

TEM raziskave popuščnih efektov orodnega jekla Č. 4850 — OCR 12 VM

UDK: 620.187:621.385.833.22:
621.385.833.4:669.15-194.58
669.14.018.25

ASM/SLA: TSh, M 21e, M 22h, N 7, N 8a

Viktor Kraševac, Jože Rodič

S TEM in ED so bili raziskovani popuščni efekti v visokolegiranih orodnih jeklih. Med popuščanjem pride do izločanja karbidov, ki imajo v začetku (1^h pri 100, oz. 200 °C) slabo definirano obliko in strukturo ter velikost okrog 100 Å, v končni stopnji (1^h 550 oz. 600 °C) pa obliko od 500 do 1000 Å debelih in okrog 0.5 µm dolgih lamel z ortorombsko strukturo Fe_3C . Poleg tega je bilo ugotovljeno tudi, da se struktura in sestava primarnih karbidov vrste Cr_7C_3 s približno sestavo ($Cr_{2,6}Fe_{1,98}V_{0,34}Mo_{0,11}$) C_3 med popuščanjem ni bistveno spremenila. Dobljeni rezultati so bili primerjani z rezultati drugih raziskav lastnosti, analize kemične sestave in rentgenske strukturne analize.

UVOD

Preiskave s transmisijsko elektronsko mikroskopijo (TEM) in z elektronskim uklonom (ED) predstavljajo za raziskave visokolegiranih orodnih jekel ledeburitnega tipa novo, zelo zanimivo področje, ki ima velik pomen. Posebno pomembna je lahko ta raziskovalna tehnika pri raziskovanju vplivov toplotne obdelave, predvsem pa pri spoznavanju vplivov strukturnih sprememb pri popuščanju na lastnosti jekel. Že po nekaj uvodnih raziskavah lahko trdimo, da sta na tem področju ti dve preiskovalni metodi nepogrešljivi.

V okviru obsežnega projekta raziskav visokolegiranih orodnih jekel ledeburitnega tipa¹⁰¹ so bile med drugim opravljene sistematične raziskave vplivov kemijske sestave in toplotne obdelave v širokem območju variacij na žilavost, preizkušano po novi metodi železarne Ravne¹⁵⁵.

Pri teh raziskavah, planiranih z modeli za optimalno vrednotenje z metodami matematične statistike, so bile ugotovljene zelo pomembne korelacije in kvantitativno izraženi vplivi legirnih elementov ter vplivi pogojev toplotne obdelave na žilavost.

Vse te odvisnosti so seveda samo matematično izražene odvisnosti, katere pa želimo znanstveno

pojasniti, kar tudi moramo, če jih hočemo v tehnologiji obvladati. Pri tem metalografskih preiskav ne moremo pogrešati.

Precej ugotovljenih korelacij, vplivov na spremembe trdote in žilavosti smo pojasnili s klasičnimi metalografskimi preiskavami osnovne mikrostrukture, velikosti in oblik avstenitnega zrna ter karbidov¹³⁵. Te preiskave smo povezovali s preiskavami neenakomernosti karbidnih izcej in z analizami porazdelitve velikosti karbidov na kvantitativnem mikroskopu¹⁴⁴. Karakteristične porazdelitve koncentracij posameznih elementov ter tipe in sestave karbidov smo študirali z elektronskim mikroanalizatorjem⁴, z elektrolitsko izolacijo karbidov in analizami izolatov na rentgenskem difraktometru^{7,135}. Pomembne odvisnosti smo odkrili z ugotavljanjem količine faz, posebno zaostalega avstenita s pomočjo kvantitativne rentgenske difraktometrije. Tudi z dilatometrijsko metodiko preiskav, z diferenčno termičnimi analizami in z akustično emisijo smo spremljali strukturne spremene¹³⁵. Pri študiju mehanizmov lomljenja žilavostnih vzorcev smo si veliko pomagali za rastrsko elektronsko mikroskopijo¹⁴⁵, pri čemer smo uporabljali preiskave prelomnih ploskev, jedkanih metalografskih obrusov in površin preizkušancev po elektrolitski izolaciji karbidov z REM povečavami od 100 × do 20.000 ×.

Pri preizkušancih istega jekla, ki so bili vsi enako kaljeni, smo ugotavljali bistvene razlike žilavosti v odvisnosti od popuščanja. To je popolnoma razumljivo in kjer pride do teh sprememb zaradi premene zaostalega avstenita v martenzit in naprej preko nizko popuščanega martenzita do tipičnih popuščnih struktur, je to lahko pojasniti s klasično mikroskopijo in z REM pri večjih povečavah, ker so opazne očitne razlike v mikrostrukturah.

V določenih ožjih temperaturnih območjih popuščanja pa pride do očitnih sprememb žilavosti, katerih pa s preiskavami prej navedenih metod ni bilo mogoče pojasniti, ker gre po našem mnenju za vplive izločanja submikroskopskih delcev, katerih odkrivanje pa je zaradi premajhne ločljivosti optičnega mikroskopa in tudi REM nemogoče.

Zato smo si zastavili nalogo, da bi nekatere popuščne efekte poskušali pojasniti s preiskavami TEM in ED.

Za te raziskave smo izbrali serijo vzorcev jekla Č 4850 — OCR 12 VM. To jeklo iz proizvodnega

Dr. Viktor Kraševac je znanstveni sodelavec inštituta »Jožef Stefan« v Ljubljani.

Jože Rodič je diplomirani inženir metalurgije in vodja službe za razvoj tehnologije, izdelkov in metalurške raziskave v Železarni Ravne.

programa železarne je eno izmed 11 različnih vrst visokolegiranih orodnih jekel ledeburitnega tipa, ki jih sistematično raziskujemo v okviru prej omenjenega raziskovalno razvojnega projekta železarne Ravne.

Vzorci tega jekla, vsi iz iste šarže z oznako »P« so imeli naslednjo kemično sestavo:

C = 1,52 %; Cr = 11,4 %; W = 0,10 %; Mo = 0,82 %; V = 0,92 %; Ni = 0,18 %; Si = 0,13 %; Mn = 0,31 %; S = 0,006 %; P = 0,026 %; Cu = 0,18 %.

