

Popustna krhkost utopnega jekla

UDK: 669.15'26'28'292-194:621.789

ASM/SLA: TS, Q26s, N8a

B. Ule, F. Vodopivec, A. Rodič



Raziskana je bila reverzibilna popustna krhkost utopnega jekla Č.4751 (Utop Mo 1), zaradi katere se jeklo lomi na intergranularen način.

Predlagane so bile spremembe v toplotni obdelavi tega jekla, da bi se zmanjšali škodljivi vplivi popustne krhkosti.

1. UVOD

Čeprav je glavni namen popuščenja po kaljenju zmanjšanje trdote in ustrezno povečanje žilavosti ter duktilnosti, pa v določenih pogojih prav popuščenje napravi jeklo krhko. V takšnih primerih govorimo o tako imenovani popustni krhkosti jekla.

Danes so znane štiri različne oblike popustne krhkosti, in sicer: krhkost popuščenga martenzita oziroma enostopenjska popustna krhkost, reverzibilna popustna krhkost, ireverzibilna visokotemperaturna popustna krhkost ter ne nazadnje še degradacija lastnosti jekla zaradi večkratnega popuščenja.

Od vseh naštetih oblik popustne krhkosti je najbolj raziskana reverzibilna popustna krhkost jekla, ki je posledica ravnotežnega segregiranja oligoelementov na mejah zrn ter s tem povezane dekohezije¹. Reverzibilna popustna krhkost jekla se manifestira s poslabšanjem žilavosti že pri le malo znižanih temperaturah s sočasno spremembo načina preloma od transkristalnega cepljenja k intergranularni frakturi, medtem ko ostaja jeklo pri običajnih oziroma nekoliko višjih temperaturah še naprej žilavo. Ostale mehanske lastnosti jekla ostajajo pri tem praviloma nespremenjene.

Jeklo Č.4751, namenjeno izdelavi kovaških orodij, je že dolgo let uporabljano utopno jeklo za delo v vročem iz prve generacije orodnih jekel. Pričakovali bi zato, da so lastnosti tega jekla dobro znane, pa vendar se na utopih občasno pojavlja krhki intergranularni lom. Takšen lom je lahko posledica precipitacije karbidov po mejah avstenitnih zrn med počasnim ohlajanjem s temperatur avstenitizacije² ali pa, kot kažejo opravljene preiskave, posledica popuščenja jekla v kritičnem temperaturnem območju.

2. TEORETIČNI DEL

Interkristalne segregacije ravnotežnega tipa nastajajo med izotermičnim žarjenjem. McLean³ je leta 1957 izpeljal teoretični izraz za določitev stacionarne koncentracije topljenca na kristalnih mejah. Sprejel je, da je v kristalni mreži zlitine N mrežnih mest s P atomi topljenca ter v neposredni okolici kristalnih mej nadaljnjih n mrežnih mest nepravilne geometrije s p atomi topljenca

v njih. Z uporabo statistične termodinamike je McLean izpeljal izraz za prosto energijo topljenca v obliki:

$$\Delta G = pe - PE - kT [\ln n! N! - \ln (n-p)! p! (N-P)! P!], \quad (1)$$

kjer sta e in E energiji atomov topljenca na meji oziroma v matriksu.

Iz zahteve po minimumu proste energije topljenca, ko ta ravnotežno segregira:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial p} = 0 \quad (2)$$

sledi:

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp \frac{E-e}{kT} \quad (3)$$

oziroma bolj splošno:

$$X_b \approx \frac{X_c}{1-X_c} \exp \frac{\Delta E}{kT} \quad (4)$$

kar je znana McLeanova enačba. Pri tem je X_b molski delež topljenca v monoplasti, X_c pa molski delež topljenca v matriksu. ΔE je molarna segregacija toplota topljenca na kristalnih mejah.

Ako sprejmemo, da je za lom s cepljenjem (cleavage fracture) delo γ potrebno za širjenje razpoke enako $2\gamma_s$, kjer je γ_s energija na enoto površine cepilne razpoke, potem za intergranularno razpoko, kjer se energija novo nastale površine delno zmanjša za energijo kristalne meje, velja:

$$\gamma = (2\gamma_s - \gamma_b), \quad (5)$$

pri čemer je γ_b energija na enoto površine kristalne meje.

