

Vliv obsahu uhlíku na rekrytalizační chování korozivzdorné oceli X6CrNiTi 18-10

Petr Celba

Vedoucí práce: Ing. Jana Sobotová Ph.D.

Abstrakt

Práce je zaměřena na studium vlivu obsahu uhlíku na rekrytalizační chování korozivzdorné austenitické oceli X6CrNiTi 18-10 při pēchování. K dispozici byly tři tavby tohoto materiálu s obsahy uhlíku 0,01 %, 0,05 % a 0,07 %. U sledovaných taveb bylo provedeno hodnocení vlivu obsahu uhlíku na velikost původního austenitického zrna a průběh odpevňovacích dějů a to s využitím metalografické analýzy a měření tvrdosti.

Klíčová slova

Vliv obsahu uhlíku, austenitická ocel, odpevňovací děje, velikost zrna

1. Úvod

Předložená práce je vstupní částí studie hodnotící vliv obsahu uhlíku na rekrytalizační chování korozivzdorné austenitické oceli X6CrNiTi 18-10 při pēchování.

Byly použity tři tavby tohoto materiálu s různým obsahem uhlíku, který v každém případě odpovídá předpisu dle normy (ČSN 10088 – maximálně 0,08 %). Pro materiál podobného složení (AISI 304 s obsahem uhlíku 0,02 % a 0,087 %) je známa porovnávací studie chování těchto ocelí při deformaci za tepla [1]. Předložená práce navazuje na výsledky publikované diplomové práce [2], které se věnovala studiu odpevňovacích dějů ve sledované oceli s obsahem uhlíku 0,07 % při různých způsobech tváření.

V práci je analyzován vliv obsahu uhlíku na velikost původního austenitického zrna a na průběhu odpevňovacích procesů u sledovaných taveb. Rekrytalizační chování je však možno z dosud získaných výsledků zatím jen odhadovat, protože vychází pouze z metalografického pozorování, měření tvrdosti a výpočtu odpevnění z naměřených tvrdostí. V dalším pokračování práce bude provedena podrobnější metalografická analýza doplněná o rentgenografickou analýzu.

2. Plastická deformace kovů

Je známo, že při plastické deformaci je kov uveden do stavu termodynamické nerovnováhy a dochází k výraznému nárůstu počtu poruch krystalické mřížky. Současně dochází k výraznému zpevnění (nárůst pevnosti, meze kluzu, tvrdosti a pokles tažnosti a houževnatosti) [3]. Při nižších teplotách deformace dochází ke zvyšování koncentrace

bodových poruch a tento nerovnovážný stav se za dané teploty může udržet. Při zvýšení teploty se v materiálu začínají odehrávat pochody, které se ho snaží dostat zpět do termodynamicky rovnovážného stavu. Tyto pochody se nazývají rekrystalizací materiálu.

3. Rekrystalizace

Při rekrystalizaci dochází k nahrazování deformovaných zrn nedeformovanými, oddělenými novými velkoúhlovými hranicemi. Rekrystalizace začíná při překročení rekrystalizační teploty, pro kterou platí podle [3]:

$$T_r = (0,35 \text{ až } 0,45)T_T \quad (1)$$

kde T_r je rekrystalizační teplota a T_T je termodynamická teplota tavení materiálu.

Rekrystalizace se rozděluje na:

- a) Primární a sekundární
- b) Statickou a dynamickou

Při primární rekrystalizaci dochází k pohybu velkoúhlových hranic zrn a ke vzniku nových zárodků nedeformovaných zrn stejné krystalické mřížky, které postupně rostou. Tato nová zrna jsou polyedrická a od tvářených zrn se liší velikostí. Hustota dislokací se vrací do normálního stavu před tvářením ($\rho = 10^{10}$ až 10^{12} m^{-2}). Orientaci, kterou tato nová zrna zaujímají, nazýváme rekrystalizační strukturou. Hnací silou primární rekrystalizace je uložená energie vzniklá za plastické deformace. Primární rekrystalizaci můžeme rozdělit na fázi nukleace a na fázi růstu zrn.

Sekundární rekrystalizace nastává v okamžiku, kdy se hranice rostoucích zrn vzájemně dotknou. Dochází při ní k nárůstu některých zrn na úkor zrn k nim sousedním, tato sousední zrna jsou většinou brzděna částicemi jiných fází. Zrna narostlá při sekundární rekrystalizaci mají výrazně odlišnou orientaci od sousedních zrn a obvykle i od střední orientace textury. Sekundární rekrystalizace se vyskytuje jen u některých typů kovů a je obvykle nežádoucím jevem, který způsobuje heterogenní hrubozrnnou strukturu [4].

Statická rekrystalizace je děj, který nastává při ohřevu tvářeného kovu na rekrystalizační teplotu. Rekrystalizace probíhající během tvářením za zvýšené teploty se nazývá dynamickou.

