

Vpliv toplotne obdelave na raztapljanje in izločanje karbidov v ledeburitnih orodnih jeklih

UDK: 669.119.3:620.181:669.14.018.25/252.3

ASM/SLA: N8r, TS.2-64

T. Lavrič, F. Grešovnik, F. Vodopivec, V. Osterc



Sistematični študij določanja karbidov v ledeburitnih orodnih jeklih v odvisnosti od sestave in toplotne obdelave jekla. Izločanje in raztapljanje karbidov, spreminjanje sestave karbidne faze in osnovne mase jekla v odvisnosti od temperature kaljenja in popuščenja. Opis metodike raziskav. Preiskava desetih vrst ledeburitnih jekel in enega brzoreznega jekla v mehko žarjenem stanju, kaljenem stanju s temperature 900, 980, 1040, 1120 in 1200° C ter popuščenem stanju pri temperaturah 200 in 550° C.

UVOD

Pri segrevanju, ohlajanju, kaljenju in popuščenju ledeburitnih jekel potekajo številne strukturne spremembe v trdnem stanju, ki vplivajo na utrditev jekla in izboljšavo njegove obrabne sposobnosti. Pri toplotni obdelavi doživlja karbidna faza občutne kemične in fizikalne spremembe, spreminja se velikost, razporeditev, kemična in strukturna sestava ter množina izločenih faz,

kakor tudi množina v avstenitu raztopljenih faz. V okviru raziskav smo opazovali spremembe, ki se dogajajo s karbidno fazo in osnovno maso nekaterih ledeburitnih jekel in enega brzoreznega jekla pri kaljenju in popuščenju.

PREISKOVANI MATERIALI IN NAČIN RAZISKOVANJA

Raziskali smo devet vrst jekel ledeburitnega tipa in eno brzorezno jeklo v različnih stanjih toplotne obdelave. Sestava preiskovanih jekel je razvidna iz tabele 1, režim toplotne obdelave, ki je bil za vse vrste jekel enak, pa iz tabele 2, v kateri pomenijo znaki □, ●, ○, Δ oznake za posamezna stanja v nadaljnjih diagramih. Jekla smo izbrali tako, da je možno ugotavljati pri približno enaki osnovni sestavi vpliv ogljika, kroma, volframa, molibdena in vanadija na količino in sestavo karbidne faze in sestavo osnovne mase. Jekla z oznako J, L, M, N so eksperimentalna jekla, izdelana v klasični indukcijski peči ACEC. Teža

Tabela 1: Kemijska sestava preiskovanih vzorcev

Oznaka vzorca	Vrsta jekla	% C	% Cr	% W	% Mo	% V
J	2 C - 12 Cr	2,0	12,3	—	0,05	0,06
L	1,5 C - 12 Cr - 1 V	1,59	12,3	—	0,01	1,05
M	1,5 C - 12 Cr - 1 Mo	1,57	12,0	—	0,99	0,06
N	1,5 C - 12 Cr - 1 V - 1 Mo	1,58	12,0	—	0,94	1,15
R	OCR 12	2,03	11,3	0,10	0,06	0,13
S	OCR 12 sp	2,08	11,8	0,85	0,10	0,12
T	OCR 12 ex	1,59	11,8	1,11	0,66	0,16
P	OCR 12 M	1,52	11,4	0,10	0,82	0,92
V	CRV	0,91	10,6	0,10	1,05	0,25
Z	BRM 2	0,82	4,25	6,34	5,07	1,92

T. Lavrič, dipl. ing. kemije, samostojna raziskovalka na Metalurškem inštitutu

Dr. F. Grešovnik, dipl. ing. fizike, znanstveni sodelavec v Zelezarni Ravne

Dr. F. Vodopivec, dipl. ing. metalurgije, samostojni raziskovalec na Metalurškem inštitutu

Prof. dr. V. Osterc, Inštitut za geologijo, Ljubljana

Tabela 2: Toplotna obdelava vzorcev

Oznaka vzorca	Temperatura kaljenja (°C)	Kaljeno stanje (●)	Popuščeno stanje, 1 uro na	
			200° C (o)	550° C (Δ)
0	mehko žarjeno stanje (□)			
1	900	+		
2	900	+	+	
3	900	+		+
4	980	+		
5	980	+	+	
6	980	+		+
7	1040	+		
8	1040	+	+	
9	1040	+		+
10	1120	+		
11	1120	+	+	
12	1120	+		+
13	1200	+		
14	1200	+	+	
15	1200	+		+

vložka je bila 30 kg, ostala jekla pa so jekla redne proizvodnje. Za vsako vrsto jekla smo preiskali po šestnajst vzorcev; celo skupino vzorcev ene vrste označujemo v sestavku pogosto kot serija, npr. J serija itd.

Kvantitativno količino karbidne faze, kemično sestavo celotne karbidne faze in strukturno sestavo posameznih karbidov smo ugotavljali preko karbidnih izolatov, ki smo jih ločili iz jekla z elektrokemično izolacijo. Značilno za elektrokemični postopek izolacije karbidne faze je, da zajame relativno veliko območje velikosti delcev¹, v kolikor ne pride v elektrolitu do kemične razgradnje posameznih manj stabilnih faz. Osnovno maso smo raztapljali potenciostatsko, v elektrolitu KCl + Na citrat². Povprečna gostota toka je bila 20 mA cm⁻², čas trajanja elektrolize štiri ure. Površina izoliranih jekel je bila po končanem raztapljanju gladka. Ločitev izolata od elektrolita nam ni povzročala težav, karbidi in prosti ogljik se niso razprševali v elektrolitu, kot to opisuje Berns³. Vse izolate smo analizirali na ogljik, krom, železo, volfram, molibden in vanadij. Analizna vsota kemične sestave karbidnih izolatov je bila za mehko žarjena jekla v mejah od 94 do 101 %, za kaljena in kaljena ter popuščena jekla pa v razponu od 90 do 99 %. S kemično sestavo smo dobili sestavo celotne karbidne faze in ne sestave posameznega specialnega karbida. Iz podatka o odstotku mase elementa v karbidnem izolatu, za besedo izolat uporabljamo v tekstu enakovreden izraz tudi karbidna faza, smo računsko ugotavljali količino elementa v karbidni masi, kar naj bi predstavljalo količino posameznega elementa, vezanega v karbidnih izločkih, izraženo kot absolutno količino mase elementa v jeklu v %.

