

RESTAUSTENITBESTIMMUNG BEI WERKZEUGSTAHL MIT HILFE VON DTA

A. ROSINA

*Montanistische Abteilung der Fakultät für Naturwissenschaften und Technologie der Universität
Ljubljana, Jugoslawien*

(Eingegangen am 2. April 1976)

In order to establish the tempering effects and remaining austenite quantities concerning certain tool steel qualities, the DTA method was applied. Hereby we wanted to find out whether DTA can be applied as an appropriate method to examine the course of tempering reactions.

In the research we utilized a standard DTA apparatus and cylindric tests having a diameter and height of 14 millimeters. The report describes the results of the research valid for two different tool steel qualities (i.e. one low and one high alloyed steel), with a varying heat treatment. The DTA curve reliably indicates the temperature areas where tempering reactions of tool steel exposed to varying heat treatment are taking place. We succeeded to prove the presence of remaining austenite in the individual tests and to establish its quantity modifications under varying conditions of heat treatment.

Die Methode der Differenzialthermoanalyse ist mit Verbesserung der Apparaturnrüstung, vor allem aber durch die grössere Empfindlichkeit der Messinstrumente interessant geworden auch für die Bestimmung der Reaktionswärmen, welche physikalische Prozesse in festem Zustand begleiteten. Hierzu zählen auch die Veränderungen der Kristallstruktur von metallischen Werkstoffen bei ihrer Wärmebehandlung. Daher war der Zweck der Untersuchung, von welcher hier berichtet wird, die Verwendbarkeit der DTA für die Bestimmung der Anlasseffekte einiger Werkzeugstahlqualitäten festzustellen. Die Resultate der ausgeführten Untersuchungen, sollen auf zwei Qualitäten, und zwar auf die Qualitäten Č 6440 und Č 4550 im Sinne der jugoslawischen Standards begrenzt werden.

Die Problemstellung

Nach der Abschreckung von Stahl mit einer bestimmten Menge von Kohlenstoff und legierenden Elementen ist seine Struktur aus Martensit, Restaustenit und manchmal auch von ungelösten Carbiden zusammengesetzt. Prozesse, die beim Anlassen einer solchen, aus metastabilen Phasen von Martensit und Restaustenit zusammengesetzten Struktur auftreten, sind bekannt, da sie Gegenstand vieler Untersuchungen waren und im entsprechenden Schrifttum genau beschrieben sind [1, 2]. Beim Zerfall des Restaustenits können beim Anlassen verschiedene Kristallphasen entstehen, und zwar:

- 1 – Ferrit und ϵ -Carbid
- 2 – Ferrit und Carbid
- 3 – Zwischenphase
- 4 – Zwischenphasen-Gemisch von Carbiden und übersättigter fester Lösung

In gewissen Fällen sollte nach Ansicht einiger Forscher die Ausscheidung von Carbiden vor dem Zerfall des Restaustenits möglich sein. So soll die Ausscheidung von Carbiden und die damit verbundene Verarmung des Austenits auf dem Kohlenstoff bei der Abkühlung von Schnellarbeitsstählen von der Anlassstemperatur die Entstehung des Martensit ermöglichen [3, 4]. Eine andere Form der Carbidausscheidung beim Anlassen des Restaustenits wurde bei Stählen mit hohem Mangangehalt beobachtet [5].

Es wurde auch festgestellt, dass bei Chromstählen unter gewissen Bedingungen eine vorhergehende Ausscheidung von Carbiden aus dem Restaustenit vor seinem tatsächlichen Zerfall auftritt. Die bei diesem Prozess entstandenen Carbide sind vom Typ M_3C und nadelförmig [6, 7]. Es ist jedoch nicht unsere Absicht, an dieser Stelle die Meinungen verschiedener Autoren darzulegen. Durch die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchung wollen wir auf die Möglichkeit der Verwendung der DTA für die Erforschung von Reaktionen beim Anlassen hinweisen und zwar aus dem Grunde, weil diese Methode einfach, schnell und billig ist [8]. Deswegen ist diese Methode für die Verfolgung von Anlassreaktionen und für eine schnelle Kontrolle von Mengen des Restaustenits angemessen.