3.1 Dynamická rekrystalizace

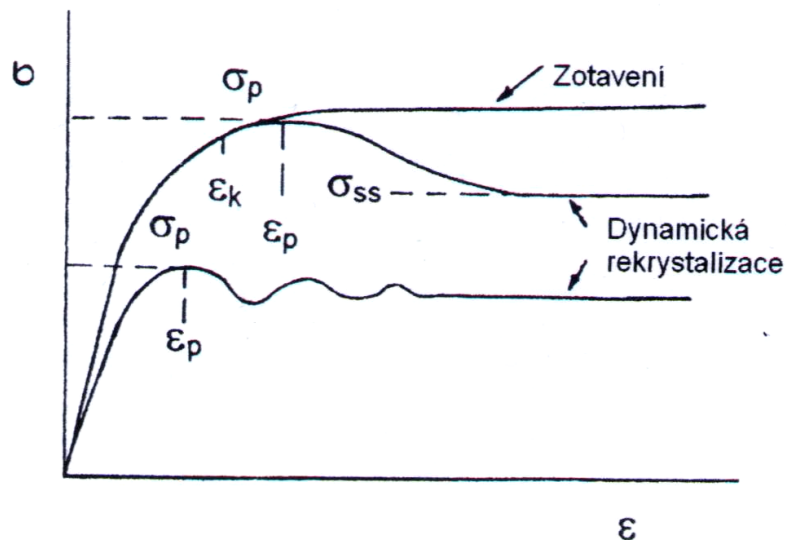
K dynamické rekrystalizaci dochází především u kovů s nízkou energií vrstevné chyby, kde se výrazně neuplatní dynamické zotavení. Dynamická rekrystalizace probíhá obdobným způsobem jako statická rekrystalizace, dochází k nukleaci a k růstu rekrystalizačních zárodků, má ale rozdílnou kinetiku. Zrna při dynamické rekrystalizaci rostou jen na určitou velikost, to je dáno souběžně probíhající deformací, která zapříčiňuje navýšení hustoty dislokací tvárné matrici a v již rekrystalizovaných zrnech. Tím se hnací síla pro jejich růst zmenšuje až do doby, kdy se růst zrna zastaví. V okolní nerekrystalizované matrici vzniknou podmínky pro další vznik zárodků a celá nukleace se opakuje. Nejlépe vystihují dynamickou rekrystalizaci křivky skutečné napětí – skutečná deformace jak je na obr. 1.

Při menších rychlostech deformace dochází cyklickému kolísání napětí, kdežto při vyšších rychlostech deformace napětí potom co dosáhne vrcholu, spadne na ustálenou

hodnotu. Dynamická rekrytalizace začíná již před vrcholem napětí, kterému odpovídá i velikost kritické deformace. Vztah pro výpočet deformace potřebné pro začátek deformace podle [5]:

$$\varepsilon_k \approx \frac{5\varepsilon_p}{6} \approx 0,83\varepsilon_p \quad (2)$$

Kde ε_k je deformace nutná pro začátek dynamické rekrytalizace a ε_p je deformace ve vrcholu napětí.



Obr. 1. Závislost skutečného napětí – skutečná deformace [2]

4. Vliv velikosti deformace

Stupně deformace lze rozdělit do několika skupin. Za malé deformace se považují deformace do 10 až 15 %, střední deformace jsou od 15 do 50 %, velké deformace od 50 do 90 % a extrémně velké deformace nad 90% (procenta udávají redukci tloušťky).

Při zkouškách pěchování, které jsou použity v této práci, se jedná o střední a velké deformace.

Je známo, že se při vysokých rychlostech deformace a velkých deformacích výrazně uplatňují jevy jako je dynamické zotavení a dynamická rekrytalizace [5].

5. Vliv obsahu uhlíku a jiných prvků

Studie [1] uvádí, že obsah uhlíku a dusíku má vliv na velikost energie vrstevné chyby korozivzdorných ocelí. Čím je obsah uhlíku a dusíku větší, tím se zvyšuje i energie vrstevné chyby, která vede ke stupňování příčného skluzu. V důsledku toho může být dynamická rekrytalizace zpožděna nebo dokonce potlačena.

Ve studii [1] se porovnávají oceli AISI 304L (obsah uhlíku 0,02 %) a AISI 304H (obsah uhlíku 0,087 %). V této studii nebyl zjištěn významný vliv obsahu uhlíku na podmínkách začátku dynamické rekrytalizace, ani na kinetiku dynamické rekrytalizace. Avramiho exponent byl zcela závislý na podmínkách tváření. Také vrcholy a ustálené napětí-ové stavy křivek napětí-deformace (obr.1) byly poměrně necitlivé na obsahu uhlíku. Jasný rozdíl vykazovaly ale hodnoty zpevnění a dynamického zotavení, zvláště při vysokých teplotách a nízkých rychlostech deformace. Hodnoty zpevnění a dynamického zotavení byly

pro ocel AISI 304H (obsah uhlíku 0,087 %) jasně vyšší než u oceli AISI 304L (obsah uhlíku 0,02%).

