

Vpliv nitriranja na premene jekla X38CrMoV51

Nitriding Influence on Transformation Temperature by Steel X38CrMoV51

F. Legat, Veriga Lesce

Na tankih, v celoti nitriranih probah jekla za delo v toplem, kvalitete X38CrMoV51, smo izvedli preizkuse za določitev temperature premene v odvisnosti od hitrosti ogrevanja. Analizirali smo stanje austenita v odvisnosti od pogojev austenitizacije in ugotovili potek premen podhlajenega austenita v različnih pogojih austenitizacije. Z nitriranjem se ravnotežne temperature premene znižajo iz 833°C na 650°C (Ac_{1b}), oziroma iz 885°C na 820°C (Ac_{1e}). Za potek premen nitriranega jekla je karakteristično pospeševanje eutektoidne in bainitne fazne premene, maksimalno povečanje trdote neposredno po končani tvorbi austenita in velik padec trdote pri dolgih časih zadrževanja.

Ključne besede: toplotna obdelava, nitriranje, orodja za delo v vročem.

Thin, nitrided specimens of the hot work die steel X38CrMoV51 (Utop Mo1) had been used to investigate the change of transformation temperature in dependence on the heating rate, to analyze the order of austenit in dependence on austenitizing conditions and to describe the transformation behaviour of the cooled down austenite by different austenitizing conditions. By nitriding the equilibrium transformation temperatures decreased from 833°C to 650°C and from 885°C to 820°C (Ac_{1e}). Characteristic of the transformation behaviour of the nitrided steel are the important acceleration of the eutectoid and the bainitic transformation the maximal hardening direct after termination of austenitizing and the strong decrease of hardness by long holding times.

Key words: heat treatment, nitriding, hot work tools.

1. Uvod

Pri termodinamični obremenitvi nitriranih orodij za delo v kovačnici lahko pride do faznih premen v nitriranem sloju, ki znatno vplivajo na uporabnost orodij. Za pravi izbor materiala so pomembni podatki o poteku premen nitriranega sloja. Poleg tega je poznavanje temperature premene ferit-austenit predpogoj za določitev mejne temperature za feritno nitriranje. Opomnimo naj tudi na možno kombinacijo termične obdelave pri veliki hitrosti, da dosežemo lokalno izboljšanje premen. Tudi tu je potrebno poznavanje poteka premen v robni coni.

Pri podhladitvi austenita, ki vsebuje dušik, lahko dobimo v odvisnosti od hitrosti ohlajevanja eutektoidno premeno v braunit (ferit in α -nitrid). Stabilizacijski učinek dušika na austenit daje pri nelegiranih in malolegiranih jeklih znižanje temperature premene ferit-austenit, zakasnitev eutektoidne in bainitne premene in znižanje martenzitne temperature. Delež zaostalega austenita narašča z vsebnostjo dušika. Nasprotno tej trditvi smo opazili pri karbonitridnem kaljenju Cr-legiranih jekel anomalije trdote na površini kot vzrok zmanjšanja kaljivosti robne cone. To si razlagamo z osiromašenjem osnove na Cr zaradi tvorbe karbonitridov, ki vsebujejo Cr in ki se pri običajnih pogojih austenitizacije le nepopolno topijo.

2. Material in izvedba preizkusov

Jeklo naj bi bilo iz Železarnice Ravne (Utop Mo1), celoten preizkus pa je bil ponovljen v tovarni verigi v Brücklu - Avstrija.

Kemična sestava jekla je navedena v tabeli 1. Za primerjavo smo vzeli poleg dveh serij prob nitriranja še jeklo v mehko žarjenem stanju.

Uporabili smo probe v ploščicah v izmeri 10 mm x 10 mm x 0,5 mm z namenom, da bi dobili približno enakomerno vsebnost dušika po vsej debelini probe. Proba dovoljuje tudi izvedbo dilatometričnih meritev, ki dopolnjujejo metalografske preiskave na istih probah.

Probe smo nitrirali po plinsko-oksidativnem nitrirnem postopku, ki smo ga razvili v Freiburgu. Da bi preprečili razogljčenje, vsebuje nitrirni medij zemeljski plin, čigar delež je v skladu s procentom ogljika v jeklu.

Tabela 1. Kemična sestava jekla X38CrMoV51 v izhodnem stanju (utežni deli v %)

Stanje	C	Cr	Mo	V	N 3	
					Rob	Jedro
Nenitrirano, žarjeno	0,41	4,94	1,00	0,36	0,014	0,014
Nitrirano, serija 1	0,415	4,91	0,92	0,36	2,5	2,0
Nitrirano, serija 2	0,425	4,91	0,92	0,36	3,1	2,2

Kot je razvidno iz table 1, se obe probni seriji razlikujeta poleg željenih razlik v vsebnosti dušika, le malo v vsebnosti ogljika. Preiskave z mikrosondo so pokazale, da nismo dosegli enakomerne porazdelitve dušika po preseku prob.

Na primer: vsebnost dušika v robu ploščice serije 2 je znašala 3,1%, v jedru le 2,2%. Probe so pokazale majhno spremembo trdote po debelini ploščice (trdota na robu 1150 HV 0,1 in trdota v jedru 1100 HV 0,1). Glede na razdelitev trdote in sestave po debelini ploščic lahko sklepamo, da predstavljajo probe prvih 150 μm območja robu na orodju le "površinsko nitiranje".

