

O sestavi karbidov v nekaterih legiranih jeklih

Na osnovi bibliografskih podatkov opisuje članek sestavo karbidov, ki nastanejo med žarjenjem jekel, ki so legirana s kromom, molibdenom, vanadijem, volframom in niobijem posamezno ali v raznih kombinacijah. Opisane so tudi osnovne značilnosti različnih postopkov za ekstrakcijo in identifikacijo karbidov.

V drugem delu je opisan postopek in rezultati identifikacije karbidov v različnih orodnih jeklih OW 3, BRW in Elomax, v ventilskih jeklih Prokron 5 M, Prokron 8 in Prokron 9 ter v jeklu za kroglične ležaje OCR 4.

1. BIBLIOGRAFSKI PREGLED

1.1. Sestava karbidov v legiranih jeklih

V tabeli 1 podajamo klasifikacijo karbidov v binarnih zlitinah. Osnovne podatke smo povzeli po Goldschmidt¹, podatke za trdoto po Kiefferju in Beneschowskem², podatke za topnost pa po različnih avtorjih, katere bomo kasneje navedli.

Tabela 1 — Karakteristike karbidov

Element	Karbid	Kristalizacija	Trdota ¹	Opomba oz. topnost raznih elementov v karbidu
Železo	Fe ₂ C	ortorombična		nestabilen, v jeklih samo pod 300° C
	Fe ₃ C	ortorombična		topi do 18 % Cr.
Mangan	Mn ₃ C	ortorombičen		popolna topnost Fe.
	Mn ₂₃ C ₆	kubičen		nista bila najdena v jeklih.
	Mn ₇ C ₃	heksagonalen		
Krom	Cr ₂₃ C ₆	kubičen	1650	topi do 35 % Fe, topi Mo in W,
	Cr ₇ C ₃	heksagonalen	2200	do 14 % V.
	Cr ₃ C ₂	ortorombičen	2280 (1300) ²	topi do 50 % Fe, do 18 % V. ni bil najden v jeklih.
Volfram	W ₂ C	heksagonalen	3000	topi do 45 % Cr, do 9 % Fe in
	WC	heksagonalen	2400 (2080) ²	do 7 % Mn. topi zanemarljivo malo Fe in Cr.
Molibden	Mo ₂ C	heksagonalen	1950 (1500) ²	čisti Mo karbidi topijo le zelo malo
	MoC	heksagonalen	(7—8 po Mohs-u)	železa.
Vanadij	VC	kubičen	2950	njegova sestava se lahko menja do V ₄ C ₃ .
	V ₂ C	heksagonalen	2000	
Titan	TiC	kubičen	3200	

1 — če ni posebej omenjeno predstavlja vrednost mikrotrdoto pod obtežbo 50 g

2 — obe vrednosti sta povzeti po istem viru²

Tabela 2 — Karbidi v ternarnih sistemih

Sistem	Karbid	O p o m b a
Fe-Mn-C		Popolna medsebojna topnost karbidov Fe_3C in Mn_3C
Fe-Cr-C	$(\text{FeCr})_3\text{C}$ $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$	Vsebuje do 18 % Cr, topi manj od 0,5 % Mo Vsebuje do 35 % Fe, topi do 18 % V Vsebuje do 60 % Fe, topi do 14 % V
Fe-W-C	Me_6C oz. $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ — $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ $\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6^*$ $\text{Cr}_{21}\text{W}_2\text{C}_6^*$	Topi največ 7 % Cr Karbida vsebujeta do 20 % W, do 85 % Cr, do 85 % Fe, topita do 4 % Mo
Fe-Mo-C	Me_6C oz. $\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$ — $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ $(\text{FeMo})_{23}\text{C}_6^*$	
Fe-V-C		Zelo majhna topnost drugih elementov karbidotvorcev v binarnih karbidih

OPOMBA: *karbidi so izomorfni s Cr_{23}C_6 .

Bibliografija o karbidih v legiranih jeklih je precej obširna, zato se bomo omejili le na dela objavljena po l. 1950, v katerih so posamezni avtorji različne karbide neposredno eksperimentalno dokazali. Večina teh del ne obravnava karbidov, nastalih pri kristalizaciji jekla, marveč v glavnem le karbide v kaljenih jeklih in karbide, ki nastajajo v jeklih pri žarjenjih v trajanju od nekaj minut do 5000 ur. Najprej bomo obdelali jekla, v katerih je poleg železa le en karbidotvorec, npr. krom, volfram ali molibden, nato pa jekla z več karbidotvorci.

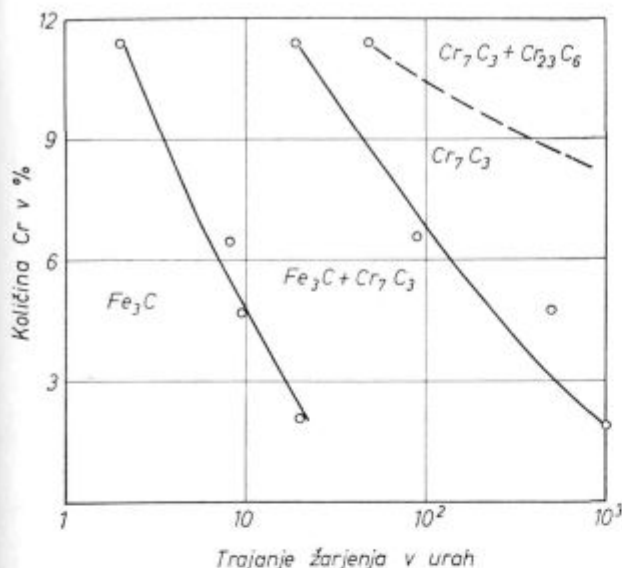
Kuo³ je obdelal kromova, volframova in molibdenova jekla. Kromova jekla so imela sestavo od 0,22 do 2,05 % ogljika in 0,4 do 24,2 % Cr, wolframova jekla med 0,27 do 1,16 % C ter 0,5 do 9,5 % volframa, molibdenova jekla pa od 0,18 do 1,04 % ogljika in 0,2 do 8,1 % molibdena. Ugotovil je, da se pri žarjenju kaljenega jekla z do 3 % kroma in 0,5 % ogljika do temperature 620° C izloča le cementit, v katerem pa je raztopljeno do 20 %

kroma. S podaljšanjem žarjenja poteka reakcija $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$. Pri jeklih z 12 % kroma se cementit izloča iz prenasočene raztopine že pri žarenju do temperature 500° C, od te temperature do 675° C se izloča tudi karbid Cr_7C_3 , nad to temperaturo pa le karbid Cr_{23}C_6 . Kuo navaja, da je od obeh kromovih karbidov bolj obstojen karbid Cr_7C_3 , ki se ne raztopi v austenitu še pri temperaturi austenitizacije 1100° C. Izgleda pa, da tudi njegove ugotovitve ne držijo popolnoma. Ronald in Bodsworth⁴ sta namreč ugotovila, da v jeklih z 0,2 % ogljika dobimo karbide Fe_3C , Cr_7C_3 in Cr_{23}C_6 , če je le trajanje žarjenja primerno, stabilen pa je le zadnji karbid (slika 1). Tudi Koch in sodelavci⁵ navajajo, da v jeklu s 3 % kroma karbidne transformacije po 100 urah žarjenja pri 750° C še niso končane.

V tabeli 3 podajamo ugotovitve Kua na volframovih jeklih. Zanimivo je, da so se karbidi, nastali pri izotermni transformaciji pri 700° C, razlikujejo od karbidov nastalih pri izotermnem žarjenju kaljenega jekla pri isti temperaturi.

Tabela 3 — Karbidi v volframovih jeklih po izotermni transformaciji ali po žarjenju pri 700° C

Jeklo	% C	% W	Atomsko razmerje WC	10 urna izotermna transformacija pri 700° C	žarjenje pri 700° C, 2000 ur
1	0,98	0,49	0,033	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{WC}$
2	1,16	1,16	0,065	Fe_3C	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{WC}$
3	0,65	1,50	0,15	M_{23}C_6	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{WC}$
4	0,89	2,62	0,19	M_{23}C_6	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{WC}$
5	0,55	1,96	0,23	M_{23}C_6 , M_6C	$\text{Fe}_3\text{C} + \text{WC}$
6	0,59	3,62	0,40	M_{23}C_6 , M_6C	$\text{WC} + \text{Fe}_3\text{C}$
7	0,60	6,12	0,67	M_{23}C_6 , M_6C	$\text{WC} + \text{Fe}_3\text{C}$
8	0,27	5,45	1,32	M_6C , M_{23}C_6	$\text{WC} + \text{M}_6\text{C}$
9	0,34	8,15	1,57	M_6C , M_{23}C_6	$\text{WC} + \text{M}_6\text{C}$
10	0,32	9,59	1,96	M_6C	$\text{M}_6\text{C} + \text{WC}$



Slika 1
Vpliv trajanja žarenja pri 700°C na sestavo karbidov v kromovih jeklih

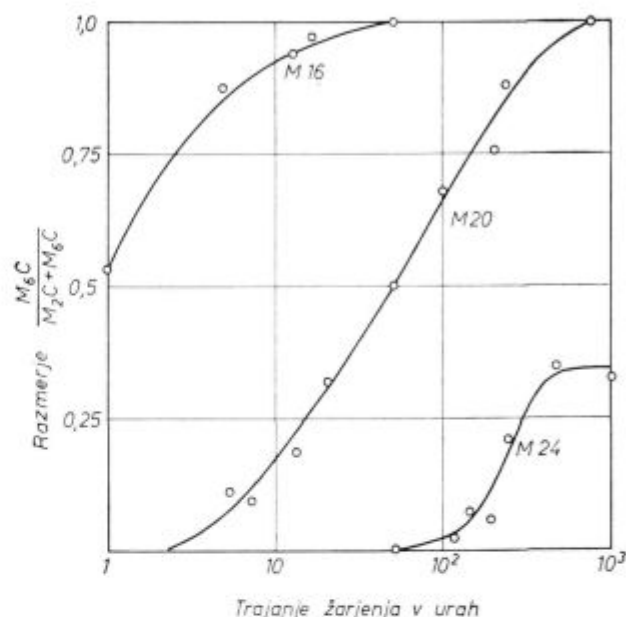
Po analogiji s sistemom železo-volfram-ogljik najdemo v sistemu železo-molibden-ogljik praktično podobne karbide, le volfram je zamenjan z molibdenom. Podobne so tudi razlike med karbidi, ki so nastali pri izotermnem žarenju in karbidi, ki so nastali pri izotermni transformaciji.

Ridall in Quarrell⁶ sta v glavnem potrdila Kuojeve ugotovitve. V jeklih, katere sta uporabila za preizkuse je bilo okoli 0,2 % C in 3,5 % molibdena (skupno čez 100 jekel), se je pri žarenju kaljenega jekla na temperaturi 700°C izločil najprej karbid Mo_2C v obliki iglic. Te so se nato sferoidizirale po 200 urah, če je bilo jeklo izdelano v vakuumu, pri nevakujskem jeklu pa že pri 20-tih urah.

V začetku je bilo v karbidu Mo_2C raztopljenega do 5 % železa, s trajanjem žarenja pa je nado mešal molibden železo, karbid pa se vedno bolj približeval idealni sestavi. S podaljšanjem žarenja je prehajal karbid Mo_2C v karbid Me_6C . Hitrost te spremembe je bila v različnih jeklih zelo različna (slika 2). Na hitrost reakcije je vplivalo razmerje C/Mo v jeklu. Pri enakem razmerju pa je bila hitrost reakcije 100 do 1000 manjša v jeklu, izdelanem v vakuumu (slika 3), čeprav ni bilo opaziti nobene razlike v mikrostrukturi. Avtorja menita, da je razlika posledica manj kristalnih kali, ki omogočajo nukleacijo karbidov.