6. Zkoušený materiál

Zkoušeným materiálem je austenitická korozivzdorná ocel X6CrNiTi18-10. Chemické složení třech rozdílných taveb je uvedeno v tabulce 1, dále je uvedeno porovnání s chemickým složením dle norem.

Tabulka 1. – Porovnání chemického složení zkoušených materiálu s normami

Materiál	C %	Mn %	Si %	Cr %	Ni %	Ti %	P %	S %	ostatní prvky
ČSN EN 10088	max 0,08	max 2,00	max 1,00	17,0 - 19,0	9,5 - 12,0	min 5x%C	max 0,045	max 0,030	-
1.Zkoušený materiál z [2]	0,01	1,63	0,66	17,27	9,48	0,17	0,019	0,022	Cu 0,4
2. Zkoušený materiál	0,05	1,76	0,68	17,87	9,48	0,29	0,025	0,002	
3. Zkoušený materiál z [2]	0,07	1,39	0,73	18,20	10,30	0,48	0,022	0,007	Cu 0,06
DIN WNr. 1.4541	max 0,08	max 2,00	max 1,00	17,0 - 19,0	9,0 - 12,0	5x%C- 0,70	max 0,045	max 0,015	-

7. Zkoušky pēchováním

Pro zkoušky pēchováním byly použity vzorky o průměru 8 mm a výšce 15 mm. Vzorky byly provrtány a opatřeny manipulačním drátem.

Vzorky byly ohřívány v elektrické peci v korundovém zásypu, teplota přehřevu pece byla 1250 °C. Pro tváření byl použit padací buchar s hmotností beranu 11,6 kg (deformační rychlost $5,2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$) a velikost výškového úběru byla vymezena dorazy.

Bezprostředně po tváření byly vzorky ochlazeny do vody.

8. Příprava metalografických výbrusů

Všechny vzorky byly osově rozříznuty na metalografické pile a byly fixovány–vzorky pro mikroskopické pozorování do variduru, vzorky pro měření tvrdosti do bakelitu. Všechny vzorky byly mechanicky broušeny. Vzorky určené pro pozorování na mikroskopu byly po leštění a leptány v 10% kyselině šťavelové při napětí 10 V, doba leptání byla 30s – 1 minuta.

Struktura vzorků byla hodnocena pomocí světelné mikroskopie na mikroskopu Neophot 32 při zvětšeních $Z = 100x$.

9. Stanovení velikosti původního austenitického zrna

Velikost zrna byla stanovena dle normy ČSN 42 0462. Pro určení velikosti zrna byla použita lineární metoda, které se dá použít za předpokladu, že ve velikosti zrn nejsou příliš velké odlišnosti.

Velikost zrna byla vyhodnocena v programu NIS-Elements, ve kterém se položí úsečka (více úseček) na snímek sejmutý z mikroskopu o známé délce L (délka úsečky dělená zvětšením) a počítá se počet zrn N prořatých touto úsečkou. Zrna na konci úsečky, která nejsou prořata celá, se počítají jako polovina. Výpočet pro střední délku rovnoosých zrn udává následující vztah [6]:

$$\bar{L} = \frac{L}{N} \quad (3)$$

kde \bar{L} je střední délka úseku, L je celková délka úsečky (úseček) a N je počet prořatých zrn.

Na každém ze vzorků určeného pro stanovení původní velikosti austenitického zrna bylo provedeno 5 měření 5 úsečkami a výsledná hodnota byla zprůměrována.

10. Měření tvrdosti

Měření tvrdosti bylo provedeno měření podle Vickerse při zatížení 10 kg na tvrdoměru LECO V-100-C Tato metoda spočívá ve vtisknutí indentoru tvaru jehlanu se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136° do materiálu, výsledná tvrdost HV se vypočítá dle [7]:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

kde HV je tvrdost podle Vickerse, F je síla vtisku v kilopondech a d je délka úhlopříčky vtisku.

Výsledná tvrdost vzorků byla stanovena z 5-ti měření provedených v oblasti homogenní deformace vzorku [2].

11. Stanovení stupně odpevnění

Rekrystalizovaný podíl X_V (podíl rekrystalizovaných zrn ve struktuře) se obvykle určuje pomocí bodové analýzy a bude hodnocen v následující práci. Lze jej určit i jinou metodou než metalograficky.