Die Apparatur und die Versuchsausführung

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Apparatur durchgeführt, die auf Abb. 1 dargestellt ist. Das ist die Standardapparatur für die DTA, die wir für die beschriebenen Untersuchungen der Anlassreaktionen auf die Weise angepasst haben, dass wir in den Widerstandsofen (1) einen Nickelblock (2) eingesetzt haben, in welchem sich Öffnungen für Quarzeprouvetten und für Thermoelemente zur Messung der Blocktemperatur befanden. Die Probe (4) haben wir in die Quarzeprouvette (3) hineingesetzt. Die Dimensionen der walzförmigen Probe waren \varnothing 14 mm und H = 14 mm; die Proben hatten in der Mitte eine Öffnung mit einem Durchmesser von 2.5 mm für das Thermoelement NiCr–Ni, welches bis zur Hälfte der Probe reichte. Als Vergleichsprobe gebrauchten wir zunächst Nickel, dessen Abmessungen denen der Probe entsprechen. Später gebrauchten wir als Vergleichsprobe stabilisierte Tonerde, die wir in eine Quarzeprouvette hereingeschüttet haben und in welche wir ein entsprechendes Thermoelement NiCr–Ni einsetzten. Die Thermospannungen wurden mit Hilfe von zwei Galvanometern der Firma Radiometer, Typ GVM 22, jede Minute, während des intensiven Reaktionsverlaufes aber alle 15 Sekunden gemessen. Die Thermoelemente und beide Galvanometer waren mit einem "Norma"-Thermokompensator geeicht. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $10^\circ/\text{min}$. Die Versuche haben wir in der Luftathmosphäre durchgeführt.

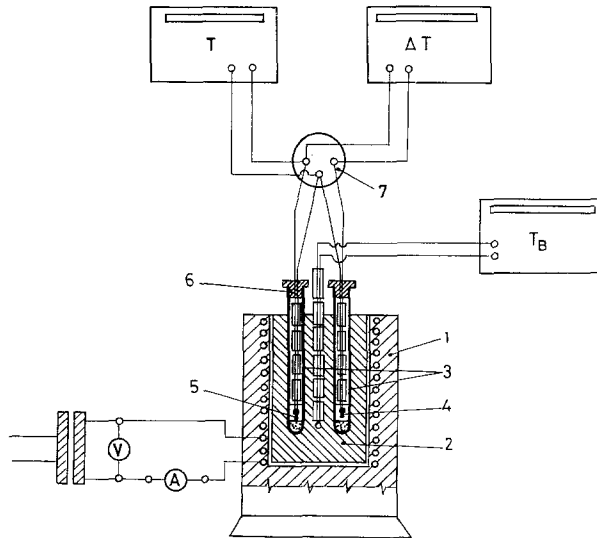


Abb. 1. Apparat für die DTA. 1 — Widerstandsofen; 2 — Nickelblock; 3 — Quarzprovetten; 4 — Probekörper; 5 — Vergleichsprobe aus Ni, bzw. Al_2O_3 ; 6 — Thermoelement NiCr—Ni; 7 — Kaltstelle

Ergebnisse der durchgeführten Experimente

Wie bereits vorangehend erwähnt wurde, beschränkt sich dieser Bericht auf zwei untersuchte Stahlqualitäten, und zwar auf Stahl Č 6440 mit 1.02% C, 0.98% Cr und 1.05% W, welcher ein Stahl für Masse- und Kaliberherstellung ist, sowie auf Stahl Č 4550 mit 1.67% C, 12% Cr, 1.0% Mo und 1.0% V, welcher als Werkzeugstahl bei erhöhten Temperaturen verwendet wird. Durch die DTA analysierten wir Proben, die lediglich gegläht, abgeschreckt, bzw. nach dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff gehalten waren, sowie Proben, die wir angelassen haben. Die Resultate dieser Analysen zeigt für Č 6440 Abb. 2, auf welchem die Kurve 1 der bei 740° weichgeglühten Probe gehört, die Kurve 2 entspricht der Probe, welche bei 800° 15 Minuten der Abschreckungstemperatur ausgesetzt wurde und danach in Öl abgeschreckt war und die Kurve 3, die der Probe gehört, welche so wie die vorherige abgeschreckt, nach dem aber 20 Minuten in flüssigem Stickstoff gehalten wurde. Die Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden: auf Thermogrammen treten drei Temperaturbereiche auf und zwar:

