

Hodnocení růstu zrna uhlíkových a nízkolegovaných nástrojových ocelí v závislosti na přítomnosti AlN

Bc. Jaroslav Víšek , Bc. Ladislav Nickel

Vedoucí práce prof. Ing. Petr Zuna, CSc., D.Eng.h.c.

Abstrakt

Príspevek se zabývá kinetikou růstu austenitického zrna uhlíkových ocelí a nízkolegovaných nástrojových ocelí DHQ3M a DHQ1 během ohřevu na tvářecí teploty. Sledován je vliv částic na velikost zrna a rekrytalizaci. Tyto typy ocelí jsou využívány pro výrobu hmotných výkovků. Cílem práce je popsat chování materiálu, během procesu tváření, k zamezení vzniku nežádoucí lokální hrubozrnnosti.

Klíčová slova

Mikrostruktura, růst zrna, mikroskopie, AlN

1. Úvod

Předložená práce je součástí širšího studia zabývajícího se problematikou chování materiálu během procesu výroby hmotných výkovků z uhlíkových a nízkolegovaných ocelí. Hodnotí růst zrna během ohřevu a výdrže na tvářecí teplotě.

Pro úspěšné zvládnutí technologického procesu je třeba zajistit dobré technologické vlastnosti, při zachování výstupních kvalitativních parametrů. Pro tuto studii je podstatný vliv přítomnosti částic nitridu hliníku, které výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti, velikost zrn a tvařitelnost. Zvýšené množství AlN tvařitelnost zhoršuje a způsobuje náchylnost oceli k praskání. Výsledky této práce slouží k optimalizaci výrobního procesu, eliminování nežádoucího růstu zrna a s tím souvisejícímu nárůstu finančních nákladů na výrobu.

2. Vliv přítomnosti AlN v oceli na tvařitelnost

Hliník je obvykle v oceli využíván jako dezoxidační prvek. Vyskytuje se ve formě vměstků, tuhého roztoku či nitridů. Kombinace přebytku hliníku jako dezoxidačního prvku a dusíku v oceli vede k vylučování jemných nitridů hliníku. Přítomnost nitridů ovlivňuje velikost zrna a zvyšuje pevnost oceli a tím i přetvárný odpor. Vylučování AlN v pásmu tvářecích teplot ztěžuje průběh deformace. Z hlediska tvářecího procesu jsou podstatné podmínky rozpouštění a vylučování částic AlN a jejich stability. Nitrid hliníku se rozpouští při 900-1100°C. Nárůst této teploty je přímo úměrný obsahu hliníku a dusíku v oceli, přičemž velikost částic nemá vliv na kinetiku rozpouštění. Velikost precipitátu však výrazně ovlivňuje tvařitelnost. Doba vylučování AlN je podstatně delší než doba rozpouštění a je funkcí teploty a struktury. Maximální rychlost vylučování je v okolí 800°C. Menší množství větších částic nepůsobí tak intenzivně na tvařitelnost jako drobný, četně vyloučený precipitát.

Velikost zrn je ovlivněna již primárně oxidem hliníku, který při tuhnutí zvyšuje počet zárodků. Následně pak ve spojení s dusíkem při fázových přeměnách zjemňuje výslednou strukturu vylučováním AlN. Rostoucí teplotou účinek částic AlN na zjemnění zrna klesá. Za vysokých teplot dochází k rychlému zhrubnutí zrna. Prudkým snížením tvařitelnosti za tepla nízkouhlíkových a nízkolegovaných ocelí při zvýšeném obsahu Al a N se zabývají tyto teorie.

2.1 Mechanická teorie působení nitridu hliníku

Je založena na předpokladu, že na pokles tvařitelnosti v oblasti teplot kolem 1000°C mají vliv vlastnosti a množství dezoxidačních přísad. Přítomnost nerozpuštěného AlN na hranicích zrn způsobuje kritické snížení tvařitelnosti. Toto je možno potlačit vyšším obsahem křemíku. Plně se dá odstranit stabilizací titanem, který díky vyšší afinitě k dusíku vytvoří své nitridy přednostně. Nitridy titanu se během tváření nevylučují a při ohřevu se téměř nerozpouštějí. Toho se lépe využívá u ocelí s nižším obsahem dusíku.

