

ŽELEZARSKI ZBORNIK

Zbornik predavanj z mednarodnega posvetovanja
OLIGOELEMENTI V ŽELEZU IN JEKLU

Proceedings of the International Conference
RESIDUALS IN IRON AND STEEL

Posvetovanje so organizirali:

The conference was organized by the:

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE, Saint-Germain-en-Laye, France
MAX PLANCK INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, Düsseldorf, BR Deutschland
SZ METALURŠKI INSTITUT, Ljubljana, Jugoslavija

v Ljubljani, Jugoslavija, v dneh 21. do 23. maja 1980
in Ljubljana, Yugoslavia, from 21st to 23rd of May 1980

LETO 15 ŠT. 2 - 1981
ŽEZB BQ 15 (2) 33-188 (1981)

VSEBINA

- Gatellier C., M. Devaux, M. Olette — IRSID
St. Germain en Laye, France
VPLIV DODATKA KALCIJA NA TOPNOST NEKATERIH
NEKOVINSKIH OLIGOELEMENTOV V TEKOCEM JEKLU
— INFLUENCE D'UNE ADDITION DE CALCIUM SUR LA
SOLUBILITE DE CERTAINS OLIGO-ELEMENTS NON
METALLIQUES DANS L'ACIER LIQUIDE 37
- Koroušič Blaženko — SZ Metalurški inštitut
Ljubljana
O VPLIVU OLIGOELEMENTOV PRI ELEKTRICNEM PRE-
TALJEVANJU VISOKOKVALITETNIH JEKEL POD ZLIN-
DRO — ON BEHAVIOUR OF RESIDUAL ELEMENTS IN
ELECTRO-SLAG-REMELTING OF HIGH QUALITY STEELS 47
- Torkar Matjaž, F. Vodopivec — SZ Metalurški
inštitut Ljubljana
O VPLIVU BAKRA IN KOSITRA NA VROČO KRHKOST
LITEGA KONSTRUKCIJSKEGA JEKLA Z 0.12 % C IN
1.2 % Mn — ON THE INFLUENCE OF COPPER AND TIN
ON THE HOT SHORTNESS OF AS CAST STRUCTURAL
STEEL WITH 0.12 % C AND 1.2 % Mn 59
- Vodopivec Franc M. Torkar — SZ Metalurški
inštitut Ljubljana
O STRUKTURI IN VROČI KRHKOSTI LITEGA JEKLA Z
0.16 % C IN DODATKI ALUMINIJA, MANGANA, DUŠIKA
IN ZVEPLA — ON THE STRUCTURE AND HOT BRIT-
TLENESS OF AS CAST 0.16 % C STEEL WITH ALUMINIUM,
NITROGEN, MANGANESE AND SULPHUR ADDITIONS 67
- Goux C. in sodelavci — Ecole National Supérieure Des
Mines De Saint-Etienne France
VPLIV OLIGOELEMENTOV NA NEKATERE LASTNOSTI
ZELO ČISTEGA ZELEZA IN JEKLA — INFLUENCE OF
RESIDUALS ON SOME PROPERTIES OF HIGH PURITY
IRON AND STEEL 87
- Rodič Jože — SZ Zelezarna Ravne
VSEBNOST OLIGOELEMENTOV V SPECIALNIH JEKLIH
IN NJIHOV VPLIV NA LASTNOST JEKEL V PREDELAVI
IN UPORABI — CONTENT OF RESIDUALS IN SPECIAL
STEEL GRADES AND SOME OBSERVATIONS OF PRO-
PERTIES INFLUENCED BY THEM 91
- Desalos Y., R. Laurent — IRSID, Saint Germain en
Laye
Rousseau P., D. Thivellier — Centre de Recherche
d'Ugine
VPLIV OLIGOELEMENTOV NA PREKALJIVOST IN HLAD-
NO DEFORMACIJSKO SPOSOBNOST OGLJIKOVEGA ALI
MANGANOLJIKOVEGA JEKLA — INFLUENCE DES ELE-
MENTS RESIDUELS COURANTS SUR LA TREMPABILITE
ET LA DUCTILITE A FROID DES ACIERS AU CARBONE
OU CARBONE-MANGANESE 106
- Aubrun Ph. — SOLLAC, Flovange, France
VPLIV OLIGOELEMENTOV NA MEHANSKE KARAKTERI-
STIKE JEKLA ZA GLOBOKI VLEK — INFLUENCE D'ELE-
MENTS RESIDUELS SUR LES CARACTERISTIQUES ME-
CANIQUES D'ACIERS EXTRA - DOUX POUR EMBOUTIS-
SAGE PROFOND 121
- Guttman M. — Centre des Matériaux ENSMP, EVRY,
CEDEX, France
VPLIV SEGREGACIJ OLIGOELEMENTOV PO MEJAH NA
LASTNOSTI ZELEZOVIIH ZLITIN — INFLUENCE OF IN-
TERFACIAL SEGREGATION OF RESIDUALS ON THE
PROPERTIES OF IRON BASE ALLOYS 125
- Erhart H., H. Y. Grabke — Max-Planck-Institut für
Eisenforschung, Düsseldorf, F. R. Germany
SEGREGACIJA FOSFORJA PO KRISTALNIH MEJAH V ZE-
LEZOVIIH ZLITINAH — GRAIN BOUNDARY SEGREGAT-
ION OF PHOPHORUS IN IRON ALLOYS 143
- Dumoulin Ph., M. Guttman — Centre des Maté-
riaux, ENSPM EVRY, CEDEX, France
POPUSTNA KRHKOST KONSTRUKCIJSKIH JEKEL ZARA-
DI NEČISTOC — IMPURITY INDUCED TEMPER EMBRIT-
TLEMENT OF STRUCTURAL STEELS 151
- Krause M., — Krupp Stahl AG Bochum
Jim Yu — Max-Planck Institut für Eisenforschung, Düssel-
dorf, F. R. Germany
POPUSTNA IN LEZNA KRHKOST Cr-Mo-V JEKLA Z OKOLI
1 % C ZARADI OLIGOELEMENTOV — TEMPER AND
CREEP EMBRITTLEMENT OF A CrMoV STEEL WITH
ABOUT 1 % CHROMIUM BY RESIDUAL ELEMENTS 161
- Keienburg K. H., V. Thien — Kraftwerk Union AG,
Bereich Technik Werkstoffe, Mülheim/Ruhr, F. R. Ger-
many
67 POSLABSANJE DUKTILNIH LASTNOSTI 3.5 % Ni-Cr-Mo-V
JEKLA MED DOLGOTRAJNO TOPLOTNO OBREMENITVI-
JO — DUCTILITY LOSSES AFTER LONG TIME EXPO-
SURE OF 3 1/2 Ni-Cr-Mo-V STEELS 169
- Goyard T. in sodelavci — ENSM Saint Etienne, France
VPLIV ALUMINIJEVEGA NITRIDA NA VROČO DUKTIL-
NOST MALOLEGIRANIH JEKEL. OPAZOVANJE V ELEK-
TRONSKEM MIKROSKOPU (REZIME) — INFLUENCE DU
NITRURE D'ALUMINIUM SUR LA DUCTILITE A CHAUD
DES ACIERS FAIBLEMENT ALLIES. OBSERVATIONS AU
MICROSCOPE ELECTRONIQUE (RESUME) 180
- Horgas Z., M. Horgas — Metalurški inštitut Hasan
Brkić, Zenica
REZIDUALNI ELEMENTI V ZELEZOVIIH RUDAH, MED
AGLOMERACIJO IN V VISOKI PEČI ZELEZARNE ZENICA
(REZIME) — RESIDUALS IN IRON ORES DURING AGGLO-
MERATION AND IN THE BLAST FURNACE OF ZENICA
IRON WORKS 183

Zbornik predavanj z mednarodnega posvetovanja
OLIGOELEMENTI V ŽELEZU IN JEKLU

Proceedings of the International Conference
RESIDUALS IN IRON AND STEEL

Posvetovanje so organizirali:
The conference was organized by the:

INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE, Saint-Germain-en-Laye, France
MAX PLANCK INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, Düsseldorf, BR Deutschland
SŽ METALURSKI INŠTITUT, Ljubljana, Jugoslavija

v Ljubljani, Jugoslavija, v dneh 21. do 23. maja 1980
in Ljubljana, Yugoslavia, from 21st to 23rd of May 1980

Člani programskega odbora posvetovanja:
Members of the Program Committee of Conference:

H. J. Grabke, MPI Düsseldorf
G. Henry, IRSID St. Germain-en-Laye
F. Vodopivec, SŽ MI Ljubljana

Pokrovitelji posvetovanja:
Sponsors of the Conference:

Poslovno udruženje Jugoslovenskih Željezara, Beograd
Yugoslavian Iron and Steelworks Federation, Belgrade

SŽ Slovenske Železarne, Ljubljana
Slovenian Iron and Steelworks, Ljubljana

Raziskovalna skupnost Slovenije, Ljubljana
Research Council of Slovenia, Ljubljana

Uredila:
Editors:

F. Vodopivec, A. Kveder, SŽ MI, Ljubljana

V procesu izdelave jekla udeležene snovi vnašajo vanj različne elemente, zaradi recikliranja jeklenih odpadkov pa stalno raste v jeklu količina nekaterih elementov. Vse te elemente štejemo med oligoelemente.

Spoznavanje in obvladovanje njihove vplivnosti je v mnogih deželah pereče področje raziskovalnega dela, ki posega od izdelave jekla do njegovih lastnosti pri uporabi. Logična je zato potreba po mednarodni izmenjavi znanja in izkušenj. Tretje po vrsti v Jugoslaviji so posvetovanje o oligoelementih organizirali Institut de Recherches de la Sidérurgie iz Francije, Max Planck Institut für Eisenforschung iz ZR Nemčije in SZ Metalurški Inštitut iz Jugoslavije.

S posvetovanjem smo počastili tudi 30 let uspešnega dela Metalurškega Inštituta, ki sta mu pri rasti s pomočjo pri vzgoji raziskovalcev pomagala oba prijateljska Inštituta. Skupno posvetovanje je dokaz, da so strokovni problemi uspešen most za plodne mednarodne stike med velikimi in majhnimi, če je le vsakdo pripravljen prispevati nekaj novega k skupnemu znanju.

Kvalitetna predavanja v tem zborniku so dokaz, da je posvetovanje uspelo. Udeleženci smo se razšli z obljubo, da se bomo znova srečali, ko bomo hoteli predstaviti nove izsledke tudi zato, da utrdimo prijateljstvo, porojeno iz dela.

The presence of impurities in steel results from the raw materials used in steelmaking. The quantity of some impurities is continuously rising as a consequence of scrap recycling. All these impurities are known as residuals.

Very important research work aimed at better understanding and control of their influence, covering the entire field from steelmaking to properties of steel in service, is being carried out in many countries. Therefore, the need for international exchange of knowledge and experience is quite understandable.

The third conference on residuals has been organized in Yugoslavia by Institut de Recherches de la Sidérurgie from France, Max Planck Institute für Eisenforschung from FR Germany and SZ - Metalurški inštitut from Yugoslavia.

The conference has also been an opportunity to celebrate 30 years of successful work of Metalurški Inštitut the growth of which has been also promoted through the education of investigators in both friendly institutes. The conference has proven that professional problems can serve as a basis for the establishment of fruitful international cooperation between big and small partners if everyone is willing to contribute its share to the mutual knowledge.

A high quality of level of the presented papers proves the success of the conference. We have parted with the promise to meet again in order to present new achievements as well as to strengthen our friendship born from the work in the same field.

F. Vodopivec

Vpliv dodatka kalcija na topnost nekaterih nekovinskih oligoelementov v tekočem jeklu

C. Gatellier,* M. Devaux,* M. Olette*

Pri proizvodnji jekla v konvertorju ali elektropeči vsebuje tekoče jeklo ob koncu rafinacije večje ali manjše količine kovinskih elementov (O, S, N, P itd.), odvisno od načina dela in kvalitete vložka. Ti elementi pridejo v glavnem iz surovega železa ali starega železa in iz reakcij s plini iz okolice. Topnost vseh teh elementov v strjenem jeklu je v večini primerov zelo majhna, zato se med strjevanjem tvorijo izločki ali plini, ki lahko vplivajo na spremembo določenih fizikalnih in mehanskih karakteristik izdelanega jekla.

Izmed mnogih proizvodov, ki jih uporabljajo jeklarji za delno ali popolno odstranitev omenjenih kovinskih oligoelementov iz tekočega jekla in za kontroliranje sestave in morfologije vključkov, so, kaže, najbolj zanimive zlitine na osnovi kalcija. To dokazujejo tudi številne raziskave v preteklem obdobju^{2, 3, 4, 7, 16}. Kalcij tvori pri visokih temperaturah z večino omenjenih elementov stabilne spojine. Na drugi strani pa se kalcij, ki ne reagira, zelo lahko odstranjuje kot plin, ker ima pri visokih temperaturah visok parni tlak ($P_{Ca} = 1,8$ bar pri 1600°C) in zelo majhno topnost v tekočem jeklu ($[2\text{Ca}]_{Fe} = 0,032\%$ pri 1600°C , pri $P_{Ca} = 1,8$ bar) in končno so vsebnosti rezidualnih količin tega elementa tako nizke, da ne morejo vplivati na lastnosti in obnašanje jekla pri nadaljnji predelavi. V poročilu navajamo nekatere rezultate o vplivu dodatka kalcija na topnost osnovnih kovinskih oligoelementov v jeklu (kisik, žveplo, fosfor itd.) s poudarkom na možnostih za odstranitev elementov fosforjeve skupine.

I. REAKCIJE S KISIKOM

Kalcij ima med elementi, primernimi za uporabo v metalurgiji, največjo afineteto do kisika ($a_{Ca \cdot a_O} = 6,2 \cdot 10^{-11}$ pri 1600°C), večjo od alumi-

Influence d'une addition de calcium sur la solubilité de certains oligo — éléments non métalliques dans l'acier liquide

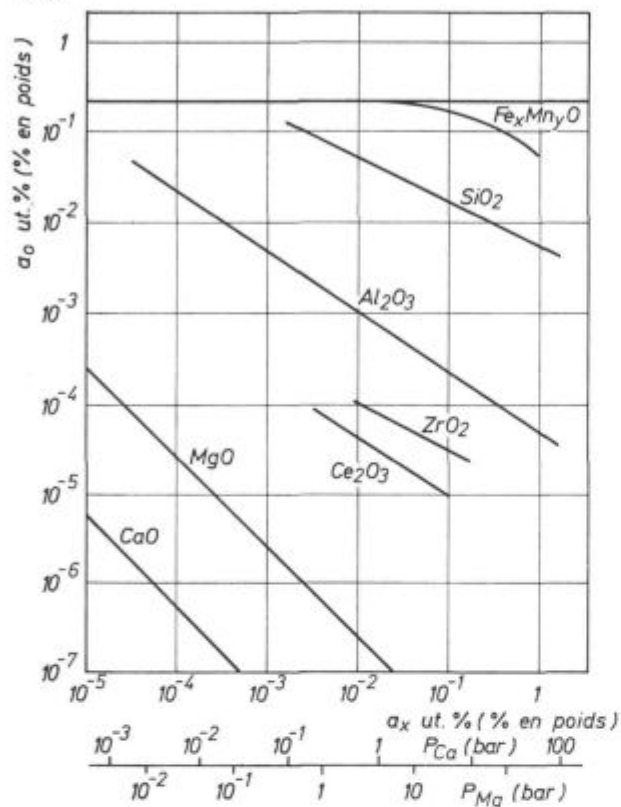
L'acier liquide en fin d'affinage au convertisseur ou au four électrique contient en quantité plus ou moins importante, suivant le mode d'élaboration et la qualité des matières premières utilisées au cours de cette élaboration, divers éléments non métalliques (O, S, N, P...). Ils proviennent essentiellement de la fonte et des ferrailles ou des réactions avec l'environnement gazeux. La solubilité de la plupart de ces éléments étant par contre très faible dans le métal solide, leur présence entraîne, au cours de la solidification, la formation de précipités ou de dégagements gazeux qui peuvent modifier certaines propriétés physiques et mécaniques de l'acier élaboré.

