



Carbiden in staal



Voordat er kan worden gelast, zal er enige voorkennis moeten zijn van het te lassen basis-materiaal en hoe dit tot stand is gekomen. Cementiet Fe_3C is één van de evenwichtsfasen die voorkomt in staal. Blijkbaar willen drie ijzeratomen graag rond een koolstofatoom zitten en vormt het ijzercarbide. Deze verbindingen zijn over het algemeen heel sterk, maar ook bros.

De vorming en hoeveelheid van cementiet in staal hangt af van de chemische samenstelling (koolstofgehalte) en de thermische geschiedenis die het staal heeft ondergaan. Bij een onderperlitisch staal (koolstofgehalte $< 0,77$ gew.%) zal bij afkoeling onder evenwichtsomstandigheden eerst proeutectoidische ferriet worden gevormd en vervolgens perliet. Perliet is de aanduiding voor de structuur die wordt gevormd als austeniet met een koolstofgehalte van $0,77$ gew.% gelijktijdig wordt omgezet in ferriet en cementiet. De microstructuur ziet er vaak uit als laagjes ferriet en cementiet. Er bestaat een groot verschil in koolstofgehalte tussen beide fasen. Het koolstof zal zich dus moeten verplaatsen tijdens de fase-transformatie.

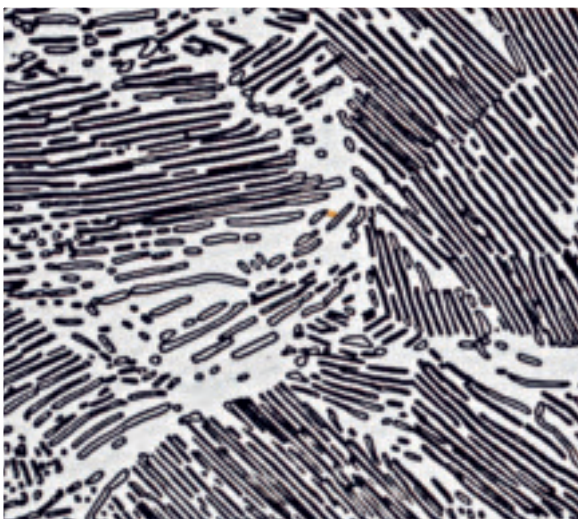
Het koolstof gaat van gebieden waar ferriet wordt gevormd naar plaatsen waar cementiet ontstaat. De snelheid waarmee dit gebeurt, hangt af van de diffusiecoëfficiënt, die afhankelijk is van de temperatuur.

Als er langzaam wordt afgekoeld, kan het koolstof zich over een relatief grote afstand verplaatsen en ontstaat er grove perliet. Bij grotere afkoelsnelheid is de tijd dat het koolstof kan diffunderen beperkt en zal een fijne perliet ontstaan (zie figuur 1a).

Is er sprake van een bovenperlitisch staal (koolstofgehalte $> 0,77$ gew.%) dan zal bij afkoeling uit het austenietgebied als eerste cementiet worden gevormd. Cementiet kiemt bij voorkeur op de austenietkorrelgrenzen. Het vormt zo een bros netwerk door het hele staal. Bij afkoeling beneden de Ac1 -temperatuur wordt vervolgens weer perliet gevormd (zie figuur 1b) [1].

