

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA V TRNAVE

Ing. Juraj Ďurica

Autoreferát dizertačnej práce

Nízkoteplotné spracovanie vysokolegovanej Cr-V nástrojovej ocele

na získanie akademického titulu doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: progresívne materiály a materiálový dizajn

v študijnom odbore: strojárstvo

Forma štúdia: denná

Trnava, máj 2020



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA V TRNAVE

Ing. Juraj Ďurica

Autoreferát dizertačnej práce

Nízkoteplotné spracovanie vysokolegovanej Cr-V nástrojovej ocele

na získanie akademického titulu doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: progresívne materiály a materiálový dizajn

v študijnom odbore: strojárstvo

Forma štúdia: denná

Trnava, 31.5.2020



Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Ústave materiálov Materiálovotechnologickej fakulty so sídlom v Trnave Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Predkladateľ: Ing. Juraj Ďurica
Ústav materiálov
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská
technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Školiteľ: prof. Ing. Peter Jurči, PhD.
Ústav materiálov
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská
technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Oponenti:

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa ohod.

Na Materiálovotechnologickej fakulte STU so sídlom v Trnave, J. Bottu 25, 917 24 Trnava, budova materiálového výskumu.

.....
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
dekan MTF STU

OBSAH

OBSAH.....	4
ÚVOD.....	5
1 CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE	6
2 EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL	7
3 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNYCH VÝSLEDKOV	9
3.1 Mikroštruktúrna analýza nepopustených vzoriek.....	9
3.1.1 Extrakčné repliky	11
3.1.2 EDX analýza replík	13
3.1.3 Tenké fólie	13
3.1.4 Kvantitatívna analýza nepopustených vzoriek.....	15
3.1.5 Objemový podiel zvyškového austenitu nepopustených vzoriek	17
3.2 Mikroštruktúrna analýza popustených vzoriek.....	18
3.2.1 Identifikácia častíc na popustených vzorkách.....	19
3.2.2 Kvantitatívna analýza popustených vzoriek	21
3.2.3 Objemový podiel zvyškového austenitu popustených vzoriek	24
3.3 Tvrdosť a popúšťacie krivky	24
3.4 Pevnosť v ohybe	26
3.5 Lomová húževnatosť.....	28
ZHODNOTENIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV A ZÁVER.....	31
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	34
ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI	35

ÚVOD

Vznik a vývoj ledeburitických ocelí začína v dvadsiatom storočí. Aj napriek relatívne malému počtu značiek a typov tvoria ocele ledeburitického typu pomerne významnú skupinu v sortimente ocelí. Svoje uplatnenie našli v rôznych strojárenských aplikáciách, najčastejšie však v dopravnom priemysle. Ich vývoj bol dlhý a behom tejto doby ledeburitické ocele prešli mnohými zmenami. [1]

Prelomovým bodom vo vývoji ledeburitických ocelí bolo v roku 1960 objavenie a zaradenie efektu rýchlo stuhnutých častíc do výroby ocelí. Počas vývoja práškovej metalurgie rýchlo stuhnutých častíc sa postupne zlepšovala aj čistota materiálov. V súčasnosti sú ocele vyrábané s obsahom síry pod úrovňou 0,001 hm. % považované za štandard. Postupne sa zlepšoval aj proces tepelného spracovania týchto ocelí. Ocele ledeburitického typu sa v začiatkoch tepelne spracovávali v soľných kúpeľoch alebo v peciach bez ochrannej atmosféry. Tieto metódy však neboli efektívne z ekonomického a ani z ekologického hľadiska. V súčasnosti sa využívajú vákuové pece, ktoré splňujú najnáročnejšie ekologické predpisy. [1]

Na nástroje sú kladené vysoké požiadavky ako sú pevnosť, tvrdosť, odolnosť proti opotrebeniu a podobne. Aby sa takéto vlastnosti dosiahli, tak sa tieto ocele tepelne spracovávajú. Tepelné spracovanie ledeburitických ocelí je proces, ktorý pozostáva z austenitizácie, kalenia a následného niekoľkonásobného popúšťania. V modernej metalurgii sa ako doplnkové spracovanie používa zmrazovanie. Tento proces spočíva v ochladení materiálu pod izbovú teplotu najčastejšie však na teplotu tekutého dusíka, výdrže na tejto teplote a následného ohrevu na izbovú teplotu. Tento krok je zaradený do konvenčného tepelného spracovania medzi kalenie a popúšťanie. [1]

Výsledkom aplikácie kryogénneho spracovania ocele sú zmeny v mikroštruktúre a jej vlastnostiach. Hlavným dôvodom zmrazovania je teda zvýšenie odolnosti proti opotrebeniu, zvýšenie rozmerovej stability a tvrdosti nástrojov. Pri aplikácii kryogénneho spracovania sa častejšie stretávame s teplotami blízkymi teplotám tekutého dusíka, avšak niektoré výskumy naznačujú, že kryogénne spracovanie pri vyšších teplotách môže mať lepší vplyv na zmeny v mikroštruktúre. Reitz a kol. [2] napríklad preukázali zvýšenie tvrdosti, keď bolo kryogénne spracovanie vykonané pri $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ v porovnaní s $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1 CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE

Hlavným cieľom dizertačnej práce je popísanie vplyvu kryogénneho spracovania pri teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ na štruktúru a vlastnosti ledeburitickej nástrojovej ocele. Túto skupinu ocelí bude zastupovať v mojom prípade oceľ Vanadis 6 od firmy UDDEHOLM. Výsledky získané z experimentov sa však dajú do určitej miery využiť pri celej skupine nástrojových ocelí ledeburitického typu. Jedným z ďalších cieľov je bližšie objasnenie mechanizmu vzniku malých globulárnych karbidov. K dosiahnutiu hlavných cieľov práce boli stanovené taktiež čiastkové ciele práce, ktoré sú zhrnuté v nasledujúcich bodoch:

1. Realizácia kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy mikroštruktúry rôzne zmrazených a popustených vzoriek pomocou riadkovej elektrónovej mikroskopie,
2. Stanovenie množstva zvyškového austenitu a ďalších mikroštruktúrnych parametrov austenitu a martenzitu pomocou röntgenovej difrakcie, v závislosti na zmrazovaní a popúšťaní,
3. Stanovenie postupnosti vývoja precipitácie karbidov pri popúšťaní,
4. Zostrojenie popúšťacích kriviek zmrazovanej ocele,
5. Stanovenie vplyvu zmrazovania a popúšťania na húževnatosť a lomovú húževnatosť ocele.

2 EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL

Ako experimentálny materiál v dizertačnej práci bola použitá oceľ Vanadis 6. Táto oceľ patrí do skupiny nástrojových ocelí pre prácu za studena. Chemickým zložením (tabuľka 1) sa radí do skupiny Cr-V ledeburitických ocelí. Hlavnými legúrami sú teda chróm a vanád. Okrem toho obsahuje tiež molybdén, ktorý je substitučným prvkom v karbidických fázach slúži hlavne k zvýšeniu prekaliteľnosti. Mangán sa do ocelí ledeburitického typu pridáva najmä pre jeho schopnosť viazať síru s ktorou vytvára sulfidy, čím zabraňuje znižovaniu pevnosti ocele a čiastočne zlepšuje prekaliteľnosť. Poslednou legúrou je kremík, ktorý sa prednostne viaže s kyslíkom, zabraňuje krehnutiu ocele a čiastočne zlepšuje odolnosť proti opotrebeniu nástrojov [3].

Tabuľka 1: Smerodajné chemické zloženie ocele Vanadis 6 v hm. % [3].

Smerodajné chemické zloženie [hm. %]					
C	Cr	V	Mo	Mn	Si
2,1	6,8	5,4	1,5	0,4	1,0

Oceľ Vanadis 6 sa dodáva v stave žíhanom na mätko. Po žíhaní na mätko dosahuje oceľ Vanadis 6 tvrdosť približne 255 HB. Po opracovaní ocele na konečný tvar sa musí tepelne spracovať aby dosiahla konečné vlastnosti. Tepelné spracovanie spočíva z austenitizácie, kalení, zmrazovania a následnom dvojnásobnom popúšťaní. Po takto prevedenom tepelnom spracovaní oceľ dosahuje vysokú tvrdosť, pri dobrej húževnatosti, dobrú rozmerovú stabilitu, odolnosť proti opotrebeniu a pevnosť v tlaku. Samotné zmrazovanie tieto vlastnosti ešte vylepšuje, avšak v akej miere a aký proces zmrazovania zvoliť je stále predmetom budúcich výskumov [3].

Pre realizáciu experimentov v dizertačnej práci boli z ocele Vanadis 6 vyrobené rôzne typy vzoriek. Vzorky boli označené na základe tepelného spracovania a rôznych režimoch zmrazovania. Ich celkový prehľad je uvedený v tabuľke 2. Austenitizačná teplota bola vo všetkých prípadoch 1050 °C s výdržou na teplote 30 min vo vákuu. Kalenie vzoriek sa vykonávalo v pretlaku cirkulujúceho dusíka pri tlaku 5 bar. Po kalení nasledovalo kryogénne spracovanie vzoriek pri teplote -140 °C. Rýchlosť ochladzovania a ohrev na teplotu -140 °C bol zabezpečený studeným plynným dusíkom a to 1 °C / min. Zmrazovacie režimy boli rôzne a to od 4 h po 48 h konkrétne 4, 10, 17, 24, 36 a 48 h. Po zmrazovaní nasledovalo opätovné ohriatie na izbovú teplotu, po čom boli vzorky dvojnásobne popúšťané pri teplotách 170, 330,

450 alebo 530 °C s výdržou 2 h. Pre každú zmrazovaciu výdrž boli vyhotovené taktiež nepopustené vzorky.

Tabuľka 2: Označenie vzoriek

Zmrazovanie	10 hod.	17 hod.	24 hod.	48 hod.
Popúšťanie				
-	M14, M15	P14, P15	S14, S15	T14, T15
170 °C	M1, M2	P1, P2	S1, S2	T1, T2
330 °C	M3, M4	P3, P4	S3, S4	T3, T4
450 °C	M5, M6	P5, P6	S5, S6	T5, T6
530 °C	M7, M8	P7, P8	S7, S8	T7, T8

Následne boli vyrobené aj nepopustené vzorky, ktoré boli zmrazené 4 h (vzorka M9, M10) a 36 h (M11, M12). Vzorky určené na mikroštruktúrnú analýzu majú rozmer Φ 16 mm x 6 mm (valce). Taktiež boli vyrobené vzorky pre stanovenie ohybovej pevnosti o rozmeroch 10 mm x 10 mm x 100 mm a pre stanovenie lomovej húževnatosti o rozmeroch 10 mm x 10 mm x 55 mm.

Na základe cieľov dizertačnej práce, ktorá sa zaoberá vplyvom kryogénneho spracovania na štruktúru a vlastnosti nástrojovej ocele, boli navrhnuté nasledujúce experimentálne metódy:

- *skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) doplnená o EDS detektor* – mikroštruktúrna analýza vzoriek, identifikácia karbidických častíc, kvantitatívna analýza karbidických častíc a fraktografická analýza lomových plôch,
- *transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)* – identifikácia karbidických fáz, kvalitatívna analýza subštruktúry martenzitu.
- *röntgenová difrakčná analýza* – stanovenie objemového podielu zvyškového austenitu, stanovenie veľkosti vnútorných napätí v austenite, kvalitatívna analýza,
- *stanovenie tvrdosti* – analýza zmeny tvrdosti v dôsledku zmrazovania a popúšťania, zostrojenie popúšťacích kriviek,
- *skúšky ohybovej pevnosti* – stanovenie ohybovej pevnosti vzoriek ocele Vanadis 6,
- *skúšky lomovej húževnatosti* – stanovenie lomovej húževnatosti vzoriek ocele Vanadis 6.

3 ANALÝZA EXPERIMENTÁLNYCH VÝSLEDKOV

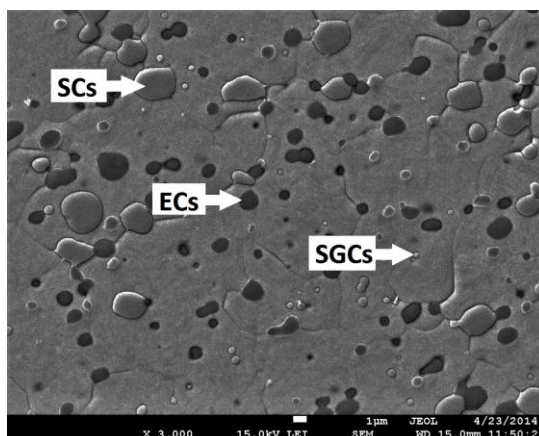
Experimentálne metódy ktoré boli navrhnuté v cieľoch dizertačnej práce sa vykonávali z veľkej miery na Ústave materiálov MTF STU v Trnave. Lomová húževnatosť aj ohybová pevnosť sa však musela z technických dôvodov merať v zahraničnej inštitúcii na Ústave fyziky materiálov Akadémie vied Českej republiky v Brne. Súčasť tejto dizertačnej práce sú aj výsledky z iných záverečných prác [4, 5], ktoré riešia čiastkové ciele mojej dizertačnej práce. V nasledujúcich podkapitolách sú popísané výsledky všetkých experimentálnych analýz.

Pre lepšie pochopenie vplyvu zmrazovania na vlastnosti ocele a vznik karbidov sa mikroštruktúrna analýza rozdelí na dve podkapitoly, ktoré samostatne popisujú vplyv zmrazovania na vzorky bez popustenia a vplyv zmrazovania na vzorky popustené pri rôznych teplotách.