Izračunamo jo po formuli:

$$\frac{\text{Količina mase izolata v \%} \times \text{količina mase elementa v izolatu v \%}}{100 \%}$$

Nadalje smo za vsakokratno sestavo karbidnega izolata izračunali sestavo osnovne mase jekla in to tako, da smo legirni element, vezan v karbidni masi, izračunan po sprednji formuli, odšteli od % mase elementa v jeklu (% E). Pri nadaljnjem izračunu smo zmanjšali osnovno maso za količino mase karbidov in izračunali sestavo osnovne mase jekla po formuli:

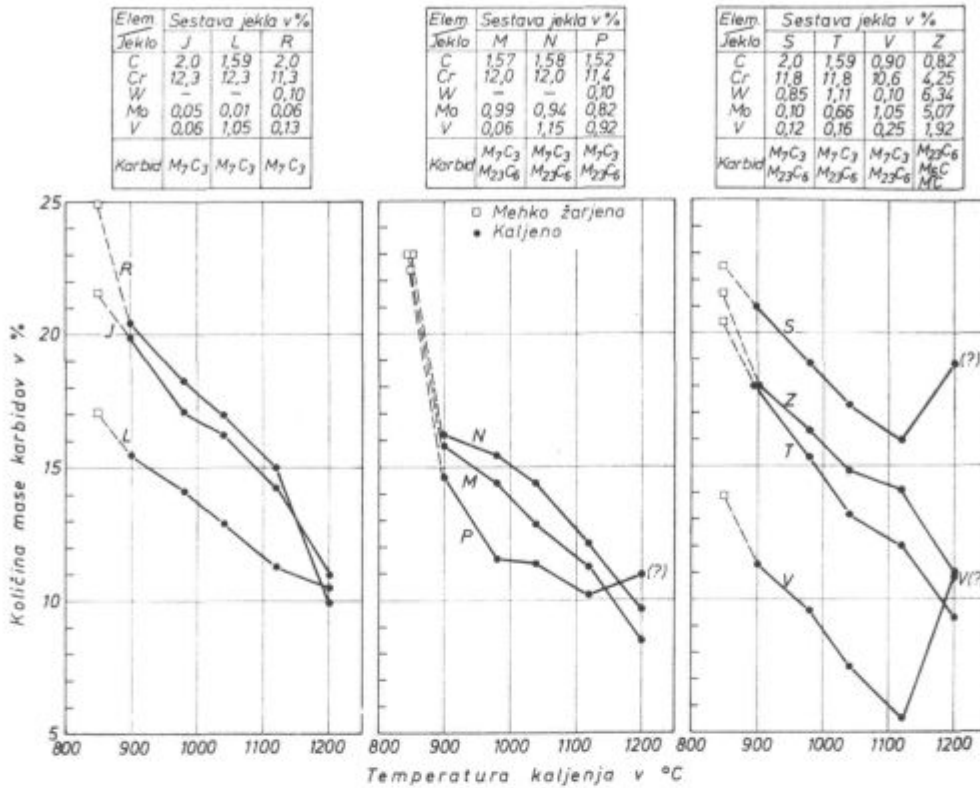
$$\left(\% E - \frac{\text{količina mase izolata v \%} \times \text{količina mase elementa v izolatu v \%}}{100 \%} \right) \cdot \frac{100 \%}{100 \% - \text{količina mase izolata v \%}}$$

Vse karbidne izolate smo preiskali s semikvantitativno strukturno analizo na aparatu firme Siemens in deloma na aparatu firme Philips, vsakokrat z bakrovo anodo. Oba aparata sta bila opremljena z grafitnim monohromatorjem.

Posamezne kompaktne vzorce jekel smo preiskali z elektronskim mikroanalizatorjem firme JEOL in ugotavljali sestavo karbidov, delcev velikosti nad 5 μm.

REZULTATI RAZISKAV IN RAZLAGA

Na osnovi eksperimentalnih podatkov, ki smo jih dobili za vsa preiskana jekla, prikazujemo na sliki 1 količino mase karbidov v obliki izločkov za



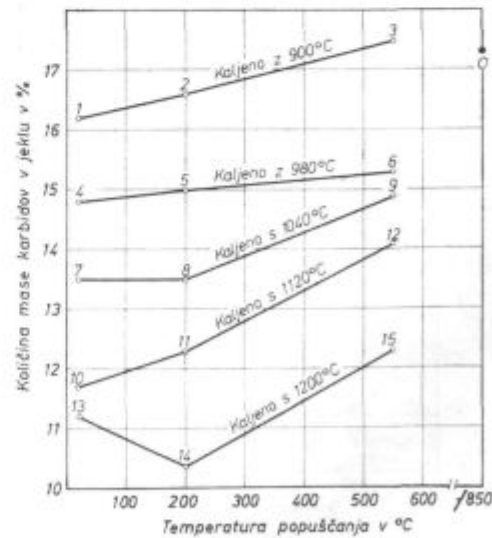
Slika 1
Vpliv temperature kaljenja na količino izločene mase karbidov za različne vrste jekla

Fig. 1
Influence of the hardening temperature on the amount of precipitated mass of carbides for various steel.

vsa kaljena stanja in za mehko žarjena stanja. Vsakokratna razlika med količino mase izločkov v mehko žarjenem stanju in kaljenem stanju predstavlja za posamezno vrsto jekla odstotek karbidov, raztopljen v osnovni masi pri izbrani temperaturi kaljenja. Primerjava količine mase karbidov v mehko žarjenem stanju, ki ga privzamemo kot ravnotežno stanje, kaže, da vpliva na količino mase karbidov v jeklu prvenstveno odstotek ogljika v jeklu. Jeklo z večjim odstotkom ogljika in podobno ostalo sestavo ima znatno večjo količino mase karbidov, primerjava mehko žarjenih vzorcev J in R z vzorci L, M, N in P. Iz slike je tudi razvidno, da prispevajo krom, železo in vanadij približno enako k celotni količini mase karbidne faze; molibden nekoliko poveča količino mase karbidne faze, medtem ko ima volfram izrazit vpliv na povečanje količine mase karbidne faze; primerjava mehkožarjenih stanj jekel L, M, N in P s T. Vzorec V ima znatno manjši odstotek karbidov predvsem zaradi manjšega odstotka ogljika v jeklu, medtem ko se jeklo Z ne da primerjati na ta način z ostalimi jekli zaradi povsem drugačne sestave jekla.