Učinek segregirajočih elementov na člena γ_s in γ_b v enačbi (5) določa obseg pojavljanja krhkosti.

Ugotovljeno je, da interkristalne koncentracije topljenca s trajanjem žarjenja najprej hitro naraščajo, in sicer tem hitreje, čim višja je temperatura, kot to zahteva temperaturna odvisnost koeficienta volumske difuzije. Maksimalna stacionarna koncentracija topljenca na mejah, dosežena po daljšem času, pa je skladno z enačbo (4) nižja pri višjih temperaturah izotermičnega žarjenja.

Nastajanje opisanih ravnotežnih segregacij je reverzibilno. Z ogrevanjem pri višjih temperaturah jih odpravimo ter nato s ponovnim žarjenjem v kritičnem temperaturnem območju spet vzpostavimo.

V začetku šestdesetih let je bilo splošno znano, da ravnotežno segregiranje nekovinskih elementov iz IV A in V A skupine periodnega sistema P, Sb, Sn, Si, (As?)

na velikokotnih mejah ferita ob spremljajočem vplivu prehodnih kovin Cr, Mn, Ni in Mo povzroča nastanek reverzibilne popustne krhkosti jekla.

V nekaterih primerih se segregiranje oligoelementov »I« ter prehodnih kovin »M« medsebojno pospešuje, ako je interakcija M-I na kristalnih mejah prednostno privlačnostna, v primerjavi z interakcijo Fe-I. V primerih pa, ko je interakcija M-I močnejša, postane njen učinek opazen že v notranjosti zrn. Ta učinek je nasproten prej opisanemu, oligoelement ujame prehodno kovino že v matriksu, segregiranje pa se zmanjša. Na ta način lahko deloma pojasnimo koristen vpliv molibdena na zmanjšanje škodljivih učinkov popustne krhkosti jekla⁴.

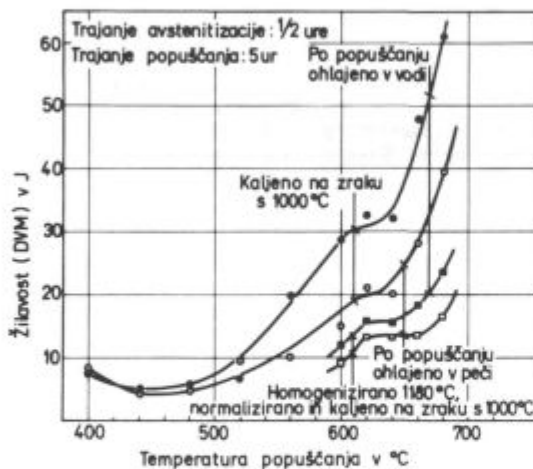
3. EKSPERIMENTALNI DEL

Kinetika popuščenja utopnega jekla ter vpliv parametrov toplotne obdelave na žilavost in prelom takšnega jekla z 0,4% C, 5 % Cr, 1,3 % Mo in 0,4 % V sta že bili raziskani⁵.

Ugotovljeno je bilo, da je proces raztapljanja karbidov v tem jeklu zelo hiter in že po eni uri žarjenja pri 1000°C se praktično celotna masa karbidov raztopi v avstenitu. Le del molibdena ostane vezan celo do 1200°C.

Iste raziskave so še pokazale, da parametri toplotne obdelave ne vplivajo na žilavost in trdoto tega jekla pri časih popuščenja do 6 ur in pri temperaturah popuščenja do 500°C. Nad to temperaturo pa je opaziti škodljiv vpliv povečane temperature kaljenja, trajanja avstenitizacije in trajanja popuščenja.