Vsi preiskovani vzorci so bili enako kaljeni s temperature 1040° C v olju in nato popuščani po eno uro

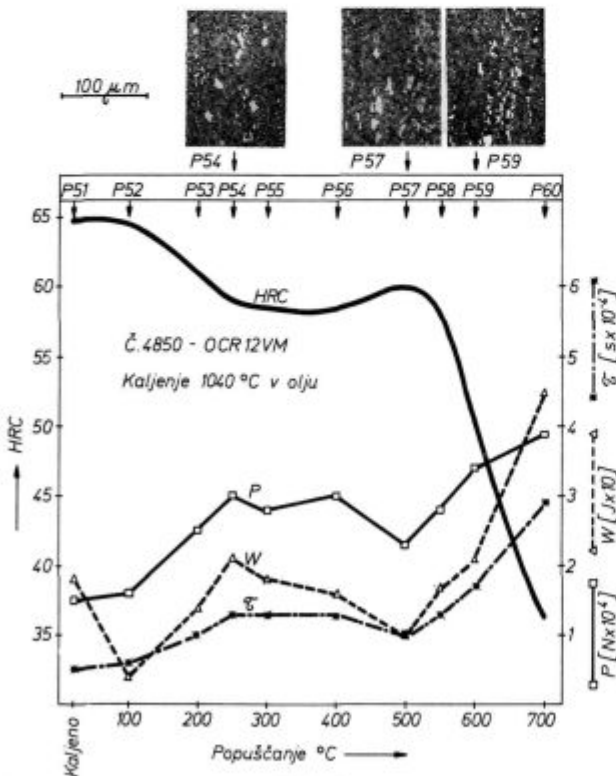
- vzorec P 52 pri 100° C,
- vzorec P 53 pri 200° C,
- vzorec P 54 pri 250° C,
- vzorec P 55 pri 300° C,
- vzorec P 56 pri 400° C,
- vzorec P 57 pri 500° C,
- vzorec P 58 pri 550° C,
- vzorec P 59 pri 600° C.

HRC - Trdota po kaljenju in popuščanju

P - Maksimalna sila loma $N \times 10^4$

W - Parabljeno delo $J \times 10$

τ - Relativni čas loma $s \times 10^{-4}$



Slika 1

Odvisnost trdote in žilavosti jekla Č.4850-OCR 12 VM od temperature popuščanja

Fig. 1

The dependence of the hardness and the impact properties of steel Č.4850-OCR 12 VM on the annealing temperature

Slika 1 prikazuje osnovne lastnosti teh vzorcev, ugotovljene z meritvami trdot HRC in s preizkušanjem žilavosti po metodi železarne Ravne, s katero dobimo podatke o maksimalni sili loma P, relativnem času loma τ in porabljenem delu za zlom preizkušanca W. Krivulje prikazujejo dobro korelacijo teh meritev in spremembe posameznih lastnosti pod vplivom popuščanja. Metalografski posnetki kažejo razlike, kakršne ugotavljamo z optično mikroskopijo. V mikrostrukturah najdemo poleg tipičnih karbidov v osnovni matici naslednje strukturne komponente:

— pri popuščanju na 250° C (vzorec P 54) je tipična struktura nizko popuščenega martenzita in zaostali avstenit z jasno izraženimi mejami avstentnih zrn,

— pri popuščanju na 500° C (vzorec P 57) dobimo tipičen igličasti bainit,

— pri popuščanju na 600° C (vzorec P 59) pa že nastane značilna popuščna struktura krogljčastega zgornjega bainita.

K tem podatkom lahko dodamo še rezultate meritev zaostalega avstenita na rentgenskem difraktometru. Vzorci jekla šarže »P« so imeli za kalilno temperaturo 1040° C naslednje vsebnosti zaostalega avstenita:

- v kaljenem stanju 14,3 %,
- po popuščanju na 300° C 13,7 %,
- po popuščanju na 550° C 1,4 %,
- po popuščanju na 600° C pod 1 %.

Za TEM raziskave so bili vzorci pripravljene na običajni način, in sicer razrezani z žično abrazivno žago na nekaj desetink mm debele ploščice, ki so bile zatem rahlo zbrušene z obeh strani na mokrem karborundnem papirju 220. Iz ploščic so bili nato izrezani z votlim abrazivnim svedrom diski s premerom 3,2 mm, nakar so bili vzorci elektrospolirani z obeh strani v elektrolitu s sestavo led-ocetna kislina + 25 % perklorne kisline + 1—3 % solitrne kisline na ustrezno debelino, ki je bila transparentna za 100 keV elektrone v Siemensovem elektronskem mikroskopu Elmiskop I. A.

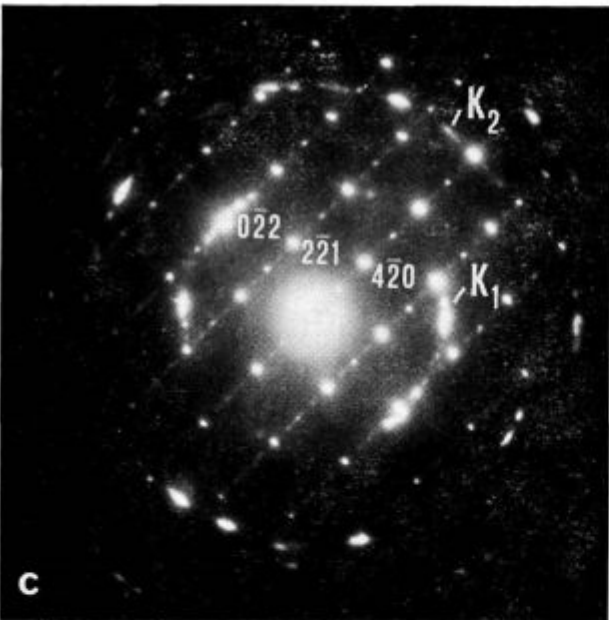
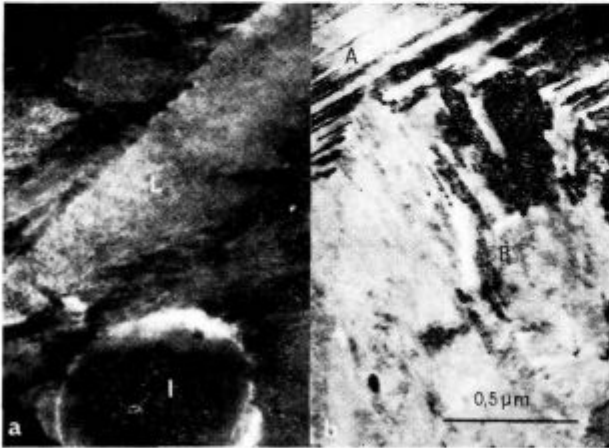
Vzorca P 56 in P 57 zaradi omejenega obsega raziskav nista bila raziskovana, kar pa, kot bo iz nadaljnega razvidno, ne vpliva na nekatere zaključke teh preliminarnih raziskav.