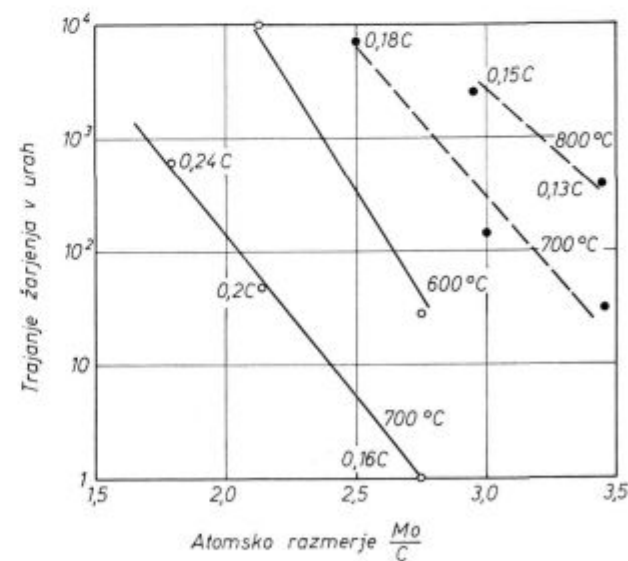
Kuo⁷ je študiral tudi karbide v krom-volframovih jeklih žarjenih do temperature 700°C. V teh jeklih je bilo med 0,27 in 1,3 % ogljika do 0,0 do 12,6 % kroma ter 0 do 15,4 % volframa. Našel ni nobenih karbidov katerih ni opazil že v jeklih, ki so bila legirana le s kromom ali volframom. Najbolj pogosti karbidi so bili Me_2C in $Me_{23}C_6$, ki topita precej kroma oz. volframa; Cr_7C_3 , v katerem je poleg železa praktično le krom ter karbid Me_6C , v katerem sta predvsem železo in volfram.

Zanimivo je, da že majhna vsebnost kroma v jeklu zadrži nastanek karbida WC. Sekvence transformacij pri podaljšanju izotermnega žarjenja so $Me_3C \rightarrow Me_7C_3 \rightarrow Me_{23}C_6$ v visokokromovih jeklih ter $Me_3C \rightarrow Me_2C \rightarrow Me_6C$ pri visokovolframovih jeklih. V jeklih, s podobno vsebnostjo kroma in volframa, je opazil kombinacije obeh razvojnih sekvenc. Iste sekvence transformacij pri izo-



Slika 2
Kinetika transformacije $Mo_2C \rightarrow Me_6C$ pri 500°C v jeklih z različnim razmerjem Mo/C

(jeklo M 16: Mo/C = 2,77, Mo = 3,55 %, C = 0,16 %, jeklo M 20: Mo/C = 2,15, Mo = 3,4 %, C = 0,20 %, jeklo M 24: Mo/C = 1,8, Mo = 3,4 %, C = 9,24 %)



Slika 3
Čas do 50 % transformacije pri 700°C v jeklih z različnim razmerjem Mo/C. Cela črta — jeklo izdelano na zraku, prekinjena črta — jeklo izdelano v vakuumu.

termnem žarenju kaljenega jekla, legiranega s kromom in volframom, navajajo tudi Sato in sodelavci⁸. Tudi Cadek in Freiwiling⁹ sta dobila podobne rezultate pri žarenju krom-volframovih jekel pri 650^o C. Ugotovila sta še, da prisotnost kroma v volframovih jeklih povečuje področje stabilnosti karbida Me₆C, prisotnost volframa v kromovih jeklih pa področje stabilnosti karbida Me₂₃C₆.

Topnost volframa v karbidu Me₇C₃ je v ravnotežnem stanju največ 1,5 %, v metastabilnem stanju pa do 7 %. Tudi topnost kroma in volframa v cementitu je v krom-volframovih jeklih večja kot topnost obeh legiranih elementov v čistih kromovih in volframovih jeklih. V zlitinah železo-krom-ogljik-volfram ni nobenih ternarnih karbidov.

V tabeli 4 navajamo del rezultatov, ki sta jih dobila Cadek in Freiwiling zato, da bi dobili predstavo o trajanju transformacij karbidov v jeklu in o obsegu eksperimentalnega dela, potrebnega za študij teh transformacij.

Cadek, Dupal in Freiwiling¹⁰ so študirali karbide tudi v krom-molibdenovih jeklih z 0,33 do 0,60 % ogljika, 1,35 do 13,5 % kroma in 0,56 do 6,3 % molibdena. Jekla so žarili do 5000 ur pri temperaturi 650^o C oz. izvršili izotermno premeno austenita pri tej temperaturi. Pri kratkotrajnih žarenjih so dobili v jeklu cementit, če je bilo v jeklu veliko kroma tudi karbid Mo₂C. Po žarenju do 100 ur so se poleg cementita izločili v jeklih z malo kroma in molibdena karbidi Me₃C, Me₂C in Me₇C₃, v jeklih z veliko kroma in molibdena pa Me₂₃C₆ in Me₆C. Po 5000-urnem žarenju so opazili v jeklih z malo kroma in molibdena karbida Me₂C in Me₇C₃, v jeklih z veliko molibdena in kroma pa karbida Me₆C in Me₂₃C₆. Po teh avtorjih povzamemo, zelo zanimivo tabelo 5, v kateri je

prikazano kako se lahko razlikuje sestava karbidov istega tipa v različnih jeklih in po različnem trajanju žarjenja.

Schaw in Quarrell¹¹ sta študirala karbide v krom-vanadijevih jeklih. Za poskuse sta uporabila več kot 100 jekel z okoli 0,2 % C, 0 do 12 % kroma in 0 do 1,9 % vanadija. Žarjenje predhodno kaljenih jekel je trajalo do 2000 ur pri 700^o C. V jeklih z vanadijem se je pojavil karbid V₄C₃ že takoj v začetku žarenja in se s podaljšanjem slednjega ni spreminjal. Nad 1 % kroma je nastal še karbid Cr₇C₃, še više pa karbid Cr₂₃C₆. Čim več je bilo v jeklih kroma, tem kasneje se je pojavil karbid V₄C₃. Autorja sta ugotovila, da so razlike v sestavi karbidov lahko zelo velike, podobno kot smo prej pokazali za krom-molibdenova jekla.

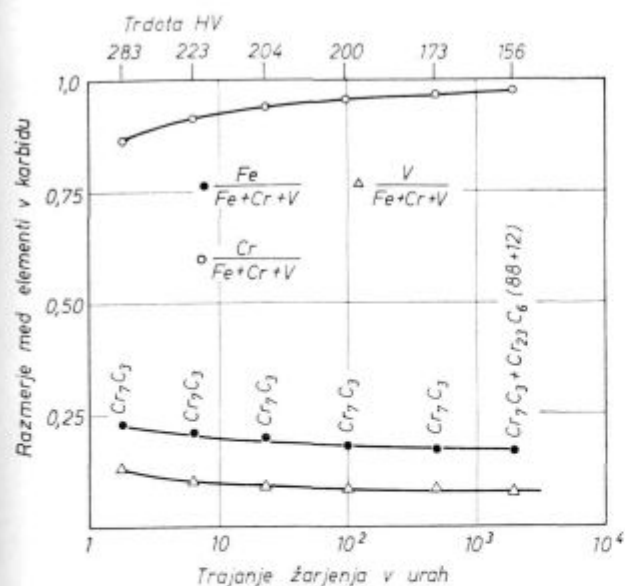
V krom-vanadijevih jeklih, legiranih z niobiem se pojavlja niobijev karbid že pri 0,5 % Nb. Mills, Argent in Quarrell¹² so ugotovili, da se ta karbid ne raztopi v austenitu tudi po 4-urnem žarenju pri 1300^o C. Njegova sestava se lahko menja med NbC in Nb₄C₃, podobno kot pri vanadijevem karbidu.

Topnost tujih elementov v kromovih karbidih je največja na mejah obstojnosti. Če nastane pri žarjenju le ena vrsta karbida se odnos med kovinami v njem spreminja med žarenjem polagoma (slika 4). Če pa pride do spremembe vrste karbida sorazmerje kovin v območju reakcije hitro spremeni (slika 5).

Kuo je študiral tudi karbide v orodnih jeklih¹³ v katerih je bilo 0,33 do 0,93 % ogljika, 1 do 19 % volframa, 2,6 do 3,4 % kroma, 0,16 do 2,6 vanadija in 2,9 do 9,9 % molibdena. V jeklih za delo v vročem (v teh jeklih je navadno do 0,4 % ogljika), je našel cementit po enournem žarenju pri 450 in 500^o C, ne pa pri istem žarenju pri 550^o C. To kaže na možnost ponovne raztopitve izločenega

Tabela 4 — Karbidi v krom-volframovih jeklih žarjenih pri 650^o C*

% C	% Cr	% W	0,1	0,3	1	5	20	1000	500	2000	5000
0,41	0,86	0,66	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C
0,40	1,62	0,53	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₃ C, M ₆ C
0,38	1,61	1,17	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C, M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
0,43	1,90	2,58	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C, M ₂ C M ₆ C	M ₂ C, M ₃ C M ₆ C	M ₆ C, M ₇ C ₃ M ₆ C	M ₆ C, M ₇ C ₃ M ₆ C	M ₆ C, M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₂₃ C ₆
0,40	1,75	10,3	M ₃ C	M ₂ C, M ₆ C M ₃ C	M ₆ C, M ₂ C M ₃ C	M ₆ C, M ₂ C M ₃ C	M ₃ C M ₂₃ C ₆	M ₆ C M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃	M ₆ C M ₂₃ C ₆	M ₆ C M ₂₃ C ₆
0,41	4,46	1,17	M ₃ C	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C ₃	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃
0,45	4,28	2,64	M ₃ C	M ₃ C	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃ M ₆ C	M ₆ C, M ₇ C ₃ M ₂₃ C ₆	M ₆ C, M ₇ C ₃ M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃ M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
0,43	4,22	4,87	M ₃ C	M ₃ C	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃	M ₆ C, M ₇ C ₃
0,41	4,33	9,60	M ₃ C	M ₃ C	M ₃ C, M ₆ C	M ₆ C, M ₂ C M ₂₃ C	M ₃ 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
0,51	12,45	3,02	—	—	—	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
0,60	12,53	5,30	—	—	—	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
0,59	11,53	9,70	—	—	—	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



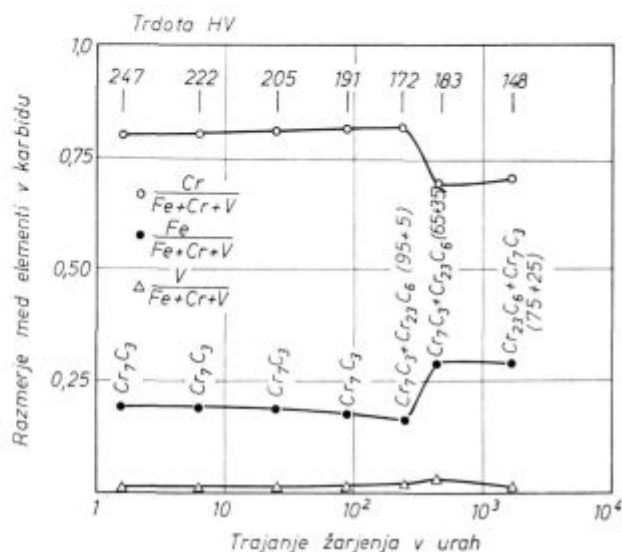
Slika 4

Sprememba v sestavi karbida med žarjenjem pri 700°C brez spremembe vrste karbida

cementita pri prekoračenju temperature 500°C. Karbida W_2C in Me_6C sta nastajala šele pri 625°C oz. 675°C, karbid Mo_2C pa že pri 600°C. V hitroreznem jeklu sta se karbida pri austenitizaciji le deloma raztopila, zato ju je našel tudi v kaljenem jeklu.