Mikromorfologijo preloma utopnega jekla s podobno sestavo je raziskal K. Rohmány s sodelavci⁶. Ugotovil je, da se intergranularni prelom pojavlja pri tem jeklu po kaljenju s 1100°C in popuščenju pri 600°C ter da so prelomne površine obogatene s P, S, Cr, V in Mo, medtem ko prisotnost izrazitega C-pika v Augerjevih spektrih dokazuje izločene karbide po kristalnih mejah. Romhány na vzorcih, kaljenih s 1040°C in popuščenih pri 600°C ni našel intergranularnega preloma, kar je v nasprotju tako z literaturnimi podatki⁷, kot tudi z rezultati naših preiskav.



Slika 1
Odnosnost med žilavostjo utopnega jekla in temperaturo popuščenja

Fig. 1
Relationship between the toughness of die steel and the tempering temperature.

Rezultati meritev žilavosti, ki smo jih opravili na utopnem jeklu Č.4751, so zbrani v diagramu na sliki 1. Ugotovimo lahko, da je žilavost jekla, ki je bilo po popuščenju ohlajeno v peči, bistveno slabša od žilavosti jekla, ki je bilo po popuščenju ohlajeno v vodi. Odvisnost žilavosti jekla od hitrosti ohlajanja pa popuščenju smo zasledili v temperaturnem območju popuščenja nad 480°C. Pojav je značilen za jekla, ki so popustno krhka, poslabšanje žilavosti pri počasnem ohlajanju s temperaturo popuščenja pa je verjetno posledica izločanja terciarnega cementita na mejah zrn, ki so zaradi segregiranja oligoelementov že sicer oslajljene.

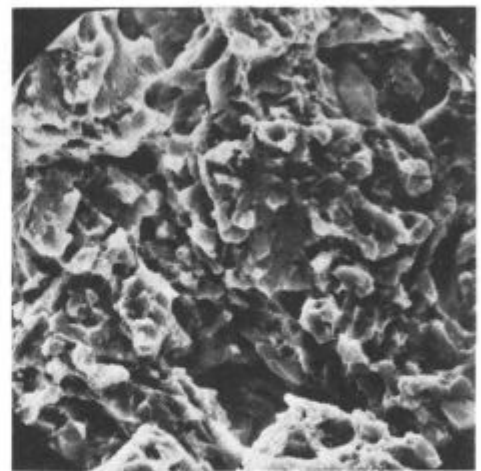
Evolucija žilavosti homogenizacijsko žarjenega in kaljenega jekla v odvisnosti od temperature popuščenja je podobna tisti le kaljenega jekla, vendar pa so žilavosti homogenizacijsko žarjenega jekla v splošnem znatno nižje.

Poslabšanje žilavosti homogenizacijsko žarjenega jekla je posledica naraslih zrn, ki so pri homogenizacijsko žarjenem, normaliziranem in nato kaljenem jeklu dosegla velikost 2 do 3 po ASTM, za razliko od jekla, ki ni bilo homogenizacijsko žarjeno in kjer je velikost zrn mnogo manjša, približno 6 po ASTM. Za prakso je ta ugotovitev manj pomembna, saj se homogenizacijsko žarjenje jekla izvrši pred kovanjem, med katerim jeklo rekristalizira. S homogenizacijskim žarjenjem smo želeli pri naših preiskavah zmanjšati stopnjo izcejanja, velika zrna pa so le neželjena posledica.

Minimum žilavosti pri 460°C je rezultat precipitacije karbidov M_7C_3 in M_2C v drobni disperzni obliki, kar poveča notranje napetosti v martenzitu, v katerem je še vedno visoka gostota dislokacij, značilna za kaljeno stanje⁷. Z višjo temperaturo popuščenja precipitirati zrastejo, izgube koherenco z osnovo, žilavost in deformabilnost jekla pa se poveča.

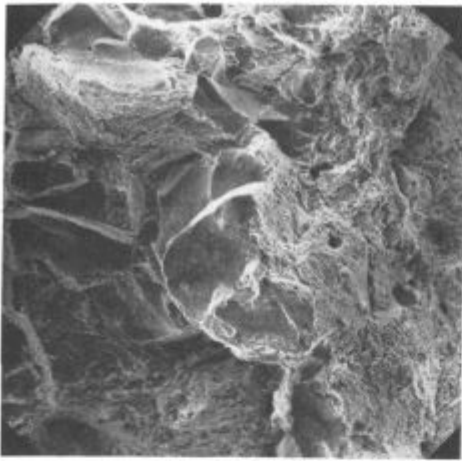
V temperaturnem območju 620 do 640°C zasledimo zastoj v pričakovani evoluciji žilavosti, ki je, kot bomo videli, posledica razvoja reverzibilne popustne krhkosti jekla.