2.2 Fyzikálně-chemická teorie působení nitridu hliníku

Jiné vysvětlení snížení tvařitelnosti za tepla u nízkouhlíkových ocelí legovaných Al a N je popsáno na základě fyzikálně-chemického vlivu nitridu hliníku. Při teplotě kdy je tvařitelnost minimální je obsah AlN téměř nulový a nemůže tedy mechanicky způsobovat křehkost oceli, jak uvažuje první teorie. Její nárůst způsobuje jedna nebo více rovnovážných reakcí a závisí na kinetice deformace. Hlavní předpokládanou rovnovážnou reakcí je rozklad AlN na Al a N. V místech rozložených částic zůstává hliník segregován v austenitické struktuře. Dusík díky své vyšší pohyblivosti toto místo opouští. Hliník je feritotvorný prvek a tudíž v oblastech s jeho vyšší koncentrací dochází k tvorbě pásů feritické slitiny Fe-Al. Tato struktura existuje na hranicích zrn i při vysokých teplotách. Takto vzniklá dvoufázová struktura snižuje tvařitelnost. Přítomnost této struktury se projevuje intergranulárním lomem, nízkými hodnotami zúžení a prodloužení. Snížení tvařitelnosti způsobují především rozdílné mechanické vlastnosti feritu a austenitu a dále zbrždění uzdravovacích procesů základní austenitické matrice síťovým feritu.

3. Vliv přítomnosti AlN na strukturu

3.1 ovlivnění velikosti zrna

Částice AlN mají vliv na jemnozrnost struktury. Ty vyloučením po odlití tvoří překážky pohybu hranic zrn. Vylučování těchto částic je závislé na struktuře. Pro precipitaci ve feritu je třeba větší energie, což je spojeno s delšími časy než v austenitu. Nejvyšší rychlost vylučování je ve feriticko-austenitické oblasti v okolí teploty 800°C.

Vyloučené částice se rozpouštějí v pásu teplot, který se zvyšuje s vzrůstajícím obsahem hliníku a dusíku. K rozpouštění AlN dochází poměrně rychle, např. při obsazích Al do 0,050% se dosahuje rovnovážného stavu do 4 a 6 minut, dle obsahu dusíku, který zvyšuje stabilitu. Ve chvíli kdy ztratí částice AlN rozpouštěním brzdicí účinek dochází k urychlenému růstu zrna. [1]

3.2 Vzájemné ovlivnění rekrytalizace a precipitace

Průběh rekrytalizace a precipitace je výrazně ovlivněn deformačním stavem materiálu, tedy uložené deformační energie. Množství a velikost částic AlN přítomných v oceli již při tváření má vliv na rychlost rekrytalizace. Při pomalém ochlazování či výdrži na teplotě probíhá precipitace nových jemných semikoherentních částic. Ty účinně brzdí pohyb hranic zrn a tím zpomalují nebo zcela zbrzdí průběh statické rekrytalizace. Zhrubnutím tyto částice ztrácí brzdný účinek a umožňují tedy další průběh rekrytalizace.

V případě deformovaných vzorků zvýšená dislokační hustota výrazně zvyšuje množství

nukleačních míst pro precipitaci a vede k tvorbě velkého množství rovnoměrně rozloženého jemného precipitátu. Ve stavu bez deformace se vyskytuje hrubší precipitát [1][2].

4. Experimentální část

Materiál poskytla firma Pilsen Steel s.r.o. Jedná se o části volně kovaných výkovků. První etapou hodnocení procesů ve sledovaných ocelích během výroby je monitorování kinetiky růstu austenitického zrna. Dodané oceli jsou o tomto chemickém složení tab. 1. a 2. Tavba E je experimentální se zvýšeným obsahem dusíku.

Tabulka 1. – Chemické složení ocelí

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W
DHQ3M	0,85	0,57	0,72	0,009	0,001	3,25	0,18	0,57	0,02	0,006	0,01
DHQ1	0,84	0,27	0,74	0,007	0,001	2,19	0,18	0,34	0,01	0,005	0,01
C45E	0,45	0,75	0,19	0,005	0,003	0,09	---	---	---	---	---
E	0,51	0,56	0,26	0,019	0,006	0,07	---	---	---	---	---

Tabulka 2. – Chemické složení ocelí (pokračování)

	Cu	Al	Sn	Sb	As	Co	B	Ca	N	Al/N
DHQ3M	0,19	0,021	0,015	0,0023	0,007	0,010	0,0004	0,0003	0,007	3
DHQ1	0,12	0,024	0,008	0,0018	0,006	0,008	0,0004	0,0001	0,006	4
C45E	---	0,021	---	---	---	---	---	---	0,008	2,625
E	---	0,026	---	---	---	---	---	---	0,010	2,6

