

Zdzisław Kiedrzyński

TERMICZNE I ULTRADŹWIĘKOWE BADANIA  
SZYBKICH PRZEMIAN FAZOWYCH  
W STALACH TECHNICZNYCH

26/1985

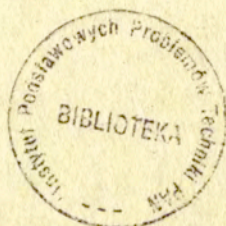
P. 269



WARSZAWA 1985

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 23 listopada 1984 r.



56922



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 150 egz. Ark. wyd. 1,4 Ark. druk. 2,25  
Oddano do drukarni w czerwcu 1985 r.  
Nr zamówienia 366/85

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

Zdzisław Kiedrzyński  
Zakład Akustyki Fizycznej

TERMICZNE I ULTRADŹWIĘKOWE BADANIA  
SZYBKICH PRZEMIAN FAZOWYCH  
W STALACH TECHNICZNYCH

1. Streszczenie

Opisano badania stali technicznych poddawanych austenitacji i następnie chłodzonych.

W badaniach zastosowano specjalną aparaturę, umożliwiającą nagrzewanie próbek przepływem silnego prądu elektrycznego, w osłonie argonowej oraz ich następne chłodzenie: w strumieniu gazu, w oleju oraz w wodzie.

Zastosowano dokładny pomiar temperatury dla szybkich badań przemian fazowych, a w szczególności dla chłodzenia cieczonego.

Charakterystyczne punkty temperaturowe przemian określano: z szybkościznaczonych czasowo zmian temperatury próbki - w oparciu o uwidaczniające się ciepło przemiany a także z punktów osobliwych na wykresach przedstawiających w funkcji temperatury próbki napięcie odpowiednie do szczytowej amplitudy impulsu elektrycznego, powstającego przez odbiór i przetworzenie impulsu ultradźwiękowego okresowo przebiegającego przez próbkę.

Ze względu na prędkości zmian temperatury, przekraczające nawet  $1000^{\circ}\text{C/s}$ , stosowano rejestrację automatyczną.

Podano podstawy teoretyczne przeprowadzonych badań.

Wyniki badań zachęcają do przeprowadzania tą metodą pomiarów temperatur: austenitacji, początku przemiany martenzytycznej i zakresów temperaturowych przemian fazowych dyfuzyjnych.

Znajomość tych punktów temperaturowych jest konieczna dla określania właściwych warunków hartowania stali technicznych, w tym stali stopowych, szczególnie przy występujących w wytopach i dostawach pewnych fluktuacjach składu chemicznego.

Znajomość ta może być pożyteczna dla oceny własności chłodzących cieczy hartowniczych, w szczególności różnych gatunków oleju, w odniesieniu również do określonego materiału stalowego.

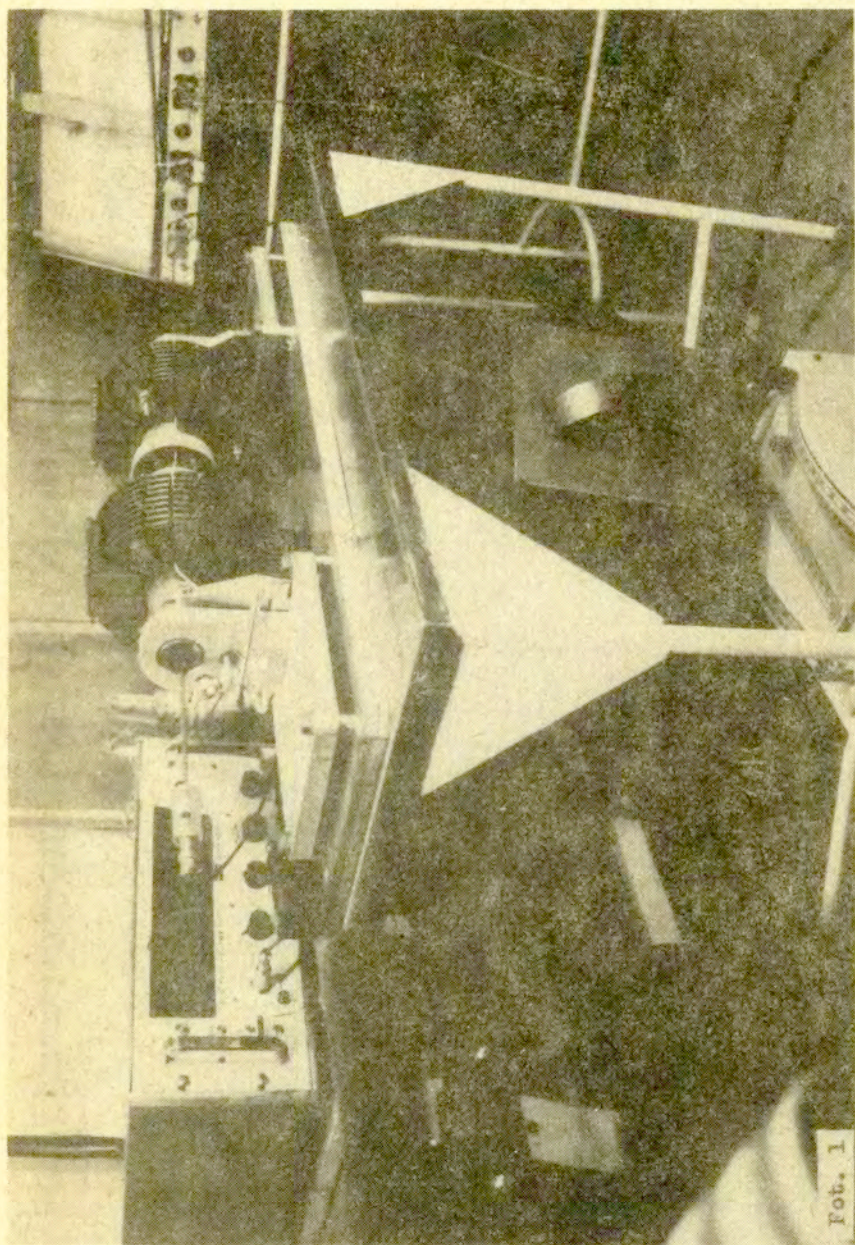
## 2. Wstęp

Przeprowadzone przez autora prace nad badaniami przemian fazowych w metalach i stopach dotyczyły dotychczas tak przemian zachodzących na pograniczu cieczy i ciała stałego jak i przemian w stanie stałym, głównie jednak dla warunków dążenia do równowagi - przy bardzo powolnych zmianach temperaturowych. Stosowano przy tym specjalny, bezstykowy z próbką, system pomiaru temperatury i odpowiednią aparaturę grzewczą [1,2,3].

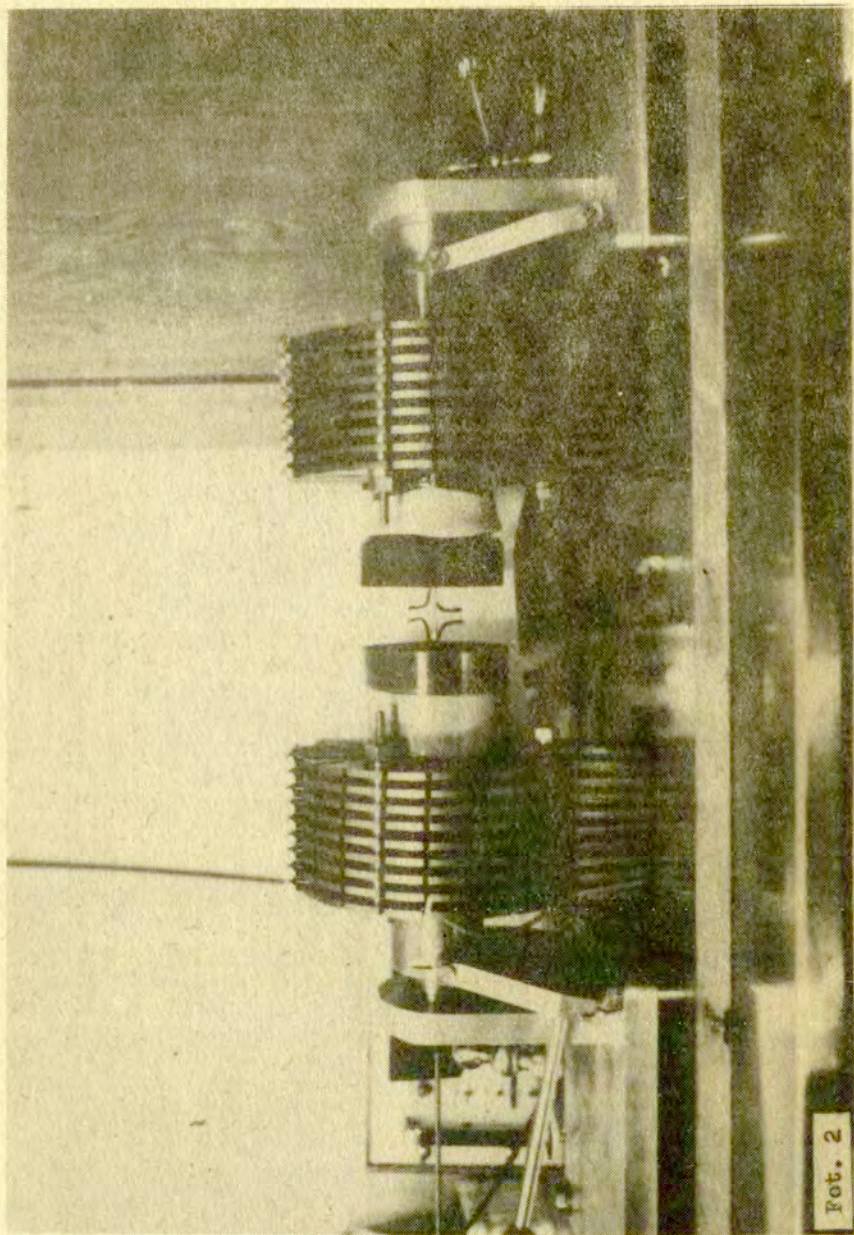
Dla celów badawczych procesów obróbki cieplnej zbudowano aparaturę /Fot. 1,2/ do pomiarów temperaturowych punktów przemian w warunkach powolnych jak i szybkich zmian temperatury.

Aparatura składająca się z silnopiętowego transformatora grzewczego, grzewczych i ultradźwiękowych sond wolframowych, umocnionych w suportach doprowadzających i komory argonowej zawierającej próbkę oraz system chłodzący pozwoliła na prowadzenie badań przemian w bardzo szerokim zakresie prędkości zmian temperatury, w tym również metodą ultradźwiękową. Zastosowano sondy zaopatrzone w odpowiednie przetworniki elektroakustyczne oraz impulsową aparaturę ultradźwiękową i aparaturę rejestracyjną wyposażoną dodatkowo w urządzenie do czasowego znaczenia na wykresach zmieniającej się temperatury próbki. Temperatura ta jest zmieniana przez regulację prądu grzewczego lub jego wyłączenie oraz przez oddziaływanie ośrodka chłodzącego, którym mogą być: podmuch gazu, woda lub olej hartowniczy.