3.1 Mikroštruktúrna analýza nepopustených vzoriek

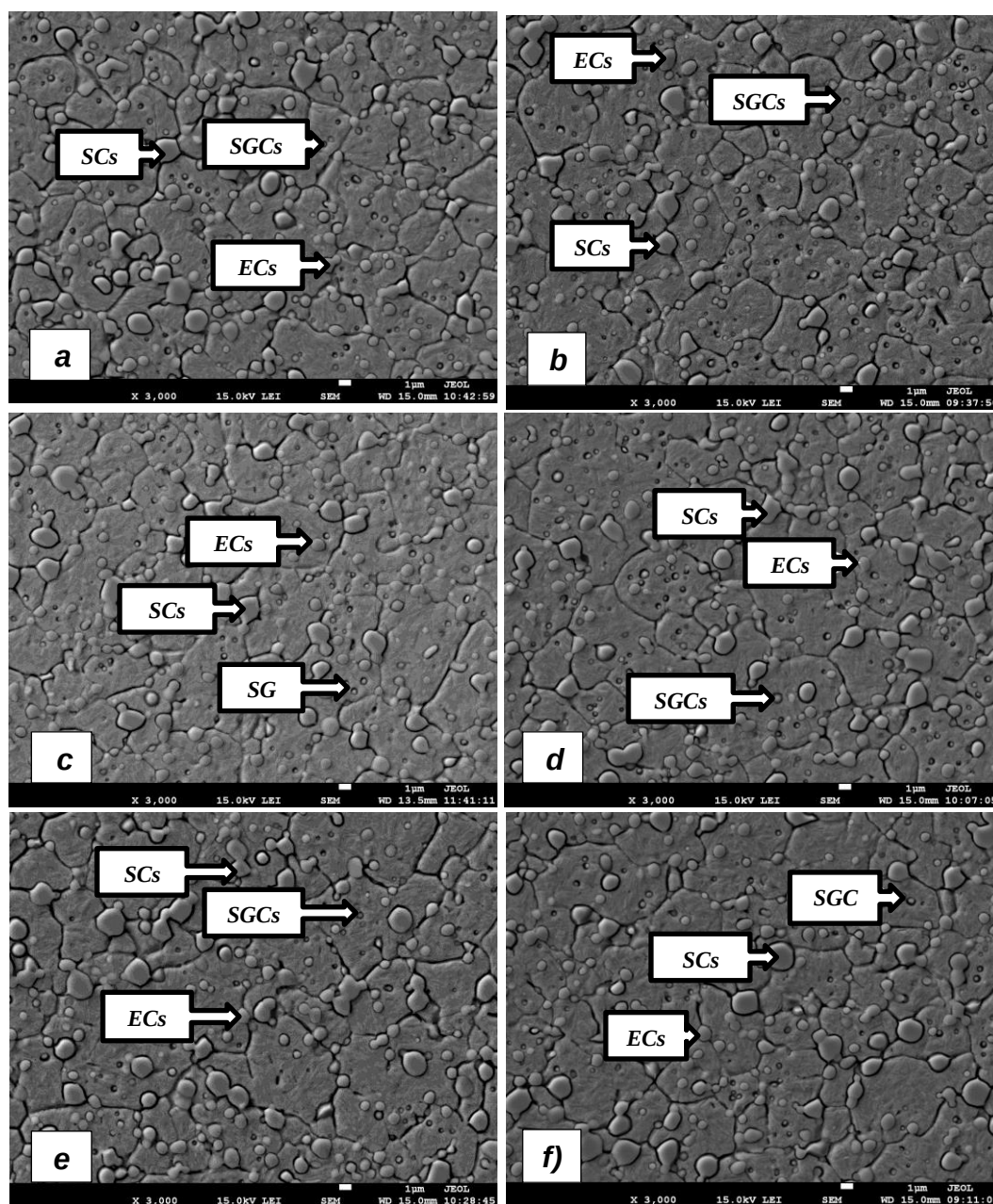
Nasledujúca snímka (obr. 1) zobrazuje mikroštruktúru konvenčne tepelne spracovanej ocele Vanadis 6. Mikroštruktúra pozostáva z matrice a troch typov karbidov ECs, SCs a SGCs. Veľkosť pôvodného austenitického zrna po prevedenej austenitizácii a kalenia bola vypočítaná pomocou Snyder-Graffovej metódy a bola stanovená na $10,26 \pm 0,14$.

Ďalšiu podstatnú časť 20 – 30 obj. % tvoria karbidické fázy. Z vykonaných analýz a predchádzajúcich výskumov môžeme karbidy kategorizovať do troch skupín [6, 7]. Veľké častice ($> 1 \mu\text{m}$) sú kategorizované ako sekundárne karbidy typu M_7C_3 na legované chrómom a železom (SCs), karbidy s veľkosťou približne $1 \mu\text{m}$ sa klasifikovali ako eutektické karbidy typu MC na báze vanádu (ECs) a malé guľovité karbidy typu M_3C o veľkosti niekoľko stoviek nm (SGCs). Táto klasifikácia karbidov sa použila aj pri analýze EDX [8].



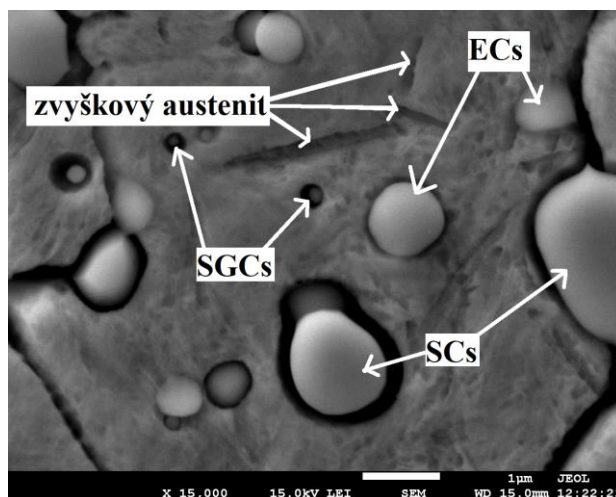
Obr. 1 Mikroštruktúra nezmrazovanej ocele Vanadis 6

Nasledujúci obrázok 2 a), b), c), d), e) a f) zobrazuje mikrosnímky vzoriek po kryogénnom spracovaní pri teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou na teplote 4, 10, 17, 24, 36 a 48 h. Mikroštruktúra ocele po zmrazovaní je zložená z matrice a 3 typov karbidických fáz. Matrica sa skladá z martenzitu a určitého množstva zvyškového austenitu. Z mikrosnímkov je evidentné, že počet SGCs na vzorkách, ktoré boli zmrazené je výrazne vyšší ako na vzorke bez zmrazovania. Rozdiel v počte SGCs medzi jednotlivými vzorkami po kryogénnom spracovaní s rôznou výdržou zmrazovania však nie je pozorovateľný. Preto bola vykonaná kvantitatívna analýza týchto vzoriek.



Obr. 2 Mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) 4 h, b) 10 h, c) 17 h, d) 24 h, e) 36 h a f) 48 h

Nasledujúci obrázok 3 zobrazuje detail mikroštruktúry po kryogénnom spracovaní pri režime $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h. Detail zobrazuje pôvodné austenitické zrno s 3 typmi (ECs, SCs a SGCs) karbidických fáz. Matrica je tvorená martenzitom a zníženým množstvom zvyškového austenitu, ktorého útvary sa nachádzajú hlavne medzi oblasťami tvorenými martenzitickými ihlicami a doskami.

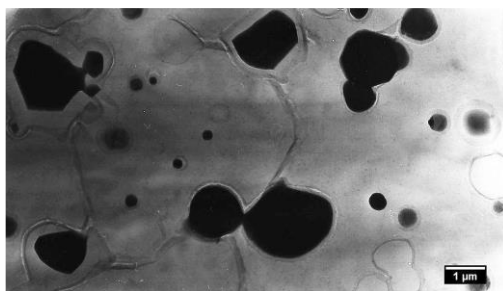


Obr. 3 Detail mikroštruktúry ocele Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h

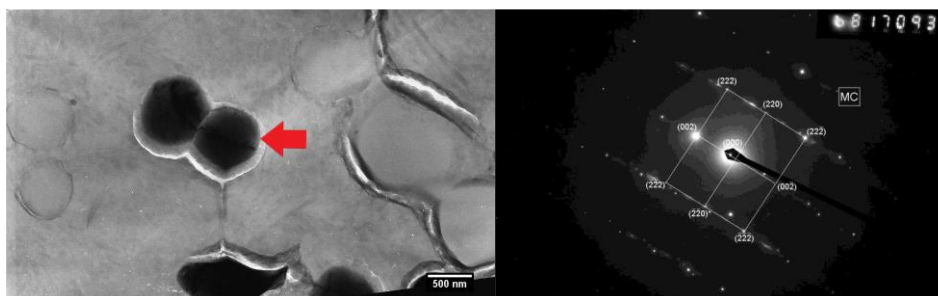
Pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie sa zistilo, že po kryogénnom spracovaní mikroštruktúra ocele Vanadis 6 vykazuje znížené množstvo zvyškového austenitu v štruktúre a zároveň zvýšené množstvo malých globulárnych karbidov vo všetkých analyzovaných vzorkách bez ohľadu na režim použitého kryogénneho spracovania. Pre lepšie pochopenie vzniku SGCs sa využila transmisná elektrónová mikroskopia. Výsledky z analýz sú popísané v nasledujúcej podkapitole.

3.1.1 Extrakčné repliky

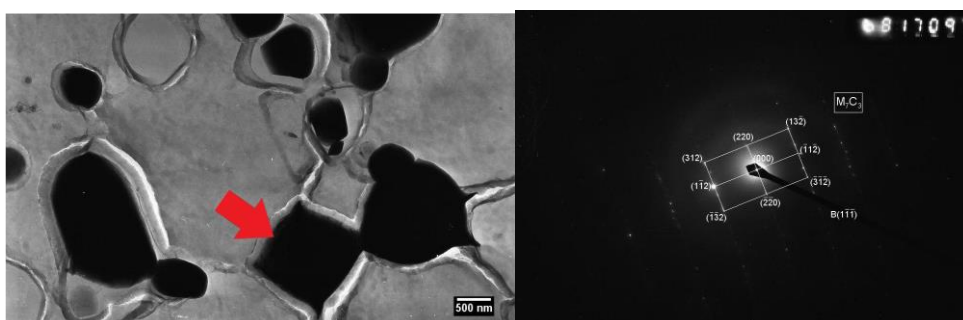
Obrázok 4 zobrazuje mikroštruktúru ocele Vanadis 6 (M11) po zmrazovaní s výdržou 36 h. Do repliky sa extrahovali karbidy rôznych veľkostí. Vo vzorke M11 boli pozorované tri druhy karbidov (ECs, SCs, SGCs). Obr. 5 zobrazuje detail karbidu ktorý bol identifikovaný pomocou elektrónovej difrakcie ako eutektický karbid typu MC. Na obrázku 6 je zobrazený detail karbidu, veľkého približne $1\text{ }\mu\text{m}$, a jeho difrakčné spektrum, ktoré odpovedá fáze M_7C_3 . Obrázok 7 zobrazuje karbid o veľkosti približne $0.1\text{ }\mu\text{m}$ a jeho difrakčné spektrum. Karbid bol identifikovaný pomocou elektrónovej difrakcie ako karbid typu M_3C .



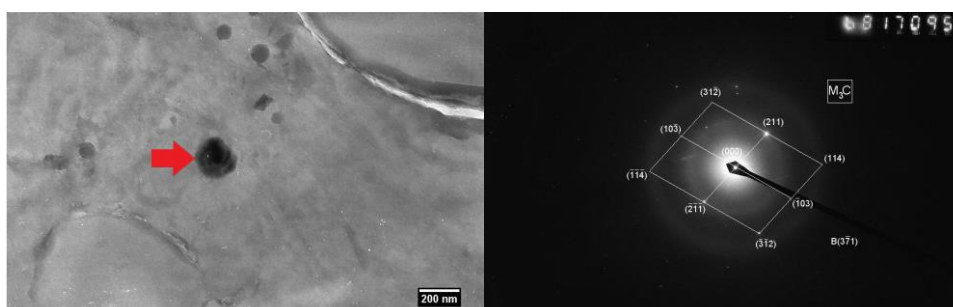
Obr. 4 Mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 36 h



Obr. 5 Detail mikroštruktúry Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 36 h. Vľavo – detail eutektického karbidu, vpravo – Indexované difrakčné spektrum karbidu



Obr. 6 Detail mikroštruktúry Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 36 h. Vľavo – detail sekundárneho karbidu, vpravo – Indexované difrakčné spektrum karbidu



Obr. 7 Detail mikroštruktúry Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 36 h. Vľavo – detail malého globulárneho karbidu, vpravo – Indexované difrakčné spektrum karbidu

3.1.2 EDX analýza replík

Na účely analýzy EDX karbidov extrahovaných do replík sa použila kategorizácia karbidov už uvedená v predchádzajúcej podkapitole. Zmerali sa obsahy Mo, V, Cr, Mn a Fe. Je potrebné poznamenať, že sa meral iba obsah kovových prvkov, nie obsah C kvôli vysokej nepresnosti tejto metódy pri chemickej analýze ľahkých prvkov. Získané údaje boli potom spracované triedením nameraných hodnôt. Z hľadiska chemického zloženia sa merali dva typy karbidov: karbidy na báze chrómu a vanádu. U každého typu karbidu sa vykonalo desať meraní. Potom sa priemerné hodnoty vypočítali z hodnôt obsahových prvkov a vypočítali sa aj štandardné odchýlky. Elementárny obsah v karbidoch meraný na vzorke P15 je uvedený v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Koncentrácia vybraných prvkov v dvoch karbidoch vo vzorke P15 ocele Vanadis 6.