Jednou z metod je určení na základě změřených hodnot tvrdostí deformovaného stavu HV_D , plně vyžíhaného stavu HV_z a tvrdostí jednotlivých stavů izotermicky žíhaných po dobu t HV_t . Stupeň odpevnění po době žíhání t lze potom určit ze vztahu [6]:

$$S = \frac{HV_D - HV_t}{HV_D - HV_z} \approx X_V \quad (5)$$

kde S je stupeň odpevnění.

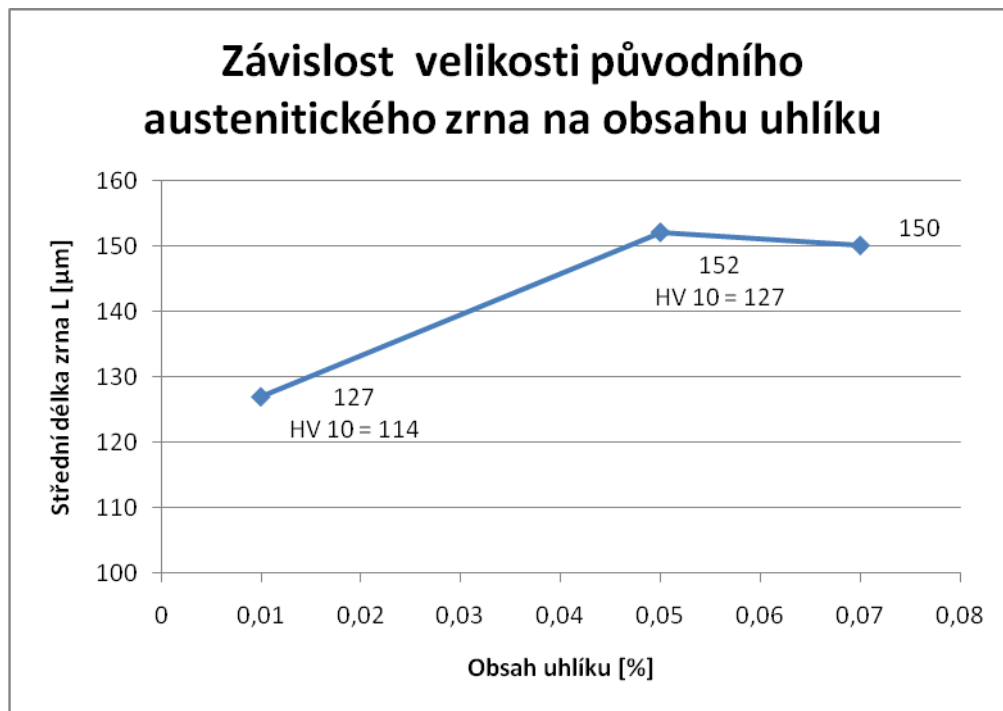
Při průběhu odpevnění statickou rekrystalizací by hodnoty X_V určené metalograficky a ze změn tvrdostí neměly vykazovat výraznější rozdíly. Dochází-li současně s rekrystalizací i k zotavování, jsou hodnoty X_V určené ze změn tvrdostí posunuty k vyšším hodnotám, zvláště u kratších žíhacích časů [5].

12. Výsledky a jejich diskuze

12.1 Velikost austenitického zrna v závislosti na obsahu uhlíku

Byla hodnocena velikost původního austenitického zrna po teplotě austenitizace 1250°C s výdrží 10 minut a následným ochlazením do vody. Vzorky s obsahem uhlíku 0,01% a 0,05% byly podrobeny metalografické analýze a měření tvrdosti, u vzorku s obsahem uhlíku 0,07% byly výsledky převzaty z [2].

Z obr. 2. je patrné, že dochází k nárůstu původního austenitického zrna mezi obsahy uhlíku 0,01% a 0,05%, od obsahu uhlíku 0,05% už jsou velikosti původního austenitického zrna téměř identické.