Prędkości zmian temperatury/studzenia/maksymalnego rzędu kilkudziesięciu  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  są osiągalne przez studzenie próbki podmuchem argonu. Osiągnięcie wyższych prędkości, aż do prędkości



Fot. 1



przeraczejających  $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$  wymagało chłodzenia cieczonego, którego zastosowanie w opisanych warunkach pomiarowych - z próbką zaciśniętą pomiędzy sondami i przy ciągłym pomiarze temperatury, stanowiło dość trudny problem do rozwiązania. Opracowane i zastosowane w tym celu oprzyrządowanie opisano między innymi, w niniejszej pracy /Rys.1, Tab.3/.

Studia nad: możliwą do zbadania w takich warunkach przemianą martenzytyczną [4] w stalach technicznych i przebiegiem tej przemiany w funkcji temperatury, podczas jej szybkich zmian są interesujące z punktu widzenia odmiennego charakteru tej przemiany od przemian dyfuzyjnych oraz ciepła tej przemiany.

### 3. Rozważania teoretyczne

W rozważanych przemianach fazowych w stanie stałym występuje zmiana rodzaju sieci krystalicznej połączona z nowymi własnościami nowej fazy krystalicznej.

Wobec wieloatomowej budowy zarodka krystalicznego i zwykle wielu zarodków występujących z początkiem powstawania nowej fazy krystalicznej, początek przemiany jest związany z nagłym wydzieleniem się pewnej porcji nowej fazy krystalicznej z ustalonej chwilowo temperaturze z przyczyny odpowiedniej porcji utajonego ciepła przemiany.

Podobnie rozpad wielu zazwyczaj wieloatomowych resztek starej struktury krystalicznej jest związany z nagłym zanikiem pewnej porcji starej fazy krystalicznej, również w ustalonej chwilowo temperaturze ze względu na porcję utajonego ciepła przemiany.

Proces krystalizacji w stanie stałym jest zatem skwantyzowany w granicznych temperaturowych punktach przemiany w zakresie: ilości materii, jej średnich własności oraz energii cieplnej.

W związku z nagłą zmianą własności materiału, występującą w granicznej temperaturze przemiany fazowej może pojawić się na wykresie funkcji kilku własności materiału zależnych od temperatury, skokowa zmiana wartości funkcji w takiej temperaturze.

Natomiast w związku z narastaniem ilościową nowej fazy

na poprzednio utworzonych zarodkach oraz związanym z tym ciepłem krystalizacji może pojawić się skokowa zmiana pochodnej złożonej funkcji własności materiału, zależnych od temperatury, w temperaturze granicznej początku przemiany oraz podobnie w punkcie temperaturowym końca przemiany kiedy powstawanie nowej fazy się kończy, a wraz z nim kończą się także efekty cieplne spowalniające przebieg przemiany.

Charakterystyczne punkty temperaturowe przemian fazowych mogą być zatem wyznaczane z punktów osobliwych wykresu złożonej funkcji kilku własności materiału zależnych od temperatury i związanej z nią struktury, dla określonej prędkości zmian temperatury.

Zastosowana w badaniach aparatura termiczno - ultradźwiękowa wykreśla w funkcji temperatury napięcie odpowiednie do szczytowej amplitudy impulsu elektrycznego, powstającego przez odbiór i przetworzenie impulsu ultradźwiękowego okresowo przebiegającego badaną próbkę, za pośrednictwem sond wolframowych.

Z przebiegów tych wykresów na podstawie pojawiających się punktów osobliwych w postaci skokowych zmian wartości funkcji lub skokowych zmian pochodnej funkcji określonej powyżej, wyznaczyć można charakterystyczne punkty temperaturowe przemian.

Temperatura próbki jest wyrażona wzdłuż osi odciętych automatycznie otrzymywanych krzywych, napięciem termoelementu pomiaru temperatury próbki. Napięcie to jest uzależnione od temperatury próbki wyrażonej w  $^{\circ}\text{C}$  według krzywej wzorcowania na punktach topnienia spektralnie czystych wzorców - metali.

Zakłada się bezinterferencyjny przebieg impulsu ultradźwiękowego dla dostatecznie długiej próbki.

Wzory przybliżone, określające odpowiednie zależności przedstawia tabela 1, natomiast objaśnienia zastosowanych symboli ujmuje tabela 2.

Wzór ogólny 3.1 wyraża zależności po procesie wstępnego zgrzewania próbki z sondami i dla niewiele większej średnicy próbki w porównaniu do średnic zakończeń sond.

Wzór 3.3 przedstawia zależności dla próbki przylegającej do sond o jednakowych średnicach zakończeń na całej powierz-



$$3.1 \quad V \sim V_0 + kh \left( \mathcal{N} q_{a_1} e_1(T) \omega(T) e_2(T) q_{a_2} \frac{2s_0 c_0 r^2}{S_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$3.2 \quad C \sim \mathcal{N} q_{a_1} q_{a_2} \frac{2s_0 c_0 r^2}{S_0}$$

$$3.3 \quad V \sim V_0 + kh \left( C e^2(T) \omega(T) \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$3.4 \quad V' \sim \frac{1}{2} kh \left( C e^2(T) \omega(T) \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 \frac{e'(T)}{e(T)} + \frac{\omega'(T)}{\omega(T)} \right)$$

$$3.5 \quad e(T) \sim \frac{4 \sqrt{M(T) \varrho(T)} \sqrt{E_w s_w}}{\left( \sqrt{M(T) \varrho(T)} + \sqrt{E_w s_w} \right)^2}$$

$$3.6 \quad \omega(T) \sim 2,72^{-\psi(T)l}$$

$$3.7 \quad M(T) \sim E(T) \frac{S}{S_e} \quad \left. \vphantom{3.7} \right\} \text{dla } \left| \sqrt{\frac{S}{\pi}} - \sqrt{\frac{S_e}{\pi}} \right| \ll \lambda$$

$$3.8 \quad \varrho(T) \sim \varrho_r(T) \frac{S}{S_e}$$

$$3.9 \quad \sqrt{E_w s_w} \sim \text{Const.}$$

- $V$  - napięcie odpowiednie do szczytowej amplitudy impulsu elektrycznego, który powstaje przez odbiór i przetworzenia impulsu ultradźwiękowego okresowo przebiegającego przez badaną próbkę, za pośrednictwem sond wolframowych, [V]
- $V_0$  - wstępne napięcie ustawienia, [V]
- $k$  - stała monitora,  $\left[\frac{V}{V}\right]$
- $h$  - współczynnik wzmacnienia odbiorczego,  $\left[\frac{V}{V}\right]$
- $N$  - moc szczytowa impulsowej fali ultradźwiękowej na początku sondy nadawczej, [W]
- $q_{d1}$  - średni współczynnik ilorazowy osłabienia mocy w sondzie nadawczej,  $\left[\frac{W}{W}\right]$ ,  $0 < q_1 < 1$
- $e_1(T)$  - średni współczynnik ilorazowy przejścia mocy na granicy sondy nadawczej i próbki,  $\left[\frac{W}{W}\right]$ ,  $0 < e_1(T) \leq 1$
- $w(T)$  - średni współczynnik ilorazowy osłabienia mocy w próbce,  $\left[\frac{W}{W}\right]$ ,  $0 < w(T) < 1$
- $e_2(T)$  - średni współczynnik ilorazowy przejścia mocy na granicy próbki i sondy odbiorczej,  $\left[\frac{W}{W}\right]$ ,  $0 < e_2(T) \leq 1$
- $q_{d2}$  - średni współczynnik ilorazowy osłabienia mocy w sondzie odbiorczej,  $\left[\frac{W}{W}\right]$ ,  $0 < q_2 < 1$
- $\rho_0$  - gęstość sondy odbiorczej w temperaturze otoczenia,  $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
- $c_0$  - prędkość grupowa fali impulsu w przybliżeniu równa prędkości fazowej, w sondzie odbiorczej w temperaturze otoczenia,  $\left[\frac{m}{s}\right]$
- $r \sim \frac{u}{G}$  - stała przetwornika odbiorczego,  $\left[\frac{Vs^2m}{kg}\right]$ , gdzie  $u$  - szczytowa amplituda impulsu elektrycznego, [V] oraz  $G$  - szczytowa amplituda naprężenia działającego na przetwornik,  $\left[\frac{kg}{ms^2}\right]$
- $C$  - stała aparaturowa określona wzorem 3.2, [V<sup>2</sup>]
- $e(T) \sim e_1(T) \sim e_2(T)$  dla jednakowych średnic zakończeń sond,  $\left[\frac{V}{V}\right]$ ,  $0 < e(T) \leq 1$

- $T$  - napięcie zależne od temperatury próbki, [mV]  
 $M(T)$  - zastępczy, pozorny moduł sprężystości próbki,  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}^2}\right]$   
 $\rho(T)$  - zastępcza, pozorna gęstość próbki,  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$   
 $E_w \rho_w \sim \rho_0^2 c_0^2$  - iloczyn modułu sprężystości wolframu przez gęstość stanowiący, w przybliżeniu, stałą niezależną od temperatury- [1],  $\left[\frac{\text{kg}^2}{\text{m}^4 \text{s}^2}\right]$   
 $\Psi(T)$  - współczynnik pochłaniania mocy na jednostkę długości próbki o określonej średnicy,  $\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$   
 $l$  - długość próbki, [m]  
 $E(T)$  - średni moduł sprężystości próbki,  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}^2}\right]$   
 $S$  - powierzchnia czołowa próbki cylindrycznej, [m<sup>2</sup>]  
 $S_e$  - powierzchnia czołowa zakończenia sondy nadawczej lub odbiorczej, [m<sup>2</sup>]  
 $\rho_r(T)$  - średnia gęstość próbki,  $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$   
 $\lambda$  - chwilowa długość fali prętowej w próbce badanej, [m]

chni czołowej sond po ich zgrzaniu z próbką.

Wzór 3.2 przedstawia stałą aparaturową.

Wzór 3.4 określa pochodną funkcji przedstawionej wzorem 3.3 .

Wzór 3.5 określa współczynnik  $e/T/$  .

Wzór 3.6 określa współczynnik  $w/T/$  .

W badaniach stosowano próbki cylindryczne o średnicy nieco większej od średnicy zakończeń sond, dla osiągnięcia równomiernego nagrzewania próbek. Dla takich próbek pojawiają się zależności przybliżone przedstawione przez:

wzór 3.7 wyrażający  $M/T/$  oraz

wzór 3.8 wyrażający  $\xi/T/$ , a także wzór 3.9 określający stałą.

Wzory pokazują, iż zdolność rozdzielcza amplitudowa czy kątowna, zapewniająca zaobserwowanie punktów osobliwych a więc wyznaczenie temperatury im odpowiadającej może być zmieniana impedancją próbki zależną, w pewnym zakresie, od stosunku powierzchni czołowych próbki i sondy.