Medtem ko je prelom jekla, kaljenega s 1000°C ter popuščenega pri 500°C, pretežno kvaziduktilen (slika 2), pa je prelom jekla, ki je bilo popuščeno pri 640°C ter po popuščenju ohlajeno v vodi, sestavljen iz duktil-



Slika 2
Prelom jekla, kaljenega s 1000°C na zraku in popuščenega pri 500°C 3000x

Fig. 2
Fracture surface of steel quenched from 1000°C in air and tempered at 500°C. Magn. 3000x.



Slika 3

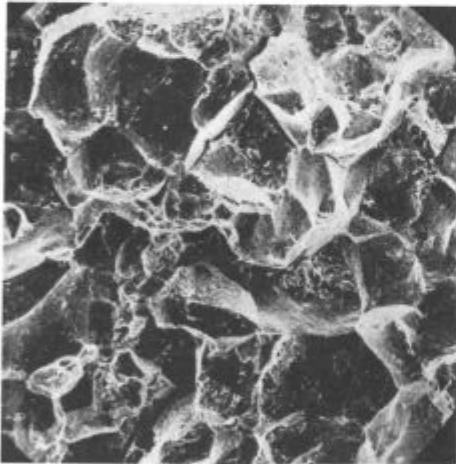
Prelom jekla, kaljenega s 1000°C na zraku, popuščena pri 640°C ter po popuščanju ohlajena v vodi 300×

Fig. 3

Fracture surface of steel quenched from 1000°C in air, tempered at 640°C, and cooled in water after quenching. Magn. 300×

nih transkristalnih področij ter obsežnih področij intergranularne krhkosti (slika 3). Jeklo, popuščeno pri 690°C, ima skoraj neodvisno od načina ohlajanja po popuščanju prelom že povsem duktilen.

Intergranularna krhkost je zlasti močno razvita v jeklu, ki je bilo po popuščanju pri 640°C ohlajeno v peči, in v jeklu, ki je bilo pred kaljenjem homogenizirano ter je bilo zato grobozrnato (slika 4).



Slika 4

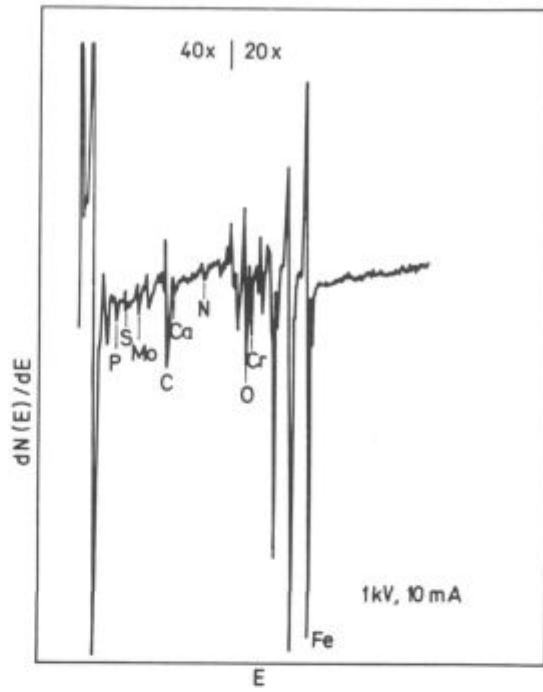
Prelom jekla, kaljenega s 1000°C na zraku, popuščena pri 640°C ter po popuščanju ohlajena v peči 300×

Fig. 4

Fracture surface of steel quenched from 1000°C in air, tempered at 640°C, and cooled in furnace after tempering. Magn. 300×

Prelomne površine homogenizacijsko žarjenega jekla, ki je bilo po kaljenju s 1000°C popuščeno pri 640°C ter po popuščanju ohlajeno v peči, smo preiskali še z Augerjevo spektroskopijo elektronov*. Na sliki 5 je