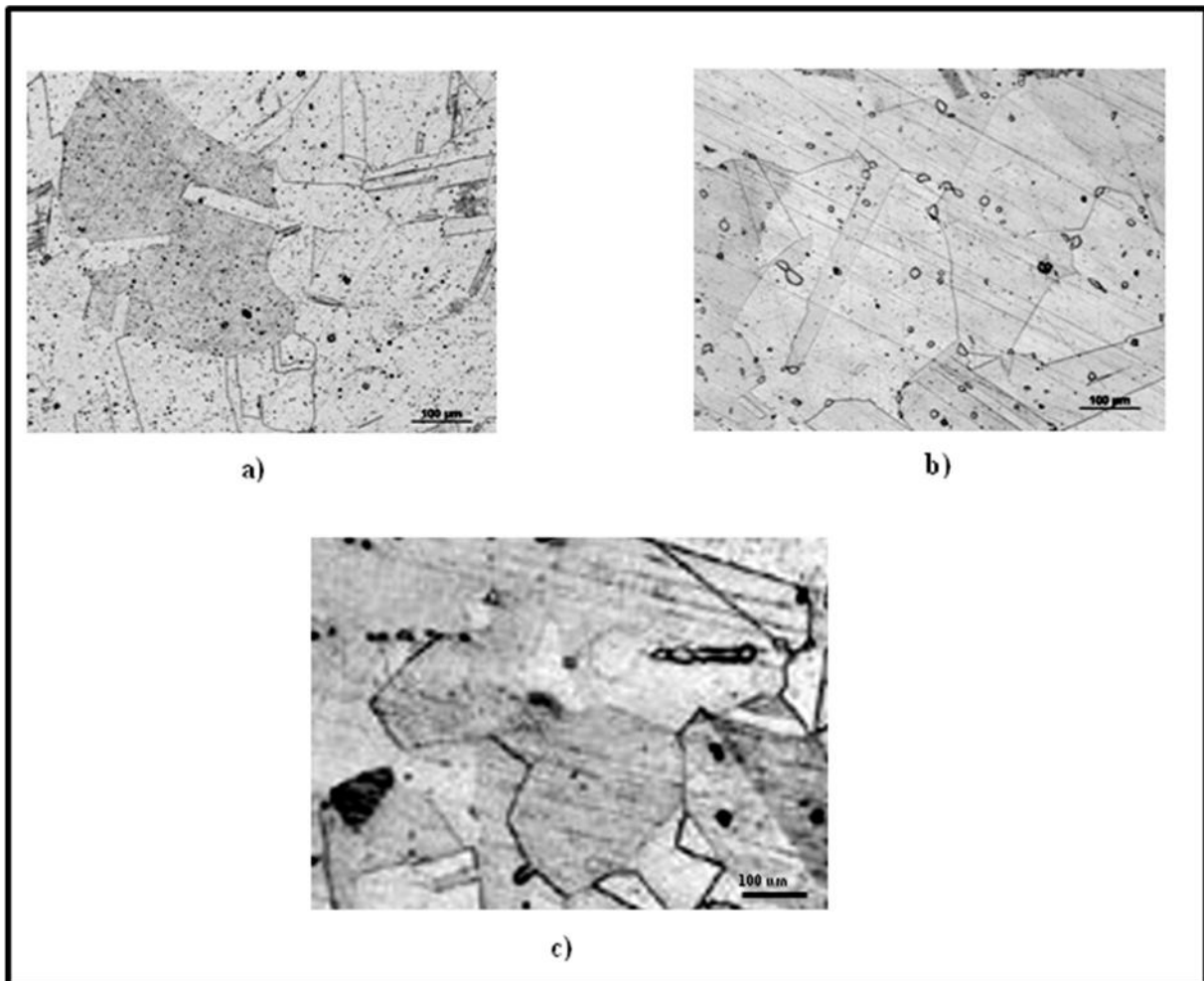


Obr. 2. – Graf závislosti velikosti původního austenitického zrna na obsahu uhlíku, austenitizace 1250°C/10 minut

Tvrdot oceli s nejnižším obsahem uhlíku je nižší ve srovnání s ocelí s 0,05 %, nejedná se však o zásadní rozdíl a lze předpokládat, že částečně vyšší tvrdost je dána právě vyšším obsahem uhlíku. Tvrdot vzorku u materiálu s obsahem uhlíku 0,07% bude doplněna v další práci.

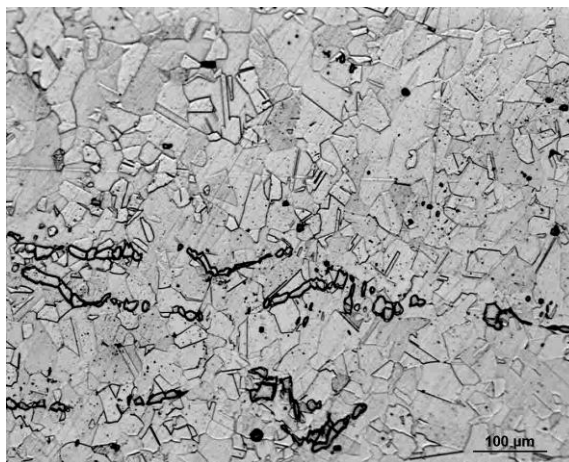
Fotografie struktur na obr. 3. doplňují výše uvedené výsledky. Mikrostruktury oceli s nejnižším a nejvyšším sledovaným obsahem uhlíku si svým charakterem odpovídají. Struktura oceli s 0,05 % C se liší výskytem malých zrn po hranicích původních austenitických zrn. Je možné předpokládat, že se jedná o nedostatečně naleptaný delta ferit.

Domněnka o výskytu delta feritu ve struktuře oceli s 0,05 % C byla potvrzena při metalografické analýze vzorků této tavby po zkouškách pýchování (obr.4).



