

OSNOVNI MEHANIZMI OČVRSNUĆA VISOKOČVRSTIH ČELIKA

BASIC STRENGTHENING MECHANISMS OF HIGH-STRENGTH STEELS

Marko Horvat¹, Katarina Pisačić¹, Zlatko Botak¹, Ivan Samardžić²

¹ Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, 42000 Varaždin, Hrvatska

² Sveučilište u Slavonskom Brodu, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. B. Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska

Ključne riječi: visokočvrsti čelici, mehanizmi očvrsnuća

Key words: high-strength steels, strengthening mechanisms

Abstract: The basic characteristic of high-strength steels is the increased value of the yield strength with the condition of retention and some other mechanical, technological and other properties depending on the area of application. The paper presents the theoretical basics of some of the strengthening mechanisms of steel and an overview of the strengthening mechanisms for the basic groups of high-strength steels.

Sažetak: Temeljna karakteristika visokočvrstih čelika je povećana vrijednost granice razvlačenja uz uvjet zadržavanja i nekih drugih mehaničkih, tehnoloških i ostalih svojstava ovisno o području primjene i načinu. U radu su prikazane teorijske osnove nekih od osnovnih mehanizama očvrsnuća čelika i pregled mehanizama očvrsnuća za osnovne skupine visokočvrstih čelika.

1 MEHANIZMI OČVRSNUĆA ČELIKA

Čvrstoča predstavlja osnovno mehaničko svojstvo materijala, a definira se kao pružanje otpora materijala prema djelovanju vanjskih sila, pa iz navedenog slijedi da se čvrstoča (čelika) definira kao otpornost prema promjeni oblika koja se temelji na svojstvima kao što su granica razvlačenja (R_e), konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) i rastezna (vlačna) čvrstoča (R_m). [1, 2, 3, 4]

Svi mehanizmi očvrsnuća čelika temelje se na gibanju dislokacija. Dislokacije su linijske (jednodimenzionske) nesavršenosti kristalne grade, a tumače se kao narušena periodičnost strukture duž neke kristalne linije. [2, 5] Također, dislokacije tumače nesklad za teorijski potrebno naprezanje kod plastične deformacije tzv. "idealnog kristala" i stvarnog naprezanja potrebnog za plastičnu deformaciju realnih materijala. [1, 2, 5] Svako kočenje (ili otežano gibanje) dislokacija za posljedicu ima i povećanje čvrstoće, tj. otpornost na promjenu oblika (R_e , $R_{p0,2}$, R_m). Ipak, svaki tehnički materijali moraju imati i sposobnost oblikovanja, stoga se gibanje ili kočenje dislokacija ne smije potpuno onemogućiti, a tu duktilnost možemo uočavati kroz udarni rad loma (KU/KV), istezljivost (A) kontrakciju (Z). [1, 2, 5]

Povećanje čvrstoće kod visokočvrstih čelika postiže se različitim mehanizmima. Pri tome, traži se optimalan odnos čvrstoće i duktilnosti čelika, tj. postizanje otežanosti kretanja dislokacija, ali ne i njihovo potpuno kočenje. Ovakvi zahtjevi postižu se preko sljedećih mehanizama:

1. Legiranjem - stvaranjem kristala mješanaca (intersticijski, supstitucijski).
2. Stvaranjem novih dislokacija (gašenje, hladno oblikovanje).
3. Stvaranjem precipitata i raspršenih čestica.
4. Usitnjenjem kristalnih zrna.
5. Povišenjem udjela perlita [2, 6].

1.1 Mehanizam očvrsnuća stvaranjem kristala mješanaca (legiranjem) - $(\Delta R_e)_M$

Mehanizam očvrsnuća stvaranjem kristala mješanaca temelji se na prisutnosti stranih atoma (koji s osnovnim elementom čine kristale mješance intersticijskog ili supstitucijskog tipa), tj. na stvaranju nuldimenzijskih (točkastih) nesavršenosti kristalne grade. [1, 2, 5] Navedene točkaste nesavršenosti stvaraju zapreke koje koče kretanje dislokacija zbog čega raste čvrstoča materijala. [2, 6-11] Pirast granice razvlačenja u ovom se slučaju može izraziti kao:

$$(\Delta R_e)_M = A \cdot G \cdot c^{1/2} \quad (1)$$

tj.