Dla zapewnienia szczególnie dogodnego odczytywania osobliwych punktów temperaturowych z wykresów ta zdolność rozdzielcza może być optymalizowana przez doświadczalny dobór kształtu próbki lub w drodze wyliczeń wartości i pochodnych współczynników  $e/T/$  i  $w/T/$  na podstawie przedstawionych wzorów, w oparciu o pomiary dokonywane dla par dostatecznie długich i różniących się nieco w długościach próbek o określonej średnicy oraz o pomiar dla linii złożonej z przylegających sond, bez próbki.

Praktycznie jednak już pewne fluktuacje współczynnika  $\Psi$ , dla ustalonej średnicy próbki, związane z pewną rozmaitością [5] konfiguracji ziarn w próbce zapewniają zaobserwowanie punktów osobliwych w kilku kolejnych pomiarach na tej samej próbce nawet przy jej przypadkowo i niekorzystnie dobranej impedancji.

Niezależnie od omówionych krzywych wydzielanie, bądź pochłanianie ciepła przemiany jest widoczne z osi temperaturowej, odpowiedniej do krzywej i poznaczonej znacznikami czasu co 0,566s - z zagęszczenia tych znaczników wobec ustalonej wymiany ciepła.

Obserwacja tych osi ze znacznikami czasu, z których górna odpowiada, podobnie jak i górna krzywa wykresów - nagrzewaniu zaś dolna os podobnie jak i dolna krzywa wykresów - chłodzeniu, pozwala zazwyczaj na wstępne określenie temperaturowego

obszeru występowania przemiany na podstawie ciepła przemiany oraz ułatwia wyszukanie charakterystycznych punktów przemiany, które zostały zarejestrowane ultradźwiękowo na krzywych w postaci punktów osobliwych.

Z osi temperaturowej oznaczonej znacznikami czasu można również wyliczyć prędkość zmian temperatury, która to prędkość jest szczególnie ważna przed przemianą ponieważ wpływa na jej przechłodzenie lub przegrzanie w stanie stałym.

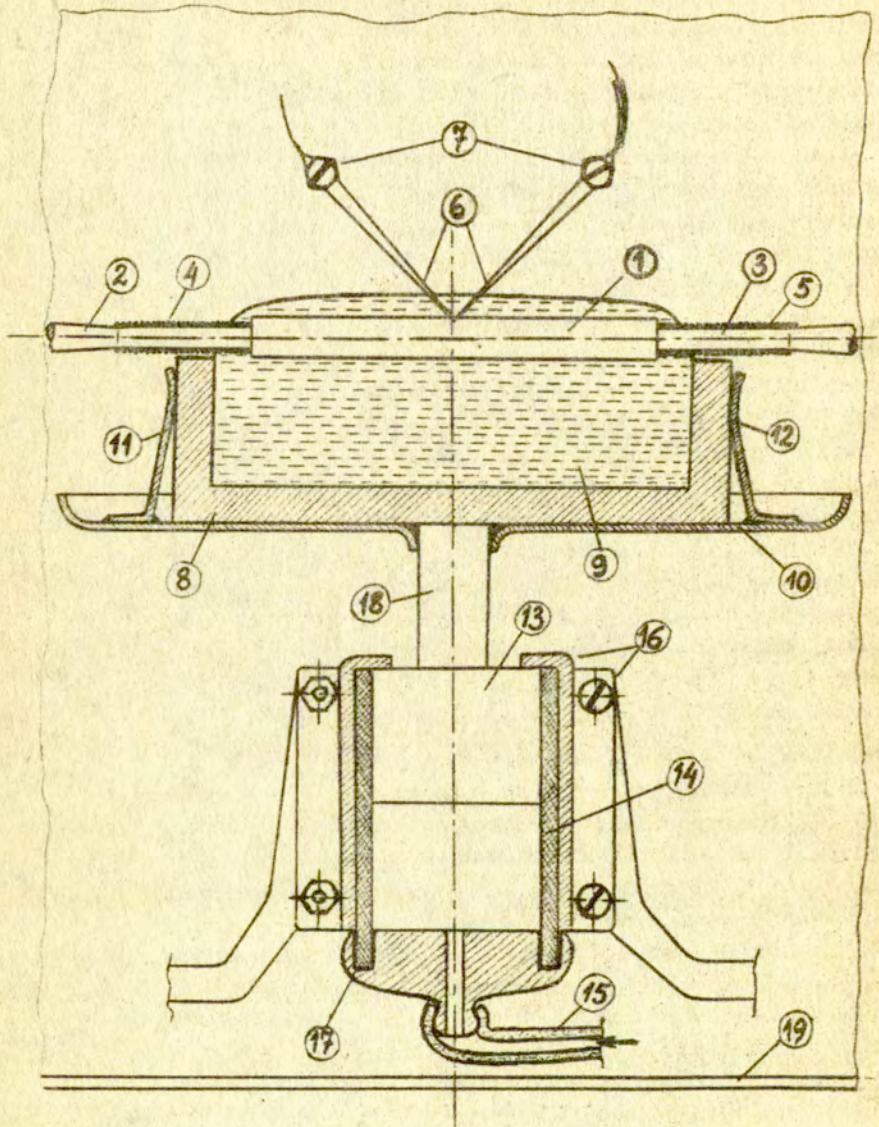
W celu wyeliminowania wstępnych wpływów na przebieg krzywej, pochodzących od zgrzewania próbki, wystarczy zastosować odpowiednie gładkości powierzchni czołowych sond i próbki i wystarczający docisk albo niewielkie powierzchnie styku sondy z próbką zapewniające dostateczne ciśnienie dociskowe, [1]

Pomiar ultradźwiękowy nie ma dostrzegalnego temperaturowo wpływa na przebieg przemiany z przyczyny małej mocy i wysokiej częstotliwości stosowanych impulsów ultradźwiękowych [1,2,3], natomiast stosunkowo wysoka częstotliwość powtarzania impulsu pozwala doskonale mierzyć nawet szybkozmienne temperaturowo przebiegi przemian wobec dostatecznego zagęszczenia punktów pomiarowych, składających się na krzywą o gładkim, poza punktami osobliwymi przebiegu, co uzyskano również przez staranną eliminację i odseparowanie zakłóceń.

#### 4. Pomiary eksperymentalne

W aparaturze opisanej we wstępie pracy sondy grzewcze i ultradźwiękowe: nadawcza i odbiorcza, posiadają przetworniki piezoelektryczne umocowane na stałe i są zaopatrzone odpowiednio w: koncentrator i dekoncentrator o powierzchniach czołowych stanowiących płaszczyzny prostopadłe do osi. Próbka jest umocowana pomiędzy sondami na suchy docisk z dostateczną, regulowaną siłą i w sposób elastyczny.

Do wnętrza aparaturowej komory argonowej wmontowano specjalnie opracowane urządzenie dla cieczowego chłodzenia próbki /Eys.1, Tab.3/, na Fot.2 nie pokazane z przyczyny wymontowania. Urządzenie składa się z naczynia szklanego lub jeszcze lepszego - teflonowego umocowanego wymontowalnie do miski przelewowej, która jest wprowadzana w ruch pionowy w sposób



Rys. 1

- 1 - próbka
- 2 - sonda nadawcza i grzewcza, wolframowa
- 3 - sonda odbiorcza i grzewcza, wolframowa
- 4 - spirala ochronna wolframowa
- 5 - spirala ochronna wolframowa
- 6 - elektrody termoogniwa
- 7 - łączniki termoogniwa
- 8 - naczynie teflonowe
- 9 - ciecz hartownicza
- 10 - naczynie przelewowe
- 11 - docisk
- 12 - docisk
- 13 - tłok
- 14 - cylinder szklany
- 15 - przewód elastyczny
- 16 - obudowa cylindra
- 17 - uszczelnienie
- 18 - trzon tłoka
- 19 - szklany cylinder gazoszczelny

pneumatyczny ze sterowaniem zewnętrznym, poza komorą argonową.

Naczynie zostaje napełnione, przed pomiarem, cieczą hartowniczą, nalaną z wysokim meniskiem wypukłym /czemu bardzo sprzyja zastosowanie teflonu, niezwilżanego przez wodę ani olej hartowniczy - po świeżym napełnieniu/.

Nagle podniesienie menisku cieczowego pod próbkę - połączone z jednoczesnym wyłączeniem prądu grzewczego dźwignią regulacyjną autotransformatora, powoduje zanurzenie próbki w cieczy i chłodzenie z prędkością zależną od rodzaju cieczy i materiału próbki.

W badaniach stosowano próbki znormalizowane o wymiarach: długości 20 mm i średnicy 2 mm, właściwych dla: równomiernego rozkładu temperatury w próbce, możliwości szybkiego chłodzenia w meniskach cieczowych, niezależności od hartowności materiału, możliwości wytopienia i odlania próbki o tej średnicy we własnych warunkach laboratoryjnych[1], nawet z czystych składników, oraz bezinterferencyjnego przebiegu impulsów ultradźwiękowych o częstotliwości ok. 1 MHz i częstotliwości powtarzania impulsów ok. 1000Hz. Średnice końców sond są równe 1mm.

Temperatura próbki jest mierzona w sposób ciągły termooogniwem specjalnym wolfram - Kanthal, według opracowania autora - pat. Nr 69459 Urz. Pat. PRL, które mierzy temperaturę z wnętrza próbki. Sposób montażu termooogniwa w próbce może być przedmiotem osobnego zgłoszenia patentowego i dlatego nie jest tutaj bardziej szczegółowo opisany. Warto podkreślić jednak szczególną zaletę wspomnianego termooogniwa, które posiada niezwykle niskie napięcie elektrochemiczne w zetknięciu z cieczą hartowniczą /nawet z wrzącą wodą/, co przy mającym miejsce doskonałym zwarciu elektrod termooogniwa - bezpośrednim i przez materiał próbki, sprzyja dokładności pomiaru temperatury. Wysoką dokładność tego pomiaru zawdzięcza się również bardzo dobrej wymianie ciepła termooogniwa z otoczeniem. Pomiary są tak czułe, że wykrywają znaczne, widoczne również z wyników badań zamieszczonych w niniejszej pracy, przyrosty temperatury próbki w przemianach dyfuzyjnych - przy chłodzeniu gazowym /potwierdzone zresztą niezależnie pomiarami bez udziału ultradźwięków w innych badaniach autora/.