P15	Obsah prvkov [hm. %]				
	Mo	V	Cr	Mn	Fe
Karbid MC	16,0 ± 1,3	73,6 ± 0,9	9,4 ± 0,5	0,2 ± 0,2	0,8 ± 0,1
Karbid M₇C₃	2,5 ± 0,2	12,7 ± 0,3	37,2 ± 0,8	1,2 ± 0,1	46,4 ± 0,5

Experimentálnym štúdiom extrakčných replík sa potvrdila existencia troch typov karbidov v kryogénne spracovanej oceli Vanadis 6. Analýzou EDX sa podarilo stanoviť chemické zloženie eutektických a sekundárnych karbidov. Výsledky ukázali, že eutektické karbidy sú karbidy na báze vanádu a sekundárne karbidy sú karbidy na báze chrómu. ECs obsahovali 73,6 ± 0,9, 73,5 ± 1,1 a 74,8 ± 1,3 hm. % V. SCs obsahovali 37,2 ± 0,8, 36,8 ± 0,8 a 38,0 ± 0,9 hm. % Cr. Vzorky boli kryogénne spracované pri režimoch -140 °C / 17, 36 a 48 hodín. Experimentom sa dokázalo, že rôzne výdrže kryogénneho spracovania nemajú vplyv na chemické zloženie týchto karbidov. V tomto experimente nebolo možné zmerať chemické zloženie SGCs.

3.1.3 Analýza tenkých kovových fólií

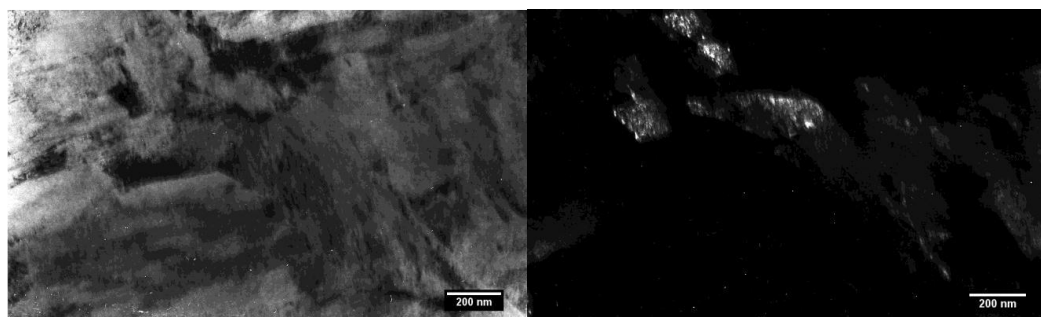
Na obrázku 8 je zobrazená martenzitická mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 17 h (vzorka P15). Je možné pozorovať, že martenzitická matrica obsahuje vysokú hustotu dislokácií. V niektorých miestach sa zase vyskytuje dvojčatový martenzit. Martenzitické domény sú veľmi jemné, s dĺžkou 200 - 300 nm a šírkou približne 20 nm.



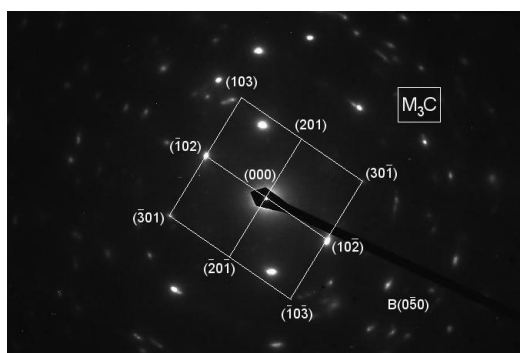
Obr. 8 Snímka z TEM zobrazujúca subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 17h

Na obrázku 9 je snímka svetlého poľa zobrazujúca martenzitickú mikroštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 48 h (vzorka T15). V štruktúre je viditeľná vysoká hustota dislokácií a karbidov. Karbidy zvýraznené v tmavom poli boli identifikované pomocou difrakčného spektra na obrázku 10 ako karbidy typu M_3C .

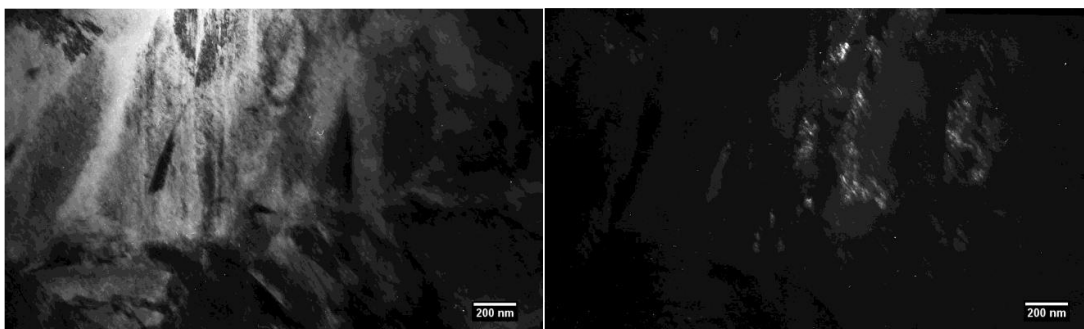
Obrázok 11 zobrazuje detail martenzitickej mikroštruktúry ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 48 h. Svetlé pole zobrazuje štruktúru s vysokou hustotou dislokácií. Karbidy boli identifikované ako karbidy typu M_3C . Indexované difrakčné spektrum týchto častíc je zobrazené na obrázku 12.



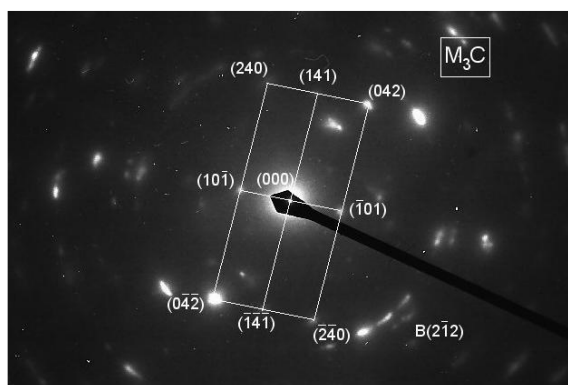
Obr. 9 Snímka TEM zobrazuje subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 48 h. Vľavo – svetlé pole, vpravo – tmavé pole



Obr. 10 Difrakčné spektrum karbidu tenkej fólie vzorky T15



Obr. 11 Snímka TEM zobrazujúca subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 48 h. Vľavo – svetlé pole, vpravo – tmavé pole



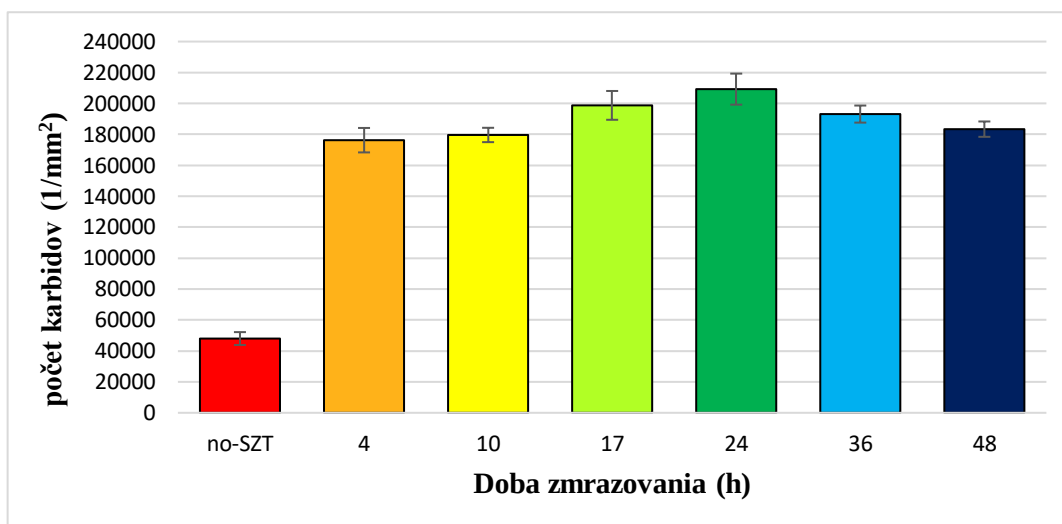
Obr. 12 Difrakčné spektrum častice tenkej fólie vzorky T15

Pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie sa preukázalo, že malé globulárne karbidy v matrici ocele Vanadis 6 sú fázou M_3C . SGCs sa podarilo identifikovať vo všetkých analyzovaných vzorkách ako ortorombický cementit. Z výsledkov možno konštatovať, že subštruktúra kryogénne spracovanej ocele Vanadis 6 obsahuje veľmi jemný dvojčatový martenzit a zvýšené množstvo dislokácií. Ďalej sa ukázalo, že materiál po kryogénnom spracovaní obsahuje značné množstvo precipitátov cementitického typu. Tieto precipitáty sa v oceli po kalení na izbovú teplotu nevyskytovali [8]. Z toho je možné usúdiť, že zmrazovanie pri teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ urýchľuje kinetiku precipitácie prechodných karbidov v martenzitickej matrici.

3.1.4 Kvantitatívna analýza nepopustených vzoriek

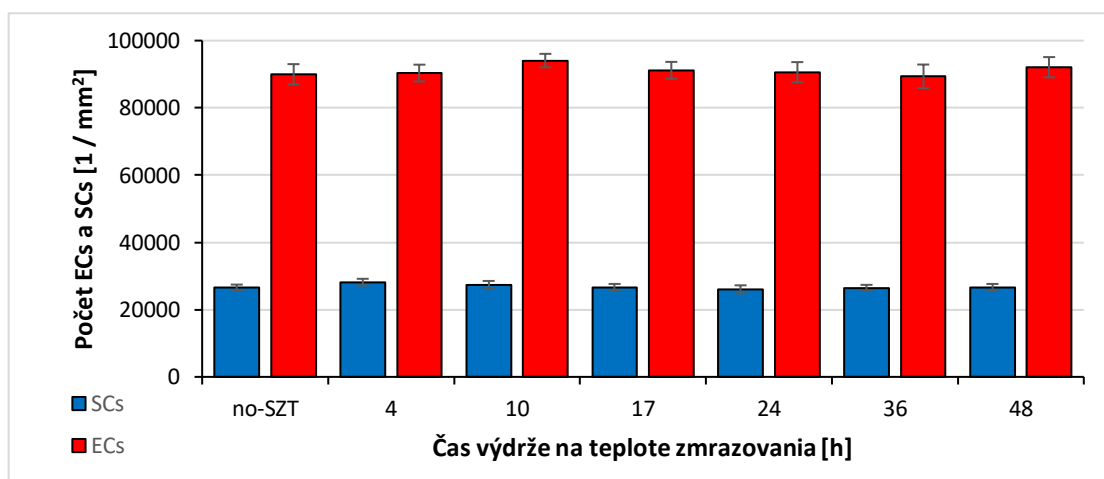
Množstvo malých globulárnych karbidov a závislosť počtu SGCs na mm^2 od dĺžky zmrazovania je zobrazený v nasledujúcom grafe (obr. 13). Z výsledkov možno konštatovať, že ak ocel Vanadis 6 vystavíme kryogénnej teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, bez ohľadu na čas výdrže, rapídne narastie počet SGCs v mikroštruktúre. Avšak taktiež možno podotknúť, že tento počet rastie až po výdrž 24 h, kde dosahuje maximum. Pri jednotlivých dĺžkach výdrže 4, 10, 17, 24, 36 a 48 h

bol počet SGCs konkrétne $48 \times 10^3 / \text{mm}^2$, $176 \times 10^3 / \text{mm}^2$, $179 \times 10^3 / \text{mm}^2$, $198 \times 10^3 / \text{mm}^2$, $209 \times 10^3 / \text{mm}^2$, $193 \times 10^3 / \text{mm}^2$ a $183 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Z výsledkov je zjavné, že počet SGCs narastá až po výdrž 24 h a pri vzorkách 36 a 48 h začne mierne klesať. Treba však poznamenať, že výsledky boli vypočítané ručne a po zohľadnení smerodajnej odchýlky a teda nepresnosti analýzy sa maximum nachádza medzi 17 až 36 hodinovou výdržou.



Obr. 13 Počet SGCs na mm^2 pre vzorky bez zmrazovania a so zmrazovaním, pri rôznych časoch výdrže zmrazovania

Grafické znázornenie množstva eutektických a sekundárnych karbidov znázorňuje obr. 14. Z grafu je zjavné že počet sekundárnych a eutektických karbidov sa vzhľadom na dobu zmrazovania nemení.



Obr. 14 Množstvo SCs a ECs karbidov v zmrazovaných a nepopustených vzorkách

Stredná medzičasticová vzdialenosť bola počítaná na všetkých nepopustených vzorkách. Na každej vzorke sa vykonalo 5 výpočtov.

Priemerná stredná medzičasticová vzdialenosť nepopustených vzoriek je 4,35 μm . Najvyššia hodnota D_{str} 4,52 μm bola vypočítaná pre vzorky zmrazené po dobu 4 h, pričom najnižšia 4,18 μm pre vzorky zmrazené po dobu 24 h. Tieto výsledky vykazujú veľmi silnú závislosť od počtu malých globulárnych karbidov čo potvrdil aj korelačný koeficient 0,88.

