti konstrukcijskih jekel zaradi mikrolegiranja je rezultat pozitivnega vpliva dveh fizikalno-metalurških dejavnikov: zmanjšanja feritnih zrn in izločilne utrditve. S kontroliranim valjanjem in ev. normalizacijo je mogoče doseči optimalni učinek obeh dejavnikov. Zaželeno je, da gre čim večji delež izboljšanja lastnosti na račun zmanjšanja zrn. Oba elementa, niobij in vanadij tvorita s precipitacijo iz ferita ali iz avstenita izločke karbonitridne narave (v nadaljevanju jih bomo poimenovali NbC in VC). Topnost VC je tolika, da se raztopi v avstenitu že pri temperaturi normalizacije. NbC ima mnogo manjši topnostni produkt in je zato raztopljen v avstenitu v standardnih jeklih z okoli 0,15 % C in 0,05 % Nb šele nad temperaturo 1200° C. Utrjevalni učinek imajo precipitati obeh spojin, če nastajajo v feritu. Njihovo izločanje je namreč pri temperaturah do 700° C, tako da povzročata koherentne napetosti, ki utrjujejo ferit. Izločki, ki so nastali v avstenitu, jekla ne utrjujejo, preprečujejo pa rast avstenitnih zrn pri ogrevanju, zato afinirajo kristalna zrna. Zrna ferita se zmanjšajo tudi zato, ker niobij v trdni raztopini v avstenitu zavira rekristalizacijo avstenita po vroči deformaciji, premena deformiranega avstenita pa je hitrejša.

Pri temperaturi ogrevanja pred valjanjem jekla je torej niobij v trdni raztopini v avstenitu. Izjema je tisti del niobija, ki se je pri kristalizaciji vezal v evtektično obliko, in je zato bogat z dušikom in netopen v avstenitu še pri temperaturi 1300° C (1). Pri temperaturi normalizacije je v trdni raztopini le še okoli 0,004 % Nb, in kot smo že povedali, skoraj ves vanadij.

Ohlajanje jekla je često tako, da najdemo pri temperaturi transformacije avstenit-ferit zaradi histereze pri homogenem izločanju v raztopini v avstenitu več niobija in vanadija, kot predvideva topnostni produkt. Če jeklo ohladimo tako, da se izognemo difuzijski rasti ferita, lahko celo v nastalem martenzitu ali bainitu ohranimo niobij v trdni raztopini v feritu. Ta niobij precipitira pri izločilnem ogrevanju in povzroča močno izločilno utrditev. Podobno velja za vanadij (2). Na pridobitku trdote je osnovana tudi metoda, s katero se brez kemične analize določi, ali sta bila oba elementa v trdni raztopini v avstenitu pred ohlavitvijo.

Dogaja se zato, da pride na temperaturo transformacije po končanem valjanju avstenit, ki ima niobij in vanadij v izločkih in v trdni raztopini. V strokovni literaturi je zelo veliko objavljenega o mikrolegiranih jeklih, ni pa celovite obravnave premenne avstenit-ferit. Ta sestavek bomo posvetili prav obravnavi tega vprašanja in se pri tem opirali na rezultate večletnega dela, ki so bili v fragmentarni obliki že objavljeni (3). V prvem delu bomo obravnavali vpliv niobija in vanadija na izotermno premeno avstenit-ferit, v nadaljevanju pa razpravljali o premeni avstenita z izločki NbC in o vplivu vroče deformacije na premeno. Tudi ti rezultati so bili že fragmentarno objavljeni (4).

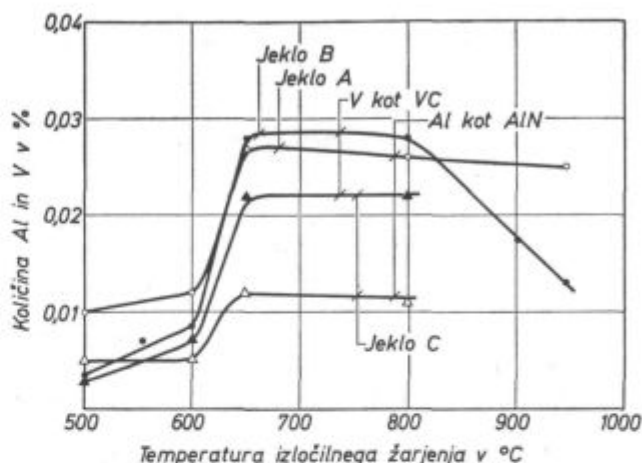
## 2. Eksperimentalno delo

Preizkuse smo izvršili na seriji jekel, ki so bila izdelana v laboratorijski peči. Sestava je prikazana v tabeli 1. Spadajo v vrsto Č. 0562, so pomirjena z aluminijem ali ne in imajo dodatke Nb in V v različnih kombinacijah. V jekla je bilo legirano več V in Nb kot jih najdemo v industrij-

skih mikrolegiranih jeklih, zato da bi bilo mogoče izvršiti različne kemične analize z večjo natančnostjo.

Odrezki iz jekel so bili ogrevani 1 uro pri 1300°C. Pri tem ogrevanju sta se v avstenitu raztopila Al in V, kasnejše analize pa so pokazale, da je ostalo neraztopljenega ca. 0,01% Nb, čeprav kažejo objavljeni topnostni produkti za NbC (5), da bi se moral raztopiti ves Nb. Po ogrevanju smo odrezke z mešanjem potopili v solno kopel, ki smo jo držali pri temperaturi  $728 \pm 30$ °C. V njej smo jih držali 2 do 90 minut, nato pa enega gasili v vodi, drugega pa ohladili na zraku. Prvi vzorec smo uporabili zato, da smo z metodo linearne intercepcije določili količino ferita in izvršili kemično določitev AlN, VC in NbC, drugi vzorec pa zato, da smo z meritvami trdote spremljali izločevalne pojave. V teh vzorcih smo ocenili količino niobija, ki je ostal v trdni raztopini v feritu, ki je sestavina bainita; torej je bil v trdni raztopini tudi v avstenitu, iz katerega je nastal bainit. Postopek je obsegal določitev trdote po ohladitvi na zraku (12 do 15 odtisov po Vickersu), izločilno ogrevanje 1 uro pri 600°C in ponovno merjenje trdote. Naši preizkusi potrjujejo tuje izkušnje (2), da je izločilna utrditev mikrolegiranih jekel največja prav pri ogrevanju jekla pri 600°C (sl. 1). Pridobitek trdote je precejšen, vendar kvantitativna določitev količine raztopljenega niobija in vanadija ni mogoča zato, ker ni mogoče razločiti deleža ev. popuščenega mehčanja bainita. Zato imajo ocene, ki bazirajo na meritvah trdote, le kvalitativno vrednost in so koristna potrditev rezultatov, ki jih pokažejo druge metode. S trdoto

tudi ni mogoče razločiti izločanja Nb in V, ki sta istočasno v jeklu, ker se oba izločata pri podobnih temperaturah in imata tudi podoben izločevalen učinek. Naše izkušnje kažejo, da se večina niobija zadrži v trdni raztopini v feritu, če se avstenit spremeni v bainit, del vanadija pa se pri tej premeni izloči.