Parmi les nombreux produits susceptibles d'être utilisés par l'aciériste pour éliminer, au moins partiellement, ces oligo éléments du métal liquide et contrôler la composition et la morphologie des inclusions résiduelles, les alliages et composés à base de calcium semblent particulièrement intéressants comme l'ont montré plusieurs travaux réalisés ces dernières années^{2, 3, 4, 7, 16}. Le calcium forme, en effet, à haute température des composés stables avec la plupart des éléments non métalliques cités. D'autre part, le calcium qui n'a pas réagi s'élimine facilement, par voie gazeuse, car cet élément possède, à haute température, une pression de vapeur élevée ($P_{Ca} = 1,8$ bar à 1600°C) et une faible solubilité dans le fer liquide ($[2\text{Ca}]_{Fe} = 0,032\%$ à 1600°C , sous $P_{Ca} \cong 1,8$ bar) et par conséquent, les teneurs résiduelles en cet élément sont généralement suffisamment faibles pour ne pas modifier les propriétés et le comportement ultérieur de l'acier.

Ce texte se propose de présenter certains résultats relatifs à l'influence d'une addition de calcium sur la solubilité des principaux oligo éléments non métalliques susceptibles d'être contenus dans les aciers (oxygène, soufre, phosphore...) en insistant plus particulièrement sur les possibilités d'élimination des éléments du groupe du phosphore.

* IRSID, St. Germain en Laye, France

nija, in prav tako veliko afiniteto do žvepla ($a_{Ca} \cdot a_S = 1,3 \cdot 10^{-9}$ pri 1600°C) (sliki 1a, 1b). Dodatek kalcija tekočemu jeklu omogoča močno znižanje vsebnosti teh elementov v raztopini ($\ll 1$ ppm). Če ga je preveč, pride do reakcije z oksidi v kontaktu s kopeljo (vključki, žlindra, ognjeodporni material itd.).



Slika 1a

Aktivnost kisika v ravnotežju z različnimi dezoksidanti v tekočem železu pri 1600°C

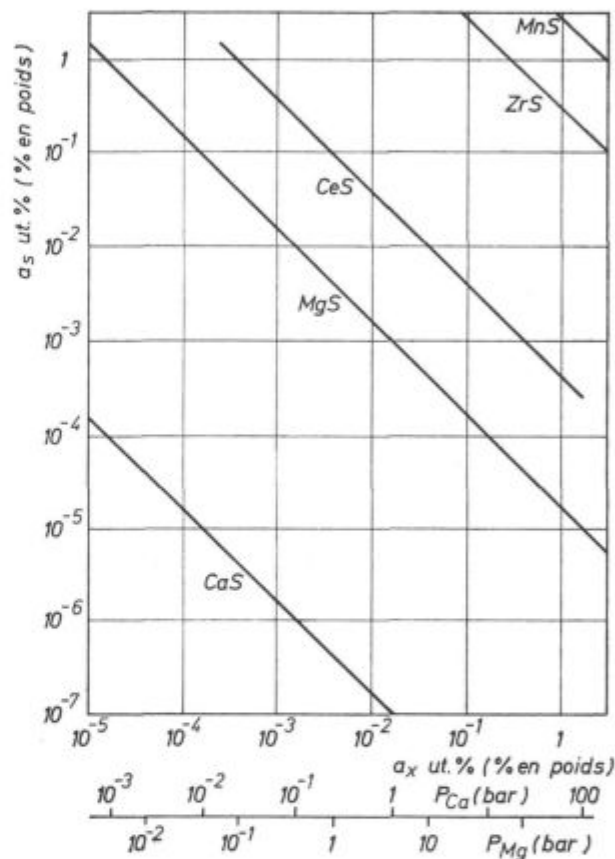
Fig. 1a

Activité de l'oxygène en équilibre avec divers éléments désoxydants dans le fer liquide à 1600°C

Gledano s praktičnega stališča, pa mnoge kalcijeve zlitine, ki so trenutno na tržišču, ne prinašajo bistvenega izboljšanja na področju odstranjevanja kisika v primerjavi s klasičnimi dezoksidanti. Vključki v surovem jeklu, ki vsebujejo kalcij, so v načelu leni^{2,4}. Kinetika izločanja (dekantiranja) je mnogo počasnejša, kot pri čistih oksidih na bazi aluminija ali silicija^{4,6}. To tehniko dezoksidacije pa lahko uporabimo, da dobimo kompleksne vključke z definirano sestavo in morfologijo in s fizikalnimi lastnostmi in mehanskimi karakteristikami, ki so pomembne v izdelavi določenih kвалitet jekel (na primer plastični vključki, katerih povprečna sestava naj bi ustrezala anortitu v sistemu $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$). To so potrdile tudi raziskave v preteklem obdobju^{5,6} (slika 2). Take vključke lahko dobimo tudi pri jeklu, pomirjenem z manganom ali silicijem, če dodamo ob koncu izdelave jekla zelo majhne količine zlitine kalcija ustrezne sestave.

I — REACTION AVEC L'OXYGENE

Le calcium est parmi les éléments susceptibles d'être utilisés en sidérurgie celui qui possède l'une des plus fortes affinités pour l'oxygène ($a_{Ca} \cdot a_O = 6,2 \cdot 10^{-11}$ à 1600°C), supérieure en particulier à celle de l'aluminium, et également pour le soufre ($a_{Ca} \cdot a_S = 1,3 \cdot 10^{-9}$ à 1600°C) (fig. 1a, 1b). Son addition à l'acier liquide permet d'abaisser la teneur en solution de ces deux éléments à des valeurs très faibles ($\ll 1$ ppm), dès qu'il est en excès, et conduit également à des réactions avec les oxydes en contact avec le bain (inclusions, laitiers, réfractaires...).



Slika 1b

Aktivnost žvepla v ravnotežju z različnimi elementi za odžveplanje v tekočem jeklu pri 1600°C

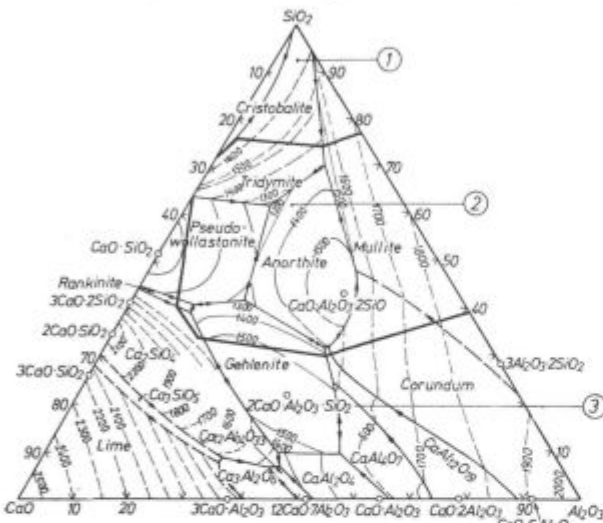
Fig. 1b

Activité du soufre en équilibre avec divers éléments désulfurants dans le fer liquide à 1600°C

Cependant d'un point de vue pratique, les différents alliages de calcium actuellement disponibles sur le marché ne semblent pas apporter d'amélioration notable, en ce qui concerne les possibilités d'élimination de l'oxygène, par rapport aux désoxydants classiques. En effet, les inclusions contenant du calcium formées dans un acier brut de conversion ont la réputation d'être paresseuses^{2,4}. Leur cinétique de décantation est, en particulier, beaucoup plus lente que celle des oxydes

Najbolj aktualna uporaba zlitin na bazi kalcija v metalurgiji je pri končni obdelavi jekla, z namenom, da učinkujemo na suspendirane vključke v jeklu, pomirjenem z aluminijem^{7,8}. Dodatek tega zemeljsko alkalnega elementa povzroči z delno redukcijo aluminatnih skupkov pretvorbo le-teh v kalcijeve aluminatne, ki so tekoči pri temperaturi 1600 °C, je je vsebnost CaO 40 do 60 % (tak rezultat lahko dosežemo tudi v določenih pogojih s pomočjo žilindre, ki vsebuje kalcijeve spojine⁹).

Po opazovanjih v laboratoriju in v industriji je posledica spremembe morfologije pospešena kinetika izločanja oksidnih vključkov (slika 3).



Slika 2

Mejna področja sestave vključkov CaO-Al₂O₃-SiO₂, vključki z ustrezno deformabilnostjo⁶:

Področje 1: slabo deformabilni vključki (prevelika viskoznost)

Področje 2: dobro deformabilni vključki

Področje 3: nedeformabilni vključki (kristalizirani)

Fig. 2

Limites des domaines des compositions inclusionnaires CaO-Al₂O₃-SiO₂, correspondant aux critères de déformabilité⁶:

Domaine 1: Inclusion non déformable (viscosité trop élevée)

Domaine 2: Inclusion déformable

Domaine 3: Inclusion non déformable (cristallisée)

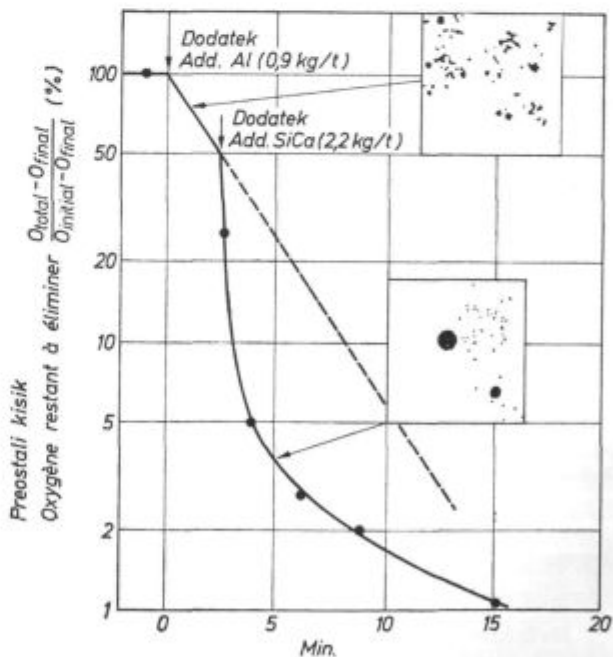
Rezidualni vključki so zelo majhnih dimenzij in drobno razporejeni, razen v primeru, ko pride do znatne reoksidacije kovinske kopeli. Zanimivo je, da so različni raziskovalci^{8,10} ugotovili, da ima barij, ki se občasno uporablja s kalcijem, čeprav ga oksidna faza vsebuje le v sledih, pomemben vpliv na morfologijo globularnih vključkov, ki so še bolj drobni in bolj dispergirani v talini od onih, ki nastanejo pri uporabi zlitine brez barija. Po strjevanju je površina kovine, kateri je bil dodan barij, zelo čista.

Globulizacija skupkov aluminijevega oksida se uporablja zato, da se prepreči zamašitev ponovnih zamaškov pri vlišanju in za izboljšanje končne kvalitete izdelkov, predvsem izboljšanje površine in lastnosti v prečni smeri.

purs, alumine ou silice^{4,6}. Cette technique de désoxydation peut cependant être utilisée pour obtenir des inclusions complexes, de composition et de morphologie bien définies, dont les propriétés physiques et mécaniques peuvent être intéressantes dans l'élaboration de certaines nuances d'acier (inclusions plastiques, par exemple, dont la composition moyenne serait centrée sur l'anorthite dans le système SiO₂-CaO-Al₂O₃, comme l'ont montré des études récentes^{5,6} (fig. 2)). Ces inclusions peuvent être obtenues sur des aciers calmés au manganèse et au silicium en effectuant, en fin d'élaboration des additions en très faibles quantités d'alliages de calcium de composition choisie.

Actuellement, une des principales utilisations des alliages à base de calcium en sidérurgie porte sur le traitement final de l'acier pour agir, en particulier, sur les inclusions en suspension dans les aciers calms à l'aluminium^{7,8}. Une addition de cet élément alcalino-terreux provoque, en effet, par réduction partielle des amas d'alumine, une transformation de ceux-ci en inclusions d'aluminat de chaux qui sont liquides à 1600 °C lorsque la teneur en chaux est comprise entre 40 % et 60 % (un tel résultat peut également être obtenu, sous certaines conditions, à l'aide de laitiers contenant des composés de calcium⁹).

Un tel changement de morphologie entraîne, d'après les observations effectuées aussi bien au laboratoire⁸ que dans les conditions industrielles,⁷ une brusque accélération de la cinétique de décanation des oxydes (figure 3).



Slika 3

Dezoksidacija s sukcesivnim dodajanjem aluminija in zlitine silico-kalcij (O_{začetni} = 0,060 %)⁴.

Fig. 3

Désoxydation par additions successives d'aluminium et d'alliage silico-calcium (O_{initial} = 0,060 %)⁴.

II. REAKCIJE Z ŽVEPLOM

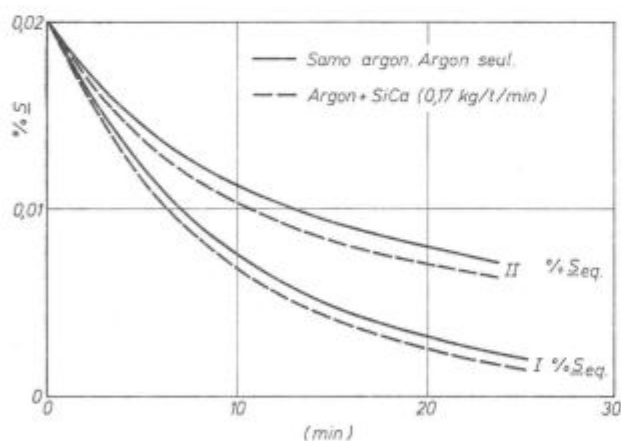
Zemeljsko alkalni elementi, in prav posebno kalcij, so edini poleg redkih zemelj sposobni tvoriti sulfide v talini (slika 1). Pri 1600 °C bi moral kalcij v plinski fazi pod pritiskom 1 bar vezati na primer vse žveplo v kovini ($P_{Ca} \cdot a_S = 8 \cdot 10^{-8}$)⁴. V praksi je ta reakcija seveda omejena, ker ima kalcij veliko večjo afineteto do kisika kot do žvepla in se vzpostavi ravnotežje med oksidom in sulfidom:



Če lahko nastane CaS v trenutku dodajanja kalcija, je njegova stabilnost odvisna od stopnje pomirjenja jekla: račun na primer pove, da pri pomirjenem jeklu z $a_{Al} = 0,1$, ta spojina ne more obstajati v suspenziji v kovini, razen če je $a_S \geq 0,005$.