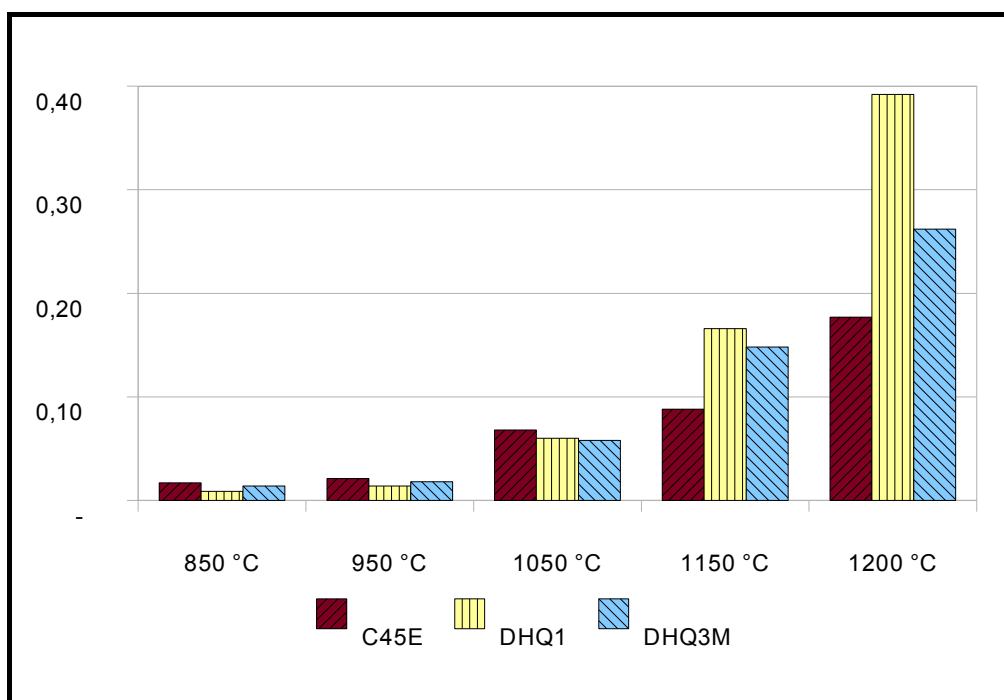
Z dodaného experimentálního materiálu, byly připraveny vzorky cca 15x15mm pro hodnocení kinetiky růstu zrn. Vzorky byly ohřáty nad teplotu v pásmu 850-1200°C, a ponechány při výdrži 15 minut a 1 hodinu. Pro možnost hodnocení velikosti zrn austenitu při dané teplotě byly vzorky zakaleny do vody. Vzorky ochlazené v zásypu korundu podsypány litinovou drtí sloužily k hodnocení sekundární struktury. Pro metalografické hodnocení světelnou mikroskopií byly připraveny výkresy. Primární zrno bylo vyvoláno leptadlem na bázi kys. pikrové. Sekundární struktura byla zviditelněna 4 % Nitem, případně leptadlem Villela-Bain.

Detailnější strukturní analýza byla prováděna pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Jeol JSM 5410 ve spojení s energiově disperzním analyzátozem LINK AN 10/85S (EDS). Hodnocení precipitátů bylo prováděno na kolódiových replikách stínovaných chrómem a uhlíkových replikách s využitím transmisního elektronového mikroskopu Jeol JEM-2000 EX

5. Výsledky a jejich diskuze

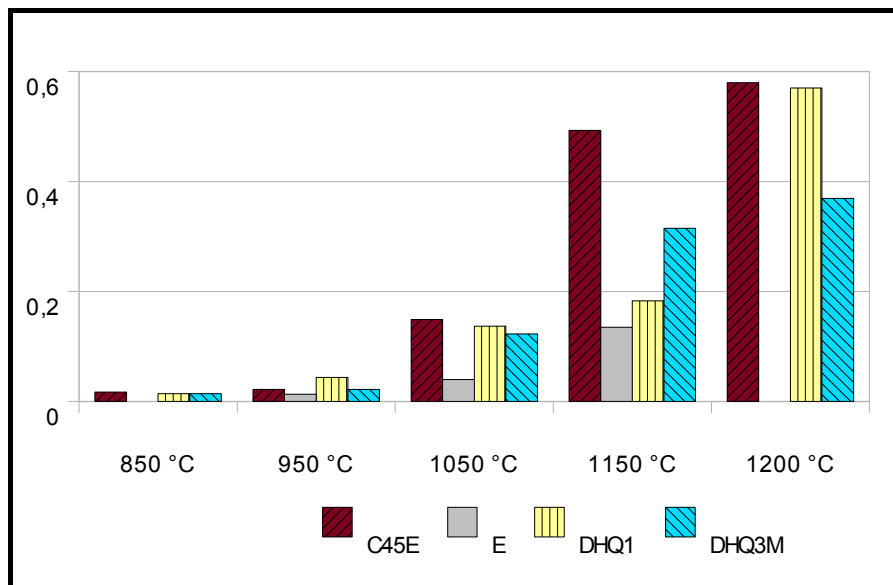
Ke stanovení velikosti zrn byla využita lineární metoda měření velikosti zrn. Pro dané oceli byly zjištěny tyto závislosti (Obr. 1. a 2.).

