

Kvantifikace strukturních změn v chrom-vanadové ledeburitické oceli v závislosti na teplotě austenitizace

Bc. Pavel Bílek

Ing. Jana Sobotová, Ph.D

Absrakt

Vzorky z Cr-V ledeburitické nástrojové oceli vyráběné práškovou metalurgií, Vanadis 6, byly austenitizovány při teplotách v rozsahu 1000 – 1200 °C a poté byli kaleny do oleje o pokojové teplotě. Strukturní změny byly pozorovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a k hodnocení byl použit software NIS Elements. Získané výsledky popisují, že karbidy typu M_7C_3 podléhají intenzivnímu rozpouštění do austenitu a nad teplotou 1100°C nebyli již dále detekovány. Na druhé straně, karbidy typu MC zůstávají téměř neovlivněny a symptomy rozpouštění byly objeveny pouze při teplotě austenitizace 1200°C. Sycení austenitu uhlíkem, chromem a částečně také vanadem vede ke zvýšení tvrdosti zakaleného materiálu. Maximu bylo zjištěno při teplotě austenitizace 1025°C.

Klíčová slova

Cr-V ledeburitická ocel, teplota austenitizace, karbidy, mikrostruktura, tvrdost.

1. Úvod

Skupina Cr-V ledeburitických ocelí je v současné době široce používána v různých odvětvích průmyslu, odkud jsou kladeny požadavky na vysokou výrobní stabilitu, spolehlivost, odolnost proti opotřebení, ale i plastické deformaci. [1]

Hlavním legujícím prvkem v Cr-V ledeburitických ocelích je chrom. Ten tvoří různé typy více či méně stabilních karbidů. Uvedené karbidy se snadno rozpouštějí v austenitu, který je poté sycen uhlíkem a legujícími prvky. Vysoký obsah legujících prvků v austenitu zajišťuje dobrou prokalitelnost materiálu. [2]

Dalším typickým prvkem Cr-V ledeburitických ocelí je vanad. Vanad má vysokou afinitu k uhlíku a tvoří velmi stabilní tvrdé MC karbidy. [3] Jejich přítomnost na jedné straně zhoršuje obrobitelnost, na druhé straně zlepšuje odolnost proti opotřebení. Vanad je v nástrojových ocelích jako legující prvek používán pro zvýšení prokalitelnosti. Oceli obsahující vanad jsou dále odolné proti hrubnutí zrna v průběhu austenitizace, což příznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti po tepelném zpracování. Brzdící efekt MC karbidů při hrubnutí austenitického zrna lze vysvětlit jejich velikostí a termickou stabilitou. [2]

Struktura a vlastnosti ledeburitických ocelí jsou závislé na charakteru matrice a na typu, množství, velikosti a rozložení karbidických fází. Vlastnosti nástrojových ocelí jsou dány superpozicí vlivu matrice a karbidů. Například tvrdost ve stavu po žíhání na měkko úzce souvisí s typem a množstvím karbidů. Matrice je feritická a výslednou tvrdost oceli významně neovlivňuje. Po austenitizaci a kalení je matrice tvořena martenzitem a její tvrdost významným způsobem ovlivňuje výslednou tvrdost ocelí. Bez přítomnosti karbidů v materiálu a jejich rozpouštění během austenitizace nelze získat dostatečnou tvrdost matrice po tepelném zpracování. Karbidy, které nepodléhají rozpouštění, pak brání hrubnutí zrna a zvyšují odolnost ocelí proti opotřebení. [1]

Karbidické fáze mají různou tepelnou stabilitu. Zatímco se některé z nich v průběhu austenitizace rozpouštějí do tuhého roztoku již při relativně nízkých teplotách, ostatní zůstávají ve struktuře až do teploty solidu. [2]

Pro výrobu nástrojů je nezbytné získat materiál ve stavu žíhaném na měkko k tomu, aby byla dosažena jeho minimální tvrdost. Na druhé straně, je nezbytné tepelně zpracovat nástroje z Cr-V ledeburitické oceli před použitím, protože správné tepelné zpracování dá materiálu tvrdost, houževnatost, odolnost proti opotřebení a další vlastnosti požadované pro dostatečnou funkčnost.

Standardní tepelné zpracování Cr-V ledeburitických ocelí se skládá z následujících kroků: austenitizace, výdrž na teplotě k rozpuštění určitého množství karbidů a k homogenizaci austenitu, ochlazování při pokojové (nebo záporné) teplotě a vícenásobné popouštění, obvykle na sekundární tvrdost. Po těchto procesech, tvrdost dosahuje až více než 60 HRC. [4]

Předložený příspěvek hodnotí vliv teploty austenitizace na množství, hustotu a velikost karbidických částic a dále na tvrdost Cr-V ledeburitické oceli.