Težišče preiskav je bilo:

- določitev temperature premen kot funkcija ogrevanja, z dilatomerskimi in metalografskimi preiskavami,
- analiza stanja austenitizacije v odvisnosti od pogojev austenitizacije z metalografskimi preiskavami, z določanjem trdote in sestave faze.
- opis poteka premen podhlajenega austenita za različna stanja austenitizacije s pomočjo TTT-diagramov.

Za racionalno vrednotenje preizkusov in za zmanjšanje subjektivnih napak pri določanju temperatur premen, smo uporabili računalniško podprto vrednotenje dilatomerskih krivulj v OFF-LINE sistemu.

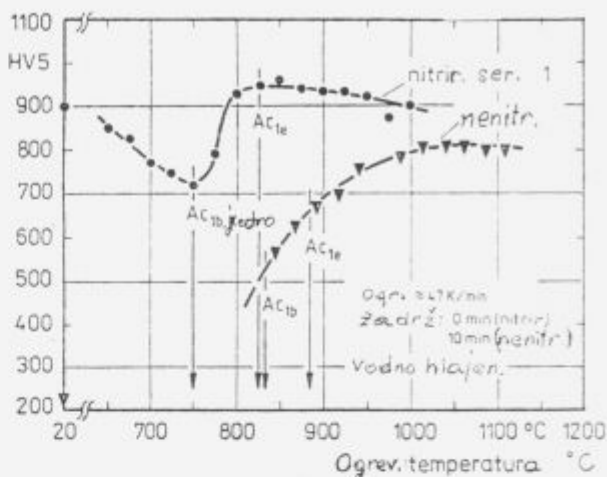
Na slikah in v tabelah navedene ogrevne in ohlajevalne hitrosti se nanašajo na temperaturno območje od 800°C do 500°C (pri austenitizacijskih temperaturah pod 800°C na temperaturno območje od 700°C do 500°C). Določanje vsebnosti zaostalega austenita in vsebnosti Cr-nitrida smo izvedli rentgenografsko z uporabo Co-K α -sevanja. Rentgenografsko analizo strukture smo dopolnili z meritvami z magnetno tehtnico.

3. Rezultati preizkusov

3.1 Potek austenitizacije

Rezultati preizkusov in vpliv nitiranja na temperature premen pri ogrevni hitrosti med 2 K/min in 13700 K/min so navedeni na **sliki 1**. Iz tega sledi, da dušik močneje zniža temperaturo začetka austenitizacije (A_{c10}), kot pa temperaturo konca tvorbe austenita (A_{c12}). Omenjene razlike v vsebnosti dušika med robom in jedrom se kažejo v različnih temperaturah začetka tvorbe austenita. Na konec strukturne premene nimajo nobenega merljivega vpliva.

Tako kot kažejo razlike v temperaturah premene med robom in jedrom kot tudi na **sliki 1** navedene razlike med probami ra-



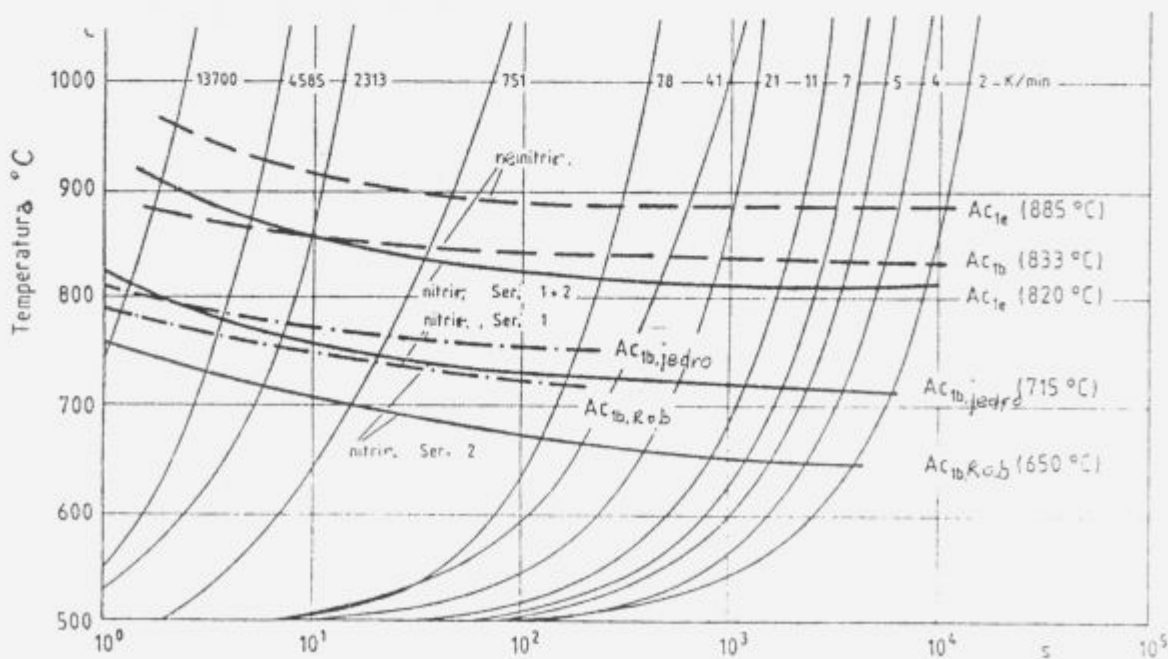
Slika 2. Vpliv temperature ogrevanja na kalilno trdoto
Figure 2. Influence of the heating temperature on the hardness

zličnih serij, reagira temperatura A_{c10} zelo občutljivo na stanje nitiranja. Zato je v praksi računati z velikim raztrosom temperatur premen A_{c10} pri nitiranih orodjih.