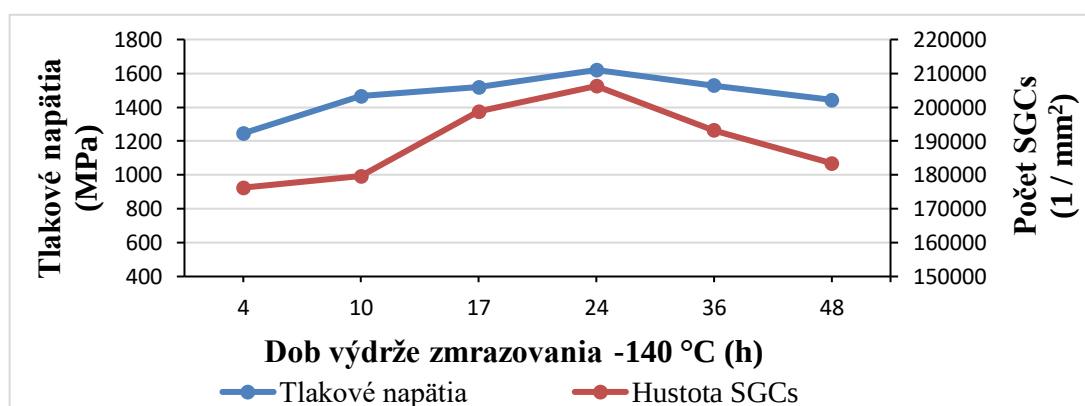
3.1.5 Objemový podiel zvyškového austenitu nepopustených vzoriek

Množstvo zvyškového austenitu od doby zmrazovania pri teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ je uvedené v tabuľke 4. Z nameraných výsledkov možno konštatovať, že vzorky po zmrazovaní vykazujú rapidné zníženie obsahu zvyškového austenitu (γ_R) v porovnaní s nezmrazenými vzorkami. Pri vzorkách ktoré neboli zmrazované je objem γ_R 20,2 obj. % a pre kryogénne spracované vzorky pod úrovňou 5 obj. %. Najnižší objemový podiel zvyškového austenitu nepopustených vzoriek je 3,24 obj. % nameraný pre vzorku T14, T15 čo zodpovedá režimu zmrazovania $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h.

Tabuľka 4: Množstvo zvyškového austenitu [obj. %] v zmrazených vzorkách pri rôznych časoch výdrže

Zmrazovanie [h]	-	4	10	17	24	36	48
γ_R [obj. %]	20,2	3,94	4,64	4,25	4,16	3,6	3,24

Následne sa vypočítali tlakové napätia v austenite zodpovedajúce nepopusteným vzorkám po rôznych režimoch zmrazovania. Pri všetkých režimoch boli tlakové napätia vyššie ako 1000 MPa s maximom 1620 MPa pri vzorke S14, S15 čiže pri kryogénnom spracovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 24 h. Závislosť počtu karbidov na mm^2 a tlakového napätia [MPa] od výdrže zmrazovania zobrazuje nasledujúci obrázok 15.



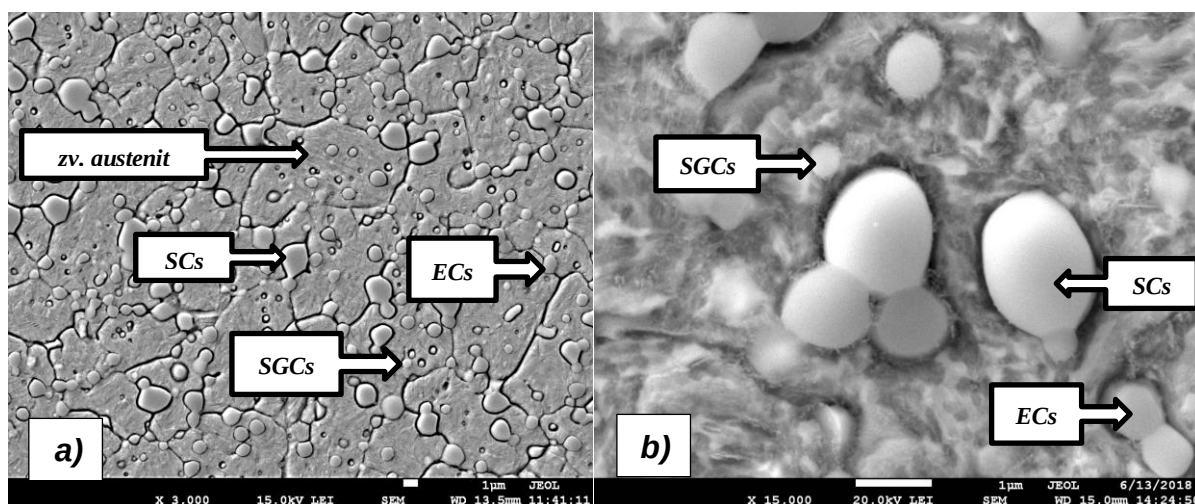
Obr. 15 Závislosť množstva SGCs a tlakového napätia v austenite od doby výdrže na kryogénnej teplote.

Korelačný koeficient závislosti počtu SGCs a tlakových napätí v zmrazenej Cr-V ocele Vanadis 6 bol vypočítaný na 0,86. Pri korelačnom koeficiente vyššom ako 0,8 môžeme uvažovať, že existuje silne lineárna závislosť týchto parametrov. Toto zistenie je jedným z ďalších potvrdení teórie, že SGCs vznikajú ako dôsledok vysokých vnútorných napätí pri zmrazovaní, ktoré bol vysvetlené v práci [9].

3.2 Mikroštruktúrna analýza popustených vzoriek

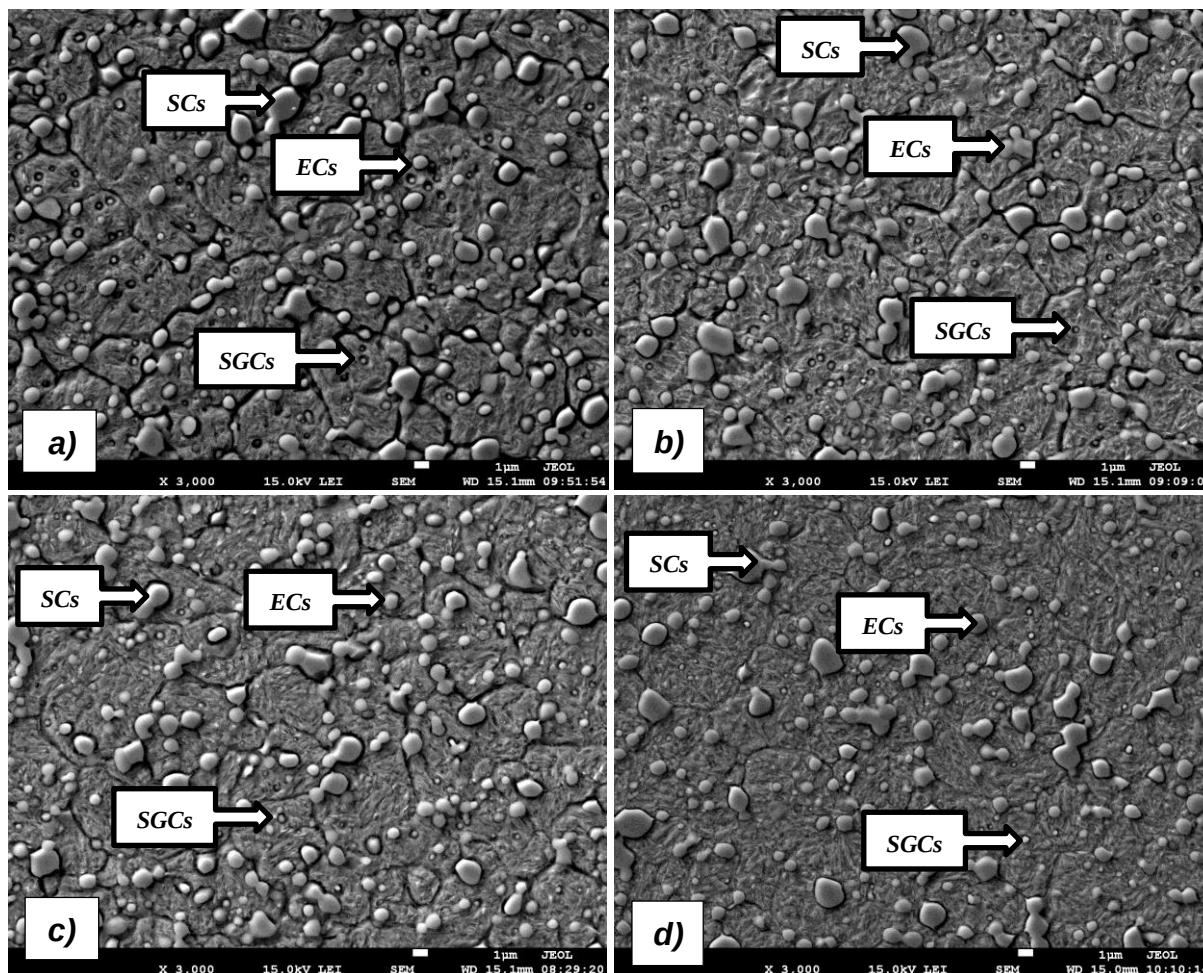
Pre mikroštruktúrnú analýzu popustených vzoriek boli vyrobené vzorky v sériách M, P, S a T, ktoré boli zmrazované pri $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 10, 17, 24 a 48 h. Takto spracované vzorky sa následne popustili pri teplotách 170, 330, 450 a $530\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nasledujúce podkapitoly popisujú ich mikroštruktúru.

Mikroštruktúry vzoriek zobrazených na obr. 16 a), b) a 20 a), b), c) a d) zodpovedajú kryogénnemu spracovaniu vzoriek série P pri $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 h. Vzorky boli popustené pri teplotách 170, 330, 450 a $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ pričom vzorka P15 ostala nepopustená. V prípade nepopustenej vzorky pozostáva mikroštruktúra z martenzitickej matrice a zvyškového austenitu. V matrici sú homogénne rozmiestnené 3 druhy karbidov. Počet sekundárnych a eutektických karbidov sa so zvyšujúcou teplotou popúšťania nemení, pretože ich termická stabilita je vysoko nad popúšťacími teplotami. Množstvo malých globulárnych karbidov je oproti nezmrazenému stavu niekoľkonásobne vyšší, avšak s rastúcou teplotou popúšťania klesá. Na obrázku 20 c) a d) je matrica tvorená hlavne martenzitom, pričom zvyškový austenitu takmer vymizol.



Obr. 16 Mikroštruktúra a) nepopustenej vzorky P15 po kryogénnom spracovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 h, b) detail mikroštruktúry vzorky P8 popustenej pri $530\text{ }^{\circ}\text{C}$

Detailná snímka 16 b) ukazuje, detail pôvodného austenitického zrna v ktorom sa nachádzajú 3 typy karbidov a veľmi jemné vlásoknicové precipitáty, ktoré vznikajú v dôsledku vysokoteplotného popúšťania. Matrica je tvorená popusteným martenzitom takmer bez prítomnosti zvyškového austenitu.

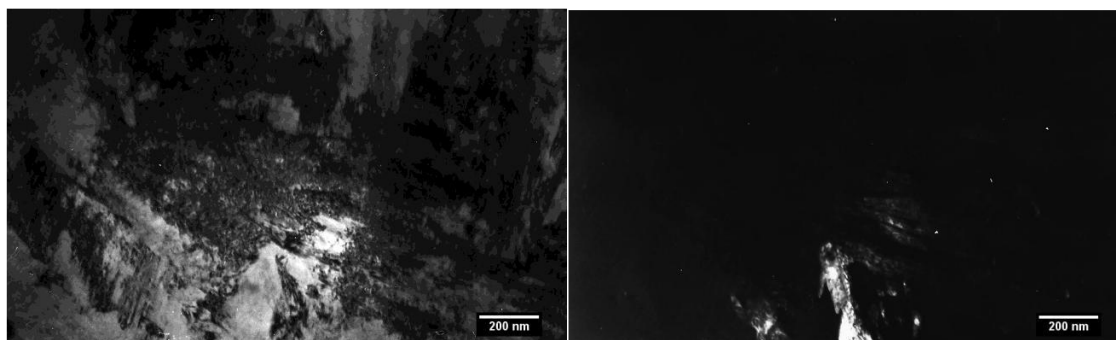


Obr. 17 Mikroštruktúry vzoriek po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 h popustené pri a) $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $530\text{ }^{\circ}\text{C}$

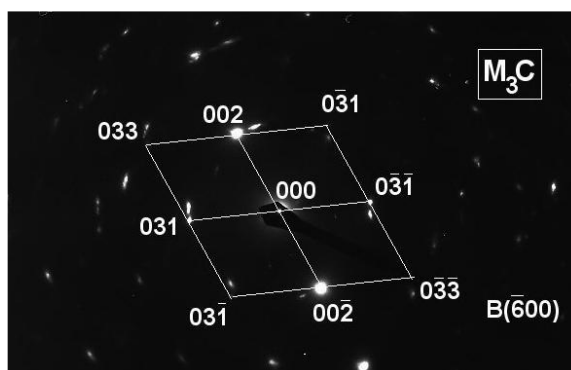
3.2.1 Identifikácia častíc na popustených vzorkách

Mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po zmrazovaní $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 h s následným dvojnásobným popúšťaním pri $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ je zobrazená na obr. 18, 20 a 22. Na obr. 18, je mikroštruktúra zdokumentovaná pomocou TEM na tenkej kovovej fólii. Hlavnými súčasťami mikroštruktúry sú martenzit a jemné precipitáty karbidických fáz. V rámci subštruktúry martenzitu je viditeľná vysoká hustota dislokácií. Pre zvýraznenie karbidov sa použilo zobrazenie mikroštruktúry v tmavom poli (obr. 18). Tieto karbidy boli identifikované pomocou indexácie difrakčných spektier ako karbidy typu M_3C (obr. 19).