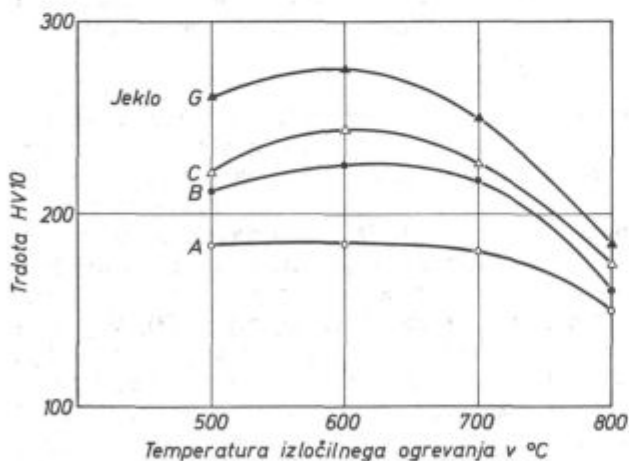


Slika 2

Vpliv temperature precipitacijskega žarjenja na količino V in Al in VC in AlN določeno s kemičnimi postopki. Raztopno žarjenje pri 1300°C in kaljenje v vodi pred precipitacijskim žarjenjem.

Fig. 2

Influence of the temperature of precipitation annealing on the amount of V and Al in VC and AlN, being determined chemically. Dissolution annealing at 1300°C and quenching in water preceded the precipitation annealing.



Slika 1

Vpliv temperature precipitacijskega žarjenja na trdoto jekla A, B, C in G.

Toplotna obdelava: raztopno žarjenje 1 uro pri 1300°C, hlajenje na zraku, eno uro precipitacijskega žarjenja in ohlajanje na zraku.

Fig. 1

Influence of the temperature of precipitation annealing on the hardness of steels A, B, C, and G. Heat treatment: dissolution annealing 1 hour at 1300°C, cooling in air, one-hour precipitation annealing, and cooling in air.

Delež elementov, ki so bili vezani v AlN, VC in NbC, smo preverili tudi po kemični poti. Ostružki so bili raztopljeni, izolat je bil filtriran in v njem določena vsebnost posamičnih značilnih elementov (6). Tudi kemična metoda za določanje elementov, vezanih v obliki drobnih nitridov in karbonitridov, ni popolnoma zanesljiva. Postopek obsega, kot je že omenjeno, raztopitev jekla, filtriranje izločkov in njihovo analizo. Do napake pride lahko zaradi izgube dela izločkov pri filtriranju, ker je njihova velikost v razredu 100 Å. Ni tudi izključeno, da so zelo drobni delci res netopni v sredstvu, s katerim jih iz jekla izoliramo, kot so netopni veliki delci iz istega karbida ali nitrida. Ta nenatančnost analize privede do tega, da nam kemična analiza ne pokaže precipitatorov VC (sl. 2), povečanje trdote pa je zanesljiv znak izločilne utrditve, torej tvorbe VC in NbC (sl. 1).

Po podatkih iz literature se velikost izločkov, ki nastajajo pri premeni, suče v intervalu med 50 in 100 Å (7, 8, 9). Zato smatramo, da kemično določene količine elementov, vezanih v AlN, VC in NbC, v kvantitativnem smislu niso popolnoma zanesljive. Vendar so bile vse analize izvršene v identičnih pogojih, torej je bila napaka v vseh primerih enaka ali vsaj podobna. Zato lahko rezultate kemične analize uporabimo za primerjavo.

### 3. Kinetika premene pri 728° C

Kinetika premene avstenit-ferit je odvisna od dveh dejavnikov: od hitrosti nastajanja feritnih kali in od razraščanja teh kali v avstenit. Hitrost kaljenja je v idealnem jeklu odvisna od prenasajenja avstenita z ogljikom. Ker pa nehomogenosti v mikrostrukturi avstenita olajšajo nukleacijo ferita, je hitrost nastanka kali odvisna tudi od velikosti zrn avstenita in od količine sulfidnih vključkov v jeklih. Številna opazovanja so namreč pokazala, da se nukleacija ferita začne najprej na tromejnih avstenitnih zrn in ob sulfidnih vključkih. V enem in drugem med jekli ni bilo pomembnih razlik, zato trdimo, da so bili v vseh jeklih pogoji za nukleacijo ferita zelo podobni. Zaradi odvisnosti od prenasajenja hitrost nastanka kali raste, ko pada temperatura premene.

Drugi vplivni dejavnik je, kot že rečeno, hitrost razraščanja ferita v avstenit. Ta je odvisna od hitrosti, s katero se ogljik umika s transformacijske površine v preostali avstenit, torej od difuzivnosti ogljika v avstenitu. Ta se zmanjšuje eksponentialno z znižanjem temperature premene.

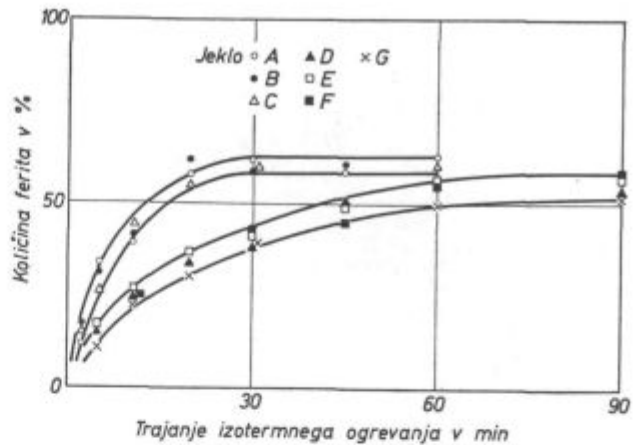
Zaradi odvisnosti od dveh dejavnikov, na katera temperatura različno vpliva, točno opisuje kinetiko premene dokaj zapletena Avramijeva odvisnost. Ugotovili smo, da je pri izotermni premeni preizkusnih jekel faza nukleacije omejena na začetno periodo izotermnega ogrevanja. Ko se razmeroma hitro razvije feritna opna po mejah avstenitnih zrn in okoli sulfidnih vključkov (ta faza je končana, ko je v jeklu le nekaj % ferita), postane hitrost reakcije odvisna le od difuzijske rasti ferita, to je od difuzijskega umika ogljika v preostali avstenit. V tej fazi je mogoče kinetiko z zadostno natančnostjo prikazati s parabolično enačbo:

$$\frac{dK_{fer}}{dt} = k t^{-1/2}$$

V izrazu so:  $K_{fer}$  — količina ferita,  $t$  — trajanje reakcije in  $k$  — konstanta, odvisna od temperature.

Na sliki 3 je prikazana kinetika premene v vseh preizkusnih jeklih. Na abscisi je določen čas, na ordinati pa z linearno intercepcijo delež ferita v % od celotne mikrostrukture.

Po hitrosti premene lahko vsa jekla razdelimo v dve skupini. V eni je premena končana približno po 20 min., v drugi skupini pa je premena končana po približno 1 uri. V prvi skupini najdemo jekla z Al, in V, v drugi pa vsa jekla z Nb. V mikroskopu opazimo, da je morfologija premene v vseh jeklih zelo podobna. Ferit se najprej razraste po kristalnih mejah avstenita, nato pa raste v notranjost zrn, kamor se umika preostali avstenit (sl. 4). Paralelno raste tudi ferit okoli sulfidnih vključkov, vendar je njegova količina zanemarljiva. Očitno je torej, da ima niobij prevladujoči vpliv na hitrost premene in da jo zavira. To potrjuje navedbe iz literature (2, 7).