Pri ogrevni hitrosti 3K/min dobimo ravnovesne temperature premen za začetek in konec premene ferit-austenit tako kot so navedene na **sliki 1**. Naraščanje dušika na okrog 3,1% v jeklu za delo v toplu, kvalitete X38CrMoV51, daje do 3x večje zmanjšanje temperature A_{c10} v primerjavi z A_{c12} .

Dobljene vrednosti se dobro ujemajo z rezultati v literaturi, ki navaja temperaturo A_1 s 660°C za nitirani sloj podobnega jekla za delo v toplu, kvalitete X40CrMoV51. Zasedovanje postopka austenitizacije z merjenjem trdote je pokazalo, da ima martenzit nitiranega jekla že neposredno po končani tvorbi austenita maksimalno trdoto, to pomeni, da doseže to brez sledečega zadrževanja (**slika 2**).

Medtem pa nenitrirano jeklo doseže maksimalno trdoto šele po prekoračitvi temperature A_{c12} za okrog 100K in pri času

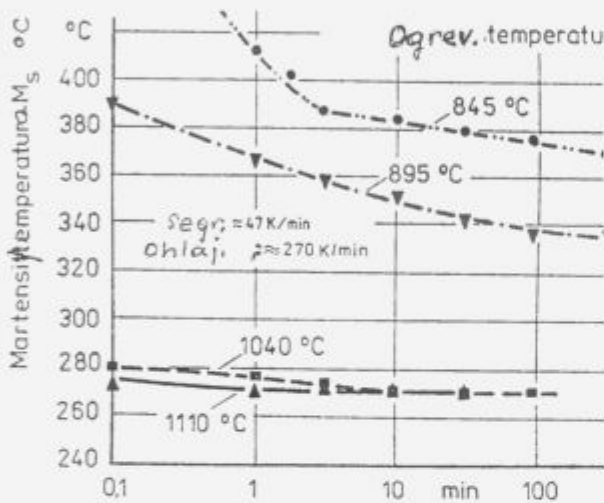


Slika 1. Vpliv hitrosti ogrevanja na temperature premen
Figure 1. Influence of the heating rate on the transformation temperatures

zadrževanja 10 minut (za topnost posebnih karbidov se zahteva visoka austenitizacijska temperatura in daljši časi zadrževanja). Za nitrirana stanja veljajo v osnovi druga razmerja. Poleg dušika, ki je vezan kot Cr-nitrid ima feritna osnova preko ravnotežne vrednosti raztopljen "prebitek dušika". Poleg tega se je med nitriranjem zaradi premene nitridov, ki vsebujejo Cr, v Cr-karbonitrid oziroma Cr-nitrid, izločil prosto nastali ogljik kot lažje topni železov karbid. V nitriranem stanju lahko zato austenit prevzame že med ogrevanjem večje količine dušika in ogljika.

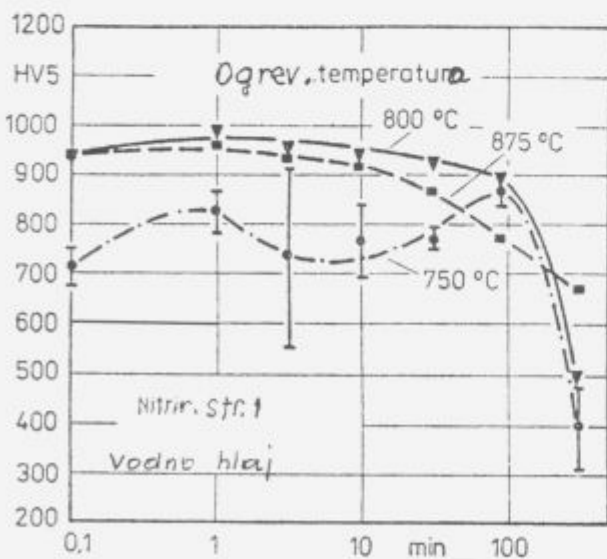
Sprememba trdote preiskovanega jekla v obeh stanjih glede na čas zadrževanja poudarja razlike v poteku austenitizacije. Z večjim časom zadrževanja pri nitriranem jeklu do raztapljanja karbidov in do izravnave koncentracij.

Pri ogrevanju na 1040°C s časom zadrževanja preko 5 minut kalimo iz območja homogenega austenita. Kalilna trdota in martenzitna temperatura se zato z rastočim časom zadrževanja in s temperaturo austenitizacije ne spremenita več (slika 3).



Slika 3. Vpliv časa zadrževanja na trdoto in na M_s -temperaturo za jeklo X38CrMoV51.

Figure 3. Influence of the holding time on the hardness and M_s -of X38CrMoV51.



Slika 4. Vpliv časa zadrževanja na trdoto nitriranega jekla X38CrMoV51

Figure 4. Influence of the holding time on the hardness of nitrided steel X38CrMoV51

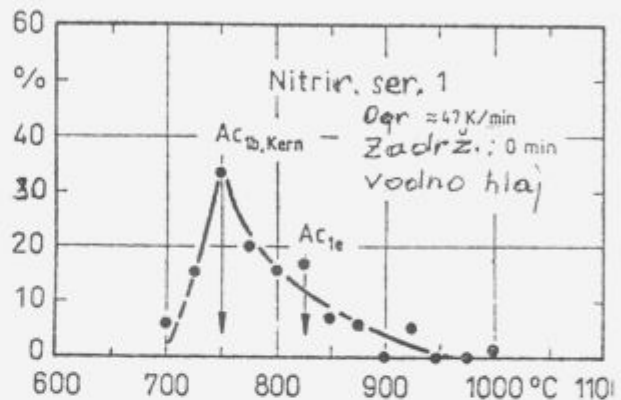
Pri ogrevanju na 845°C oziroma na 895°C dobimo večfazno strukturo (ferit, austenit in karbidi). S časom zadrževanja dajeta rastoči delež austenita in napredujoča topnost karbidov povečanje martenzitne trdote in padec martenzitne temperature.