Na sliki 2 prikazujemo vpliv temperature kaljenja in popuščanja na absolutno količino mase karbidne faze v jeklu. Iz slike je razviden potek krivulj za jeklo L. Za vsa ostala jekla je potek krivulj podoben, le da se celotno področje krivulj

za jekla z večjo količino mase karbidov razteza proti večjim odstotkom. Pri vseh jeklih pada z naraščajočo temperaturo kaljenja absolutna količina mase izločene karbidne faze v jeklu. Z naraščajočo



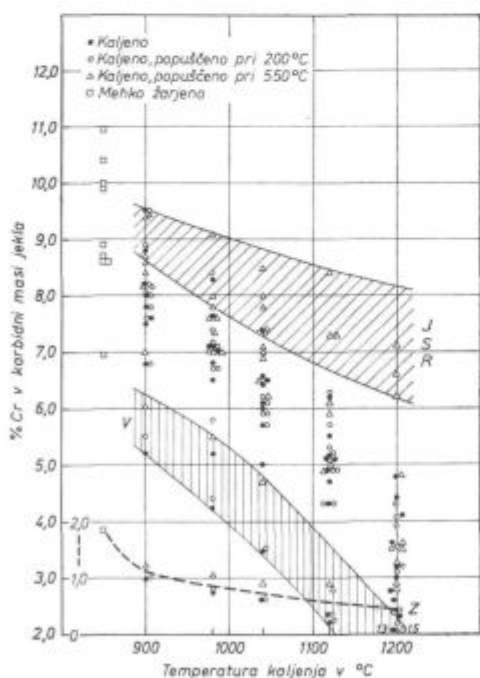
Slika 2
Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na količino mase karbidov v jeklu

Fig. 2
Influence of the hardening and tempering temperature on the amount of carbides in steel.

temperaturo popuščanja (200 in 550°C) količina mase karbidne faze zopet narašča, če opazujemo jekla, kaljena z iste temperature. Pri posameznih vrstah jekla se je dogajalo, da so eksperimentalno dobljene vrednosti za odstotek karbidne faze, predvsem pri kaljenju- s 1200°C, nekoliko previsoke zaradi onesnaženja izolata z α in γ -fazo, kar smo ugotovili z rentgensko analizo izolatov. Ti vzorci so na sliki 1 označeni z znakom (?), v tabeli 3 pa to posebej navajamo. Onesnaženje izolatov jekel za α in γ -fazo, kaljenih s 1120°C, je zanemarljivo.

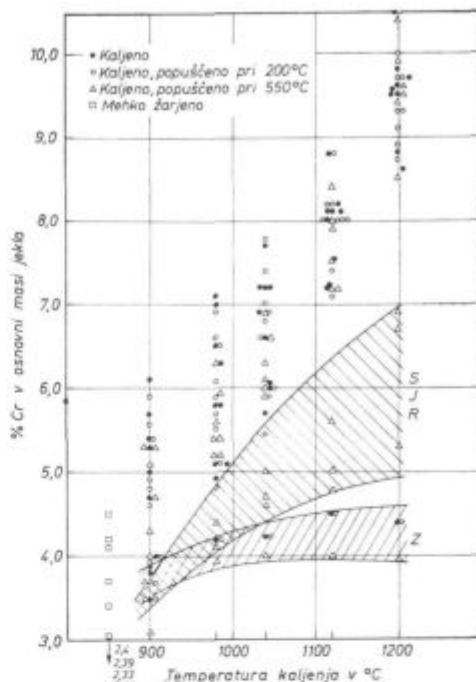
Nadaljnji poskusi in izračuni kažejo, slika 3, kako se z naraščajočo temperaturo kaljenja zmanjšuje odstotek kroma v izločeni karbidni masi jekla. Istočasni potek raztapljanja kroma v osnovni masi prikazuje slika 4, ki kaže, da se osnovna masa z naraščajočo temperaturo kaljenja intenzivno bogati s kromom.

Sliki 3 in 4 kažeta tudi, kako narašča z naraščajočo temperaturo popuščanja odstotek kroma v karbidni masi, istočasno pa pada v osnovni masi. Točke Δ , ki ustrezajo pri 550°C popuščenim stanjem jekla, so na sliki 3 vedno na najvišjem nivoju, na sliki 4 pa na najnižjem nivoju za vsako vrsto jekla. Zaradi velikega števila podatkov smo v množici znakov lahko posebej označili le nekatere vrste jekla. Iz obeh slik pa je razvidno, da se pri popuščanju tvorijo popustni karbidi, ki vsebujejo krom.



Slika 3
Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na odstotek kroma v karbidni masi jekla za različne vrste jekla

Fig. 3
Influence of the hardening and tempering temperature on the chromium percentage in carbide mass for various steel.



Slika 4
Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na odstotek kroma v osnovni masi jekla za različne vrste jekla

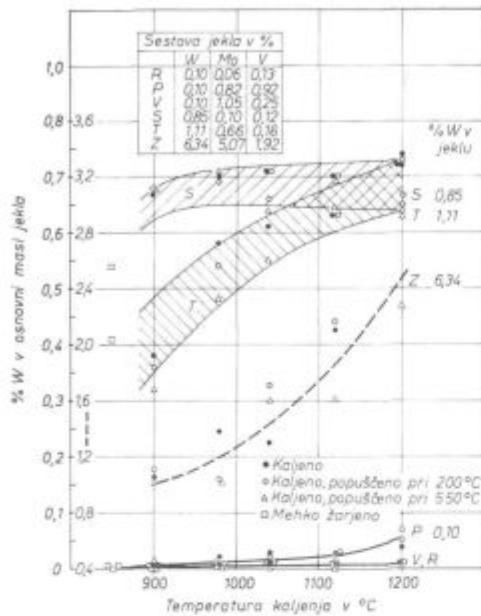
Fig. 4
Influence of the hardening and tempering temperature on the chromium percentage in the matrix for various steel.

Podobno kot krom se pri kaljenju in popuščanju jekel obnaša tudi železo. Zanj veljajo podobni poteki krivulj. Naraščanje vsebnosti železa pri popuščanju na 550°C je najintenzivnejše pri vzorcih, kaljenih z 900, 980 in 1040°C, kar potrjuje tvorbo velike količine popustnih karbidov, bogatih z železom. Izreden prirastek železa smo opazili pri vzorcih R in S serije.