Růst velikosti austenitického zrna po 15 minutách žhání je znázornění v grafu na Obr. 1. Do teploty 950°C není hrubnutí zrna patrné u nízkolegovaných ocelí DHQ1 a DHQ3M a nízkouhlíkových oceli C45E a tavby E. Od 1150°C je zřetelný nárůst velikosti zrna pro všechny sledované oceli. Zhrubnutí zrna je nejvýraznější u oceli DHQ1 z důvodu nejnižšího obsahu mikrolegujících prvků.



Obr. 1. Kinetika růstu austenitického zrna pro 15 minut

Další graf (obr. 2.) zachycuje růst velikosti zrna při hodinových výdržích na sledovaných teplotách. Tendence růstu velikosti zrna jsou zachovány. Po jedné hodině žíhání oceli DHQ1 dochází pouze k nevýraznému zhrubnutí při teplotě 1150°C oproti 15 minutovému žíhání. Teplotně méně stabilní precipitáty jsou již z větší části rozpuštěny a začíná se projevovat efekt brždění přítomností teplotně stabilnějšího precipitátu. Teplotně stabilní precipitát, pravděpodobně TiN, brzdí nárůst velikosti zrna oceli DHQ3M ještě při teplotě 1200°C. Nejmenší tendence k nárůstu zrna byla pozorována u experimentální tavby E.



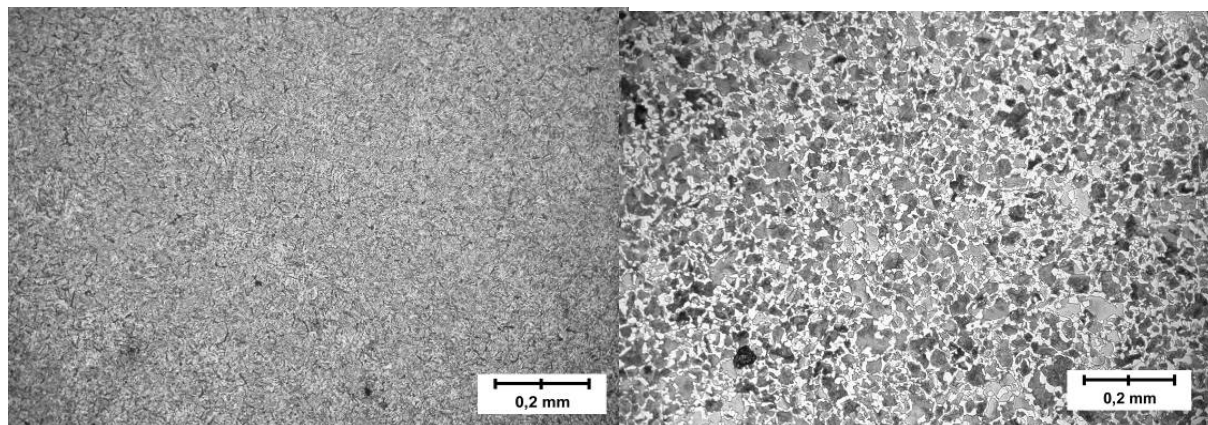
Obr. 2. Kinetika růstu austenitického zrna po 60 minut

Uvedené grafy byly sestaveny z většího souboru naměřených hodnot uvedených v tab. 3. pro sledované teploty a žíhací časy 15 a 60 minut.

Tabulka 3. – Velikost zrna zkoumaných ocelí pro kombinace teplota/čas

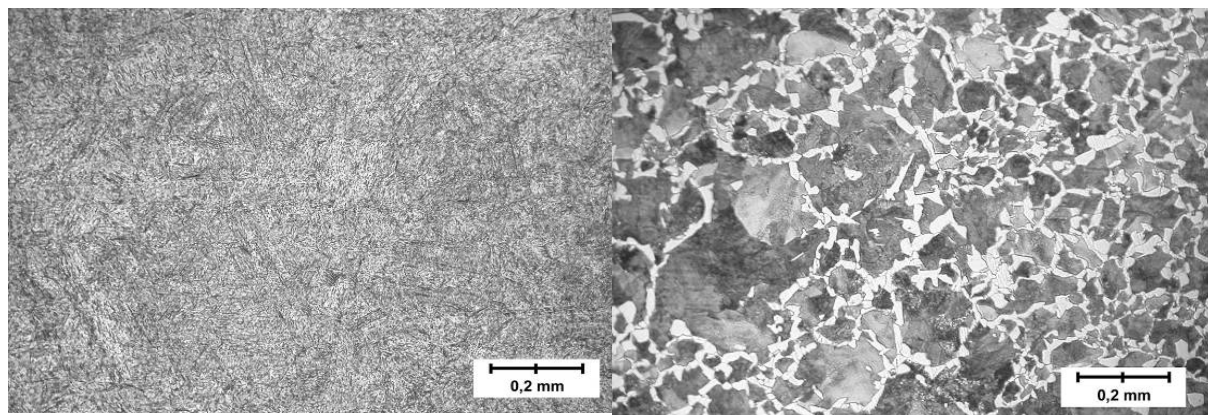
Ocel	Čas	teplota			
		850 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
C45E	15 min	0,02	0,02	0,07	0,09
	60 min	0,02	0,02	0,15	0,49
E	60 min	-	0,01	0,04	0,14
DHQ1	15 min	0,009	0,014	0,060	0,166
	60 min	0,01	0,04	0,14	0,18
DHQ3M	15 min	0,014	0,018	0,058	0,148
	60 min	0,014	0,022	0,123	0,315