Sestava konvertorske žilindre (%) Composition (%) du laitier de convertisseur (27 kg/t)							Dodatki Additions kg/t		
Oznaka Repère	CaO	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	S	Apno Chaux	Ognjestaina opoka Réfractaire (dolomie)	Al
I	45	12	30	6	5	0,1	4,5	1,3	2,9
II	42	15	30	6	5	0,1	0	1,3	2,9

Sestava končne žilindre (%) Composition (%) du laitier final					% S _{éq.} (métal)
Oznaka Repère	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
I	57	11	24	7	< 0,001
II	48	16	28	7	0,006



Slika 4

Primer poteka obdelave taline v odvisnosti od vizirane koncentracije žvepla¹².

Fig. 4

Exemple de barème de durée de traitement en fonction de la teneur en soufre visée¹².

Metalurške analize industrijske obdelave jekla, pomirjenega z aluminijem ali z vpihavanjem silikokalcija^{11,12}, kažejo na pomemben vpliv žilindre pri odžveplanju taline (slika 4). Ta reakcija poteka do ravnotežja med talino in žilindro. Ko je žilindra nasičena, ne more več absorbirati CaS, in žveplo, ki bi ga lahko še vezali s kalcijem, se znova raz-

Les inclusions résiduelles, sauf s'il se produit une reoxydation importante du bain métallique, sont de petites dimensions et restent bien dispersées. Il semble intéressant de signaler, comme l'ont remarqué certains expérimentateurs^{8, 10} que le baryum, parfois utilisé conjointement avec le calcium, bien que ne se retrouvant qu'à l'état de traces dans la phase oxydée, a un effet important sur la morphologie des inclusions globulaires résiduelles qui sont encore plus petites et mieux dispersées que celles provenant du traitement par un alliage sans baryum. D'autre part, après solidification, la surface d'un métal ayant reçu une addition de baryum est d'une propreté remarquable.

Les traitements de globularisation, par une addition de calcium, des amas d'alumine sont actuellement fréquemment utilisés pour limiter le bouchage des busettes de coulée et pour améliorer la qualité finale des produits, notamment en ce qui concerne l'état de surface et les propriétés en travers.

II — REACTION AVEC LE SOUFRE

Les éléments alcalino-terreux et plus particulièrement le calcium sont les seuls avec ceux des terres rares à pouvoir former des sulfures dans les aciers liquides (fig. 1). A 1600 °C, le calcium gazeux sous une pression de 1 bar devrait fixer, par exemple, la quasi totalité du soufre en solution dans le métal ($P_{Ca} \cdot a_S = 8 \cdot 10^{-8}$)⁴. Dans la pratique, cette réaction peut cependant être limitée car le calcium a une affinité beaucoup plus grande pour l'oxygène que pour le soufre et il s'établit un équilibre entre l'oxyde et le sulfure



Si CaS peut se former au moment de l'addition de calcium, sa stabilité dépendra ensuite du degré de calmage de l'acier: le calcul montre, par exemple, que dans un acier calmé à l'aluminium avec $a_{Al} = 0,1$, ce composé ne peut subsister en suspension dans le métal que si $a_S \geq 0,005$.

L'analyse métallurgique de traitements industriels d'aciers calmés à l'aluminium, par insufflation profonde de silico calcium^{11,12} fait d'autre part apparaître le rôle essentiel joué par le laitier dans l'élimination du soufre (fig. 4). Celle-ci ne va jamais plus loin que l'équilibre entre métal et laitier. Lorsque le laitier a atteint sa saturation, il ne peut plus absorber de CaS et le soufre qui peut être encore éventuellement fixé par le calcium doit alors se redissoudre dans le métal. Ceci indique que le mécanisme de désulfuration de l'acier par le calcium n'est pas essentiel dans le traitement avec insufflation profonde, mais que les échanges métal — laitier sous l'effet du brassage sont prépondérants. Le calcium, puissant désoxydant, peut cependant jouer un rôle indirect sur la désulfuration en réduisant certains oxydes du laitier (FeO,

taplja v kovini. To kaže, da mehanizem odžveplanja jekla s kalcijem ni bistven pri obdelavi taline z vpihovanjem, da pa je odločilna izmenjava med žlindro in talino pod vplivom mešanja. Kalcij, ki je močan dezoksidant, lahko vpliva indirektno na odžveplanje, s tem, da reducira določene okside v žlindri (FeO, MnO itd.) in omogoči, da se doseže dovolj nizek kisikov potencial s povečanjem bazicitete žlindre.

Do danes je poznano, da je uporaba kalcija namenjena za obdelavo jekla po odžveplanju z mešanjem kovine in žlindre zato, da vpliva na sestavo in morfologijo sulfidnih vključkov (enako tudi oksidnih vključkov, kakor je bilo že predhodno omenjeno), ki ostanejo ujeti v strjeni kovini. Sulfidi, ki so nastali po dodatku kalcija, so v glavnem drobni in dispergirani v železni matrici in se manj deformirajo kot manganovi sulfidi, kar zagotavlja jeklu večjo izotropijo v mehanskih lastnostih proti kovini, ki vsebuje le vključke (Fe, Mn) S.

III. REAKCIJE S FOSFORJEM IN NEKATERI ELEMENTI GRUPE V b (N, As itd.).

Odstranjevanje fosforja iz tekočega jekla poteka v fazi oksidacije s tvorbo P_2O_5 , ki se kasneje veže v bazično žlindro z apnom v kalcijev fosfat.

Fosfor, ki je raztopljen v tekočem jeklu, ima zelo majhno afiniteto do kisika, mnogo manjšo od številnih elementov, ki so prav tako v raztopini v jeklu (C, Cr, Mn, Si...), zato so za doseganje nizke vsebnosti fosforja potrebni višji potenciali kisika. Postopki odstranjevanja fosforja so najbolj prilagojeni za izdelavo nizko legiranega jekla z nizko vsebnostjo ogljika. Za legirana jekla, posebno za vrste z visoko vsebnostjo kroma, je izdelava jekel z malo fosforja mogoča le z izbiro kvalitetnih uporabljenih surovin, posebno starega železa in ferozlitin. To je drago, kljub temu pa ne omogoča doseči vsebnosti fosforja v jeklu pod 0,015 %.

V preteklih letih je bilo mnogo raziskav usmerjenih v študije odfosforenja tekočega legiranega jekla pri nizkem potencialu kisika. Kot nam je poznano, so bile prve raziskave izvršene v SSSR¹³. Pokazale so, da se doseže majhen, a vendar pomemben prenos fosforja (nekaj deset ppm) v kontaktu med tekočo zlitino železo — aluminij z visoko koncentracijo aluminija (preko 10 %), z žlindro Al_2O_3 (50 %) — CaO (50 %). Pred nedavnim so japonski raziskovalci¹⁴ poročali, da je mogoče doseči visoko stopnjo odfosforenja po postopku EPZ; v jeklu s kromom se lahko zniža koncentracija fosforja, pa tudi nekaterih drugih elementov (As, Sb, Bi, N, Sn, Pb) z uporabo raztopine kalcija v kalcijevem fluoridu.

Kasneje so bile izvršene različne študije, posebno na Japonskem¹⁶⁻²². Te raziskave so preverjale možnost uporabe žlindre iz kalcijevega fluorida in čistega kalcija ali karbida CaC_2 za direktno obdelavo tekočega jekla, ki vsebuje krom.

MnO...), ce qui permet d'obtenir un potentiel d'oxygène suffisamment bas (ce rôle peut d'ailleurs être joué par l'aluminium dans le cas des aciers calmés) et en augmentant la basicité de ces laitiers.

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'utilisation du calcium peut, par conséquent, être réservée au traitement de l'acier après désulfuration par brassage métal — laitier, pour agir sur la composition et la morphologie des inclusions de sulfures (et également d'oxydes comme cela a déjà été signalé précédemment) qui resteront piégées dans le métal solide. Les sulfures formés après addition de calcium sont généralement petits et dispersés dans la matrice de fer, ils sont d'autre part moins déformables que le sulfure de manganèse ce qui confère à l'acier traité une meilleure isotropie vis-à-vis des propriétés mécaniques que ceux ne contenant que (Fe, Mn) S.

III — REACTIONS AVEC LE PHOSPHORE ET CERTAINS ELEMENTS DU GROUPE V b (N, As...)

L'élimination du phosphore des alliages ferreux liquides s'effectue actuellement essentiellement en phase oxydante par formation de P_2O_5 qui est ensuite fixée par de la chaux sous forme de phosphate de calcium dans un laitier basique.

Le phosphore en solution dans l'acier liquide a cependant une affinité très faible pour l'oxygène, beaucoup plus faible que celle de nombreux éléments susceptibles de se trouver également en solution dans l'acier (C, Cr, Mn, Si...) et les potentiels d'oxygène nécessaires à l'obtention de bas niveau de phosphore sont par conséquent élevés. Les procédés de déphosphoration ne sont bien adaptés qu'à l'élaboration d'acier peu allié à faible teneur en carbone. Pour les aciers alliés et en particulier les aciers à haute teneur en chrome, une nuance à bas phosphore ne peut être obtenue que par un choix judicieux des matières premières et en particulier des ferrailles et des ferro-alliages entrant dans la composition de la charge, procédé qui est onéreux et qui de toute manière ne permet pas de réaliser des teneurs en phosphore inférieures à 0,015 %.

Plusieurs travaux réalisés ces dernières années ont eu pour objet l'étude de la déphosphoration d'alliages ferreux liquides à très bas potentiel d'oxygène. A notre connaissance, les premières recherches ont été effectuées en URSS¹³; elles ont montré qu'il se produit un transfert significatif bien que faible (quelques dizaines de ppm) de phosphore par mise en contact, en quantité pondérale égale, d'un alliage fer — aluminium liquide à teneur élevée en aluminium ($Al > 10\%$), avec un laitier Al_2O_3 (50 %) — CaO (50%). Ce n'est que tout récemment que des chercheurs japonais¹⁴ ont trouvé qu'il était possible d'abaisser très fortement, au cours d'un traitement E. S. R., la teneur

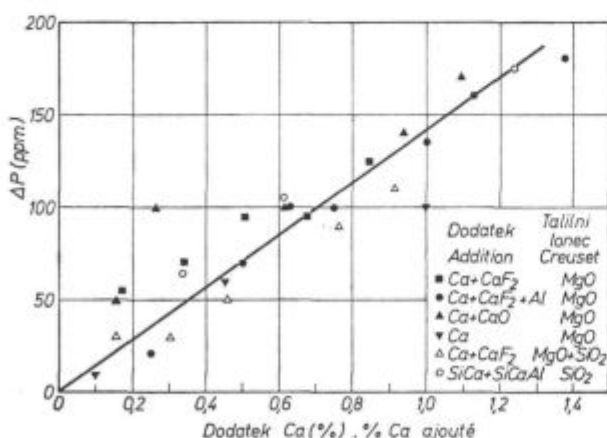
Kalcijev fluorid (CaF_2), ki je prisoten v vseh mešanica, ki se uporabljajo danes, ni spojina, ki lahko odfosfori jeklo. To je dokazala dosedanja praksa električnega pretaljevanja jekla pod žlindro (EPŽ); zato je potrebno doseči odfosforenje s kalcijem. Praktični interes združevanja $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ ali $\text{CaC}_2 - \text{CaF}_2$ temelji na dejstvu, da se kalcij in karbid mešata s CaF_2 pri temperaturi izdelave jekla, kar ima verjetno za posledico zmanjšanje parnega tlaka zemeljsko alkalnega elementa in olajšanje njegovega učinka v kovinski kopeli.

Kalcij, ki ima zelo veliko afiniteto do kisika in žvepla, lahko reagira tudi z elementi grupe V b periodičnega sistema (N, P, As, Sb, Bi) in tvori spojine vrste Ca_3X_2 . Pomanjkanje termodinamičnih podatkov na žalost ne omogoča, da bi predvideli stabilnost teh spojin v dotiku s tekočim jeklom. (Stabilnost komponente Ca_3P_2 mora biti mnogo manjša od stabilnosti oksida CaO ali sulfida CaS zaradi dejstva, da ni bilo mogoče pri industrijski obdelavi taline za odžveplanje ali modifikacije aluminatnih vključkov pri dodatku do 1,5 kg/tono ugotoviti pomembnega zmanjšanja koncentracije fosforja).

Na IRSID je bila izvršena raziskava, da bi se opredelil vpliv te zemeljske alkalije pri vezavi fosforja in eventualno tudi drugih nekovinskih elementov iste grupe in bi se ugotovile tudi omejitve takega procesa.

a) Odfofcorenje

Preizkusi so bili izvršeni v laboratorijskem merilu v argonovi atmosferi, s talino teže 1000 g, ki je bila skrbno dezoksidirana z aluminijem ($[\% \text{Al}] \geq 0,050\%$ pri $a_0 \leq 0,0004$). V talini ni bilo drugih elementov, razen fosforja in zelo majhnih količin kovinskih elementov (< 20 ppm vsakega). Dodajanje večje količine različnih zlitin ali mešanic spojin na bazi kalcija ima za posledico zmanj-



Slika 5

Odfofcorenje nizko legiranega jekla s kalcijem pri nizki začetni koncentraciji žvepla ($\text{S}_{\text{začetni}} \leq 30$ ppm).

Fig. 5

Déphosphoration, par addition de calcium, d'un acier peu allié à basse teneur initiale en soufre ($\text{S}_{\text{initial}} \leq 30$ ppm).

en phosphore d'un acier au chrome ainsi que celle d'autres éléments (As, Sb, Bi, N, Sn, Pb) par l'emploi d'une solution de calcium dans le fluorure de calcium.

Diverses études ont depuis été réalisées, essentiellement au Jakon¹⁶⁻²². Elles ont porté sur les possibilités d'utilisation de laitiers constitués par des mélanges à base de fluorure de calcium et de calcium pur ou de carbure CaC_2 pour le traitement direct des alliages liquides contenant du chrome.

Le CaF_2 présent dans tous les mélanges utilisés jusqu'à présent n'étant pas un composé déphosphorant comme le montre la pratique habituelle de la refusion sous laitier électroconducteur (E. S. R.), la déphosphoration doit être obtenue par le calcium. L'intérêt pratique de l'association $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ ou $\text{CaC}_2 - \text{CaF}_2$ est à rechercher dans le fait que le calcium et le carbure sont miscibles dans CaF_2 aux températures d'élaboration de l'acier ce qui a, vraisemblablement, pour conséquence de réduire la pression de vapeur de l'élément alcalino-terreux et de faciliter ainsi son action au sein du bain métallique.