$$R_e = R_\perp \cdot A \cdot G \cdot c^{1/2} \quad (2)$$

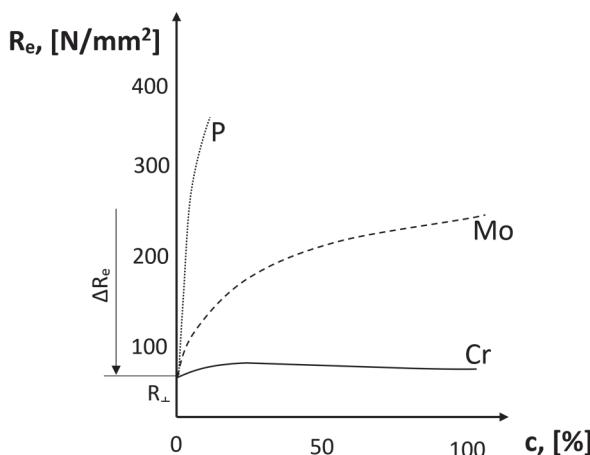
A - faktor ovisan o razlici atomnih polumjera osnovnog i legirnog elementa i razlici modula smika oba metala (ili metala i nemetala); za čelike $A = 0.5 - 1.0$.

G - modul smika.

c - atomna koncentracija legirajućeg elementa.

R_{\perp} - Peierls-Nabarrovo naprezanje (naprezanje potrebno za pokretanje malobrojnih dislokacija u monokristalu) [2].

Prilikom očvrsnuća stvaranjem kristala mješanaca povoljan utjecaj daju i kristali mješanci intersticijskog i supstitucijskog tipa. Elementi koji tvore sa željezom kristale mješance intersticijskog tipa (C, P N) daju značajnije djelovanje na prirast čvrstoće uz njihov manji postotni udio. [2, 6-11] Primjer prikaza utjecaja legirnih elemenata na promjenu vrijednosti granice razvlačenja dan je na slici 1.



Slika 1. Pričin granice razvlačenja željeza legiranjem, prema [2]

Legiranje spomenutim elementima osigurava visoku vrijednost očvrsnuća, ali se i smanjuje žilavost materijala, a uz to njihova topivost u feritu nije velika. S druge strane, elementi koji sa željezom tvore supstitucijske kristale mješance, (Mo, Cr, Ni, Mn), osiguravaju i žilavost (posebice Mn i Ni), ali za značajnije očvrsnuće trebalo bi ih dodati u velikim količinama što dovodi do pitanja isplativost tog procesa. [2]

Osim navedenih izraza prema kojima se izračunava prirast granice razvlačenja, u praksi se često koristi i izraz koji osigurava izračun u slučaju prisutnosti nekoliko legirnih elemenata, pri tome koristeći masene koncentracije: [2]

$$(\Delta R_e)_M = \sum_{i=1}^n K_i^F \cdot w_F^i \quad (3)$$

K_i^F - koeficijent očvrsnuća ferita (prirast ΔR_e otapanjem 1% tog elementa).

w_F^i maseni udio pojedinačnog elegirnog elementa u feritu [2].

Prilikom ovakvih proračuna, moguće je koristiti podatke koje daje tablica 1.

Tablica 1. Legirni elementi i njihov utjecaj na očvrsnuće čelika [2, 6]

Legirni element	Polumjer atoma r / nm	Topivost u feritu max / % mase	Koeficijent očvrsnuća K_f^f / N/mm ⁻² /1%Le
(C+N)	0,077	2×10^{-7}	4670
Si	0,118	14,5	85
Mn	0,1598	12	35
P			690
Cr	0,1248	100	30
Ni	0,1245	25	30
Mo	0,1362	5	10
V	0,1316	28	3
Co	0,1252	80	30
Ti	0,1457	22	80
Cu	0,1277	0,4	40
Al	0,1430	30	60

Očvrsnuće kristalima mješanicima preklapa se djelomično i s nekim drugim mehanizmima očvrsnuća, kao što je npr. pojava prisilnog otapanja, tj. stvaranje intersticijskih kristala mješanaca ugljika u α -željezu. Ovim procesom stvara se martnezit, a prirast čvrstoće je prelazak BCC u BCT rešetku prilikom čega dolazi i do porasta broja dislokacija. [2, 5, 6]