Sekvence obrázků (obr. 3.- 8.) znázorňuje patrný růst austenitického zrna a vliv teploty žíhání na výslednou sekundární strukturu oceli C45E na vzorcích ochlazovaných v peci. [5]



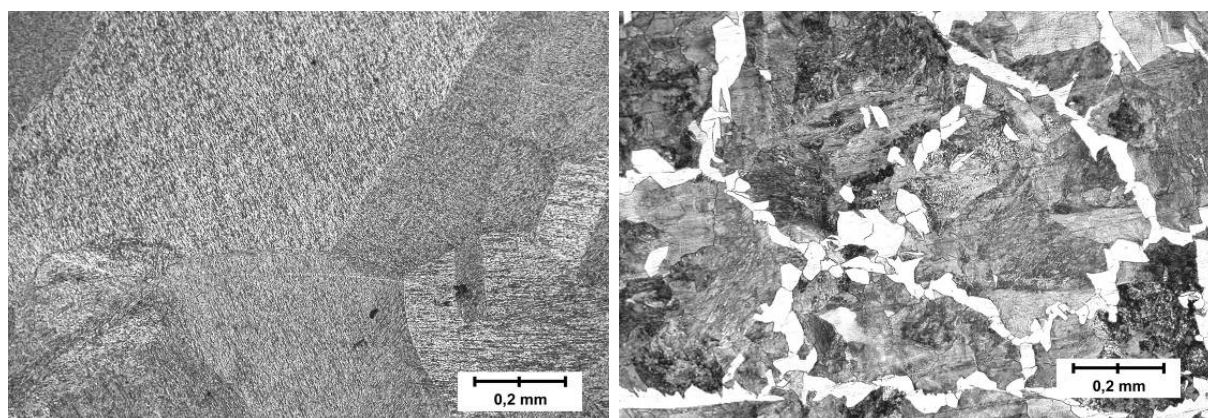
Obr. 3. 950 °C/ 1hodina / voda

Obr. 4. 950 °C/ 1hodina / pec



Obr. 5. 1050 °C/ 1 hodina / voda

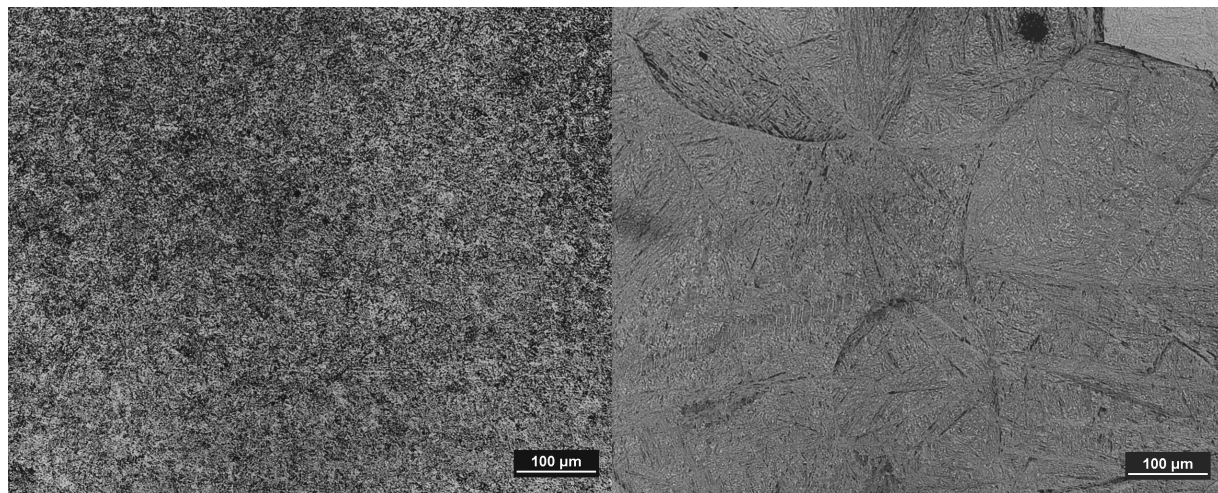
Obr. 6. 1050 °C/ 1hodina / pec



Obr. 7. 1200 °C/ 1 hodina / voda

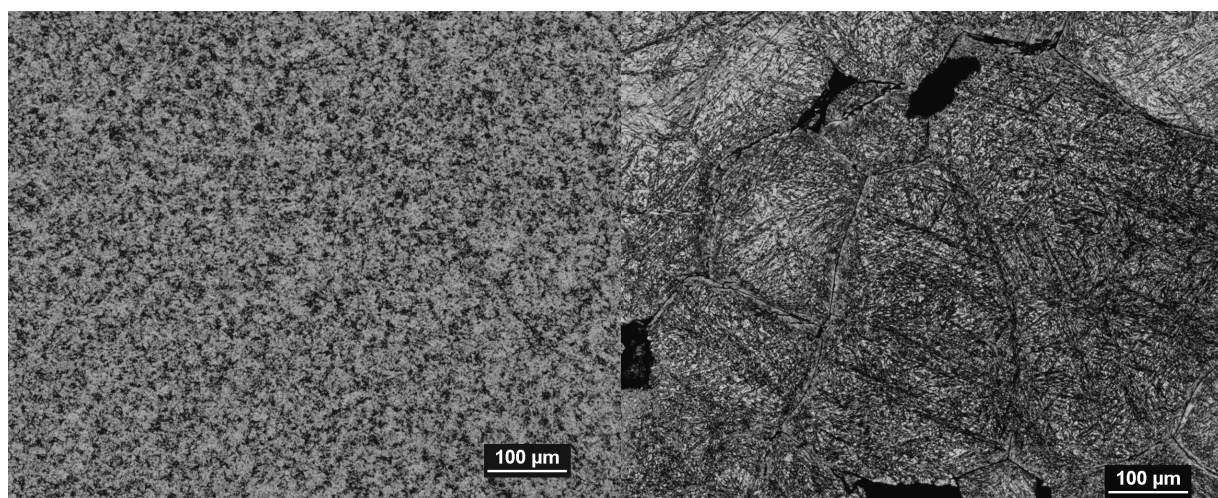
Obr. 8. 1200 °C/ 1 hodina / pec

Mikrostruktura vzorků z nízkolegovaných nástrojových ocelí DHQ1 a DHQM3 ochlazených po žíhání do vody jsou zachyceny na snímcích (Obr. 9.