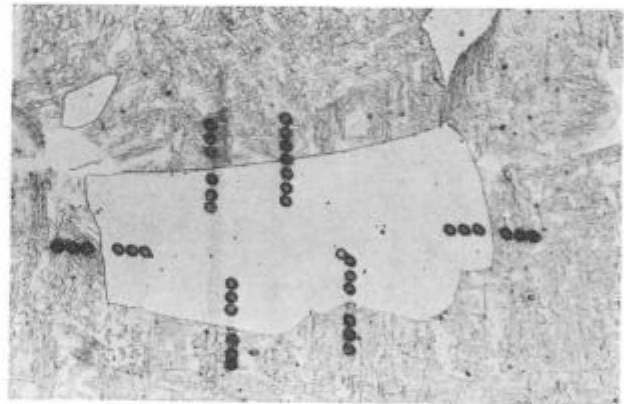


Slika 3

Razmerje med trajanjem izotermnega žarjenja jekla pri 728° C in količino ferita. Toplotna obdelava: žarjenje 1 uro pri 1300° C zadržanje pri 728° C in kaljenje v vodi.

Fig. 3

Relationship between the duration of isothermal annealing of steel at 728° C and the amount of ferrite. Heat treatment: annealing 1 hour at 1300° C, isothermal holding at 728° C, and quenching in water.



Slika 5

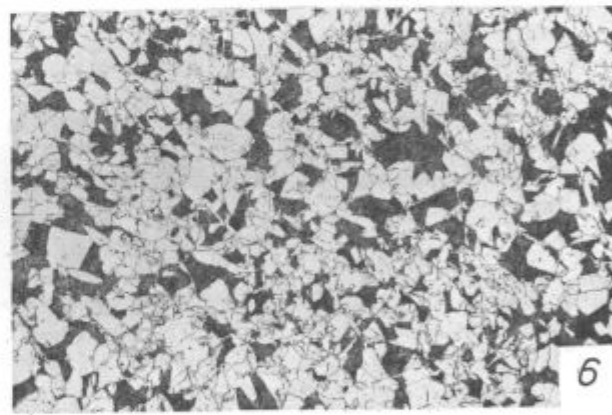
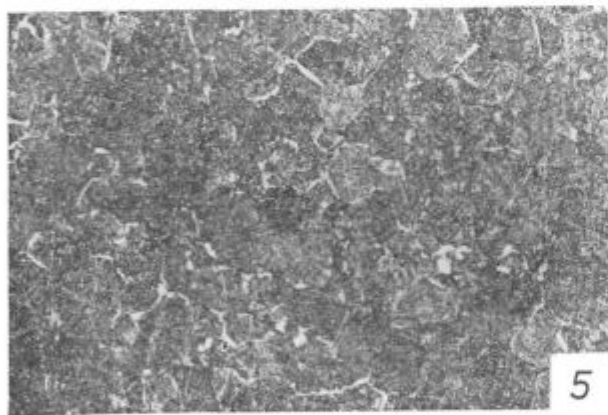
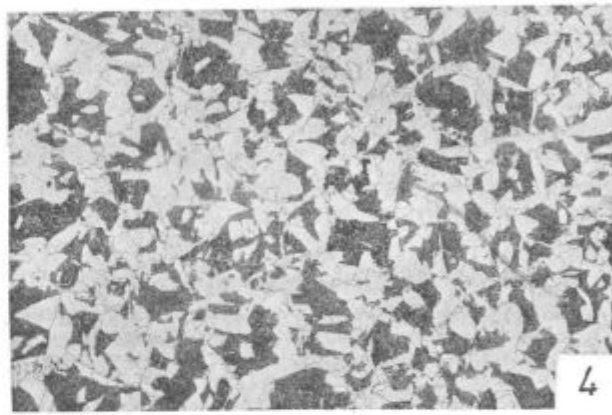
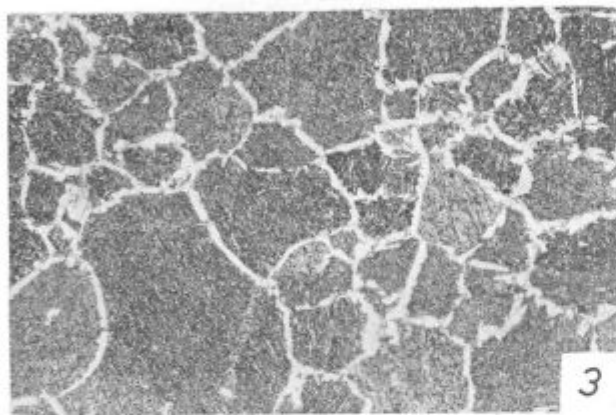
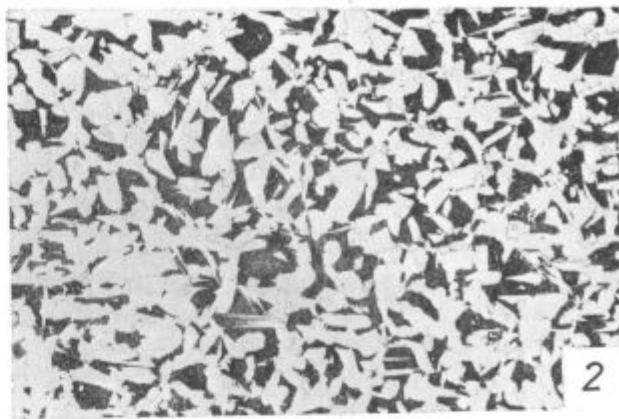
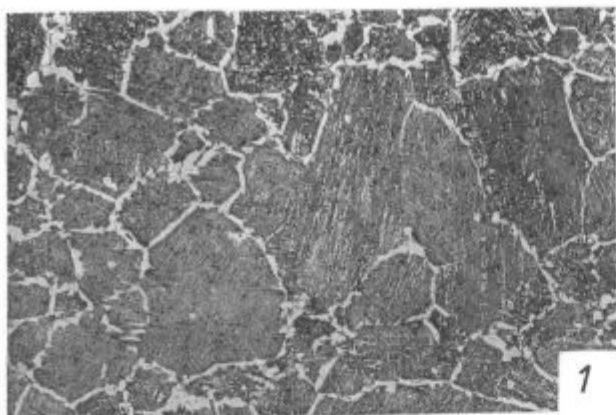
Povečava 200 x. Jeklo G držano 5 minut pri 728° C in kaljeno v vodi. Kontaminacija analize z elektronskim mikroskopom.

Fig. 5

Magnification 200 ×. Steel G held 5 minutes at 728° C and quenched in water. Contamination spots due to the analysis by the electron microanalyzer.

Sprašujemo pa se, kako to, da se vpliv niobija razlikuje od vpliva obeh drugih elementov, posebno od vanadija, ki tvori izločke podobne narave.

Ker je pri premeni pomembno dogajanje na transformacijski površini, smo sklepali, da bo pazljiva analiza jekla ob tej površini pokazala v jeklih z niobijem nekaj, česar pri drugih jeklih ni. Zato smo s pomočjo elektronskega mikroskopom določili porazdelitev Nb in V ob transformacijski površini. Analizo smo izvršili tako, da je bila izključena možnost metodološke napake, saj smo predhodno področje analizirali iz vseh 4 strani feritnega zrna, ki se je razvijalo v avstenitu (sl. 5). Analiza je bila izvršena na dveh



Slika 4

Mikrostrukture jekla A, B in G po dvominutni transformaciji pri 728° C (slike 1, 3 in 5) in enourni transformaciji pri 728° (slike 2, 4 in 6) in ohlajanju na zraku.

