

O spremembah v sestavi primarnih karbidnih zrn in izcej v jeklu za kroglične ležaje med homogenizacijskem žarjenjem

DK: 669.14.018.292-153

ASM/SLA: CNr, N8r

F. Vodopivec in B. Ralić

Večino mase primarnih karbidnih tvorb v litem jeklu s pribl. 1,0 % C in 1,5 % Cr tvori cementit z do 22 % Cr, manjši del pa karbid tipa $M_{23}C_6$ z najmanj 32 % Cr. Pri homogenizacijskem žarjenju se cementit hitro raztopi v avstenitu, raztapljanje karbida $M_{23}C_6$ pa je počasnejše in poteka linearno s časom izotermnega ogrevanja.

Homogenizacija dendritnih izcej ima dve fazi, začetno zmanjšanje količine kroma v meddendritskih prostorih je hitro, nato pa preide v počasno, skoraj asimptotično približevanje k neki vrednosti, ki je tem višja, čim nižja je temperatura ogrevanja.

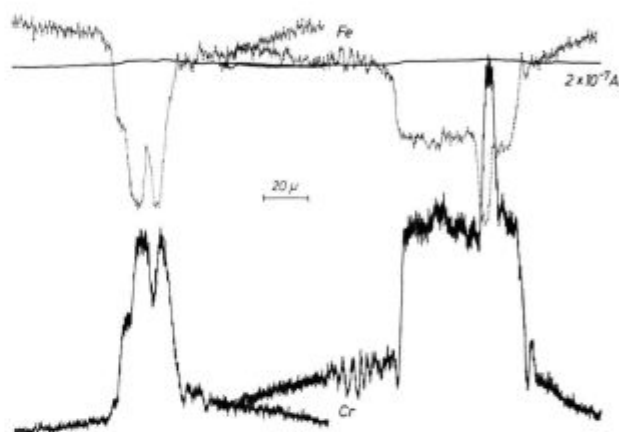
Pred časom je bilo ugotovljeno (1), da se zmanjšuje količina karbidnih zrn v jeklu za kroglične ležaje z 0,98 % C, 0,28 % Si, 0,33 % Mn, 0,015 % P, 0,008 % S in 1,55 % Cr proporcionalno s trajanjem žarjenja potem, ko se je v začetku žarjenja zelo hitro zmanjšala. Nismo pa tedaj mogli dognati, ali se med homogenizacijskim žarjenjem spreminja sestava preostalih karbidnih zrn.

Literaturni podatki kažejo (2), da je homogenizacija izcej v bronih in v aluminijevih zlitinah razmeroma hitra in zato ni potrebno dolgotrajno ogrevanje blokov teh zlitin pred vročo predelavo. Eksperimentalnih podatkov o homogenizaciji izcej v jeklih za kroglične ležaje ni, zato smo določili kinetiko homogenizacije dendritnih izcej v takem jeklu in tako dobili celovito podobo o tem, kar se v njem dogaja med homogenizacijskim žarjenjem pred vročo predelavo. Mikroanalizator, ki smo ga imeli na voljo, je premalo občutljiv, da bi lahko izmerili izceje ogljika, ki so po videzu mikrostrukture pridružene izcejam kroma, zato smo izmerili le izceje tega elementa in izceje mangana pri eni temperaturi.

Površinska (scanning) analiza je pokazala, kar na optičnem mikroskopu ni bilo mogoče razločiti, da je precej primarnih zrn dvofazne sestave.

Na prilogi 1 vidimo v polju lamelnarnega ledeburita dve karbidni zrna, ki sta zraščeni z vključ-

koma manganovega sulfida. Na elektronskem posnetku sestave (ES) je ob temnem vključku temnejša lisa, kjer je večja koncentracija kroma in manjša koncentracija železa, kot v okolišnem karbidu.