Karbidne reakcije so bile v hitroreznem jeklu podobne kot v jeklu za delo v vročem, le posamezni karbidi so se pojavili pri temperaturah, ki so bile pribl. 30°C višje kot pri jeklih za delo

v vročem. Pri še višjih temperaturah žarenja in visokih vsebnostih kroma, sta nastala tudi karbida $Me_{23}C_6$ in Cr_7C_3 . Karbid WC je nastajal pri popuščanju nad temperaturo 700°C. Na podlagi teh ugotovitev meni Kuo, da povzroča sekundarno utrjenje brzoreznega jekla najverjetneje izločanje karbidov W_2C ali Mo_2C , ki sta tudi glavni vzrok za trdoto jekla v rdečem. Krom povečuje trdoto oziroma jo premakne k višji temperaturi zato, ker zavira nastanek teh dveh karbidov oz. ga pomakne proti višjim temperaturam. Verjetno ima



Slika 5

Sprememba v sestavi karbida med žarjenjem pri 700°C s spremembo vrste karbida

Tabela 5 — Sestava karbidov v različnih jeklih, legiranih s kromom in molibdenom

% C	% Cr Jeklo	% Mo	Popuščanje oz. transformacija pri 650°C	Karbid	Koncentracija % Cr	elementov v karbidu % Mo	% Fe
0,42	4,22	1,15	0,1 ure, popuščanje	M_3C	26,8	5,2	53
0,47	4,51	0,56	5 ur, izoterm. transfor.	M_7C_3	44	3,2	37
			5000 ur, izotermn. transfor.	M_7C_3	51,5	2,6	31
			1 ura popuščanja	M_7C_3	47,5	2	36,5
0,42	4,22	1,15	1 ura popuščanja	M_7C_3	39	7,2	38,8
			5 ur popuščanja	M_7C_3	46,3	10,0	28,6
0,40	1,35	0,48	5000 ur iz. transf.	$M_{23}C_6$	11,2	5,2	68,6
			5000 ur iz. transf.	$M_{23}C_6$	13,2	7,6	64,1
0,42	1,50	0,92	500 ur iz. transf.	$M_{23}C_6$	15,2	10,4	57
0,42	4,22	1,15	10 ur iz. transf.	$M_{23}C_6$	30	11,4	43,4
0,42	1,69	5,7	0,1 ure popuščanja	M_2C	10,4	76	3,7
			0,3 ure popuščanja	M_2C	7,4	80,5	2,7
0,42	4,28	3,55	0,1 ure popuščanja	M_2C	20	38,6	26,5
			0,3 ure popuščanja	M_2C	24,1	41,7	19,5
0,42	4,25	5,45	0,1 ure popuščanja	M_2C	21	54,3	9,6
			0,3 ure popuščanja	M_2C	18	61,8	5,1
0,42	4,57	5,77	0,1 ure popuščanja	M_2C	22	59,8	3,1
0,42	4,57	5,77	100 ur popuščanja	M_6C	8,5	46,5	30

Tabela 6 — Pogoji elektrolitske izolacije

Raztopina	Gostota toka A/cm ²	Trajanje izolacije ure	Karakt. Rentgen. sevanja	Študirano jeklo	Identificirani karbidi	Referent
5 % HCl	0,01—0,03	1—18	Co K α	hitrorežno jeklo 18-4-1	MeC, Me ₆ C, Me ₃ C, Me ₇ C ₃ , Me ₂₃ C ₆	Malkiewicz, Bojarski in Foryst (15)
5 % HCl	0,025	36	Cr K α brez filtra	Cr-V jekla	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , V ₄ C ₃ , Fe ₃ C	Shaw in Quarrell (14)
1 % KCNS; 0,05 % HCl 0,02 % formal- dehida	0,025	30	Co K α Cr K α brez filtra	Cr-V-Nb jekla	V ₄ C ₃ , NbC, Cr ₇ C ₃ , Fe ₃ C, Cr ₂₃ C ₆	Mills, Argent, Quarrell (12)
citratni elektrolit	avtorji ne navajajo		Cr K α	hitrorežno jeklo 18-4-1	Me ₆ C, Me ₂₃ C ₆	White in Honey- combe (16)
6,5 % KCl; 0,5 % citronove kisline	0,025	—	Co K α	Cr-W-Mo jeklo	Me ₂ C, Me ₃ C, Me ₆ C, Me ₇ C ₃ , Me ₂₃ C ₆	Cadek, Freiwilg in Dupal (17)
Nevtralni citratni elektrolit	0,04	—	Co K α	Mo jeklo	Mo ₂ C, Me ₆ C	Ridall in Quarrell (18)
15 % Na citrat 1 % K-tiocianat	0,1		Mo K α	Cr jekla	Fe ₃ C, Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	Ronald in Bodsworth (5)
5 % HCl	0,025	—		V in Mo jekla z dod. Ta in Nb		Seal in Honey- combe (19)

podoben vpliv tudi kobalt. Navaja, da je 50 % volframa, oz. molibdena izgubljeno z karbidom Me₆C, ki je praktično netopen pri austenitizaciji pred kaljenjem na običajnih temperaturah, ki se uporabljajo za kaljenje hitroreznega jekla.

Leckie-Ewing¹⁴ je študiral karbide v hitroreznih jeklih z 0,74 do 1,5 % ogljika, 0 do 8,5 % molibdena, 1,5 do 18 % volframa, 1,0 do 5 % vanadija, 0 do 5 % kobalta in 4 % kroma. Vsa jekla je kalil s temperature 1200 do 1270° C ter popuščal pri 540—590° C. Jekla so pri tem dobila trdoto pribl. 65 Rc. Različna karbidna zrna je med seboj ločil s selektivnim jedkanjem in merjenjem mikrotrdote. V vseh preiskanih hitroreznih jeklih je našel karbide, tipov MeC in Me₆C, pri čemer tvori karbid vrste MeC predvsem vanadij.

Malkiewicz in sodelavci¹⁵ so našli v mehko žarjenem hitroreznem jeklu tipa 18-4-1 karbida Me₆C in Me₂₃C₆, v kaljenem jeklu pa samo karbid Me₆C. V jeklu tipa 9-4-2 so v kaljenem stanju našli karbida Me₆C in MeC v žarjenem pa karbide Me₆C, Me₇C₃ in MeC. Pri segrevanju sta se do temperature 1100° C raztopila popolnoma karbida Me₂₃C₆ in Me₇C₃, močnejši prehod vanadija in volframa iz karbidov v austenit, pa se je začel šele nad 1200° C.

White in Honeycombe¹⁶ sta našla v mehko žarjenem hitroreznem jeklu tipa 18-4-1 predvsem karbid Me₆C in malo karbida Me₂₃C₆, v kaljenem jeklu pa le karbid Me₆C. Po žarenju kaljenega

jekla do temperature 600° C sta v zaostalem austenitu opazila le karbid Me₆C, karbid Me₂₃C₆ se je pojavil šele pri žarenju na 700° C. V martenzitu pa se je izločil karbid Me₂₃C₆ pri žarenju že pri mnogo nižji temperaturi, celo pri 300° C. Autorja menita, da je sekundarni utrjevalni efekt v hitroreznem jeklu predvsem posledica izločanja karbida Me₂₃C₆ v martenzitnih iglah.

Malkiewicz¹⁷ navaja, da se v jeklu tipa 18-4-1 že pri 300—400° C izloča v kaljenem jeklu karbid Fe₃C, verjetno cementit in to predvsem v martenzitnih iglah. Dopusča pa tudi možnost tvorbe karbida Me₆C poleg tistega, ki je v jeklu zato, ker se ni raztopil pri austenitizaciji pred kaljenjem. Cementit se znova raztopi pri temperaturi 500° C. Pri temperaturi 550° C se začne nukleacija novih karbidov, katere pa je bilo mogoče identificirati s pomočjo analize po Debye-Scherrerju šele po žarjenju pri višji temperaturi 600° C. Ti karbidi so Me₇C₃, Me₂C in Me₂₃C₆. Zanimivo je, da karbid Me₂C znova izgine pri žarjenju nad 750° C. Podobno je pri hitroreznem jeklu tipa 9-4-2, razlika je v tem, da je pri nizkih temperaturah našel še karbid MeC.

Heisig in Wulf¹⁸ sta izbrala izvirno metodo za analizo karbidov v hitroreznem jeklu z 0,86 % C, 4,5 % kroma, 5,3 % molibdena, 2,0 % vanadija in 6,7 % volframa. Uporabila sta emisijski elektronski mikroskop. Ugotovila sta, da je v litem stanju v jeklu samo karbid Me₆C, v mehkožarjenem sta

nju (100 ur pri 820°C) karbidi Me_6C , MeC (verjetno WC) in Me_{23}C_6 . MeC je nastal v notranjosti zrn karbida Me_6C , karbid Me_{23}C_6 pa v austenitnih zrnih. Po kovanju in ohlajanju v peči so opazili v jeklu karbide Me_6C in WC. Po mehkem žarenju kovanega jekla so bili v jeklu isti karbidi kot po mehkem žarenju litega jekla. Po kaljenju s temperature 1200°C in v pregretem jeklu sta opazila v jeklu karbida Me_6C in MeC . Po popuščanju pri 560°C so se v jeklu pojavili drobni karbidi, katerih pa nista mogla sigurno identificirati.

1.2. Metodologija določanja sestave karbidov v jeklih

Poznani so naslednji načini za identifikacijo sestave karbidov v jeklih.

a) Metalografska identifikacija s selektivnim jedkanjem in merjenjem trdote,

b) Analiza sestave karbidnih zrn s pomočjo elektronske mikroskopske ali primerjalna določitev sestave s pomočjo emisijskega elektronskega mikroskopa.

c) Identifikacija z uklonom rentgenskih ali elektronskih žarkov.

Ad. a) Ta metoda je najbolj preprosta, vendar se malo uporablja zato, ker ni primernih jedkalnih sredstev za selektivno ločenje karbidov v legiranih jeklih. Leckie-Ewing je uporabil dve jedkali: jedkalo A: 1 % vodna raztopina CrO_3 , jedkanje elektrolitsko pri napetosti 2 V, jedkalo B: 4 % vodna raztopina NaOH nasičena s KMnO_4 .

Z njima je ločil karbide tipa MeC od karbidov tipa Me_6C .

Pri jedkanju s prvim jedkalom so se temno obarvali karbidi tipa MeC , po jedkanju z drugim jedkalom pa so se rjavo obarvali karbidi tipa Me_6C . Obe sredstvi smo preizkusili tudi mi in ugotovili, da sta uspešni, vendar je treba zelo paziti na to, da se ujame pravilno trajanje jedkanja. Isti avtor navaja, da je mikrotrdota karbidov MeC 2700–3000 HV (obtežba 25 g), karbidov tipa Me_6C pa 1500–1800 HV. V diskusiji k njegovemu članku pa navaja Tarasov, da bi bile te trdote lahko tudi za več kot 200 HV višje.

Lorie, Goldhof in Beattie¹⁹ navajajo, da so po 50.000 urnem žarenju jekla z 12 % kroma nastali v jeklu karbidi Cr_7C_3 s trdoto 1300–1800 HV (obtežba 25 g) in karbid Me_{23}C_6 s trdoto 1000 HV. Sicer pa nismo zasledili drugih podatkov o trdoti karbidov v virih, ki obravnavajo probleme jekel. Več je teh podatkov v strokovni literaturi iz področja trdnin in sintranih materialov² na podlagi katere smo tudi navedli trdote v tabeli 1.