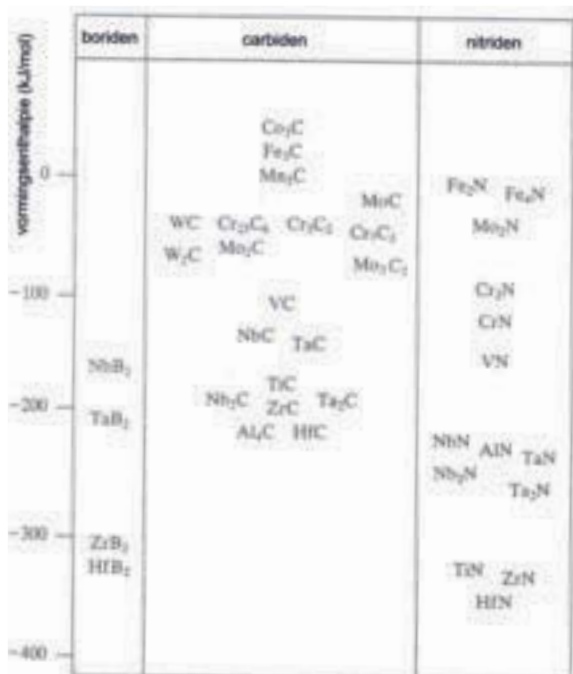
Carbidevormende elementen

In staal komt een groot aantal legeringselementen voor. Deze elementen kunnen worden ingedeeld naar de mate waarin ze een verbinding willen aangaan met koolstof, hun affiniteit tot koolstof. Als



Figuur 1 - Links perlietkolonies in eutectoidisch staal en rechts proeutectoidisch cementiet netwerk en perliet in bovenperlitisch staal (1.1 gew.% C)





Figuur 2 - Vormingsenthalpie van carbiden, boriden en nitriden [2]

legeringselementen een kleinere affiniteit tot koolstof hebben in vergelijking met ijzer, worden er geen stabiele carbiden gevormd. Deze elementen lossen bijna niet op in het cementiet en zullen dus bij voorkeur in het ferriet aanwezig zijn. Bij de faseformatie van austeniet naar ferriet en cementiet moet herverdeling van de legeringselementen plaatsvinden. De groep van legeringselementen met een lage affiniteit tot koolstof (niet-carbidenvormende elementen) omvat onder meer aluminium, silicium, koper en nikkel.

Aan de andere kant staan de elementen met een grotere affiniteit met koolstof in vergelijking met ijzer. Deze carbidevormende elementen bevinden zich bij

voorkeur in cementiet. Bij kleine hoeveelheden van zo'n element M, verdringt het element een gedeelte van het ijzer uit het cementiet. Er worden mengkristallen $(FeM)_3C$ gevormd. Bij hogere gehalten sterke carbidevormende elementen worden aparte carbiden gevormd, waarin het ijzer geheel verdrongen is. Deze kunnen een andere roosterstructuur hebben dan cementiet. Tot deze groep behoren in stijgende affiniteit (toenemende stabiliteit van het carbide) tot koolstof: chroom, wolfram, molybdeen, vanadium, titanium, zirkonium en niobium.

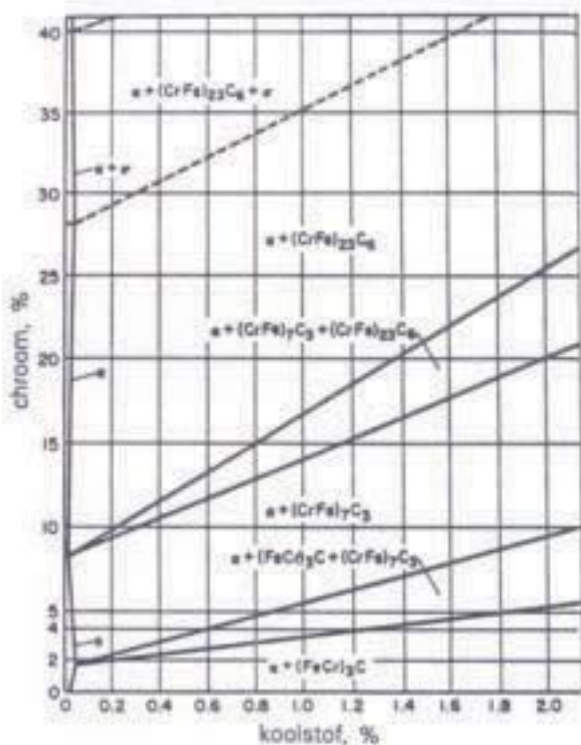
De stabiliteit van het carbide kan worden uitgedrukt in de vormingsenthalpie (zie figuur 3). Hoe lager de carbiden in de figuur staan, hoe gemakkelijker ze gevormd worden en hoe stabiel ze zijn. Ook is in deze figuur te zien dat sommige elementen verschillende carbiden kunnen vormen. Voor chroom is in een doorsnede van het fase-diagram Fe-Cr-C weergegeven welke carbiden zullen ontstaan (zie figuur 3) [3]. Bij toenemend chroomgehalte en bij voldoende koolstof zullen achtereenvolgens de volgende carbiden worden gevormd: $(FeCr)_3C$, $(FeCr)_7C_3$ en $(CrFe)_{23}C_6$.