-12.). Je patrný výrazný nárůst velikosti zrna při porovnání vzorku žíhaných na teplotě 1150°C (Obr. 10. a 12.) oproti teplotě 850°C (Obr. 9 a 11.).



Obr. 9. Ocel DHQ1
850 °C/1 hodina / voda

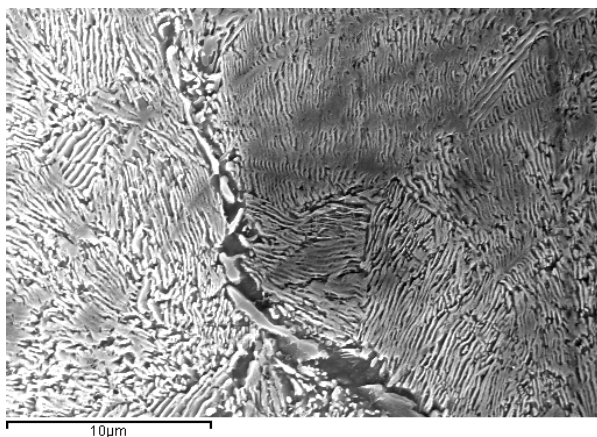
Obr. 10. Ocel DHQ1
1150 °C/1 hodina / voda



Obr. 11. Ocel DHQ3M
850 °C/1 hodina / voda

Obr. 12. Ocel DHQ3M
1150 °C/1 hodina / voda

Experimentální tavba E byla odlita se zvýšeným obsahem dusíku a hliníku za účelem možnosti snadnější identifikace nitridů. Feriticko-perlitická sekundární struktura v okolí primární hranice je dokumentovaná na obr. 13. Zvýšený obsah dusíku vedl k tvorbě dutin a zvýšeného množství komplexních vměstků viz. obr 14. a 15.