Slike 5 do 7 prikazujejo raztapljanje volframa, molibdena in vanadija v osnovni masi jekla, odvisno od temperature kaljenja in popuščanja, za tiste kvalitete, ki vsebujejo te tri elemente. Količina vseh treh, tako v osnovni masi kot v karbidni fazi, je odvisna prvenstveno od količine posameznega elementa v jeklu. Večja je celotna količina elementa v jeklu, več ga je v karbidni fazi in osnovni masi ter obratno. Odstopanje je opazno le pri volframu med S in T vzorci, iz česar se da sklepati, da se volfram vsebujoči karbidi S serije lažje in hitreje raztapljajo kot volfram vsebujoči karbidi T serije. Kljub približno enaki vsebnosti volframa v obeh vrstah jekla vsebuje karbidna faza jekel T skupine zaradi molibdena in nižje vsebnosti ogljika v jeklu mnogo več karbidov tipa $M_{23}C_6$, tabela 3, ki se težje raztapljajo v avstenitu zaradi vgrajenega molibdena.

Z naraščajočo temperaturo kaljenja se raztapljajo v osnovni masi karbidi, ki vsebujejo volfram in vanadij, sliki 5 in 7, medtem ko so karbidi, ki vsebujejo molibden pretežno bolj stabilni in se ne

raztoplajo v osnovni masi tudi pri kaljenju s 1200°C. Količina molibdena je glede na količino molibdena v jeklu skoraj za vse kvalitete v vseh

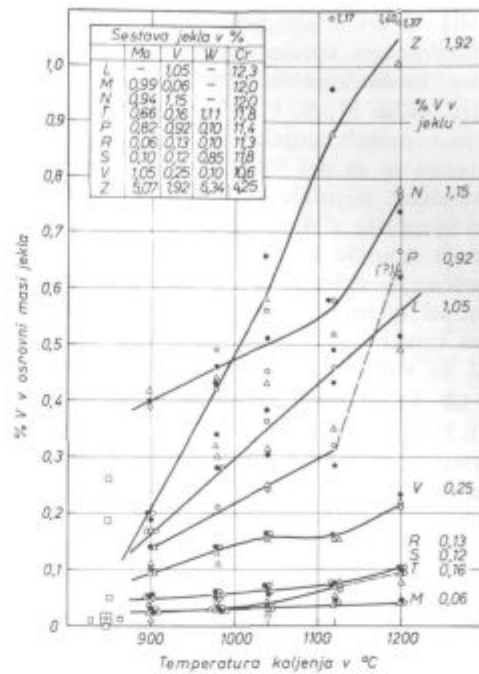


Slika 5

Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na odstotek volframa v osnovni masi jekla za različne vrste jekla

Fig. 5

Influence of the hardening and tempering temperature on the tungsten percentage in the matrix for various steel.

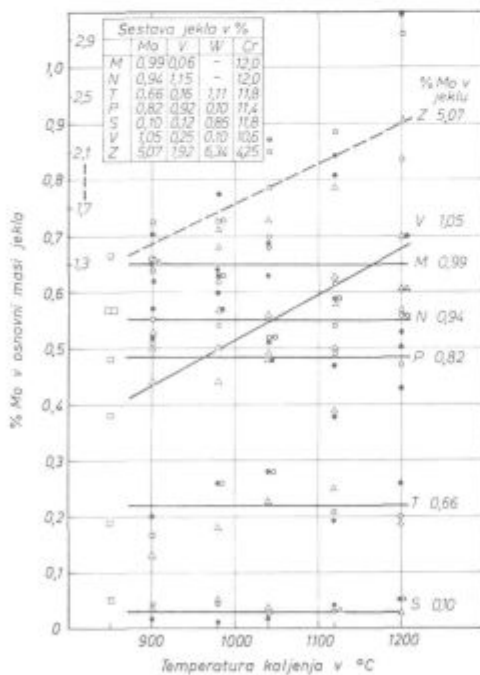


Slika 7

Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na odstotek vanadija v osnovni masi jekla za različne vrste jekla

Fig. 7

Influence of the hardening and tempering temperature on the vanadium percentage in the matrix for various steel.



Slika 6

Vpliv temperature kaljenja in popuščanja na odstotek molibdena v osnovni masi jekla za različne vrste jekla

Fig. 6

Influence of the hardening and tempering temperature on the molybdenum percentage in the matrix for various steel.

toplotno obdelanih stanjih približno konstantna, tako v osnovni masi kot v karbidni masi jekla, nekje v mejah analize napake, dasi narašča absolutna vrednost molibdena v karbidni fazi na račun raztopljanja drugih karbidov v osnovni masi. Izjema so jekla V-serije, pri katerih je opazno raztopljanje molibden vsebujočih karbidov v osnovni masi z naraščajočo temperaturo kaljenja in ponovno izločanje pri popuščanju, enako velja tudi za brzorezno jeklo — Z-serija. Za brzorezno jeklo je značilno, da se s kaljenjem tudi molibden vsebujoči karbidi intenzivno raztopljujejo v osnovni masi. Popuščanje pa povzroči pri tej vrsti jekla zmanjšanje količine molibdena v osnovni masi, iz česar sklepamo na občutno ponovno izločanje karbidov, ki vsebujejo poleg drugih elementov tudi molibden. Izvajanja so v skladu z rezultati tabele 3, ki obravnava rezultate rentgenskih raziskav, iz katerih sledi, da so karbidi tipa $M_{23}C_6$, ki vsebujejo poleg volframa in ostalih elementov tudi znatne količine molibdena, stabilnejši. Prav tako so stabilni tudi karbidi tipa $M_{23}C_6$, ki vsebujejo samo molibden, primer karbidi serije M, N in P. Tudi Bäümel navaja⁴, da se poveča stabilnost karbida $M_{23}C_6$ z obogatitvijo z molibdenom. Odstopanja ponašanja molibden vsebujočih karbidov Z serije, ki se znatno raztopljujejo pri kaljenju, si razlagamo s povsem drugačno strukturno sestavo karbidne faze, ki jo pogojuje drugačna kemična sestava jekla.