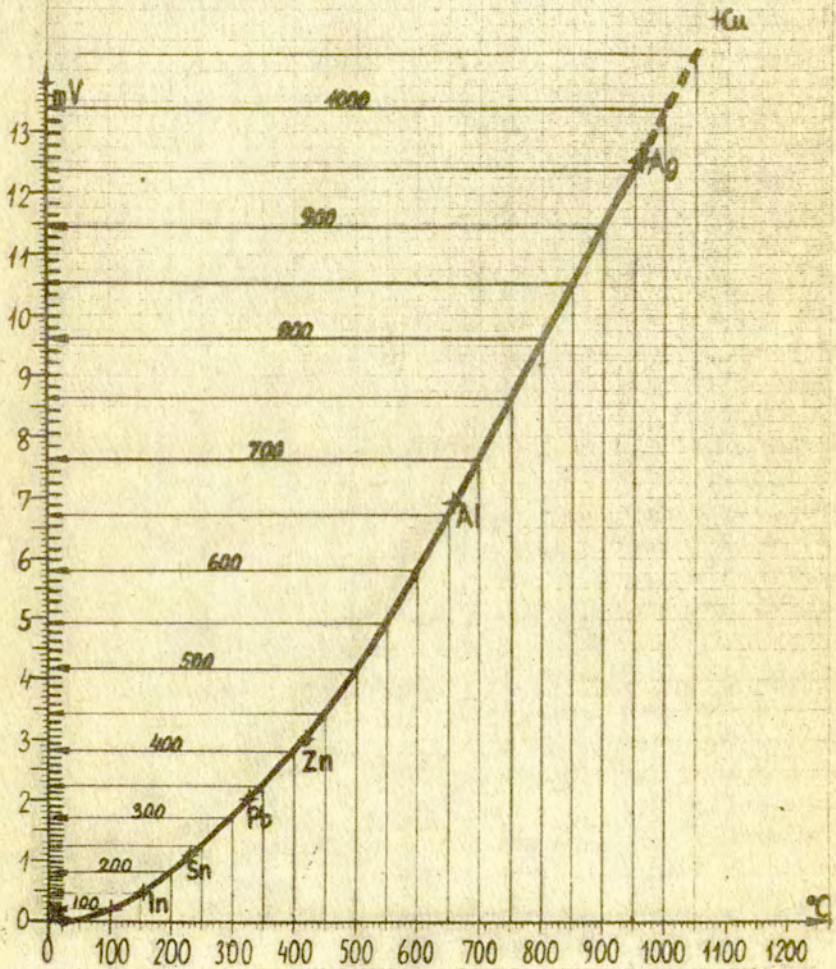


Podobne pomiary przeprowadzone przy pomocy specjalnie wywzorcowanej fotokomórki i prowadzone z powierzchni próbki nie pozwalają już na odczytanie tak znacznych przyrostów temperatury próbki w podobnych warunkach chłodzenia z przyczyny cienkiej warstewki tlenkowej /pomimo ochrony próbki w strumieniu technicznego argonu/, która nie biorąc sama udziału w przemianie działa termoizolacyjnie i nie nadąża w tym stopniu za temperaturą próbki co termopara wewnątrz materiału próbki. O ile przyrosty temperaturowe w pomiarach przemian dyfuzyjnych bywają rzędu 30°C, to mierzone fotoelektrycznie z powierzchni próbki przez mikrowarstwę tlenkową są rzędu tylko kilku °C.

Chwilowe przyrosty temperatury podczas przemiany martenzytycznej, obserwowane zastosowaną metodą opisanego, czułego pomiaru temperatury termooogniwem wolfram - Kanthal nie pojawiają się na ogół lub są nieznaczne w porównaniu do obserwowanych w przemianach dyfuzyjnych. Tłumaczyć to można, pomimo ogromnego stopnia przechłodzenia austenitu przed przemianą, przez znaczniejsze nieuporządkowanie sieciowe przesyconego stałego roztworu węgla w żelazie  $\delta$  oraz przez obecność w tej sieci, atomów innych składników stali powodujących dodatkową jej deformację. Stan taki w połączeniu z energią naprężeń wewnętrznych nie sprzyja znacznemu wydzielaniu w takich okolicznościach ciepła przemiany  $\delta \rightarrow \alpha$ .

Również interesujące jest to, że przemiana martenzytyczna niekiedy bywa wcześniej nieco rejestrowana ultradźwiękowo a dopiero następnie, z pewnym niewielkim spadkiem temperatury, obserwuje się wydzielanie ciepła przemiany. Powstawanie tego ciepła wymaga pewnej wstępnej przebudowy sieci żelaza  $\delta \rightarrow \alpha$ , z której to przebudowy to ciepło pochodzi, co powoduje że metoda ultradźwiękowa dla dużych prędkości zmian temperatury wydaje się być szczególnie pożądaną.

Oczywiście, w przypadku przemiany martenzytycznej widać doskonale z rozkładu znaczników czasowych temperatury, nagłe spowolnienie i prawie zatrzymanie spadku temperatury, pochodzące z utajonego ciepła tej przemiany. Przedstawione i omówione niżej przykłady wyników pomiarowych dają pewien pogląd również na opisane obserwacje i zjawiska.



Wykres 1

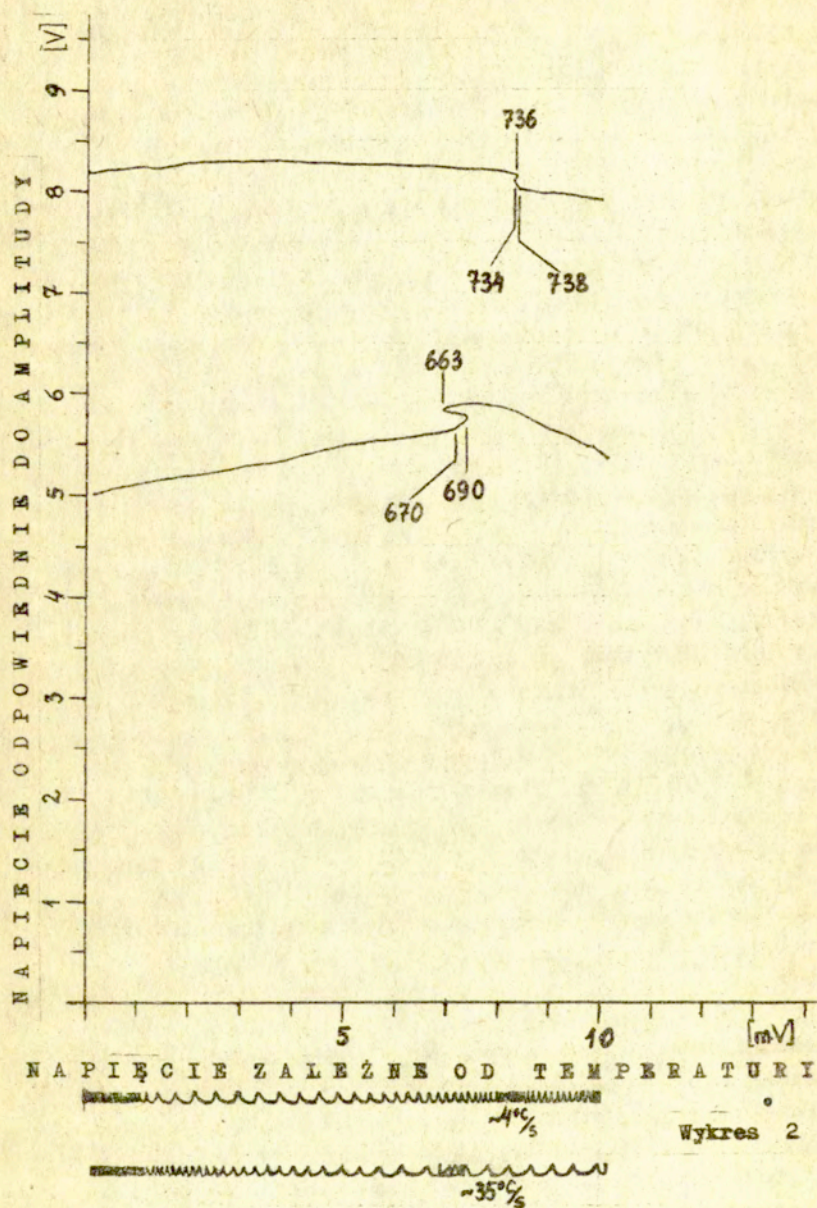
Należy wspomnieć, że w miarę występowania naprężeń pohartowniczych próbka ulegała pewnemu wygięciu trwałem, powiększającemu się w kolejnych pomiarach na tej samej próbce.

Wygięcie to jest tym większe im większe naprężenia występują w próbce, jeśli wyeliminować ew. wpływ zróżnicowanego docisku sond do próbki i przegrzania przy hartowaniu.

Deformacja próbki może być pewną miarą naprężeń hartowniczych w określonym materiale stalowym.

Rozpatrując podane przykładowo kolejne wykresy przemian w różnych stalach technicznych można było dokonać następujących spostrzeżeń w oparciu o przeliczenia dokonane według krzywej wzorcowania termoeogniwa pomiarowego wolfram - Kanthal, przedstawionej na wykresie 1. Dodatkowych spostrzeżeń można było dokonać na podstawie zagęszczenia znaczników czasowych na odpowiedniej osi temperatury, określających prędkość zmian temperatury próbki.

Wykres 2 dotyczy badania stali N7E. Górna krzywa pokazuje przebieg austenitizacji próbki podczas nagrzewania przed przemianą z prędkością ok.  $4^{\circ}\text{C/s}$ , co widać z górnej osi czasowych znaczników temperatury. Przemiana  $\delta \rightarrow \gamma$  rozpoczyna się w wyniku przegrzania przy niezbyt powolnym nagrzewaniu w temp.  $736^{\circ}\text{C}$ . Następnie pochłonięcie utajonego ciepła przemiany obniża temperaturę do  $734^{\circ}\text{C}$  a dalsze podgrzewanie podnosi temperaturę próbki do  $738^{\circ}\text{C}$  w której przemiana  $\alpha \rightarrow \delta$  zostaje zakończona. Przebieg tej przemiany zaznaczony jest również zagęszczeniem szczególnym znaczników czasowych na górnej osi temperaturowej. Wykres dolny oraz odpowiednia dolna oś czasowych znaczników temperatury przedstawiają przebieg chłodzenia tej próbki podmuchem argonu. Strumienie argonu wydobywają się z 4-ch dysz rozmieszczonych po dwie po obu stronach próbki. W czasie chłodzenia argonem prąd grzewczy zostaje wyłączony. Prędkość studzenia przed przemianą wynosiła ok.  $35^{\circ}\text{C/s}$ . Wystąpiło przechłodzenie przemiany  $\gamma \rightarrow \alpha$  /związanej z rozpadem drobnoziarnisto - perlitycznym/ do temperatury  $663^{\circ}\text{C}$ , po czym w związku z wydzielaniem się utajonego ciepła przemiany temperatura wzrosła do  $690^{\circ}\text{C}$  oraz spadła następnie do  $670^{\circ}\text{C}$ , w której to temperaturze przemiana się zakończyła. Widać to również z