2. Experiment

2.1 Materiál a zpracování

Experimentálním materiálem je práškovou metalurgií vyráběná ocel Vanadis 6 (2,1 %C, 1,0 %Si, 0,4 %Mn, 6,8 %Cr, 1,5 %Mo, 5,4 %V) [5]. Vzorky kruhového tvaru byly austenitizovány při teplotách 1000, 1025, 1050, 1075, 1100, 1150 a 1200°C po dobu 30 minut ve vakuové peci a následně zakaleny do oleje o pokojové teplotě. Z tepelně zpracovaného materiálu byly vzorky preparovány, broušeny, leštěny a leptány 2% roztokem Nitalu.

2.2. Experimentální metody

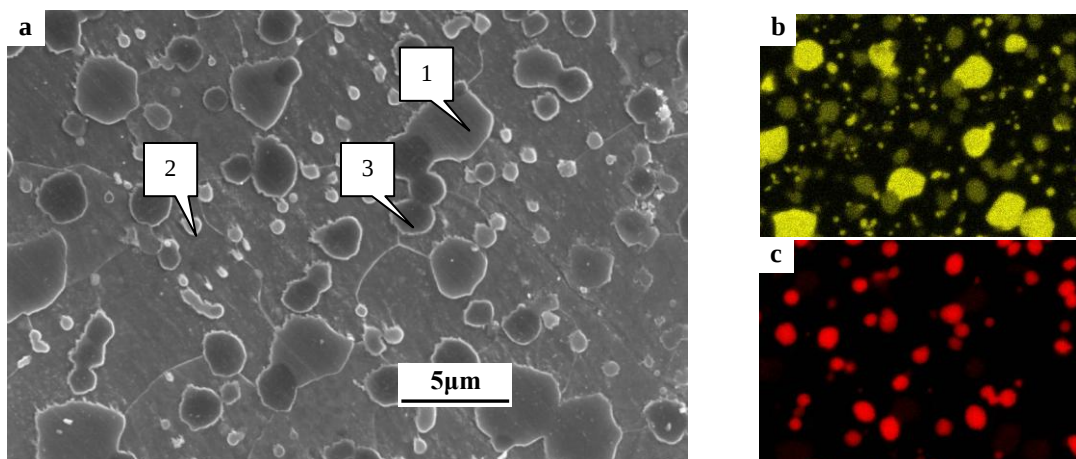
Mikrostrukturní analýza byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu JOEL 7600F při zvětšení 5000x. K identifikaci karbidických částic byla využita EDS analýza (mapping) na tomtéž zařízení při nastavení urychlovacího napětí 15 kV a standardní pracovní vzdálenosti 15 mm. Bylo provedeno 10 hodnocení strukturních změn pro všechny sledované teploty austenitizace.

Každý jednotlivý karbid na mikrosnímku byl identifikován porovnáním s rozložením (mapou) chromu a vanadu na odpovídající sledované ploše. K určení objemového podílu karbidů M_7C_3 a MC a dále také jejich velikosti a hustoty (počet částic na mm^2 metalografického vzorku) byl použit software NIS-Elements[®]. Hodnocen byl tepelně zpracovaný materiál i materiál ve stavu dodaném od výrobce. Ze získaných výsledků objemového podílu karbidů byla vypočtena střední hodnota a směrodatná odchylka. Velikost karbidů jako funkce teploty austenitizace byla hodnocena pomocí velikostních tříd.

Měření tvrdosti bylo provedeno normalizovanou Rockwellovou metodou C (HRC). Na každém vzorku se provedlo pět měření a byla vypočtena střední hodnota.