Jeklo A — slike 1 in 2, jeklo B — slike 3 in 4; jeklo G — slike 5 in 6.

Fig. 4

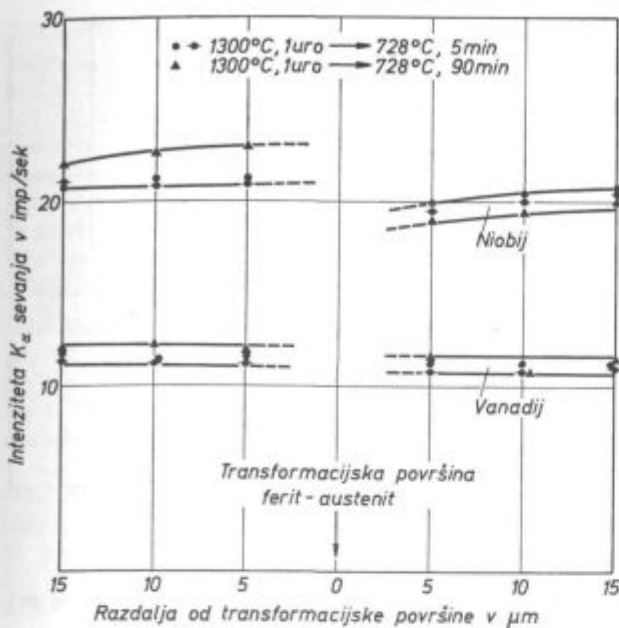
Microstructures of steels A, B, and G after two-minute transformation at 728° C (pictures 1, 3, and 5), and one-hour transformation at 728° C (pictures 2, 4, and 6), being afterwards cooled in air.

Steel A — pictures 1 and 2; steel B — pictures 3 and 4; steel G — pictures 5 and 6.

preizkušancih; v enem se je premena komaj začela, v drugem pa je bila skoraj končana.

Rezultat analize na sl. 6 kaže, da se na transformacijski površini skokovito spremeni koncentracija niobija, razlika v koncentraciji vanadija pa je v območju analitske napake. Premena napreduje s skokovito razliko v koncentraciji niobija na obeh straneh reakcijske površine, pri čemer je koncentracija niobija večja v feritu kot

v avstenitu. Razlika v koncentraciji v obeh fazah raste, kot se daljša premena. Razmešanje v sestavi ob mejni površini je dokaz, da premeno spremlja poleg difuzije ogljika od mejne površine v preostali avstenit tok niobija v nasprotni smeri. Niobij difundira iz faze, kjer ga je manj, v fazo, kjer ga je več, torej proti razliki v koncentraciji in umevno je, da difuzijo usmerja gradient v aktivnosti niobija.



Slika 6

Porazdelitev niobija in vanadija na meji transformacije pri jeklu G.

Fig. 6

Distribution of niobium and vanadium on the transformation interface in steel G.

Povedali smo že, da je niobij v jeklu lahko v obliki trdne raztopine in izločkov v feritu ali v avstenitu. Termodinamično aktivnost ima samo niobij, ki je v trdni raztopini. V nadaljevanju te razprave se bomo prepračili, da je bil pred premeno in med njo niobij v trdni raztopini v avstenitu, v feritu pa je bil v izločkih. Analiza v elektronskem mikroanalizatorju ne pokaže obeh oblik niobija, temveč le celotno množino, ki je v snopu s premerom 0,0005 mm, s katerim se je izvršila analiza in ki je najmanj 100-krat večji, kot so izločki. Zato kaže slika 6 celotno količino niobija v avstenitu in feritu. Velja, da je v feritu največji



Slika 7

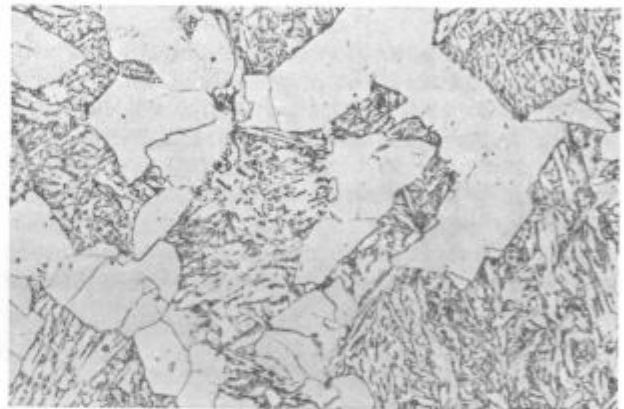
Povečava 200 x. Mikrostruktura jekla B po petminutnem držanju pri 728°C in kaljenjem v vodi.

Fig. 7

Magnification 200 x. Microstructure of steel B, being held 5 minutes at 728°C and quenched in water.

del niobija, ali celo ves niobij vezan v izločkih, v avstenitu pa je večina niobija v raztopini. Razlika v količini raztopljenega niobija ustvari razliko v aktivnosti, ki usmerja difuzijo niobija iz avstenita v ferit.

Zaviralni vpliv niobija na kinetiko izotermne premene avstenita lahko razložimo na dva načina. Da bi se lahko premena nadaljevala, se mora ogljik umikati iz obmejne cone v notranjost preostalega avstenita, vzporedno s tem poteka obraten difuzijski prenos niobija. Difuzijski tok ( $dF$ ) je sorazmeren zmnožku med difuzijsko konstanto  $D$  in gradientom aktivnosti  $dc/dx$ , torej  $dF = D dc/dx$ . Na premenski površini se ustvarja razlika v koncentraciji ogljika in niobija v avstenitu in feritu. Kinetika premene bo zato odvisna od difuzije ogljika, če bo difuzijski tok ogljika počasnejši od toka niobija in nasprotno. Pri temperaturi 728°C je difuzivnost ogljika v avstenitu



Slika 8

Povečava 200 x. Mikrostruktura jekla G po enaki obdelavi kot pri sliki 7,

Fig. 8

Magnification 200 x. Microstructure of steel G after the same treatment as in Fig. 7.

za več redov velikosti večja od difuzivnosti niobija (10, 11). Razlika v gradientu ne more izenačiti razlike v difuzivnosti, zato kinetiko regulira difuzivnost niobija. Ta razlaga je fenomenološko pravilna, vendar nekoliko poenostavljena, ker smo zanemarili, da je kinetika odvisna tudi od medsebojnega vpliva obeh elementov na aktivnost v avstenitu.

Podatke, ki se ujemajo s to razlago zaviralnega mehanizma vpliva niobija na premeno avstenita, bomo našli v nadaljevanju te razprave. Tu omenjamo eno potrditev, ki se pokaže v mikrostrukturi jekel, ki so bila po premeni ohlajena na zraku. V jeklu z vanadijem smo našli v bainitu (avstenitu) zelo pogosto ob mejni površini s feritom znake obogatitve z ogljikom (sl. 7), v jeklu z niobijem pa takih znakov v nobenem primeru nismo opazili (sl. 8). Torej napreduje premena v jeklih z vanadijem tako hitro, da vidno zraste koncentracija ogljika v avstenitu v neposredni bližini premenske površine.