I. Temperaturbereich zwischen 250° und 350° mit einem Maximum bei 310° in welchem bei niedriglegierten Stählen der Restaustenit zerfällt. Wir müssen jedoch erwähnen, dass bei solchen Stählen in diesem Temperaturbereich Carbide gebildet werden, die beim Zerfall von Martensit entstehen. Deshalb können wir erwarten, dass die Grösse der Abweichung in diesem Bereich von zwei verschiedenen Reaktionen beeinflusst wird.

II. Temperaturbereich zwischen 370° und 400° mit Maximum bei $\sim 385^{\circ}$ ist derjenige, bei dem die magnetische Umwandlung des Nickels auftritt (358°). Die bei unseren Versuchen verwendete Vergleichsprobe war aus Nickel, der 6% Fe enthält, weshalb der Punkt der magnetischen Umwandlung um ungefähr 20° zu höheren Temperaturen aufrückte.

III. Temperaturbereich zwischen 770° und 840° mit Maximum bei 827° ist derjenige, der die A_{c1} Umwandlung der untersuchten Stähle charakterisiert.

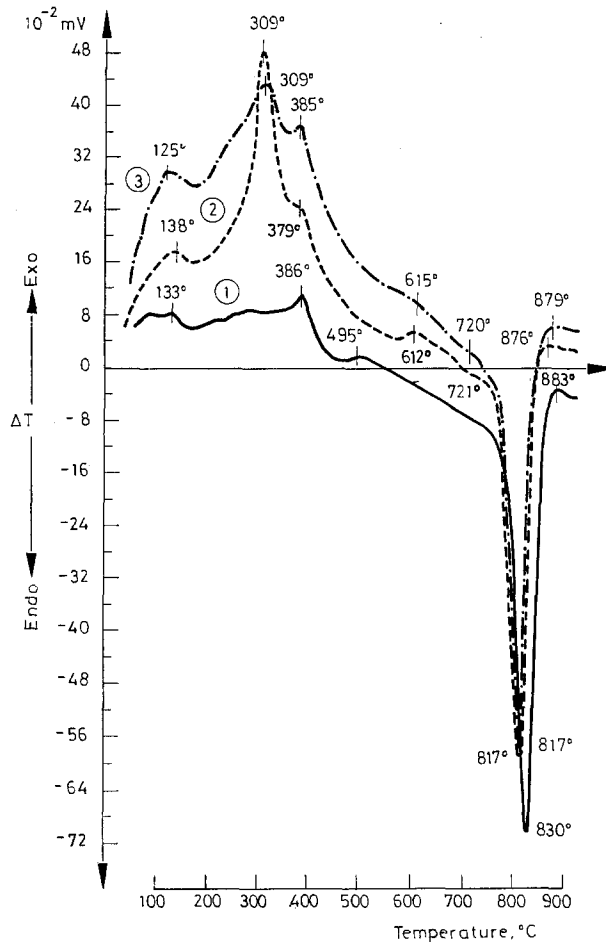


Abb. 2. Aufheizkurven des Stahls Č 6440: 1 – Kurve der bei 740° weichgeglühten Probe; 2 – Kurve der von 800° abgeschreckten Probe; Haltezeit an der Abschreckungstemperatur: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl; 3 – Kurve der von 800° abgeschreckten Probe; Haltezeit an der Abschreckungstemperatur: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl; Nach der Abschreckung 20 min in flüssigem Stickstoff gehalten