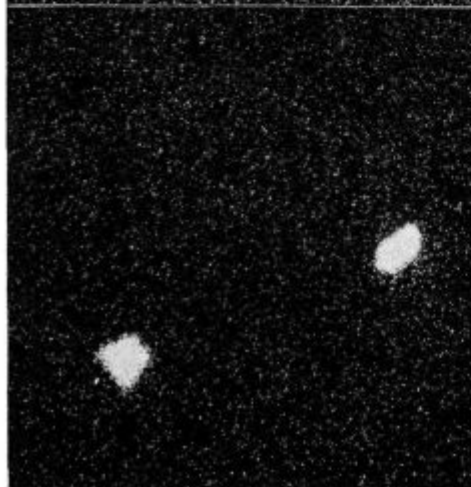
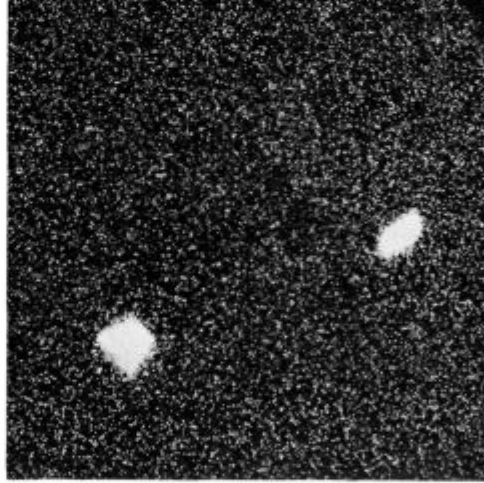
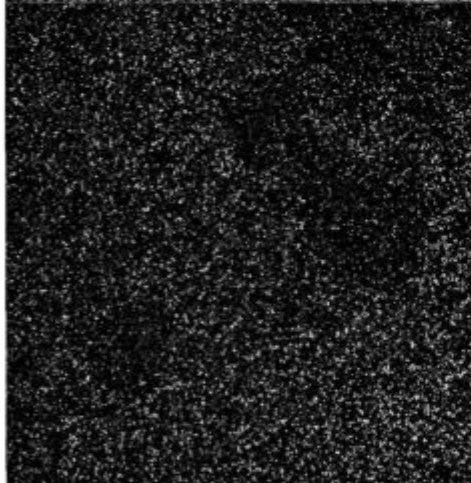
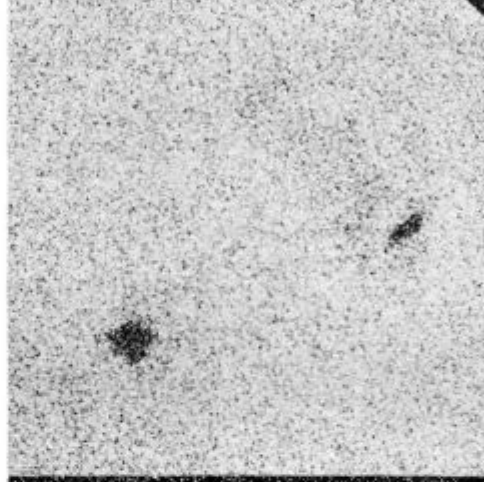
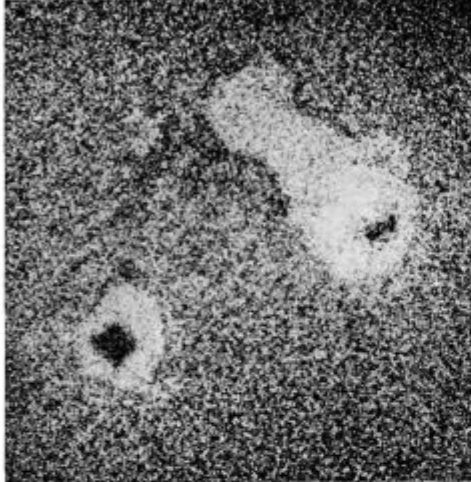
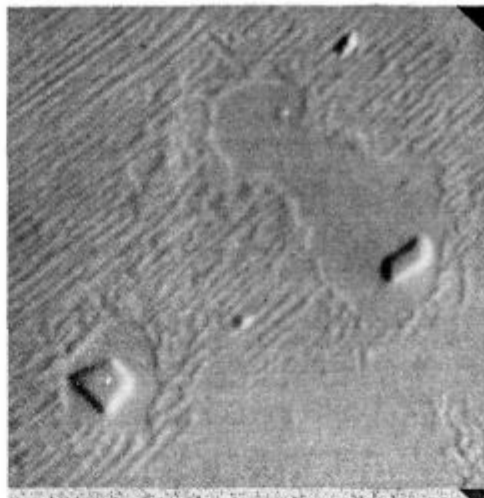
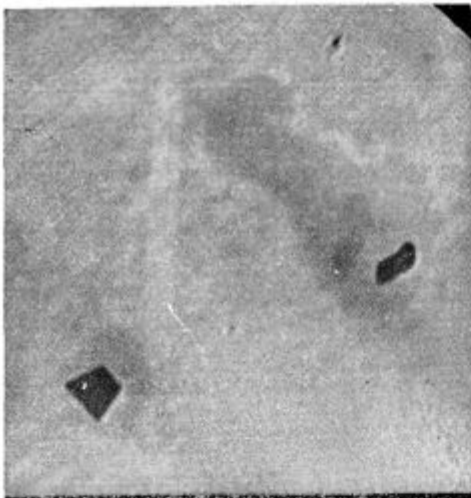
Slika 1