* Augerjeve spektre je posnel in ovrednotil Praček Borut, dipl. ing. raziskovalec na IEVT v Ljubljani

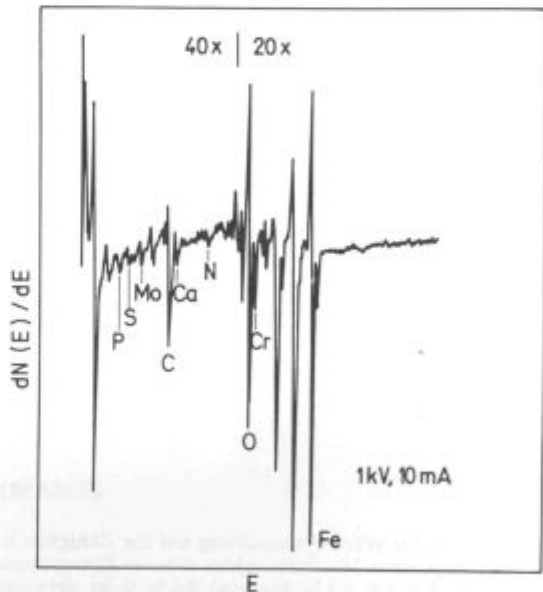


Slika 5

Augerjev spekter, posnet na intergranularni prelomni površini

Fig. 5

Auger spectrum taken on the intergranular fracture surface.



Slika 6

Augerjev spekter, posnet približno 10 nm pod intergranularno površino

Fig. 6

Auger spectrum taken about 10 nm below the intergranular surface.

prikazan Augerjev spekter, posnet neposredno na sami interkristalni površini, medtem ko je na sliki 6 prikazan spekter, posnet po kratkotrajnem ionskem jedkanju približno 10 nm pod interkristalno površino. C-pik v tem spektru je značilen za karbidno obliko ogljika.

Iz Augerjevih spektrov izračunane koncentracije elementov 2 do 3 nm pod interkristalno površino so v

atomskih odstotkih: 0,5 % P, 1 % Mo, 12,1 % C, 1,5 % Ca, 0,7 % N, 22,4 % O, 55,8 % Fe, 5,2 % Cr in 0,7 % S. Očitno je torej interkristalna površina vzorca kontaminirana z adsorbiranimi ogljikovodiki in kisikom iz atmosfere. Omeniti moramo, da smo ponekod namerili celo do 1,1 % P in 1 % S na globini, kjer je bila koncentracija kisika le še 2,9 %. Rohmány⁷ je na intergranularnih površinah podobnega jekla nameril do 6 % P, kar je skladno z dejstvom, da fosfor segregira le v mono ali diatomarnih plasteh.

Da bi eksperimentalno potrdili reverzibilni značaj ugotovljene popustne krhkosti utopnega jekla, smo del vzorcev, ki so že bili popuščeni pri 620°C in po popuščanju ohlajeni v peči, ponovno popuščali še pri 680°C ter jih ohladili v vodi. Od tako toplotno obdelanih vzorcev smo nato manjši del še enkrat popuščali pri 620°C ter po popuščanju ohladili v peči. Rezultati meritve so zbrani v tabeli 1. Žilavost po popuščanju pri 680°C naraste na pričakovane vrednosti, nato pa po ponovnem popuščanju pri 620°C ter ohlajanju v peči pade na vrednosti, ki so le nekoliko višje od onih, ki jih ima jeklo že po prvem popuščanju pri 620°C. Reverzibilni značaj krhkosti utopnega jekla je tako dokazan.

Tabela 1: Žilavost jekla v odvisnosti od toplotnih obdelav

	Žilavost DVM (J) pri načinih popuščanja		
	620°C/peč	620°C/peč + 680°C/voda	620°C/peč + 680°C/voda + 620°C/peč
Homogenizacijsko žarjeno, normalizirano in kaljeno	16, 14, 17	32, 38, 30	20, 20, 17
Kaljeno	21, 27, 25	68, 76, 62	40, 34, 34

4. SKLEPI

V utopnem jeklu za delo v vročem Č.4751 se pri temperaturah popuščanja 620 do 640°C razvije reverzibilna popustna krhkost, ki se manifestira z zastojem v evoluciji žilavosti ter intergranularno obliko preloma. Intergranularni prelom je posledica obogatitve kristalnih mej s fosforjem, žveplom ter karbidi.