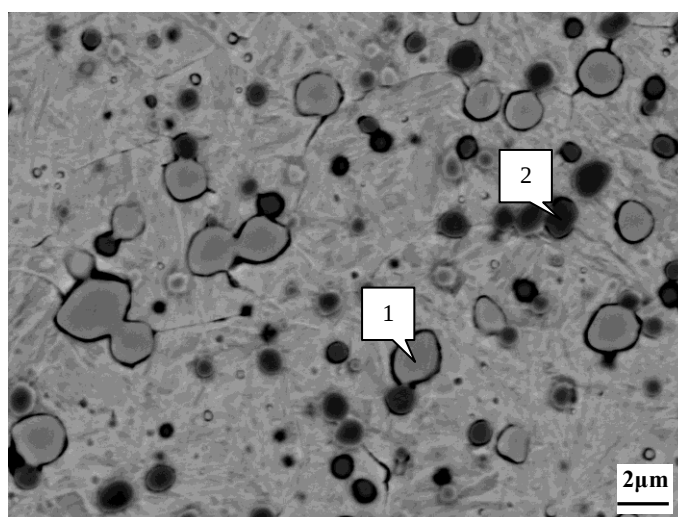
3. Výsledky a diskuse

Struktura oceli Vanadis 6 v dodaném stavu je tvořena maticí s rovnoměrně rozmístěnými karbidy (obr. 1a). Karbidy jsou dvojího typu. Větší karbidy (1) a stejně jako submikronové částice (2) jsou karbidy na bázi chromu (obr. 1b). Menší karbidy (3) jsou bohaté na vanad (obr. 1c). Dle [6] lze popsat, že karbidy na chromové bázi jsou M_7C_3 a vanadové částice jsou MC karbidy. Tvrdost materiálu v dodaném stavu byla 21,3 HRC.



Obr. 1 Mikrostruktura ledeburitické oceli Vanadis 6 ve stavu žíhaném na měkko:
a – celkový pohled (SEM), b – EDS mapa chromu z obrázku 1a, c – EDS mapa vanadu z obrázku 1a.

Zakalená struktura obsahuje martenzit, zbytkový austenit a dva typy nerozpuštěných karbidů (obr. 2). Na základě předešlého pozorování, větší a světlejší částice odpovídají M_7C_3 karbidům (1) a naopak menší a tmavší odpovídají karbidům typu MC (2).



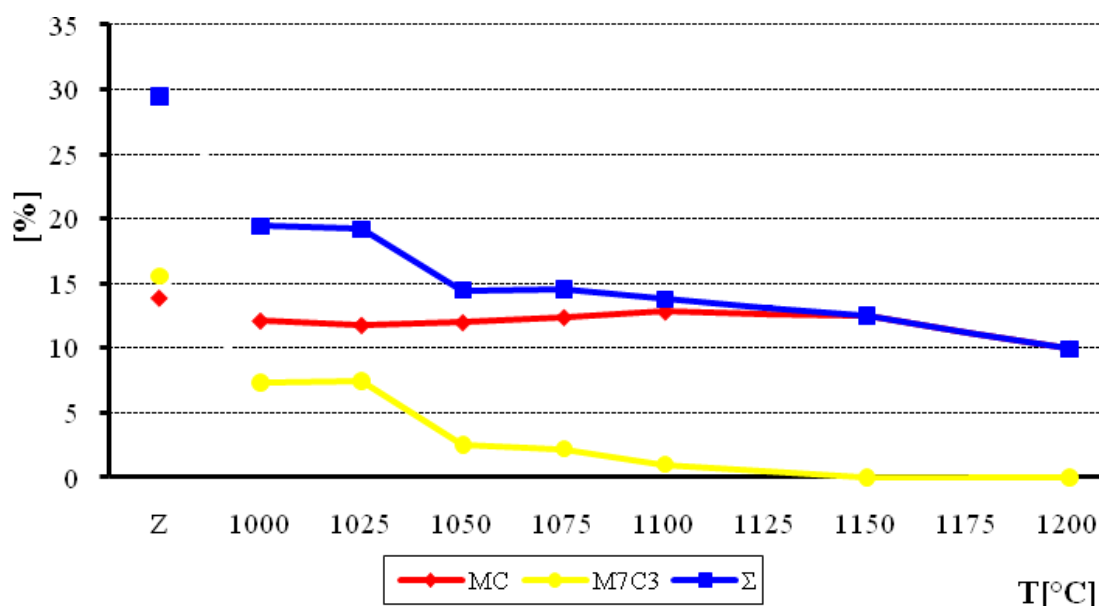
Obr. 2 Mikrostruktura ledeburitické oceli Vanadis 6 po tepelném zpracování.

Objemový podíl karbidů M_7C_3 a MC spolu s celkovým množstvím karbidů jako funkce teploty austenitizace je na obr. 3, respektive v tabulce 1. Ve stavu žíhaném na měkko materiál obsahuje 29,5 % karbidů. Objemový podíl M_7C_3 karbidů je 15,6 % a karbidu MC 13,9 %. Austenitizace vede k rozpouštění karbidů do tuhého roztoku. Přednostně se rozpouští karbidy typu M_7C_3 . Při teplotě austenitizace 1000°C je jejich podíl 7,3 % a dále klesá se vzrůstající teplotou austenitizace. Při teplotě vyšší než 1100°C nebyly již karbidy M_7C_3 pozorovány.