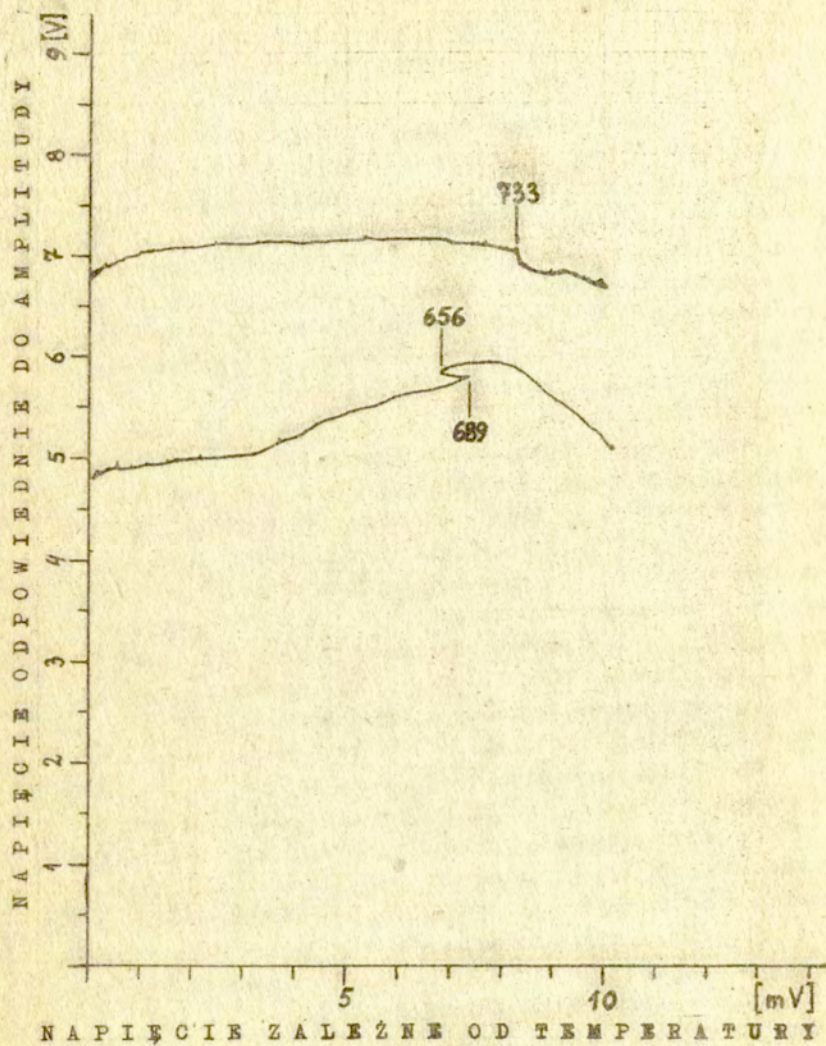
układu znaczników temperaturowych na dolnej osi, których główne zagęszczenie przypada na ten ostatni obszar temperaturowy.

Dla innej próbki tego samego gatunku stali N7E przedstawiono wykres 3. Prędkość grzania przed przemianą jest tu powolniejsza, rzędu  $1^{\circ}\text{C/s}$ , już raczej nieczytelna z górnej osi znaczników czasu. Przemiana przebiega tu w prawie ustalonej temperaturze  $733^{\circ}\text{C}$ , na co ma wpływ brak przegrzania przy stosunkowo powolniejszym grzaniu niż próbki poprzedniej. Podczas chłodzenia próbki podmuchem argonowym, z prędkością, jak próbki poprzedniej ok.  $35^{\circ}\text{C/s}$  przemiana została przechłodzona do temperatury  $656^{\circ}\text{C}$ , co widać z dolnej krzywej, a następnie wydzielone ciepło przemiany podniosło temperaturę próbki do  $689^{\circ}\text{C}$ , w której to temperaturze nastąpiło zakończenie przemiany, co widać z krzywej oraz zagęszczenia znaczników znaczących czasowo temperaturę na odpowiedniej, dolnej osi.

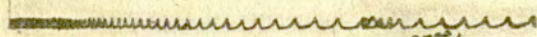
Wykres 4 pokazuje grzanie i studzenie próbki stali N10E, [6] z prędkością ok.  $2^{\circ}\text{C/s}$ , trudną już do odczytania z górnej osi znaczników i określoną w czasie prowadzenia pomiaru. Chwilowe przegrzanie przemiany perlitu w austenit nie wystąpiło, a przemiana ta odbyła się w prawie ustalonej temperaturze  $740^{\circ}\text{C}$ . Koniec rozpuszczania cementytu II - rzędowego zaznaczył się punktem kątowym krzywej grzania w temperaturze  $795^{\circ}\text{C}$ . Podczas chłodzenia próbki z prędkością  $65^{\circ}\text{C/s}$  zaobserwowano na krzywej punkt temperaturowy początku wydzielania się cementytu z austenitu w temp.  $750^{\circ}\text{C}$ . Podczas dalszego chłodzenia z prędkością ok.  $57^{\circ}\text{C/s}$  przed przemianą austenitu, zaobserwowano temperaturę przechłodzenia tej przemiany do  $648^{\circ}\text{C}$  z następnym wydzielaniem ciepła przemiany, które podniosło temperaturę do  $663^{\circ}\text{C}$ , w której to temperaturze przemiana uległa zakończeniu. Przebieg tej przemiany jest widoczny również z obrazu zagęszczenia znaczników czasu na osi dolnej.

Stosując kąpiel olejową podczas chłodzenia próbek ze stali stopowych, właściwą dla tego rodzaju próbek stali podczas hartowania, uzyskano wyniki, których przykłady stanowią następne wykresy.

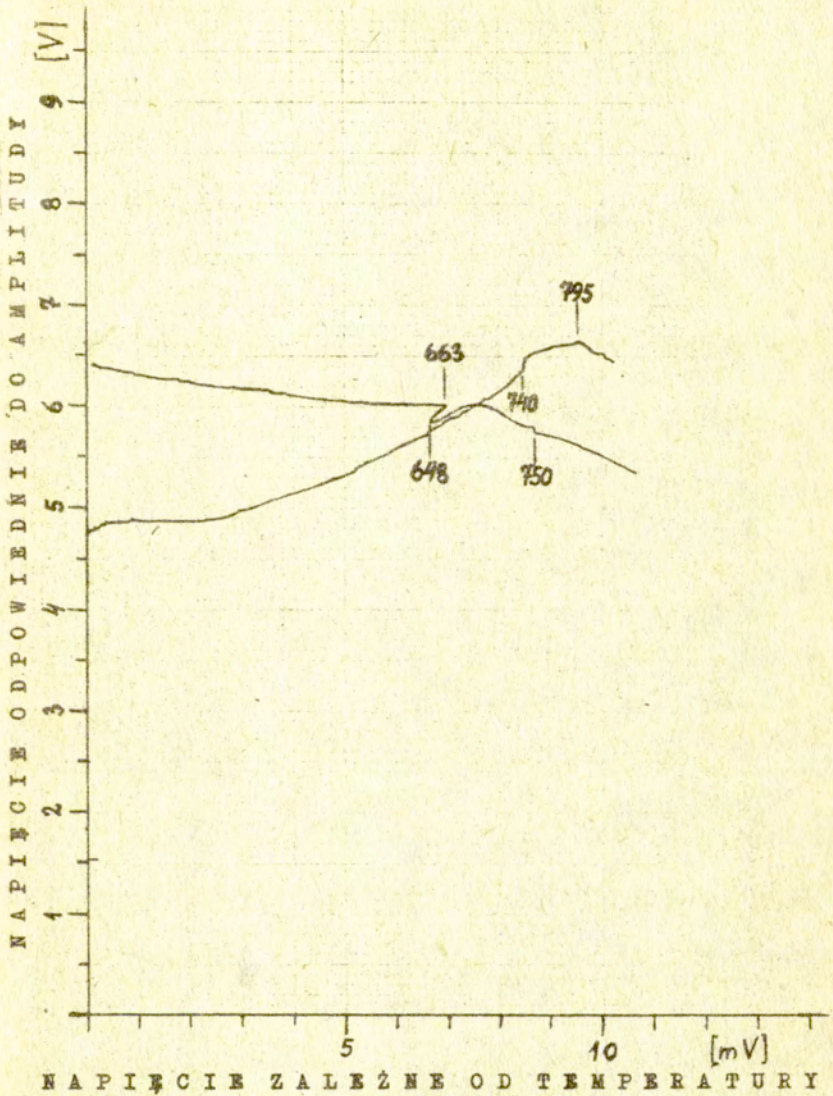
Wykres 5 przedstawia grzanie /krzywa górna/ i studzenie w oleju /krzywa dolna/ próbki stali 30 HGS. Nagrzewanie przed