V nitriranem stanju ne obstajajo, kot kaže slika 2, pri ogrevanju na 800°C in na 875°C, praktično nobene razlike (slika 4).

Ogrevanje jedra probe na temperaturo A_{c3} (750°C) daje pri času zadrževanja 90 minut nehomogeno kalilno strukturo z velikimi razlikami v trdoti. Z večjim časom zadrževanja nastalo zmanjšanje trdote si razlagamo z denitriranjem prob, ki se z naraščajočo temperaturo začenja vedno prej.

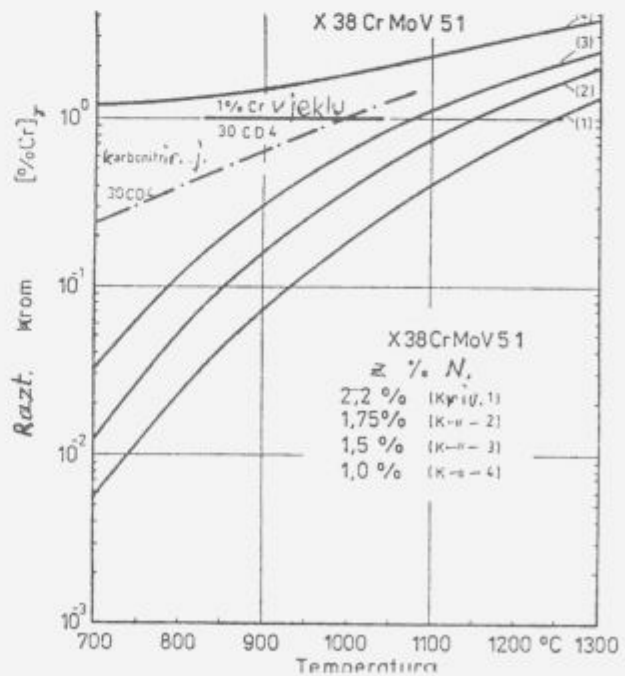
Vzroke kalilne trdote lahko potrdimo z določanjem vsebnosti zaostalega austenita. Kot kaže slika 5 daje ogrevanje tik nad temperaturo A_{c3} zelo veliko vsebnost zaostalega austenita.

Po tem sklepamo na zelo veliko vsebnost dušika v austenitnih kaleh.



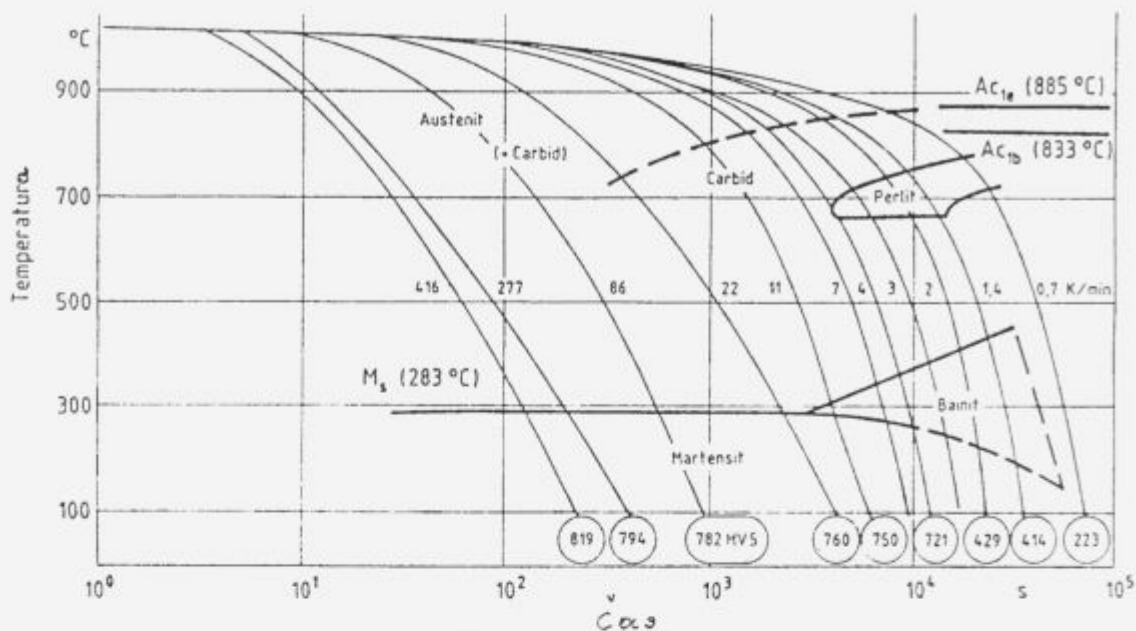
Slika 5. Vsebnost zaostalega austenita v nitriranih probah v odvisnosti od temperature austenitizacije

Figure 5. Residual austenitic content in dependence of temp. aust. of the nitrided spec.