REZULTATI IN DISKUSIJA REZULTATOV

Na sliki 2 a in b je prikazana tipična mikrostruktura vzorca P 52, ki jo tvorijo v glavnem snopiči martenzitnih lamel, v večini primerov tanjših od 0,2 μm in posamezne večje lamele (L), vsebuječe drobne dvojčke (A). V posameznih lamelah je viden fini črtasti kontrast (n. pr. pri B). Na sliki 2 a sta vidna tudi dva velika izločka, pripadajoča vrsti izločkov, ki so v nadaljnjem tekstu označeni z I. Na uklonski sliki 2 c so poleg krogov K₁ in K₂,

ki predstavljata množico refleksov iz osnove z enako medmrežno razdaljo ($K_1 \sim d_{110}$ in $K_2 \sim d_{211}$), vidni tudi regularno razporejeni refleksi, ki pripadajo izločku vrste I.

Prikazane mikrostrukturne tvorbe, z izjemo izločkov I, so običajne za jekla z visoko vsebnostjo ogljika¹. Iz uklonske slike 2 c je razvidno še, da so



Slika 2

(a in b) Tipična mikrostruktura vzorca P 52, ki je bil popušen 1^h pri 100°C , I-primarni karbid. (c) uklonska slika iz področja, ki je vsebovalo primarni karbid. Refleksi na krogih K_1 in K_2 pripadajo lamelni osnovi, oštevilčeni refleksi (heksagonalna rotacija z nemim tretjim indeksom) pa pripadajo primarnemu karbidu.

Fig. 2

(a and b) A typical microstructure of the specimen P 52 ($1^h/100^\circ\text{C}$; the primary carbide is denoted by I) (c) the diffraction pattern taken from the region containing the primary carbide. Reflections which form the circles K_1 and K_2 belong to the lamellar base; indexed reflections (hexagonal notation with the omitted third index) belong to the primary carbide.

orientacijske razlike med posameznimi lamelami majhne — skupine refleksov na posameznem krogu pripadajo eni družini lamel — in da refleksa K_1 in K_2 pripadata osnovi s skoraj kubično strukturo. Slednje je v skladu z ugotovitvijo Kurdjumova in Lyssaka, da v visokoogljičnih jeklih že v prvi stopnji popuščenja primarni martenzit (faza α') razpade v nizkoogljični martenzit (faza α'') z razmerjem osi med 1,012—1,013 in prehodne karbidne izločke².

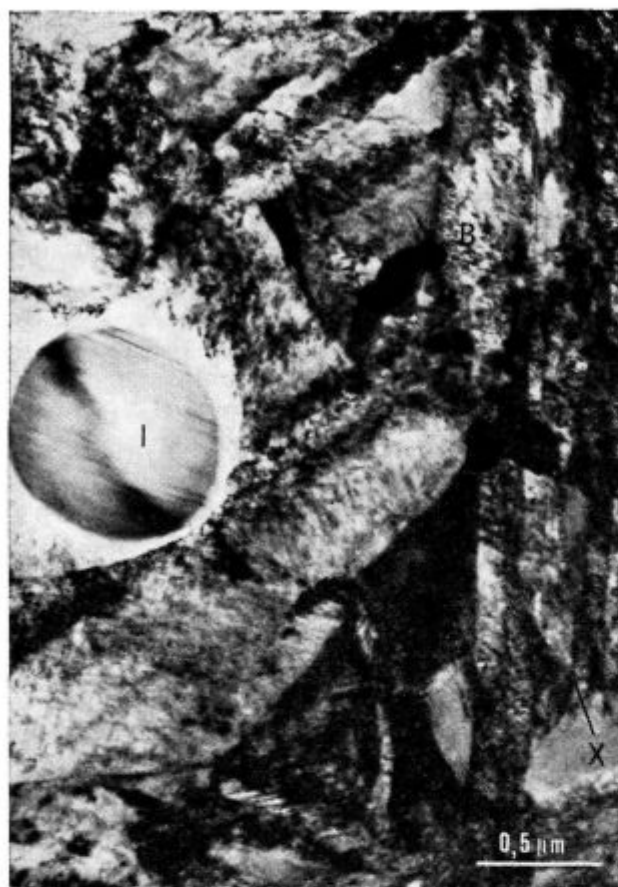
Črtasti kontrast v posameznih lamelah (B) predstavlja zelo fina dislokacijska omrežja, ki so verjetno — z ozirom na toplotno obdelavo vzorca — že rahlo dekorirana z izločki (II. — sekundarni karbidi).

Medmrežne razdalje d_{hkl} označenih refleksov hkl na sliki 2 c so bile določene na ta način, da je bila uklonska slika interno kalibrirana z ozirom na pripadajoči medmrežni razdalji osnove (α -Fe) t. j. d_{110} in d_{211} , ki sta približno 2,03 in 1,17 Å.

Ugotovljeno je bilo, da se te medmrežne razdalje odlično ujemajo s strukturo, oziroma superstrukturo kompleksnega karbida ($\text{Cr}_{2,5}\text{Fe}_{4,3}\text{Mo}_{0,1}$) C_3 (ASTM kartica 22-211). Omenjeni karbid ima heksagonalno strukturo z $a_0 = 13,982$ Å, $c = 4,506$ Å in $c/a = 0,332$ ter pripada karbidom vrste $M_7\text{C}_3$ s strukturo Cr_7C_3 . Za ta strukturni tip karbida pa je znano³ da ima zelo visoko topnost za železo ($\text{Me}/\text{Fe} = 0,6$) ter znatno za vanadij ($\text{Me}/\text{V} = 0,16$) in molibden ($\text{Me}/\text{Mo} = 0,055$), ki sta pomembnejša dodatka raziskovanega jekla. Z ozirom na to in v skladu z rezultati preiskav jekla Č.4850-OCR-12 VM na elektronskem mikroanalizatorju⁴ je mogoče zaključiti, da je izloček I kompleksni karbid ($\text{Cr}\alpha - \text{Fe}\beta - \text{V}\gamma - \text{Mo}\delta$) C_3 , pri čemer je $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 7$ in $\alpha \approx \beta \gg \gamma \approx \delta$ s strukturo, oziroma d_{hkl} določenimi s kartico ASTM 22-211.