Aus dem Diagramm auf Abb. 2 können wir bei der Kurve 1 des geglühten Probestücks feststellen, dass im I. Temperaturbereich keine Abweichung zustande kommt, zugleich aber, dass diese Abweichung besonders klar auf der Kurve 2 zu sehen ist, d. h. auf der Kurve des Probestücks, welches wir von 800° abgeschreckt haben. Das Maximum dieser Abweichung liegt bei 309°. Für die auf diese Weise abgeschreckte Probe führten wir auch einen dilatometrischen Versuch durch, welcher in einem ungefähr gleichen Temperaturbereich eine starke Veränderung der Ausdehnung dieses Stahls, charakteristisch für den Zerfall des Restaustenits, aufweist. Der dilatometrische Versuch mit der Probe, welche nach

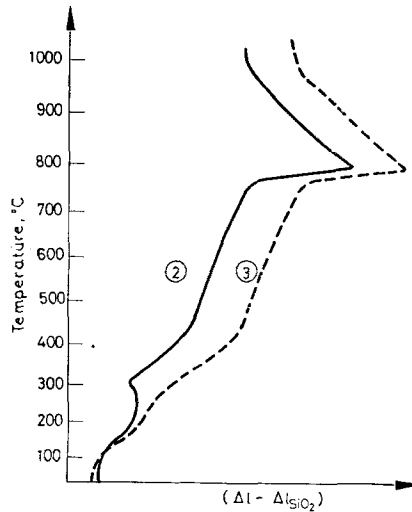


Abb. 3. Dilatometrische Kurven des Stahls Č 6440: gleiche Wärmebehandlung wie bei den Proben 2 und 3 der Abb. 2

dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff gehalten wurde, wobei der Austenit vollends in Martensit übergegangen ist, wies eine solche Abweichung nicht auf. Die differenzialthermische Kurve 3, der auf dieselbe Weise bereiteteten Probe, hat in diesem Temperaturbereich eine Abweichung, die nicht so stark wie diejenige auf der Kurve 2 ausgeprägt ist. Aus dem Vergleich beider Kurven kann geschlossen werden, dass die Veränderung der Enthalpie beim Zerfall von Austenit wesentlich grösser ist als bei der Entstehung von Carbiden aus Martensit. Abb. 3 weist zwei entsprechende dilatometrische Kurven auf, welche dieselben Bezeichnungen wie diejenige auf der Abb. 2 tragen. Auf der Kurve 2 sehen wir im bereits erwähnten Temperaturbereich bei ungefähr 310° eine bemerkenswerte Abweichung, welche durch den Zerfall des Restausteni verursacht wird. Auf der Kurve 3 ist diese Abweichung nicht zu sehen, weil der Austenit im fließenden Stickstoff in Martensit übergegangen ist.

Die Abweichung im zweiten Temperaturbereich zwischen 370° und 400° mit Maximum bei $\sim 385^{\circ}$ wird durch die magnetische Umwandlung von Nickel verursacht, aus welchem die Vergleichsprobe hergestellt wurde. Dies ist aus der folgenden Abb. 4 ersichtlich. Den Versuch haben wir auf die Weise unternommen, dass wir als Vergleichsprobe Tonerde statt Nickel genommen haben. Aus der Abbildung geht hervor, dass bei der Temperatur der magnetischen Umwandlung des Nickels keine entsprechende Abweichung auftritt, wie sie auf vorhergehenden Diagrammen beobachtet wurde. Es ist interessant, dass die gewonnenen Maxima in diesem Fall viel ausgeprägter sind als bei Nickel, weshalb wir auch bei weiteren Versuchen als Vergleichsprobe immer Tonerde verwendet haben.