Potenciostatsko jedkanje pri pravilnih pogojih omogoča ločenje posameznih karbidov. Tako sta na primer Megušar in Sinkovec²² dobila s potenciostatskim jedkanjem karbida MeC in Me_6C v molibdenovem hitroreznem jeklu tipa 6-5-2.

Ad. b) Elektronska mikroskopska je najprimernejša priprava za določanje sestave karbidov, saj

omogoča analizo posameznih karbidnih zrn neposredno v jeklu, če je le premer karbidnih zrn večji od pribl. 1 mikrona.

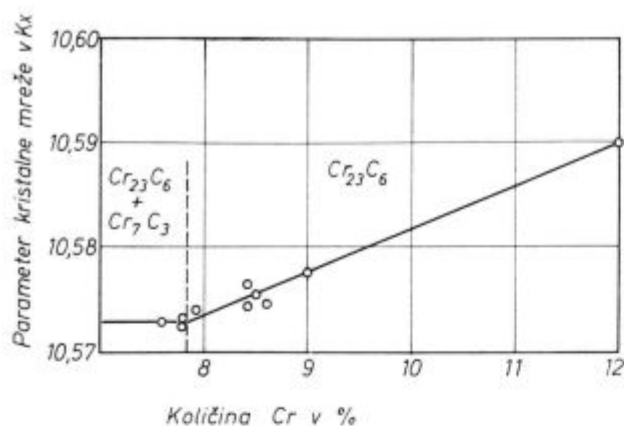
Emisijski elektronski mikroskop lahko uporabimo za kvantitativno analizo karbidov po indirektni primerjalni metodi. Ta metoda je dokaj nova in malo uporabljena. Zasledili smo le članek Heisigä in Wulfa¹⁴, ki sta po tej metodi v hitroreznem jeklu našla karbide tipov MeC , Me_6C in Me_{23}C_6 .

Ad. c) Uklonsko analizo lahko izvršimo s pomočjo elektronskega mikroskopa ali strukturnega rentgena. V prvem primeru lahko izvršimo difrakcijo le na zelo drobnih karbidnih zrnih, katerih debelina ne presega 0,1 μ , zato je posebej primerna za študij začetnih štadijev izločanja.

Mogoče je napraviti uklon po Debye-Scherrerju ali pa mikrodifrakcijo po Laueju, s katero lahko identificiramo posamezna karbidna zrna. Karbidna zrna je potrebno pred tem ekstrahirati iz jekla. Zato se največ uporablja ogljena ekstrakcijska replika. Elektronsko difrakcijo so uporabili številni avtorji, predvsem pri morfoloških in fenomenoloških študijah izločanja karbidov v austenitnih nerjavnih jeklih tipa 18/8.

Najbolj pogosto se vrši uklonska identifikacija karbidov po Debye-Scherrerju s pomočjo strukturnega rentgena. Nekateri avtorji sicer smatrajo, da rentgenski žarki ne zaznajo zelo drobnih karbidov, katere pokažejo le elektronski žarki, vendar se strinjajo v tem, da je pri študiju karbidov v jeklih ta metoda najbolj primerna. Vzorce za analizo na strukturnem rentgenu lahko pripravimo na dva različna načina. Ali s tem, da izdelamo drobno paličko jekla ali pa izolat karbidov. Zadnji način je daleč bolj uporaben. Izolacijo karbidov se lahko izvrši po kemijski ali elektrokemijskih metodah, le-te se največ uporabljajo. V tabeli 6. so navedene karakteristike različnih elektrokemijskih načinov anodne izolacije po podatkih katere smo našli v novjšem strokovnem tisku. Mogoče se zelo drobna zrna pri izolaciji raztopijo. Zato po tej metodi ni mogoče opredeliti začetnih štadijev izločanja karbidov. Druga pomankljivost elektrolitske izolacije je možnost točkastega raztapljanja jekla in v zvezi s tem mehničnega odnašanja kovine med izolat, kar moti kasnejšo mikroanalizo. Po mnenju nekaterih avtorjev tako kovino lahko odstranimo s kuhanjem v raztopini $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Izolat se nato analizira po Debye-Scherrer metodi. Najprimernejša je rentgenska cev z antikato iz kobalta. Na podlagi dobljenega uklonskega diagrama lahko določimo tip karbida s primerjavo med uklonskim diagramom in primerjalnimi karticami (etaloni) po ASTM. Pri tem pa lahko nastopajo težave, kajti mrežna konstanta iste vrste karbida je odvisna od vsebnosti raznih kovin karbidotvorcev v njej. Poglejmo nekaj primerov zato. Omenili smo že, da se sestava vanadijevega karbida lahko zvezno spreminja od



Slika 6

Vpliv množine kroma v jeklu na mrežno konstanto karbida Cr_{23}C_6

VC do V_4C_3 . Pri tem se mrežna konstanta spreminja med 4,18 in 4,13 KX¹². Na sliki 6 vidimo, kako se spreminja mrežni parameter karbida $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ z naraščanjem vsebnosti kroma.

Posebno močno je odvisen mrežni parameter karbidov od vsebnosti volframa. Npr. pri raztapljanju drugih elementov v karbidu W_2C (zmanjšanje vsebnosti volframa) se njegovi parametri spreminjajo in sicer:

$a = 2,98$ do $2,91$ KX ter $c = 4,71$ do $4,59$ KX. Ta odstopanja pa so premalo poznana, da bi jih lahko uporabili za kvantitativno analizo karbidov. Razumljivo je torej, da se Debye Scherrer diagrami karbidnih izolatov ne ujemajo točno s podatki iz ASTM kartic. Slednje so namreč pripravljene za čiste sintetske karbide. Pomagamo si s tem, da v izvedenotnih diagramih ne iščemo samo vrednosti za posamezne mrežne parametre, ampak predvsem ustrezne kombinacije parametrov in pri tem toleriramo manjša odstopanja za vrednosti.

Izolate je navadno potrebno tudi kemično analizirati. Uporabljajo se običajno mikro ali semimikro-metode. Izkoristek teh analiz le redko

doseže 90 %, običajno pa je med 80 in 85 %. Vsebnost ogljika v izolatu je lahko samo orientacijski podatek, kajti v izolatu se nabira tudi ogljik, ki je bil v trdni raztopini in ogljik, ki je nastal zaradi razkroja drobnih manj stabilnih karbidov med izolacijo.

2. PRAKTICNO DELO

2.1. Sestava jekel

Identifikacijo karbidov smo izvršili na štirih različnih orodnih jeklih in treh jeklih za ventile. Sestava teh jekel je prikazana v tabeli 7. V tabeli 8 pa so podani pogoji termične obdelave posameznih jekel.

2.2 Identifikacija karbidov — metodologija dela

Karbide smo identificirali po najbolj razširjenem postopku: elektrolitska anodna izolacija jekla ter mikroanaliza in Debye-Scherrer analiza izolata. Paralelno smo napravili še mikroskopsko ločenje karbidov in izmerili njihovo trdoto.

2.2.1. Elektrolitska izolacija, mikroanaliza in analiza po Debye-Scherrerju

Za elektrolitsko izolacijo smo uporabili elektrolit, sestavljen iz raztopine 3 % kalijevega bromida in 1 % askorbinske kisline v destilirani vodi. Gustota toka je bila $0,005 \text{ A/cm}^2$, trajanje izolacije pa pribl. 18 ur. Izolat je bil nato opran in posušen v vakuumu.

Mikrokemično analizo izolata smo izvršili po metodah, ki se uporabljajo na Metalurškem inštitutu. Izkoristek teh analiz je med 83 in 85 %, kar je zadovoljivo. Kot semikvantitativno je potrebno smatrati analitske rezultate, kjer je vsebnost posameznih elementov pod 0,1 %, napaka pri teh določitvah namreč dosega lahko tudi 50 ali več odstotkov.

Tabela 7 — Kemična sestava jekel (po podatkih železarn Ravne in Jesenice)

Vrsta jekla	Talina	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	W	Ti
Č.4146 (OCR 4)	10755	1,02	0,39	0,26	0,015	0,018	1,57	n.d.	n.d.	n.d.
Č.4841 (OW 3)	10733	1,14	0,20	0,23	n.d.	0,018	0,58	0,20	1,45	n.d.
Č.6880 (BRW)	15403	0,77	0,40	0,37	n.d.	0,018	3,93	1,06	17,5	n.d.
Č.4882 (Elomax)	62726	1,32	0,43	0,44	n.d.	0,02	11,8	3,50	3,85	0,03
								Ni	Mo	Cu
Prokron 5 M	E 955	0,50	0,70	1,05	0,026	0,016	16,33	0,38	2,02	0,13
	E 956	0,46	0,62	0,80	0,029	0,018	15,15	0,15	1,87	0,08
Prokron 8	E 808	0,35	2,60	0,30	0,016	0,019	8,00	n.d.	0,16	0,16
	E 958	0,36	2,85	0,26	0,013	0,011	8,00	n.d.	0,16	0,14
Prokron 9	T 5194	0,75	2,07	0,50	0,035	0,015	20,49	1,50	n.d.	0,14
	T 5651	0,76	2,46	0,50	0,028	0,018	20,60	1,22	n.d.	0,19

Tabela 8 — Toplotna obdelava orodnih jekel*

Vrsta jekla	Talina	Mehko žarenje		Kaljenje		Popuščanje	
		Temp. (°C)	Trajanje (h)	Temp. (°C)	Sredstvo	Temp. (°C)	Trajanje (h)
Č.4146 (OCr 4)	10755	770	5	835	olje	200	2
Č.4841 (OW 3)	10733	720	3	830	olje	200	2
Č.6880 (BRW)	15403	810	4	1275	olje	550	2
Č.4882 (Elomax)	62726	820	4	1200	olje	530	1

* Ventiliska jekla so bila mehko žarjena oziroma poboljšana v Železarni Jesenice.

Debye-Scherrer uklonski diagrami so bili za vse tri vzorce istega jekla (mehko žarjeno, kaljeno in kaljeno in popuščeno jeklo) praktično identični, zato smo mikrokemijsko analizo napravili samo na enem izolatu vsakega jekla, običajno na izolatu kaljenega in popuščene jekla. Strukturno analizo izolatov smo izvršili z Debye-Scherrer kamero s premerom 57,4 mm in rentgenskim sevanjem Fe K alfa. Uklonski diagrami niso bili popolnoma zadovoljivi, zato ker so imeli razmeroma močno ozadje. To ozadje se je dalo le deloma zmanjšati z uporabo filtra, očitno bi za boljše rezultate te analize morali uporabiti rentgensko cev s kobaltovo antikatodo.

2.2.2. Mikroskopski pregled in merjenje mikrotrdote karbidnih zrn

Obruse za mikroskopski pregled smo napravili na običajen način. Najprej smo jih jedkali z jedkalom, sestavljenim iz 100 cc solne kisline, 4 g bakrovega sulfata, 50 cc vode in 100 cc etilnega alkohola, nato pa še z jedkalom, katerega sestava je opisana v sestavku 1.2. — Ad. a). Prvo jedkalo je zelo lepo odkrilo splošno razdelitev karbidnih zrn. Drugi dve sta omogočili ločenje karbidov MeC od karbidov Me₆C.