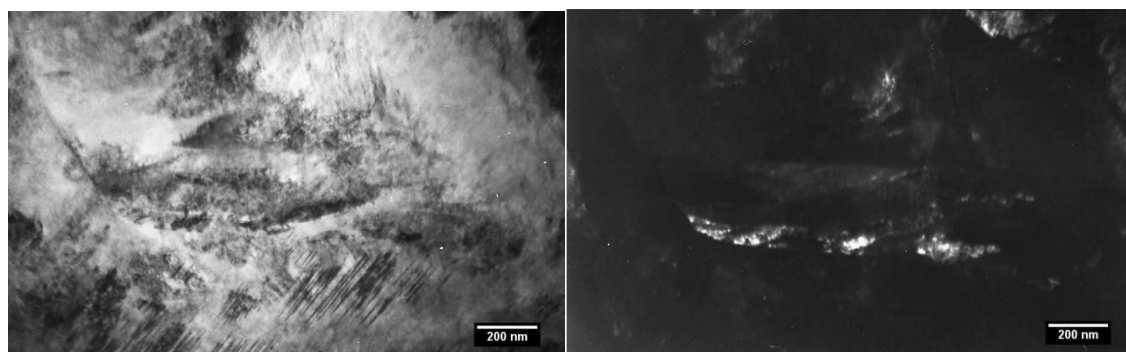
Detailná snímka na obr. 20 zobrazuje mikroštruktúru, ktorá obsahuje dislokácie a doštičkový martenzit. Martenzitické domény sú veľmi jemné. Obrázok v tmavom poli zvýrazňuje karbidy ktoré boli identifikované pomocou elektrónovej difrakcie ako karbid typu M_3C . Indexované difrakčné spektrum karbidu zobrazuje obr. 21. Snímka na obr. 22 zobrazuje martenzitickú štruktúru z iného miesta tenkej fólie rovnako popustenej vzorky. Karbid v štruktúre bol zvýraznený tmavým poľom a pomocou elektrónovej difrakcie identifikovaný ako karbid typu M_7C_3 (obr. 23).



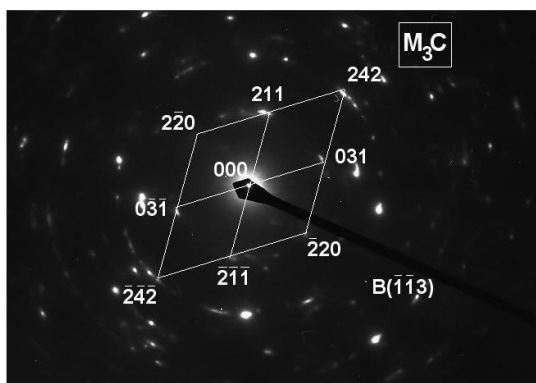
Obr. 18 Snímka TEM zobrazuje subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 17 h popustenej pri 170 °C. Vľavo – svetlé pole, vpravo – tmavé pole



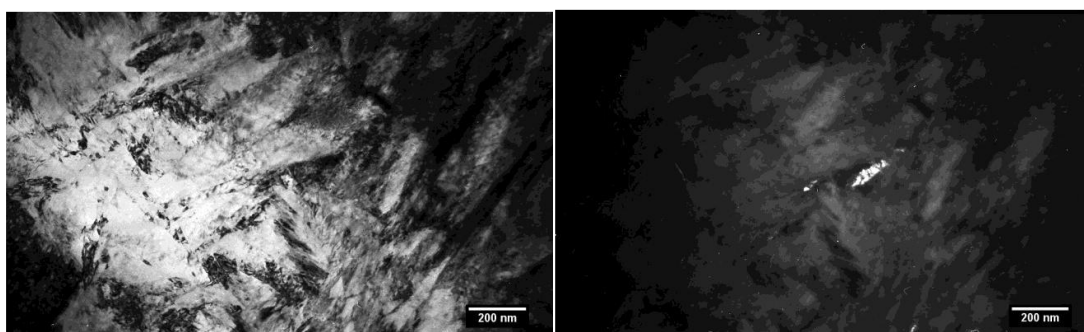
Obr. 19 Difrakčné spektrum karbidu tenkej fólie vzorky P1



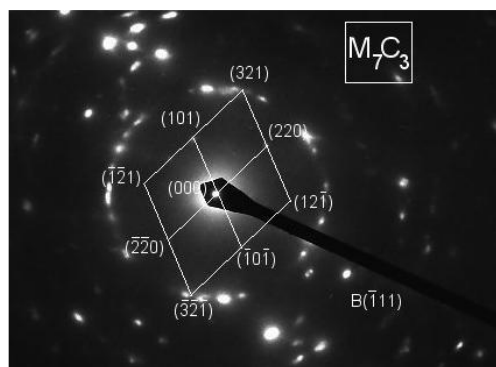
Obr. 20 Snímka z TEM zobrazuje subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 17 h a popustenej pri 170 °C. Vľavo – svetlé pole, vpravo – tmavé pole



Obr. 21 Difrakčné spektrum karbidu tenkej fólie vzorky P1



Obr. 22 Snímka z TEM zobrazuje subštruktúru ocele Vanadis 6 po zmrazovaní 17 h a popustenej pri 170 °C. Vľavo – svetlé pole, vpravo – tmavé pole



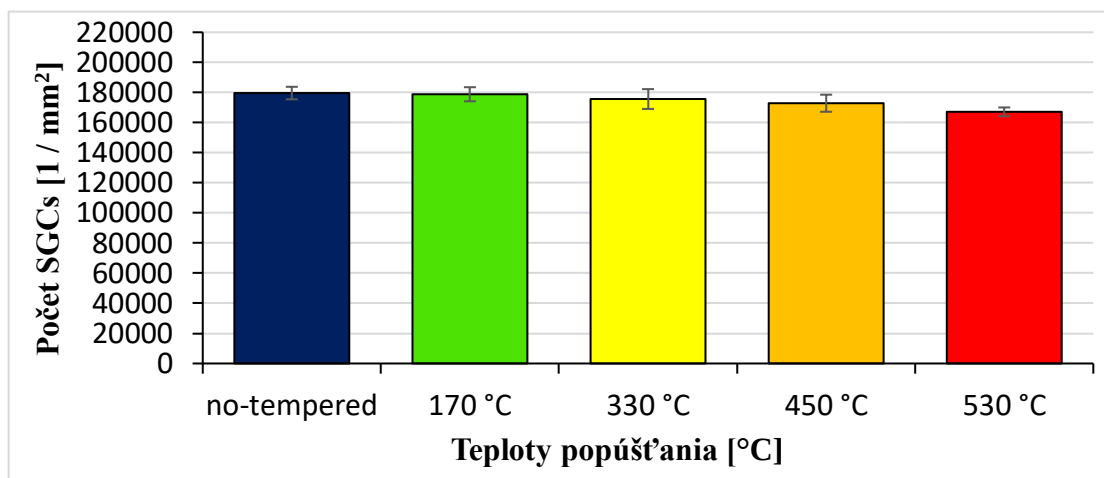
Obr. 23 Difrakčné spektrum karbidu z tenkej fólie vzorky P1

3.2.2 Kvantitatívna analýza popustených vzoriek

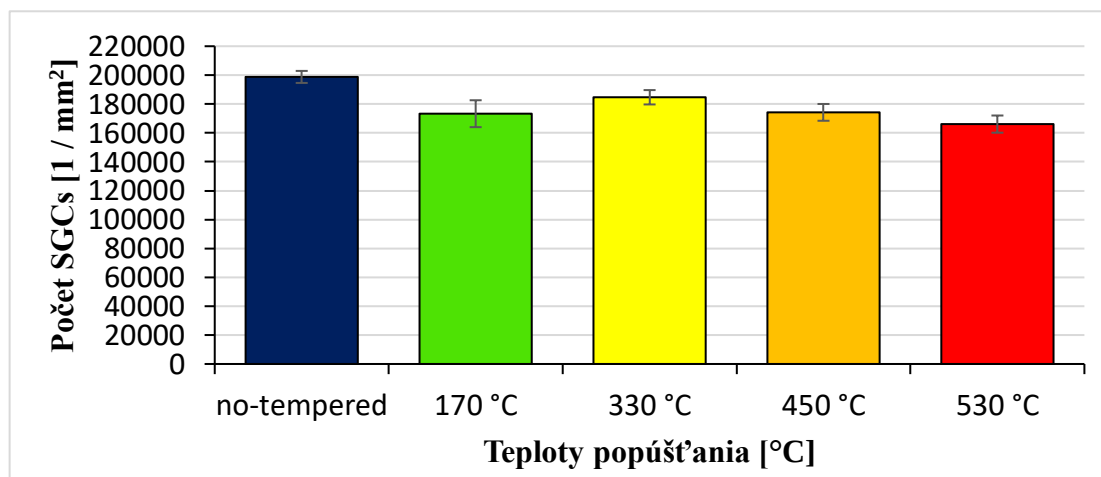
V prípade popustených vzoriek bola kompletná kvantitatívna analýza vykonaná pri všetkých výdržiach kryogénneho spracovania pri výdrži 10, 17, 24 a 48 h a všetkých režimoch popúšťania na teplotách 170, 330, 450 a 530 °C.

Množstvo malých globulárnych karbidov je oproti nezmrazenému stavu niekoľkonásobne vyšší a s rastúcou teplotou popúšťania klesá. Počet malých globulárnych karbidov na jednotku plochy bol stanovený podobne ako pri nepopustených vzorkách. Grafické

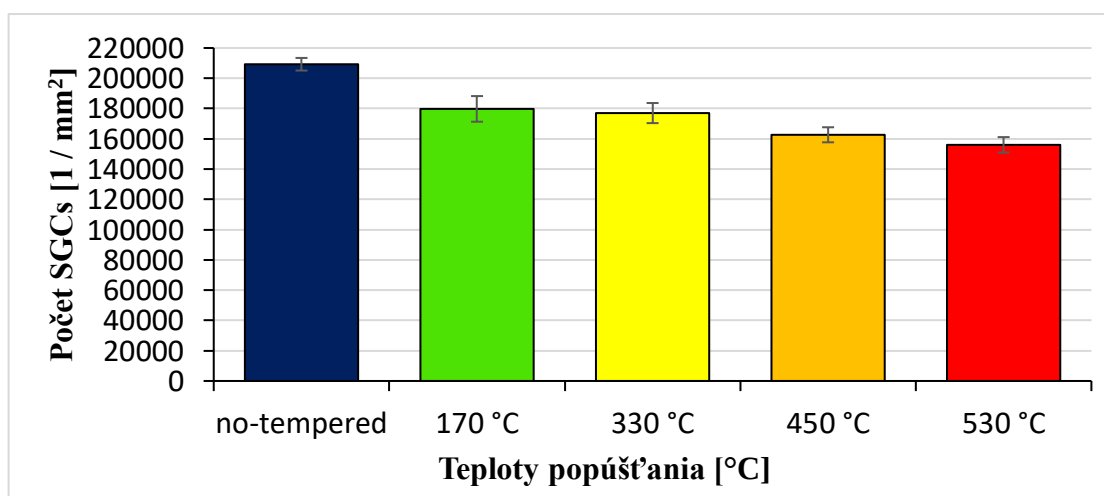
znázornenie (obr. 24, 25, 26 a 27) zobrazujú počty karbidov na mm^2 v závislosti od teploty popúšťania jednotlivých sérií vzoriek.



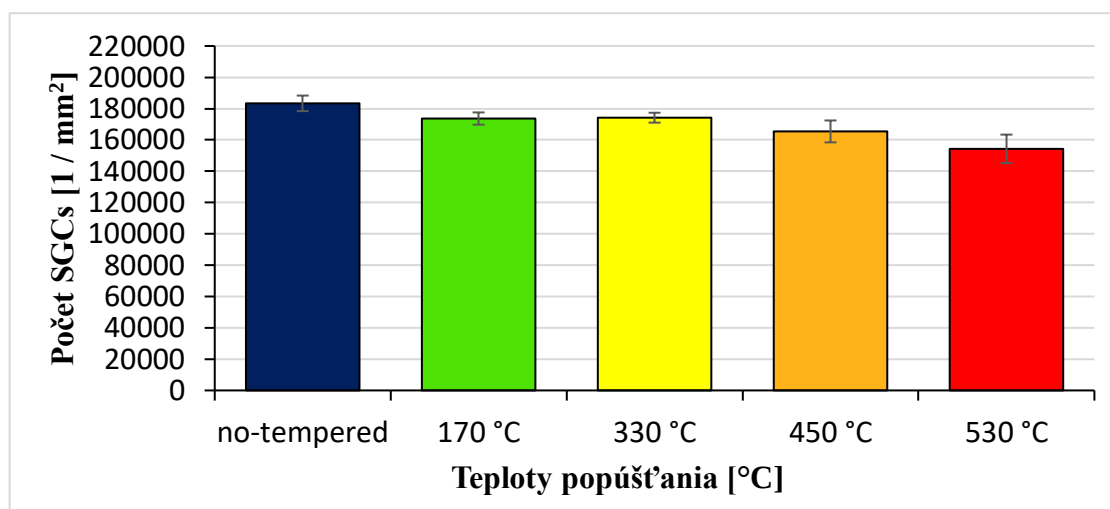
Obr. 24 Počet karbidov na mm^2 po zmrazovaní -140 °C / 10 h pri rôznych teplotách popúšťania



Obr. 25 Počet karbidov na mm^2 po zmrazovaní -140 °C / 17 h pri rôznych teplotách popúšťania



Obr. 26 Počet SGCs na mm^2 po zmrazovaní -140 °C / 24 h pri rôznych teplotách popúšťania



Obr. 27 Počet SGCs na mm^2 po zmrazovaní $-140\text{ °C} / 48\text{ h}$ pri rôznych teplotách popúšťania

V prípade vzoriek po kryogénnom spracovaní $-140\text{ °C} / 10\text{ h}$ (obr. 24), bolo maximálne množstvo SGCs namerané pri nepopustenej vzorke M14 a M15 a to $179 \times 10^3 / \text{mm}^2$ pričom najmenší počet SGCs bol pri vysokopopustenej vzorke M7, M8 a to v hodnote $167 \times 10^3 / \text{mm}^2$.

Pri vzorkách série P po kryogénnom spracovaní $-140\text{ °C} / 17\text{ h}$ (obr. 25) sa maximálne množstvo SGCs vypočítalo pri nepopustenej vzorke P14 a P15 a to $198 \times 10^3 / \text{mm}^2$ pričom najmenší počet SGCs bol pri vysokopopustenej vzorke P7, P8 a to v hodnote $166 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Vzorky P3, P4 po popustení na teplote 330 °C vykazovali najvyššie množstvo SGCs ($184 \times 10^3 / \text{mm}^2$) spomedzi všetkých popustených vzoriek série M, P, S a T.