Objemový podíl MC karbidů klesá se vzrůstající teplotou austenitizace pouze mírně až do teploty 1150°C. Nad touto teplotou je jejich pokles výraznější.

Z obr. 3 je patrné, že zatímco karbidy M_7C_3 se v průběhu ohřevu na austenitizační teplotu postupně kompletně rozpouštějí v austenitu, fáze MC zůstává velmi stabilní až do vysokých teplot. Částečné rozpouštění těchto karbidů bylo sledováno až při teplotě okolo 1200°C.

Písmeno Z v tabulkách a grafech značí základní stav, ve kterém byl materiál dodán. Jedná se o stav po žíhání na měkko.



Obr. 3 Množství karbidů v ledeburitické oceli Vanadis 6 v závislosti na teplotě austenitizace.

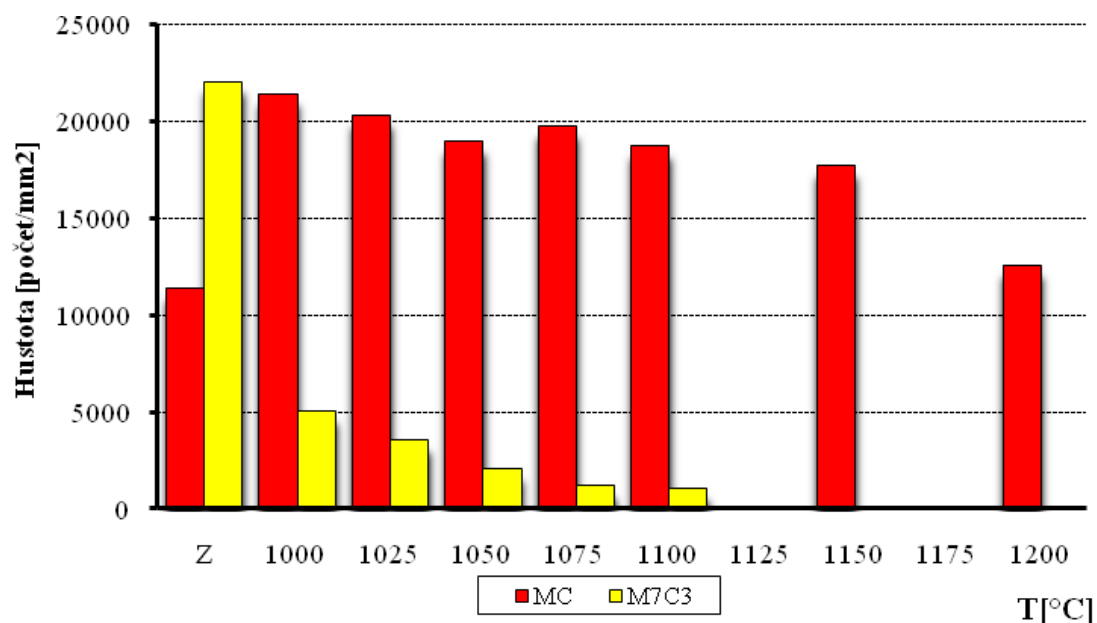
Tabulka 1 – Množství karbidů v oceli Vanadis 6 pro různé teploty austenitizace.

[%]	Z	1000°C	1025°C	1050°C	1075°C	1100°C	1150°C	1200°C
MC	13,87 ± 1,90	12,09 ± 0,83	11,75 ± 1,33	11,96 ± 1,49	12,36 ± 1,17	12,79 ± 1,07	12,51 ± 1,75	9,93 ± 1,58
M ₇ C ₃	15,59 ± 1,69	7,33 ± 2,03	7,45 ± 2,15	2,51 ± 0,84	2,18 ± 1,91	0,99 ± 0,53	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Σ	29,46	19,42	19,20	14,47	14,53	13,78	12,51	9,93

Závislost hustoty karbidů na teplotě austenitizace (obr. 4, respektive tabulka 2) má obdobný charakter jako závislost objemového podílu na teplotě austenitizace (obr. 3). Se vzrůstající teplotou klesá hustota M₇C₃ karbidů. Při teplotě austenitizace 1000°C je hustota 5023 /mm² a při teplotě 1100°C již pouze 1023 /mm². Austenitizace nad touto teplotou vede ke kompletnímu rozpuštění M₇C₃ karbidů do matrice. Hustota MC karbidů klesá velmi mírně až do teploty 1150°C na hodnotu 17 698 /mm². Významný pokles hustoty MC karbidů na 12 558 /mm² byl pozorován až při teplotě austenitizace 1200°C.