Mikrotrdoto smo določili s pomočjo priprave Zeiss (Jena) pod obtežbo 10 g. Večje obtežbe nismo uporabili zato, ker bi sicer lahko napravili uporabne odtise samo na redkih zelo velikih karbidnih zrnih. Usmerjanje priprave je pokazalo pri jeklu s trdoto 785 ± 20 HV trdoto 845 HV z zelo majhnim stresanjem. Odstopanje je torej bilo za pribl. 7,5 % navzgor, pri mnogo večjih trdotah karbidov je bilo to odstopanje mnogo večje, vendar ga nismo mogli določiti, ker za to ni primerne etalona. Rezultati merjenja trdote pa so zanesljivi, saj je bilo trošenje pri isti vrsti karbidnih zrn razmeroma majhno.

3. REZULTATI

3.1. Elektrolitska izolacija in mikroanaliza

a) Orodna jekla

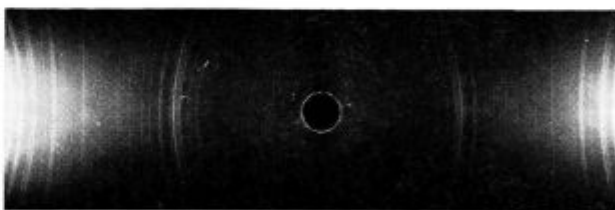
V tabeli 9 navajamo rezultate elektrolitske izolacije karbidov za vsa jekla. Težave pri anodni izolaciji smo imeli le z jeklom Elomax. Pri tem jeklu je na površini dveh vzorcev, kaljenem in

kaljenem in popuščnem, nastal med anodnim raztapljanjem dokaj zvezen sloj luskin kovine. To je vzrok, da je pri teh dveh vzorcih masa izolata (izkoristek izolacije) zelo visoka, ter zato nerealna. V tabeli 10, je podana kemična sestava izbranih izolatov.

Pri jeklih OCr 4 in OW 3 je masa karbidov, izolirana iz mehko žarjenega jekla znatno večja, kot v ostalih dveh primerih. Med kaljenim in kaljenim in popuščnim jeklom je le majhna razlika v prid zadnjemu. Prvo kaže, da se pri austenitizaciji pred kaljenjem pri obeh jeklih raztopi znatna količina karbidov, drugo pa da se zaradi popuščanja pri 200° C ni izločilo mnogo karbidov. Upoštevati pa moramo možnost, da se pri popuščanju na 200° C nastali v jeklu zelo drobni karbidi, ki so se nato pri izolaciji razkrojili.

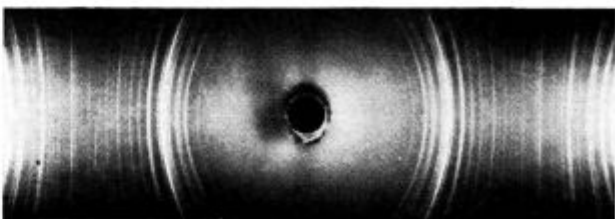
Na slikah 7 in 8 sta za primer prikazana uklonska Debye-Scherrer diagrama za dva karbidna izolata, izolirana iz jekel OCr 4 in OW 3 v kaljenem stanju.

Po podatkih Debye-Scherrer diagramov je v jeklu OCr 4 predvsem cementit, karbid Cr₂₃C₆ pa le v sledovih. Verjetno je, da oba karbida vsebu-



Slika 7

Debye-Scherrer diagram za jeklo OCr 4 v kaljenem in popuščnem stanju



Slika 8

Debye-Scherrer diagram za jeklo OW 3 v kaljenem in popuščnem stanju

Tabela 9 — Rezultati elektrolitske izolacije karbidov v orodnih jeklih

Kvaliteta Talina	Č. 4146 OCr-4 10755	Č. 4841 OW-3 10737	Č. 6880 BRW 15403	Č. 4882 Elomax t2726
Stanje jekla	mehko žarjeno	mehko žarjeno	mehko žarjeno	mehko žarjeno
Raztopljeno mg	4359,0	4727,6	5131,2	3946,0
Izolat mg	676,07	869,87	1497,6	726,66
Izolat %	15,5	18,4	29,2	18,4
Videz vzorca po elektrolizi	gladek in enakomerno razstopljen	gladek in enakomerno razstopljen	gladek in enakomerno razstopljen	luknjičava površina
Stanje jekla	kaljeno	kaljeno	kaljeno	kaljeno
Raztopljeno mg	3574,6	425,37	4168,4	8,6299*
Izolat mg	362,58	3661,0	1080	5,734*
Izolat %	10,13	11,63	25,9	67*
Videz vzorca po elektrolizi	gladek in enakomerno razstopljen	gladek in enakomerno razstopljen	neenakomerno razstopljen in brazdast v podolž. smerni	neenakomerno razstopljen luskinast
Stanje jekla	kaljeno in popuščeno	kaljeno in popuščeno	kaljeno in popuščeno	kaljeno in popuščeno
Raztopljeno mg	3597,6	3693,2	4136,7	3420* 3634*
Izolat mg	408,07	465,13	1126,9	1018* 1102*
Izolat %	11,35	12,6	29,6	29,7* 30*
Videz vzorca po elektrolizi	gladek in enakomerno razstopljen	gladek in enakomerno razstopljen	gladek in enakomerno razstopljen	neenakomerno razstopljen, luskinast

* nezanesljive vrednosti, kajti v anodnem ostanku (izolat u) je bilo mnogo kovinskih lusk.

Tabela 10 — Kemična sestava izolatov orodnih jekel v %

Vrsta jekla	Talina	C	Fe	Mn	Cr	V	W	Mo
Č.4146 (OCr 4) ¹	10755	8,1	67,8	0,45	6,4	0,15		0,26
Č.4841 (OW 3) ¹	10737	7,7	68,8	0,30	2,2	0,34	5,4	0,16
Č.6880 (BRW) ¹	15403	2,7	13,3	0,1	10,6	1,1	54,7	0,66
Č.4882 (Elomax) ¹	62726	2,6	65,6	0,34	12,4	2,0	5,8	0,06
Č.4882 (Elomax) ²	62726	7,5	27,3	0,65	34,7	7,1	16,9	0,13

¹ — kaljeno in popuščeno

² — mehko žarjeno

jeta precej kroma oz. železa. Tudi dejstvo, da je v izolatu največ železa kaže na to, da sestavlja karbidno maso predvsem cementit. Tudi v jeklu OW 3 sestavlja cementit pretežno količino karbidne mase. V sledovih je v njem še volframov karbid W_2C , verjetno pa tudi karbid Me_2C_6 .

Seveda je zelo verjetno, da vsi ti karbidi niso čisti, ampak da so v njih raztopljeni ostali legirni elementi. Poleg karbidnih uklonskih črt so v diagramih še linije, ki kažejo na prisotnost mangan-sulfida ter drugih nekovinskih vključkov v jeklu.

Po podatkih uklonskega diagrama je v jeklu BRW le karbid Me_6C , ki je najbolj tipičen predstavnik karbidov v visokolegiranih volframovih in molibdenovih hitroreznih jeklih. Če je to res bi glede na sestavo izolata lahko smatrali, da je njegova formula pribl. $(Fe_2Cr_{1/6}W_{2/4})C$. Iz strokovne literature je znano, da predstavlja delež karbidov v hitroreznih jeklih 20–30 % celotne mase. Pri preiskanih jeklih je ta delež na zgornji meji.

Nekoliko manj so jasni rezultati, katere smo dobili na jeklu Elomax. Omenili smo že, da je izredno velika masa izolata v primeru kaljenega in kaljeno popuščene jekla posledica prisotnosti luskin kovine v izolatu. Uklonski spektri izolatov iz tega jekla imajo najmočnejše ozadje in kažejo, da je v tem jeklu karbid Cr_{23}C_6 in kompleksni karbid $(\text{CrFeWMo})_{23}\text{C}_6 \cdot \text{Fe}_{23}(\text{VMo})_2\text{C}_6$. Uklonski diagram kaže na verjetno prisotnost kromovega nitrida.

Iz uklonskih diagramov smo ugotovili v obeh visokolegiranih jeklih gotovo le en karbid. Po podatkih iz strokovne literature, katere smo razumirali v začetku, je verjetno, da so v obeh kaljenih in kaljenih in popuščenih jeklih še drugi karbidi. Na prisotnost teh karbidov sklepamo tudi iz rezultatov mikroskopske analize in merjenja trdote, ki so opisani v naslednjem odstavku. Več vzrokov, ki nam lahko pojasnijo zakaj teh karbidov nismo našli pri Debye-Scherrer analizi. Lahko so se razkrojili med izolacijo in pa jih je v jeklu premalo, da bi jih videli rentgenski žarki. Mogoče se njihov uklonski spektor prekriva s spektrom drugih karbidov zato, ker je uporabljeni strukturni rentgen premalo natančen. Verjetneje je pravi vzrok v kombinaciji več možnosti napake.

b) Ventilski jekla

V tabeli 11 so podani rezultati anodne izolacije vseh šestih jekel. V oklepaju so navedeni rezultati ponovljenih preizkusov. Slednji potrjujejo ugotovitve prve serije preizkusov, kljub temu, da so med obema razlike v relativnem smislu precejšnje. Masa izolata je pri jeklih Prokron 8 in Prokron 9 približno enako velika v mehko žarjenem in v poboljšanem stanju. Večjo množino

izolata pri talini T 5194 tolmačimo s tem, da je zaradi neenakomernega raztapljanja prišlo med izolat tudi nekaj kovine, podobno kot pri jeklu Elomax. Pri jeklu prokron 5 M je masa izolata, dobljenega iz poboljšane jekla znatno večja kot masa izolata dobljenega iz mehko-žarjenega jekla, pri čemer je v slednjem količina izolata anormalno majhna. Če predpostavimo, da je vsa karbidna masa v jeklih Prokron 5 M in Prokron 9 sestavljena iz karbida Me_{23}C_6 , v jeklu Prokron 8 pa iz karbida Me_7C_3 in da je ves ogljik vezan v karbid, je količina karbida v jeklu Prokron 5 M cca 8,7 % v jeklu Prokron 8 okoli 4 %, v jeklu Prokron 9 pa pribl. 13,6 %. Količina izolata predstavlja v primeru mehkožarjenega jekla pri jeklu Prokron 5 M manj kot 1/3, v jeklu Prokron 9 pa pribl. 1/2 teoretsko možne množine karbidne faze. V poboljšanem jeklu je pri eni talini jekla Prokron 5 M v izolatu 2/3, v drugi pa praktično vsa mogoča karbidna faza.

Ta vrednost je mogoče malo večja zato, ker je med izolatom tudi nekaj kovinskih drobcev, ki so prišli vanj zaradi neenakomernega raztapljanja. V jeklu Prokron 8 je v mehko žarjenem in v poboljšanem stanju v izolatu praktično vsa teoretsko mogoča količina karbidov.