En effet, le calcium qui a une affinité très forte pour l'oxygène et pour le soufre est également susceptible de réagir avec les éléments du groupe V b de la classification périodique (N — P — As — Sb — Bi) pour former des composés du type Ca_3X_2 . Le manque de données thermodynamiques ne permet malheureusement pas de prévoir la stabilité de ces composés en contact avec l'acier liquide. (Pour Ca_3P_2 , elle doit cependant être beaucoup plus faible que celle de l'oxyde CaO ou du sulfure CaS du fait qu'il n'a jamais été constaté de départ significatif de phosphore lors des traitements industriels, destinés à désulfurer l'acier et à modifier la morphologie des inclusions d'alumine, où les additions de calcium sont généralement inférieures à 1,5 kg/t).

Une étude a été entreprise à l'IRSID, dans le but de mettre en évidence le rôle joué par l'élément alcalino-terreux dans la fixation du phosphore et éventuellement des autres éléments non métalliques du même groupe et de connaître les limites d'un tel procédé.

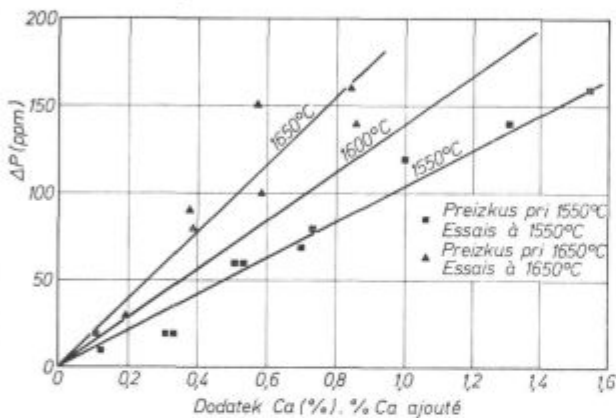
a) Déphosphoration

Des essais ont été réalisés, sous atmosphère d'argon, au laboratoire, sur un bain de fer de l'ordre de 1 000 g soigneusement désoxydé à l'aluminium ($[\% \text{Al}]_{\text{Fe}} \geq 0,050\%$ soit $a_0 \leq 0,0004$) qui ne contient d'autre part, à l'exception du phosphore, que de très faibles quantités d'éléments non métalliques (< 20 ppm pour chacun d'entre eux). Une addition massive au bain de différents alliages ou mélanges de composés et d'alliages à base de calcium provoque une déphosphoration du fer liquide comme il est possible de le constater à l'examen de la figure 5. L'évolution de la perte en phosphore en fonction de la quantité de calcium

šanje fosforja v tekočem železu, kot to kaže slika 5. Zmanjšanja količine fosforja v železu v odvisnosti od količine dodanega metalnega kalcija je neodvisno od sestave dodatka (slika 5). Ta rezultat kaže, da v nevtralni atmosferi lahko dosežemo odfosforenjenje taline s čistim kalcijem ali metalnimi zlitinami kalcija in da ni nujna uporaba mešanic ali talin na osnovi CaF_2 . V teh pogojih lahko nastanejo v talini spojine fosforja z zemeljsko alkalnimi elementi, kar je bilo potrjeno s preiskavami vključkov na obruskih v raster elektronskem mikroskopu (fosfide je zelo lahko identificirati na poliranem obrusku, ker pri daljšem stanju na zraku hidrolizirajo po reakciji



z oddajanjem plina PH_3 , ki povzroči luknje na mestu vključkov na metalografskem obrusu). Fosfid se med obdelavo oprime ognjestalne obloge talilnega lonca in se lahko kvalitativno identificira po poiskusu s sproščanjem PH_3 , ki nastaja, ko se materiali držijo na zraku.



Slika 6

Vpliv temperature na adfosforenjenje pomirjenega jekla.

Fig. 6

Influence de la température sur la déphosphoration d'un acier calmé.

Gledano s kvantitativnega stališča je lahko doseči pomembno odfosforenjenje samo po močnejši obdelavi taline s kalcijem, kot je potrebna za dezoksidacijo in odžveplanje jekla: pri istih eksperimentalnih pogojih, na primer pri 1600 °C, je potrebno za zmanjšanje iste količine kovinskega elementa šestkrat več kalcija za odfosforenjenje, kakor za odžveplanje taline. Povišana temperatura taline je ugodna za večji izkoristek navideznega odfosforenjenja, kot je ugotovil že Petrukhin⁵, to pa pomeni, da z istim dodatkom kalcija lahko odstranimo 2 krat večjo količino fosforja, če temperaturo taline dvignemo od 1550 na 1650 °C (slika 6).

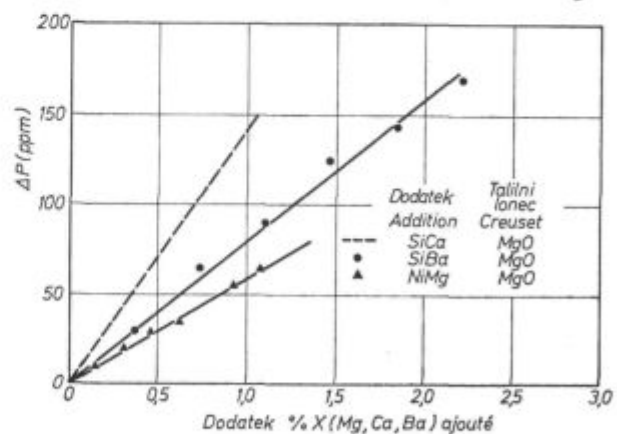
Končno je potrebno omeniti, da tudi druga dva zemeljsko alkalna elementa, barij in magnezij, tvorita pri enakem težinskem dodatku spojine, sestave X_3P_2 , ki imajo pri nizkih temperaturah podobno obstojnost kot Ca_3P_2 . Vendar oba elementa v enakih pogojih manj učinkovito odfosforujeta kot pa kalcij (slika 7); potrebno je dodati 1,8 krat več barija in 2,4 krat več magnezija kot kalcija, da bi

métallique ajoutée est la même quelque soit la composition de l'addition (fig. 5). Ce résultat montre, qu'en atmosphère non oxydante, l'utilisation de mélanges ou de préfondus à base de CaF_2 n'est pas indispensable, la déphosphoration peut être obtenue avec du calcium pur ou des alliages métalliques de calcium. Dans ces conditions il peut se former au sein du bain un composé entre le phosphore et l'élément alcalino-terreux ce qui a été confirmé par l'analyse au microscope électronique à balayage des inclusions observées dans les prélèvements (ces phosphures sont d'autre part facilement identifiables dans un échantillon poli, car par exposition prolongée à l'air ambiant ils s'hydrolysent suivant la réaction



avec dégagement du gaz PH_3 ce qui provoque l'apparition de «trous» à l'emplacement des inclusions). Le phosphore se fixe sur le réfractaire du creuset au cours du traitement comme il est possible de le mettre qualitativement en évidence après essai par les dégagements de PH_3 qui se produisent lors des manipulations, à l'air, de ces matériaux.

D'un point de vue quantitatif l'obtention d'une déphosphoration significative nécessite d'effectuer un traitement au calcium beaucoup plus poussé que dans le cas de la désoxydation ou de la désulfuration: pour les mêmes conditions expérimentales, à 1600 °C par exemple, il faut, pour éliminer la même quantité d'éléments non métalliques, 6 fois plus de calcium en déphosphoration qu'en désulfuration. Une augmentation de la température du bain a cependant un effet bénéfique, comme l'avait également remarqué Petrukhin¹⁵, sur le rendement apparent de cette déphosphoration, c'est-à-dire sur la teneur en phosphore qu'il est possible de faire disparaître pour une certaine addition de calcium, qui serait multipliée par un facteur voisin de 2 lorsque celle-ci passe de 1550 °C à 1650 °C (fig 6).



Slika 7

Primerjava sposobnosti za odfosforenjenje taline z zemeljsko alkalnimi elementi Mg, Ca, Ba.

Fig. 7

Comparaison du pouvoir déphosphorant des éléments alcalino terreux Mg, Ca, Ba.

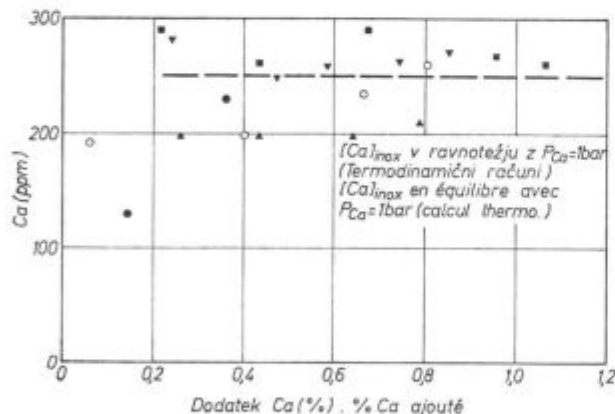
dosegli enak učinek odfosforenja (če preračunamo dodatke na atomske mase elementov, je učinek barija močnejši od učinka kalcija). Vrstni red sposobnosti posameznih elementov za odfosforenje jekla je enak, kot je bil opredeljen pri raziskavi njihovega vpliva na odžveplanje⁴; v praksi je kalcij najbolj primeren zemeljsko alkalni element za obdelavo jekla.

Ti različni rezultati o odfosforenju jekla s kalcijem so bili potrjeni na več sto kilogramskih količinah jekla, izdelanega v normalni atmosferi, pri tem je bila talina izolirana od atmosfere le z bazično žilindro, bogato z apnom.

b) Ocena vrednosti topnostnega produkta Ca_3P_2

V okviru te študije so bile izvršene tudi ocene topnostnega produkta za Ca_3P_2 v ogljikovih jeklih in jeklih, bogatih z nikljem. Ta element namreč po raziskavah Sponsellerja in Flinn-a²⁴ na osnovi analiz taline povišuje topnost kalcija v talini.

Da bi dosegli ravnotežje med hlapnim kovinskim elementom in fosforjem, smo uporabili postopek kontinuirnega dodajanja kalcija v jekleno talino. Tak postopek omogoča, da se vnese v talino in v njej zadrži večje količine zemeljsko alkalnih elementov med celotnim trajanjem preizkusa. Na sliki 8 je primer spremembe koncentracije kalcija v talini nerjavnega jekla 18—8 v odvisnosti od dodanih količin. (Nasičenje taline s kalcijem pri dodatku kalcija preko 2 kg/t ustreza pri eksperimentalnih pogojih ravnotežnemu parnemu tlaku P_{Ca} okoli 1 bar.



Slika 8

Ponašanje vsebnosti kalcija v odvisnosti od dodatka tega elementa nerjavnemu jeklu.

Fig. 8

Evolution de la teneur en calcium d'un acier inoxydable en fonction des quantités de calcium ajouté.

Topnost zemeljsko alkalnega elementa, ki je v čistem železu 0,016 % pri $P_{Ca} = 1$ bar, je legiranjem jeklu $\log [\% Ca]_{jekla} = \log [0,016] + 0,044 \% Ni + 0,34 \% C + 0,097 \% Si - 0,02 \% Cr$, če uporabimo koeficient interakcij med Ca ter elementi Ni, C in Si, ki sta jih določila Sponseller in Flinn²⁴ in vrednost koeficienta za Cr v tem delu. Topnost v nerjavnem jeklu 18—8 z 0,5 % C, ki je bilo uporabljeno v teh raziskavah, je torej 0,025 % Ca.

Enfin il faut signaler, qu'à addition pondérale égale en élément alcalino-terreux, le baryum et le magnésium qui sont également susceptibles de former des composés de formule X_3P_2 , dont les stabilités à basse température sont voisines de Ca_3P_2 , s'avèrent être pour les mêmes conditions expérimentales de moins bons déphosphorants que le calcium (fig. 7): il faut respectivement 1,8 fois plus de baryum et 2,4 fois plus magnésium que de calcium pour obtenir la même élimination de phosphore, (si les additions sont rapportées à la masse atomique de l'élément alcalino-terreux le baryum est plus efficace que le calcium). Cette hiérarchie dans les pouvoirs déphosphorants des divers éléments est la même que celle qui avait été établie lors de l'étude de leur action sur le soufre,⁴ et d'un point de vue pratique le calcium est l'élément alcalino-terreux le plus intéressant pour le traitement des aciers.

Ces différents résultats de déphosphoration par le calcium ont été confirmés sur une échelle de plusieurs centaines de kilogrammes de métal, en opérant à l'air, le bain étant simplement isolé de l'atmosphère par un laitier basique riche en chaux.

b) Estimation de la valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2

Au cours de cette étude, une estimation de la valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2 , dans des aciers au carbone et également dans des aciers riches en nickel, élément qui d'après les travaux de Sponseller et Flinn²⁴ accroît la solubilité du calcium, a été effectuée à partir des analyses de la composition du bain.

Pour obtenir l'équilibre entre l'élément métallique volatil et le phosphore, un procédé d'addition continue de calcium à l'acier liquide a été utilisé. Cette technique permet, en effet, d'introduire et de maintenir en solution des quantités importantes d'éléments alcalino-terreux pendant toute la durée de l'essai. A titre d'exemple est reportée sur la figure 8 l'évolution, en fonction des additions, de la teneur en calcium d'aciers inoxydables 18—8 liquides. (La saturation en calcium du bain qui est constatée pour des additions supérieures à 2 kg/t en calcium correspond, pour les conditions expérimentales utilisées, à une P_{Ca} d'équilibre voisine de 1 bar. En effet, la solubilité de l'élément alcalino-terreux qui est de 0,016 % sous $P_{Ca} = 1$ bar dans le fer pur devient dans un acier allié

$$\log [\% Ca]_{acier} = \log [0,016] + 0,044 \% Ni + 0,34 \% C + 0,097 \% Si - 0,02 \% Cr$$

en utilisant pour coefficients d'interaction du Ni, C et Si sur Ca les valeurs déterminées par Sponseller et Flinn²⁴ et pour celui du Cr une valeur estimée au cours de cette étude. Pour l'acier inoxydable 18—8 à 0,5 % C utilisé dans ces essais cette solubilité est alors de 0,025 % Ca.

La valeur du produit de solubilité de Ca_3P_2 , à 1600 °C, calculée à partir de la composition pon-

Vrednost topnostnega produkta Ca_3P_2 pri temperaturi 1600°C , izračunana na osnovi težnostne sestave taline in z upoštevanjem interakcije legirnih elementov s fosforjem in kalcijem, znaša¹

$$\text{Ca}_3\text{P}_2 = 3 [\text{Ca}]_{\text{Fe}} + 2 [\text{P}]_{\text{Fe}}$$

$$K = a_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{P}}^2 \cong 2 \cdot 10^{-10} \text{ pri } 1600^\circ\text{C}$$

Na osnovi tega izraza mora biti pri atmosferskem pritisku ravnotežna koncentracija fosforja $0,007\%$ v čistem železu in $0,010\%$ v nerjavem jeklu. To je bilo potrjeno tudi eksperimentalno, ker so bile dosežene najnižje koncentracije fosforja $0,0065\%$ v ogljikovem jeklu in $0,009\%$ v nerjavem jeklu.

Večja stopnja odfosforenja je mogoča le z uporabo višjega parcialnega tlaka kalcija, ki povišuje vsebnost kalcija v talini²³ in/ali z uporabo žilindre (verjetno bogate s CaF_2 , kakor so to ugotovili različni raziskovalci na Japonskem), ki lahko sprejme pomembne količine Ca_3P_2 .