Velikostní rozdělení MC karbidů v závislosti na teplotě austenitizace je na obr. 5, respektive v tabulce 3. Z obrázku je patrné, že jemnější částice se v omezené míře rozpouštějí v austenitu, větší částice zůstávají prakticky nedotčeny.

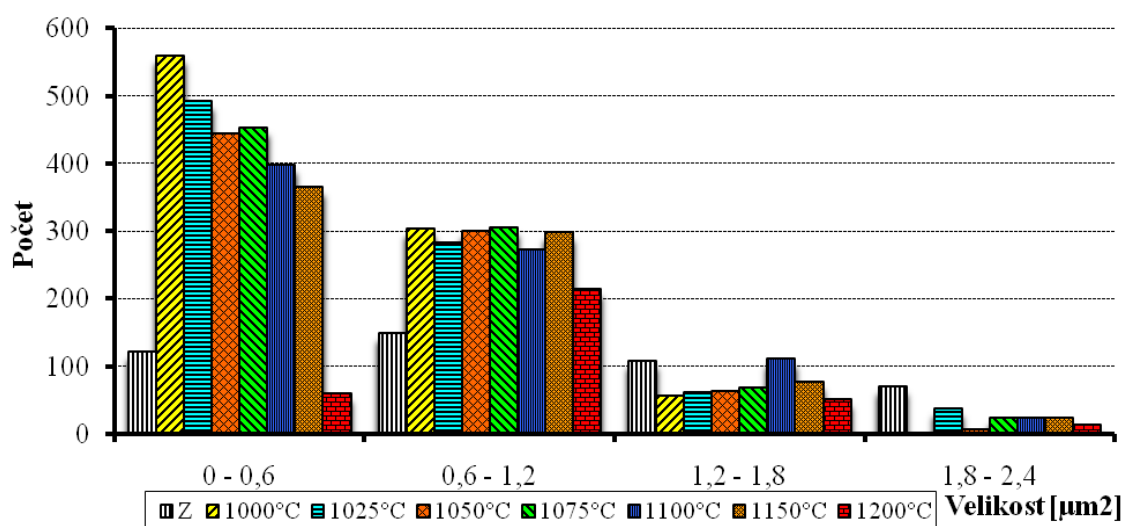
Velikostní rozdělení M₇C₃ karbidů v závislosti na teplotě austenitizace je na obr. 6, respektive v tabulce 4. Je vidět, že se vzrůstající austenitizační teplotou počet karbidických částic ve všech velikostních třídách klesá velmi rychle. To potvrzuje, že fáze M₇C₃ je méně stabilní než fáze MC a podléhá mnohem výrazněji rozpouštění v austenitu.



Obr. 4 Hustota karbidických fází MC a M_7C_3 pro Vanadis 6 jako funkce teploty austenitizace.

Tabulka 2 – Hustota karbidických fází v oceli Vanadis 6 pro různé teploty austenitizace.

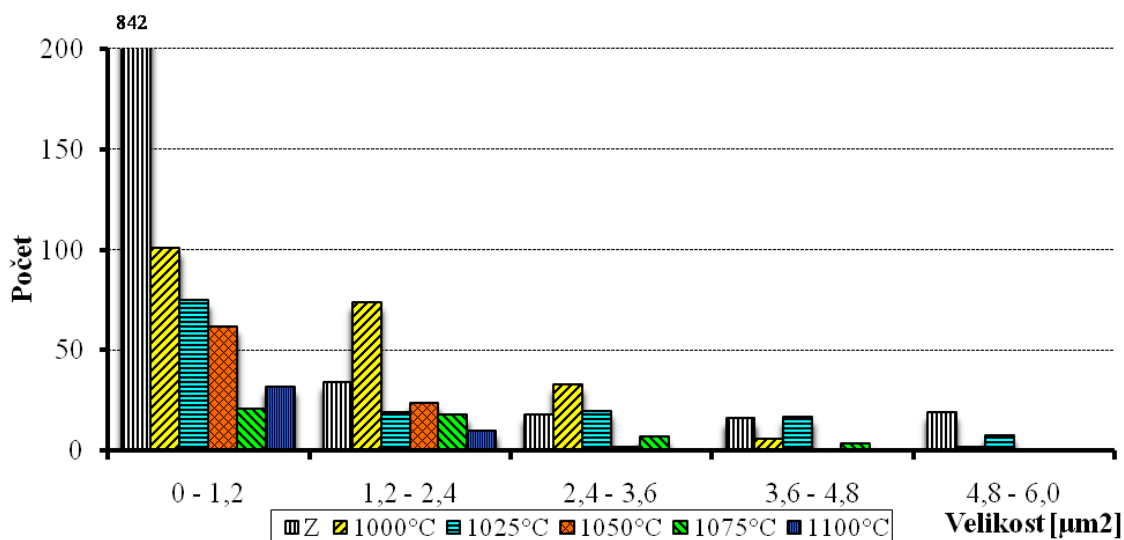
[Počet/mm ²]	Z	1000°C	1025°C	1050°C	1075°C	1100°C	1150°C	1200°C
MC	11326	21395	20279	18907	19721	18674	17698	12558
M ₇ C ₃	22023	5023	3535	2047	1163	1023	0	0