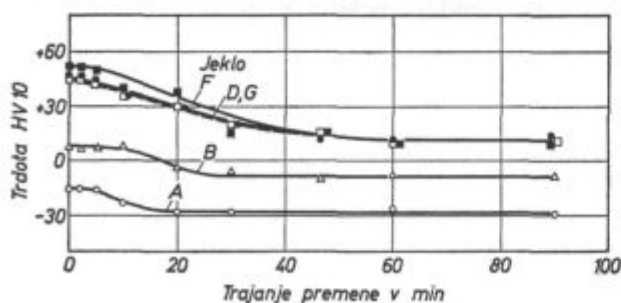
Druga razlika izhaja iz predpostavke, da niobij v trdni raztopini v avstenitu zavira premikanje transformacijske površine. Z vplivom raztopljenih atomov na premikanje kristalne meje tolmačijo zavorni učinek niobija na statično rekristalizacijo avstenita po vroči deformaciji. V primeru, da ta razlaga drži, so koncentracijske spremembe na transformacijski površini le spremljevalen pojav.

Lahko torej ta del naše razprave zaključimo z ugotovitvijo, da kinetiko premene avstenit-ferit regulira v jeklih z V in Al v trdni raztopini difuzijski tok ogljika od reakcijske površine v notranjost avstenita, v jeklih z niobijem v trdni raztopini pa hitrost difuzijskega prenosa v nasprotni smeri, to je iz notranjosti avstenita na premensko fronto, ali pa zavorni učinek niobija v trdni raztopini v avstenitu na premikanje transformacijske površine. Tu se ohranja med premeno dinamično ravnotežje med elementi v obeh fazah. To ravnotežje povzroča porazdelitev Nb na premenski površini. Na tej površini ali kmalu za njo tvori Nb karbonitridne izločke zaradi diskontinuirne precipitacije, ki je posledica fazne premene (7, 8, 9). Ta precipitacija zmanjša količino niobija v trdni raztopini v feritu, zmanjša njegovo aktivnost in sproži črpanje niobija iz avstenita. Difuzijski tok niobija iz avstenita na reakcijsko površino kaže, da v avstenitu kljub močnemu prenasičenju zaradi nizke temperature ni močnejše spontane in homogene precipitacije NbC.

#### 4. IZLOČILNI POJAVI OB PREMENI PRI 728° C

##### 4.1 Spremljanje izločanja s trdoto

Na sliki 9 je prikazan pridobitek trdote 5 jekel pri izločilnem ogrevanju. Odrezke jekel smo različno dolgo držali pri premenski temperaturi; ohladili smo jih na zraku, izmerili njihovo trdoto, nato smo jih ogrevali 1 uro pri 600° C in končno trdoto ponovno izmerili. Časovna odvisnost kaže, da se trdota spreminja le v času, ko v jeklu poteka premena, in to po podobni kine-

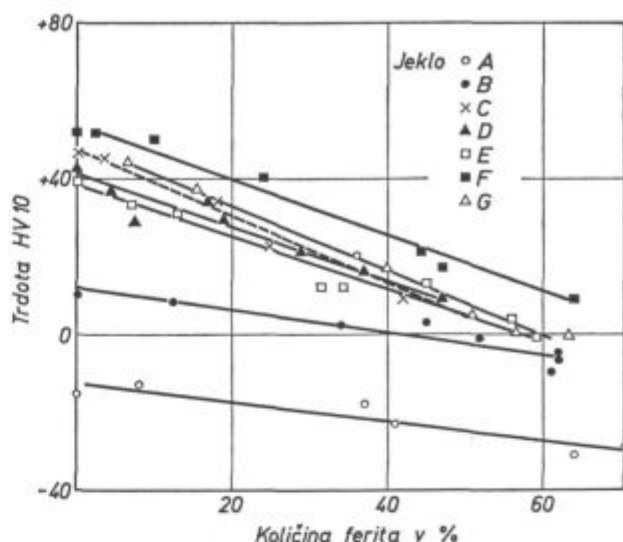


Slika 9

Vpliv trajanja transformacije na precipitacijski učinek v nekaterih jeklih

Fig. 9

Influence of the duration of transformation on the precipitation effect in some steel.



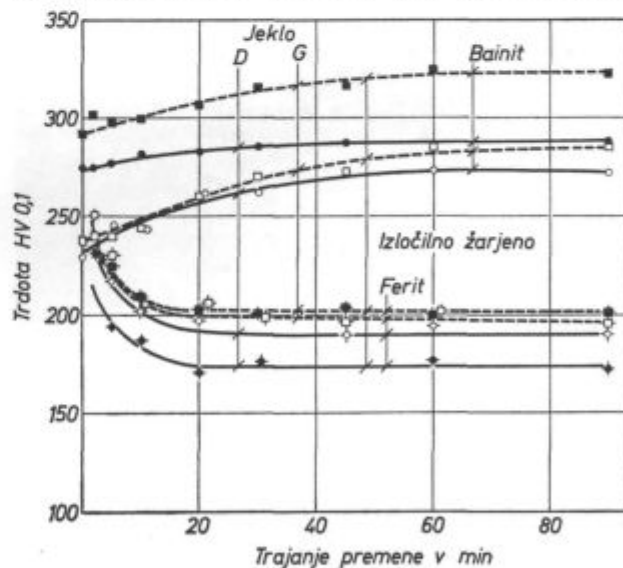
Slika 10

Razmerje med količino ferita in pridobitkom trdote pri vseh jeklih zaradi precipitacije.

Fig. 10

Relationship between the amount of ferrite and the improved hardness of all steel due to the precipitation.

tični odvisnosti, ki velja za premeno. V jeklih z niobijem je izločilni pridobitek trdote v vsem časovnem intervalu zadržanja pri 728° C pozitiven, v jeklu z vanadijem je pozitiven le približno do polovice premene, v jeklu z aluminijem pa je negativen v vsem časovnem intervalu. V tem primeru se trdota jekla pri izločilnem ogrevanju celo zmanjša. Če vzamemo kot osnovo jeklo



Slika 11

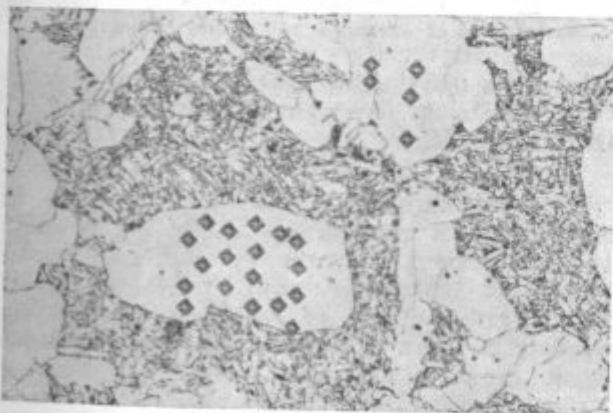
Vpliv trajanja transformacije na mikrotrdoto bainita in ferita po hlajenju na zraku, odvisno od temperature transformacije in po precipitacijskem žarjenju pri 600° C.