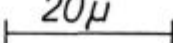
Profil koncentracije za krom in železo pri prehodu preko dveh ledeburitnih polj s karbidnim zrnom. Lito in v bloku ohlajeno jeklo.

Linijska analiza (sl. 1) je potrdila, da gre za dve vrsti karbida, ki imata zelo različno vsebnost kroma in železa. Levi grafikon kaže profil koncentracije železa in kroma pri prehodu čez enofazno karbidno zrno, desni pa profil pri prehodu čez dvofazno zrno. Karbidna zrna v litem jeklu torej niso enotna, marveč so v številnih primerih med njimi vložki, ki so bogatejši s kromom. Na poti iz notranjosti dendrita proti izcejnemu mestu enakomerno raste vsebnost kroma, v ledeburitnem polju pa postane porazdelitev kroma neenakomerna zato, ker cementitna komponenta evtetika vsebuje več kroma kot avstenitna komponenta. Na prehodu med ledeburitom in primarnim karbidnim zrnom skokoma zraste vsebnost kroma, enako je pri prehodu iz ene v drugo karbidno fazo. Mislimo, da je mogoče na osnovi porazdelitve kroma zanesljivo trditi, da so večja karbidna zrna v ledeburitnih poljih primarnega porekla in da so nastala zaradi neravnotežnega strjevanja jekla že pred kristalizacijo evtetika.

V vzorcu jekla, ki je bil ogrevan 0,5 ure pri 1140° C, je bilo manj karbidnih zrn, v vseh pa smo

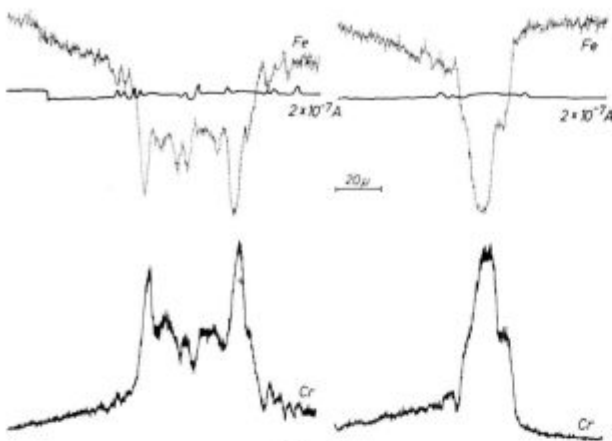
Franč Vodopivec je doktor metalurških znanosti in samostojni raziskovalec na metalurškem inštitutu v Ljubljani Boško Ralić, višji tehnik na metalurškem inštitutu v Ljubljani