Obr. 5 Velikostní rozdělení MC karbidů pro Vanadis 6 v závislosti na teplotě austenitizace.

Tabulka 3 – Velikostní rozdělení MC karbidů v oceli Vanadis 6 pro různé teploty austenitizace.

Třída [μm]	Z	1000°C	1025°C	1050°C	1075°C	1100°C	1150°C	1200°C
0 - 0,6	121	559	491	444	453	397	364	59
0,6 - 1,2	148	303	283	300	305	272	297	214
1,2 - 1,8	108	55	61	63	67	110	77	51
1,8 - 2,4	70	3	37	6	23	24	23	12

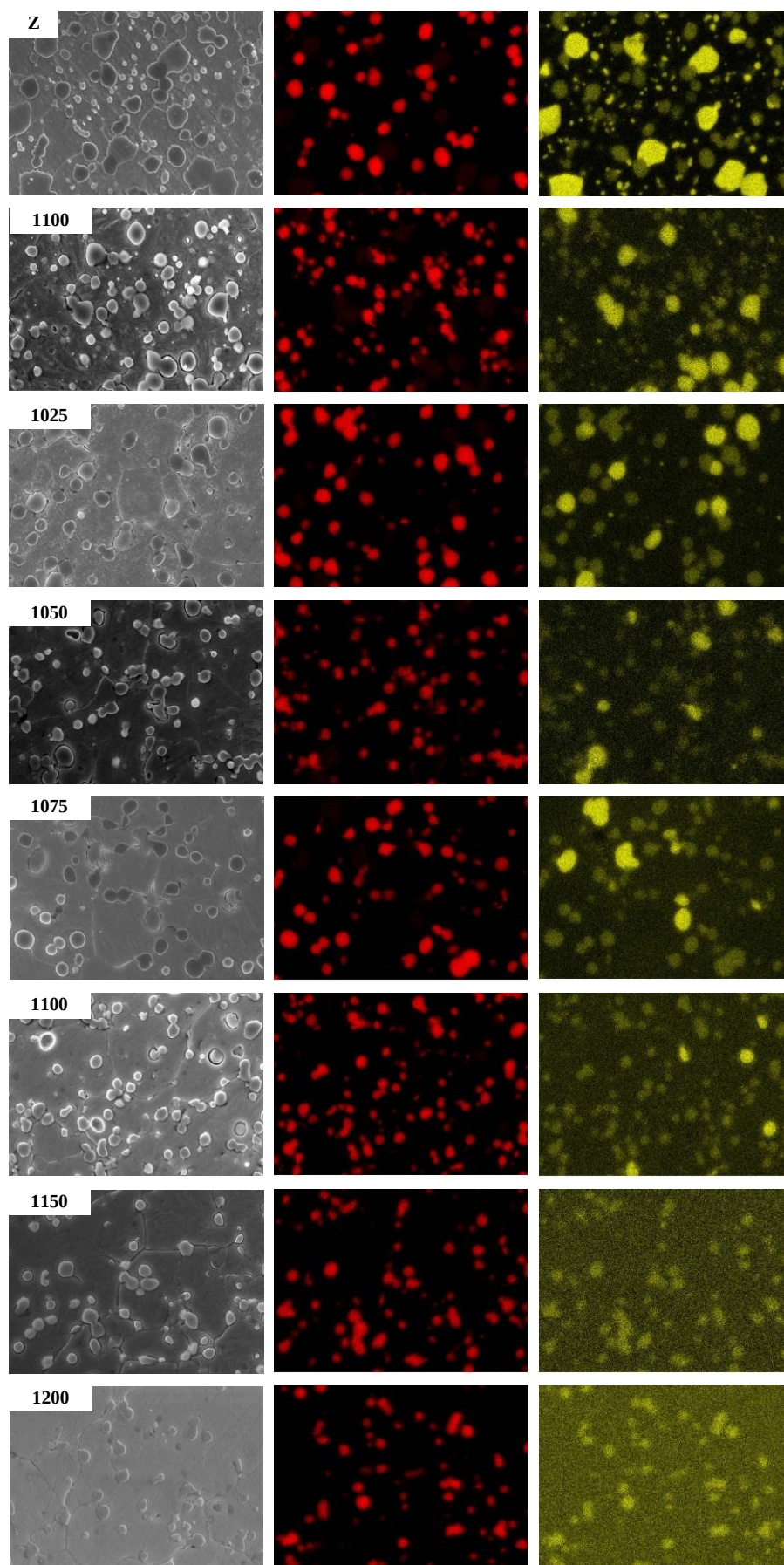


Obr. 6 Velikostní rozdělení M_7C_3 karbidů pro Vanadis 6 v závislosti na teplotě austenitizace.

Tabulka 4 – Velikostní rozdělení M_7C_3 karbidů v oceli Vanadis 6 pro různé teploty austenitizace.

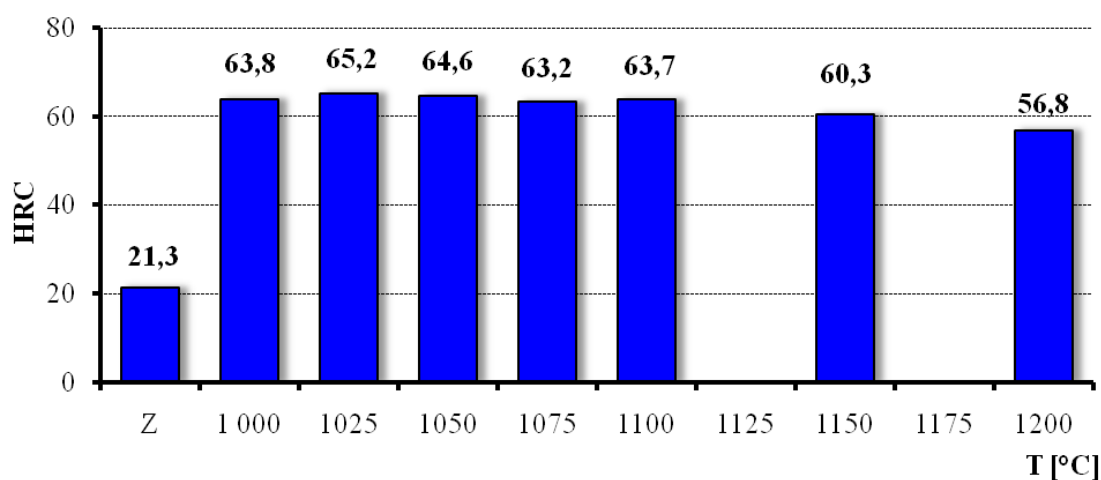
Třída [μm]	Z	1000°C	1025°C	1050°C	1075°C	1100°C
0 - 1,2	842	101	75	62	21	32
1,2 - 2,4	34	74	19	24	18	10
2,4 - 3,6	18	33	20	2	7	1
3,6 - 4,8	16	6	17	0	4	1
4,8 - 6,0	19	2	8	0	0	0

Obr. 7 uvádí mikrosnímky vzorků austenitizovaných při různých teplotách austenitizace (levý sloupec), porovnání s EDS mapami vanadu (střední sloupec) a chromu (pravý sloupec). Mikrosnímky a EDS mapy jsou v souladu s výše uvedenými výsledky. Celkový podíl karbidů se vzrůstající teplotou austenitizace klesá. Zatímco karbidy typu M_7C_3 se s narůstající teplotou austenitizace výrazně rozpouští v austenitu, k rozpouštění karbidů typu MC dochází pouze omezeně a to pouze v oblasti vysokých austenitizačních teplot.



Obr. 7 Mikrosnímky a odpovídající EDS mapy V a Cr oceli Vanadis 6 po různé teplotě austenitizace.