Fig. 11

Influence of the duration of transformation on the microhardness of bainite and ferrite after cooling in air depending on the transformation temperature (circles), and after the precipitation annealing at 600° C.

z aluminijem, ki ni podvrženo izločilni utrditvi, vidimo, da je utrditev Nb jekel približno dvakrat večja, kot utrditev V jekla in podobna kot utrditev NbV jekla. V vseh jeklih pridobitek trdote linearno pada, ko raste količina ferita (sl. 10). Časovni razvoj trdote kaže, da sodelujeta v procesu utrjanja le V in Nb, ki sta bila raztopljena v avstenitu, da potekajo izločilni pojavi le na premenski površini in da ni homogene precipitacije v avstenitu na temperaturi premene.

Sklepanje na osnovi makro trdote pa lahko zavede. Pri meritvi se namreč upošteva istočasno ferit in bainit, v obeh fazah pa izločilni pojavi niso enaki. Zato smo mikro trdoto izmerili na podoben način kot makro trdoto, vendar ločeno v feritu in bainitu. Rezultati so prikazani na sliki 11. Trdota bainita, ki je nastal, ko smo jeklo ohladili s temperature premene na zraku, raste le tako dolgo, dokler traja transformacija. Med Nb jeklom in NbVAl jeklom ni pomembne razlike. Pri izločilnem ogrevanju pa se trdota bainita znatno poveča, in sicer relativno bolj v jeklu z NbVAl kot v jeklu z Nb in tem manj, čim večja je stopnja premene, oz. čim več je v jeklu ferita. Pridobitek trdote ostaja konstanten, ko je končana premena. Povečanje trdote bainita po ohlaiditvi na zraku razlagamo s tem, da v njem raste količina ogljika proporcionalno s količino nastalega ferita. Po končani premeni se trdota bainita ne spreminja več zaznavno, ker se v avstenitu ne spreminja več količina ogljika. Pridobitek trdote bainita pri izločilnem ogrevanju je ponoven dokaz, da med premeno ni bilo pomembnega homogenega izločanja v avstenitu. Različen pridobitek trdote med začetkom in koncem premene bi bil sicer lahko znak delne homogene precipitacije, vendar le v primeru, če je pridobitek trdote pri izločilnem ogrevanju neodvisen od količine ogljika v bainitu, o čemer nimamo empiričnih podatkov.



Slika 12

Povečava 100 x. Mikrotrdota zareze v feritu pri jeklu G po 10-minutni transformaciji pri 728° C in hlajenju na zraku.

Fig. 12

Magnification 100 x. Microhardness indentations in ferrite of steel G after 10-minute transformation at 728° C and cooling in air.

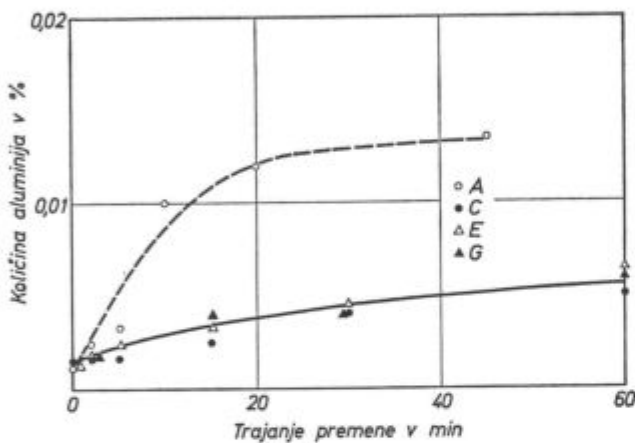
V Nb jeklu se trdota ferita zmanjša pri izločilnem ogrevanju, v AlNbV jeklu pa se poveča. Torej pride v prvem primeru do popuščanja, v drugem pa do izločilne utrditve. Ferit utrjujejo izločki, torej je zmanjšanje trdote znak, da pride pri ponovnem ogrevanju do povečanja ali preureditve izločkov in zmanjšanja koherentnih notranjih napetosti. V obeh jeklih je trdota ferita večja v začetku premene kot v njenem nadaljevanju in sicer pred izločilnim ogrevanjem in po njem. Konstantna trdota je dosežena v času, ki se ne ujema s premenskimi dogajanja v jeklu. To pove, da začetna trdota ferita ni v zvezi s premeno in ne z izločilnimi dogajanja. Če bi bila trdota ferita, ki nastane ob začetku premene, večja zaradi izločilne utrditve, bi pričakovali, da bo trdota večja v sredini večjih zrn kot ob njihovem robu. Meritve pa so pokazale, da je trdota v istem zrnu ferita neodvisna od razdalje od meje zrna (sl. 12). Zato je začetno povečanje trdote ferita najverjetneje v zvezi z geometrijo mikrostrukture, mogoče posledica napetosti, ki nastanejo ob premeni jekla z malo ferita med tankim slojem ferita in bainitno okolico. V celoti velja, da ugotovitve, katere lahko izpeljemo iz trdote, potrjujejo razlago premene, izločanja in prerazdelitve niobija, ki smo jo izoblikovali na osnovi porazdelitve niobija ob transformacijski površini.

#### 4.2 Spremljanje premene s kemično analizo

V uvodu te razprave smo kritično presodili zanesljivost kemičnega postopka za določanje AlN, VC in NbC. Velja, da sta analizi VC in AlN bolj zanesljivi kot analiza NbC in da ni izključeno sistematično odstopanje rezultatov, zato ker se je izgubil pri filtriranju del zelo drobnih precipitativ ali pa zato, ker so se raztopili pri izolaciji iz jekla. Na osnovi meritev trdote smemo namreč sklepati, da se je pri premeni vezala v izločke večina razpoložljive količine Nb in V. Zaradi nejasnosti v zvezi s točnostjo analize AlN, VC in NbC v jeklih, rezultatom kemične analize ne bomo dali kvantitativne vrednosti in jih bomo uporabili samo kot primerjalni podatek za vrednotenje medsebojnega vpliva vseh treh elementov v procesu izločanja. Da je to dovoljeno, pokaže dejstvo, da je analiza pokazala zelo podobne rezultate v jeklih s podobno sestavo. Na slikah 13, 14 in 15 je prikazano, kako se spreminja količina vezanih elementov v odvisnosti od trajanja premene. Količina vezanih elementov hitreje raste, posebno se to jasno razloči pri Al in V, v začetku ogrevanja v časovni periodi, ki ustreza nastajanju ferita. Na sliki 13 vidimo, da prisotnost V in Nb v jeklu močno zmanjšuje hitrost nastajanja AlN. Slika 14 pokaže, da Nb močno zavira kinetiko tvorbe VC, medtem ko je Al brez vidnega vpliva. Končno slika 15 kaže, da Al in V nimata zaznavnega vpliva na kinetiko tvorbe NbC. Razlike med vsemi tremi jekli na sliki 15 so namreč v intervalu analitskega odstopanja. Na sliki 13 so rezultati analiz jekel, ki imajo poleg

Al še V in Nb, zelo podobni. Enako drži za jekla z Nb na sl. 14. Ta podobnost je potrdilo, da je bilo ev. analitično odstopanje v vseh primerih podobno, torej lahko rezultate uporabimo v primerjalne namene. Točnejša analiza pokaže, da je količina elementov, izločenih v obliki nitrida, oz. karbonitridov, sorazmerna količini ferita v jeklu. Slika 16 potrjuje veljavnost te sorazmernosti za jekla, ki vsebujejo vanadij.