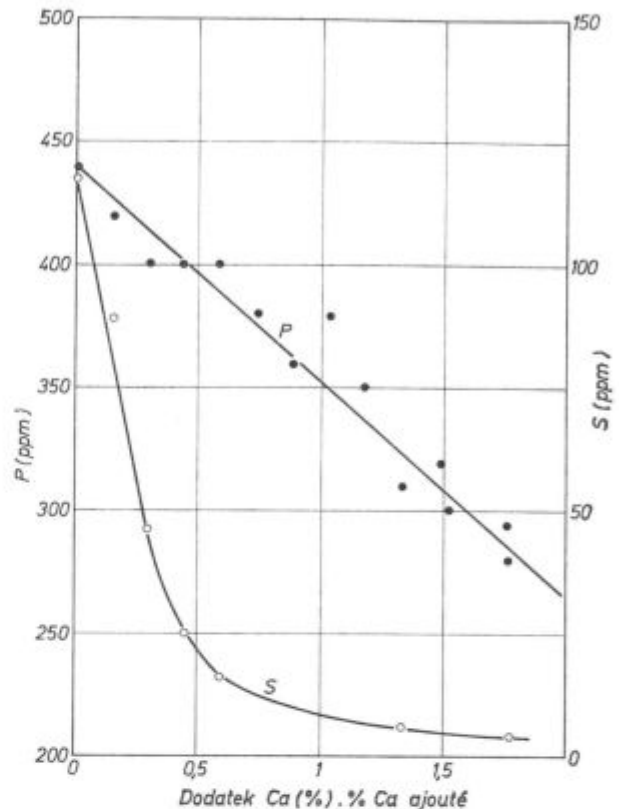
c) Vpliv kovinskih elementov na odfosforenje

Kalcij ima mnogo večjo afiniteto do kisika in žvepla kot do fosforja (slika 9); ti elementi so določeni v začetku obdelave z dodatkom kalcija, ki je mnogo nižji od onega, ki je potreben za zač-

dérale du bain et en tenant compte des interactions des éléments d'alliages¹ sur le phosphore et sur le calcium est alors

$$\text{Ca}_3\text{P}_2 = 3 [\text{Ca}]_{\text{Fe}} + 2 [\text{P}]_{\text{Fe}}$$

$$K = a_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{P}}^2 \cong 2 \cdot 10^{-10} \text{ à } 1600^\circ\text{C}$$



Slika 10

Zmanjšanje vsebnosti žvepla in fosforja v jeklu z 18% Cr in 8% Ni v odvisnosti od dodatka kalcija ($\cong 1500^\circ\text{C}$).

Fig. 10

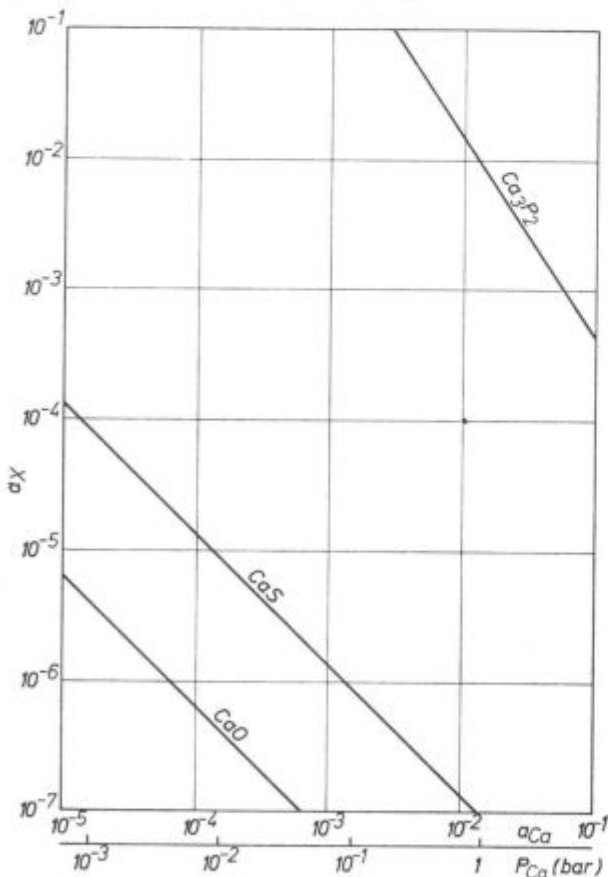
Evolution de la teneur en soufre et en phosphore d'un acier à 18% Cr et 8% Ni en fonction des additions de calcium ($\cong 1500^\circ\text{C}$).

D'après cette relation, à la pression atmosphérique, la teneur en phosphore à l'équilibre devrait être de $0,007\%$ dans le fer pur et de $0,010\%$ dans un acier inoxydable, ce qui a été confirmé expérimentalement puisque les plus faibles teneurs en phosphore atteintes ont été respectivement de $0,0065$ pour un acier au carbone et de $0,009\%$ pour un acier inoxydable.

Une déphosphoration plus poussée nécessiterait d'opérer sous des pressions de vapeur de calcium supérieures de façon à augmenter la teneur en calcium du bain²³ et/ou d'utiliser des laitiers (vraisemblablement riches en CaF_2 d'après les différents travaux réalisés au Japon) susceptibles d'accepter des quantités importantes de Ca_3P_2 .

c) Influence des éléments non métalliques sur la déphosphoration

Le calcium ayant une affinité pour l'oxygène et pour le soufre beaucoup plus forte que pour le phosphore (fig. 9), ces éléments sont fixés dès le



Slika 9

Primerjava produktov topnosti različnih spojin kalcija v tekočem jeklu pri 1600°C .

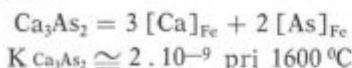
Fig. 9

Comparaison des produits de solubilité de différents composés de Ca dans le fer liquide à 1600°C .

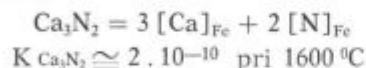
tek odfosforenja taline. Praktično, kot kažejo krivulje na sliki 10, kjer je vsebnost žvepla in fosforja prikazana v odvisnosti od dodatka kalcija pri jeklu z 18 % kroma in 8 % niklja, dezoksidiranega z aluminijem, žveplo tudi pri visokih začetnih koncentracija ne moti faze odfosforenja, ki se odvija enako, kot če je talina že odžveplana.

Različne raziskave ogljikovega in nerjavnega jekla so potrdile, kakor je to že opozoril Nakamura s sodelavci¹⁴ v raziskavi električnega pretaljevanja jekla pod žlindro, da kalcij reagira tudi z drugimi kovinskimi elementi, in posebno z arzenom in dušikom (slika 11). Topnostni produkti spojin, ki se pri tem lahko tvorijo, so bili določeni eksperimentalno in imajo naslednje vrednosti:

— za arzen



— za dušik



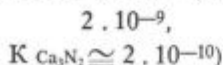
in so torej istega reda velikosti, kot za Ca_3P_2 . V odvisnosti od začetne sestave taline lahko eden od teh elementov reagira pred drugimi. Tako se je v primeru, ki je prikazan na sliki 11, arzen vezal v začetku obdelave, odfosforenje pa postane bolj pomembno šele v trenutku, ko je koncentracija arzena pod 300 ppm.

Vsebnost rezidualnih kovinskih elementov, ki jih dosežemo na koncu obdelave, je odvisna, podobno kot pri odfosforenjenju, od sestave kovinske kopeli. Naslednja tabela omogoča primerjavo med izračunanim ravnotežjem za $P_{\text{Ca}} = 1$ bar in najnižjimi eksperimentalnimi vsebnostmi, ki so bile dosežene v ogljikovem jeklu z 0,6 do 0,9 % C in v nerjavnem jeklu s približno 0,5 % C. (Tabela je v francoskem tekstu.)

IV. ZAKLJUČEK

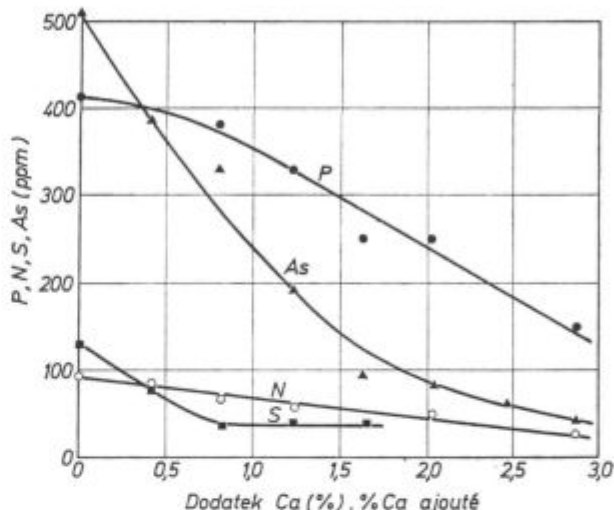
Kalcij v obliki zlitin ali spojin se tekoče uporabljaja v mnogih jeklnah za spremembo morfologije in sestave oksidnih in sulfidnih vključkov, od katerih ostanejo nekateri ujeti v trdni raztopini. Pogoji za nastajanje teh vključkov in njihov vpliv na lastnosti in uporabo osnovnih vrst jekel so bili predmet mnogih raziskav v preteklih letih in postajajo vse bolj poznani.

Dodatek kalcija jeklu v količinah več kg/t lahko zmanjša količine drugih kovinskih elementov v raztopini, posebno fosforja, dušika in arzena do koncentracij pod 100 ppm. Topnostni produkti nastalih spojin ($K_{\text{Ca}_3\text{P}_2} \cong 2 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{Ca}_3\text{As}_2} \cong 2 \cdot 10^{-9}$,



ki so bili določeni v novejši raziskavi na IRSID, omogočajo izračun limitov take obdelave za vsako vrsto jekla.

début du traitement pour des quantités de calcium ajoutées très inférieures à celles nécessaires à obtenir un début de déphosphoration. Pratiquement, comme le montrent les courbes tracées sur la figure 10 qui sont relatives à l'évolution, en fonction des additions de calcium, de la teneur en soufre et en phosphore d'un acier à 18 % Cr et 8 % Ni désoxydé à l'aluminium, le soufre, même pour des teneurs initiales élevées, ne perturbe pas de façon sensible la déphosphoration qui se déroule pratiquement comme lorsque le bain est préalablement désulfuré.

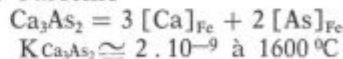


Slika 11 Zmanjšanje vsebnosti nekovinskih elementov pri obdelavi silicijevega jekla s kalcijem.

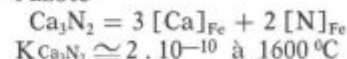
Fig. 11 Evolution des teneurs en éléments non métalliques pendant le traitement d'un acier au silicium par le calcium.

Les divers essais réalisés aussi bien sur acier au carbone que sur acier inoxydable ont confirmé, comme l'avaient signalé Nakamura et al.¹⁴ dans leur étude en refusion sous laitier électro conducteur, que le calcium réagit également sur d'autres éléments non métalliques et en particulier sur l'arsenic et sur l'azote (fig. 11). Les produits de solubilité des composés susceptibles de se former, déterminés expérimentalement à partir d'analyses de prélèvements qui ont respectivement pour valeur

— Pour l'arsenic



— Pour l'azote



sont du même ordre de grandeur que celui de Ca_3P_2 . Suivant la composition initiale du bain, un de ces éléments peut, par conséquent, réagir préférentiellement aux autres. C'est ainsi que dans l'exemple illustré sur la figure 11 l'arsenic est fixé dès le début du traitement, la déphosphoration ne devenant importante que lorsque la teneur du métal en ce premier élément est inférieure à 300 ppm.

Literatura, References

1. Olette M., Gatellier C.: Commission des Communautés Européennes — Luxembourg, 29. nov. — 1er déc. 1977 Gatellier C, Olette M.: Rev. Mét. (1979) p. 377—386
2. Plöckinger E.: J. I. S. I., (1963), **201**, 7, p. 576
3. Lindon P. H., Billington J. C.: J. I. S. I., (1969), **207**, 3, p. 340
4. Bienvenu Y., Mme Fritsch J., Gatellier C., Henry J., Olette M.: C. I. T. du CDS (1978), p. 1183—1237
5. Ekerot S.: Scand. J. of Met. (1974), p. 21—27
6. Bernard G., Urbain G., Riboud P.: Rapport IRSID (1980) (à paraître)
7. Förster E., Klapdar W., Richter H., Rommerswinkel H., Spetzler E., Wendorf J.: Stahl und Eisen, (1974), 94, 11, p. 474 — C. I. T. du C. D. S., (1974), 10, p. 2295
8. Gatellier C., Jacquemot A., Henry J. M., Olette M.: C. I. T. du C. D. S., (1977), 2, p. 393
9. Saxena S. K., Engh T. A.: Scand. J. of Met. (1976), 5, p. 105
10. Plöckinger E., Holzgruber W., Kühnelt G.: Radex-Rundschau, (1969), 2, p. 508
11. Riboud P., Olette M.: Congrès «Physico-Chimie et Sidérurgie», Versailles 23—25 octobre 1978, p. 198
12. Riboud K., Motte J. P., Semaneuch D., Jeanneau M.: Symposium «Ladle treatment of carbon steel» McMaster University Hamilton — Ontario, mai 1979
13. Petrukhin S. N., Grigoryan V. A., Stomakhin A. Ya., Ponomarenko A. G., Kosyrev L. K., Topilin V. V.: Izv. V. U. Z. Chernaya Metall. (1975), (3), p. 76—80, (BISI 13 445)
14. Nakamura Y., Tokumitsu N., Harashima K., Segawa K.: Trans. ISIJ (1976), 16, p. 623—627
15. Petrukhin S. N., Stomakhin A. Ya., Grigoryan V. A., Ponomarenko A. G., Kosyrev L. K., Topilin V. V.: Steel in the USSR (1977), (5), p. 273—274
16. Nakamura Y., Harashima K., Ito M.: 93rd ISIJ Meeting April 1977, no. 102
17. Katayama H., Inatomi M., Kajioka H., Kono T.: 93rd ISIJ Meeting, April 1977, no. 103
18. Kaneko K., Sano N., Takeuchi S., Shiomi S., Matsu-shita Y.: 93rd ISIJ Meeting, April 1977, no. 104, Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2292—2298
19. Nakamura Y., Harashima K., Ito M.: Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2287—2291
20. Tokumitsu N., Harashima K., Nakamura Y.: Tetsu to Hagané (1977), 63, p. 2172—2180
21. Nakamura Y., Ito M., Harashima K.: Tetsu to Hagané (1978), 64, p. 402—410
22. Katayama H., Kajioka H., Harashima K., Inatomi M.: Trans. ISIJ (1979), 19, p. 636
23. Kusakawa T., Ohori M., Yoshioka K.: Tetsu to Hagané (1979), 65, no. 11, p. S 723
24. Sponseller D. L., Flinn R. A.: Trans. AIME (1964), **230**, no. 6, p. 876

Les teneurs résiduelles en non métalliques susceptibles d'être atteintes en fin de traitement dépendent, comme pour la déphosphoration, de la composition du bain métallique. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs d'équilibre calculées pour $P_{Ca} = 1$ bar avec les teneurs expérimentales moyennes les plus faibles obtenues sur un acier au carbone ($0,6 < \% C < 0,9$) et sur un acier inoxydable à environ $0,5 \% C$.