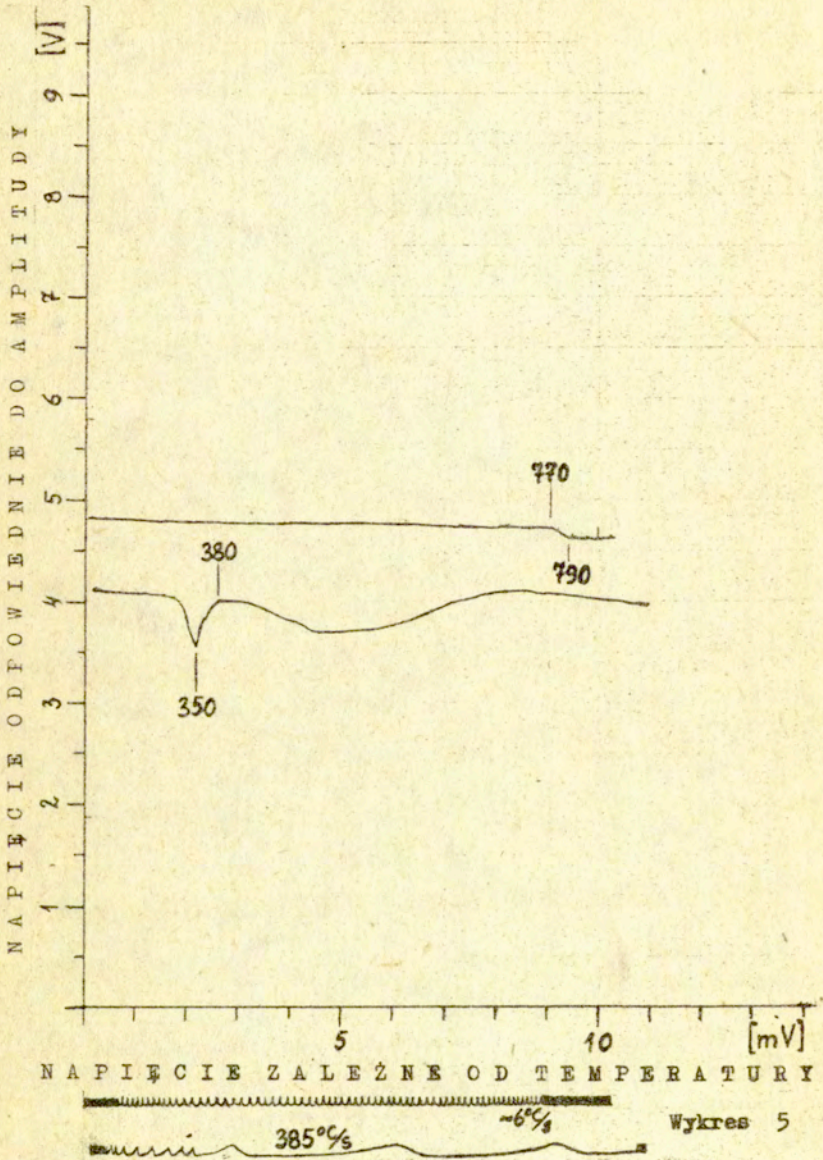
Wykres 3



-35%



65%  
~57%  
Wykres 4

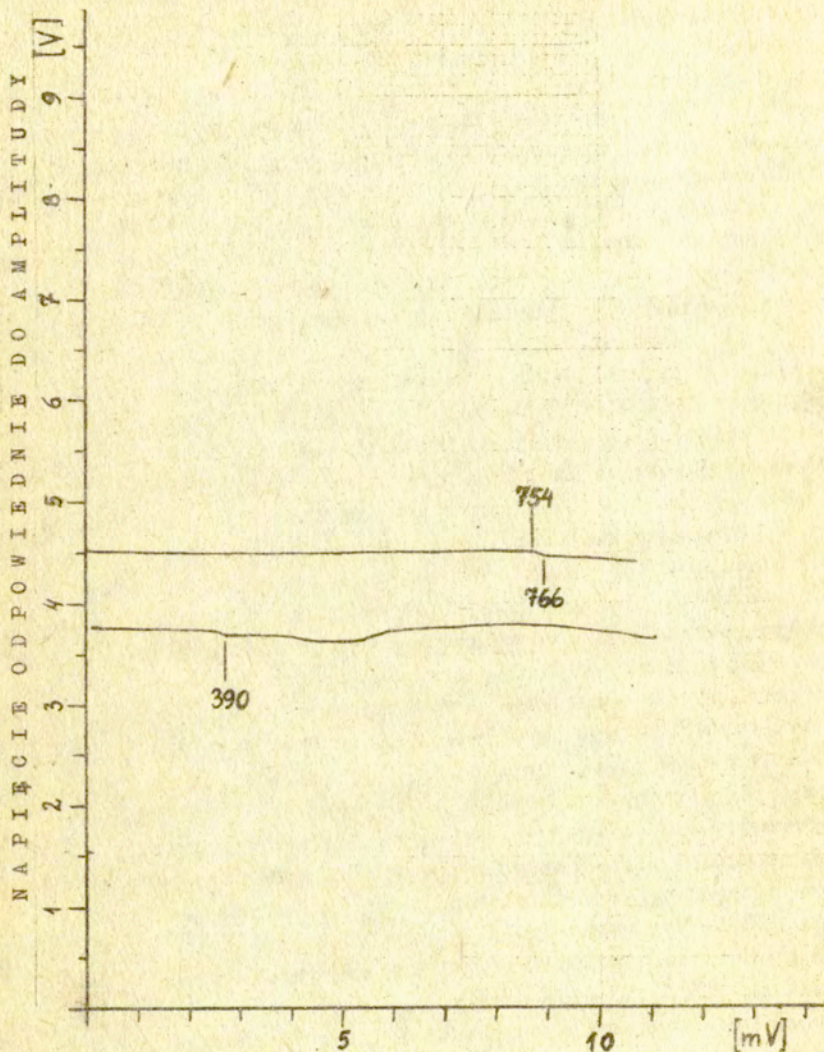




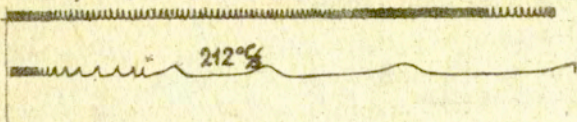
austenityzacją odbywało się z prędkością ok.  $6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , która to prędkość spadła znacznie powyżej temperatury początku austenityzacji wynoszącej  $770^{\circ}\text{C}$ . Koniec przemiany wystąpił w temperaturze  $790^{\circ}\text{C}$ . Podczas chłodzenia próbki w oleju, przy wyłączonym prądzie grzewczym, z prędkością przed przemianą  $385^{\circ}\text{C}/\text{s}$  zaobserwowano początek przemiany martenzytycznej w temperaturze  $380^{\circ}\text{C}$  oraz intensywne wydzielanie się ciepła przemiany od temperatury  $350^{\circ}\text{C}$ , odpowiadającej ostremu minimum krzywej dolnej i widocznemu z osi dolnej zagęszczeniu czasowych znaczników temperatury aż do temperatury kilkudziesięciu  $^{\circ}\text{C}$  /końca rejestracji/.

Wykres 6 przedstawia nagrzewanie stali 18H2N2 dla której zastosowano właściwe hartowanie - w oleju. Austenityzacja próbki przebiegała w temperaturach od  $754$  do  $766^{\circ}\text{C}$ . Początek przemiany martenzytycznej zaobserwowano w temperaturze  $390^{\circ}\text{C}$ , co potwierdza odpowiednie zagęszczenie znaczników czasu poniżej tej temperatury, widoczne na dolnej osi znaczników. Prędkość studzenia tej próbki w oleju, przed przemianą martenzytyczną wynosiła ok.  $212^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Z przyczyny dużych szumów aparaturowych układu pomiarowego /które dużo lepiej udało się odseparować dopiero pod koniec prac/ w tym pomiarze zastosowano małe wzmocnienie odbiorcze, utrudniające niestety nieco, odczytanie temperaturowe pomiaru ultradźwiękowego. Przykład omówiony dobrze ilustruje współdziałanie metod pomiarowych: termicznej i ultradźwiękowej.

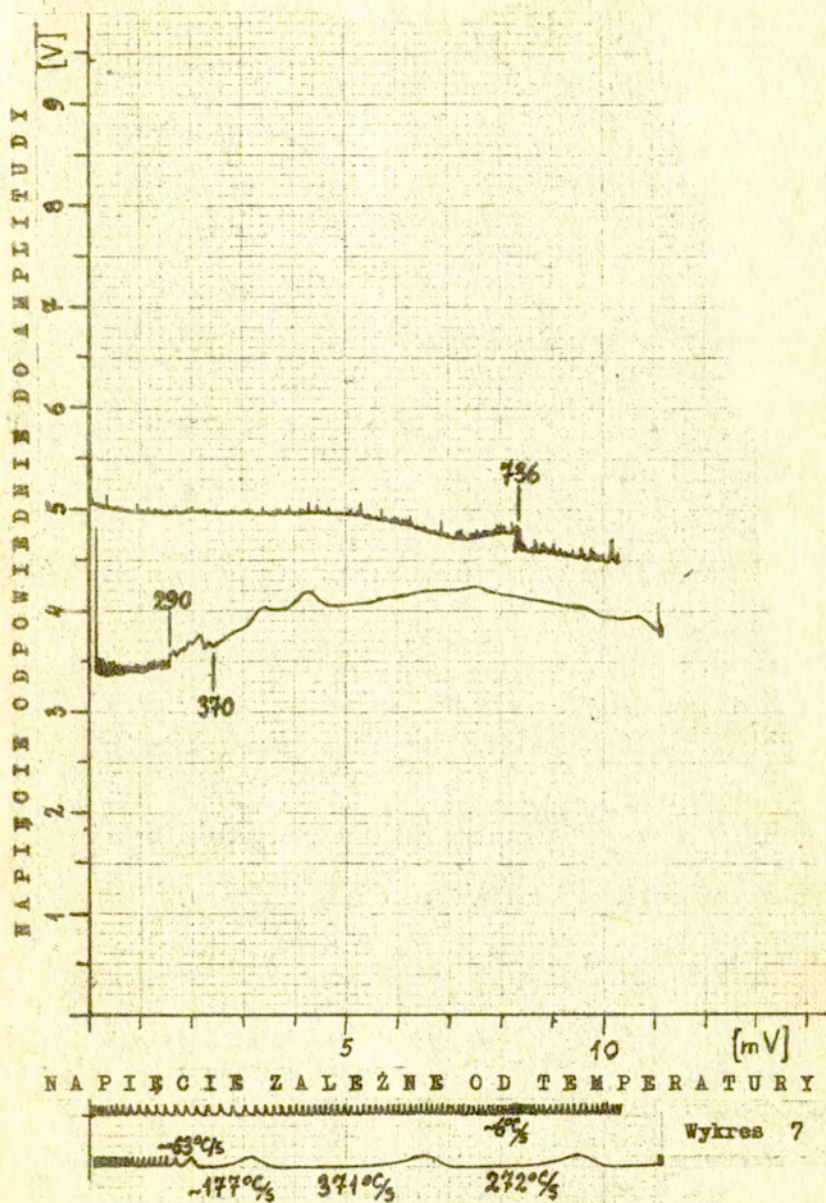
Wykres 7 stanowi przykład pomiaru dla nieodseparowanych jeszcze szumów pomiarowych, które zresztą nie przeszkadzają w tym przypadku określeniu temperatury przemian. Dla badanej stali 40H temperatura austenityzacji potwierdzona zagęszczeniem znaczników czasu wynosi  $736^{\circ}\text{C}$  - przy nagrzewaniu z prędkością ok.  $6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . Temperatura początku przemiany martenzytycznej przy hartowaniu tej stali w oleju zaznaczyła się przyśrankiem temperaturowym w  $290^{\circ}\text{C}$  od której to temperatury na dolnej osi jest widoczne zagęszczenie znaczników czasu, co dowodzi dużo powolniejszego spadku temperatury w wyniku wydzielania ciepła przemiany martenzytycznej. Można jednak przypuszczać, że pierwsze ślady rozpadu martenzytycznego w struk-