Maximálna hodnota počtu SGCs na plochu mm^2 bola vypočítaná pri nepopustených vzorkách po kryogénnom spracovaní $-140\text{ °C} / 24\text{ h}$ (obr. 26), pri nepopustených vzorkách S14 a S15 a to $209 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Najnižšie množstvo SGCs je pri vysokopopustených vzorkách S7, S8 a to v hodnote $156 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Počet SGCs pre vzorku popustenú pri 330 °C je $177 \times 10^3 / \text{mm}^2$ a pre vzorku po popúšťaní 450 °C $162 \times 10^3 / \text{mm}^2$.

Maximálna hodnota počtu SGCs na plochu mm^2 (obr. 27) bola vypočítaná pri vzorkách po kryogénnom spracovaní $-140\text{ °C} / 48\text{ h}$ pri nepopustených vzorkách T14 a T15 a to $183 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Najnižšie množstvo SGCs je pri vysokopopustených vzorkách T7, T8 a to v hodnote $154 \times 10^3 / \text{mm}^2$. Počet SGCs pre vzorku popustenú pri 330 °C je $174 \times 10^3 / \text{mm}^2$ a pre vzorku po popúšťaní 450 °C $165 \times 10^3 / \text{mm}^2$.

Stredná medzičasticová vzdialenosť bola počítaná na všetkých popustených vzorkách. Na každej vzorke sa vykonalo 5 výpočtov. Najväčšia stredná medzičasticová vzdialenosť popustených vzoriek je vo všetkých prípadoch pri vzorkách M7, M8, P7, P8, S7, S8 a T7, T8

ktoré boli dvojnásobne popustené pri teplote 530 °C. Najvyššia hodnota D_{str} je 5,108 μm a bola vypočítaná pre vzorky T7, T8 zmrazené po dobu 48 h, pričom najnižšia 4,75 μm pre vzorky zmrazené po dobu 24 h a popustených pri 330 °C.

Z hodnôt možno konštatovať, že stredná medzičasticová vzdialenosť sa mení len minimálne, avšak tieto zmeny priamo súvisia s množstvom SGCs karbidov. Taktiež možno predpokladať lepšiu odolnosť proti opotrebeniu pri vzorkách s menšou medzičasticovou vzdialenosťou karbidických častíc, pretože tá priamo súvisí s ich homogénnym rozmiestneným v matrici.

3.2.3 Objemový podiel zvyškového austenitu popustených vzoriek

Meranie objemového podielu zvyškového austenitu pri popustených vzorkách po rôznych režimoch zmrazovania je zobrazené v tabuľke 5. Tabuľka zobrazuje závislosť množstva zvyškového austenitu od teploty popúšťania.

Pri meraní zvyškového austenitu pri vzorkách popustených na teplote 530 °C bol obsah zvyškového austenitu pod úrovňou rozlišovacej schopnosti prístroja. Túto teóriu by mohla potvrdzovať skutočnosť, že rovnaká situácia nastala pri meraní všetkých vzoriek, pri ktorých bol predpoklad najnižšieho objemového podielu γ_R . Pri všetkých teplotách popúšťania je zvyškový austenit v oceli pod úrovňou 5 obj. % okrem vzoriek M3, M4 (5,4 obj. %). Je však nutné podotknúť, že presnosť meracieho zariadenia je $\pm 1 \%$.

Tabuľka 5: Množstvo zvyškového austenitu [obj. %] v zmrazených vzorkách pri rôznych teplotách popúšťania [°C]

Teplota popúšťania [°C]	-	170	330	450	530
Zmrazovanie [h]					
10	4,64	4,6	5,4	3,9	-
17	4,25	4,8	4,8	3,9	-
24	4,16	4,7	5,0	4,2	-
48	3,24	4,1	4,7	3,2	-

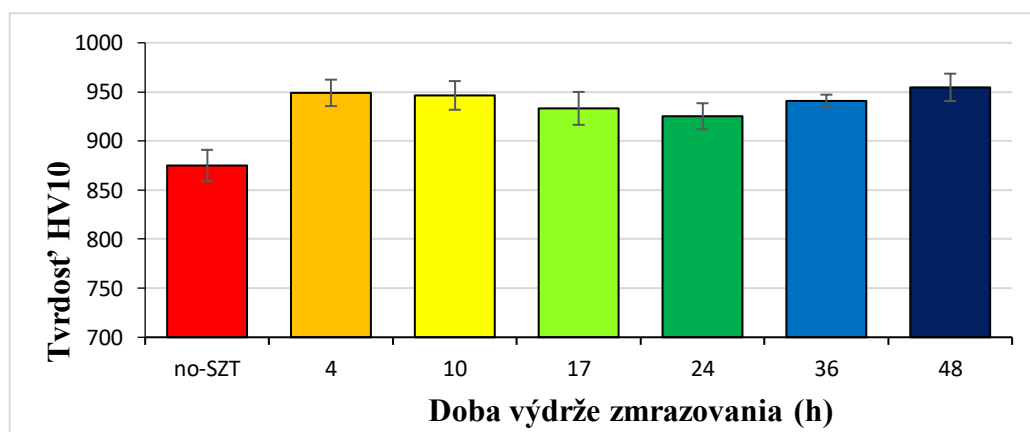
3.3 Tvrdosť a popúšťacie krivky

Výsledky tvrdosti všetkých vzoriek znázorňuje tabuľka 6. Pre lepšie znázornenie boli zostrojované grafy tvrdostí jednotlivých režimov tepelného spracovania.

Tabuľka 6: Tvrdosti HV10 po rôznych režimoch spracovania ocele Vanadis 6

Zmrazovanie	10 hod.		17 hod.		24 hod.		48 hod.	
Popúšťanie	HV10	s. o.	HV10	s. o.	HV10	s. o.	HV10	s. o.
-	946,4	± 13,5	933,2	± 16,8	925,2	± 13,3	954,6	± 14,0
170 °C	960	± 15,3	930,4	± 12,7	886,8	± 5,9	960	± 8,9
330 °C	927,8	± 6,4	904,4	± 9,7	831	± 5,7	940,8	± 6,4
450 °C	882	± 7,6	889,2	± 5,9	815,4	± 10,5	877,2	± 5,9
530 °C	794,4	± 7,9	794,4	± 7,9	726,2	± 7,2	790,2	± 7,8

Tvrdosť nepopustených vzoriek zobrazuje graf (obr. 28), ktorý bol vytvorený na základe tabuľky tvrdostí (tabuľka 6). Pri porovnaní tvrdosti ocele Vanadis 6 v nepopustenom stave bez zmrazovania a so zmrazovaním vykazujú všetky zmrazené vzorky vyššiu tvrdosť. Pri nezmrazenej vzorke bola tvrdosť 875 ± 16 HV10. Najvyššie zlepšenie tvrdosti vykazujú vzorky T14, T15 po zmrazovaní s výdržou 48 h na teplote -140 °C. Najnižší vplyv zmrazovania na tvrdosť vykazuje vzorka S14, S15. Tieto boli zmrazované režimom -140 °C / 24 h. Treba však podotknúť, že rozdiely v tvrdosti u kryogénne spracovaných vzoriek sú v rámci chyby merania relatívne zanedbateľné.

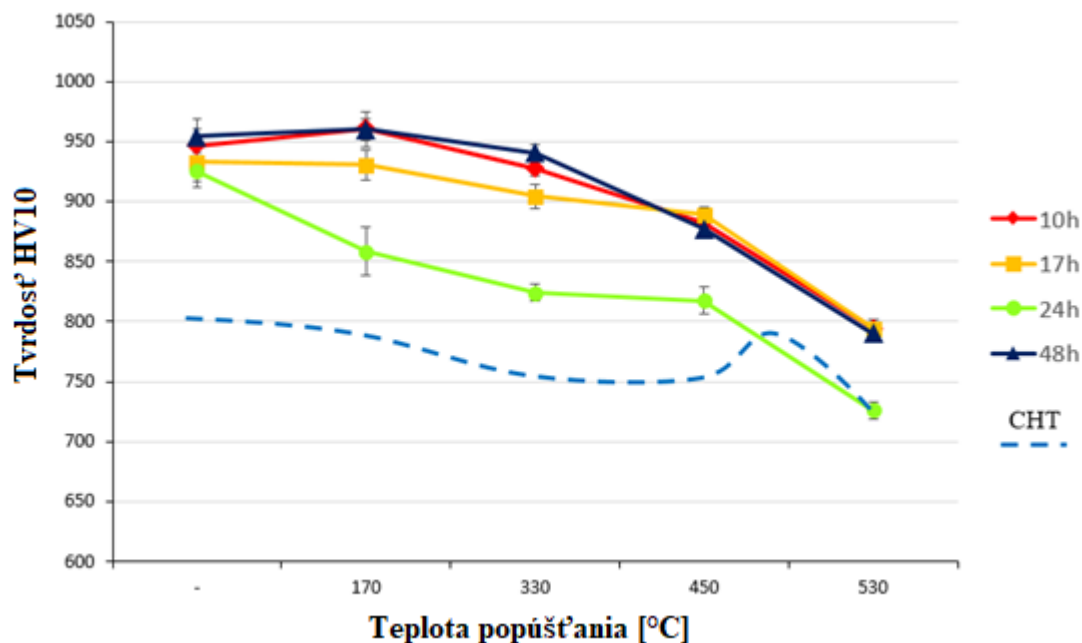


Obr. 28 Tvrdosť HV10 ocele Vanadis 6 po rôznych režimoch kryogénneho spracovania

Výsledky preukázali kladný vplyv zmrazovania na tvrdosť ocele. V porovnaní s nezmrazeným materiálom sa tvrdosť zvýšila pri takmer všetkých prípadoch viac ako o 10 %.

Z nameraných tvrdostí (tabuľka 8) sa zostrojili popúšťacie krivky. Na obrázku 29 je znázornené porovnanie všetkých popúšťacích kriviek zmrazených vzoriek a popúšťacej krivky vzoriek nezmrazených. Celkovo najvyššia nameraná tvrdosť popustených vzoriek bola

nameraná pri zmrazených vzorkách M1, M2. Tieto vzorky boli zmrazované v parách dusíka na teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou 10 h a následne popustené 2 x 2 h pri teplote $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Celkovo najnižšia nameraná tvrdosť na popustených vzorkách bola pri vzorkách S7, S8, ktoré boli 2 x vysoko popustené na teplote $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou na teplote popúšťania 2 h. Zmrazované boli po dobu 24 h. Tieto vzorky vykazovali celkovo najnižší priebeh popúšťacej krivky.

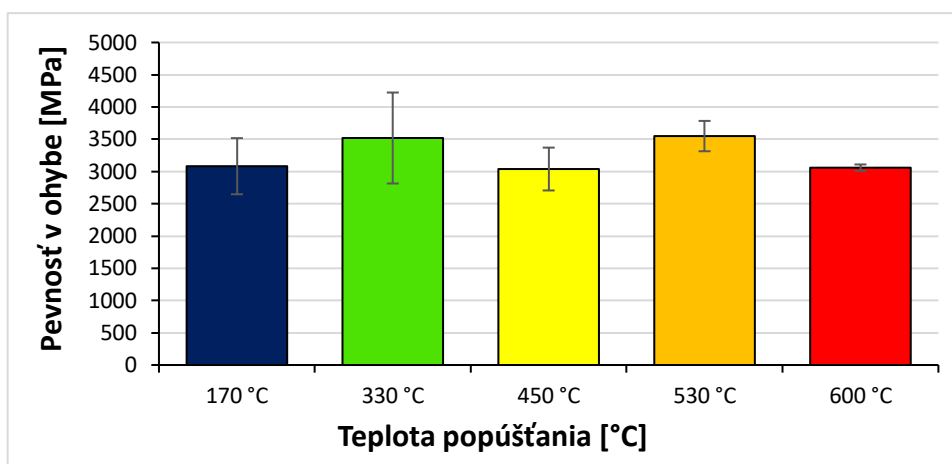


Obr. 29 Porovnanie popúšťacích kriviek rôznych režimov tepelného spracovania ocele Vanadis 6

Zvýšenie tvrdosti ocele po kryogénnom spracovaní je možné v jednoduchosti vysvetliť redukciou zvyškového austenitu a zvýšenou hustotou malých globulárnych karbidov.

3.4 Pevnosť v ohybe

Skúška bola uskutočnená na vzorkách série P po zmrazovacom režime $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 17 h. Namerané hodnoty zo statickej skúšky v trojbodovom ohybe boli zapísané do tabuľky. Z tabuľky bola následne zostrojená grafická závislosť pevnosti v ohybe vzhľadom na teplotu popúšťania (obr. 34).