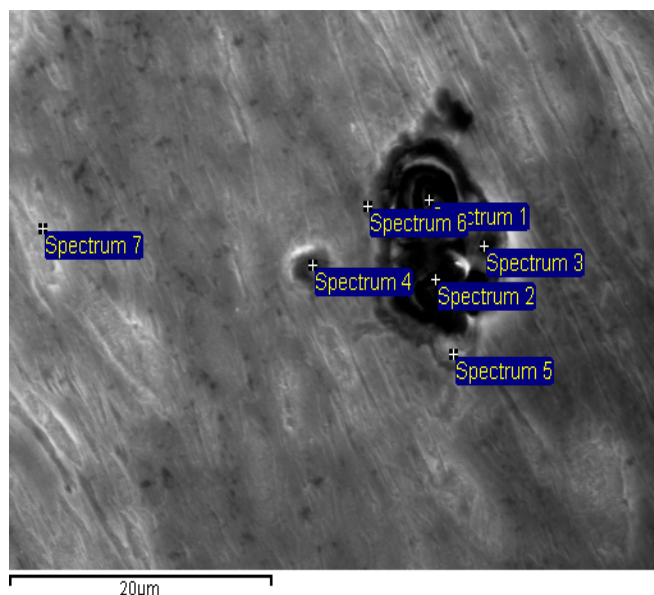


Obr. 13. sekundární struktura

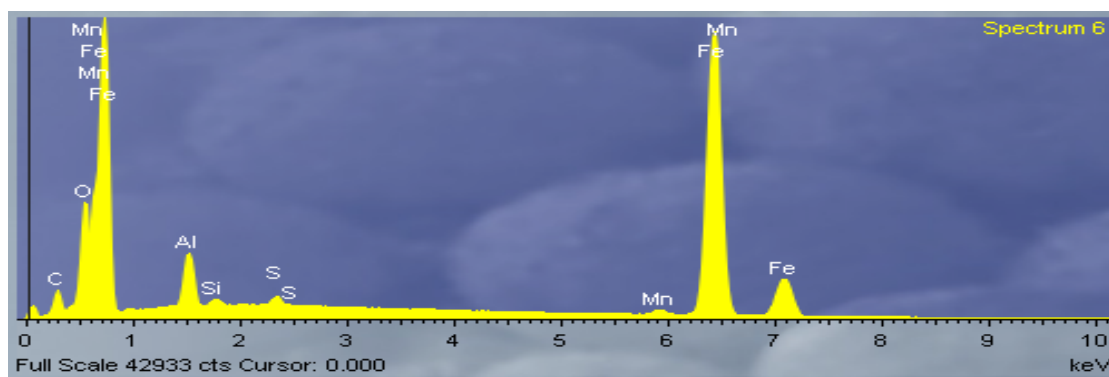


Obr. 14. Oxid hliníku s přechodovou oblastí vyloučeného AlN zvětšeno 5500x

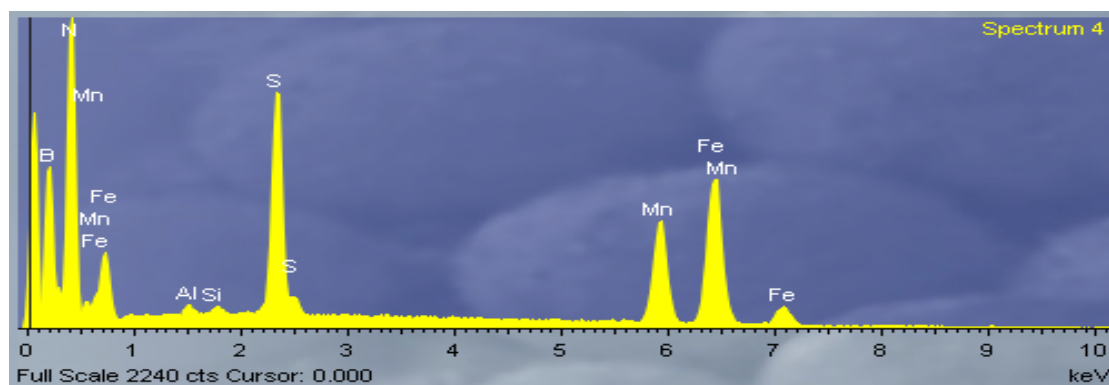
EDS mikroanalýzou částice (obr.15.) byla zjištěna oxidická-sulfidická báze vměstku obklopená nitridem hliníku. Spektrum chemického složení ve vybraných bodech je zdokumentováno na obr. 16. a 17. Oblast se zvýšeným obsahem hliníku a kyslíku dokumentuje spektrum na obr. 16. a dále oblast se zvýšeným podílem síry, manganu, železa a bóru obr. 17.