NAPIĘCIE ZALĘŻNE OD TEMPERATURY



Wykres 6



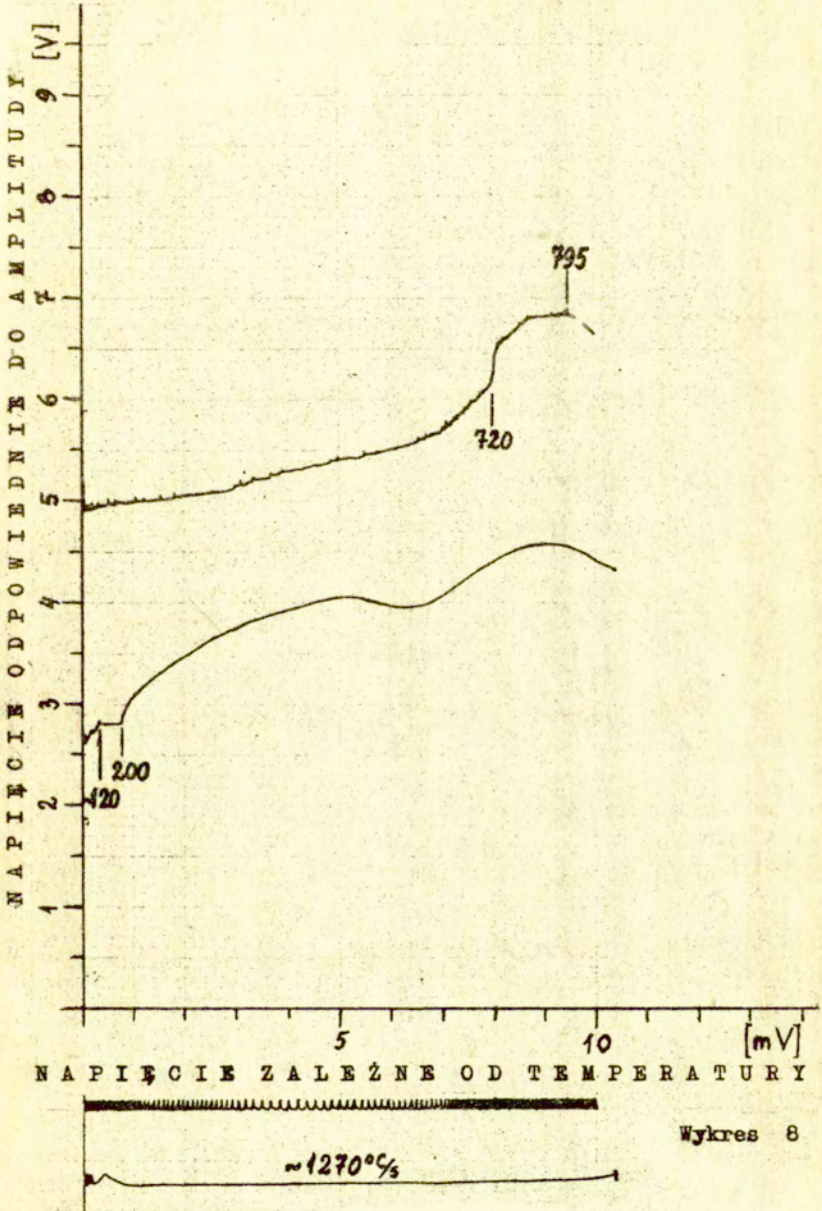
turze austenitu pojawiły się już w temperaturze  $370^{\circ}\text{C}$ , a to z przyczyny obserwacji kolejnych szybkości studzenia przed przemianą:  $272$ ,  $371^{\circ}\text{C/s}$  oraz przed temperaturą  $290^{\circ}\text{C}$  prędkości tylko ok.  $177^{\circ}\text{C/s}$ , zaś w górnym otoczeniu tej temperatury - już tylko ok.  $63^{\circ}\text{C/s}$ .

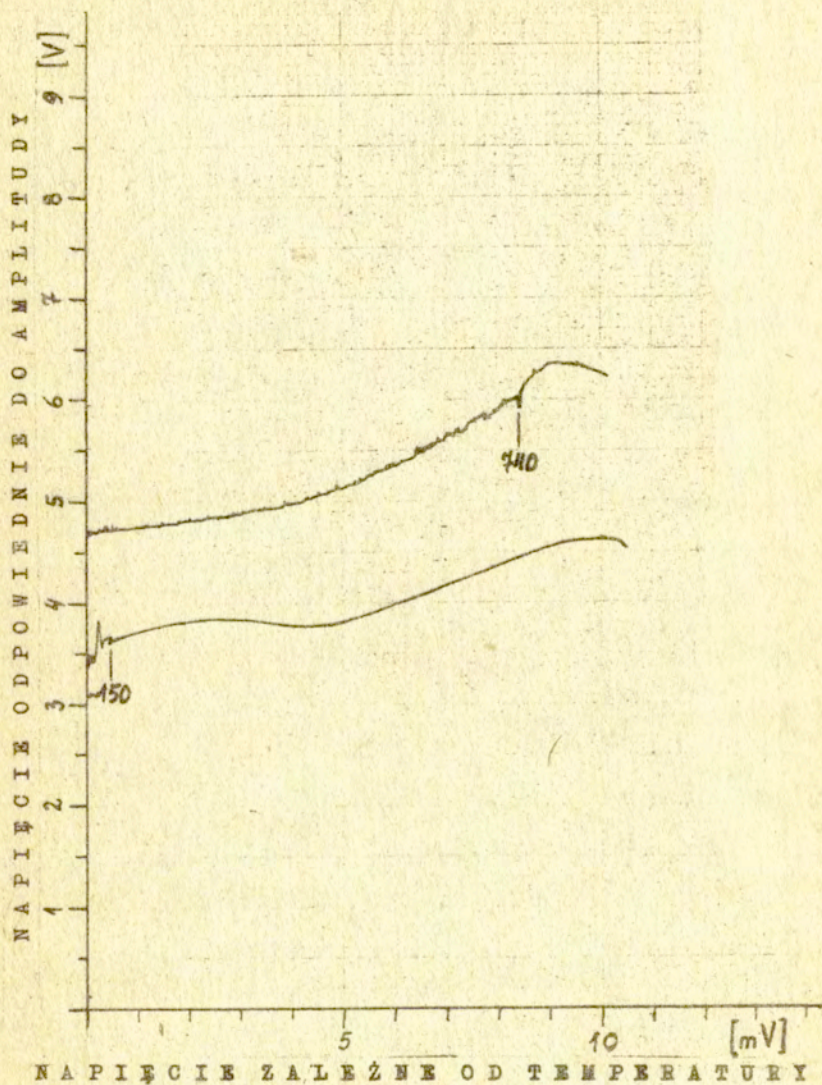
Wykres 8 stanowi przebieg hartowania w wodzie uprzednio austenityzowanej próbki ze stali N10E. Temperatura przemiany perlitu w austenit przy powolnym nagrzewaniu próbki z prędkością mniejszą niż  $1^{\circ}\text{C/s}$  zaznaczyła się w postaci przystanku temperaturowego w  $720^{\circ}\text{C}$ , zaś temperatura końca rozpuszczania się cementytu II rzędowego w austenicie zaznaczyła się jako  $795^{\circ}\text{C}$ . Przy chłodzeniu w wodzie przemiana martenzytyczna w tej stali rozpoczęła się wstępnie w temperaturze  $200^{\circ}\text{C}$  z przebiegiem połączonym z wydzielaniem się ciepła przemiany od ok.  $120^{\circ}\text{C}$ . Prędkość chłodzenia próbki tej stali przed przemianą wynosiła średnio ok.  $1270^{\circ}\text{C/s}$ .

Wykres 9 dla stali N10E pokazuje na krzywej górnej temperaturę przemiany  $\alpha \rightarrow \gamma$  w  $740^{\circ}\text{C}$ , natomiast temperaturę przemiany martenzytycznej w ok.  $150^{\circ}\text{C}$  połączoną z wyjątkowo obserwowanym i ledwo zauważalnym w punkcie początku przemiany, chwilowym wzrostem temperatury próbki studzonej przed przemianą w wodzie z prędkością średnią ok.  $1300^{\circ}\text{C/s}$ .

Wykres 10 odnosi się do próbki ze stali pochodzenia przemysłowego o składzie początkowo nieznanym a odszukanym dopiero po przeprowadzeniu pomiarów. Badania tej próbki stali oznaczonej umownie jako R były przeprowadzone porównawczo z próbką takiej stali ale pochodzącej z innego źródła metalurgicznego i innego, próbnego wytopu, a oznaczonej umownie przez Z, której to ostatniej próbki przebiegi krzywych przy grzaniu oraz hartowaniu w wodzie przedstawiono na wykresie 11.

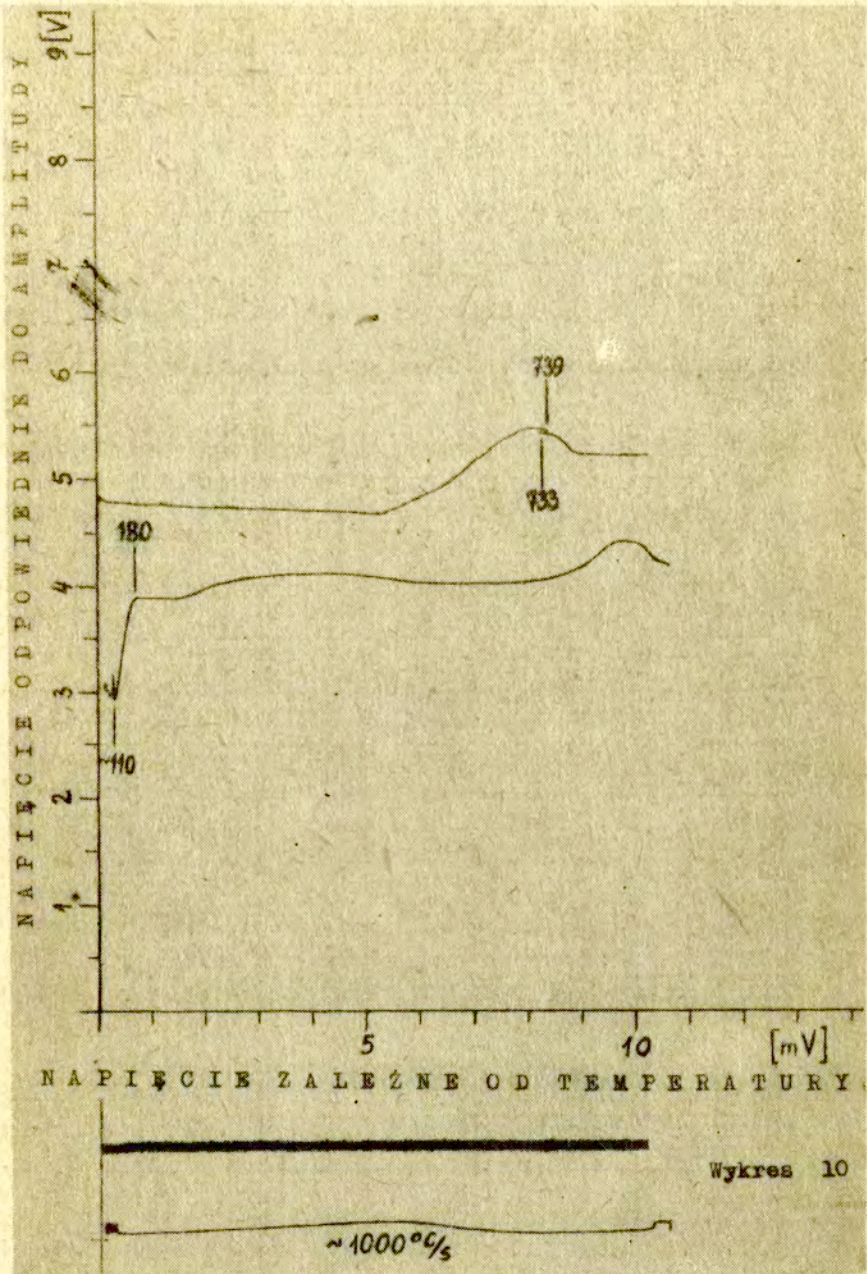
Na wykresie 10 widać punkt przemiany przy nagrzewaniu połączony z pewnym, chwilowym przegrzaniem do temperatury  $739^{\circ}\text{C}$  ale z następnym również chwilowym, skutkiem pochłonięcia ciepła przez przemianę, obniżeniem temperatury do  $733^{\circ}\text{C}$  i ponownym jej wzrostem /przy prędkości przed przemianą ok.  $3^{\circ}\text{C/s}$  /. Podczas chłodzenia próbki w wodzie uzyskano średnią prędkość studzenia przed przemianą wynoszącą ok.  $1000^{\circ}\text{C/s}$ . Początek





Wykres 9

~1300 °C/5



przemiany martenzytycznej pojawił się w temperaturze  $180^{\circ}\text{C}$  zaś początek intensywnego wydzielania utajonego ciepła przemiany wystąpił w temperaturze ok.  $110^{\circ}\text{C}$ , co jest widoczne tak z krzywej dolnej jak i dolnej osi czasowych znaczników temperatury, odpowiadających chłodzeniu.