Obr. 3. – Fotky struktur velikosti původního austenitického zrna, austenitizace 1250°C/10minut

- a) Velikost původního austenitického zrna oceli X6CrNiTi 18-10 obsah uhlíku 0,01%,
- b) Velikost původního austenitického zrna oceli X6CrNiTi 18-10 obsah uhlíku 0,05%,
- c) Velikost původního austenitického zrna oceli X6CrNiTi 18-10 obsah uhlíku 0,07%,



Obr. 4. – Struktura oceli X6CrNiTi 18-10 s obsahem uhlíku 0,05% s 30% deformací po pěchování za tepla s výskytem delta feritu.

Parametry austenitizace pro všechny sledované materiály byly převzaty z práce [2], podle které dochází k výskytu delta feritu ve struktuře až při použití teploty austenitizace 1300°C.

Výskyt delta feritu ve struktuře materiálu 2 by mohl být tedy způsoben nedodržením podmínek austenitizace, případně nepříznivým chemickým složením. Tím je myšlena kombinace obsahu uhlíku, chromu a niklu, které jak je známo, zásadním způsobem ovlivňují strukturu i mechanické a korozní vlastnosti austenitických ocelí. Tento vliv lze hodnotit pomocí ekvivalentů obsahu chromu a niklu, které pak dovolují vyhodnotit množství feritu ve struktuře na základě chemického složení.

Při studiu tvařitelnosti titanem stabilizovaných austenitických ocelí v litém stavu lze podle [8] použít pro výpočet ekvivalentů obsahu chromu a niklu následující vztahy:

$$E_{Ni} = Ni + 9C + 0,5Mn \quad (6)$$

Židek [9] uvádí následující vztahy pro výpočet obsahu feritu po tváření za tepla a pro výpočet ekvivalentů obsahu chromu:

$$F\% = -9,609 - 105,754C - 3,575Ni + 2,98Cr + 17,149 Ti + 3,362Mo \quad (7)$$

$$E_{Cr} = Cr + 1,9Si + 1,4Mo + 0,3Ti \quad (8)$$

Vypočtené ekvivalenty a podíly feritu po tváření za tepla jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2. – Tabulka chemického složení jednotlivých materiálů s vypočítanými podíly feritu a ekvivalenty chromu a niklu

Materiál	C %	Mn %	Si %	Cr %	Ni %	Ti %	Ferit	Ekvivalent chromu	Ekvivalent niklu
1. Zkoušený materiál	0,01	1,63	0,66	17,27	9,48	0,17	9,82	18,58	9,57
2. Zkoušený materiál	0,05	1,76	0,68	17,87	9,48	0,29	9,44	19,25	9,93
3. Zkoušený materiál z [2]	0,07	1,39	0,73	18,2	10,3	0,48	8,63	19,73	10,93

Z výsledků v tabulce 2 je patrné, že hodnoty ekvivalentů i podíl feritu po tváření za tepla u materiálu 2 odpovídá stejně jako obsah uhlíku vždy střední hodnotě. Z toho je možné usuzovat, že zřejmě přítomnost delta feritu ve struktuře materiálu 2 není způsobena chemickým složením. Tuto domněnku však bude třeba v další práci ověřit novými experimenty.

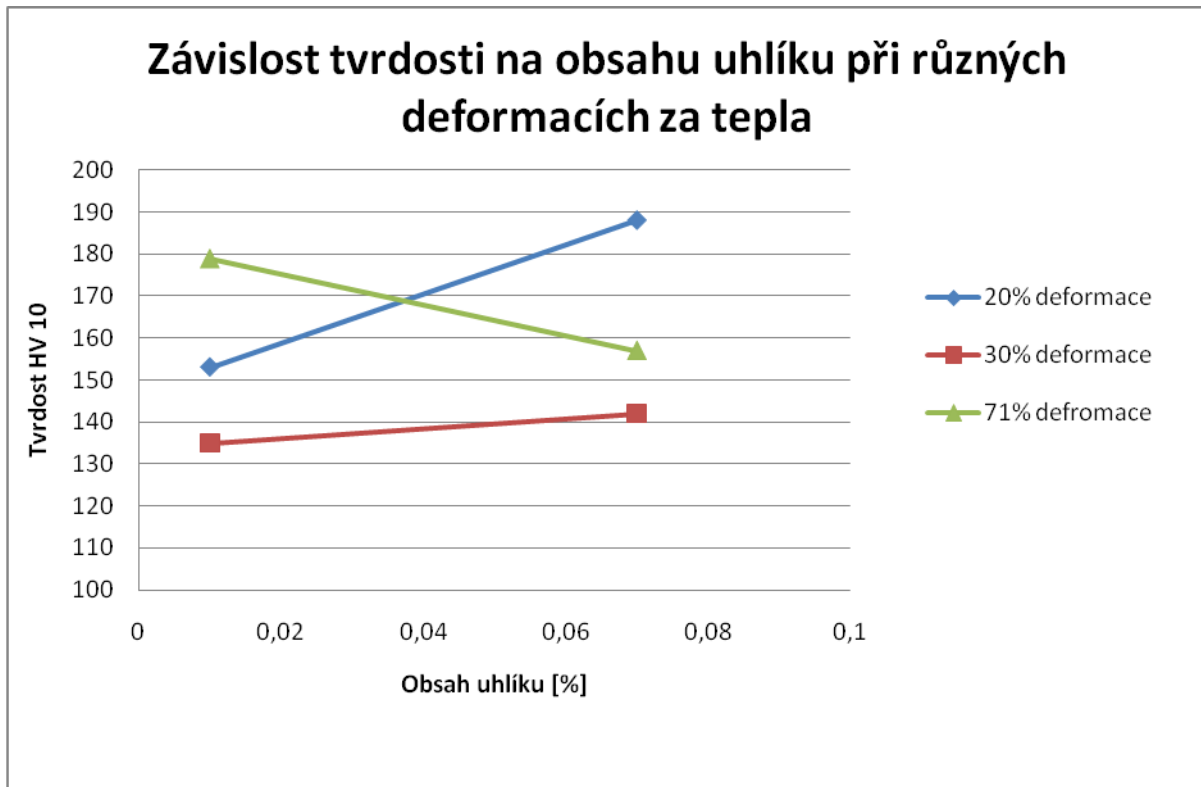
12.2 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost a strukturu po zkouškách petchování