Ugotavljamo nadalje, da je žilavost tega jekla po popuščanju nad 480°C odvisna tudi od načina ohlajanja po popuščanju. Škodljiv vpliv visoke temperature avstenitizacije na žilavost utopnega jekla je posledica nagle rasti kristalnih zrn. Jeklo, ki je bilo homogenizacijsko žarjeno pri 1180°C in nato ni bilo predelano v vročem, ima kljub kasnejši normalizaciji ter poboljšanju občutno bolj groba zrna od jekla, ki ni bilo homogenizacijsko žarjeno. Lahko domnevamo, da je povsem intergranularni prelom grobozrnatega jekla posledica kritične obogatitve kristalnih mej, katerih skupna površina je zaradi velikih zrn močno zmanjšana.

Na osnovi ugotovljenega sklepamo, da je optimalna temperatura avstenitizacije tega utopnega jekla 980 do 1000°C. Po popuščanju pa je priporočljivo tiste utope, katerih geometrija to dovoljuje, ohlajati nekoliko hitreje, najbolje v olju.

Literatura

1. Seah, M. P.: Surface Science 53 (1975), str. 168—212
2. Kosec, L. et al.: Termomehantička obrada i krhkost čelika Č.4751. Zbornik simpozija o toplotni obdelavi in kovinskih gradivih JUSTOM '83, Novi Sad, 24.—27. maja 1983, str. 167—174
3. McLean, D.: Grain Boundaries in Metals, Oxford Univ. Press, London 1957
4. Domoulin, Ph. et al.: Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie 76 (1979), str. 187
5. Vodopivec, F. et al.: Tehnika 35 (1984), str. 35—42
6. Rohmány, K. et al.: Kristall und Technik 15 (1980), str. 471—477
7. Banerjee, R. B.: J. Iron Steel Inst., jan. (1965), str. 166

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Zähigkeit und das Bruchgefüge eines Matrizenstahles mit der Zusammensetzung 0,4 % C, 5 % Cr, 1,3 % Mo und 0,4 % V ist untersucht worden. Der Stahl wurde von der Temperatur 1000°C an der Luft abgeschreckt, 5 Stunden an der Temperatur 400 bis 690°C angelassen und nach dem Anlassen im Ofen bzw. im Wasser abgekühlt. Der untersuchte Stahl weist nach dem Anlassen im Temperaturbereich von 460 bis 480°C eine minimale Zähigkeit auf, und zwar wegen der Ausscheidung von Karbiden des Types M₂C₃ und M₂C. Das Bruchgefüge dieser Proben ist vorwiegend quasiverformbar und Spröde transkristallin.

Bei höheren Anlasstemperaturen wird auch die Zähigkeit von Stahl grösser, ist aber bei Anlasstemperaturen über 480°C noch von der Abkühlgeschwindigkeit nach dem Anlassen abhängig. Im Anlasstemperaturbereich von 620 bis 640°C kommt zu einer Stockung der erwarteten Zähigkeitsevolution, der Bruch wird interkristallin. Die Elektronenspektroskopie nach Auger zeigt, dass die interkristallinen Flächen mit Phosphor, Schwefel und ausgeschiedenen Karbiden angereichert sind.

Das Anlassen eines interkristallin spröden Stahles bei 690°C ergibt eine gute Zähigkeit und eine duktile Bruchform jedoch wird durch ein wiederholtes Anlassen solchen Zähigen Stahles bei 620°C mit ausschliessender langsamer Abkühlung die interkristalline Sprödigkeit herbeigeführt. Die beschriebenen Versuche beweisen, dass es sich tatsächlich um eine reversible Anlasssprödigkeit handelt.