<i>ES</i>	<i>ET</i>
<i>XCr</i>	<i>XFe</i>
<i>XSi</i>	<i>XMn</i>
<i>XS</i>	20μ 

Priloga 1

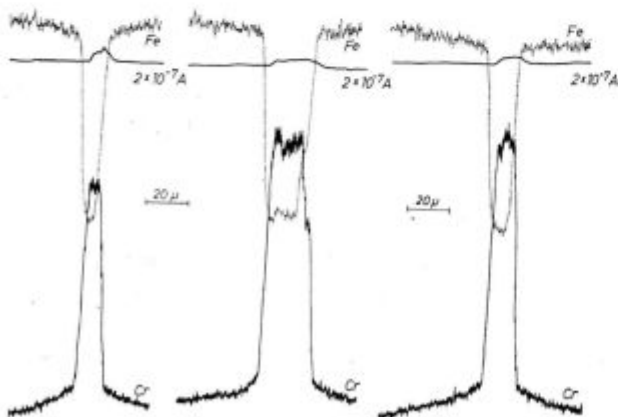
Primarni karbidni zrnj v ledeburitnem polju. Elektronska posnetka sestave (ES) in topografije (ET) ter specifični X posnetki za krom, železo, silicij, mangan in žveplo.



Slika 2

Profil koncentracije za krom in železo pri prehodu čez karbidni zrn v vzorcu, ki je bil ogrevan 0,5 ure pri 1140°C in kaljen v vodi.

našli karbid, bogatejši s kromom (slika 2). Čeprav v mikroskopu okoli karbidnih zrn nismo opazili ledeburita, pokaže linijska analiza, da je na tem mestu porazdelitev kroma neenakomerna. Torej se je cementit hitreje raztopil v avstenitu, kot je prišlo do izenačevanja vsebnosti kroma kljub sorazmeroma majhni razdalji med obema komponentama, ki sestavljata ledeburit. Po enournem žarjenju smo našli v preostalih karbidnih zrnih le poredkoma dele z manjšo vsebnostjo kroma (sl. 3), po dvehurnem žarjenju pa so bila vsa karbidna zrna le iz faze z več kroma. Na profilu koncentracije za krom na sliki 3 opazimo le statistične variacije, kar je znak, da v avstenitu ob karbidnih zrnih ni več mikroheterogenosti v porazdelitvi kroma, ki je, kot smo že omenili, posledica različne vsebnosti kroma v obeh komponentah, ki sestavljata ledeburit. Točkasta kvantitativna analiza na elektronskem mikroanalizatorju z upoštevanjem korekture na fluorescenco po Reedu (3), rezultati so v tabeli 1, je potrdila, da gre res za dve vrsti karbida, od katerih je v enem 18 do 21,5 % kroma, v drugem pa 32 do 35 % kroma in seveda ustrezno manjša vsebnost železa.



Slika 3

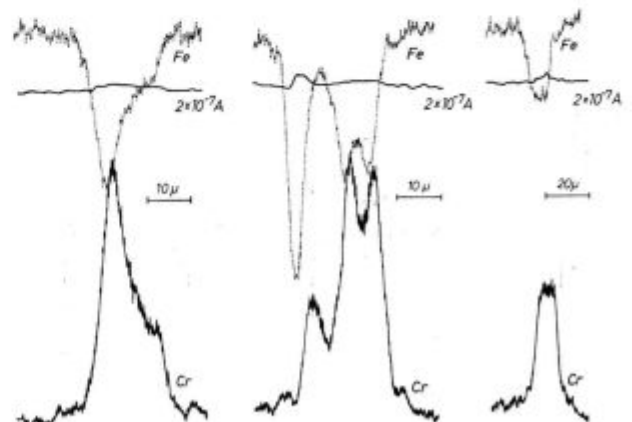
Isto kot slika 2 za vzorec, ki je bil ogrevan 1 uro.