Belang van carbiden

De invloed van carbiden op de eigenschappen van staal is complex. Als legeringselementen niet opgelost zijn in austeniet, maar als carbiden aanwezig zijn, beïnvloeden ze de transformatie van austeniet naar ferriet en cementiet. De transformatiesnelheid neemt toe. Dit komt bijvoorbeeld door het onttrekken van koolstof en legeringselementen uit austeniet waardoor diffusie in mindere mate noodzakelijk is. De aanwezigheid van carbiden remt de korrelgroei. Kleinere korrels resulteren in meer grensvlakken en dus meer kiemvormingsplaatsen voor nieuwe fasen. Op korrelgroei zal in één van de volgende afleveringen nader worden ingegaan.

Bij het lassen van staal waarin carbiden aanwezig zijn, hangt het van de temperatuur en tijd op verhoogde temperatuur af wat er met de precipitaten gebeurt. De carbiden zullen oplossen als:

- de piektemperatuur hoog is (dus dicht bij de smeltlijn);
- de tijd op verhoogde temperatuur lang is (dus meer kans dat ze oplossen als de afkoeltijd lang is, bijvoorbeeld door voorwarmen);
- als de carbiden minder stabiel zijn.



Figuur 3 - Doorsnede van het Fe-Cr-C diagram bij 700 °C [3]

In figuur 4 staat de berekende tijd die nodig is om verschillende carbiden op te lossen als functie van de temperatuur weergegeven. Een andere mogelijk-

heid is dat de precipitaten groeien. Terwijl de grootte toeneemt, neemt het aantal af.

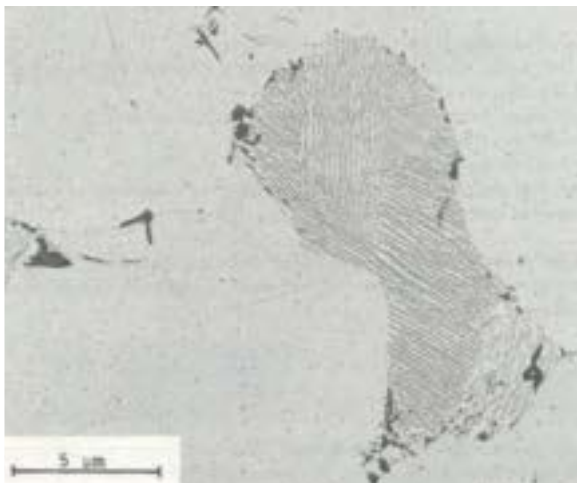
Ontlaten van martensiet

Bij het harden van staal ontstaat tetragonale martensiet. De martensitische structuur is zeer bros. Na het harden wordt staal meestal ontlaten. De temperatuur van de ontlaatbehandeling varieert van 80 tot 700 °C. De eigenschappen na ontlaten zijn afhankelijk van de gekozen temperatuur, maar zullen over het algemeen het staal zachter en taaier maken.