Slika 6. Vpliv temperature na vsebnost Cr, ki je raztopljen v austenitu (izračunano)

Figure 6. Influence of the temperature on the content of Cr solved in austenite



Slika 7. Kontinuirni TTT-diagram za jeklo X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja 47 K/min, austenitizacija: 1030°C 10 min)
 Figure 7. Continuous TTT-diagram of the steel X38CrMoV51, aust. temp.: 1030°C

Nitrirano jeklo je bilo v vsem preiskovanem temperaturnem območju in časovnem zadrževanju ekstremno fino zrnato. Ta fino zrnatost kaže na prisotnost termično stabilnih izcejev. Čeprav moramo iz metalografskih preiskav računati z zmesnimi nitridi oziroma z zmesnimi karbonitridi, ki so v nitriranem jeklu, smo zaradi pomanjkanja termodinamičnih podatkov za izračun, privedli prisotnost stehiometričnega kromnitrida CrN. Kot lahko iz slike 6 razberemo, je glede na zasnovo v dodatku, v austenitu raztopljen procent Cr znatno manjši od skupne vsebnosti Cr v jeklu.

Iz lastnih raziskav analizirana območja temperature austenitizacije (do 1100°C) kažejo, da moramo računati z znatnimi deleži neraztopljenih kromnitridnih izcejev tipa CrN.

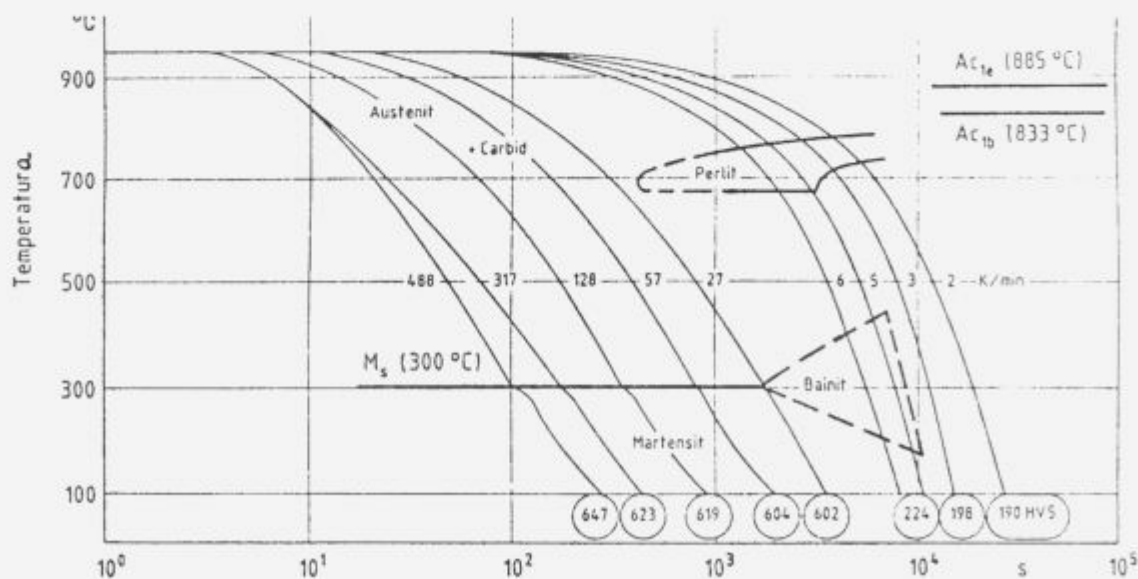
Ta trditev velja tako za obnašanje topnosti CrN izcejev v jedru prob pri vsebnosti dušika v jedru 2,2%, kot tudi v primeru zmanj-

šanja dušika zaradi denitriranja. Na sliki 6 je to prikazano za tri stanja denitriranja, z 1,75% N, 1,5% N in 1,0% N.

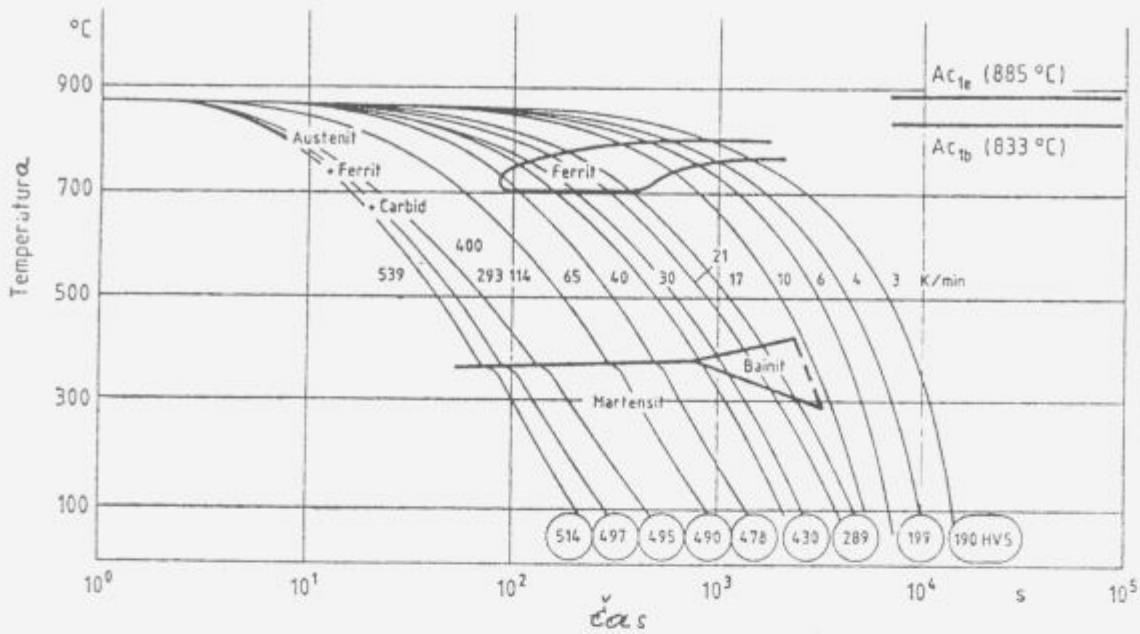
3.2 Potek premen pri podhlajenem austenitu