Na sliki 3 je prikazana tipična mikrostruktura vzorca P 53 ($1^h/200^\circ\text{C}$). Poleg snopičev skoraj vzporednih lamel je lepo viden izloček vrste I z množico vzporednih črt v notranjosti, ki so posledica kompleksne strukture karbida. Oblika izločka je skoraj okrogla s premerom približno $0,7\mu\text{m}$, kar lahko pomeni, da je izloček ravnotežnega značaja. Temne prečne črte v posameznih lamelah (B) predstavljajo izločke, najverjetneje ob dislokacijah (intralamelarno izločanje), čeprav je jasno vidno že tudi interlamelarno izločanje (n.pr. pri X). Čeprav izločki niso bili direktno identificirani z elektronskim uklonom gre zelo verjetno za izločanje sekundarnega karbida $\eta - \text{Fe}_2\text{C}$ z ortorombsko strukturo.⁵

Na sliki 4a je pokazan skupek karbidov I v vzorcu P 53 z lepo vidnimi strukturnimi tvorbami v notranjosti. Slika 4b je ustrezna uklonska slika, posneta z dveh različno orientiranih izločkov I_1 in I_2 . Razpotegnjeni refleksi (streaks) pričajo, da vzporedne svetlo-temne proge v izločkih predstavljajo planarne napake, ki so lahko napake v zložitvi



Slika 3

Mikrostruktura vzorca P 53 ($1^h/200\text{ }^\circ\text{C}$) z začetki interlamelnega (x) in intralamelnega (B) izločanja sekundarnih karbidov

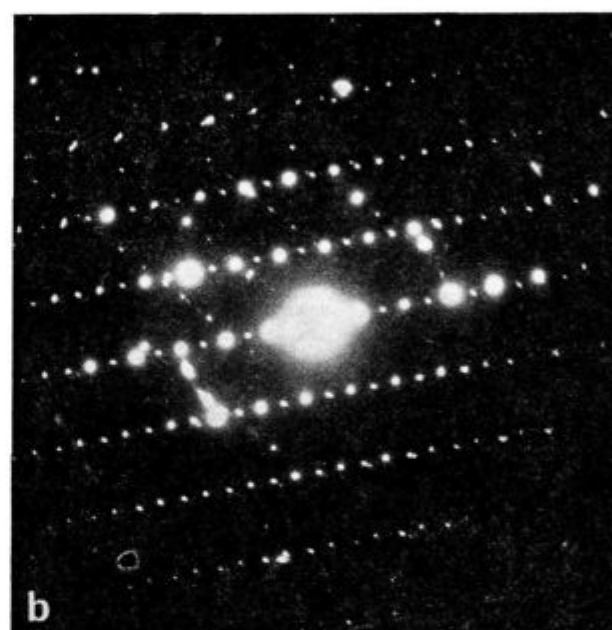
Fig. 3

The microstructure of the specimen P 53 ($1^h/200\text{ }^\circ\text{C}$). Note the early stage of the inter- (x) and intralamellar (B) precipitation of the secondary carbides.

plasti (stacking faults) ali posledica regularne nestehiometrične zložitve atomov v določeni kristalografski ravnini (strižna struktura).

Iz slike 5a, ki predstavlja področje vzorca P 54 ($1^h/250\text{ }^\circ\text{C}$), je razvidno, da so sekundarni izločki II tako v lamelah kot med njimi postali večji in redkejši. Na uklonski sliki (sl. 5b) iz tega področja so poleg refleksov K_1 in K_2 , ki pripadajo osnovi, vidni tudi znatno šibkejši refleksi (K'), ki nastopajo ali v posameznih parih ali tvorijo nepopolne kroge. Medmrežne razdalje teh refleksov, ki so bile dobljene podobno kot v primeru izločkov I, so primerljive z medmrežnimi razdaljami cementita Fe_3C z ortorombsko strukturo (ASTM kartica 6-0688) in konstantami osnovne celice $a = 4,5234\text{ \AA}$, $b = 5,0883\text{ \AA}$, $c = 6,7426\text{ \AA}$. S pomočjo slik v temnem polju je bila ugotovljena zveza med izločki II na sliki 5a in šibkimi refleksi cementita na sliki 5b.

Iz slike 6, ki prikazuje področje vzorca P 55 ($1^h/300\text{ }^\circ\text{C}$), je podobno kot v predhodnem primeru vidno povečanje sekundarnih karbidov. Poleg



Slika 4

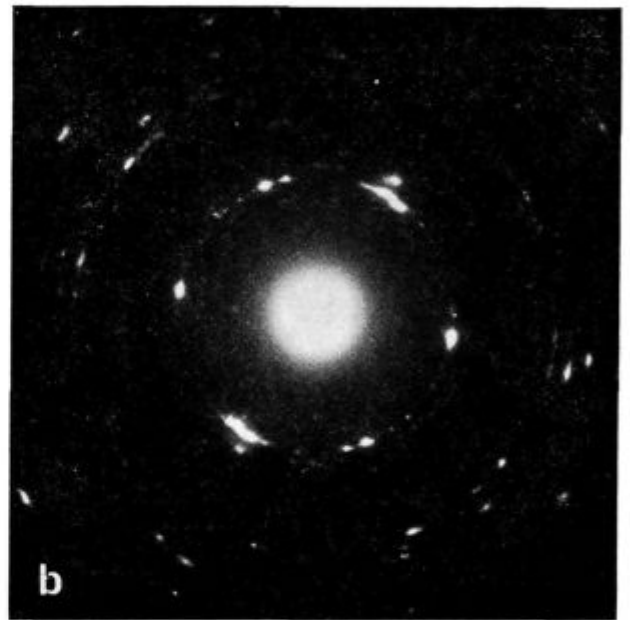
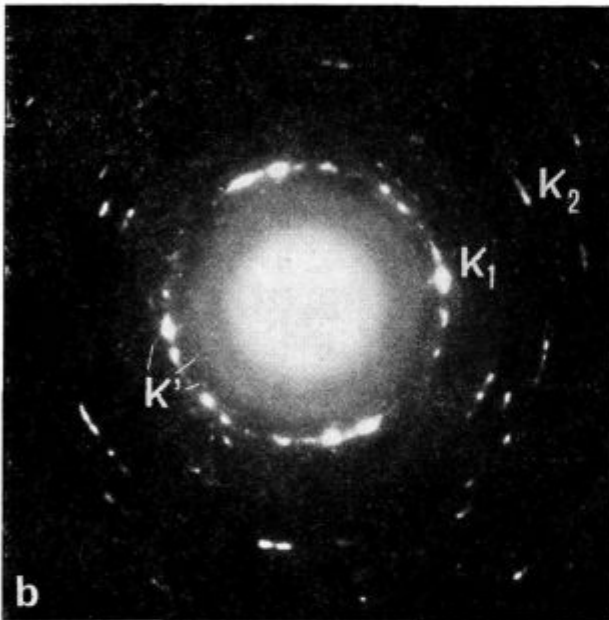
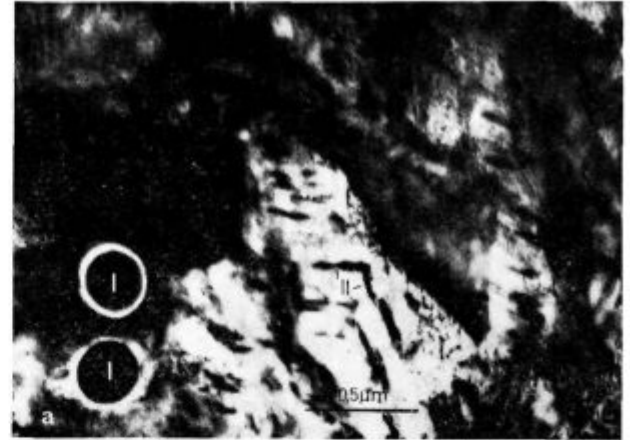
(a) Skupek primarnih karbidov v vzorcu P 53 ($1^h/200\text{ }^\circ\text{C}$) s pripadajočo uklonsko sliko (b)