Na slikah 13, 14 in 15 je v začetku izločanja količina V in Al blizu 0,001 %, kar je na meji občutljivosti analize. Začetna količina niobija je mnogo večja, okoli 0,01 %, in večja od občutljivosti analize. Visoka začetna vrednost Nb v začetku je znak, da se pri avstenitizaciji pri 1300° C ni raztopil ves niobij in je v avstenitu ostalo toliko izločkov NbC, kolikor ustreza ca. 0,01 % Nb. Pa tudi sicer je količina Nb, ki jo je analiza

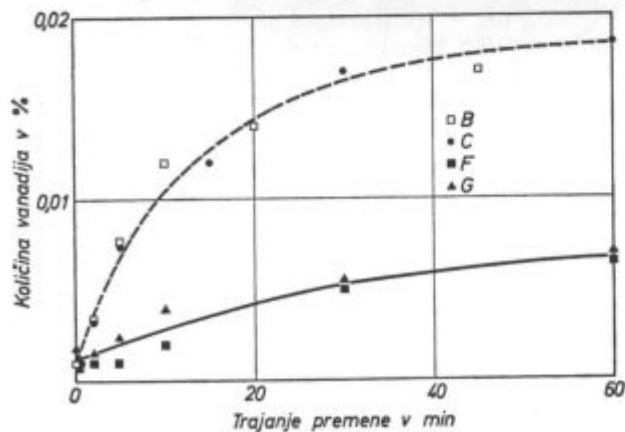


Slika 13

Vpliv držanja jekla na temperaturi 728° C na količino aluminija, vezanega v AlN.

Fig. 13

Influence of the holding steel at 728° C on the amount of aluminium bound into AlN.

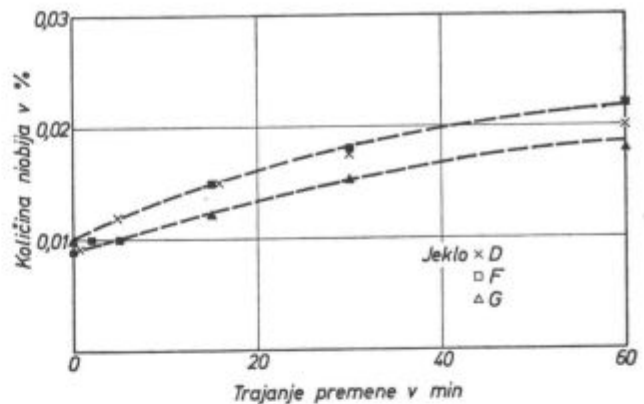


Slika 14

Vpliv držanja jekla na temperaturi 728° C na količino vanadija, vezanega v karbonitridu.

Fig. 14

Influence of the holding steel at 728° C on the amount of vanadium bound into carbonitride.

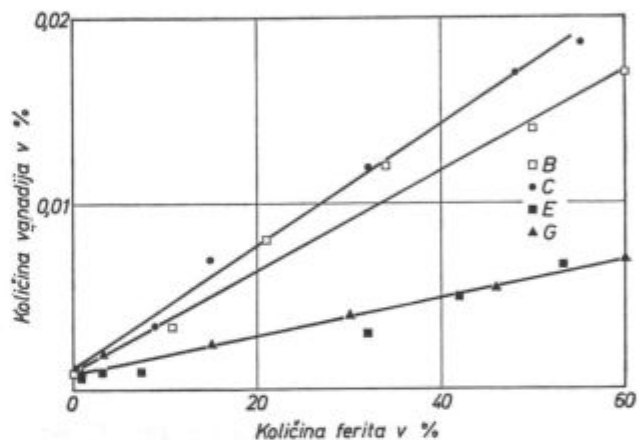


Slika 15

Vpliv držanja jekla na temperaturi 728° C na količino niobija, vezanega v karbonitridu.

Fig. 15

Influence of the holding steel at 728° C on the amount of niobium bound into carbonitride.



Slika 16

Razmerje med količino ferita v jeklu in količino vanadija, vezanega v karbonitridu.

Fig. 16

Relationship between the amount of ferrite in steel and the amount of vanadium bound into carbonitride.

pokazala v obliki NbC, manjša, kot bi pričakovali. To kaže, da se pri analizi zajame manj NbC kot VC, oz. AlN.

Prosta energija tvorbe AlN je večja kot energija tvorbe karbidov, oz. nitridov vanadija in niobija; prosta energija tvorbe NbC pa je večja kot prosta energija tvorbe VC. Razlika v prosti energiji bi lahko bila razlaga za to, da niobij zavira tvorbo VC, ni pa razlaga za to, da oba elementa zavirata tvorbo AlN. Našli smo tudi podatek, da je aktivacijska energija za izločilno utrditev ferita zaradi niobija manjša kot enaka energija za izločilno utrditev niobija (2). Tudi razlika v aktivacijski energiji daje prednost izločanju NbC. Da bi lahko razložili interakcije vseh treh elementov v procesu izločanja, pa bi bilo potrebno določiti aktivacijske energije za izločanje iz avstenita za AlN, NbC in VC, o čemer še ni podatkov.



Tabela 1: Sestava jekel

Oznaka	Tip	Element v %								
		C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Al	N
A	Al	0,16	0,30	1,28	0,005	0,012	—	—	0,03	0,0138
B	V	0,16	0,31	1,20	0,006	0,016	0,07	—	—	0,0102
C	AlV	0,16	0,30	1,26	0,006	0,015	0,074	—	0,015	0,0125
D	Nb	0,16	0,30	1,34	0,005	0,011	—	0,090	—	0,0132
E	AlNb	0,15	0,30	1,24	0,005	0,010	—	0,103	0,031	0,0144
F	NbV	0,14	0,33	1,40	0,005	0,010	0,068	0,093	—	0,0127
G	AlNbV	0,14	0,30	1,24	0,006	0,010	0,074	0,093	0,015	0,0141

### SKLEPI

Določili smo kinetiko izotermne premene avstenit-ferit pri 728°C za jekla z 0,15 C in 1,3 Mn in z dodatkom Al, Nb in V v različnih kombinacijah. Kinetiko tvorbe ferita smo določili z mikroskopsko analizo preizkušancev, ki so bili kaljeni s premenske temperature po različno dolgem zadržanju, izločilne pojave pa smo spremljali z meritvami trdote preizkušancev, ki so bili ohlajeni na zraku in s kemično analizo. Z avstenitizacijo jekel pri 1300°C smo dosegli, da so bili vsi trije elementi v trenutku začetka premene v trdni raztopini v avstenitu. Rezultati preiskav so pokazali naslednje:

— izotermna premena avstenita z elementi v trdni raztopini sledi parabolični kinetiki v vseh jeklih in je hitrejša v jeklih brez niobija kot v jeklih z niobijem;

— vzrok, da niobij zavira premeno avstenita v ferit, je izmenjava niobija med feritom in avstenitom ali pa zavorni vpliv niobija v trdni raztopini v avstenitu na premikanje transformacijske površine. Pri reakciji niobij difundira iz avstenita v ferit nasprotno toku ogljika, ki se umika v notranjost preostalega avstenita in omogoča s tem nadaljevanje reakcije;

— med premeno ni v avstenitu zaznavne tvorbe NbC, pač pa nastaja ta spojina, pa tudi VC,

z diskontinuirno (medfazno) precipitacijo v feritu ob premenski površini ali blizu nje;

— pri izotermni premeni prisotnost V in Nb v jeklu zavira tvorbo AlN, prisotnost Nb pa zavira tvorbo VC.