Da bi analizirali vpliv različnih stanj austenitizacije na potek premen v podhlajenem austenitu, kot na primer zaradi temperaturnih gradientov pri lokalni toplotni obdelavi z veliko hitrostjo, oziroma, ki utegnejo nastopiti pri termični obremenitvi orodij, smo izdelali TTT-diagrame za različne pogoje austenitizacije, oziroma za temperature austenitizacije.

Temperatura austenitizacije stanja I leži okrog 130 K nad A_{c1} . Pri nitriranem jeklu odgovarja to običajni kalilni temperaturi. Kaljenje se izvede iz območja strukturno homogenega austenita. Struktura nitriranega jekla se pri tej temperaturi sest-



Slika 8. Kontinuirni TTT-diagram za jeklo X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja: 47 K/min, austenitizacija: 950°C 10 min)
 Figure 8. Continuous TTT-diagram of the steel X38CrMoV51, aust. temp.: 950°C



Slika 9. Kontinuirni TTT-diagram za jeklo X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja: 47 K/min, austenitizacija: 875°C 10 min)
 Figure 9. Continuous TTT-diagram of the steel X38CrMoV51, aust. temp.: 875°C

ji iz austenita in nitrida. Stanja austenitizacije II in III so značilna za dvojne različnih topnostnih stanj. Austenitizacija v stanju II (okrog 60 K nad Ac_{1e}) sledi v dvofaznem območju austenit-ferit-karbid (-nitrud).

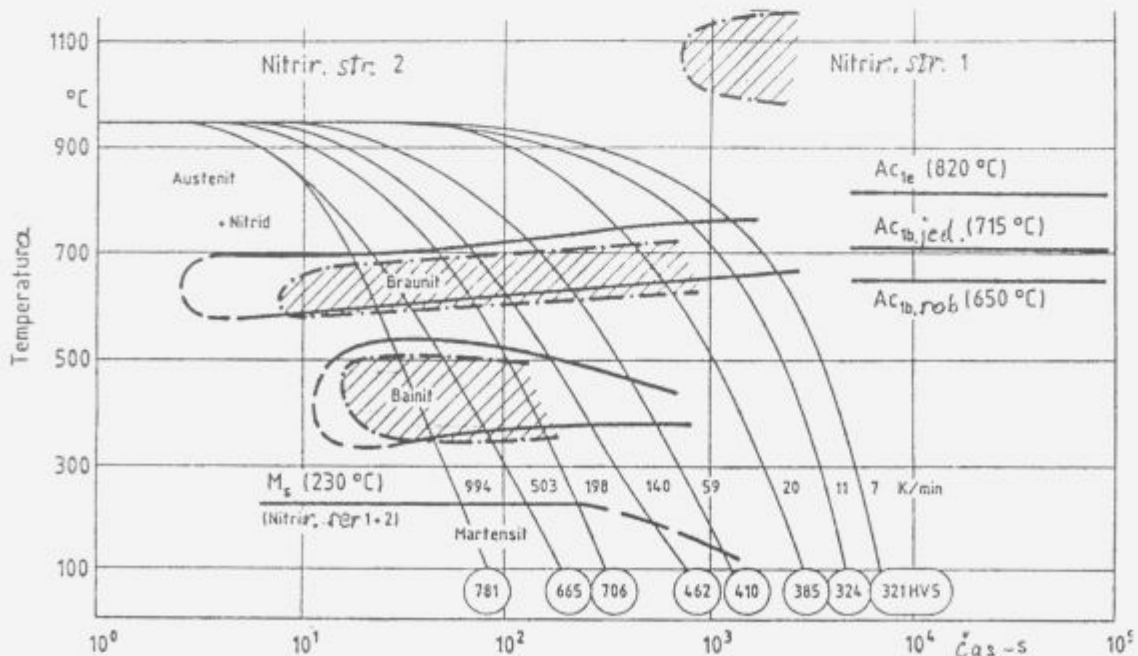
Izbor pogojev za preizkus (tabela 2) je določen na podlagi dosedanjih rezultatov preizkusov za obnašanje austenitizacije v obeh stanjih materiala kot tudi s ciljem naravnnavanja temperatur austenitizacije, ki leže medsebojno zelo blizu. To je potrebno zaradi možnosti direktne primerjave.