Kemična sestava izolatov je prikazana v tabeli 12. Na izolatih ekstrahiranih iz poboljšane jekla smo določili vsebnosti ogljika, železa, mangana, kroma ter ev. molibdena in silicija, na izolatih dobljenih iz mehko žarjenega jekla le krom in železo. Vsota vsebnosti železa in kroma v izolatu je pri večini vzorcev med 75 in 85 %. V vseh primerih pa je v mehko žarjenem jeklu v karbidu več kroma kot v poboljšanem jeklu in seveda vzporedno s tem manj železa, kar je v redu. Drugih elementov je v izolatu malo. Mangan je

Tabela 11 — Rezultati elektrolitske izolacije karbidov iz ventilskih jekel

Jeklo	Prokron 5 M		Prokron 8		Prokron 9	
Talina	E 955	E 956	E 808	E 958	T 5194	T 5651
Stanje jekla			mehko žarjeno			
Raztopljeno	1834 (959)	1666 (962)	1905	1887	1869	1651
Izolat (mg)	34,8 (26,1)	28,0 (27,3)	73,8	76,4	123,3	110,5
Izolat %	1,9 (2,7)	1,74 (2,8)	4,1	4,05	6,6	6,7
Videz vzorca po elektrolizi	drobno luknjičav		enakomeren	drobno luknj.	drobno luknjičav in večje izjede	
Stanje jekla			poboljšano			
Raztopljeno (mg)	2233	2545	1889	1905 (1657)	1952	1605 (578,8)
Izolat (mg)	189,3	150,7	60,1	96,2 (68,9)	227,4	(194,3) (40,7)
Izolat %	8,5	5,9	3,2	5,0 (4,2)	11,6	5,8 (7,0)
Videz vzorca po elektrolizi	redke večje izjede		drobno luknjičav		redke večje izjede	

Tabela 12 — Sestava karbidnega izolata ventilskih jekel

Jeklo	Talina	Stanje	Element v %					
			C	Fe	Mn	Cr	Mo	Si
Prokron 5	E 955	pobolj.	4,0	33,1	1,0	41,2	6,0	0,52
		m. žarj.	n.d.	25,5	n.d.	59,4	n.d.	n.d.
	E 956	pobolj.	4,2	30,4	1,2	45,3	6,6	0,69
		m. žarj.	n.d.	26,1	n.d.	57,0	n.d.	n.d.
Prokron 8	E 808	pobolj.	5,1	33,4	0,5	44,3	0,57	n.d.
		m. žarj.	n.d.	24,5	n.d.	60,1	n.d.	n.d.
	E 958	pobolj.	4,4	25,4	0,6	47,5	0,70	n.d.
		m. žarj.	6,6	18,1	n.d.	58,8	n.d.	n.d.
Prokron 9	T 5194	pobolj.	5,7	23,7	0,3	55,7	n.d.	1,38
		m. žarj.	n.d.	23,0	n.d.	61,2	n.d.	n.d.
	T 5657	pobolj.	5,8	21,8	0,5	54,2	n.d.	0,38
		m. žarj.	n.d.	19,2	n.d.	62,1	n.d.	n.d.

Opomba: n. d. — ni bil določen

po vsej verjetnosti vezan z žveplom in je prišel v izolat kot sulfid. Silicija pa je v jeklu preveč, da bi bil lahko samo v obliki oksida SiO_2 , produkta dezoksidacije jekla. To bi kazalo, da je mogoče nekaj silicija v karbidu. V izolatu je precej ogljika, enostaven račun pa pokaže, da je nekaj razkrojenega ogljika verjetno le v izolatu jekla Prokron 9.

Rezultati strukturne analize kažejo, da je v jeklih Prokron 5 M in Prokron 9 karbidna masa sestavljena v glavnem iz karbida tipa Me_{23}C_6 . V vseh difrakcijskih diagramih smo opazili najmočnejšo črto za kompleksen karbid tega tipa pri 1,084 Å. Slednji vsebuje v primeru jekla Prokron 5 M železo, krom in molibden, torej $(\text{CrFeMo})_{23}\text{C}_6$, v primeru jekla Prokron 9 pa le železo in krom, to je $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$. Sestava karbida pa se razlikuje v odvisnosti od tega ali je bilo jeklo mehko žarjeno ali pa kaljeno. Poleg sestavljenega karbida je v jeklu tudi nekoliko čistega karbida Cr_{23}C_6 , kajti v vseh Debye-Scherrer diagramih smo opazili samo zanj značilno šibko črto pri 1,77 Å. Ostale črte se pri obeh karbidih prekrivajo tako, da ni mogoče oceniti količinskega razmerja med njima.

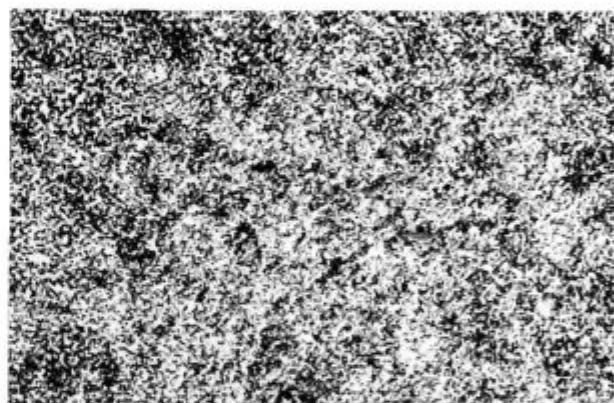
Debye-Scherrer analiza je v jeklu Prokron 8 pokazala le karbid Cr_7C_3 ali točneje Me_7C_3 , kajti v karbidu je tudi precej železa, v našem primeru do 40 %. Izgleda, da karbida Me_{23}C_6 ni v tem jeklu. Zanimivo je, da v nobenem izolatu nismo našli cementita, saj ni difrakcijski diagram registriral niti najmočnejše difrakcijske črte pri 2,01 Å, ki se jasno razlikuje od sosednjih linij ostalih treh karbidov.

3.2. Mikroskopski pregled

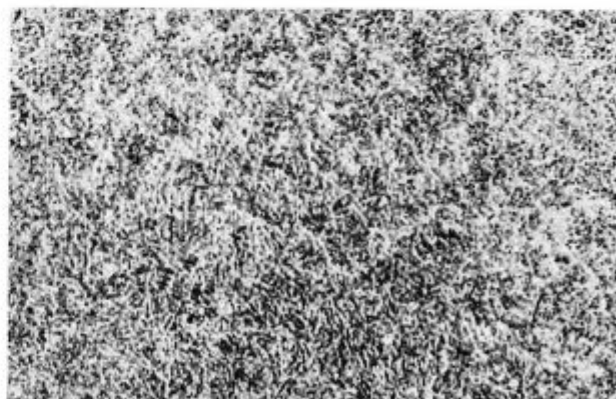
a) Orodna jekla

Na slikah 9 in 10 je prikazan videz jekla OCR 4 v mehko žarjenem in kaljenem stanju. V mehko

žarjenem stanju so v jeklu številna drobna karbidna zrna enakomerno razdeljena v feritni osnovi. V kaljenem jeklu so manj številna karbidna



Slika 9
× 500, Jedkano z raztopino CuSO_4 , OCR 4, mehko žarjeno



Slika 10
× 500, Jedkano z raztopino CuSO_4 , OCR 4, kaljeno in popuščeno

zrna enakomerno razdeljena v martenzitni osnovi. Jeklo OW 3 ima v mehko žarjenem stanju strukturo sestavljeno iz nepopolno globuliranih karbidnih zrn, ob mejah kristalnih zrn pa mrežo sekundarnega cementita, katere mehko žarjenje ni razkrojilo. V kaljenem stanju ima podobno strukturo kot jeklo OCR. Pri teh dveh jeklih so karbidna zrna premajhna, da bi lahko izmerili njihovo trdoto.

Na slikah 11 in 12 vidimo strukturo jekla BRW. V mehko žarjenem stanju je njegova struktura sestavljena iz redkejših, grobih, mnogokrat ostro-

2. Ad. a), nismo opazili takega potemnjenja karbidnih zrn, da bi jih lahko z zadostno sigurnostjo ocenili, kot karbide tipa MeC (WC). Če pa smo isti obrusek jedkali z jedkalom B se je temno obarvala velika večina karbidnih zrn. V njih smo



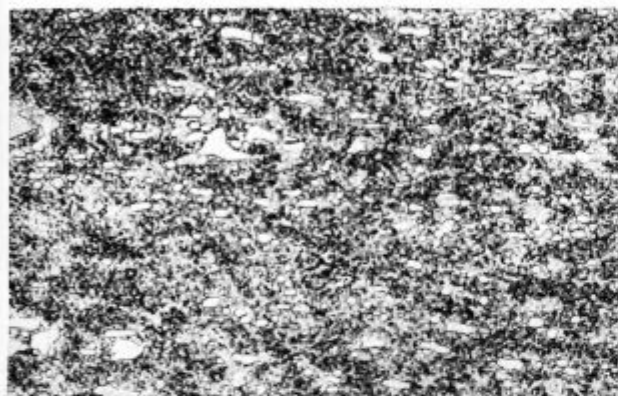
Slika 13

× 100, jedkano z raztopino CuSO_4 , BRW, mehko žarjeno



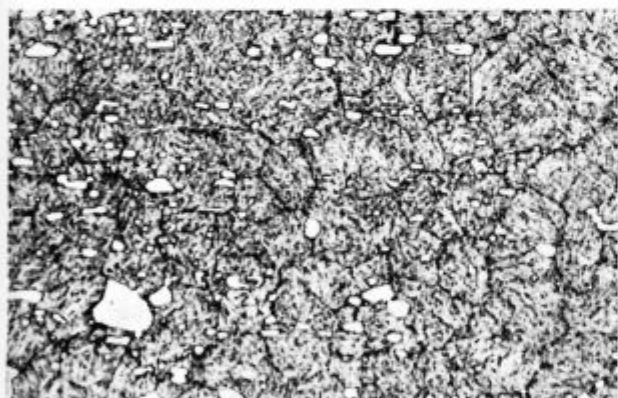
Slika 14

× 100, jednako s 4 % NaOH v vodi, nasičeni s KMnO_4 (jedkalo B), BRW, mehko žarjeno



Slika 11

× 500, jedkano z raztopino CuSO_4 , BRW, mehko žarjeno



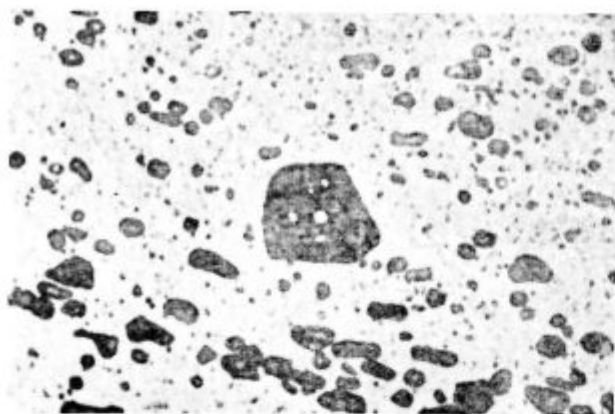
Slika 12

× 500, jedkano z raztopino CuSO_4 , BRW, kaljeno in popuščeno

robih karbidnih zrn, iz manjših okroglastih karbidnih zrn ter le deloma globuliranega perlita. V kaljenem jeklu so opazna le večja zaobljena kristalna zrna, razdeljena v osnovi martenzita in malo zaostalega austenita. Podobna je struktura popuščene jekla z razliko, da v osnovi ni več zaostalega austenita. Na slikah 13 in 14 je prikazan videz strukture jekla jedkanega, enkrat tako, da so karbidna zrna bela, enkrat pa tako, da so karbidna zrna temna. V drugem primeru je razporeditev karbidnih zrn mnogo bolj jasna. Ko smo jeklo BRW jedkali z jedkalom A (glej odstavek

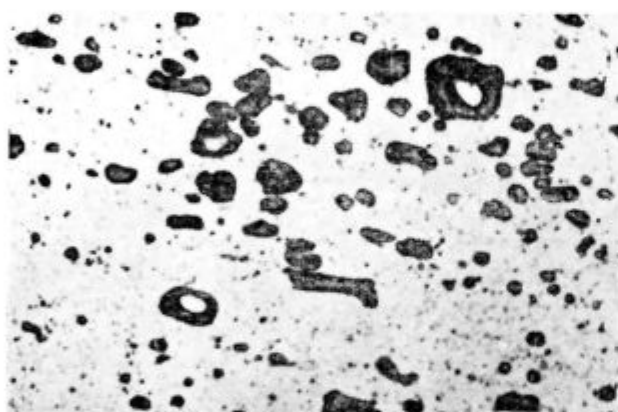
pogostoma opazili svetle odtokke (slika 15 in 16) očitno karbide druge sestave, ki so začeli nastajati v prvotnem karbidu. Le redka so bila neobarvana karbidna zrna. Primer takih zrn je označen s puščico na sliki 17. Ta zrna so verjetno karbidi tipa WC, katerih nukleacijo v karbidu Me_3C sta opazila že Heisig in Wulf¹⁹. Z merjenjem mikrotrdote smo dognali v žarjenem jeklu BRW 2 vrsti karbidnih zrn z bistveno različno trdoto, v kaljenem in v kaljenem in popuščene stanju pa praktično le eno vrsto karbida, to je karbid Me_3C s trdoto okoli 2300 HV, katerega je pokazala tudi analiza po Debye-Scherrerju. Drugega karbida v mehko žarjenem jeklu na podlagi trdote, ki je 1500 HV, ne bi mogli popolnoma zanesljivo identificirati. Ima praktično isto trdoto kot karbid Cr_{23}C_6 , katerega smo našli v jeklu z 0,4 % C, 16 % Cr in 2 % Mo, tako da je zelo verjetno, da je de-

jansko ta karbid. Njegovo prisotnost v mehko žarjenem hitroreznem jeklu smo omenili že v bibliografskem pregledu.