Iz slik 5 do 7 opazimo tudi, da popuščanje nima bistvenega vpliva na spremembo odstotka volframa, molibdena in vanadija v osnovni masi jekla pri jeklih M, N, P, S in T vrste. Odstopanja so nekje v mejah napake določitve in separacije. Kljub temu so za pri 550^o C popuščena stanja pretežno značilne najnižje vsebnosti volframa, molibdena in vanadija v osnovni masi, kar je posledica nastajanja manjše količine popustnih karbidov in nadomeščanja železa v že obstoječih karbidih, z legirnimi elementi. Občutne spremembe so tozadevno opazne pri seriji V za molibden in pri seriji Z za volfram, molibden in vanadij, kar potrjuje, da se popustni karbidi jekel Z serije bogatijo z volframom, molibdenom in vanadijem.

Odvisnost fazne sestave karbidov preiskovanih jekel od kemične sestave jekla in stanja toplotne obdelave je razvidna iz tabele 3. Z rentgensko analizo karbidnih izolatov mehko žarjenih, kaljenih in kaljenih ter popuščenih jekel smo ugotovili v izolatih karbide tipa M₇C₃ in M₂₃C₆ oba hkrati ali samo M₇C₃. V karbidnih izolatih Z serije smo identificirali karbide tipa M₂₃C₆, M₆C — karbid brzoreznih jekel in karbide tipa MC. Ugotavljamo, da pogojujeta v ledeburitnih jeklih volfram in molibden nastanek karbida M₂₃C₆. Vanadij sam v kombinaciji s kromom in železom ne povzroča nastanka te vrste karbida. Pri nekaterih vrstah jekla temperatura kaljenja in popuščanja nimata vpliva na sestavo karbidne faze, jekla M, N in P, kar seveda ne velja za absolutno količino karbidne faze v jeklu. Pri jeklih serije S, T in V opazimo z naraščajočo tempepraturu kaljenja intenzivnejše raztapljanje karbidov tipa M₂₃C₆, zaradi česar se spreminja volumska sestava karbidnega izolata. Popuščanje jekla nima vpliva na razmerje med obema tipoma karbidov pri skoraj celotni skupini T jekel. Nekoliko je zaznaven vpliv popuščanja na strukturo pri S seriji, očiten pa je vpliv na volumsko razmerje obeh tipov karbidov v jeklih, oziroma karbidnih izolatih V serije.

Pri brzoreznem jeklu ima temperatura kaljenja izrazit vpliv na medsebojno volumsko količinsko razmerje karbidov, tipa M₂₃C₆, M₆C in MC, medtem ko nima temperatura popuščanja nobenega vpliva.

Raziskave kažejo, da se karbidi, tipa M₂₃C₆ v brzoreznem jeklu pri kaljenju s 1040^o C že povsem raztopijo v avstenitu. Primerjava z ostalimi vzorci tabele kaže, da se raztaplja karbid, tipa M₂₃C₆, brzorezno jeklo, v avstenitu najhitreje, nekoliko počasneje pri jeklih S, T in V, pri jeklih M, N in P serije pa zelo počasi, če se sploh raztaplja. Medsebojna odstopanja volumske količine karbidov v izolatih pri zadnjih treh skupinah jekel so v mejah napake identifikacije. Mogoče je sprejemljiva razlaga Weiganda in Haberlinga⁵, da je karbid tipa M₂₃C₆ v brzoreznem jeklu S 6-5-2 bolj železo-volfram-molibden-karbid, ki vsebuje zelo malo kroma, čeprav izhaja po strukturi iz kromovega karbida Cr₂₃C₆, medtem ko je karbid tipa M₂₃C₆ v ostalih jeklih pretežno krom-železo-volfram-molibden karbid. Opazno je, da povečuje prisotnost molibdena v karbidu, tipa M₂₃C₆ v jeklih serije M, N, P in T do neke mere obstojnost karbida proti raztapljanju v avstenitu. Ponovno opozarjamo na primerjavo S in T serije, ki smo jo že obravnavali.

V vseh izolatih popuščenih jekel smo iskali z rentgensko analizo tudi popustne karbide, tipa M₃C. Sprva nam zaradi aparativnih težav tega tipa karbida ni uspelo identificirati. Obstajala pa je tudi možnost, da razpadejo pri elektrolitski izolaciji pri izbranih delovnih pogojih posamezni kemično manj stabilni karbidi, kar M₃C karbid prav gotovo je, in se na ta način odtegne preiskavam ter ga tudi zato eventualno ne moremo identificirati. Struktura kaljenih in naknadno popuščenih jekel pa je za raztapljanje kljub naštetim nevarnostim zahtevala uporabo klorovodikovo kislega elektroлита. Naslednja možnost izgube je bila tudi, da so popustni karbidi, tipa M₃C, drobnozrnati, katerih linearna dimenzija je pod 0,1 μm in celotna vsebnost v karbidnem izolatu pod 3 %, kar vse onemogoči identifikacijo z rentgensko analizo.

Z identifikacijo karbida, tipa M₃C smo uspeli šele s konstrukcijsko izpopolnjenim difraktometrom. Zaradi prej omenjenih problemov obstajajo še vedno možnosti delnih izgub karbida, tipa M₃C. Vendar smatramo, da je bistveno, da nam je identifikacija karbida, tipa M₃C, v popuščenih jeklih sploh uspela.

Tabela 3: Strukturna sestava izolatov

Orodna vrsta	J		S		R		M		N		P		T		V		Z			
	2,8 C 12,3 Cr - W 0,05 Mo 0,06 V	1,35 C 12,3 Cr - W 0,07 Mo 1,03 V	2,8 C 11,2 Cr - W 0,06 Mo 0,13 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V	2,8 C 12,3 Cr - W 0,09 Mo 0,29 V		
	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	M ₂₃ C ₆	M ₆ C	MC	
0	100		100		100		99	11	90	10	90	10	90	10	60	40	40	60	40	10
1	100		100		100		92	8	92	8	92	8	92	8	44	56	44	56	10	90
2	100		100		100		91	9	92	7	92	8	93	7	23	77	23	77	13	87
3	100		100		100		90	10	90	10	90	10	93	7	35	65	33	67	10	90
4	100		100		100		93	7	92	8	93	7	95	5	46	54	30	70	7	93
5	100		100		100		93	7	90	10	90	10	96	4	45	55	45	54	7	93
6	100		100		100		92	8	90	10	90	10	95	5	46	54	38	62	3	97
7	100		100		100		92	8	91	9	90	10	96	4	45	55	38	62	3	97
8	100		100		100		90	10	91	9	90	10	95	5	46	54	38	62	3	97
9	100		100		100		94	6	90	10	90	10	95	5	46	54	38	62	3	97
10	100		100		100		98	2	90	10	92	8	97	-	2	98	15	94	-	94
11	100		100		100		94	6	92	8	92	8	91	-	4	96	18	100	-	100
12	100		100		100		92	8	92	7	91	9	97	-	2	97	18	95	-	95
13	80	20	100		99		92	8	90	10	94	6	95	5	15	85	15	20	80	20
14	100		100		97		92	8	92	8	95	5	97	3	15	85	15	20	80	20
15	100		100		92		92	8	90	10	93	7	97	3	20	80	15	20	80	20