Wykres 11 przedstawia chłodzenie opisanej wyżej stali  $\hat{Z}$  o nieznanym składzie ale zbliżonym do składu stali R. Podczas nagrzewania tej stali z prędkością zbliżoną do poprzedniej /ok.  $3^{\circ}\text{C/s}$  / uzyskano przystanek temperaturowy przemiany  $\alpha \rightarrow \delta$  w temperaturze  $726^{\circ}\text{C}$ , / czyli skokową zmianę napięcia odpowiedniego do amplitudy - odpowiadającą przemianie/. Natomiast przemiana martenzytyczna, związana ze znacznym wydzielaniem się ciepła, zaznaczyła się na wykresie i odpowiedniej dolnej osi temperatury, poznaczonej znacznikami czasu, w temperaturze ok.  $100^{\circ}\text{C}$  ale wcześniej pojawił się już nikły punkt załamania na gładkiej krzywej w temperaturze ok.  $130^{\circ}\text{C}$ , który może świadczyć o nieco wcześniejszym, w tej właśnie temperaturze, zainicjowaniu tej przemiany.

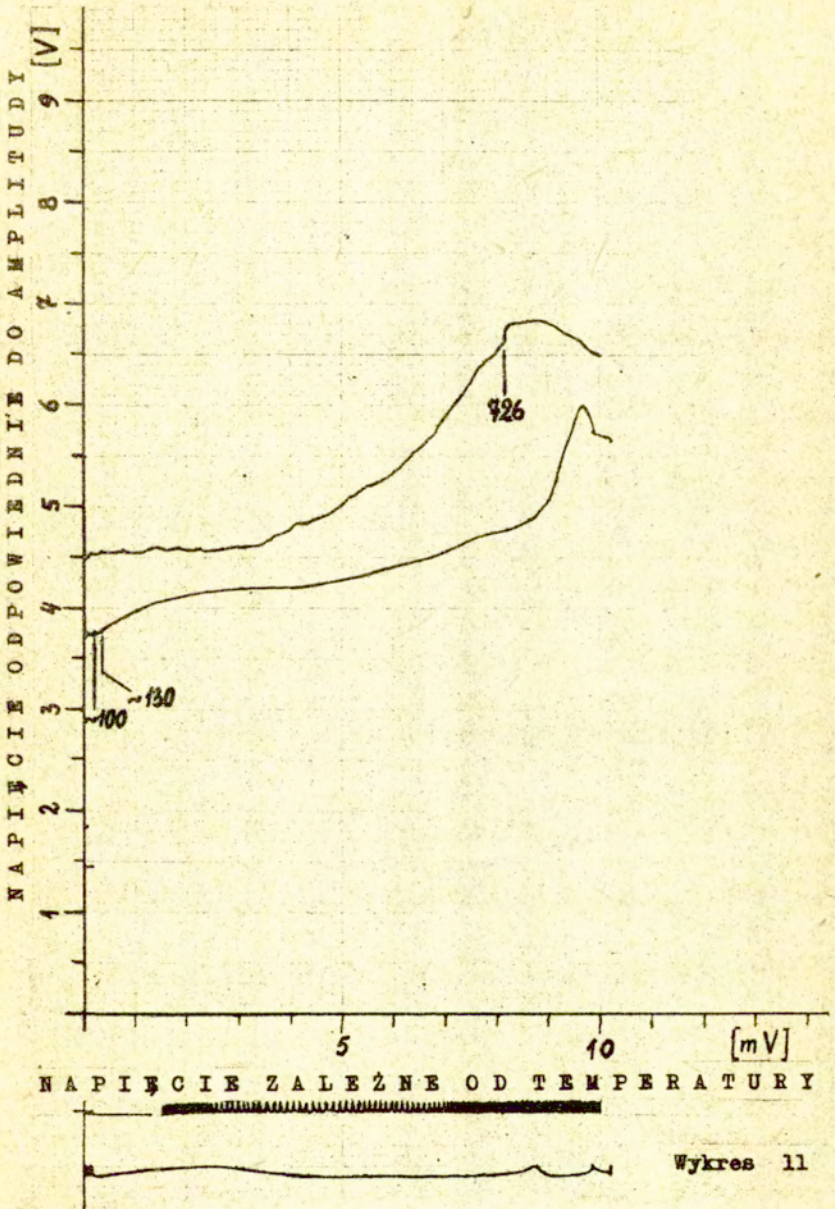
Jak to wynika z powyższych dwóch ostatnio przedstawionych wykresów, spodziewać się należy pewnej różnicy składu chemicznego próbek. Jak to się okazało z danych składu chemicznego, otrzymanych po wykonaniu pomiarów, istniała nieco podwyższona zawartość manganu w stali  $\hat{Z}$  /1,4% Mn/ w porównaniu do próbki stali R /1% Mn/, przy zbliżonej zawartości węgla / $\hat{Z}$  - 0,44%C, R - 0,43%C/, zbliżonej zawartości krzemu / $\hat{Z}$  - 0,18% Si, R - 0,22% Si/ ale zmniejszonej zawartości fosforu / $\hat{Z}$  - 0,005%P, R - 0,035%P/. Najistotniejszy wpływ wywiera mangan.

Należy podkreślić, iż przebieg pomiarowego impulsu ultradźwiękowego przez próbkę jest tak krótkotrwały, że zmiana w tym czasie temperatury próbki jest rzędu tysięcznych części  $^{\circ}\text{C}$ , nawet dla dużych prędkości studzenia. Nie ma to oczywiście zauważalnego wpływu na odczyty temperaturowe punktów przemian prowadzone z maksymalną dokładnością  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

## 5. Wnioski

Wyniki badań pokazują możliwości dogodnego badania szybkich i powolnych przemian fazowych w stalach technicznych w stanie stałym metodami: termiczną i ultradźwiękową stosowa-





nyymi równoległe.

Metoda termiczna pozwala na ocenę szybkości studzenia /lub nagrzewania/, przed przemianą, mającej wpływ na przechłodzenie /lub przegrzanie/ przemiany. Metoda ta pozwala również na wstępne zaobserwowanie zakresu przemiany z zagęszczenia znaczników czasowych temperatury.

Metoda ultradźwiękowa służy do dokładnego wyznaczania temperatur początku i końca przemiany na podstawie pojawiających się odpowiednio punktów osobliwych na wykresach przedstawiających w funkcji temperatury próbki napięcie odpowiednie do szczytowej amplitudy impulsu elektrycznego powstającego przez odbiór i przetworzenie impulsu ultradźwiękowego okresowo przebiegającego przez próbkę.

Prowadzone w ten sposób badania pozwalają na wyznaczanie temperatur: austenityzacji - dla określonej prędkości nagrzewania oraz początku przemiany martenzytycznej i zakresów temperaturowych przemian dyfuzyjnych - w zależności od prędkości chłodzenia przed przemianą.

Informacja odnośnie tych punktów temperaturowych jest konieczna dla ustalania właściwych warunków hartowania stali technicznych, w tym stali stopowych, szczególnie przy występujących w wytopach i dostawach pewnych zróżnicowaniach składu chemicznego.

Jak to wynika z przeprowadzonych prac, można prowadzić w ten sposób również badania zdolności chłodzącej cieczy hartowniczych a w szczególności różnych gatunków oleju w odniesieniu także do określonego materiału stalowego.

Potwierdzono znaczne wzrosty temperatury wnętrza próbki dla przemian dyfuzyjnych, obserwowane także przez autora bez udziału ultradźwięków, natomiast zaobserwowano niewielkie wzrosty temperaturowe pomiarem fotoelektrycznym przez tlenkową - termizolacyjną i nie biorącą udziału w przemianie, warstwę powierzchniową próbki.

Zaobserwowano, na ogół, brak chwilowych wzrostów temperatury wnętrza próbki podczas przemiany martenzytycznej ale obserwowano również pojawianie się ciepła tej przemiany. Poczyniono wstępne spostrzeżenia odnośnie oddziaływania naprężeń pohartowniczych na deformację próbki.

## L I T E R A T U R A

- 1 Z. KIEDRZYŃSKI, Badania ultradźwiękowe temperaturowych zakresów przemian w technicznych i czystych stopach żelaza, IFTR Reports, Warszawa, 1977
- 2 - , Ultrasonic-Thermal Studies of Changes in Fe-C Alloys with Compositions within the Hyperperitectic-Hypo-eutectic Range for Conditions Tending to Equilibrium, BULL. DE L'ACAD. POL. DES SC., Vol. XXVIII, No 9-10, Varsovie 1980
- 3 - , Ultrasonic-Thermal Studies of Fe-C Alloys for the Eutectic Surroundings and for Hypereutectic Compositions of the Fe-C System, BULL. DE L'ACAD. POL. DES SC., Vol. XXVIII, No 9-10, Varsovie 1980
- 4 J.S. BOWLES, On a Generalized Lattice Correspondence of +C.S.BALL and Martensitic Transformations, Scr. Metallurg. Vol. 16 No 4, 1982
- 5 E.P.PAPADAKIS, Ultrasonic Attenuation Caused by Scattering in Polycrystalline Media, Physical Acoustics, Volume IV, Part B, New York and London, 1968
- 6 S. OSTROWSKI, Stale narzędziowe węglowe i stopowe, Zjedn. A. CHRUSCICKI, Hutn. Żel. i Stali, Katowice, 1978

## S U M M A R Y

Research on technical steels austenized and then cooled is described.

Special apparatus was applied to these investigations. The apparatus makes possible heating of specimens with passage of powerful electric current in protective argon atmosphere and then that makes possible cooling of these specimens with gas stream, oil and water.

Exact measurement of temperature for rapid studies of phase changes and in particular for bath cooling was applied.

Characteristic temperature points of changes were defined from velocity of time marked alterations of temperature on the base of displayed heat of transition. Those points were defined too from singular points of graphs presented in function of temperature of the specimen, voltage adequate to top amplitude of electric impuls which was obtained by reception and transforming of ultrasonic impuls that ran periodic through the specimen.

With regard to velocities of alterations of temperature which were even more than  $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , automatic registration was applied.

Theoretical bases of carried studies are given.

Results of investigations permit by use of this method to determine temperatures of austenitizing, of begin of martensitic transformation and of ranges of diffusivity phases changes.

Recognition of these temperature points is necessary to define specific conditions of hardening of technical steels in particular by appearance in melts and deliveries some fluctuations of chemical constitution.

That may be useful for estimate of cooling intensity of hardening bath in particular of various kind of oil with respect to definite steel material too.