1.2 Mehanizam očvrsnuća dislokacijama ($\Delta R_e)_D$

Mehanizam očvrsnuća dislokacijama temelji se na unosu većeg broja dislokacija, a nove unešene dislokacije postojećima otežavaju gibanje. Ovaj način očvrsnuća materijala vrlo je učinkovit. Unos novih dislokacija odvija se putem

termomehaničkih obrada (npr. ausforming, marforming i sl.), hladnom deformacijom ili toplinskim obradama. [2, 6-11] Povećanje smičnog naprezanja uslijed većeg broja dislokacija može se izračunati kako slijedi:

$$\Delta\tau_D = a \cdot m \cdot G \cdot b \cdot \rho^{1/2} \quad (4)$$

a - koeficijent interakcije između postojećih i novih dislokacija ($a \approx 0.2$),

m - faktor orientacije (za Fe $m \approx 2,75$),

b - Burgesov vektor (za Fe $b \approx 2,75$),

ρ - gustoća dislokacija u $[\text{mm}/\text{mm}^3]$,

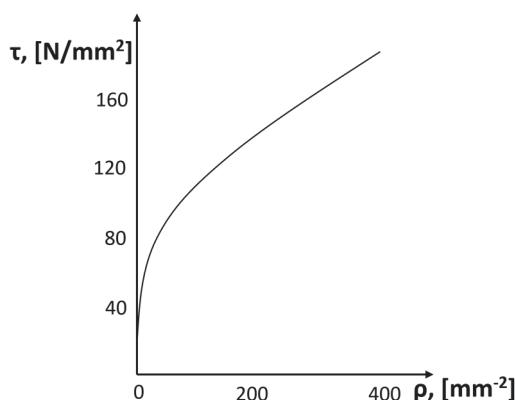
$\rho = 10^4 \dots 10^5 \text{ mm}/\text{mm}^3$ za čelike u normaliziranom stanju,

$\rho > 10^8 \text{ mm}/\text{mm}^3$ za čelike u hladnodeformiranom stanju,

$\rho \approx 10^{10} \text{ mm}/\text{mm}^3$ za čelike u kaljenom stanju [2]-

Pri gustoći dislokacija približno $10^{13} \text{ mm}/\text{mm}^3$ (za čelik) ostvaruje se gornja granica ovog mehanizma očvrnuća. U tom slučaju, razmaci između dislokacija približno su jednaki razmacima između atoma zbog čega raste koncentracija naprezanja i mogućnost pojave pukotina (loma). [2, 6-11]

Povišenje vrijednosti kritičnih smičnih naprezanja uslijed povećanja broja dislokacija (primjena mehanizma očvrsnuka dislokacijama) može se prikazati i grafički kako to prikazuje slika 2, (primjer α - željeza) [2, 6-11].



Slika 2. Prirast kritičnog smičnog naprezanja α - željeza u ovisnosti i gustoći dislokacija, prema [2]

1.3 Mehanizam očvrsnuka precipitacijom (ΔR_e)_{Pr}

Precipitacijsko očvrsnuc (ili očvrsnuc dispergiranim česticama) jest mehanizam očvrsnuka koji se temelji na kočenju dislokacija (sprečavanju gibanja dislokacija) pomoću submikroskopskih čestica ($d = 5 \dots 15 \text{ nm}$) koje su u strukturi osnovnog materijala na razmacima od $15 \dots 45 \text{ nm}$ (uz uvjet visoke tvrdoće istih). Navedene submikroskopske čestice su intermetalni spojevi, karbidi, nitridi i karbonitridi (Ni_3Al , Ni_3Ti , VC , Mo_2C , W_6C itd.). Kvantitaivni opis ovog mehanizma daju tzv. Orowanovi zakoni (prema E. Orowan). [2, 6-11] Kod ovog mehanizma očvrsnuka prirast granice razvlačenja može se izraziti kao:

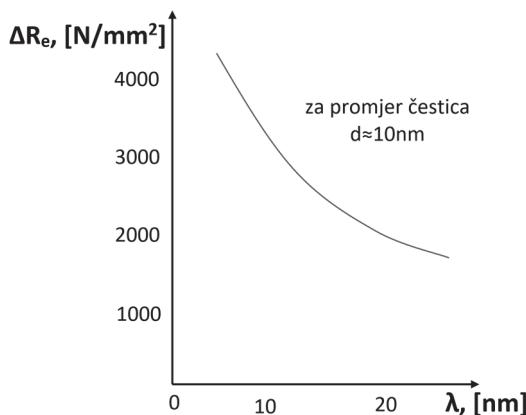
$$(\Delta R_e)_{Pr} = \frac{3 \cdot G \cdot b}{\lambda} \quad (5)$$

G - modul smika (željezo = $84000 \text{ N}/\text{mm}^2$),

b - Burgesov vektor (za Fe $b \approx 2,75$),

λ - međusobna udaljenost središta precipitiranih čestica $u [\text{nm}]$ [2].

Primjena ovakvih mehanizama očvrsnuka može se prikazati na primjeru *maraging* čelika (eng. martensit aging - dozrijevanje martenzita). Nakon rastvornog žarenja, ovi čelici se intenzivno gase, a nakon toga slijedi umjetno dozrijevanje. Prema kemijskom sastavu to su nisko ugljični čelici ($< 0,03\% \text{ C}$) sa otprilike 18% Ni, 7 - 14% Cr, 3 - 6% Mo, 0,15 - 2% Ti, 0,05 - 0,2% Al uz eventualni dodatak Co, B ili Zr. Dozrijevanjem nastaju precipitati, niz fino disperziranih intermetalnih spojeva čiji sastav ovisi o kemijskom sastavu čelika (npr.: Ni_3Al , Ni_3Ti , Ni_3Mo , Fe_2Mo , FeCr , Fe_3Mo_6 i dr.). Ove faze visoke tvrdoće sprečavaju gibanje dislokacija i tako povisiju granicu razvlačenja/vlačnu čvrstoću. Važno je napomenuti da se kod ovih čelika prirast vrijednosti granice razvlačenja temelji i na mehanizmu očvrsnuka kristalima mješancima (legiranje) i na mehanizmu očvrsnuka dislokacijama (gašenje). [2, 6-11]. Primjer prirasta granice razvlačenja maraging čelika ($0,02\% \text{ C}$, 18% Ni, 9% Co, 5% Mo, 1 - 1,15% Al) dan je na slici 3.



Slika 3. Prirast granice razvlačenja maraging čelika (0,02% C, 18% Ni, 9% Co, 5% Mo, 1 - 1,15% Al) precipitacijom čestica $d \approx 10$ nm u ovisnosti o prosječnom razmaku čestica λ , prema [2]

1.4 Mehanizam očvrsnuća usitnjenjem zrna ($\Delta R_e)_Z$

Mehanizam očvrsnuća usitnjenjem zrna temelji se na kočenju dislokacija putem oplošja zrna (površinske zapreke). Ove procese opisali su Hall i Petch, a smatraju se jednim od prvih mehanizama očvrsnuća čelika povišene čvrstoće. Sam mehanizam izaziva umjereni rast čvrstoće (ne spada u najučinkovitije mehanizme očvrsnuća), ali njegova primjena istovremeno povoljno djeluje i na sniženje prijelazne temperature što je još jedno važno svojstvo, tj. zahtjev, za ovu grupu konstrukcijskih čelika. [2, 6-11] Mehanizam očvrsnuća usitnjenjem zrna može se kvantificirati jednadžbom kako slijedi:

$$(\Delta R_e)_Z = K \cdot (D_Z)^{-1/2} \quad (6)$$

K - koeficijent djelovanja granice zrna (za čelike: 18...23 N/mm^{-3/2})

D_Z - promjer zrna, [mm] [2].

Kako navodi izvor [2, 5], djelovanje granica zrna povoljnije je nego djelovanje drugih vrsta zapreka u ostalim mehanizmima očvrsnuća zbog toga što je broj nagomilanih dislokacija ograničen, pa prije nego se na granicama zrna dostigne kritična veličina nakupljanja, dolazi do procesa klizanja preko granice u drugo zrno ako je ono povoljno orijentirano (vjerojatnost povoljne orientacije je to veća što su zrna sitnija).