	Termodinamični izračun Calcul thermodynamique $P_{Ca} = 1$ bar		Eksperimentalni rezultati Résultats expérimentaux	
	Čisto železo Fer pur	Jeklo 18 % Cr — —8 % Ni Acier 18 % Cr — —8 % Ni	C jeklo Acier au C	Jeklo 18 % Cr — —8 % Ni Acier 18 % Cr — —8 % Ni
P_{ppm}	70	100	65	90
N_{ppm}	70	360	100	340

IV — CONCLUSION

Le calcium sous forme d'alliages ou de composés est actuellement couramment utilisé dans de nombreuses aciéries pour agir sur la composition et la morphologie des inclusions oxydées et sulfurées dont certaines resteront piégées dans le métal solide. Les conditions de formation de ces inclusions et l'influence qu'elles auront sur les propriétés d'emploi des principales nuances d'acier ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années et commencent à être bien connues.

L'addition de calcium à l'acier, à raison de plusieurs kg/t, peut également conduire à diminuer les teneurs d'autres éléments non métalliques en solution, en particulier le phosphore, l'azote et l'arsenic jusqu'à des valeurs inférieures à 100 ppm. Les produits de solubilité des composés formés

$$(K_{Ca_3P_2} \cong 2 \cdot 10^{-10}, K_{Ca_3As_2} \cong 2 \cdot 10^{-9}, \\ K_{Ca_3N_2} \cong 2 \cdot 10^{-10})$$

déterminés au cours d'une étude récente réalisée à l'IRSID permettent de calculer, pour chaque nuance, les limites d'un tel traitement.

O vplivu oligoelementov pri električnem pretaljevanju visoko kvalitetnih jekel pod žlindro

B. Koroušič*

UVOD

Električno pretaljevanje kvalitetnih jekel in posebnih zlitin pod žlindro sodi v t.i. sekundarne (pretaljevalne) postopke, pri katerih se s pretaljevanjem elektrode z definirano kemično sestavo doseže znatno višja kvaliteta pretaljenega materiala.

Med prednostmi, ki jih prinaša postopek električnega pretaljevanja pod žlindro, naj omenimo: a) odpravo žvepla, b) znatno boljšo porazdelitev in manjšo velikost nekovinskih vključkov, c) direktno predelavo površine ingota, d) izboljšanje izkoristka pri nadaljnji termomehanski predelavi, e) izboljšanje strukturne in kemične homogenosti in f) znižanje anizotropije mehanskih lastnosti.

Poleg omenjenih prednosti ima EPŽ-postopek tudi vrsto tehnoloških pomanjkljivosti, med katere prav gotovo sodi dokaj zahtevna kontrola kemične rafinacije, in posebej kontrola elementov z visoko afiniteto do kisika (Al, Ti, Zr, B, Ca), vodika in nekaterih škodljivih primesi.

Čeprav se je EPŽ postopek razširil na številna področja proizvodnje kvalitetnih jekel in superzlitin, je splošni vtis, da elektrožlindrni proces ni še dovolj raziskan, kar opozarja tudi večina EPŽ publikacij.

Namen tega članka je opisati dosedanje izkušnje na področju kompleksnih raziskav elektrožlindrne procesa s posebnim poudarkom na kemizmu reakcij, ki potekajo med žlindro in kovino pri EPŽ-procesu.

OBNAŠANJE ELEMENTOV PRI ELEKTRIČNEM PRETALJEVANJU KVALITETNIH JEKEL POD ŽLINDRO

Osnovna značilnost EPŽ-procesa je simultani potek procesov rafinacije in kristalizacije: ogrevanje in taljenje elektrodnega materiala v kemično aktivni žlindri, rafinacija tekoče kovine in strjevanje v bakreni, vodno hlajeni kokili (slika 1).

Ravno ta značilnost EPŽ-postopka znatno komplicira izbiro optimalnih tehnoloških pogojev, ki so med seboj tesno povezani in odvisni¹. Na sliki

On behaviour of residual elements in electro-slag-remelting of high quality steels

INTRODUCTION

Electro-slag remelting (ESR) of quality steels and special alloys belongs to secondary (remelting) processes by which a significantly improved quality of remelted metal is attained by remelting a metal electrode of definite chemical composition. Among the advantages of ESR process the following should be mentioned: a) efficient desulphuration, b) better distribution and a lower size of nonmetallic inclusions, c) direct working of ingot surface, d) improved yield in further termomechanical processing, e) improved structural and chemical homogeneity and f) reduced anisotropy of mechanical properties.

Naturally, ESR process have also a series of technological disadvantages, namely a strict control of chemical refining and specially the control of the content of elements with high affinity to oxygen (Al, Ti, Zr, B, Ca) as well as the control of hydrogen and certain harmful impurities is required.

There is a general impression that the process has not yet been sufficiently investigated although it has been very widely applied in the manufacture of quality steels and superalloys which can be seen from a majority of corresponding publications.

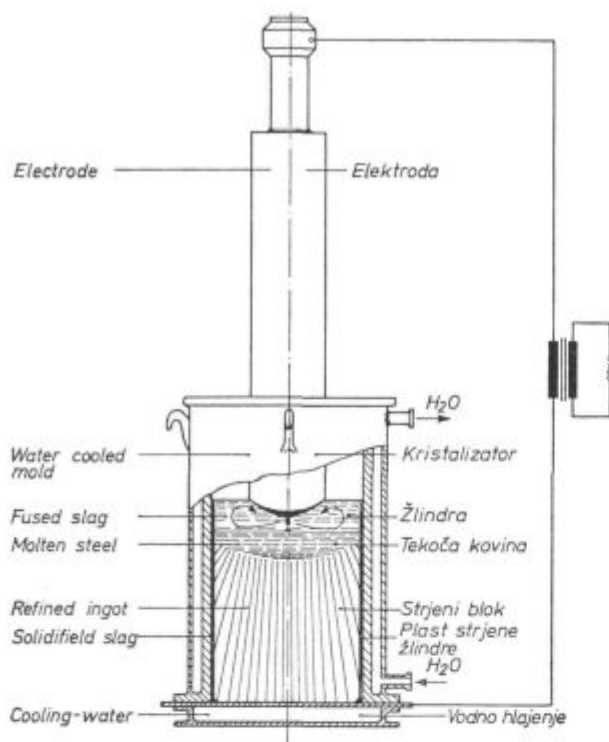
The aim of this paper is to describe the experience obtained in complex investigations of ESR process with special regard to the chemistry of reactions between slag and metal.

BEHAVIOUR OF ELEMENTS IN ELECTRO SLAG REMELTING OF QUALITY STEELS

Main characteristic of ESR is simultaneous proceeding of refining and crystallisation: heating and melting of electrode material in chemically active slag, refining of molten metal and solidification in a copper water-cooled mould (fig. 1).

This characteristic of ESR process significantly complicates the selection of optimum technological parameters which are mutually correlated and interdependent¹. In fig. 2 a principal sketch is given of the information path which should be taken in account in ESR process in order to ensure a high quality of remelted metal^{2,3}.

* Metalurški inštitut, Ljubljana



Slika 1

Shematski prikaz električnega pretaljevanja pod žlindro

Fig. 1
Sketch of ESR proces

2 smo poskušali shematsko nakazati poti informacij, ki jih je potrebno upoštevati pri EPŽ-procesu, če želimo zagotoviti visoko kvaliteto pretaljene kovine^{2,3}.

Posebno poglavje predstavlja poznavanje fizikalno-kemičnih procesov, ker je optimalna izbira kemične sestave žlindre glede na sestavo elektrodnega materiala ter spremljajočih procesov med taljenjem (plinska atmosfera nad žlindro, dodatki v žlindro itd.) povezana s praktičnimi in ekonomskimi pogledi.

Dosedanje praktične izkušnje pri EPŽ so pokazale, da ima kontrola kemične sestave pretaljenega jekla različen pomen pri različnih kvalitetah jekel in superzlitinah^{4,5}.

Pri kvalitetnih konstrukcijskih jeklih predstavlja kontrola rafinacijskih postopkov, med katerimi je treba posebej poudariti pomen kontrole aluminija in vsebnosti vodika, primarni pomen⁶. Ti problemi so, kot bo kasneje pokazano, tem večji, čim večji je ingot in čim bolj so ozke predpisane specifikacije^{2,7,8,9}. Povsem drugačen pristop h kontroli rezidualnih elementov zasledimo pri tehnologiji pretaljevanja orodnih jekel^{10,11,12}. Zato je zelo težko podati splošno sliko glede obnašanja in kontrole posameznih elementov pri EPŽ-procesu.

Na sliki 3 smo poskušali dati pregled obnašanja elementov, ki smo jih razdelili v tri skupine:

a) elementi, ki se med pretaljevanjem skoraj ne spreminjajo, oziroma ostanejo v mejah $\pm 10\%$

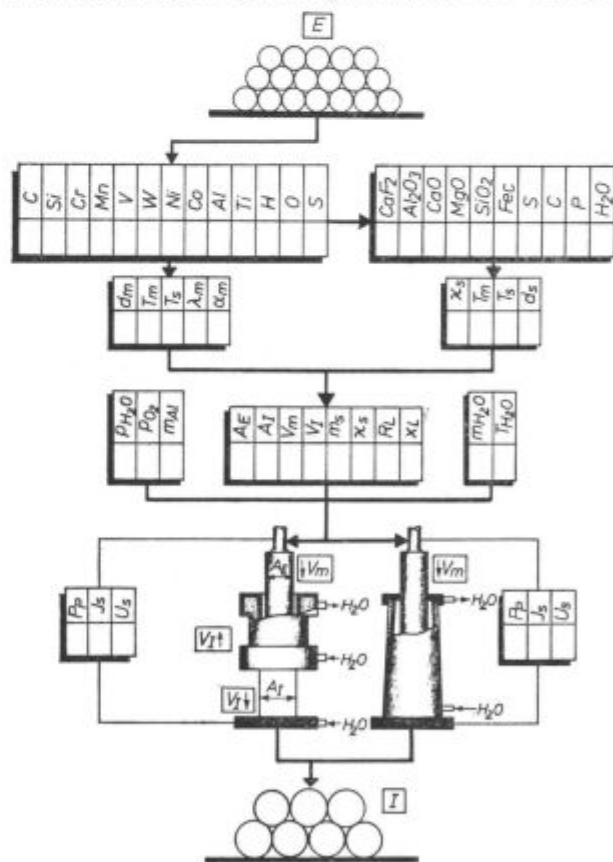
Special care should be devoted to the knowledge of physicochemical processes since the optimum selection of the chemical composition of slag from practical and economic viewpoint depends on the composition of electrode material and on the proceeding during remelting (gaseous atmosphere above slag, slag additions, etc.)

The experience obtained in ESR practice clearly show that the control of chemical composition of refined metal is of various importance for different quality of steels and super-alloys^{4,5}.

When processing quality structural steels the control of refining, specially the control of aluminium and hydrogen content is of a primary importance⁶. As will be shown, difficulties are the bigger is ingot and the narrower are the tolerance limits specified^{2,7,8,9}. The problems in the control of residuals in tool steels are quite different^{10,11,12}. Therefore, it is very difficult to make any generalization in respect to the behaviour and control of particular element in ESR process.

A principal review of the behaviour of elements in ESR process is given in fig. 3. The elements are grouped in three groups as follows:

a) elements the content of which practically remains the same or changed within $\pm 10\%$ limits



Slika 2

Principielna shema toka informacij pri izbiri optimalnih tehnoloških parametrov pri EPŽ-procesu

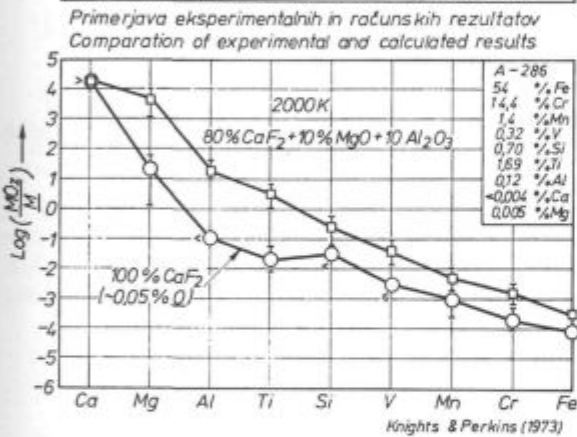
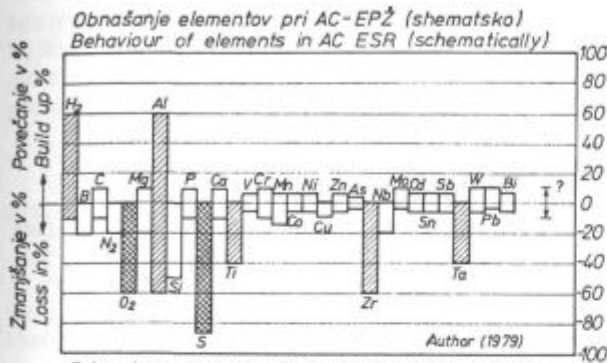
Fig. 2

Principal sketch of information paths in selection of optimum technological parameters of ESR proces.

(C, P, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb, Bi),

b) elementi, ki med procesom pretaljevanja oksidirajo, oz. je njihova vsebnost v ingotu nižja kot v elektrodnem materialu (O, Mg, S, Si, Ti, Al, Zr, Nb, Ta, B, N),

c) elementi, pri katerih obstaja nevarnost, da se njihova koncentracija med pretaljevanjem poveča (naj omenimo predvsem H₂ in Al).



Slika 3

Obnašanje elementov pri AC-EPŽ procesu (shematsko) in primerjava eksperimentalnih in izračunanih rezultatov (Knights & Perkins 1973)¹³

Fig. 3

Behavior of elements in AC-ESR proces and comparison of experimentally obtained and theoretically calculated results (Knights & Perkins 1973)¹³

Na spodnjem delu slike 3 smo prikazali rezultate Knightsa in Parkinsa¹³, ki kažejo na dejstvo, da se na fazni meji žlindra-kovina pri visokih temperaturah odvijajo reakcije v skoraj termodinamičnih pogojih.

Iz tega lahko zaključimo, da imajo na obnašanje kemičnih elementov med pretaljevanjem zelo velik vpliv oksidacijsko-redukcijski procesi (pri normalni AC-EPŽ praksi*), medtem ko moramo pri DC-EPŽ procesu* upoštevati tudi elektro-kemične reakcije, ki potekajo na faznih površinah⁶.

in ESR processing (C, P, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb and Bi).

b) elements the content of which is lower in obtained ingot than in electrode because of oxidation (O, Mg, S, Si, Ti, Al, Zr, Nb, Ta, B and N) and

c) elements the content of which can be increased during remelting, as hydrogen and aluminium.

In the lower part of fig. 3 the results of Knights and Perkins¹³ are presented showing that high-temperature reactions on the slag-metal interface proceed in accord to thermodynamical conditions.