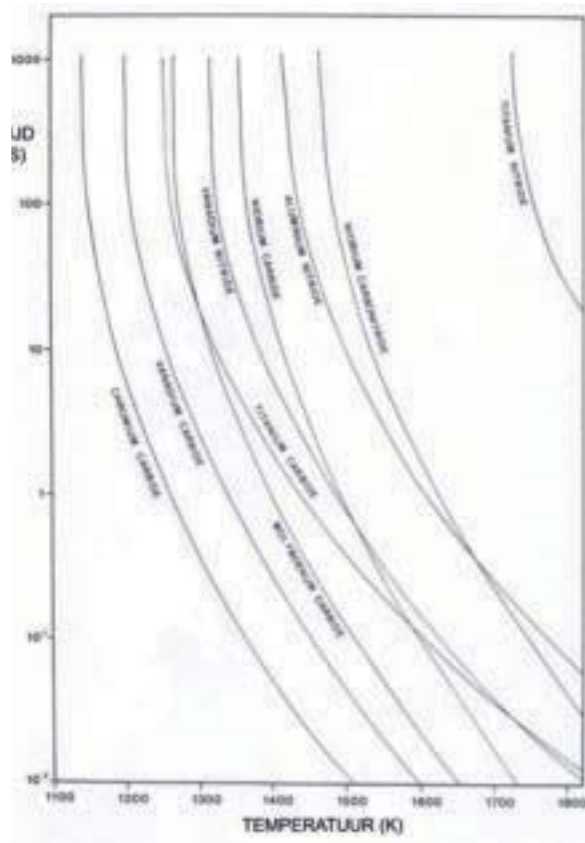
Bij het ontlaten treden structuurveranderingen op (kiemvormings- en groeiprocessen), die het gevolg zijn van de toenemende diffusie op verhoogde temperatuur. Carbidevorming is één van de processen die optreedt. In de eerste ontlaattrap (80-150 °C) wordt ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) gevormd. In het temperatuurbereik van 260-360 °C - de derde ontlaattrap - verdwijnen de ϵ -carbiden en wordt cementiet (Fe_3C) gevormd. Bij hogere ontlaattemperaturen nemen de cementietkristallen in afmeting toe en worden ze meer bolvormig. Bij gelegeerde staalsoorten kan in een vierde ontlaattrap (500-600 °C) herverdeling van legeringselementen optreden en worden samengestelde carbiden uitgescheiden. Bijvoorbeeld $(\text{MoFe})_2\text{C}$, ook wel secundaire harding genoemd.

Lasbederf in roestvast staal

Roestvaste staalsoorten bevatten over het algemeen kleine hoeveelheden koolstof in oververzadigde toestand. Als het materiaal tot in het temperatuurbereik van 450-850 °C wordt verwarmd, kan het koolstof in de vorm van chroomcarbiden worden uitgescheiden. Dit gebeurt bij voorkeur op de korrelgrenzen. Het chroom dat zich aan koolstof bindt, wordt aan de



Figuur 5 - Transmissie elektronen microscopische opname van carbiden en een perlietkolonie in Ti-Nb microgeleerd staal



Figuur 4 - Tijd tot volledig oplossen van verschillende carbiden in austeniet als functie van de temperatuur [2]

matrix onttrokken. Dit resulteert in een lagere corrosievastheid; interkristallijne corrosie [4].

Om de gevoeligheid voor interkristallijne corrosie te verminderen, kan men dus het koolstofgehalte verlagen of elementen toevoegen met een hogere affiniteit tot koolstof in vergelijking tot chroom. Het chroom blijft dan in de matrix aanwezig en de corrosievastheid is gewaarborgd. De keuze kan vallen op austenitische roestvaste staalsoorten met een relatief laag koolstofgehalte (bijvoorbeeld AISI 316L, met maximaal 0,03 gew.%C) of gestabiliseerde austenitische staalsoorten (bijvoorbeeld AISI 321 met titanium als legeringselement), zie figuur 5.

Lasbederf kan worden opgeheven door de gevormde chroomcarbiden weer in oplossing te brengen. Men moet dan oplosgloeien tussen 1020 en 1150 °C, gevolgd door snel afkoelen. ■

Literatuur

1. G. van den Handel, Materialenkennis voor de Laspraktijk nr. 6, ijzer-koolstofdiagram, Lastechniek 73, 2, 5-8.
2. K. Easterling, Introduction in the physical metallurgy of welding, ISBN0-408-01351-6, Butterworths & Co (Publishers) Ltd. 1983.
3. G. den Ouden en B.M. Korevaar, Materiaalkunde deel 2, ISBN 90-6562-140-7, Delftse Uitgevers Maats. b.v. 1992.
4. G. den Ouden, Lastechnologie, ISBN 90-407-1285-9, Delftse Uitgevers Maatschappij b.v. 2000.

Dr. ir. Marcel Hermans is docent aan de Technische Universiteit Delft, afdeling Technische Materialwetenschappen, sectie Joining and Mechanical Behaviour.