* - prisotnost ugotovljena
 - prisotnost ni ugotovljena

Tabela 4: Primerjava rezultatov raznih avtorjev za brzorezno jeklo BRM 2 (S 6-5-2)

Avtor	Način raziskovanja	Sestava jekla v %					Toplotna obdelava	% količine mase karbidov	Sestava osnovne mase v %			
		C	Cr	W	Mo	V			Cr	W	Mo	V
Kayser in ⁷ Kohen	izolacija analiza izolata izračun osnovne mase	0,83	4,22	6,38	5,35	1,92	1218 ^o C/olje	11,8	4,6	2,0	3,0	1,0
Peter in ⁷ Kolhaus	mikrosonda kvantimet	0,89	4,30	6,45	5,00	1,90	1220 ^o C/ mehko žarjeno	6,7 vol. kol. 20,4	3,8	3,9	3,1	0,8
Preis in ⁸ Lennartz	izolacija analiza izolata	0,85	S 6-5-2				1230 ^o C/ kaljeno	9,75 10—11,8	4,4	3,3	3,2	1,2
Krump ⁹ Grundler	izolacija analiza izolata izračun osnovne mase*	0,86	4,09	6,45	4,98	1,75	1190 ^o C/ mehko žarjeno	10,5 20,4	4,2	2,8	3,1	1,0
Naše ⁶ raziskave	izolacija analiza izolata izračun osnovne mase	0,82	4,25	6,34	5,07	1,92	1200 ^o /olje mehko žarjeno	10,9 20,4	4,4	3,4	3,1	1,4
Weigand- Haberling ⁵		0,85	4,17	6,26	5,09	1,79	kaljeno mehko žarjeno	10—11,8 20—21,4	4,1	3,5	3,1	1,1
									2,8	0,33	0,53	0,51

* naš izračun iz podatkov, ki so bili na voljo

Zaradi velike vsebnosti primarnih karbidov smo morali uporabiti za identifikacijo cementita tudi njegove manj intenzivne linije. Raziskave smo usmerili predvsem na izolate jekel, kaljenih s 1040^o C in popuščenih pri 550^o C, pri katerih smo ugotovili največji prirastek železa v popuščenem stanju, glede na kaljeno stanje. Predpostavljali smo možnosti zadostne količine izločkov tega tipa, hkrati pa tudi zadovoljivo velikost izločkov, kar vse je pogoj za uspešno identifikacijo z rentgensko analizo. Karbidne izločke, tipa M₃C, smo ugotovili v jeklih J, R, M, P in S serije, tabela 3.

Primerjalna analiza posameznih kompaktnih vzorcev ledeburitnih jekel z mikroanalizatorjem kaže samo na izločke tipa M₇C₃ in M₂₃C₆. V njih smo identificirali poleg železa vse legirne elemente, ki jih vsebuje posamezno jeklo. Seveda pa veljajo tudi za to analizo podobni kriteriji glede velikosti delcev kot pri strukturni analizi. Merili smo samo karbidna zrna z velikostjo nad 5 μm.

Na osnovi primerjave naših rezultatov⁶ z raziskavami Bernsa in Kettla³ o sestavi osnovne mase in karbidne faze ledeburitnih jekel, kakor tudi na osnovi primerjave podatkov različnih avtorjev z našimi rezultati, o sestavi osnovne mase brzoreznega jekla S 6-5-2 ugotavljamo, da se naši eksperimentalni podatki zadovoljivo ujemajo z njihovimi podatki, ne glede na način raziskave in ne glede na to, da imamo opravka z jekli različnih proizva-

jalcev. Primerjava podatkov za brzorezno jeklo je razvidna iz tabele 4. Berns in Kettel³, Kayser in Kohen⁷, Preis in Lennartz⁸, Krump in Gundler⁹ izhajajo iz elektrolitsko izoliranih karbidov, medtem ko izvajata Peter in Kohlhaas⁷ svoje raziskave kompaktnih vzorcev, karbidne in osnovne mase z elektronskim mikroanalizatorjem ter kvantimetom.

SKLEPI

— Elektrokemična izolacija karbidne faze iz preiskovanih jekel je verodostojna metoda ločitve karbidov iz jekel ledeburitnega tipa, kakor tudi za brzorezno jeklo BRM 2. Izolirani karbidi predstavljajo reprezentativen vzorec za količino karbidov v jeklu in dopuščajo kvantitativno oceno karbidne faze v jeklu v različnem stanju toplotne obdelave. Elektrokemična izolacija zbere v karbidnih izolatih delce z velikostjo v relativno velikem območju, praktično delce skoraj vseh dimenzij. Reprodutivnost izolacije karbidne faze iz jekla je zadovoljiva.

— Vrsta in količina karbidne faze v izolatu, oziroma jeklu je odvisna od sestave jekla in od toplotne obdelave. Razvidno je, da je v večini preiskovanih jekel prevladujoča faza M₇C₃. Kaže se tendenca, da molibden in volfram pogojujeta na-

stanek karbida $M_{23}C_6$. Vanadij sam v kombinaciji z železom ne povzroča tvorbe tovrstnega karbida. V brzoreznem jeklu pogojeta volfram in molibden nastanek karbida tipa M_6C , vanadij pa karbide tipa MC. Odvisno od kvalitete in toplotne obdelave jekla smo identificirali v izolatih po en, dva ali tri tipe karbidov hkrati. V nekaterih izolatih popuščenih jekel, in to predvsem onih, popuščenih pri $550^{\circ}C$, smo identificirali poleg ostalih za preiskovano jeklo tipičnih karbidov tudi popustni karbid, tipa M_3C , katerega elektronska mikroanaliza ni ugotovila v kompaktnem vzorcu.