Tabela 1 — Vsebnost kroma v karbidnih zrnih v litem stanju in po različno dolgem ogrevanju pri 1140°C:

Nežarjen	1)	34,6 % Cr
	2)	18,9 do 21,4 %
Zarjen 0,5 ure:	1)	33,3 %
	2)	18,3 %
	3)	34,0 %
Zarjen 1 uro:	1)	18,4 %
	2)	32,9 %
	3)	20,4 %
Zarjen 2 uri:	1)	33,9 %
	2)	20,3 %
	3)	35,0 %
Zarjen 1 uro:	1)	34,5 %
	2)	34,7 %
	3)	34,7 %
Zarjen 2 uri:	1)	33,3 %
	2)	31,9 %
	3)	32,2 %

Na osnovi sestave jekla in vsebnosti kroma je mogoče opredeliti karbid z manj kroma kot cementit, ki po podatkih iz literature (4) lahko topi do 20 % kroma. Debye-Scherrer analiza karbidnega izolata iz jekla, ki je bilo ogrevano 1 uro pri 1140°C, je pokazala, da je drugi karbid vrste $M_{23}C_6$.

Na sliki 4 je profil koncentracije kroma in železa pri prehodu preko karbidnih zrn, katera smo našli v karbidnih segregacijah v gredici jekla iste vrste, vendar druge šarže. Tudi tu sta v karbidnih zrnih 2 fazi z različno vsebnostjo železa in kroma. Na osnovi preje opisanih ugotovitev sklepamo, da po ogrevanju pred valjanjem v jeklu ni bilo neraztopljenega cementita, temveč le preostala neraztopljenega zrna kromovega karbida. Med ohlaja-



Slika 4

Profil koncentracije za krom in železo pri prehodu pravokotno na vzdolžno os čez karbidne segregacije v gredici jekla z okrog 1 % C in 1,5 % Cr.

njem se na teh karbidnih zrnih izloča cementit iz okolišnega avstenita, ki je zaradi nepopolne homogenizacije bogat z ogljikom (5).

Obliko krivulje, ki kaže kinetiko raztapljanja karbidov (1), je mogoče razložiti takole: začetna hitra faza predstavlja raztapljanje v primarnih karbidnih zrnih prevladujoče cementitne mase; proces z linearno kinetiko, ki predstavlja raztapljanje karbidnih zrn tipa $M_{23}C_6$, je bolj počasen kot proces raztapljanja cementita in odvisen od reakcije na mejni površini karbid-avstenit.

Poskuse homogenizacije smo napravili na istem jeklu pri temperaturah 1050, 1150 in 1250°C, to je v temperaturnem intervalu, ki prekriva območje ogrevanja jekla pred valjanjem. Po končanem ogrevanju smo vzorce kalili v vodi. Analize smo napravili na standardnih metalografskih obruskah, jedkanih z nitalom. Izceje so se lahko razločile, ker v meddendritskih prostorih skoraj ni bilo martenzita, razen pri dveh najdaljših ogrevanjih pri 1250 in 1150°C. Vsebnost kroma in mangana smo izmerili na 50 mestih v izcejah, brez upoštevanja mest, kjer so bila v jeklu primarna karbidna zrna. V grafikonu na sliki 5 je upoštevano samo deset največjih izmerjenih vrednosti na vsakem vzorcu. Izmerjene vsebnosti kroma smo korigirali na fluorescenco po Reedu. Rezultati na sliki 5 kažejo, da je dosežena homogenizacija odvisna od temperature in od trajanja homogenizacije. Zmanjšanje vsebnosti kroma in mangana v izcejah je v začetku žarjenja hitreje kot pri nadaljevanju. Ta razlika je pri kromu bolj poudarjena pri temperaturi 1250°C, kjer nadaljevanje žarjenja po osmih urah ne povzroča več nobenega pomembnega izenačevanja koncentracije. Očitno je tedaj doseženo stanje, ko se je povečala dolžina difuzijskih poti in povečal vpliv medsebojnega zmanjšanja aktivnosti ogljika in kroma, ki sta

raztopljeni v avstenitu, na proces izenačevanja koncentracij z difuzijo. Hiter potek homogenizacije kroma je manj izrazit pri temperaturi 1150°C, proces homogenizacije pa daljši kot pri 1250°C. Proces homogenizacije pri temperaturi 1050°C je zelo počasen in tehnološko brez pomena.