Če izhajamo iz literarnih podatkov o primerjalnih potekih premen nitriranega jekla v stanju austenitizacije I (slika 7), vodi zmanjšanje temperature austenitizacije (sliki 8 in 9) k

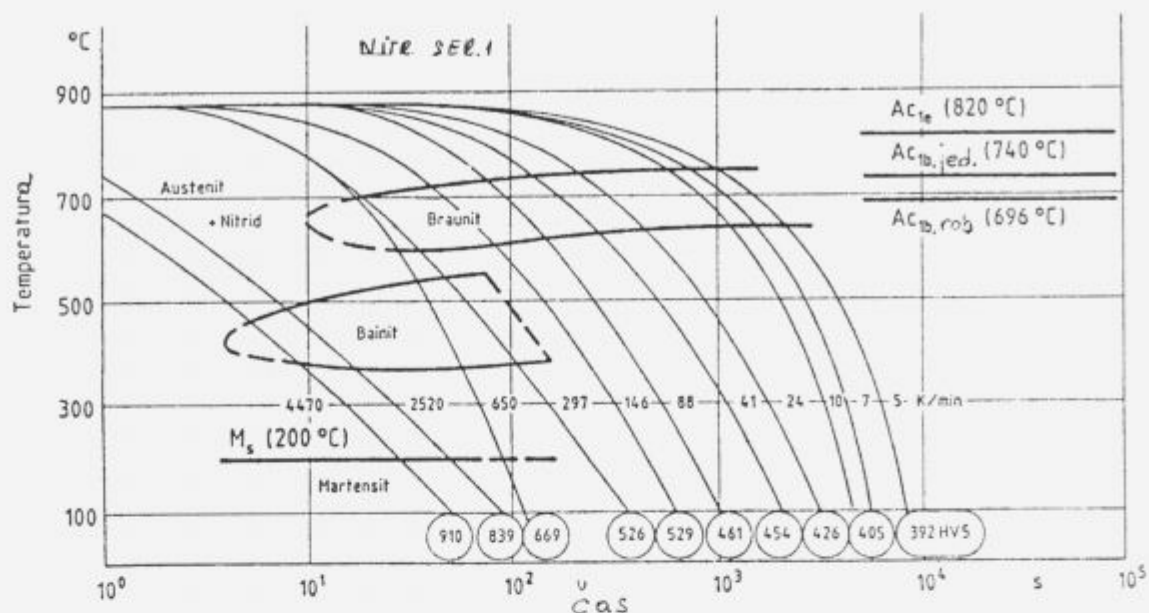
pospeševanju premene v perlitni in bainitni fazi k zvišanju M_s -temperature in k finoizmatosti strukture, ki se z metalografskim mikroskopom ne da določiti.

Tabela 2. Pogoji austenitizacije

Stanje austenitizacije	Stanje materiala Nitrirano	Stanje materiala Nitirano
I	1030°C 10 min	950°C 10 min
II	950°C 10 min	875°C 10 min
III	875°C 10 min	750°C 10 min



Slika 10. Kontinuirni TTT-diagram nitiranega jekla X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja: 42 K/min, austenitizacija: 950°C 10 min)
 Figure 10. Continuous TTT-diagram of the nitrided steel, aust. temp.: 950°C



Slika 11. Kontinuuirni TTT-diagram nitiranega jekla X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja: 42 K/min, austenitizacija: 875°C 10 min)

Figure 11. Continuous TTT-diagram of the nitrided steel, aust. temp.: 875°C

Pri nitiranem jeklu opazimo, v primerjavi z nenitriranim jeklom, zelo močno pospeševanje evtektoidne premene braunita in bainita (slika 10 do 12). Znižanje temperature austenitizacije od 950°C na 875°C daje v nasprotju z nenitriranim jeklom, zmanjšanje M_s -temperature.

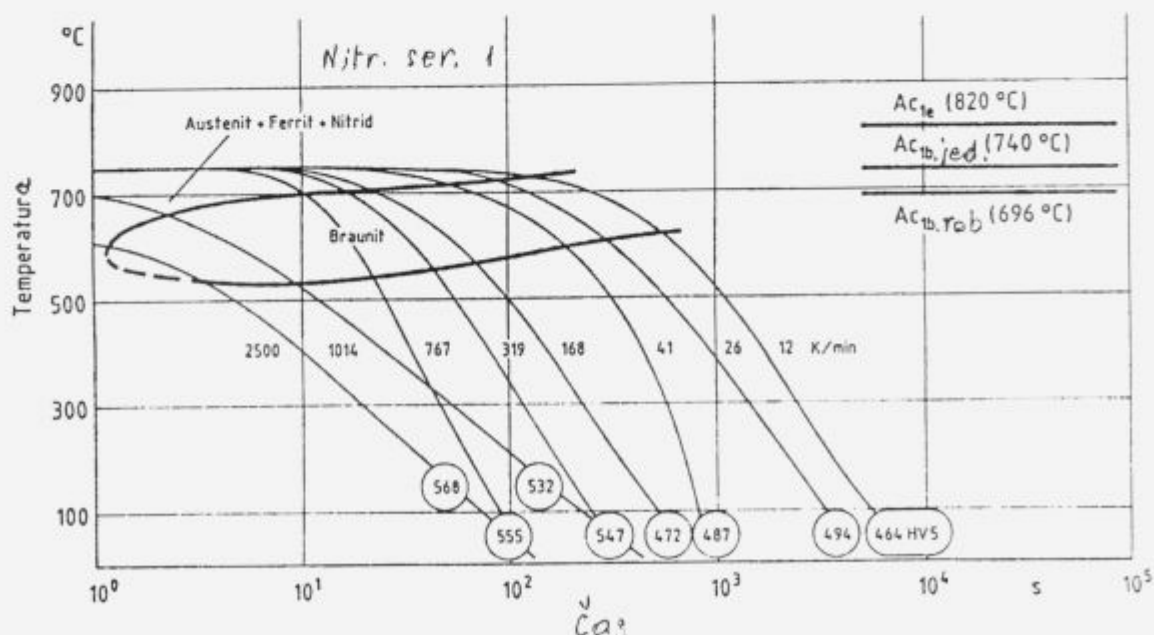
Iz slike 12 lahko povzamemo, da kažejo probe različnih serij nitiranja (in z različnim potekom austenitizacije) po austenitizaciji skoraj enak potek premen, kar kaže na zmanjšanje razlik posameznih serij nitiranja (stanje izcej, vsebnost raztopljenega dušika) in vzpostavitev primerljivih stanj austenitizacije.