Sredstva za to delo so prispevali: Zelezarna Jesenice in Raziskovalna skupnost Slovenije.

### Viri:

1. F. Vodopivec, M. Gabrovšek in B. Ralič: *Metals Science* 9, 1975, 324–326.
2. L. Meyer, H. E. Bühler in F. H. Heisterkamp: *Thyssenforschung* 3, 1971, št. 1 + 2, 8–43.
3. F. Vodopivec in M. Gabrovšek: *Härterei-Technische Mitteilungen* 31, 1976, št. 4, 185–187.
4. M. Kmetič, F. Vodopivec in M. Gabrovšek: 10 Hüttemansische Materialprüfer-Tagung, Balatonliga, Madžarska, maj 1979.
5. H. Nordberg in B. Aronson: *JISI* 1968, št. 12, 1263–1266.
6. A. Osojnik, T. Lavrič in F. Vodopivec: Poročilo MI Ljubljana, št. 559, 1978.
7. A. Constant, M. Grumbach in G. Sanz: *Märterei-Technische Mitteilungen* 26, 1971, št. 5, 364–374.
8. A. D. Batte in R. W. K. Honeycombe: *JISI*, 1973, št. 4, 284–289.
9. M. Tanino in K. Aoki: *Transactions ISIJ* 8, 1968, 337–345.
10. B. Sparke, D. W. James in G. M. Leak: *JISI* 203, 1965, 152–153.
11. A. G. Guy: *Trans of the Am. Soc. Metals* 44, 1952, 382.

## ZUSAMMENFASSUNG

Eine Serie im Laboratorium gefertigter Stähle mit verschiedenen Kombinationen von Niob, Vanadium und Aluminium ist vorbereitet worden. Die Stähle sind bei 1300° C austenitisiert und der isothermischen Umwandlung bei 728° C unterworfen worden. Der Ferritgehalt ist mit der Methode der linearen Interzeption im Mikroskop bestimmt worden, die Ausscheidungsvorgänge sind mit der Messung des Härtezuwachses nach der Umwandlung und nach der wiederholten Ausscheidungsaufwärmung und durch chemische Analyse verfolgt worden.

Die Umwandlung bei 728° verläuft nach der parabolischen Kinetik, da schon am Anfang der Reaktion an den Grenzen der Austenitkörner eine Ferritschicht entsteht, welche dann ins Innere der Körner hineinwächst. In niobhaltenden Stählen ist die Ferritbildung langsamer als in Stählen mit Vanadium und Aluminiumgehalt. Die Analyse im Elektronenmikroanalysator zeigte, dass an der Transformationsfläche eine Auswechslung von Niob zwischen Ferrit und Austenit verläuft so, dass Ferrit an Niob reicher wird. Der Fluss von Niob ist somit dem Kohlenstofffluss

entgegengesetzt. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von Niob kleiner ist als die des Kohlenstoffes, hemmt sie die Verteilung von Niob an der Umwandlungsreaktionsfläche.

Die Messungen der Mikrohärtigkeit zeigen, dass die Ausscheidungen im Austenit während der Umwandlung nicht homogen, sondern nur an den Grenzflächen verlaufen.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Messungen zu den Ergebnissen der chemischen Analyse zeigt, dass diese nicht alle Ausscheidungen quantitativ erfassen kann, deswegen hat die Analyse nur einen Vergleichswert. Trotzdem zeigten die Analysen, dass die Anwesenheit von Niob eine hemmende Wirkung auf die Ausscheidung von Aluminiumnitrid und Vanadiumkarbonitrid ausübt. Die Anwesenheit von Vanadium wirkt hemmend auf die Ausscheidung von Aluminiumnitrid.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit und der Angaben in der Fachzeitschrift lässt sich der gegenseitige Einfluss der behandelnden Elemente auf die Bildung von Ausscheidungen an der Umwandlungsfläche Austenit-Ferrit nicht erklären.

## SUMMARY

A serie of laboratory-prepared steel with various combinations of niobium, vanadium, and aluminium was applied. Steel was austenitized at 1300° C and isothermally transformed at 728° C. Amount of ferrite was measured by the method of linear interception in the microscope, precipitation phenomena were controlled by the hardness increments after the transformation and followed dissolution annealing, and by chemical analyzing.

Transformation at 728° C follows the parabolic law of kinetics because a thin ferrite layer is formed on the grain boundaries of the austenite in the first stage of reaction. Ferrite formation then proceeds into the grains. In steel with niobium, formation of ferrite is slower than in those with vanadium and aluminium. Analysis by the electron microanalyzer showed that exchange of niobium between ferrite and austenite takes place on the transformation interface and that ferrite is enriched with niobium. Thus the flow of niobium is opposite to that of carbon. Since the diffusivity of niobium is lower than

that of carbon the redistribution of niobium on the reaction interface retards the transformation.

Microhardness measurements show that no homogeneous precipitation in austenite occurs during the transformation, but the precipitation takes place on the boundary surface.

Comparison between the results of measurements and values of chemical analyses shows that chemical analysis does not quantitatively cover all the formed precipitates therefore analyses have only a comparative value. Nevertheless, analyses show that presence of niobium retards the formation of aluminium nitride and vanadium carbonitride precipitates, and the presence of vanadium retards the formation of aluminium nitride precipitates. Results of this research and data in references are not sufficient to explain mutual correlation of elements on the formation of precipitates on the austenite/ferrite transformation interface.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для опытов была приготовлена целая серия лабораторных сталей в различных комбинациях ниобия, ванадия и алюминия. Стали были аустенитизированы при 1300° C и подвергнуты изотермическому превращению при 728° C. Количество феррита была измерена методом линейной интерцепции с микроскопом, а за процессом выделения следили измерением повышения твердости после превращения и после вторичного нагрева с целью дальнейшего выделения, также при помощи химического анализа.

Процесс превращения при 728° C протекает по параболической кинетике, потому что уже в начале реакции, на границах кристаллических зерен аустенита образуется мелкий слой феррита, который спустя образования, в направлении к внутренности зерен увеличивается. В сталях, которые содержат ниобий образуется феррит более медленно, чем в сталях с ванадием и алюминием. Анализ, выполненный в электронном микроанализаторе показал, что замена ниобия между ферритом и аустенитом происходит на трансформированной поверхности таким образом, что феррит обогащается с ниобием. Это значит, что ток ниобия происходит в направлении, которое противоположно току углерода. Так как диффузия ниобия более медленна от диффузии

углерода, то торможение распределения ниобия наступает на реакционной поверхности превращения.

Измерения микротвердости показывают, что в течении процесса превращения в аустените не образуются гомогенные выделения, между тем как самый процесс выделения происходит только на граничной поверхности.

Сравнения между результатами измерения с результатами химического анализа показали, что химический анализ не охватывает количественно все полученные выделения и, поэтому, имеет только сравнительное значение. Несмотря на это, выполненные анализы указывают, что присутствие ниобия тормозит образование выделений нитридов алюминия и карбонитридов ванадия, а присутствие ванадия — образование выделений нитрида алюминия.

На основании результатов, как итог выполненных исследовательских работ, и данных из литературы, нет возможности для пояснения взаимного влияния отдельных упомянутых элементов на образование выделений на поверхности превращения аустенит-феррит.