Na prilogi 2 vidimo makroposnetke vzorcev, ki so bili različno dolgo ogrevani pri temperaturi 1250°C. Če primerjamo posnetke s sliko 5, ugotovimo, da so po enakem jedkanju izceje zelo jasne na vzorcih, ki so bili ogrevani od 1 do 16 ur in v katerih se je vsebnost kroma v izcejah zmanjšala od 3,2 na 2,3 %; na vzorcu, ki je bil ogrevan 48 ur pa izceje komaj zaznamo, čeprav je intenziteta izcejanja le malo manjša (za 0,2 %). Torej lahko trdimo, da po videzu na metalografsko pripravljenem obrusku ni mogoče popolnoma zanesljivo sklepati o homogenosti jekla.

Rezultati kažejo, da je popolna homogenizacija jekla s pribl. 1 % C in 1,5 % Cr tehnološko neizvedljiva in da je bolj učinkovito povišanje temperature ogrevanja kot podaljšanje trajanja ogrevanja, če želimo doseči čim bolj homogeno sestavo jekla.

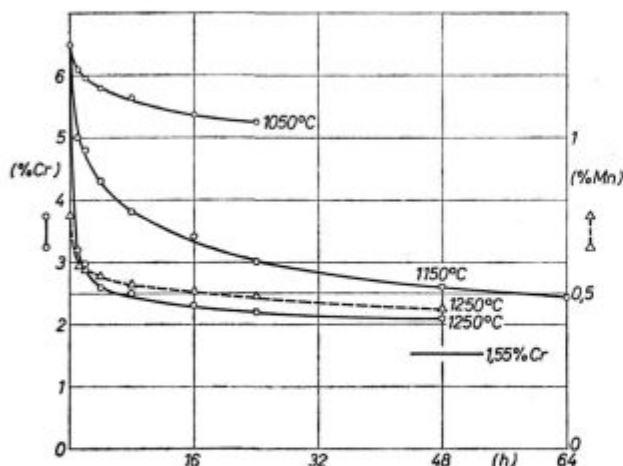
Sklep

Zaradi neravnovesnega strjevanja nastajajo v jeklu z okrog 1 % C in 1,55 % Cr primarne karbidne tvorbe, katerih večino mase tvori karbid cementitnega tipa, ki vsebuje do pribl. 22 % kroma; v njih pa so tudi drobna zrna karbida tipa $M_{23}C_6$, ki ima najmanj 32 % kroma. Pri homogenizacijskem ogrevanju se cementitna masa raztopi v avstenitu razmeroma hitro, precej počasneje pa je raztapljanje karbida tipa $M_{23}C_6$.

Homogenizacija dendritskih izcej ima dve fazi. Začetno zmanjševanje vsebnosti kroma v meddendritskih prostorih je hitro, nato pa preide homogenizacija v počasen proces skoraj asimptotičnega približevanja intenzitete izcejanja kroma neki končni vrednosti, ki je tem višja, čim nižja je temperatura ogrevanja. Na osnovi videza izcej na metalografsko pripravljenem obrusku ni mogoče sklepati zanesljivo o homogenosti jekla, ki je bila dosežena s homogenizacijskim ogrevanjem.

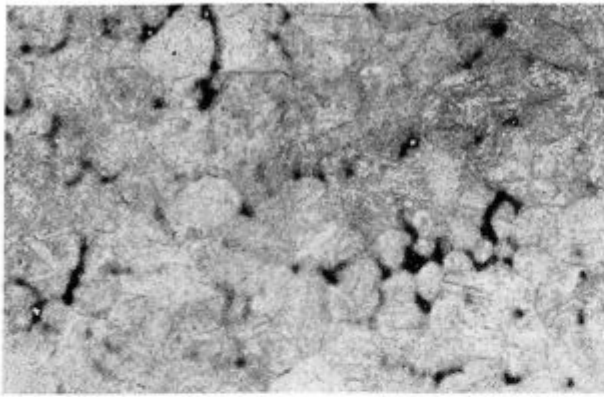
Literatura

1. Vodopivec F.: A. Eisenhüttenwesen 42, (1971), 4, 283—286.
2. Kosce L., Podgornik A. in Ralić B.: Rudarsko Metalurški Zbornik, 1972, 4, 417—428.
3. Reed S. J. B.: Brit. Journal Ap. Physics 16, (1965), 913—926.
4. Kuo K.: Journal of ISI 173, (1953), april, 363—375.
5. Houdremont E.: Handbuch der Sonderstahlkunde; 3. Aufl. Berlin u. Düsseldorf, 1966, 5.431.