Spomenuti efekt snižavanja prijelazne temperature (temperature koja odvaja područje visoke udarne radnje loma od područja niskih vrijednosti) također se može izraziti empirijski, prema izrazu: [2, 5]

$$\vartheta_{prel} [\text{°C}] = 215 - 115 \cdot \ln(D_Z)^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

1.5 Mehanizam očvrsnuća perlitom ($\Delta R_e)_P$

Perlita je psudofaza koja nastaje u eutektoidnoj reakciji i javlja se kod nelegiranih, niskolegiranih i nekaljivih čelika u kojima je ujedno i glavni nosioc vrijednosti granice razvlačenja. [5] Smatra se jednim od učinkovitijih mehanizama očvrsnuća čelika, jer npr. u slučaju nelegiranog (ugljičnog) čelika, povećanje masenog udjela ugljika u vrijednosti od 0,1% ima za posljedicu prirasta perlita za 12,5% i prirast granice razvlačenja za 30 N/mm². [2, 6-11] Prirast granice razvlačenja uslijed povišenja udjela perlita iskustveno se može izračunati prema slijedećem izrazu:

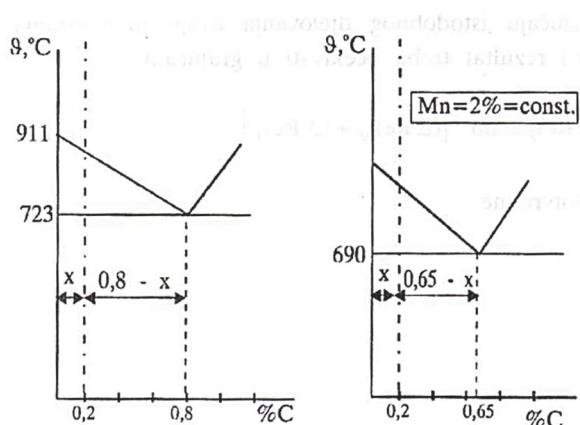
$$(\Delta R_e)_P = 2,4 \cdot \Delta (\%)P \quad (8)$$

$\Delta (\%)P$ – prirast masenog udjela perlita [2]

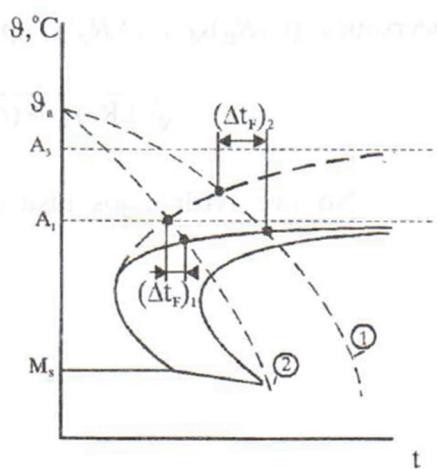
Ipak, kada se radi o konstrukcijskim čelicima koji imaju visoke zahtjeve tehnološkog svojstva zavarljivosti, povećanje masenog udjela ugljika ne može biti jedini (osnovni) mehanizam očvrsnuća jer zavarljivost pada sa vrijednošću masenog udjela ugljika u čeliku, tim više što se istovremeno snizuje i žilavost i vrijednost prijelazne temperature. Zbog toga se traže načini povećanja udjela perlite strukture, a da se ne povećava maseni udio ugljika. [2, 6-11]

Jedan od načina povećanja udjela perlita u strukturi čelika, a bez istovremenog povećanja udjela ugljika, je i legiranje. Npr., neki od legirnih elemenata, kao što je Mn, pomiči koncentraciju eutektoidne reakcije prema manjim vrijednostima udjela ugljika u čeliku (pomiču eutektoidnu reakciju u lijevo!, istodobno se i spušta temperatura početka eutektoidne reakcije) [2, 6]. Na ovaj će se način, pri nepromijenjenom masenom udjelu ugljika, odnos između feritne i perlite strukture mijenjati u korist perlita, slika 4.