Fig. 4

(a) a cluster of primary carbides in the specimen P 53 ($1^h/200\text{ }^\circ\text{C}$) with the corresponding diffraction pattern (b)

tega je, tako iz TEM posnetka kot iz uklonske slike razviden začetek preorientacije med lamelami, kar je pravzaprav presenetljivo z ozirom na relativno nizko temperaturo popuščanja ($300\text{ }^\circ\text{C}$), saj je npr. znano,⁶ da pride do omembe vrednega okrevanja strukturnih defektov šele med popuščanjem nad $400\text{ }^\circ\text{C}$, kar pa je seveda odvisno od vpliva dodanih elementov.

Na sliki 7a sta prikazani obe vrsti izločkov, veliki ovalni izločki primarnih karbidov I in igličasti oz. lameralni sekundarni karbidi II, v vzorcu P 58 ($1^h/550\text{ }^\circ\text{C}$). Na sliki 7b sta prikazani dve skupini usmerjenih karbidov II, ki so nastali kot posledica interlamelnega izločanja. Meje med posameznimi lamelami so skoraj izginile, čeprav, kot je razvidno



Slika 5

(a) Primarni karbid (I) in sekundarni karbidi (II) v vzorcu P 54 ($1^h/250^\circ\text{C}$). Na pripadajoči uklonski sliki so vidni cementitni refleksi (K')

Fig. 5

(a) The primary carbide (I) and the secondary carbides (II) in the specimen P 54 ($1^h/250^\circ\text{C}$); In the corresponding diffraction pattern the cementite reflections (K') are visible.

iz uklonske slike, še vedno obstajajo manjše razlike v orientaciji med posameznimi področji (npr. skupina refleksov 011, ki ležijo na krogu K_1 ; slika 7c). Iz slike 7c je tudi razvidno nadaljnje povečanje intenzitete cementitnih refleksov.

Na sliki 7d je prikazana uklonska slika z razmeroma velike monokristalne osnove z orientacijo $\langle 111 \rangle$, pri čemer so cementitni refleksi »zastrti«.

Slika 7e predstavlja uklonsko sliko s področja, ki je vsebovalo osnovo (K_1 , K_2), izloček I (relativno močni regularni in superstrukturni refleksi) ter iz-

Slika 6

(a) Mikrostruktura vzorca P 55 ($1^h/300^\circ\text{C}$). Sekundarni karbidi so večji in pripadajoči refleksi izrazitejši

Fig. 6

(a) The microstructure of the specimen P 55 ($1^h/300^\circ\text{C}$). The secondary carbides are larger and the corresponding reflections (b) are more pronounced.

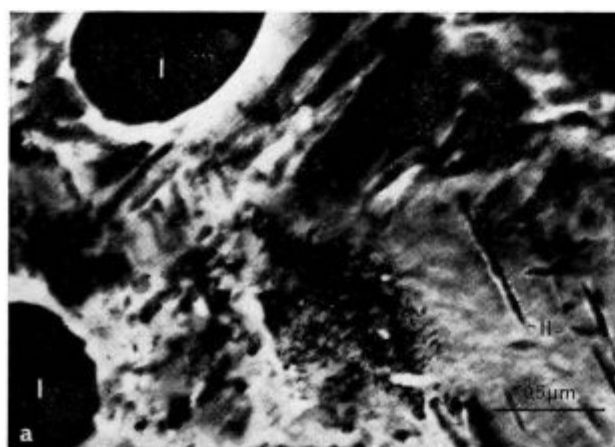
loček II (šibki, v glavnem neregularno razporejeni refleksi). Tudi v tem primeru je bilo možno regularne in superstrukturne reflekse pripisati kompleksnemu karbidu vrste I, oziroma ni bilo mogoče ugotoviti razlike v primeru s karbidom, ki je povzročil uklon, prikazan na sliki 2c, vzorec P 52).

Na levi strani slike 8a je prikazana končna faza sekundarnega izločanja. Podobno kot v prejšnjem primeru imajo karbidi obliko lamel (interlamelarni karbidi). Meje med posameznimi lamelami so iz-

ginile. Iz uklonske slike (slika 8b), ki je bila posneta v glavnem iz velikega karbida I, prikazanega na sliki 8a, je razvidno, da veliki karbid podobno kot v prejšnjem primeru, ni spremenil strukture in verjetno tudi sestave ne. Večina šibkih reflektov ustreza, podobno kot prej, cementitu oz. ortoromb-skemu karbidu M_3C . Poleg tega smo našli še dodatne šibke reflekse, katerim zaenkrat še ni bilo mogoče ugotoviti pripadnosti.