Matrizenstahl der vor dem Härten einer Diffusionsglühung unterzogen wurde, hatte trotz dem Normalglühen, dass dem Diffusionsglühen folgte, grobe Körner, deswegen wird beim Anlassen solchen Stahles schon nach kurzer Zeit kritische Anreicherung der Kristallgrenzen, wegen ihrer kleinen Gesamtoberfläche, erreicht.

Auf Grund der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die optimale Härtetemperatur des untersuchten Matrizenstahles zwischen 980 und 1000°C ist. Nach dem Anlassen wird empfohlen die Matrizen in Öl abzukühlen wenn die Matrizengeometrie es erlaubt.

SUMMARY

Influence of heat treatment on the toughness and the fracture of die steel with 0.4 % C, 5 % Cr, 1.3 % Mo, and 0.4 % V was investigated.

Steel was quenched from 1000 °C in air, tempered 5 hours at 400 to 690 °C, and then cooled in furnace or in water.

The lowest toughness had the tested steel after tempering between 460 and 480 °C due to precipitation of M_7C_3 and M_2C type carbides. Fracture surface of the samples was mainly quasi-ductile and brittle transcrystalline.

The toughness of steel is higher at increased tempering temperatures, but at the tempering temperatures over 480 °C it depends also on the cooling rate after tempering.

In the tempering temperature interval 620 to 640 °C a stagnation was observed in the expected toughness curve while the fracture surface becomes intergranular. Auger electron spec-

troscopy showed that intergranular surfaces are enriched with phosphorus, sulphur and precipitated carbides. Tempering of intergranular brittle steel at 690 °C gives good toughness with ductile fracture but subsequent tempering of such tough steel at 620 °C with slow cooling after tempering causes again the intergranular brittleness.

Die steel being homogenized before quenching had coarse grains though it was normalized after homogenization. Thus in tempering such steel already in short time the critical enrichment of crystal boundaries is achieved because of their small total surface.

Based on the results of investigations it can be suggested that the optimal temperature for hardening the investigated die steel is between 980 and 1000 °C, and after tempering the dies should be cooled in oil if their geometry allows it.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы этой статьи исследовали влияние тепловой обработки на вязкость и разлом штамповочной стали с 0,4 % C, 5 % Cr, 1,3 % Mo и 0,4 % V.

Закалка стали выполнялась с темп-ре 1000 °C на воздухе, снятие напряжения 5 часов при темп-рах 400 до 690 °C и после этого охлаждалось в печи отн. на воздухе.

Исследованная сталь имеет минимальную вязкость после снятия напряжения в темп-ой области между 460—480 °C вследствие перципитации карбидов типа M_7C_3 и M_2C . Поверхность излома этих образцов квазидуктильная и транскристаллически хрупкая.

С повышением темп-ры снятия напряжения повышается также вязкость стали, которая при темп-ре снятия напряжения свыше 480 °C зависит ещё только от быстроты охлаждения после снятия напряжения.

В темп-ной области снятия напряжения 620 до 640 °C замечен застой в ожидаемой эволюции вязкости, излом стали становится интергранулярен. Аугерова спектроскопия электронов показывает, что интергранулярные поверхности обогащены с фосфором, серой и выделёнными карбидами. Снятия напряжения интергранулярной хруп-

кой стали при темп-ре 690 °C дает хорошую вязкость с дуктильной формой излома, хотя же повторное снятие напряжения этой вязкой стали при 620 °C при медленном охлаждении после снятия напряжения повлечёт снова интергранулярную хрупкость.

Описанные исследования доказывают, что при этом в существенности происходит реверсивный процесс снятия напряжения стали.

Штамповочная сталь, которая до закалки была подвергнута гомогенизационному отжигу имела несмотря на нормализацию, которая выполнялась после гомогенизационного отжига, грубые зёрна. Вследствии этого во время снятия напряжения такой стали уже в течении короткого времени получено критическая обогащение кристаллических границ вследствие их небольшой общей поверхности.

На основании результатов определили, что оптимальная темп-ра закалки исследованной штамповочной стали между 980 и 1000 °C, а после снятия напряжения советуется охлаждать штампы в масле, если их геометрия это позволяет.