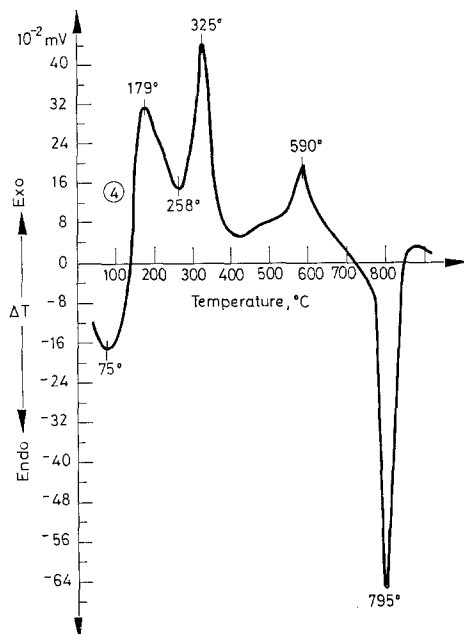


Abb. 4. Aufheizkurve des Stahls Č 4550, Vergleichsprobe Al_2O_3

Die weiteren Abbildungen zeigen Aufheizkurven, die wir bei der differenzialthermischen Analyse einer anderen Stahlqualität aufgenommen haben (Č 4550), d. h. eines hochlegierten Stahls. Für hochlegierte Stähle ist es kennzeichnend, dass der Temperaturbereich des Zerfalls des Restaustenits zu höheren Temperaturen übertragen wird. Für die gewählte Qualität des Stahls haben wir mit Hilfe von Struktur-röntgenanalysen festgestellt, dass der Bereich des Zerfalls des Restaustenits mit dem Bereich der endgültigen Umwandlung des Martensit in Ferrit und Carbide zusammenfällt; dies verursacht, dass sich die Abweichungen dieser Reaktionen auf Thermogrammen überdecken. Trotzdem sind die Ergebnisse der unternommenen differenzialthermischen Analyse interessant und verdienen, näher betrachtet zu

werden. Die Kurve 5 auf der Abb. 5 gehört der bei 860° weichgeglühten Probe, wo bis 765° keine besonderen Wärmeeffekte auftreten. Bei dieser Temperatur tritt eine charakteristische Abweichung auf, die dem Curie-Punkt zugeschrieben werden darf und sofort danach eine Abweichung bei 842° , die die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung charakterisiert.

Die weitere Kurve 6 auf der Abb. 5 haben wir bei der Probe aufgenommen, welche wir bei 900° in Öl abgeschreckt haben, wobei die Probe 15 Minuten der

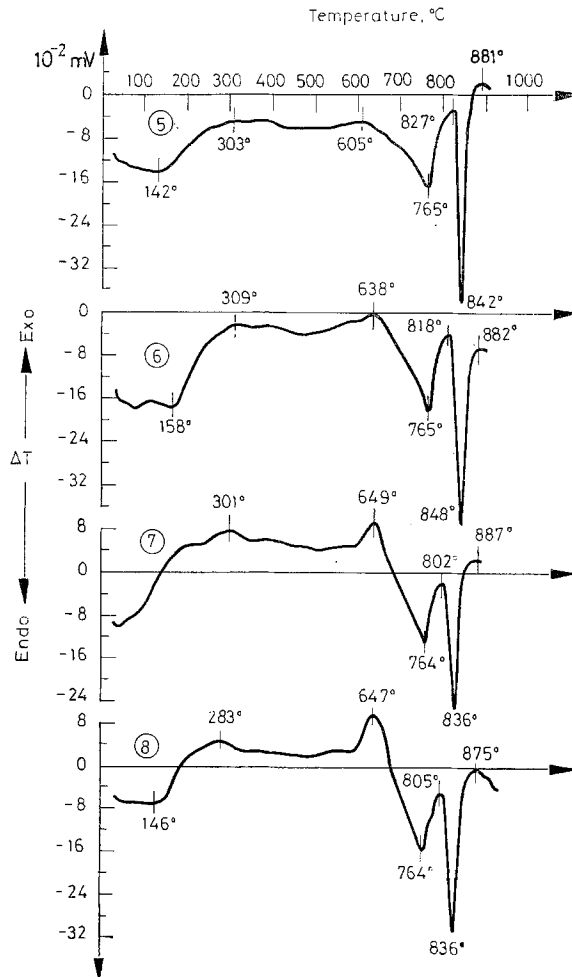


Abb. 5. Aufheizkurven des verschieden wärmebehandelten Stahls Č 4550: 5 — Kurve der bei 860° weichgeglühten Probe; 6 — Kurve der von 900° abgeschreckten Probe: Haltezeit: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl; 7 — Kurve der von 980° abgeschreckten Probe: Haltezeit: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl; 8 — Kurve der von 1020° abgeschreckten Probe: Haltezeit: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl

Abschreckungstemperatur ausgesetzt war. Auf der Kurve sehen wir die charakteristische Temperaturbereiche und zwar:

I. Bereich zwischen 300° und 375° mit einem Minimum bei 349° , welcher zwar schwach ausgedrückt ist, kann aber möglicherweise der Ausscheidung von Carbiden zugeschrieben werden. Durch den Röntgendiffraktometer konnten diese Carbide nicht identifiziert werden, weil sie zu fein waren.

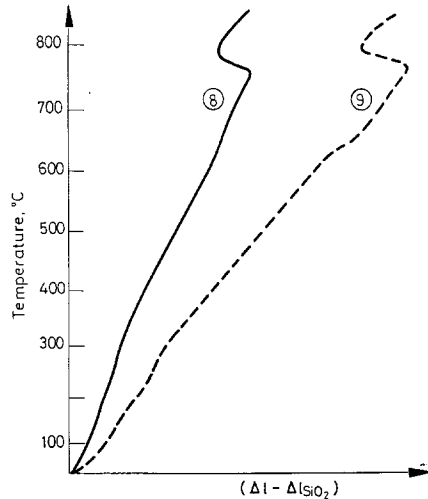


Abb. 6. Dilatometrische Kurven des Stahls Č 4550; gleiche Wärmebehandlung wie bei den Proben 8 und 9 der Abbildungen 5, bzw. 7

Im II. Bereich zwischen 550° und 680° mit einem Maximum bei 638° haben wir eine bereits genügend klar ausgedrückte positive Abweichung, welche auch durch die entsprechende dilatometrische Kurve angezeigt wird. Durch den Röntgendiffraktometer wurde festgestellt, dass diese Abweichung eine Folge des Martensitzerfalls ist.

Die beiden übrigen Temperaturbereiche mit Minima bei 765° und 848° gehören den bereits geklärten Reaktionen: dem Curie-Punkt und der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung an.

Auf der folgenden Kurve 7 der Abb. 5, welche der bei 980° in Öl abgeschreckten Probe gehört, die 15 Minuten der Abschreckungstemperatur ausgesetzt wurde, sind die bereits erwähnten Wärmeeffekte erneut sichtbar: lediglich sind die beiden ersten Temperaturbereiche etwas höher gerückt als im vorhergehend beschriebenen Fall. Die letzten beiden Abweichungen stimmen temperaturmässig vollkommen mit den bereits bekannten Werten von früheren Kurven überein. Der Restaustenit konnte röntgenmässig nicht bewiesen werden. Auf der Kurve 8 der gleichen Abbildung, welche einer bei 1020° abgeschreckten Probe gehört, ist dieser Effekt schon stärker ausgeprägt und zwar bei Temperaturen, die mit den früher bestimmten Temperaturen übereinstimmen. Auch der entsprechende dilatometrische Versuch (Abb. 6,

Kurve 8) zeigt eine leichte Krümmung bei 550°, bei 640° jedoch zerfällt Martensit in Ferrit und Carbide. Das durch den Röntgendiffraktometer festgestellte Verhältnis c_α/c_γ beträgt 0.05. Das Anwachsen der Menge des Restaustenits mit der vergrösserten Abschreckungstemperatur ist aus der folgenden Abb. 7 – Kurve 9 ersichtlich, welche das Ergebnis der differenzialthermischen Analyse einer Probe zeigt, die