Consequently, it may be concluded that oxidation-reduction processes in normal AC-ESR* practice exert very strong influence on the behaviour of residuals whereas in DC-ESR*, electrochemical reactions on slag-metal interfaces should also be considered⁶.

THEORETICAL MODEL OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN AC-ESR

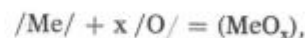
Recent investigations showed that the behaviour of certain residuals in AC electro slag remelting can be described with sufficient accuracy by thermodynamical analysis of reactions between slag and metal^{3, 4, 5, 13, 14}. This makes it possible to obtain important information on limitations imposed by the nature of ESR process.

The deficiency of thermo-kinetics data on slag and metal systems at high temperatures limits the application of thermodynamic and kinetics analysis.

In our investigations of oxidation-reduction reactions proceeding in AC-ESR a thermodynamic model has been devised and successfully applied. The model is based on the following assumptions^{4, 5}:

— Diffusion rate at high temperatures is extremely high, therefore the time required for the formation or destruction of concentration gradients on reaction interface boundaries is very short.

— The elements present in electrode material react with liquid slag on reaction interface according to thermodynamic laws which hold for a general reaction:



or explicitly:

$$a_O = \%O \cdot f_O = \frac{a_{FeO}}{K_{Fe}} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot K_{Mn}} = \sqrt{\frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot K_{Si}}} = \\ = \sqrt{\frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \cdot K_{Ti}}} = \sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot K_{Al}}} = \dots$$

Thermodynamical activity of slag and metal compounds can be estimated as follows: The acti-

* Pri uporabi izmeničnega toka (AC), oziroma enosmernega toka (DC)

* AC — Alternating current, DC — Direct current

TEORETIČNI MODEL OKSIDACIJSKO-REDUKCIJSKIH PROCESOV PRI AC-EPŽ

Raziskave zadnjih nekaj let so pokazale, da se obnašanje nekaterih elementov med procesom pretaljevanja pod žlindro da dokaj natančno opisati s termodinamično analizo reakcij med tekočo žlindro in kovino^{3, 4, 5, 13, 14}. Na ta način je mogoče dobiti pomembne informacije o omejitvah, ki so pogojene z naravo EPŽ-procesa.

Širšo uporabo termodinamične in kinetične analize omejuje dejstvo, da obstaja zelo malo termokemičnih podatkov žlindrinih in kovinskih sistemov pri visokih temperaturah.

Pri naših dosedanjih raziskavah smo aplicirali termodinamični model pri študiju oksidacijsko-redukcijskih reakcij, ki potekajo pri AC-EPŽ. Model se opira na nekaj osnovnih hipotez^{4, 5}:

— Pri visokih temperaturah je difuzija izredno hitra in je čas, ki je potreben za vzpostavitev, oziroma razkroj koncentracijskih gradientov na reakcijskih faznih mejah, zelo kratek.

— Elementi, prisotni v elektrodnem materialu, reagirajo z žlindro na reakcijskih površinah v soglasju s termodinamičnimi zakoni, ki veljajo za splošno reakcijo:



oziroma v eksplicitni obliki:

$$a_O = \% O / \cdot f_O = \frac{a_{FeO}}{K_{Fe}} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot K_{Mn}} = \sqrt{\frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot K_{Si}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \cdot K_{Ti}}} = \sqrt{\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot K_{Al}}} = \dots$$

— Termodinamično aktivnost kovinskih in žlindrinih komponent lahko ocenimo na osnovi:

a) Kovinske komponente s parametri interakcije:

$$\log f_j = \sum_{i=1}^n /X/_i \cdot e_j^i$$

b) žlindrine komponente na osnovi statistične termodinamike realnih ionskih raztopin (model Kožuevova).

Detajlen opis apliciranega termodinamičnega modela je v literaturi že opisan^{4, 5, 15}, zato na tem mestu želimo poudariti le uporabnost teoretičnih izvajanj pri oceni aktivnosti SiO_2 v večkomponentnem sistemu: CaF_2 - CaO - SiO_2 (slika 4).

REZULTATI

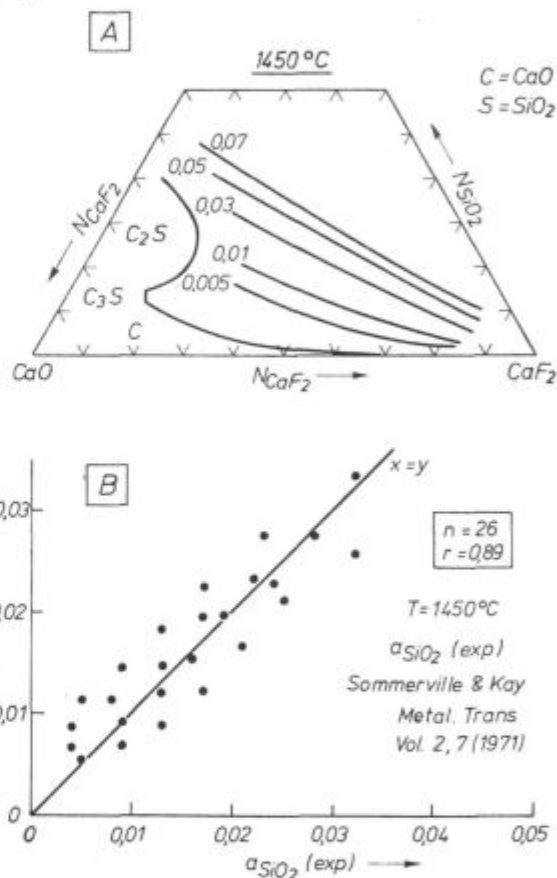
V tem poglavju bomo poskušali opisati nekatere praktične izkušnje, ki smo jih pridobili pri pretaljevanju kvalitetnih jekel po postopku EPŽ v laboratorijskih in industrijskih pogojih.

activity of metal compounds can be calculated by taking into account corresponding interaction parameters:

$$\log f_j = \sum_{i=1}^n /X/_i \cdot e_j^i$$

The activity of slag compounds can be obtained on the basis of statistical thermodynamics of real ionic solutions (model of Kožuevov).

Detailed description of the thermodynamic model has already been given^{4, 5, 15} therefore we want only to underline the applicability of theoretical considerations in estimation of the activity of SiO_2 in the multicomponent system CaF_2 - CaO - SiO_2 (fig. 4).



Slika 4
Primerjava teoretično izračunanih vrednosti a_{SiO_2} (teoret.) in eksperimentalnih vrednosti $a_{SiO_2}(exp.)$ v sistemu CaF_2 - CaO - SiO_2 pri $1450^\circ C$

Fig. 4
Comparison of calculated theoretical values for a_{SiO_2} (theor.) and experimental values for $a_{SiO_2}(exp.)$ in CaF_2 - CaO - SiO_2 system at $1450^\circ C$

RESULTS

Here we shall try to describe some practical experience obtained in electro-slag remelting of quality steels in laboratory and industrial conditions.

Vodik

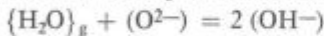
Kontrola vodika pri EPZ-postopku sodi med najbolj resne procesne probleme, zlasti pri izdelavi velikih ingotov, prečnega preseka nad 500 mm^{6, 16}. Prav gotovo, da (v literaturi že opisani) problemi v zvezi z obnašanjem vodika predstavljajo znatno oviro za nadaljnjo razširitev EPZ-tehnologije, zlasti na področju pretaljevanja posebnih in superzlitin.

Praktične izkušnje so pokazale, da je naraščanje vsebnosti vodika kritično zlasti v začetni fazi EPZ-procesa¹⁷. Dosedanje raziskave so pokazale¹⁶, da imajo dominanten vpliv na vsebnost vodika v pretaljeni kovini trije procesni parametri (slika 5):

- a) bazičnost žlindre,
- b) parni tlak H₂O v plinski atmosferi nad žlindro,
- c) vsebnost vodika v elektrodnem materialu.

Naše raziskave so bile usmerjene v študij vpliva parnega tlaka p_{H₂O} nad plinsko atmosfero na vsebnost vodika v EPZ-žlindrah¹⁷.

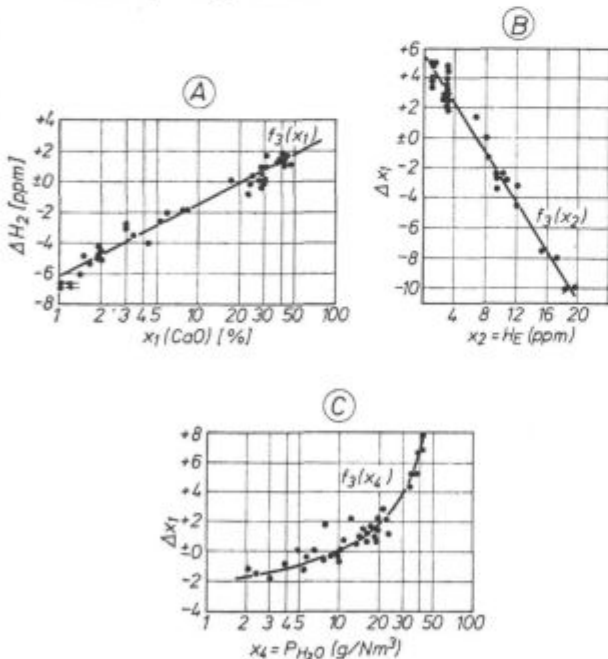
Kot izhodišče za študij smo izbrali reakcijo:



Ravnotežno konstanto za to reakcijo lahko zapišemo v obliki:

$$(\% H) = (\% H^0) \sqrt{p_{H_2O}}$$

Kot žlindro smo izbrali sistem: CaF₂-Al₂O₃-CaO, oziroma standardno sestavo: 33 % CaF₂ + 33 % Al₂O₃ + 33 % CaO. Poskuse smo delali pri dveh vrednostih parnega tlaka:



Slika 5

Vpliv različnih tehnoloških parametrov na vsebnost vodika pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel pod žlindro

Fig. 5

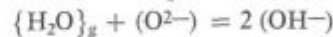
Influence of various technological parameters on hydrogen content in ESR processing of structural steels

Hydrogen

The control of hydrogen is very serious proces problem especially in the manufacture of big ingots with cross-section over 500 mm^{6, 16}. Well known hydrogen problem is certainly a considerable obstacle to further development of ESR technology especially in the field of special and superalloys. Practical experience has shown that first phase of ESR processing is most critical as regards the hydrogen problem¹⁷. Investigations which have been carried out to the present show¹⁶ the dominant influence of the following three process parameters as regards the hydrogen content of refined metal (fig. 5):

- a) slag basicity,
- b) partial pressure of H₂O in gaseous atmosphere above slag,
- c) hydrogen content of electrode material.

The aim of our investigation was to study the influence of partial pressure of water vapour p_{H₂O} on the hydrogen content of slag¹⁷. The base for considerations was the equation:

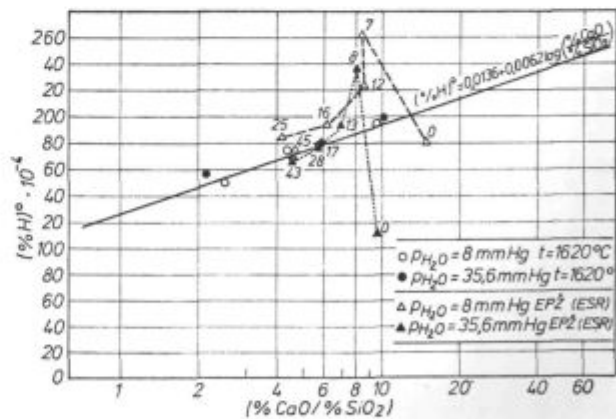


The equilibrium constant for this reaction can be written in the form:

$$(\% H) = (\% H^0) \sqrt{p_{H_2O}}$$

The slag belonging to the CaF₂-Al₂O₃-CaO system of standard composition 33 % CaF₂, 33 % Al₂O₃ and 33 % CaO was used. Two different partial pressures of water vapour were utilised namely 8 mm Hg and 35.6 mm Hg which correspond to air moisture in winter and summer time, respectively.

The relationship between maximum hydrogen content (H⁰) and slag basicity at 1620 °C is presented in fig. 6. Practical results obtained by refining of low alloyed steel with the use of the same slag and Ø 100 mm crystallizer are also given.



Slika 6

Odvisnost maksimalne topnosti vodika v žlindri s 33 % CaF₂—33 % Al₂O₃—33 % CaO od bazičnosti žlindre pri temperaturi 1620 °C.

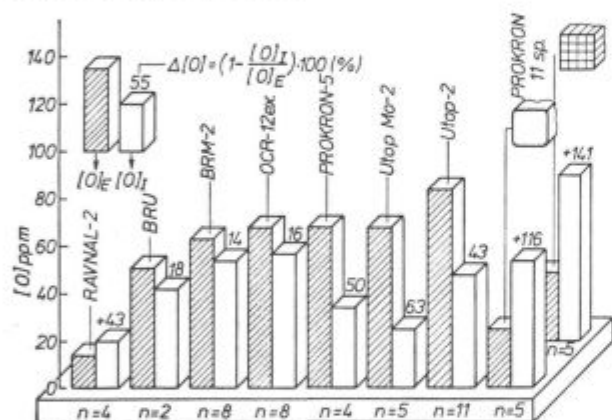
Fig. 6

Relationship between maximum hydrogen solubility in 33 % CaF₂—33 % Al₂O₃—33 % CaO slag and slag basicity at 1620 °C

$p_{H_2O} = 8 \text{ mm Hg}$ in $35,6 \text{ mm Hg}$, kar približno ustreza vlažnosti v zimskem in poletnem času. Na sliki 6 je grafično prikazana odvisnost maksimalne vsebnosti vodika (H^0) od bazičnosti žlindre pri temperaturi $1620 \text{ }^\circ\text{C}$. V diagram smo vrisali tudi praktične rezultate pretaljevanja nizko legiranega jekla pod enako žlindro v kristalizatorju $\varnothing 100$ milimetrov.

Iz dobljenih rezultatov sledi, da se sistem žlindra-plinska faza s časom taljenja približuje neki ravnotežni vrednosti. Ta ugotovitev in dejstvo, da obstoja določeno razmerje (koeficient porazdelitve) med vodikom v kovini in žlindri $(\% H)/\% H$, ki pri manjših presekih ingota znaša 8—10 in pri večjih prečnih presekih 3,5—4,5, so povsem v soglasju s praktičnimi izkušnjami, kakor tudi z nekaterimi eksperimentalnimi raziskavami drugih avtorjev^{16—21}.

Čeprav danes obstajajo nekatere racionalne tehnološke rešitve (uporaba suhega zraka, optimalna izbira EPŽ-žlinder, prepihovanje tekoče žlindre z inertnimi plini itd.), velja zaenkrat še mišljenje, da je kontrola vodika pri EPŽ-postopku dominanten metalurški problem.