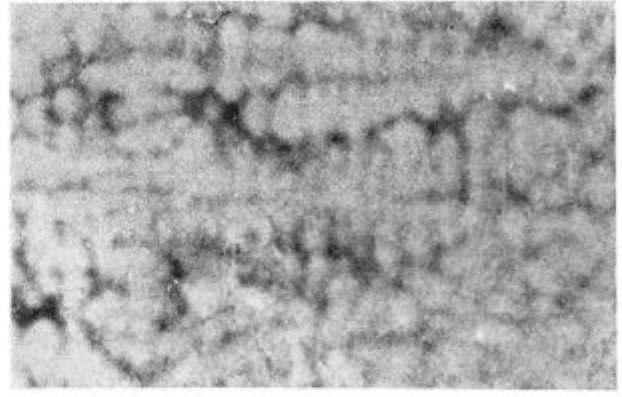


Slika 5

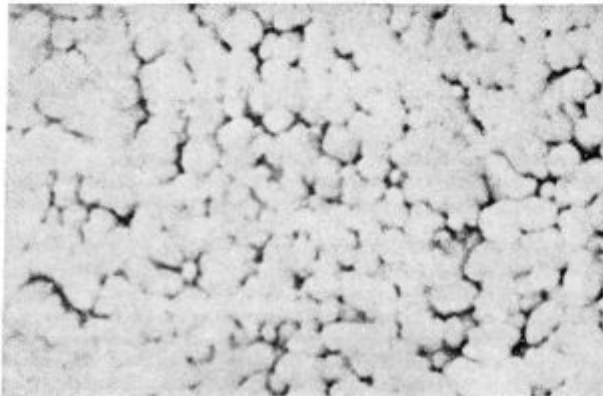
Intenziteta izcej kroma in mangana v odvisnosti od temperature in trajanja ogrevanja. Za lito stanje je upoštevan vzorec, ki je bil ogrevan 0,5 ure, pri 850°C in kaljen v vodi.