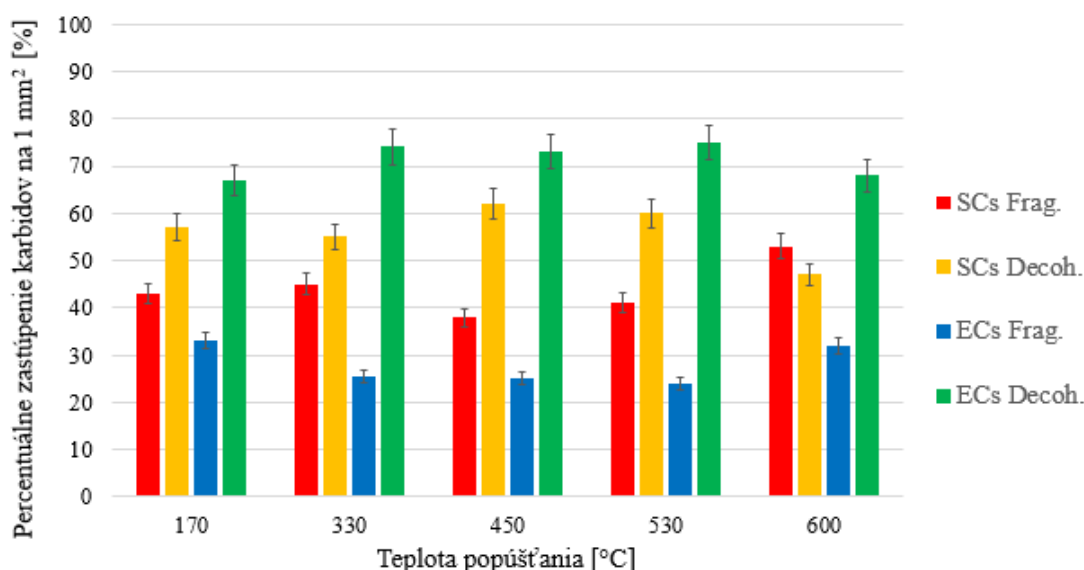


Obr. 30 Závislosť pevnosti v ohybe od teploty popúšťania

Z grafického záznamu možno zhodnotiť, že po zohľadnení neistoty merania je pevnosť v ohybe (húževnatosť) zmrazenej ocele relatívne konštantná po teplotu popúšťania 530 °C s miernym poklesom pri 600 °C. Nárast húževnatosti zaznamenaný pri teplote popúšťania 330 °C je v rámci neistoty merania na úrovni 95%, z čoho možno predpokladať, že sa húževnatosť výrazne nemení až po teplotu popúšťania 450 °C. Najvyššia nameraná pevnosť v ohybe bola nameraná pri vysokopopustených vzorkách P16 – P20 na teplote 530 °C. Tento nárast je spôsobený dôsledkom zníženého množstva SGCs v matrici pri vysokoteplotnom popúšťaní. Druhým faktorom tohto zvýšenia je popustený martenzit taktiež v dôsledku vysokej teploty popúšťania. Následný pokles pevnosti v ohybe pri teplote popúšťania 600 °C je spojený taktiež so stavom matrice. Pri takto vysokej teplote popúšťania nastáva rozpad popusteného martenzitu, následkom čoho sa zvyšuje plasticita matrice a pevnosť v ohybe prestáva plniť funkciu merítka húževnatosti.

Z lomových plôch sa vytvorili EDS mapy po skúške v trojbodovom ohybe ocele Vanadis 6 po zmrazovaní -140 °C / 17 h, popustenej pri teplote 170 °C. EDS mapy lomových plôch boli zostrojené pre všetky vzorky.

Z kvantitatívnej analýzy lomových plôch sa vytvorila tabuľka počtu fragmentovaných a dekohéznych karbidov. Z tabuľky sa následne pre lepšiu ilustráciu týchto výsledkov zostrojil graf (obr. 31)



Obr. 31 Percentuálne vyhodnotenie počtu karbidických častíc z lomových plôch po statickej skúške v trojbodovom ohybe

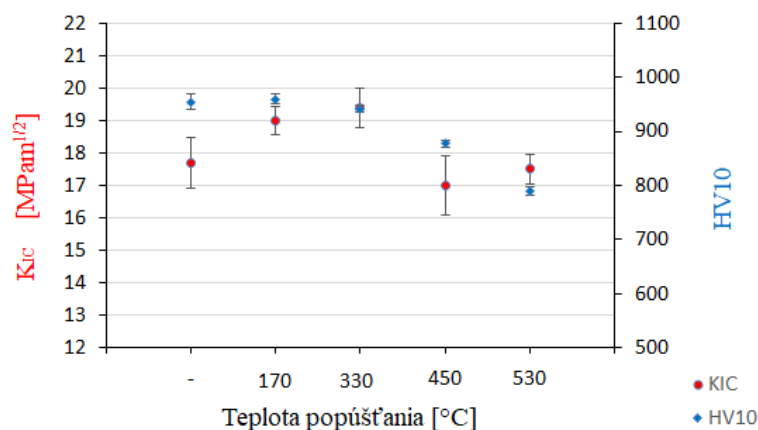
Z obrázku možno jednoznačne konštatovať, že počet fragmentovaných a dekohéznych karbidov je funkciou teploty popúšťania. Maximum dekohéznych SCs (62 %), bolo dosiahnutých pri teplote popúšťania 450 °C. Pri vysokoteplotnom popúšťaní 600 °C nastáva zníženie počtu dekohéznych karbidov, kde dosiahlo aj minimum (47 %) a narastá počet fragmentovaných SCs.

Pre karbidy ECs taktiež platí, že s rastúcou teplotou popúšťania klesá počet fragmentovaných resp. rastie počet dekohéznych karbidov až po teplotu popúšťania 530 °C, kde bolo dosiahnuté maximum dekohéznych karbidov (75 %). Následne pri teplote popúšťania 600 °C dochádza ku zníženiu počtu dekohéznych karbidov na úroveň (68 %). Z výsledkov sa možno domnievať, že na fragmentácii sa vo väčšej miere podieľajú karbidy na báze chrómu, typu M_7C_3 a na dekohézii sa viac podieľajú karbidy na báze vanádu, typu MC. To môže byť spôsobené aj tým, že karbidy typu M_7C_3 (chrómové) majú nižšiu lomovú húževnatosť a väčšie rozmery ako karbidy typu MC (vanádové) [10]

3.5 Lomová húževnatosť

Na vzorkách experimentálnej ocele Vanadis 6, ktoré boli zmrazované po dobu 17 a 48 h, boli tiež vykonané skúšky lomovej húževnatosti.

Obrázok 38 zobrazuje závislosť lomovej húževnatosti od teploty popúšťania spolu s porovnaním tvrdosti vzoriek zmrazovaných po dobu 48 h.

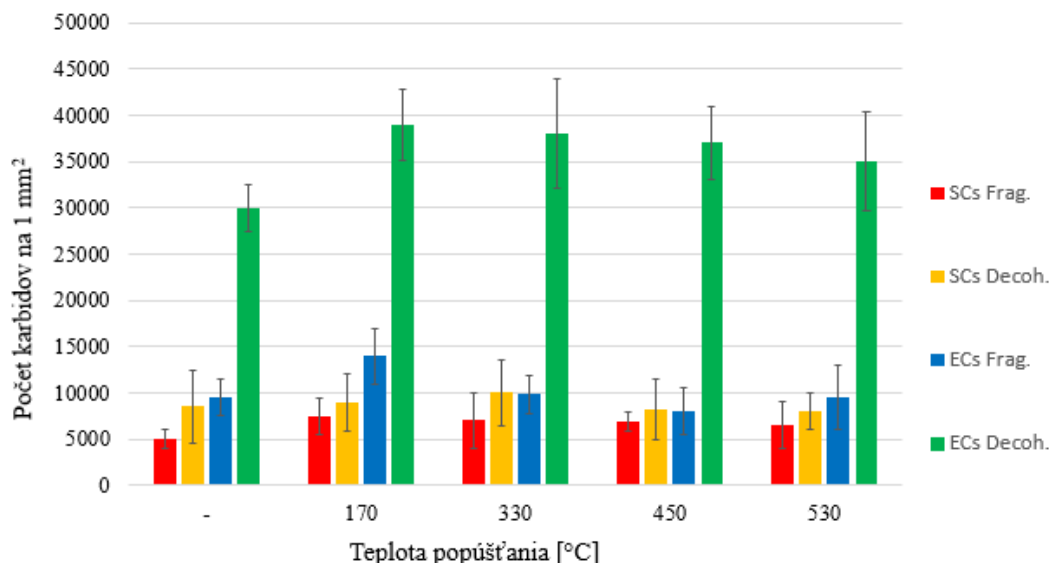


Obr. 32 Porovnanie K_{IC} a HV10 vzoriek po kryogénnom spracovaní $-140\text{ °C} / 48\text{ h}$ v závislosti na teplote popúšťania

Lomová húževnatosť nepopustených vzoriek zmrazených 48 h na teplote -140 °C bola $17,7\text{ MPa.m}^{1/2}$. S rastúcou teplotou popúšťania mala hodnota K_{IC} rastúcu tendenciu až po teplotu 330 °C kde dosiahla maximum o hodnote $19,4\text{ MPa.m}^{1/2}$. Pri popúšťacej teplote 450 °C dosiahla hodnota lomovej húževnatosti minimum $17\text{ MPa.m}^{1/2}$. Pri vysokopopustenej vzorke na teplote 530 °C mierne vzrástla na hodnotu $17,52\text{ MPa.m}^{1/2}$, avšak s ohľadom na smerodajné odchýlky je táto zmena skôr zanedbateľná. Lomová húževnatosť pri zmrazených vzorkách nie je závislá len od tvrdosti ocele ale aj od obsahu zvyškového austenitu a rozmiestnenia karbidov v matrici. Do teploty popúšťania 330 °C lomová húževnatosť rastie kvôli popúšťaniu martenzitu. Od teploty popúšťania 450 °C začína lomová húževnatosť klesať a to hlavne kvôli redukcii zvyškového austenitu v matrici. Lomová húževnatosť sa pri zaradení zmrazovania do tepelného spracovania ocele Vanadis 6 výrazne nemení. Toto môže byť spôsobené kombinovaným vplyvom zníženia lomovej húževnatosti v dôsledku absencie zvyškového austenitu v štruktúre. Mierny nárast je zase spôsobený zvýšeným množstvom malých globulárnych karbidov, ktoré tvoria prekážky pre šírenie lomu. Vzorky zmrazené po dobu 48 h vykazovali relatívne dobrú lomovú húževnatosť. Hodnoty K_{IC} boli v dobrej korelácii s hodnotami tvrdosti HV10 čo potvrdil aj výpočet korelačného koeficientu. Ten sa rovnal 0,59 čo možno vyhodnotiť ako silnú závislosť.

Kvantifikácia karbidov na lomových plochách je sťažená jej reliéfom. Preto pri kvantifikácii karbidických častíc, grafy vykazujú veľký interval smerodajných odchýlok. Graf (obr. 34) zobrazuje závislosť počtu fragmentovaných resp. dekohéznych karbidov v závislosti od teploty popúšťania. Z kvantifikácie karbidov sa následne zostrojila tabuľka hodnôt

jednotlivých počtov karbidov. Pre ľahšiu prezentáciu výsledkov sa zostrojili grafy porovnávajúce typ a percentuálny podiel karbidov na lomovej ploche.



Obr. 33 Počet fragmentovaných a dekohéznych karbidov na mm^2 v závislosti od teploty popúšťania

Získané výsledky ukazujú klesajúci charakter počtu dekohéznych karbidov v závislosti od teploty popúšťania, avšak tieto zmeny sú v intervale smerodajnej odchýlky. Výrazne nižší podiel dekohéznych karbidov však možno pozorovať pri nepopustených vzorkách. Taktiež možno skonštatovať, že pomer ECs a SCs je pri dekohéznych karbidoch približne 4 : 1.

Pomer fragmentovaných karbidov ECs a SCs je však výrazne nižší a to približne 2 : 1. Klesajúci charakter grafu možno tiež klasifikovať v rámci intervalu smerodajnej odchýlky. Avšak vo všeobecnosti možno karbidy vyhodnotiť ako krehké častice, ktoré sa ľahšie lámu s rastúcou plasticitou matrice. Tento výsledok je v zhode aj s hodnotami lomovej húževnatosti, ktorá dosiahla minimum práve pri popúšťacích teplotách 450 °C a 530 °C. Taktiež možno povedať, že krehké a tvrdé karbidy nemôžu nasledovať tvárnosť a plasticitu matrice, preto sa počet fragmentovaných karbidov zvyšuje.

Percentuálny pomer fragmentovaných ECs k ich celkovému obsahu je približne 1 : 4. Nižšie množstvo fragmentovaných ECs (je potreba si uvedomiť, že eutektické karbidy sú hlavne typu MC) je spôsobené ich vyššou lomovou húževnatosťou, menšou veľkosťou a taktiež izotropnými vlastnosťami. Percentuálny pomer fragmentovaných SCs k ich celkovému obsahu je približne 1 : 2. Vyšší pomer fragmentovaných SCs (v porovnaní s pomerom fragmentovaných ECs) možno vysvetliť ich nižšou lomovou húževnatosťou (sú to prevažne karbidy M_7C_3), väčšou veľkosťou a anizotropnými vlastnosťami [10 - 12].

ZHODNOTENIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV A ZÁVER

V experimentálnej časti bola použitá oceľ Vanadis 6 vyrobená pomocou práškovej metalurgie rýchlo stuhnutých častíc. Zloženie tejto ocele a charakteristika jej vlastností bola popísaná v práci. Z ocele žihanej na mätko boli vyrobené vzorky definovaného tvaru. Vzorky boli rozdelené a označené podľa dĺžky zmrazovania a popúšťacích režimov. Následne sa tieto vzorky tepelne spracovali tak ako bolo popísané v práci.

Cieľom dizertačnej práce bolo vyhodnotiť mikroštruktúrne zmeny Cr-V nástrojovej ledeburitickej ocele Vanadis 6 po kryogénnom spracovaní pri teplote $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ po rôzne dlhú dobu trvania procesu, tieto zmeny popísať a zdôvodniť. Ďalším z cieľov bolo popísanie zmien tvrdosti ocele po kryogénnom spracovaní a následné zostrojenie popúšťacích kriviek, a zdôvodniť zmeny tvrdosti pomocou zistených zmien v mikroštruktúre. Posledným z cieľov práce bolo stanovenie vplyvu zmien mikroštruktúry na pevnosť v ohybe a lomovej húževnatosti ocele, a objasnenie mikromechanizmu lomu ocele.

Jedným z hlavných cieľov tejto práce je taktiež optimalizácia tepelného spracovania ocele Vanadis 6 a jej príbuzným Cr-V ledeburitickým oceliam. Avšak optimalizácia procesu výroby ocele bude možná až po dokončení experimentov, ktoré sa zaoberajú zmrazovaniu pomocou kvapalného hélia a suchého ľadu. Pri porovnaní výsledkov z týchto prác, bude následne možné stanoviť optimálne parametre zmrazovania tak, aby sa dosiahli najefektívnejšie vlastnosti konečných nástrojov z ocelí ledeburitického typu. Ukázalo sa však, že z hľadiska komplexu mikroštruktúry a vlastností je zmrazovanie pri $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ veľmi perspektívne, pretože reálne ponúka vyššiu tvrdosť ocele spoločne pri rovnakej alebo vyššej húževnatosti, než je tomu po kalení na pokojovú teplotu.