— Iz kemične sestave karbidnega izolata in njegove količine mase v jeklu lahko izračunamo sestavo osnovne mase in karbidne mase jekla pri različnih stanjih toplotne obdelave ter zasledujemo vpliv toplotne obdelave na spreminjanje njune sestave.

— Z naraščajočo temperaturo kaljenja pada količina karbidne faze v preiskovanih jeklih, karbidi se raztapljajo v avstenitu — eni hitreje, drugi bolj počasi, eni sploh ne. Ugotovili smo, da so karbidi, tipa $M_{23}C_6$ stabilnejši, se težje raztapljajo v avstenitu, če vsebujejo molibden.

— S popuščanjem se ponovno izloča karbidna faza, izločajo se popustni karbidi, ki so po strukturi deloma podobni karbidom, ki so v jeklu prisotni po kaljenju, poleg tega pa nastajajo v nekaterih vrstah jekla tudi karbidi, tipa M_3C .

Literatura

1. W. Schuffenhauer: Grundlagen, Möglichkeiten und Grenzen der metallkundlichen Analysen mittels elektrochemischer Isolierung von Ausscheidungen, Neue Hütte, 20, 7, 1975, 417—421.
2. O. Opravil: Erfassung von Gehalt und chemischer Zusammensetzung der σ — Phase in austenitischen Chrom — Nickel — Stählen mit rd. 18 % Cr, 8 % Ni und 2 bis 10 % Mo, Archiv für das Eisenhüttenwesen 45, 4, 1974, 257—261.
3. H. Berns, J. Kettel: Ermittlung der Zusammensetzung von Grundmasse und Carbiden durch Rückstandsisolierung bei ledeburitischen Chromstählen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 37, 6, 1976, 391—393.
4. A. Bäumel, W. Tomich: Über die Erprobung eines Salzsäure — Glykol — Elektrolyten für die Rückstandsisolierung bei chemisch beständigen Stählen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 33, 2, 1962, 91—100.
5. H. H. Weigand, E. Haberling: Sondercarbide in Schnellarbeitsstählen, TEW — Technische Berichte, 1, 2, 1975, 110—121.
6. T. Lavrič, F. Grešovnik, F. Vodopivec: Studij kinetike in izmenjave količine in sestave karbidov v jeklih glede na toplotno obdelavo, Poročilo Metalurškega inštituta, N 648, 1978, Ljubljana.
7. W. Peter, E. Kohlhaas: Über die Zusammensetzung und die Mengenanteile verschiedener Carbidentypen in Schnellarbeitsstählen, Mikrochimica Acta, Suppl. II 1967, 235 do 248.
8. G. Preis, G. Lennartz: Erfahrungen bei der Isolierung von Schnellarbeitsstahlcabiden sowie der Trennung von MC und M_3C , Archiv für das Eisenhüttenwesen 46, 8, 1975, 509—514.
9. D. Krump, O. Gründler: Untersuchungsmethoden zur Phasenbestimmung in Schnellarbeitsstählen, Mikrochimica Acta, Suppl. 6, 1975, 49—64.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Ergebnisse über die Untersuchungen der Bestimmung der Menge, der chemischen und Gefügezusammensetzung der Karbidphase in neun ledeburitischen Stählen mit 0,9 bis 2 % Kohlenstoff und rund 12 % Chrom, beschrieben. Zum Vergleich werden auch die Forschungsergebnisse für einen Schnellarbeitsstahl BRM 2 angegeben. Bei jeder Stahlsorte sind Proben im weichgeglühten Zustand, und im von der Temperatur 900, 980, 1040, 1120 und $1200^{\circ}C$ abgeschreckten, und bei den Temperaturen 200 und $550^{\circ}C$ angelassenem Zustand, untersucht worden.

Die Untersuchungen sind an Karbidisolaten durchgeführt worden, welche durch die elektrochemische Isolierung aus den Stählen isoliert worden sind. Nur einzelne Vergleichsanalysen sind an kompakten Proben mit dem Elektronenmikroanalysator durchgeführt worden.

Aus den experimentell gewonnenen Daten, ist die Zusammensetzung der Karbidmasse, und der Stahlgrundmasse, ausgerechnet worden. Die Umwandlung in der Zusammensetzung und im Gefüge, wie auch die Menge und Art der Karbidausscheidungen, in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung, der Abschreck und der Anlassstemperatur, sind untersucht worden.

Forschungsergebnisse:

— Die elektrochemische Isolierung der Karbidphase ist eine einwandfreie Methode für die Trennung der Carbide aus den untersuchten Stählen des ledeburitischen Types, wie auch beim Schnellarbeitsstahl BRM 2. Die isolierten Carbide stellen eine representative Probe für die Karbidmenge im Stahl dar, und erlauben eine quantitative Schätzung der Karbidphase im Stahl, beim verschiedenen Wärmebehandlungszustand. Durch die elektrochemische Isolierung werden in den Karbidisolaten Teilchen im weiten Größenbereich gesammelt. Die Reproduktivität der Isolierung der Karbidphase aus dem Stahl ist ausreichend.

— Die Art und Menge der Karbidphase im Isolat bzw. im Stahl, ist von der Stahlzusammensetzung und der Wärmebehandlung abhängig. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass in den meisten untersuchten Stählen die M_6C Phase überwiegt. Es kann die Tendenz beobachtet werden, dass das Entstehen des Karbides $M_{23}C_6$ durch Molibden und Wolfram bedingt ist. Vanadium allein in Kombination mit Eisen verursacht nicht die Bildung diesartigen Karbides. Im Schnellarbeitsstahl ist die Bildung

des Karbides M_2C durch Wolfram und Molybden bedingt, und die Bildung des Karbides MC durch Vanadium.

Abhängig von der Güte und der Wärmebehandlung des Stahles sind in den Isolaten zugleich ein, zwei bis drei Typen der Karbide identifiziert worden. In einigen Stahlisolaten, vor allem bei der Temperatur $550^\circ C$ angelassenen Stählen, sind neben den für den untersuchten Stahl charakteristischen Karbide, auch der Anlasskarbid des Types M_2C festgestellt worden, welcher mit der Elektronenmikroanalyse in der kompakten Probe nicht festgestellt werden konnte.

— Aus der chemischen Zusammensetzung des Isolates und dessen Menge im Stahl, kann die Zusammensetzung der Grundmasse und der Karbidmasse des Stahles, bei verschiedenen Wärmebehandlungszuständen, ausgerechnet

werden, und der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Änderung deren Zusammensetzung kann verfolgt werden.