Byla hodnocena tvrdost a struktura po zkouškách petchování při 20%, 30% a 71% deformaci u materiálu s 0,01 % C. Získané výsledky jsou porovnány s výsledky práce [2], která hodnotila totéž u materiálu s 0,07 % C. Výsledky pro ocel s 0,05 % C nejsou uvedeny z důvodu výskytu delta feritu ve struktuře.

Na obrázku 4 jsou změny tvrdosti v závislosti na obsahu uhlíku sledovaného materiálu. Je patrné, že u materiálu s obsahem uhlíku 0,07 % C dochází k výraznému poklesu tvrdosti v rozsahu deformací 20 až 30 %, který je dán nárůstem rekrystalizovaného podílu (obr.5).

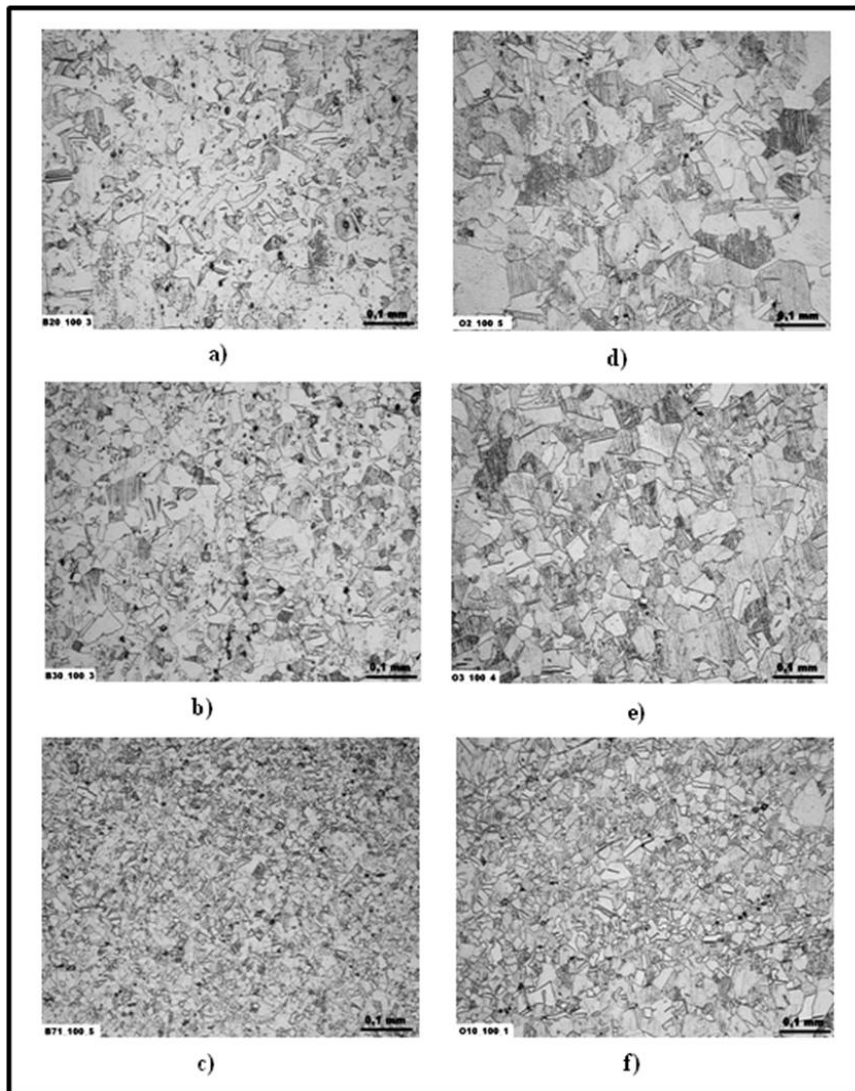
Tvrdość při 71% deformaci, kdy je struktura zcela rekrytalizována, zůstává vzhledem k rozptylu naměřených hodnot již téměř beze změny.