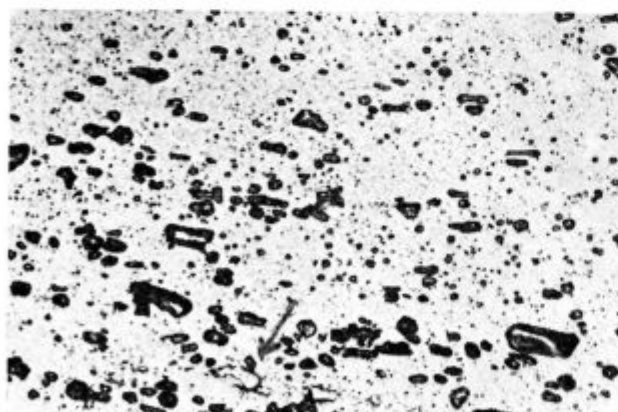
Slika 15

× 1000, jedkalo B. Karbidi WC v notranjosti karbida W.C. BRW, mehko žrajeno



Slika 16

× 1000, jedkalo B. Podobno kot na sliki 17

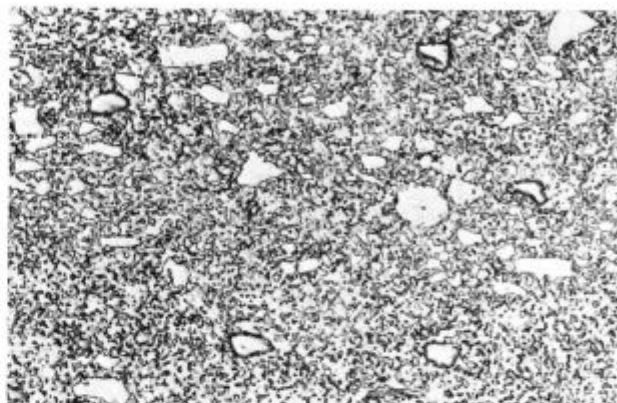


Slika 17

× 500, jedkalo B. BRW, mehko žrajeno

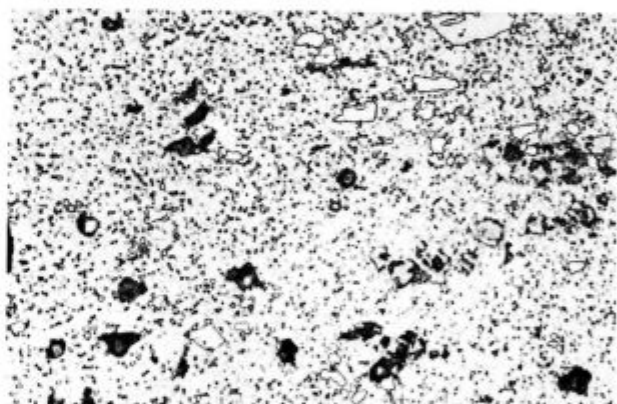
Na slikah 18, 19 in 20 je prikazano jeklo Elomax v mehko žarjenem in v kaljenem stanju. V mehko žarjenem jeklu so v feritni osnovi številna

drobna zrna in večja, ostroroba ter redkejša karbidna zrna. Nekatera od teh zrn so mnogo trša kot osnova in druga karbidna zrna, zato so se močno reliefno polirala pri pripravi obrusa. Tudi v kaljenem jeklu smo opazili ta karbidna zrna. Mikroskopska analiza in merjenje trdote sta pokazali, da so v mehko žarjenem jeklu trije



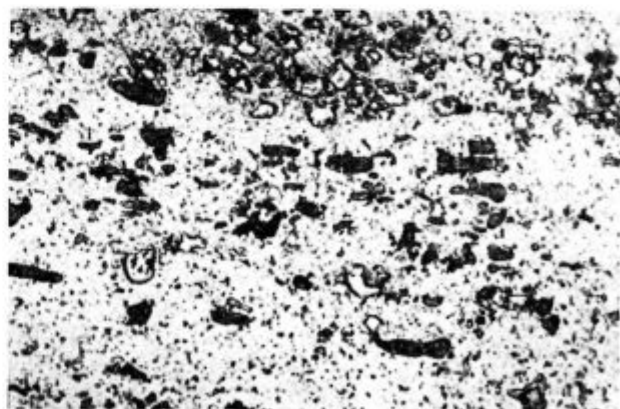
Slika 18

× 500, jedkano z raztopino CuSO_4 . Elomax, mehko žrajeno



Slika 19

× 500, jedkalo B. Elomax, mehko žrajeno



Slika 20

× 500, elektrolitsko jedkano v 1 % CrO_3 v vodi. Elomax, mehko žrajeno

različni karbidi, v kaljenem in kaljenem-popuščenem jeklu pa dva karbida. Omeniti moramo, da jedkanje ni omogočilo zanesljivo ločiti mehkejših karbidov med seboj. Karbid s trdoto okoli 1200 Vickersa je po analogiji z jeklom BRW verjetno Cr_{23}C_6 . Tega najdemo v obeh primerih le v mehko žarjenem jeklu. Karbid s trdoto okoli 2200 Vickersov ima podobno trdoto kot karbid v jeklu BRW, vendar ni istoveten, z njim, saj bi ga sicer sigurno pokazala rentgenska analiza. Podobno kot ga je pokazala pri jeklu BRW. Lahko je torej karbid Me_{23}C_6 , pri katerem se uklonske črte prekrivajo s črtami karbida Cr_{23}C_6 ali pa karbid Me_7C_3 , katerega po podatkih iz bibliografije najdemo v srednje in visokolegiranih kromovih jeklih. Malo je verjetno, da bi imel kompleks Me_{23}C_6 bistveno večjo trdoto kot karbid Cr_{23}C_6 , zato menimo, da je karbid s trdoto cca 2200 Vickersov najverjetneje karbid Me_7C_3 . Njegova mikrotrdota se praktično popolnoma ujema z literaturnimi podatki (glej tab. 1).

Na vprašanje zakaj tega karbida Debye-Scherrer analiza ni odkrila ne bi znali odgovoriti. Trdota najtršega karbida je nad 3000 Vickersov. Samo dva karbida, navedena v tabeli 1, ki bi glede na sestavo jekla prišla v poštev, imata tudi veliko trdoto. Ta sta vanadijev karbid VC (V_4C_3) in volframov karbid W_2C . Glede na to, da se lahko volfram veže v druge prisotne karbide, vanadij pa praktično ne, menimo, da je najtrši karbid v jeklu Elomax, vanadijev karbid. Mogoče je njegova trdota v tem jeklu večja zato, ker vsebuje nekaj dušika. Znano je namreč, da je vanadijev nitrid trši od karbida, v sistemu VC-VN pa je popolna topnost v trdnem.

b) Ventiljska jekla

V mehko žarjenem stanju so v jeklu Prokron 5M karbidi mrežasto razdeljeni po mejah kristalnih zrn. V notranjosti feritnih zrn so le posamezna redka in drobna karbidna zrna. Karbidna mreža je pri talini E 955 precej sploščena. Tudi v poboljšanem jeklu je ostala karbidna mreža po mejah kristalnih zrn, vendar je mnogo manj zvezna. V poboljšanem jeklu E 955 je v notranjosti kristalnih zrn mnogo več karbidnih izločkov kot v jeklu E 956. To je tudi vzrok za to, da se je prvo jeklo v istih pogojih mnogo močnejše jedkalo. Pri jeklu Prokron 8 je karbidna mreža nekoliko izrazitejša le pri talini E 958, medtem ko so v jeklu E 808 izrazitejša zrna precej enakomerno razdeljena. V poboljšanem stanju ima to jeklo strukturo iz visoko popuščene puščičastega martenzita, v katerem je mnogo drobnih karbidnih zrn.

V mehko žarjenem stanju je struktura jekla Prokron 9 sestavljena iz ferita in karbidov. V jeklu T 5194 so karbidna zrna v povprečju večja in bolj neenakomerna kot v jeklu T 5651, kjer opazimo mnogo enakomerno razdeljenih drobnih zrn. V poboljšanem stanju so v jeklu le še večja,

nekoliko zaobljena karbidna zrna. Osnova pa je bifazna in sestavljena iz feritnih zrn in temnejših polj popuščene strukture, v kateri so drobna karbidna zrna. Trdota večjih karbidov je med 1500 in 1600 Vickersovih enot, trdote manjših karbidnih zrn pa nismo mogli izmeriti, ker so bila premajhna. Raztros pri merjenju trdot teh karbidov ni bil večji od ± 150 Vickers enot, zato je ugotovljena trdota zanesljiva ter se dobro ujema s podatki iz strokovne literature.

4. OCENA EKSPERIMENTALNIH REZULTATOV IN SKLEPI

Rezultati so pokazali, da so v obeh nizkolegiranih jeklih karbidi praktično isti in sestavljeni v glavnem iz cementita ne glede na to, ali je bilo jeklo mehko žarjeno, kaljeno ali kaljeno in popuščeno. Razlika med različnimi načini termične obdelave je predvsem v masi karbidov, ki je največja pri mehkožarjenih jeklih. Pri obeh visokolegiranih jeklih smo našli v mehko žarjenem jeklu eno vrsto karbida več kot v kaljenem oz. kaljenem-popuščenem stanju. Debye Scherrer analiza je pokazala, da je v obeh nizkolegiranih jeklih OCR 4 in OW 3 cementit glavna karbidna komponenta. Poleg njega so v kromovem jeklu mogoče še sledi karbida Cr_{23}C_6 , v volframovih jeklih mogoče pa sledi karbidov W_2C in Cr_{23}C_6 .

Vsi karbidi pa verjetno niso čisti, ampak so v njih raztopljeni legirani elementi oz. železo. V teh jeklih smo pričakovali tako sestavo karbidov na podlagi ravnotežnih faznih diagramov in navedb iz strokovne literature.

Glavni karbid v jeklu BRW je karbid Me_7C_3 , v katerem je verjetno mnogo železa. Mikrotrdota je pokazala, da je poleg tega karbida v mehko žarjenem jeklu verjetno še karbid Cr_{23}C_6 . Na podlagi videza po selektivnem jedkanju sklepamo tudi na pristnost karbida WC, katerega pa Debye-Scherrer diagrama ni pokazal. Zrna tega karbida smo opazili v notranjosti zrn karbida Me_7C_3 .