GLAVNE UGOTOVITVE RAZISKAV

Rezultate pričujočih raziskav — v celoti je bilo narejenih 109 posnetkov (55 TEM in 54 ED) — je mogoče strniti v tele zaključke:



Slika 7

- (a) Primarni (I) in sekundarni karbidi (II) v vzorcu P 58 ($1^b/550^\circ\text{C}$)
- (b) Skupina vzporednih sekundarnih karbidov, ki so nastali kot posledica interlamelnarnega izločanja
- (c) Pripadajoča uklonska slika s cementitnimi refleksi
- (d) Uklonska slika osnove v orientaciji $\langle 111 \rangle$ z »zastrtimi« cementitnimi refleksi
- (e) Uklonska slika primarnega karbida

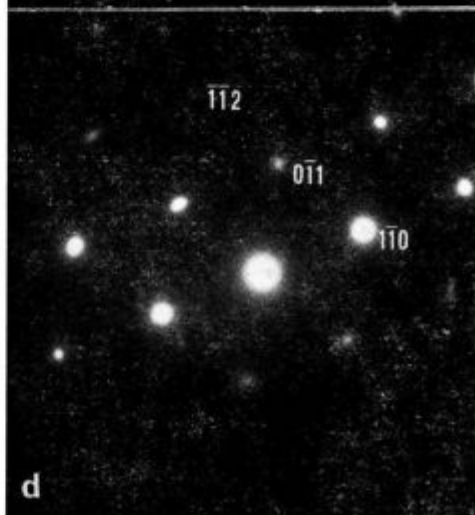
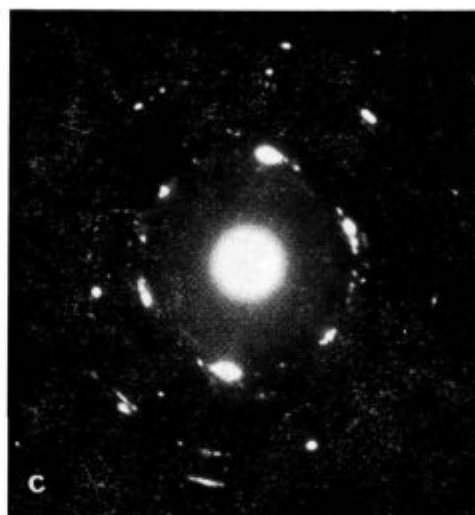


Fig. 7

- (a) The primary (I) and the secondary (II) carbides in the specimen P 58 ($1^b/550^\circ\text{C}$). (b) a group of parallel secondary carbides formed as a consequence of interlamellar precipitation. (c) corresponding diffraction pattern containing cementite reflections. (d) diffraction pattern from the base in $\langle 111 \rangle$ orientation with »veiled« cementite reflections. (e) diffraction pattern of the primary carbide.

— med postopnim popuščanjem kaljenih vzorcev pri višjih temperaturah je bil zaznan proces izločanja karbidov vrste M_3C (II — sekundarni karbidi);

— proces izločanja sekundarnih karbidov poteka v več stopnjah ($\eta - Fe_2C \rightarrow Fe_3C \rightarrow M_3C(?)$ ali $M_{3+x}C$) in je močno odvisen od mikrostrukturnih značilnosti kaljenih vzorcev;

— struktura in verjetno tudi sestava karbidov vrste M_7C_3 (I — primarni karbidi) se med popuščanjem vzorcev pri višjih temperaturah ni znatno spremenila. Podrobneje je bilo analiziranih 9 posnetkov izločkov I (M_7C_3) iz vzorcev P 52, P 53 in P 54 (nizke temperature) ter 11 posnetkov izločkov I iz P 58 in P 59 (visoke temperature);

— oblika primarnih karbidov (I) kaže, da ti karbidi nastajajo ali z normalnim izločanjem ter ostanejo nespremenjenih oblik (ovalni karbidi, veliki nekaj desetink mikrona) ali pa imajo zaradi značilnosti v tehnološkem procesu vroče predelave in toplotne obdelave nepravilne oblike (karbidi, veliki nekaj mikronov).

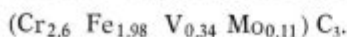
PRIMERJAVA Z REZULTATI OSTALIH RAZISKAV

V tabeli I so prikazani rezultati kemičnih analiz izolatov⁷ treh vzorcev iz serije P. Tabela vsebuje samo tiste elemente, katerih koncentracije se spreminjajo v večjem obsegu, kot je natančnost določanja koncentracije. V zadnjem stolpiču je prikazano razmerje med številom kovinskih in številom ogljikovih atomov v izolatu (»povprečni karbid«). Iz tabele je razvidno, da to razmerje s toplotno obdelavo vzorcev pri višjih temperaturah narašča, in sicer na račun železovih atomov. Slednje je zelo verjetno posledica sekundarnega izločanja karbidov, tj. procesa, ki je bil zaznan s TEM in ED.

Tabela I: Kemijske analize izolatov

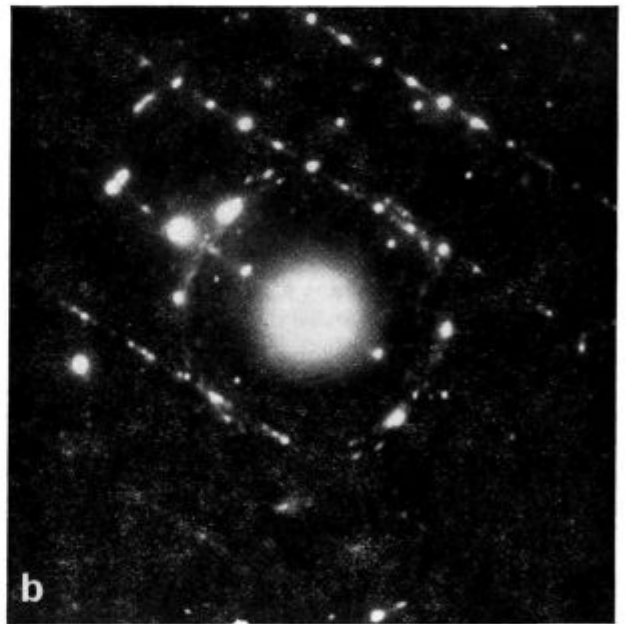
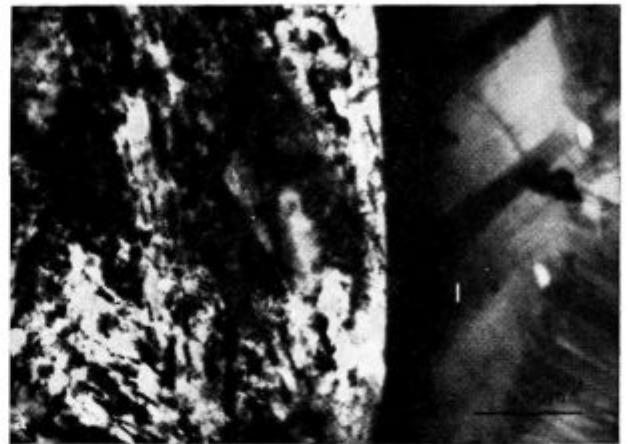
Vzorec	ut. % izol.	sestava izolata v %					R
		Fe	Cr	V	Mo	C	
P 51	13,0	31,5	38,4	5,05	3,04	10,2	1,68
P 53	13,7	34	41,5	5,17	2,72	10,4	1,77
P 58	16,6	38,6	37,2	4,28	2,46	8,53	2,13