Všetky tieto ciele boli v tejto práci splnené a na základe výsledkov môžeme konštatovať nasledovné:

- Mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po CHT spracovaní pozostáva z matrice a troch typov karbidických častíc. Matrica je tvorená martenzitom a zvyškovým austenitom, pričom karbidické častice sú eutektického a sekundárneho pôvodu. Najmenšie karbidy označované v práci ako SGCs a teda malé globulárne karbidy sú cementitického pôvodu [11] a ich počet na mm^2 pred zmrazovaním je nízky.

- Mikroštruktúra ocele Vanadis 6 po SZT spracovaní pozostáva z rovnakého zloženia ako mikroštruktúra ocele po CHT, avšak objemový podiel zvyškového austenitu je pri všetkých vzorkách po spracovaní SZT nižší a to pod úrovňou 5 obj. %. Počet malých globulárnych karbidov sa po kryogénnom spracovaní zvýšil a to približne 4-násobne.
- Karbidické častice SGCs majú veľkosť do 500 nm najčastejšie však okolo 100 nm. Maximum ich počtu na mm^2 bolo dosiahnuté po zmrazovaní v parách dusíka $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu výdrže 24 h bez popustenia. Vzhľadom k vysokému stupňu korelácie množstva týchto častíc a tlakových napätí v austenite, a rovnako vzhľadom k úbytku týchto častíc pri popúšťaní je možné potvrdiť teóriu, že vznikajú ako sekundárny dôsledok úplnejšej martenzitickej premeny, počas výdrže na teplote kryogénneho spracovania.
- Taktiež možno skonštatovať, že po SZT $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ je pri všetkých vzorkách zvýšená tvrdosť v porovnaní s tvrdosťou ocele po CHT. Pri nepopustených vzorkách bola najvyššia tvrdosť nameraná pre vzorku M10 ($-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h) a to $954,6 \pm 14,0\text{ HV}_{10}$.
- Popúšťacie krivky vykazujú úplnú stratu maxima sekundárneho vytvrdenia. Avšak konečná tvrdosť je vyššia po aplikácii kryogénneho spracovania aj v oblasti maxima sekundárneho vytvrdenia ocele pri konvenčnom tepelnom spracovaní. Celkovo najvyššia nameraná tvrdosť bola $960 \pm 15,3\text{ HV}_{10}$ pre nízkopopustené ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$) vzorky po zmrazovaní s výdržou 10 h.
- Precipitácia prechodových karbidov počas popúšťania sa v dôsledku zmrazovania zrýchľuje. Precipitáty (nanočastice cementitu) sú lokalizované najmä medzi martenzitickými dvojčatami, no príležitostne aj mimo nich.
- Stredná medzičasticová vzdialenosť karbidických častíc s rastúcou teplotou popúšťania klesá až po teplotu popúšťania $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, následne stredná medzičasticová vzdialenosť znovu narastá až po vysokoteplotné popúšťanie $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ kde dosahuje svoju maximálnu hodnotu $5,014 \pm 0,07\text{ }\mu\text{m}$. Tieto výsledky sú priamo súvisia s množstvom SGCs, ktorých počet klesá s rastúcou teplotou popúšťania.

- Pevnosť v ohybe sa pri zaradení SZT (-140 °C / 17 h) do tepelného spracovania ocele Vanadis 6 výrazne nemení. Významnejší nárast húževnatosti bol zaznamenaný pri teplote popúšťania 530 °C. Tento nárast je spôsobený popustením martenzitu v matrici v dôsledku vysokoteplotného popúšťania. Druhým faktorom ovplyvňujúci nárast húževnatosti pri vysokoteplotnom popúšťaní je znížený počet karbidických častíc SGCs v matrici.
- Lomová húževnatosť sa pri zaradení SZT do tepelného spracovania ocele Vanadis 6 výrazne nemení. Lomová húževnatosť pri zmrazených vzorkách nie je závislá len od tvrdosti ocele ale aj od obsahu zvyškového austenitu a rozmiestnenia karbidov. S rastúcou teplotou popúšťania mala hodnota K_{IC} rastúcu tendenciu až po teplotu 330 °C kde dosiahla maximum o hodnote 19,4 MPa.m^{1/2}. Pri popúšťacej teplote 450 °C dosiahla hodnota K_{IC} minimum 17 MPa.m^{1/2}. Pri vysokopopustenej vzorke na teplote 530 °C mierne K_{IC} vzrástlo, avšak pri smerodajných odchýlkach je táto zmena zanedbateľná.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] JURČI P., *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. Praha: ČVUT, ISBN 978-80-01-44391, 2009.
- [2] REITZ W. a PENDRAY J., Cryoprocessing of Materials: A Review of Current Status, *Mater. Manuf. Process.*, roč. 16, č. 6, s. 829–840, jún. 2001, doi: 10.1081/AMP-100108702.
- [3] Firemná prospektová literatúra. Uddeholm, *Materiálový list Vanadis 6*, 2011.
- [4] MALOVCOVÁ V., *Study of sub-structure of sub-zero treated and tempered Vanadis 6 steel*. Diplomová práca, STU MTF, 2018.
- [5] TKÁČIKOVÁ K., *Study of fracture micromechanism of cryogenically processed vanadis 6 tool steel*, bachelor thesis, Trnava 2018.
- [6] PTAČINOVÁ J., *Štúdium vplyvu kryogénneho spracovania na štruktúru a vlastnosti nástrojovej ocele*, Dizertačná práca. STU MTF, máj. 31, 2017.
- [7] BÍLEK P., SOBOTOVÁ J., Evaluation of the microstructural changes in cr-v ledeburitic tool steels depending on the austenitization temperature, *Mater. Tehnol.*, s. 5, 2011.
- [8] JURČI P. a kol., Microstructure and hardness of sub-zero treated and no tempered P/M Vanadis 6 ledeburitic tool steel, *Vacuum*, roč. 111, s. 92–101, jan. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.10.004.
- [9] JURČI P., Sub-Zero Treatment of Cold Work Tool Steels – Metallurgical Background and the Effect on Microstructure and Properties, *HTM J. Heat Treat. Mater.*, roč. 72, č. 1, s. 62–68, feb. 2017, doi: 10.3139/105.110301.
- [10] CASELLAS D., CARO J., MOLAS S., PRADO J. M., a VALLS I., Fracture toughness of carbides in tool steels evaluated by nanoindentation, *Acta Mater.*, roč. 55, č. 13, s. 4277–4286, aug. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.03.028.
- [11] LIN C.-M., CHANG C.-M., CHEN J.-H., a WU W., Hardness, toughness and cracking systems of primary (Cr,Fe)₂₃C₆ and (Cr,Fe)₇C₃ carbides in high-carbon Cr-based alloys by indentation, *Mater. Sci. Eng. A*, roč. 527, č. 18–19, s. 5038–5043, júl. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.04.073.
- [12] FILIPOVIC M., ROMHANJI E., a KAMBEROVIC Z., Chemical Composition and Morphology of M₇C₃ Eutectic Carbide in High Chromium White Cast Iron Alloyed with Vanadium, *ISIJ Int.*, roč. 52, č. 12, s. 2200–2204, 2012, doi: 10.2355/isijinternational.52.2200.

ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- ADC01 ĎURICA, Juraj - PTAČINOVÁ, Jana - HUDÁKOVÁ, Mária - KUSÝ, Martin - JURČI, Peter. Microstructure and hardness of cold work Vanadis 6 steel after subzero treatment at - 140°C. In *Advances in Materials Science and Engineering*. Vol. 2018, (2018), s.37509-37509. ISSN 1687-8434 (2018: 1.399 - IF, Q4 - JCR Best Q, 0.342 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000427747000001 ; WOS ; MLJ ; SCOPUS. [Vnútrofakultná kategória: M*A].
- ADC02 ĎURICA, Juraj - PTAČINOVÁ, Jana - DOMÁNKOVÁ, Mária - ČAPLOVIČ, Ľubomír - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - HRUŠOVSKÁ, Linda - MALOVCOVÁ, Veronika - JURČI, Peter. Changes in microstructure of ledeburitic tool steel due to vacuum austenitizing and quenching, sub-zero treatments at - 140° and tempering. In *Vacuum*. Vol. 170, (2019), s. 1-20. ISSN 0042-207X (2018: 2.515 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.581 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108977 ; SCOPUS: 2-s2.0-85072767208 ; WOS: 000498325300020 ; CC: 000498325300020. [Vnútrofakultná kategória: M*A].
- ADC03 JURČI, Peter - ĎURICA, Juraj - DLOUHÝ, Ivo - HORNÍK, Jakub - PLANIETA, Richard - KRALOVIČ, Dominik. Application of - 140°C Sub-Zero Treatment For Cr-V Ledeburitic Steel Service Performance Improvement. In *Metallurgical and materials transactions A-physical metallurgy and materials science*. Vol. 50, iss. 5 (2019), s. 2413-2434. ISSN 1073-5623 (2018: 1.985 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.970 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1007/s11661-019-05180-6 ; CC: 000463991300030 ; WOS: 000463991300030. [Vnútrofakultná kategória: M*A].

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

- AFC01 ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter - PTAČINOVÁ, Jana. Microstructural evaluation of tool steel Vanadis 6 after sub-zero treatment at -140°C without tempering. In *26. dny tepelného zpracování s mezinárodní účastí [elektronický zdroj] : mezinárodní konference, 21. - 23. 11. 2017, Jihlava, Czech Republic*. 1. vyd. Čerčany : Asociace pro tepelné zpracování kovů, 2017, USB klíč, [8] s. ISBN 978-80-907043-0-5. V databáze: SCOPUS ; DOI: DOI: 10.21062/ujep/81.2018/a/1213-2489/MT/18/2/222. [Vnútrofakultná kategória: M*C].
- AFC02 ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter - KUSÝ, Martin - PTAČINOVÁ, Jana - SAHUL, Martin - PAŠÁK, Matej. Microstructural evaluation of Cr-V ledeburitic tool steel after subzero treatment at -140°C. In *Metal 2017 [elektronický zdroj] : conference proceedings of the 26th International Conference on Metallurgy and Materials. Brno, Czech Republic, 24.-26.5.2017*. 1. vyd. Ostrava : Tanger, 2018, CD-ROM, s. 654-659. ISBN 978-80-87294-79-6. V databáze: SCOPUS ; WOS: WOS:000434346900101. [Vnútrofakultná kategória: M*C].
- AFC03 PTAČINOVÁ, Jana - ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter - SUCHÁNEK, Henrich. Microstructure and tempering response of Vanadis 6 steel after sub-zero treatment at -140°C. In *26. dny tepelného zpracování s mezinárodní účastí [elektronický zdroj] :*

mezinárodní konference, 21. - 23. 11. 2017, Jihlava, Czech Republic. 1. vyd.
Čerčany : Asociace pro tepelné zpracování kovů, 2017, USB klíč, [8] s. ISBN 978-80-907043-0-5. [Vnútrofakultná kategória: M*C].

- AFC04 PTAČINOVÁ, Jana - ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter - KUSÝ, Martin. Influence of sub-zero treatment in liquid helium and tempering on the microstructure of tool steel Vanadis 6. In *METAL 2019 [elektronický zdroj] : conference proceedings*. 1. vyd. Ostrava : Tanger, 2019, S. 569-574. ISBN 978-80-87294-92-5. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85079365969. [Vnútrofakultná kategória: M*C].

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- AFD01 ĎURICA, Juraj - PTAČINOVÁ, Jana - JURČI, Peter. Fracture micromechanism of cryogenically processed vanadis 6 tool steel. In *Vacuum Heat Treatment and Heat Treatment of Tools*. 1. vyd : Trans Tech Publications, 2019, S. 45-54. ISSN 1012-0386. V databáze: DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.395.45 ; SCOPUS: 2-s2.0-85072061484. [Vnútrofakultná kategória: M*C].

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

- AFG01 ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter - KUSÝ, Martin - PTAČINOVÁ, Jana - SAHUL, Martin - PAŠÁK, Matej. Microstructural evaluation of Cr-V ledeburitic tool steel after sub-zero treatment at -140°C. In *Metal 2017 : 26th International Conference on Metallurgy and Materials. May 24th - 26th 2017, Brno, Czech Republic. Abstracts*. 1st Ed. Ostrava : Tanger, 2017, S. 60. ISBN 978-80-87294-73-4. V databáze: SCOPUS. [Vnútrofakultná kategória: M*D].

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

- AFH01 ĎURICA, Juraj - PTAČINOVÁ, Jana - JURČI, Peter. Fracture micromechanism of cryogenically processed Vanadis 6 tool steel. In *Vacuum Heat Treatment and Heat Treatment of Tools (VTZ 2018) [elektronický zdroj] : proceedings of abstracts*, 20. - 21. 11. 2018, Púchov, Slovak Republic. 1. vyd. Čerčany : Asociace pro tepelné zpracování kovů, 2018, S. 1. ISBN 978-80-907043-1-2. [Vnútrofakultná kategória: M*D].
- AFH02 PTAČINOVÁ, Jana - ĎURICA, Juraj - JURČI, Peter. Influence of sub-zero treatment and tempering on the microstructure and fracture toughness of ledeburitic steel. In *Vacuum Heat Treatment and Heat Treatment of Tools (VTZ 2018) [elektronický zdroj] : proceedings of abstracts*, 20. - 21. 11. 2018, Púchov, Slovak Republic. 1. vyd. Čerčany : Asociace pro tepelné zpracování kovů, 2018, S. 1. ISBN 978-80-907043-1-2. [Vnútrofakultná kategória: M*D].