Karbidov v jeklu Elomax nismo mogli zanesljivo identificirati. Skoraj sigurno je, da je v jeklu karbid VC (V_4C_3), katerega trdota je nekoliko večja zato ker vsebuje nekoliko dušika. V mehko žarjenem jeklu je zelo verjetno tudi karbid Cr_{23}C_6 . Nismo pa mogli vskladiti ugotovitev glede sestave karbida s trdoto pribl. 2200 Vickersa. Mikrotrdota kaže, da je to verjetneje karbid Me_7C_3 , uklonska analiza po Debey Scherrerju pa da je karbid tipa Me_{23}C_6 z mnogo železa in volframa. Za rešitev tega vprašanja so potrebni sistematičnejši preizkusi, ki presegajo okvir tega dela, katerega namen je bil osvojiti osnove metodike dela za identifikacijo karbidov. Potrebno je poudariti, da so ti preizkusi pokazali, da sta mikroskopska analiza in merjenje mikrotrdote praktično nepogrešljiva, če hočemo zanesljivo identificirati sestavo karbidov v jeklih, v kolikor ni mogoča njihova neposredna analiza.

V jeklih Prokron 5 M in Prokron 9 smo našli karbide tipa Me_{23}C_6 in sicer v glavnem kompleksni karbid, ki vsebuje krom, železo in molibden v jeklu Prokron 5 M in krom ter železo v jeklu Prokron 9. Čistega kromovega karbida Cr_{23}C_6 je manj. V jeklu Prokron 8 smo našli le karbid Me_7C_3 , v katerem je poleg kroma 40 % železa. V nobenem izolatu nismo našli cementita, kar je verjetno pripisati sorazmerno visoki temperaturi žarjenja jekel.

Nekoliko preseneča dobljena množina izolata. Slednja je v jeklu Prokron 8 pribl. enaka teoretsko izračunani. Pri tem jeklu ni pomembne razlike v količini karbida med mehko žarjenim in poboljšanim jeklom, čeprav kaže mikroskopski videz jekla, da je morfologija karbida v obeh primerih različna. Očividno se torej pri popuščanju izloči praktično ves razpoložljivi ogljik iz trdne raztopine v obliki karbida. Presenetljivo je dejstvo, da je masa izoliranih karbidov iz mehko žarjenega jekla Prokron 5 M zelo majhna in manjša kot količina karbidov izoliranih iz poboljšane jekla. Te razlike nismo opazili pri mikroskopski preiskavi jekel, saj je v obeh primerih v jeklu veliko število karbidnih zrn. Zato je verjetno, da dobljena masa izolata ne ustreza dejanski množini karbida v jeklu. Menimo, da ni

verjetno, da je bil v tem jeklu poleg karbida Me_{23}C_6 v pomembni količini še kak drug karbid, ki se je razkrojil pri izolaciji. To sklepamo iz tega, ker smo po isti metodi identificirali karbid Me_7C_3 pri drugih jeklih pa tudi cementit in druge kompleksne karbide.

Proti razkroju govori tudi dejstvo, da je vsebnost ogljika v izolatu manjša kot pri drugih jeklih, v katerih je masa izolata večja.

Pri jeklu Prokron 9, je masa izolata pribl. enaka v obeh primerih. Tudi v tem jeklu je masa izolata sorazmerno majhna in dosega komaj 1/2 teoretsko možne količine. Po strukturi sodeč pa izgleda, da je v mehko žarjenem jeklu ves ogljik izločen v obliki karbidov. Podobno kot v primeru jekla Prokron 5 M teh navideznih protislovij ne znamo razložiti.

Kljub odprtim vprašanjem, katera so navedena pri tem povzetku rezultatov menimo, da nas pridobljene izkušnje usposablja zato, da identificiramo karbide v različnih jeklih s tem pa je tudi dosežen namen tega dela.

Zahvaljujemo se železarnam Jesenice in Ravne, ki sta materialno podprli to delo in dovolili objavo

F. Vodopivec

Literatura

1. H. J. Goldsmith: »The Structure of Carbide in Alloy Steels« JISI 160, dec. 1948, str. 345—362.
2. R. Kieffer in F. Benešovsky: Hartstoffe, Springer Verlag, Wien 1963.
3. K. Kuo: »Carbides in Chromium, Molybdenum and Tungsten Steels«: JISI, 173, apr. 1953, 363—375.
4. T. M. F. Ronald in C. Bodsworth: »Changes in Mechanical Properties during the First-Stage Tempering of Chromium Steels«: JISI, 203, marc 1965, 252—259.
5. W. Koch, H. Kolbe-Rohde in J. Dittmann: Untersuchungen zur kinetik der Karbidbildung in chromstählen: Forschungs-Berichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1964.
6. K. A. Ridall in A. G. Quarrell: The Molöbdenum Carbide Transformation in Ferritic Steels. JISI 200, maj 1962, 359—365.
7. K. Kuo: Carbide Precipitation in Tungsten-Chromium Steels Below 700° C. JISI 195, marc 1957, 297—303.
8. T. Sato, T. Nishizawa in K. Tanaka: Study on carbides in commercial special steels by electrolytic isolation. Tetsu-to-Hagane Abstracts 1, št. 1, junij 1961, str. 59.
9. J. Cadek in R. Freiwilg: Precipitace karbidu v legovanih ocelih. Precipitace karbidu pri popuščeni chrom-molybdenovih oceli pri 650° C. Hitnicke Listy 17, št. 9, str. 649—655.
10. J. Cadek, O. Dupal in R. Freiwilg: Precipitace karbidu v legovanih ocelih. Precipitace karbidu pri popuščeni chrom-molybdenovih oceli pri 650° C. Hitnicke Listy 17, št. 8, str. 573—580, 1962.
11. S. W. K. Shaw in A. G. Quarrell: The Formation of Carbides in Low Carbon Chromium-Vanadium Steels at
12. K. C. Mills, B. B. Argent in A. G. Quarrell: The Carbide Constitution and Tempering Behavior of Chromium-Vanadium-Niobium Steels at 700° C. JISI 197, jan. 1961, 9—21.
13. K. Kuo: Carbide Precipitation, Secondary Hardening and Red Hardness of High-Speed Steels. JISI 174, julij 1953, 223—228.
14. K. P. Leckie-Ewing: A Study of the Mikrohardness of the Major Carbides in Some High-speed Steels. Transactions of the ASM 44, 1952, 348—366.
15. T. Malkiewicz, Z. Bojarsky in J. Foryst: Carbide in Annealed and Quenched High-Speed Steels. JISI 193, sept. 1959, 25—31.
16. C. H. White in R. W. K. Honeycombe: An Electron Microscopical Investigation of the Tempering of 18—41 High-speed Steel. JISI 197, jan. 1961, 21—28.
17. T. Malkiewicz: Recherches sur les aciers rapides: Métallurgie 3, 1962, št. 1, 1—13.
18. U. Heissig in K. Wulf: Emission-mikroskopische Untersuchungen am Schnellarbeitstahl X 82 WMo 6,5. Neue Hütte 10, jan. 1965, 43—47.
19. E. A. Lorig, R. M. Goldhof in H. J. Beattie: Microstructure of 12 % Chromium Steel after 50000 Hr. Exposure at 1050° C. Transactions ASM 56, 1963, 200—204.
20. J. Cadek, R. Freiwilg in O. Dupal: Reakce mezi karbidom a matečni fazi v nekoliko legovanih ocelih. Hutnicke Listy 16, št. 12, 874—885.
21. A. K. Seal in R. W. K. Honeycombe: The Effect of Tantalum and Niobium on the Tempering of certain Vanadium and Molybdenum Steels. JISI 188, apr. 1958, 343—350.
22. J. Megušar, J. Sinkovic: Selektivno elektrolitsko jedkanje karbidov Me_7C_3 in MeC v brzoreznem jeklu 6-5-2. Zelezarski zbornik, 1967, št. 2, 91—94.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Analyse der Bibliographie beschreibt der erste Teil dieses Berichtes die Zusammensetzung der Karbide, welche beim Glühen der Chrom, Molybden, Vanadium, Wolfram und Niob legierten Stähle einzeln oder in verschiedenen Kombinationen entstanden sind. Es sind auch die Methoden für die Extraktion und Identifizierung der Karbide beschrieben.

Im zweiten Teil sind ein Verfahren und die Ergebnisse der Identifizierung der Karbide in Werkzeugstählen OW3, BRW und Elomaks, in den Ventilstählen — Prokron 5M, 8 und 9 und im Kugellagerstahl OCR 4 beschrieben. Die Identifizierung wurde durch eine Extraktionsmethode, durch die Debye-Scherrer Analyse und

Mikroanalyse ausgeführt und durch die Härtemessung und Mikroskopbeobachtungen ergänzt.

In den beiden Schwachlegierten Stählen, OCR 4 und OW 3 war der Zementit der Hauptbestandteil der Karbidmasse, Karbid $Me_{23}C_6$ ist nur in Spuren anwesend.

Im Werkzeugstahl BRW haben wir die Karbide Me_7C_3 und MeC ; im weichgeglühten Zustand aber noch Karbid $Me_{23}C_6$ gefunden. Im Stahl Elomaks fanden wir den Vanadiumkarbid MeC den Karbid des Types $Me_{23}C_6$ wahrscheinlich aber auch den Karbid Me_7C_3 .

In den Ventilegelstählen Prokron 5 M und 9 fanden wir Karbide der Type $Me_{23}C_6$ im Stahl Prokron 8 aber auch Karbide Me_7C_3 .

SUMMARY

Based on the bibliographic analysis, the first part of the paper describes carbide compositions which are formed during annealing of steels, alloyed with chromium, molybdenum, vanadium, tungsten and columbium (niobium) separately, or in different combinations. Methods for extraction and identification of carbides are also described.

In the second part, procedure and results of carbide identification in the tool steels OW 3, BRW, and Elomax, in the valve steels Prokron 5 M, 8, and 9, and in the ball bearing steel OCR 4 were described. Identification was made by the extraction method, by Debye-Scherrer me-

thod, and by microanalysis, and completed by microscopic observations, and by hardness measurements.

In both low-alloyed steels OCR 4, and OW 3, cementite was the main component of the carbide mass, carbide $Me_{23}C_6$ was present only in traces. In the tool steel BRW carbides Me_7C_3 and MeC were found, in the soft annealed state also carbide $Me_{23}C_6$. In the steel Elomax vanadium carbide of type MeC , carbide of type $Me_{23}C_6$, and probably also carbide Me_7C_3 were found. In the valve steels Prokron 5 M, and 9 carbides of the type $Me_{23}C_6$ were found, and in the Prokron 8 carbide Me_7C_3 was identified.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части статьи, на основании анализа библиографии, описан состав карбидов полученных отжигом сталей легированных с Cr, Mo, V, W и Nb, отдельно или в различных комбинациях. Также описаны методы для экстракции и идентификации карбидов.

Во второй части описан метод и итоги идентификации карбидов в инструментальных сталях OW 3, BRW и Elomaks, в сталях для клапанов Prokron 5 M, 8 и 9 и в стали для шарикоподшипников марки OCR 4. Идентификация карбидов была выполнена при помощи экстракции, анализ методом по Debye-Scherrer, микро-

анализ дополнен наблюдением под микроскопом, определена также твердость карбидов.

В обеих низколегированных сталях OCR 4 и OW 3 главное содержание карбидов т. е. карбидной массы был цементит; карбид $Me_{23}C_6$ находился только в следах. В инструментальной стали BRW был обнаружен карбид Me_7C_3 а также и MeC а при мягком отжиге ещё карбид $Me_{23}C_6$. В стали марки Elomaks обнаружен ванадиевый карбид типа MeC , также карбид типа $Me_{23}C_6$ а возможно что находился также и карбид Me_7C_3 . В стали для клапанов Prokron 5 M и 9 находился карбид типа $Me_{23}C_6$ а в стали Prokron 8 карбид Me_7C_3 .