Iz utežnega razmerja med posameznimi komponentami lahko napišemo atomsko sestavo »povprečnega« karbida v kaljenem vzorcu P 51 kot



Razmerje med posameznimi komponentami ($N_{Fe} : N_V : N_{Mo} = 60 : 12 : 4$) presenetljivo ustreza razmerju med maksimalnimi topnostmi posameznih komponent v karbidu Cr_7C_3 .³

Na sliki 9 so prikazani rezultati kvantitativne analize na elektronskem mikroanalizatorju.⁴ Iz slike je razvidno, da tudi v tem primeru razmerje med komponentami ($N_{Fe} : N_V : N_{Mo} = 60 : 12 : 4$) izredno dobro ustreza razmerju med maksimalnimi topnostmi omenjenih komponent v karbidu Cr_7C_3 .³



Slika 8

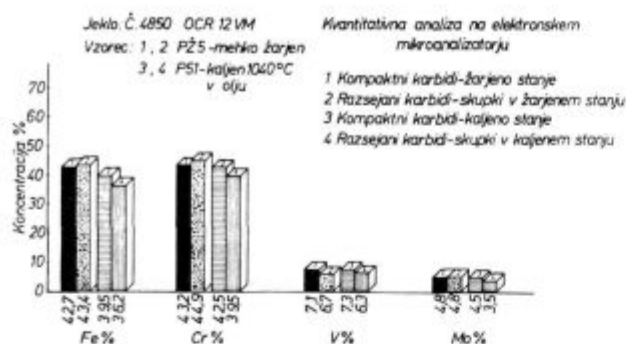
(a) Sekundarni karbidi (II) in primarni karbid (I) v vzorcu P 59 ($1^h/600^\circ C$) s pripadajočo uklonsko sliko (b)

Fig. 8

(a) The secondary carbides (II) and the primary carbide (I) in the specimen P 59 ($1^h/600^\circ C$) with the corresponding diffraction pattern (b).

Iz slike 9 je nadalje razvidno, da so med kompaktnimi karbidi in razsejanimi karbidi v kaljenem stanju razlike v sestavi minimalne!

Primerjava med 2 (žarjeno) in 4 (kaljeno) pove, da je v žarjenem stanju koncentracija železa in kroma v razsejanih karbidih večja kot v kaljenem stanju.



Slika 9

Kvantitativna analiza žarjenih in normalno kaljenih vzorcev jekla Č.4850-OCR 12 VM na elektronskem mikroanalizatorju

Fig. 9

A quantitative analysis of annealed and normally quenched specimens of the steel Č.4850-OCR 12 VM made on the electron microanalyzer.

To je lahko posledica izločanja sekundarnih karbidov (Fe_3C), procesa, ki je bil zaznan z TEM in ED, čeprav vemo, da je pri analizi drobnih razsejanih karbidov zajete tudi nekaj več obdajajoče osnove, bogatejše z železom in kromom.

Omembe vredno dejstvo je, da z elektronskim mikroanalizatorjem niso bile ugotovljene bistvene razlike med kaljenim vzorcem (P 51) in vzorcem, ki je bil kaljen ter nato popuščan na 700 °C (P 60), čeprav so TEM raziskave nedvomno pokazale, da pride med naknadnim popuščanjem do intenzivnega izločanja karbidov (Fe_3C).

V tabeli II so prikazane strukturne analize izolatov, dobljenih sicer na drugi vrsti vzorcev, vendar za jeklo s podobno sestavo.⁷

Tabela II: Strukturne analize izolatov.⁷

Vzorec	M_7C_1 (%)	$M_{23}C_6$ (%)	R
U 51	90	10	2,48
U 53	90	10	2,48
U 58	95	5	2,41

Razmerje med številom kovinskih in ogljikovih atomov (R) v zadnjem stolpiču kaže, v nasprotju s prej ugotovljenimi dejstvi (kemijske in elektronske analize), da pride med naknadnim popuščanjem pri višjih temperaturah do tvorbe karbidov, ki imajo v povprečju manj kovinskih atomov. Za razlago omenjenega dejstva bi bile potrebne dodatne, oz. podrobnejše informacije o strukturnih meritvah.*

Naknadna strukturna analiza vzorcev P 51, P 53 in P 58 je pokazala enako razmerje med karbidi vrste M_7C_1 in karbidi vrste $M_{23}C_6$, in sicer 9 : 1 v vseh treh vzorcih.

NADALJNI PROGRAM

V dosedanjih raziskavah so bile vse preiskave omejene na vzorce ene vrste jekla, ki so bili vsi enako kaljeni in nato različno popuščani. Z ozirom na dokazan pomen teh raziskav in zanimive ugotovitve bomo pri spoznavanju mehanizmov sprememb v mikrostrukturi in njihovih vplivov na lastnosti orodnega jekla lahko precej pridobili, če bomo v nadaljnjem programu raziskali še vzorce, toplotno obdelane pri drugačnih pogojih. Predvsem bo zanimiva razširitev teh raziskav na žarjene vzorce, podkaljene in pregrete pri kaljenju ter ustrezno popuščane.

Poleg tega pa bo zanimiva dopolnitev tudi raziskava drugih jekel iz raziskovalnega projekta v primerjavi z orodnimi jekli na bazi 5 % kroma z variantami ogljika 1 % za delo v hladnem in 0,35 % za delo v vročem ob tipičnih dodatkih molibdena in vanadija.

Ob primerjavah teh jekel naj bi raziskali in medsebojno primerjali naslednja stanja:

- normalno kaljeno in nizko popuščano,
- normalno kaljeno in visoko popuščano,
- nizko kaljeno in nizko popuščano,
- visoko kaljeno in visoko popuščano,
- normalno kaljeno, nizko popuščano in lomljeno pri -50 °C,
- normalno kaljeno, visoko popuščano in lomljeno pri $+400$ °C.

Pri vseh teh pogojih se izvaja v okviru raziskovalnega projekta preizkušanje žilavosti, trdote in spremljajoče preiskave, ki bodo raziskave TEM in ED zelo koristno dopolnile.