Osim opisanog, postoji i način povećanja udjela perlita (za istu koncentraciju masenog udjela ugljika) uz promjenu režima ohlađivanja. Tijek hlađenja utječe na trajanje pretvorbe austenita u ferit, a time i na udio ferita i perlita, slika 5. Ubrzano ohlađivanje osigurava povećanje udjela perlita u strukturi, uz uvjet da brzina ohlađivanja ipak bude manja od kritične brzine ohlađivanja pri kojoj bi se austenit pretvorio u martenzit [2, 6].



Slika 4. a) Fe-C dijagram stanja za podeutektoidni čelik s 0,2%C (25% perlita); b) pseudo-binarni Fe-C dijagram stanja s 2% Mn (0,2% C i 30,8% perlita) [2]



Slika 5. TTT dijagram s uvrtanim krivuljama za sporo (krivulja 1) i za ubrzano (krivulja 2) ohlađivanje [1]

2 ZAKLJUČAK

Obzirom na sve veću prisutnost i primjenu čelika povišene čvrstoće (visokočvrstih, ultračvrstih) važno je poznavanje osnovnih mehanizama očvrsnuća istih te utjecaj na druga mehanička, ali i tehnološka svojstva. U radu je dan pregled nekih od najčešće primjenjenih mehazinama za čelike opće konstrukcijske primjene, kao i teorijske (matematičke) jednadžbe kojima se može prikazati prirast čvrstoće prema definiranom mehanizmu. Ipak, praktički gledano, gotovo uvijek pri očvrsnuću čelika sudjeluje više mehanizama pa se dane teorijske osnove očvrsnuća trebaju više razmatrati sa kvalitativnog aspekta. Sukladno tome, u tablici 2. dan je i pregled mehanizama koji sudjeluju u povećanju čvrstoće za najčešće upotrebljavane čelike povišene čvrstoće.

Tablica 2. Mehanizmi očvrsnuća za najčešće upotrebljavane čelike povišene čvrstoće [6]

Skupina čelika	Mehanizam očvrsnuća				
	$(\Delta R_e)_M$	$(\Delta R_e)_D$	$(\Delta R_e)_{Pr}$	$(\Delta R_e)_Z$	$(\Delta R_e)_P$
Normalizirani sitnozrnati čelici povišene čvrstoće (HSLA)	+		+	+	
Poboljšani sitnozrnati čelici povišene čvrstoće (HSLA)	+	+	+	+	
Ultračvrsti korozionski postojani i precipitacijski očvrsnuti čelici (martenzitni)	+	+	+		
Ultračvrsti korozionski postojani i precipitacijski očvrsnuti čelici (semaustenitni)	+	+	+		
Ultračvrsti korozionski postojani i precipitacijski očvrsnuti čelici (austenitni)	+	+	+		
Maraging čelici	+	+	+		
Termomehanički mobrađeni čelici (performing)		+		+	+
Termomehanički mobrađeni čelici (izoforming)		+		+	+
Termomehanički mobrađeni čelici (kaljeni čelici)		+		+	+
Hladno očvrsnuti čelici		+			

3 REFERENCE

- [1] M. Franz: *Mehanička svojstva materijala*, Zagreb, 1998.
- [2] M. Novosel, D. Krumes: *Posebni čelici*, Slavonski Brod, 1998.

- [3] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: *Svojstva i primjena materijala*, Zagreb, 2002.
- [4] Samardžić, I., Horvat, M., Pisačić, K., Botak, Z.: *Svojstva i primjena visokočvrstih čelika*, Skup zavarivača u Slavonskom Brodu, SBZ, Slavonski Brod, 2019.
- [5] V. Ivušić, M. Franz, Đ. Španiček, L. Ćurković: *Materijali I*, Zagreb, 2011.
- [6] *Mehanizmi očvrsnoga kod čelika istaknute čvrstoće*, FSB Zagreb, Skripta
- [7] D. T. Gawne, G. M. H. Lewis: Strengthening mechanisms in high-strength microalloyed steels, Materials Science and Technology, 2013.
- [8] M. Y. Demeri: *Advanced High-Strength Steels: Science, Technology, and Applications*, Ohio, 2013
- [9] *Material Strengthening Mechanisms*, Academic Resource Center
- [10] Abbaschian, Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles*, 4th edition. 2009.
- [11] Beer & Johnston: *Mechanics of Materials*, (5th edition), McGraw Hill, 2006.