Iz TTT-diagramov, oziroma iz prikaza trdote proti hitrosti ohlajevanja lahko dobimo zgornje kritične hitrosti ohlajevanja. Kot lahko povzamemo iz tabele 3, je nagnjenje za premene bistveno večje pri nitiranih probah kot pri nenitriranem jeklu. Z

Tabela 3. Zgornja kritična hitrost ohlajevanja za preiskovana stanja austenitizacije

Stanje austenitizacije	Stanje material	
	Nenitrirano	Nitrirano
I	10 K/min. ca.	2000 K/min.
II	20 K/min. ca.	4000 K/min.
III	100 K/min.	> 10000 K/min.

upoštevanjem rezultatov za oceno stanja austenitizacije kot tudi iz literature, si lahko razlagamo to pospešeno nagnjenje k premenam s prisotnostjo neraztopljenih izcej, ki: odzamejo austenitu legirni element Cr, ki zavira premene; tvorijo kali za eutek-



Slika 12. Kontinuuirni TTT-diagram nitiranega jekla X38CrMoV51 (hitrost ogrevanja: 46 K/min, austenitizacija: 750°C)

Figure 12. Continuous TTT-diagram of the nitrided steel, aust. temp.: 750°C

toidne premene; posredno s preprečevanjem rasti austenitnega zrna dajejo dodatne kalji za premene.

4. Zaključki

Vpliv nitriranja na potek premen jekla za delo v toplem, kvalitete X38CrMo51 (Utop Mo1) smo preizkušali s pomočjo dilatometra, z merjenjem trdote, z metalografijo kot tudi z rentgenografskimi in z magnetnimi analizami faz. Z dušikom se znižajo ravnotežne temperature premena jekla X38CrMoV51 od 833°C na 650°C (Ac_{1c}) oziroma iz 850°C na 820°C (Ac_{1c}).

Zato je možno dvigniti temperaturo za feritno nitriranje na preko 590°C. Maksimalna temperatura nitriranja sledi iz zahtevane trdnosti jekla v odvisnosti od popuščne obstojnosti jekla. Pri nitriranih orodjih za delo v toplem iz jekla X38CrMoV51 mora biti zagotovljeno, da temperatura uporabe ne presega 630°C, da s tem preprečimo fazne premene. Potek premen nitriranega jekla se jasno razlikuje od nenitriranega jekla. Poudariti moramo znatno pospeševanje evtektoidne in bainitne fazne premene, doseganje maksimalne kaljivosti neposredno po ogrevanju na temperaturo tik nad Ac_{1c} , veliko zmanjšanje trdote pri dolgem času zadrževanja, velik delež zaostalega austenita pri ogrevanju na temperaturo pod Ac_{1c} in zelo veliko termično stabilnost kromnitridnih CrN izcej v austenitu. Kot rezultat teh preizkusov je zaključek, da pri ohlajevanju delov konstrukcije in orodij po nitriranju na visoki temperaturi ne moremo vzpostaviti martenzitne kaljene strukture, ker ima nitrirni sloj zelo veliko nagnjenje za premene ter se zahtevane velike ohlajevalne hitrosti na orodjih ne da doseči. Lokalna termična obdelava bo pri optimiranem vodenju postopka predvidoma zaradi realizirane velike ohlajevalne hitrosti dala znatne učinke. Za stanje austenitizacije II in III na nenitriranih probah izdelani TTT-diagrami dajo

napotke za razlago struktur po premenah po lokalnem kaljenju s postopkom ogrevanja z veliko hitrostjo.

Literatura

1. Bell, T., Farnell, B. C.: An Electron Microscopy Studz of Braunitic and Bainitic Transformations, *Jernkont. Ann.*, 155 (1971), 8, s 415-421
2. Biswas, M. G. A., Codd, I.: An Electron Transmission Studz of Iron-Nitrogen Martensite, *Journal Iron & Steel Institute*, 206 (1968), 5, s 494-497
3. Edenhofer, B., Trenkler, H.: Beitrag zum Einfluss der Stahlzusammensetzung auf die Lage der A₁-Temperatur von Nitrierschichten, *Hürerei-Tech. Mitt.*, 35 (1980), 4, s 175-181
4. Spies, H.-J., Trubitz, P., Wehner, W.: Untersuchungen zum Umwandlungsverhalten des nitrirten Warmarbeitsstahls 38CrMoV21.14, *Neue Hütte*, 28 (1983), 4, s 157-158
5. Trubitz, P.: Beitrag zum Umwandlungsverhalten des nitrirten Warmarbeitsstahls 38CrMoV21.14, *Dr.-Ing. Diss.*, Bergakademie Freiberg, 1985
6. Salonen, L. et al.: Einfluss von Legierungselementen auf den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt von karbonitrierten Einsatzstählen, *Hürerei-Tech. Mitt.*, 25 (1970), 3, s 161-164
7. Zenker, R.: Kombinierte thermochemische Hochgeschwindigkeitswärmebehandlung einige Grundlagen und Behandlungsergebnisse, *Neue Hütte*, 31 (1986), 1, s 1-6
8. Spies, Trubitz: Einfluss des nitrierens auf das Umwandlungsverhalten, *HTM*, 43 (1988).