ZAKLJUČEK

Pričujoče raziskave so pokazale, da TEM predstavlja pravzaprav edino metodo, ki omogoča direktno in kompetentno spremljati proces izločanja sekundarnih karbidov (nekaj 100 Å široke in nekaj desetink mikrona dolge ploščice) med naknadnim segrevanjem kaljenih vzorcev. Nadalje je razvidno, da je proces izločanja sekundarnih karbidov odvisen od mikrostrukturnih značilnosti kaljenega vzorca (lamelarna zgradba primarnega martenzita, primarni karbidni izločki, itd.), kar ne-

Opomba na koncu članka

Rezultati opisanih TEM in ED raziskav so plod sodelovanja med železarno Ravne in inštitutom Jožef Stefan v Ljubljani. Preiskave na elektronskem mikroskopu so bile izvršene v okviru raziskovalne naloge U-IL/NG-139 (F-303 SK), ki jo financira raziskovalna skupnost Slovenije. Pri raziskavah je sodeloval tudi abiturient D. Božić, praktikant na IJS, s tem da je pripravil odlične vzorce za TEM raziskave.

dvomno močno vpliva na mehanske lastnosti materiala. Posebej bi bilo potrebno proučiti nastanek in strukturo primarnih karbidnih izločkov.

Primerjava rezultatov, dobljenih z različnimi tehnikami, kaže, da lahko edino koordinirane raziskave, ki dopolnjujejo druga drugo, vodijo k uspešnemu študiju tako kompleksnega procesa, kot je utrjevanje materiala z izločanjem karbidov.

Literatura

1. Kelly P. M., Nutting J., The Martensite Transformation in Carbon Steels, *Proceeding of Royal Society, (London) A 259* (1960) strani 45—58
2. Kurdjumov, G., Lyssak, L., The Application of Single Crystals to the Study of Tempered Martensite, *Journal of the Iron and Steel Institute (London) 156*, (1947) strani 29
3. Woodhead, J. H., Quarrel, A. G., Role of Carbides in Low-alloy Creep resisting Steels, *Journal of the Iron and Steel Institute (London) 203* (1965) strani 605—620
4. Rodič, J., Vodopivec, F., Ralič, B., Preiskave jekla Č.4850-OCR 12 VM na elektronskem mikroanalizatorju, *Železarski zbornik 10* (1976) št. 3, str. 145—156 (cit. 146)*
5. Hirotsu, Y., Nagakura, S., Electron microscopy and Diffraction Study of the Carbide Precipitated at the First

Stage of Tempering of Martensitic Medium, *Japan Institute of Metals (OMACHI, SENDAI 980) 15* (1974) strani 129—134

6. Speich, G. R., Leslie, W. C., Tempering of Steel, *Metalurgical Transactions (New York) 3* (1972) stran 1043—1054
7. Lavrič, T., Grešovnik, F.: Študij izolacije karbidov iz orodnih jekel, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, naloga MI-371 in MI-424, december 1975 (lit. 161)* in J. Rodič, pismo Ing. JRO/CP/V-74 z dne 21. 6. 1976.
- 101.* J. Rodič in sodelavci: Kompleksne raziskave ledeburitnih orodnih jekel, Raziskovalni projekt Železarne Ravne R-7221.
- 135.* J. Rodič in sodelavci: Razvoj metodike raziskav... visokolegiranih orodnih jekel ledeburitnega tipa — I. del, Poročilo Metalurškega inštituta in Železarne Ravne, naloga 237, september 1974.
- 144.* J. Rodič: Praktične izkušnje pri raziskavah ledeburitnih orodnih jekel z uporabo kvantitativne metalografije, *Železarski zbornik 9* (1975) šteв. 4, str. 217—238.
- 145.* J. Rodič: Uporaba rastrske elektronske mikroskopije pri raziskavah ledeburitnih orodnih jekel, *Železarski zbornik 10* (1976) št. 3, str. 125—144.
- 155.* J. Rodič, M. Pikalo: Primerjalne raziskave žilavosti ledeburitnih orodnih jekel z novo metodo Železarne Ravne, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani in Železarne Ravne — naloga MI-496, december 1976.

* Oznake literature po dokumentaciji projekta raziskav ledeburitnih orodnih jekel in publikacijah s tega področja.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anlasseffekte bei den hochlegierten Werkzeugstählen sind mittels der Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM) und der Elektronenbeugung (ED) untersucht worden. Das Anlassen bei niedrigen Temperaturen (1 Stunde bei der Temperatur von 100 bis 200° C) hat eine Ausscheidung von sehr feinen Karbiden (~100 Å) verursacht, welche am Anfang sehr schlecht definierte Form und Gefüge haben. In der Endstufe (1 Stunde bei 550 bzw. 600° C) sind diese in Form von 500 bis 1000 Å dicken und

rund 0,5 µm langen Lamellen mit einem orthorhombischen Gefüge des Fe₃C vorhanden. Neben dem ist es auch festgestellt worden, dass sich das Gefüge und die Zusammensetzung der primären Karbide der Reihe Cr₇C₃ mit einer ungefähren Zusammensetzung Cr_{2,6} Fe_{1,98} V_{0,34} Mo_{0,11} C₃, während des Anlassens nicht wesentlich verändert hat. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen der Eigenschaften, der chemischen Zusammensetzung, und der röntgenographischen Gefügeanalyse verglichen worden.

SUMMARY

The annealing effects in high-alloyed tool steels have been studied by TEM and ED. Annealing at low temperatures (1 hour at temperatures 100 and 200° C) resulted in formation of very small carbides (~100 Å) of ill-defined shape and structure, while during annealing at high temperatures (1 hour at 550° C or 600° C) approximately 500—1000 Å thick and 0,5 µm long lamellae of orthorhombic

Fe₃C were formed. Besides, it has been found that the structure and the composition of the so-called primary carbides with the composition (Cr_{2,6} Fe_{1,98} V_{0,34} Mo_{0,11})C₃ and the structure type of Cr₇C₃ have not changed essentially during the annealing. The obtained results were compared with the investigated mechanical properties, with the chemical composition, and the X-ray structure analysis.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффекты снятия напряжения были исследованы на высоколегированных инструментальных сталях методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и методом девиации электронов (ЭД). Снятие напряжения при низких т-вах (один час при 100 и 200° Ц) были причиной выделения очень мелких карбидов (~100 Å), толщиной прибл. 0,5 µm длинных ламель с орторомбической структурой Fe₃C.

Кроме этого также установлено, что структура и состав первичных карбидов вида Cr₇C₃ формулы прибл.

(Cr_{2,6} Fe_{1,98} V_{0,34} Mo_{0,11}) C₃ во время снятия напряжения существенно не изменилась. Полученные результаты были сравнены с результатами анализа химического состава и рентгеновским структурным анализом.