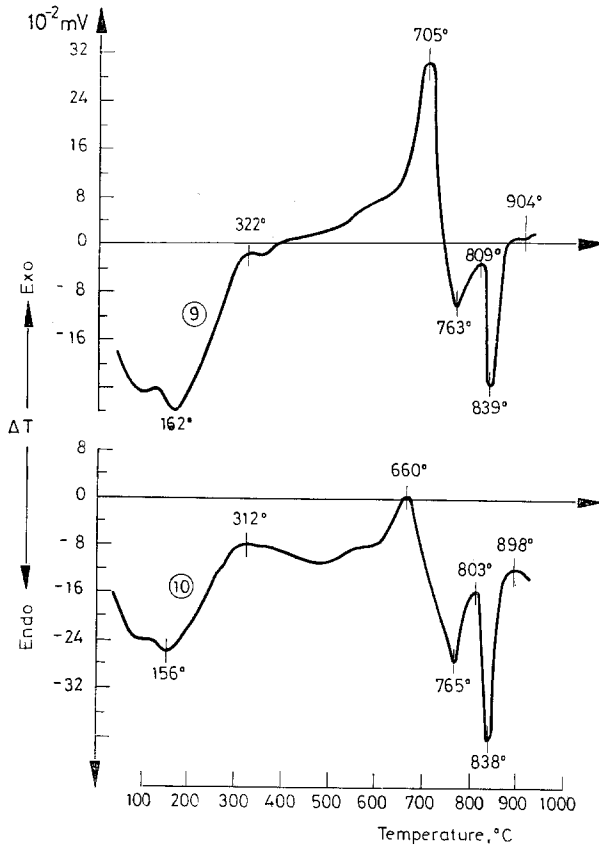


Abb. 7. Aufheizkurven des verschieden wärmebehandelten Stahls Č 4550: 9 – Kurve der von 1120° abgeschreckten Probe: Haltezeit: 15 min; Abschreckungsmittel: Öl; 10 – Kurve der von 1020° abgeschreckten Probe: Haltezeit: 60 min; Abschreckungsmittel: Öl

von 1120° ins Öl bei gleicher Zeit der Aussetzung der Abschreckungstemperatur abgeschreckt wurde. Die Abweichung ist die grösste von allen für diesen Temperaturbereich gewonnenen Abweichungen, während wir die restlichen drei Abweichungen, d. h. für die Ausscheidung von Carbiden, den Curie-Punkt und die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung bereits kennen. Die vergrösserte Menge des Restaustenits ist auch auf der Abb. 6 – Kurve 9 zu sehen, sowie auch aus den Resultaten der Röntgenanalyse, nach welcher das Verhältnis $c_\alpha/c_\gamma = 0.24$ beträgt.

Durch den Vergleich der Angaben aller vier Temperaturbereiche kann festgestellt werden, dass die durch die DTA und die durch dilatometrischen Versuche gewonnenen Werte untereinander gut übereinstimmen.

Schlussfolgerungen

Die Resultate durchgeführter Untersuchungen erlauben folgende Schlüsse:

1. Durch die DTA können wir zuverlässig Temperaturbereiche verfolgen, bei denen Anlasseffekte der abgeschreckten Proben der Werkzeugstähle verlaufen. Die Resultate der Vergleichsversuche mit Hilfe der Dilatometrie und der Röntgen-Strukturanalyse bestätigen eindeutig diese Feststellung.

2. Es ist qualitativ möglich die Anwesenheit des Restausteunits in den Proben nachzuweisen, jedoch ist dieser Zerfall infolge der gleichzeitigen Umwandlung des Martensit in das Ferrit und Carbide verwischt. Diese Umwandlung verläuft bei den der Untersuchung unterworfenen Fällen in ungefähr gleichen Temperaturbereichen.

3. Die Menge des Restaustenits wächst mit dem Anwachsen der Abschreckungstemperatur. Die Orientationsversuche zeigen, dass die Verlängerung der Zeit der Austenitisation von 15 auf 60 min die Veränderung der Menge des Restausteunits nicht wesentlich beeinflusst (Abb. 7 – Kurve 10).

4. Es wird notwendig sein, die Möglichkeiten der qualitativen Bestimmung des Restaustenits festzustellen, da die Anwendung der DTA zu diesem Zweck für die laufende Kontrolle von Prozessen bei der Wärmebehandlung untersuchter Stähle sehr zweckmässig ist, weil sie einfach, billig und schnell bestimmbar ist.