Obr. 15. komplexní vměstek

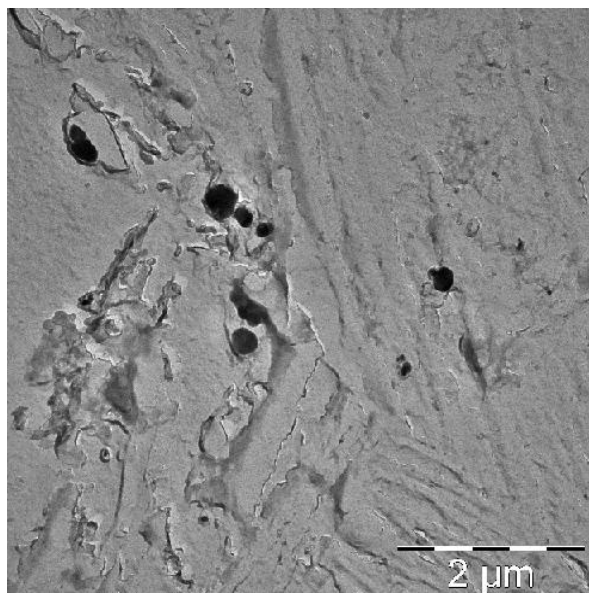


Obr. 16. mikroanalýza spektrum 6

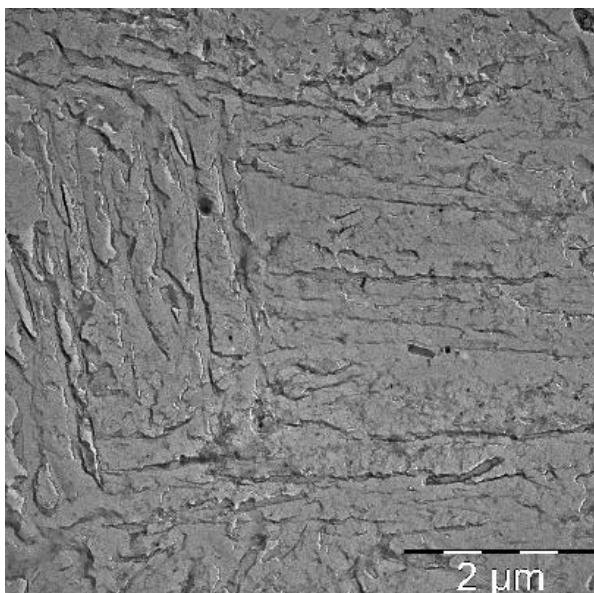


Obr. 17. mikroanalýza spektrum 4

Pro hodnocení precipitátu byly z tavby E zhotoveny kolodiové repliky stínované chromem a extrakční uhlíkové repliky. Identifikace částic AlN probíhala na základě difrakčních obrazců a morfologie částic [3]. Množství pozorovaných částic klesalo s rostoucí teplotou a žíhacími časy ve shodě se zjištěnou kinetikou růstu zrna. Velikost částic AlN a jejich hustotu při teplotách 950°C a 1150°C po hodině žíhání ilustrují obr.18. a obr. 19. [5]



Obr. 18. experimentální tavba 950 °C / 1h /
voda



Obr. 19. experimentální tavba 1150 °C / 1h /
voda

6. Závěr

Byly získány údaje o vlivu AlN na růst velikosti austenitického zrna uhlíkových ocelí typu C45E a nízkolegovaných nástrojových ocelí DHQ1 a DHQ3M při různých termomechanických podmínkách zpracování.

U sledovaných ocelí nedochází do teploty 950°C k výraznějšímu růstu velikosti austenitického zrna. V tavbě E a C45E je pohyb hranic zrn blokován přítomností částic AlN, které jsou za této teploty ještě stabilní.

Rozpouštění částic AlN při teplotě 1050°C vede k lokálnímu hrubnutí zrna. Intenzita hrubnutí závisí na obsahu Al a N.

Od teploty 1100°C již dochází k intenzivnímu hrubnutí zrna. Reziduální množství částic AlN již není schopno brzdit pohyb hranic zrn.

Dané výsledky jsou součástí úvodní studie chování materiálu v procesu výroby hmotných výkovek v rámci řešení projektu FR-TI 1/490.

Seznam symbolů

AlN nitrid hliníku

EDS energiově disperzní analýza

Seznam použité literatury

[1] Židek, M.: *Metallurgická tvaritelnost ocelí za tepla a za studena*. Aleko, Praha, 1995. ISBN 80-85341-45-X

[2] Gómez, M. – Rancel, L. – Medina, S.F.: Effect of aluminium and nitrogen on static recrystallization in V-microalloyed steels. In *Materials Science and Engineering A506*, page 165-173, Elsevier, 2009

[3] Furubayashi, E. – Endo, H. – Yoshida, H.: Effects of prior deformation on the distribution and morphology of AlN precipitates in iron. In *Materials Science and Engineering*, vol 14, page 129-130, Elsevier 1974

[4] Irvine, K.J. - Pickering, F.B.- Gladman, T.: Grain-refined C-Mn steels. In: *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1967

[5] Zuna, P. et al.: Ovlivnění struktury výkovků z oceli typu C35E podmínkami kovářského zpracování, *Metal* 2009, Ostrava 2009, ISBN 978-80-87294-03-1