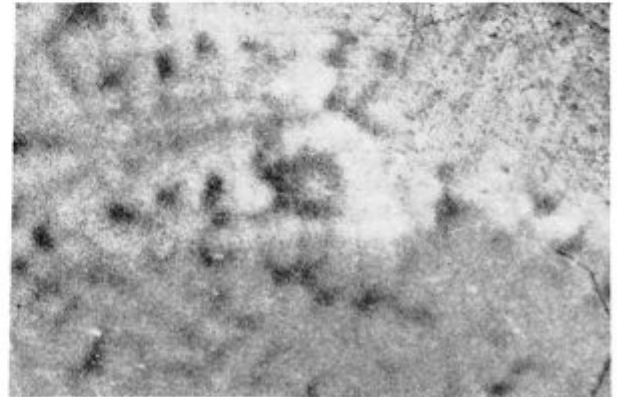
a) 850 °C, 0,5 ure,



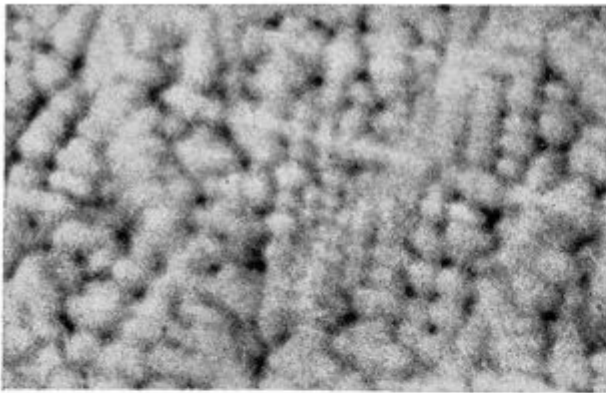
d) 1250 °C, 4 ure,



b) 1250 °C, 1 uro,



e) 1250 °C, 16 ur,



c) 1250 °C, 2 uri,



f) 1250 °C, 48 ur

Priloga 2

Videz izceļ na vzorcih, ki so bili različno dolgo ogrevani in nato kaljeni v vodi.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind einige Versuche des Homogenisierungsglühens eines Stahles mit etwa 1% C und 1,5% Cr durchgeführt worden, um den Verlauf der Karbidlösung im Austenit, und die Kinetik der Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede in dendritischen Seigerungen festzustellen.

Der Hauptteil der Masse der primären Karbidbildungen besteht aus Zementit, welcher bis zu 22% Cr enthält, und nur ein kleiner Teil der Masse wird von

Karbidkörnern des Types $M_{23}C_6$ gebildet, welche wenigstens 32% Cr enthalten. Beim Glühen löst sich Zementit sehr schnell im Austenit. Das Auflösen der Karbidkörner $M_{23}C_6$ verläuft langsamer und ist linear von der Zeit abhängig. Der Lösungsmechanismus zeigt, dass die Karbidseigerungen, welche im warmverformten Stahl dieser Sorte zu finden sind, sekundärer Herkunft und als Folge der nichtgerechten Abkühlung des Stahles sind.

Der Konzentrationsangleich der dendritischen Seigerungen verläuft in zwei Phasen, zunächst die schnelle Verminderung des Chromgehaltes in zwischen dendritischen Plätzen, und in der zweiten, das asymptotische Nähern des Chromgehaltes zu einem Endwert, welcher

um so grösser ist, je niedriger die Glühtemperatur des Stahles ist. Eine Erhöhung der Glühtemperatur vermindert die Seigerungen wirkungsvoller als die Verlängerung der Glühzeit.

SUMMARY

Steel with about 1.0% Cr, and with 1.5% Cr were homogenized to analyze the dissolution of carbides in austenite and to determine the kinetics of equalizing dendritic segregations.

The majority of primary carbide segregations is composed of cementite with up to 22% Cr, and only a minority are the carbide grains of $M_{23}C_6$ type containing at least 32% Cr. In annealing, cementite is quickly dissolved in austenite while dissolving of $M_{23}C_6$ carbide grains is slower and linear with time. The dissolving mechanism shows

that the carbide segregations in such hot worked steel are a secondary phenomenon, and they are caused by inadequate cooling of steel.

Homogenizing of dendrite segregations is composed of two steps, i. e. the initial fast reduction in chrome content in the interdendritic spaces, and the step of nearly asymptotic approaching of chrome content to a final value which is the higher the lower is the annealing temperature. Higher annealing temperatures much more effectively reduce the segregations than the prolonged annealing times.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чтобы определить каким образом происходит растворение карбидов в аустените, какова кинетика уравнивания сегрегаций дендритов в стали с содержанием прибл. 1.0% С и 1.5% Cr выполнен низ опытов.

Определали, что самую большую часть образований представляет цементит с содержанием до 22% Cr, а только меньшую часть составляют зёрна карбидов типа $M_{23}C_6$, которые содержат не менее 32% Cr. Во время отжига цементит быстро растворяется в аустените, между тем как зёрна карбидов $M_{23}C_6$ растворяются медленнее, параллельно с течением времени. Механизм

растворения показывает, что сегрегация карбидов, которую можно обнаружить в горяче переделанной стали этого сорта вторичного происхождения, вследствие неправильного охлаждения стали.

Гомогенизацию дендритных сегрегаций образуют две Фазы; первую, быстрое уменьшение содержания хрома в промежуточных ёмкостях дендритов и, вторую, почти асимптотического приближения содержания хрома к некоторой конечной величине, которая тем выше, чем ниже температура нагревания стали. Повышение температуры нагревания гораздо активнее уменьшит содержание сегрегаций чем увеличение продолжительности нагревания.