— Mit der wachsenden Abschrecktemperatur fällt die Menge der Karbidphase in den untersuchten Stählen. Einige Karbide lösen sich im Austenit schneller, die anderen langsamer, einige überhaupt nicht. Es ist festgestellt worden, dass die Karbide von Typ M_2C stabiler sind und sich im Austenit langsamer lösen, wenn sie Molybden enthalten.

— Beim Anlassen scheidet die Karbidphase wieder aus, die Anlasskarbide werden ausgeschieden, die dem Gefüge nach den Karbiden ähnlich sind, welche im Stahl nach dem Abschrecken entstehen. Neben dem, entstehen in einigen Stahlsorten, auch die Karbide des M_2C Types.

SUMMARY

The investigation results on determining the amount, chemical and structural composition of carbide phase in nine ledeburitic steel with 0.9 to 2% carbon and about 12% chromium are presented. For comparison the investigation results on the BRM 2 high speed steel are cited. Samples of each steel were investigated as soft annealed, as quenched from 900, 980, 1040, 1120, and $1200^\circ C$, and tempered at 200 and $550^\circ C$.

Main investigations were made with carbide isolates being isolated from steel electrochemically, only few comparing analyses were made with complete samples by the electron microanalyzer.

Experimental data enabled to determine the composition of the carbide mass and the steel matrix. Variations of composition and structure of both, as well as the amount and type of carbide precipitates depending on the steel composition and the quenching and tempering temperature were analyzed.

The following results were obtained:

— Electrochemical isolation of carbide phase from the investigated steel is a reliable method for separation of carbides from ledeburitic steel as well as for the BRM 2 high speed steel. Isolated carbides are a representative sample for the amount of carbides in steel, and they enable the quantitative estimation of carbide phase in steel after various heat treatment stages. Carbide particles with a relatively wide size range are accumulated in the carbide isolates after the electrochemical method. Reproducibility of isolation of carbide phase from steel is satisfactory.

— Type and amount of carbide phase in isolate or steel depends on the steel composition and heat treatment. It is evident that predominant phase in the majority of investigated steel is M_2C . A tendency is shown that molybdenum and tungsten cause formation of M_2C carbide. Vanadium alone in combination with iron does not promote formation of such carbide. In high speed steel tungsten and molybdenum promote formation of M_2C carbide while vanadium promotes MC carbide. Depending on the steel quality and heat treatment, one, two, or three various carbide types were simultaneously found in the isolates. In some isolates of tempered steel, mainly in those tempered at $550^\circ C$, also tempering M_2C carbides were found beside the other carbides typical for the investigated steel, but the electron microanalysis of the complete samples could not identify them.

— Chemical composition of the carbide isolate and its amount in steel enable to calculate the composition of the matrix and the carbide phase in steel after various stages of heat treatment, and thus the influence of heat treatment on the variation of the composition can be analyzed.

— Increased quenching temperature reduces the amount of carbide phase in the investigated steel. Carbides dissolve in austenite, some faster some slower, some even not. It was found that M_2C carbides are more stable if they contain some molybdenum, i.e. their dissolution is more difficult.

— Tempering causes reprecipitation of the carbide phase. Tempering carbides are precipitated, their structure is partially similar to that of carbides being present in steel after quenching, partially in some steel also M_2C carbides are formed.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований определения количества, химического и структурного состава карбидной фазы девяти сортов стали ледебуритного типа с содержанием от 0,9 до 2% углерода и прибл. 12% хрома. Для сравнения приведены также тождественные результаты для быстрорежущей стали марки BRM 2. Для каждого сорта стали рассмотрены образцы в состоянии неполного отжига и образцы, закаленные с температур 900, 980, 1040, 1120 и 1200° , а отпущены при температурах 200 и 550° .

Исследования выполнялись на выделенных карбидах, изолированных из сталей электрохимическим способом, и только отдельные сравнительные анализы были выполнены на компактных образцах с электронным микроанализатором. На основании экспериментально полученных данных, вычислен состав карбидной

массы и основной массы стали, сделан за изменением состава и структуры, также за количеством карбидных выделений в зависимости от состава стали и от температуры закалки и отпущения.

Результаты исследований следующие:

— Электрохимический способ изолирования выделений карбидной фазы из испытанных сталей представляет собой надежный метод для отделения карбидов из сталей ледебуритного типа, а также и для быстрорежущей стали марки BRM 2. Изолированные карбиды представляют собой также репрезентативный образец для определения количества карбидов в стали и позволяют количественную оценку карбидной фазы в стали при различном состоянии термической обработки. Электрохимический

способ изоляции карбидных выделений создает накопления частиц сравнительно широкого диапазона, практически частиц всех размеров. Репродукция изоляции карбидной фазы из стали удовлетворительна.

— Вид и количество карбидной фазы в изолированных скоплениях, отн. в стали зависит от состава стали и от термической обработки. Очевидно, что в большинстве исследованных сталей преобладает фаза M_2C . Указывается стремление, что молибден и вольфрам обуславливают образование M_2C . Сам ванадий в комбинации с железом не способствует образованию карбида этого вида.

В быстрорежущей стали вольфрам и молибден обуславливают образование карбида типа M_6C , ванадий же — карбида MC . В зависимости от качества и термической обработки, авторы разработки идентифицировали в изолированных карбидных выделениях одновременно два или три вида карбидов.

В некоторых изолированных скоплениях отпущенных сталей, в особенности тех, которые были отпущены при 550° , авторы работы идентифицировали кроме карбидов типичных для иссле-

дуемой стали также отпущенный карбид типа M_3C , который с электронным микроскопом в компактном образце не был обнаружен.

— Из химического состава изолированного карбидного скопления и его массы в стали можно вычислить состав основной массы и карбидной массы стали при различных режимах термической обработки и следить за изменением их состава.

— С повышением температуры закалки в исследованных сталях установлено, что количество карбидной фазы уменьшается: карбиды растворяются в аустените, одни быстрее, другие медленнее, или вовсе не растворяются. Установлено, что карбиды типа M_2C более устойчивы, и если они содержат молибден, то их растворимость в аустените происходит тяжелее.

— При отпуске карбидная фаза снова выделяется; выделяются отпущенные карбиды, которые по своей структуре похожи на карбиды, которые образовались в стали после закалки. В некоторых сортах стали ледобуритного типа образуются также карбиды типа M_3C .