Obdobný trend výsledků byl očekáván i u materiálu s obsahem uhlíku 0,01 % C. Práce [9] uvádí, že čím větší původní austenitické zrna, tím pomaleji dynamická rekrytalizace probíhá. V souladu s tímto tvrzením u tohoto materiálu dochází k poklesu tvrdosti v rozsahu deformace 20 až 30 %, ale je to pokles méně výrazný proti materiálu s 0,07 % C a hodnoty tvrdosti jsou mírně nižší. V souladu s tím je i vzhled struktury, zdá se, že nárůst rekrytalizovaného podílu bude v tomto případě menší. V rekrytalizovaném stavu však tento materiál vykazuje výrazně vyšší tvrdost, kterou lze těžko vysvětlit a výsledek bude třeba v další práci ověřit.



Obr. 5. - Změny tvrdosti po pėchování v závislosti na obsahu uhlíku

Při porovnání struktur materiálu po zkouškách pėchováním je patrné, že výsledné struktury pro ocel s nižším obsahem uhlíku jsou jemnější. V pokračování práce bude provedeno vyhodnocení rekrytalizovaného podílu sledovaných ocelí a stanovení velikosti rekrytalizovaného zrna, které uvedené výsledky doplní.



Obr. 6. - Struktura oceli X6CrNiTi 18-10 s obsahem uhlíku 0,01% po pěchování

a) 20% deformace

b) 30% deformace

c) 71% deformace

Struktura oceli X6CrNiTi 18-10 s obsahem uhlíku 0,07% po pěchování

d) 20% deformace

e) 30% deformace

f) 71% deformace

13. Závěry

- S narůstajícím obsahem uhlíku u oceli X6CrNiTi 18-10 dochází k nárůstu velikosti původního austenitického zrna.
- Výsledná struktura po pěchování je jemnější u struktury, která vykazuje jemnější původní austenitické zrna.
- V oblasti deformací do 20 % naměřené tvrdosti naznačují zpomalení odpevňovacích dějů pro ocel s vyšším obsahem uhlíku.
- Při deformaci 30 % je výsledná tvrdost porovnatelná pro oba materiály.

Seznam symbolů

E_{Cr}	chromový ekvivalent	[-]
E_{Ni}	niklový ekvivalent	[-]
F	síla	[kp]
$F\%$	podíl feritu	[%]
d	délka úhlopříčky vtisku	[mm]
HV	tvrdost podle Vickerse	[-]
HV_d	tvrdost deformovaného stavu	[-]
HV_t	tvrdost stavu izoterm. žíhaného podobu t	[-]
HV_z	tvrdost plně vyžíhaného stavu	[-]
L	celková délka úsečky	[mm]
\bar{L}	střední délka úseku	[mm]
N	počet protátných zrn	[-]
S	stupeň odpevnění	[%]
T_r	teplota rekrytalizace	[K]
T_T	teplota tání	[K]
X_v	poměrný rekrytalizovaný objem	[%]
ε_k	deformace nutná pro začátek rekrytal.	[-]
ε_p	deformace ve vrcholu napětí	[-]
ρ	hustota dislokací	[m ⁻²]

Seznam použité literatury

- [1] EL Wahabi M., Cabrera J.M., Prado J.M.: *Hot working of two AISI 304 steels: a comparative study*, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2002
- [2] Krajánková A.: *Vliv způsobu a podmínek deformace na rekrytalizační chování austenitické oceli X6CrNiTi18-10*, ČVUT, Praha, 2007
- [3] Macek K., Zuna P. a kolektiv: *Strojírenské materiály*. ČVUT, Praha, 2003
- [4] Janovec J., Macek K., Zuna P.: *Fyzikální metalurgie*, ČVUT, Praha, 2008
- [5] Sedláček V. a kolektiv: *Zotavení a rekrytalizace*, Academia, Praha, 1985
- [6] Macek K. a kolektiv: *Materiálové inženýrství cvičení*, ČVUT, Praha, 2003
- [7] Ptáček L. a kolektiv: *Nauka o materiálu I.*, CERM, Brno, 2003
- [8] Číhal, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha : Academia, 1999
- [9] Židek, M.: *Metalurgická tvařitelnost ocelí za tepla a za studena*, Praha, 1995