*

Diese Untersuchung wurde mit finanzieller Unterstützung des Edelstahlwerks Ravne durchgeführt. Es sei an dieser Stelle der Werksleitung für die Unterstützung und den Mitarbeitern A. und J. Rodič sowie F. Grešovnik für die geleistete Mitarbeit herzlichst gedankt.

Literatur

1. F. RAPATZ, Die Edelstähle, 5. Aufl. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, p. 63.
2. E. HOUDREMONT, Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Aufl., Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956, p. 384.
3. P. CHEVENARD and A. PORTEVIN, Rev. Met. Paris, 28 (1931) 546.
4. R. MITSCHKE, E. ONITSCH and V. BLÜTHGEN, Berg- u. hüttenm. Mh., 92 (1947) 13.
5. H. SCHUMANN, Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967, p. 445.
6. F. JEGLITSCH, Berg- u. hüttenm. Mh., 112 (1967) 203.
7. K.-L. MAURER, F. JEGLITSCH and H. SCHÄFER, Berg- u. hüttenm. Mh., 113 (1968) 155.
8. H.-J. DICHTL, Berg- u. hüttenm. Mh., 111 (1966) 430.

RÉSUMÉ — Etude des possibilités d'utilisation de l'ATD pour établir les effets d'adoucissement et les quantités d'austénite résiduelle dans les aciers à outils. Les études ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'analyse thermique différentielle conventionnel avec des échantillons cylindriques de 14 mm de diamètre et de hauteur.

Les résultats des mesures sont communiqués pour deux qualités d'aciers à outils, l'un faiblement, l'autre fortement allié, ayant subi des traitements thermiques différents. L'ATD a permis de suivre les intervalles de température où se produisent les réactions d'adoucissement pour différents traitements thermiques d'aciers à outils. On a pu mettre en évidence la présence d'austénite résiduelle dans quelques échantillons et établir comment le taux d'austénite variait suivant les conditions du traitement thermique.

ZUSAMMENFASSUNG — Zur Feststellung der Anlasseffekte und der Restaustenitmengen bei einigen Werkzeugstahlqualitäten wurde die DTA angewandt, um die Möglichkeit ihrer Anwendung zur Verfolgung des Verlaufes der Anlassreaktionen zu erforschen.

Die Untersuchungen waren mit Hilfe einer Standardapparatur für DTA mit zylinderförmigen Proben, die einen Durchmesser und eine Höhe von 14 mm hatten, durchgeführt.

In dem Bericht sind die Resultate der Untersuchungen geschildert, die bei zwei verschiedenen Werkzeugstahlqualitäten und zwar eines niedrig- und eines hochlegierten Stahls, die auch verschieden wärmebehandelt waren, festgestellt wurden. Mit Hilfe der DTA kann man zuverlässig die Temperaturbereiche verfolgen, in denen die Anlassreaktionen verschieden wärmebehandelter Werkzeugstahlqualitäten verlaufen. Es gelang, die Anwesenheit von Restaustenit in einzelnen Proben zu beweisen und die Änderung seiner Menge bei unterschiedlichen Wärmebehandlungsbedingungen festzustellen.

Резюме — Был использован метод ДТА для установления эффектов закаливания и количеств оставшегося аустенита относительно качества определенных инструментальных сталей. Автор хотел выяснить, применим ли метод ДТА, как соответствующий метод, для исследования хода реакций закаливания. В исследовании была использована стандартная ДТА аппаратура и цилиндрические пробы с диаметром и высотой равными 14 мм. Установлено, что результаты исследования действительны для двух различного качества инструментальных сталей (т. е. одна низко и одна высоко легированная сталь), в зависимости от тепловой обработки. ДТА надежно показывает температурные зоны, где протекают реакции закаливания инструментальных сталей, подверженных различной тепловой обработке. Доказано наличие оставшегося аустенита в индивидуальных пробах и установлено их качественное изменение в зависимости от условий их тепловой обработки.