Na obr. 8 a v tabulce 5 jsou výsledky měření tvrdosti. Tvrdost sledovaného materiálu v dodaném stavu byla 21,3 HRC. Tepelné zpracování způsobuje výrazné zvýšení tvrdosti. Nejvyšší hodnota byla naměřena po kalení z teploty 1025°C. S narůstající teplotou austenitizace tvrdost klesá velmi mírně až do teploty 1100°C, dále je pokles významnější. Důvodem uvedeného výsledku mohou být následující děje. Rozpouštěním karbidů je austenit obohacován uhlíkem a legujícími prvky. Syčení je tím výraznější, čím vyšší je teplota austenitizace. Vyšší obsah uhlíku a legujících prvků v austenitu způsobuje vyšší tvrdost martenzitu. Dle [7] vyšší teplota austenitizace však vede i k poklesu teplot martenzit start M_s a martenzit finish M_F a to způsobuje zvýšení obsahu zbytkového austenitu v zakaleném materiálu. Konečná tvrdost oceli je tak ovlivněna superpozicí obou dějů. Saturací martenzitu, která vede ke zvýšení tvrdosti a množstvím zbytkového austenitu, který tvrdost materiálu snižuje. Optimum bylo nalezeno při teplotě austenitizace 1025°C.



Obr. 8 Tvrdost ledeburitické oceli Vanadis 6 v závislosti na teplotě austenitizace.

Tabulka 5 – Tvrdost oceli Vanadis 6 při různých teplotách austenitizace.

T [°C]	Z	1 000	1025	1050	1075	1100	1150	1200
HRC	21,3 ± 1,0	63,8 ± 0,5	65,2 ± 0,3	64,6 ± 0,2	63,2 ± 0,7	63,7 ± 0,3	60,3 ± 0,3	56,8 ± 0,2

4. Závěry

- 1) Mikrostruktura materiálu Vanadis 6 ve stavu žíhaném na měkko je tvořena feritickou maticí a dvěma typy karbidů. Objemový podíl MC karbidů je 13,9 % a objemový podíl M_7C_3 karbidů 15,6 %.
- 2) Po tepelném zpracování je mikrostruktura oceli Vanadis 6 tvořena martenzitem, zbytkovým austenitem a v závislosti na teplotě austenitizace buď oběma typy karbidů anebo pouze fází MC. S rostoucí teplotou austenitizace, M_7C_3 karbidy podléhají rozpouštění, které vede k redukci jejich hustoty a velikosti. Nad teplotou 1100°C již tyto karbidy nebyly detekovány. Karbidy MC jsou stabilní až do teploty austenitizace 1150°C. Nad touto teplotou se i fáze MC začíná rozpouštět do matrice, ale pouze v omezeném množství. Hustota MC karbidů klesá pozvolna s rostoucí teplotou austenitizace.
- 3) Pro ocel Vanadis 6 byla zjištěna nejvyšší hodnota tvrdosti 65,2 HRC po teplotě austenitizace 1025°C. Další zvyšování austenitizační teploty vede ke snížení tvrdosti zkoumaného materiálu.

- 4) Zjištěné výsledky potvrzují, že karbidy typu M_7C_3 podléhají výrazně rozpouštění v austenitu. Karbidy typu MC jsou stabilní a mohou účinně zabránit hrubnutí austenitického zrna i při vysokých teplotách.

Seznam symbolů

T	teplota austenitizace	[°C]
	hustota	[počet/mm ²]
V	vanad	
Cr	chrom	
HRC	tvrdost	
Z	základní stav	

Seznam použité literatury

- [1] MACEK, K., et al. *Kovové materiály*. druhé vydání. Praha : ČVUT, 2006. 164 s.
- [2] JURČI, P. *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. 1. vydání. Praha : ČVUT, 2009. 221 s.
- [3] FREMUNT, P.; KREJČÍK, P.; PODRÁBSKÝ, T. *Nástrojové materiály*. 1. vyd. Brno : Dům techniky, 1994. 230 s.
- [4] JURČI, P. Structural changes in Cr-V ledeburitic steel during austenitizing and quenching. *Materials Engineering*. 2010, XVII, 1, s. 1-10. ISSN 1335-0803.
- [5] *Vanadis 6 - SuperClean : High performance powder metallurgical cold work tool steel* [online]. 2008 [cit. 2010-03-08]. Uddelholm. Dostupné z WWW: <http://www.bucorp.com/files/van_6_ds.pdf>.
- [6] JURČI, P., et al. Microstructural features of Cr-V ledeburitic steel saturated with nitrogen. In *Materiali in tehnologie* [online]. 38. Ljubljana : Institute of matels and technology, 2004 [cit. 2010-09-10]. Dostupné z WWW: <<http://ctklj.ctlk.uni-lj.si/kovine/izvodi/MIT0412/jurci.pdf>>. ISSN 1580-2949.
- [7] KRAUS, V. *Tepelné zpracování a slinování : Přednášky* [online]. Plzeň : ZČU, 2000 [cit. 2010-06-17]. Dostupné z WWW: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>>.