Slika 7

Obnašanje kisika pri električnem pretaljevanju kvalitetnih jekel pod žlindro

Fig. 7

Behaviour of oxygen in electro-slag remelting of quality steels

Kisik

Za razliko od vodika je kontrola kisika pri izdelavi velikih EPŽ-ingotov povsem dognana. Na splošno ugotavljamo, da se vsebnost kisika med pretaljevanjem zniža tudi do 60 % (slika 7). Pri kontroli kisika je pomembno poudariti dejstvo, da je odgor elementov z visoko afiniteto do kisika v tesni zvezi z vsebnostjo kisika v EPŽ-ingotu in oksidne komponente ustreznega elementa v žlindri^{4,5}. Kot primer navajamo odvisnost med kisikom in nekaterimi parametri EPŽ-procesa, ki v celoti potrjuje veljavnost že omenjenega teoretičnega modela.

From the results it can be seen that the slag-gas system gradually approaches to a definite equilibrium value.

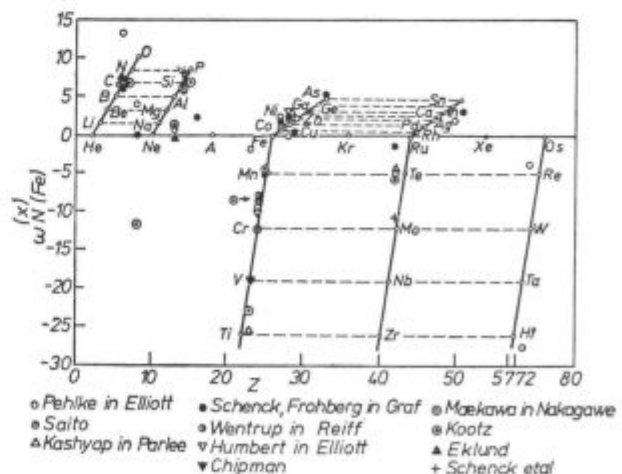
This finding together with the fact that there is a definite ratio (coefficient of distribution) between the hydrogen content of metal and slag $(\% H)/\% H$ which lie within 8—10 and 3.5—4.5 range for ingots of low and high cross-section, respectively is in complete agreement with practical experience as well as with experimental results of other authors^{16—21}. The control of hydrogen content in metal refined by ESR proces remains to be a principal metallurgical problem in ESR process although some rational technological measures have been applied, e.g. the selection of optimum slag, the use of inert gasses for blowing out slag, etc.

Oxygen

For the difference from hydrogen the control of oxygen even in the manufacture of large ESR ingots is completely obtainable. Generally, it can be said that the oxygen content of metal is decreased even by 60 % as seen from fig. 7. As regards the control of oxygen it should be stressed that oxidation losses of the elements with a high affinity to oxygen are closely connected to the oxygen content of ESR ingot and the corresponding oxide content of slag^{4,5}. As for instance, dependence of certain parameters of ESR process on the oxygen content can be mentioned which completely confirms the validity of the theoretical method mentioned.

Nitrogen

As seen from fig. 3 the nitrogen content of refined metal is normally decreased or remains the same as that in electrode material. At high temperatures nitrogen dissolves in liquid metal and only



Slika 8

Odvisnost koeficienta interakcije dušika v sistemu Fe-X od atomskega števila elementa X

Fig. 8

Dependence of interaction coefficient of nitrogen in Fe-X-N system on atomic number of element X

Dušik

Kot je pokazano na sliki 3, se vsebnost dušika med pretaljevanjem pod žlindro normalno nekoliko zniža ali ostane enaka vsebnosti elektrodnega materiala. Dušik se pri visokih temperaturah raztaplja v tekoči kovini. V prisotnosti nekaterih nitridotvorcev, kot so V, Nb, Ti, Zr, poteka disociacija nitridov le delno (slika 8)^{22, 23}.

Značilnosti nitridov v primerjavi z oksidi so:

a) dokaj visoka gostota: AlN ($3,1 \text{ g/cm}^3$), TiN ($5,2 \text{ g/cm}^3$), NbN (8 g/cm^3), kar otežkoča proces njihovega prenosa iz kovine v žlindro (asimilacija z žlindro),

b) zelo majhne dimenzije (NbN, TiN) ter ugodne strukturne lastnosti (kubična ali tetragonalna oblika), kar je posebej pomembno za modifikacijo nekaterih jekel.

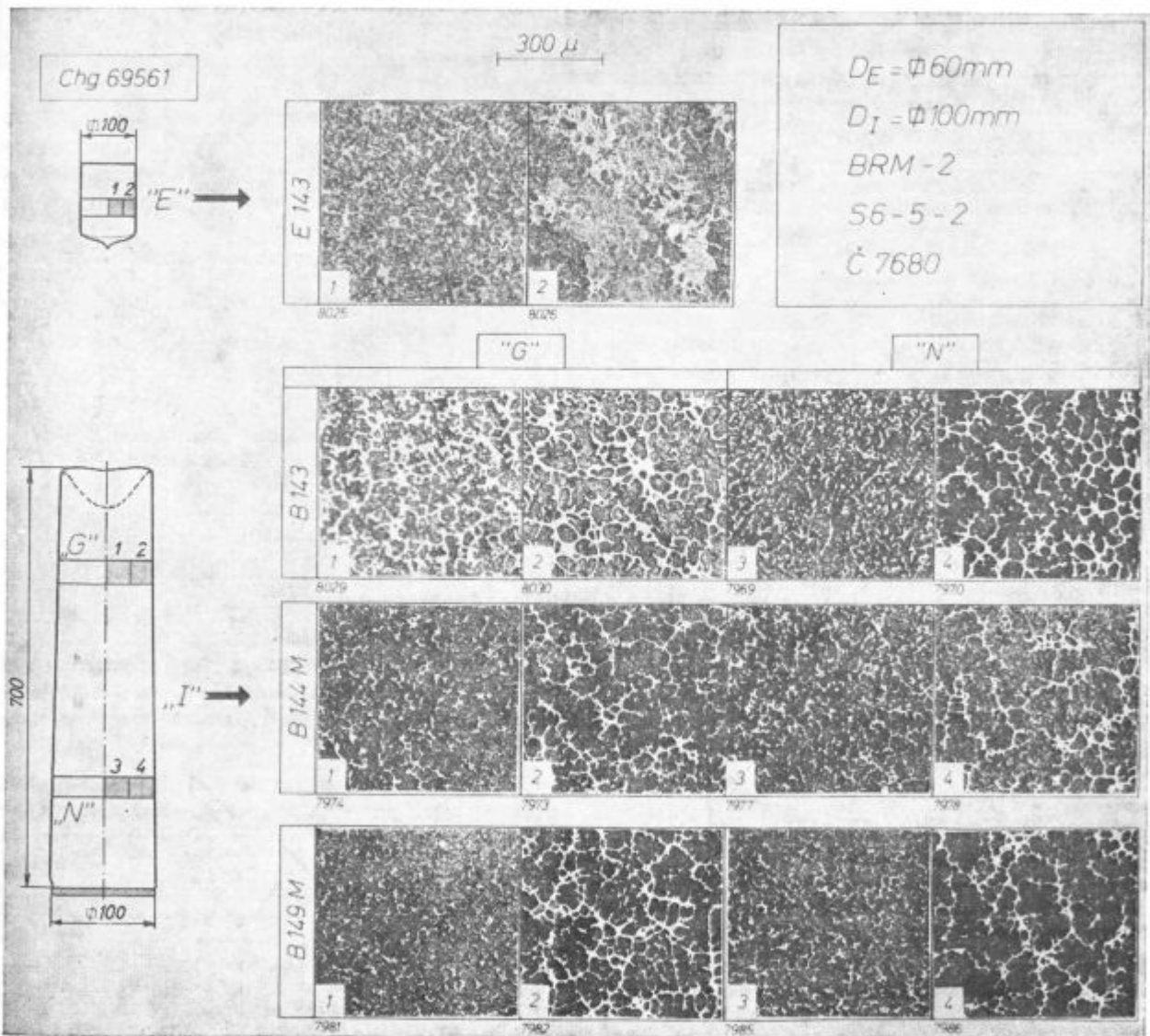
in the presence of certain nitride formers like V, Nb, Ti and Zr their dissociation proceed only partially (fig. 8)^{22, 23}.

Characteristic features of nitrides as compared to oxides are as follows:

a) rather high density: AlN (3.1 g/cm^3), TiN (5.2 g/cm^3), NbN (8 g/cm^3) which hinders their transfer from metal to slag (assimilation by slag),

b) very fine size (NbN, TiN) and favorable structure properties (cubic or tetragonal form) which is specially important in the modification of certain steels.

When remelting certain tool steels and high-speed steels the additions of nitrogen (e.g. in the form of FeMnN or FeCrN) can be used in order to exert an influence on crystallisation conditions. As for illustration the following results of the modification of high-speed steel can be mentioned:



Slika 9
Mikrostruktura brzoreznega jekla S 6-5-2 (M. 2) modificirana z različnimi variantami (Ti + dušik)

Fig. 9
Microstructure of high-speed S 6-5-2 (M. 2) steel modified in different ways (Ti + nitrogen)

Pri pretaljevanju brzoreznih in nekaterih drugih orodnih jekel je mogoče z dodatki dušika (npr. v obliki FeMnN ali FeCrN) vplivati na pogoje kristalizacije. V ilustracijo navajamo rezultate modifikacije brzoreznega jekla:

S 6-5-2 (M. 2) v treh variantah (slika 9)

B.143 Ti dodan v elektrodo v količini 0,1 %

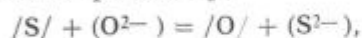
B.144 Ti dodan v elektrodo (0,1 %) + dušik v obliki FeCrN (0,03 % N)

B.149 Ti dodan v elektrodo (0,1 %) + dušik v obliki FeCrN (0,06 % N)

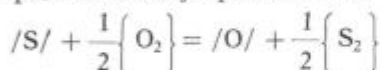
Na koncu naj omenimo, da poteka intenzivni razvoj osvajanja tehnologije legiranja kvalitetnih jekel z dušikom preko plinske faze pri visokih pritiskih. Ta tehnologija ima veliko perspektivo na področju izdelave nerjavnih jekel^{24, 25}.

Žveplo

Značilno za žveplo je, da se zelo lahko odstranjuje iz tekoče kovine med EPŽ-procesom. Transport žvepla poteka v smeri kovina-žlindra-plinska faza. Simultano poteka proces prenosa kisika iz žlindre v kovino po reakciji:



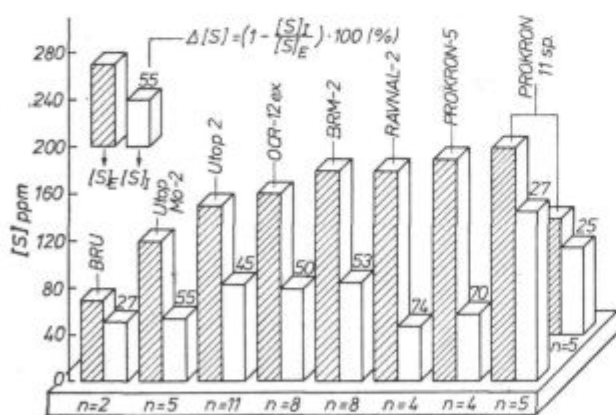
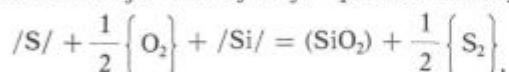
oziroma pri sodelovanju plinske faze



Pri standardni EPŽ praksi je vsebnost kisika pod kontrolo reakcij, ki potekajo med dezoksidanti in kisikom, npr.:



Kombinacija reakcij daje splošno reakcijo:



Slika 10

Obnašanje žvepla pri pretaljevanju nekaterih visoko legiranih kvalitetnih jeklih pri konstantni sestavi žlindre in geometriji elektrode in kokile

Fig. 10

Behaviour of sulfur in electro-slag remelting of certain high-alloyed steels at the same slag and the same electrode-mould geometry

S 6-5-2 (M. 2) Three variants-presented in Fig. 9,

B. 143 Ti added to electrode (0.1 %).

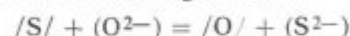
B. 144 0.1 % Ti added to electrode + 0.03 % N added in the form of FeCrN.

B. 149 0.1 % Ti added to electrode + 0.06 % N in the form of FeCrN.

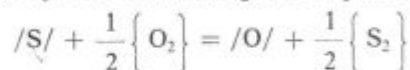
Finally it should be mentioned that investigations are being undertaken in the alloying of quality steels by high pressure nitriding. This technology has a great future especially in the manufacture of stainless steels^{24, 25}.

Sulfur

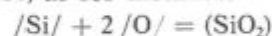
Sulfur is very easily removed from liquid metal in ESR proces. The transport of sulfur proceeds in the metal-slag-gas direction. Simultaneously the transport of oxygen from slag to metal proceeds according to the following reaction:



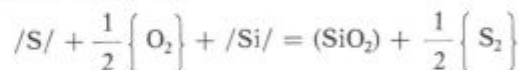
as well as by reaction with gaseous phase:



In standard ESR practice the oxygen content is controlled by reactions occurring between oxygen and deoxidizers, as for instance:



By combining the two reactions a general reaction is obtained:



The equilibrium constant of this reaction is:

$$a_s = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot K} \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}} \right)^{1/2}$$

From the above equation it follows that the degree of desulfuration in ESR process depends on the following important parameters:

- the basicity of slag,
- the chemical composition of steel, most of all the silicon content of steel,
- the partial pressure of oxygen in atmosphere above the slag.

The results of desulfuration of different grades of steel obtained in electro-slag remelting at the same slag and air atmosphere are presented in fig. 10¹. Ingot dimensions and the fill factor was also the same. It is clearly seen that desulfuration degree actually depends on steel composition, i. e. on oxygen activity of the liquid metal.

The influence of slag composition i. e. of the slag basicity all other parameters being constant is seen in fig. 11¹⁷. At the basicity of slag (% CaO) / (% SiO₂) ≥ 3, the ratio between the amounts of sulfur distributed on metal-slag-gaseous phase is practically constant.

oziroma ravnotežno konstanto:

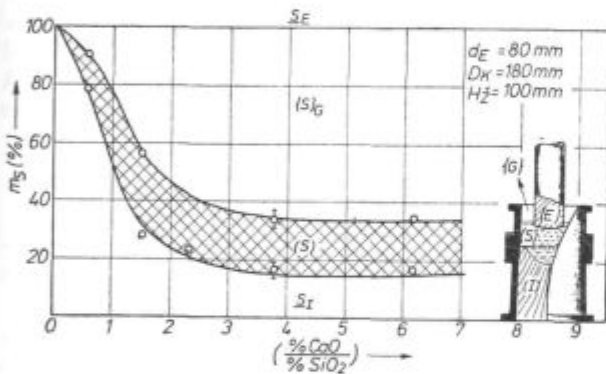
$$a_s = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot K} \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}} \right)^{1/2}$$

Iz te enačbe sledi, da je stopnja odžveplanja pri EPZ-postopku odvisna od treh pomembnih parametrov:

- a) bazičnosti žlindre (vpliv na aktivnost SiO_2),
- b) kemične sestave jekla (predvsem vsebnosti silicija v jeklu),
- c) parcialnega tlaka kisika v zračni atmosferi.

Na sliki 10 so ponazorjeni rezultati odprave žvepla pri pretaljevanju različnih kvalitiet jekla pri enaki sestavi žlindre in zračni atmosferi¹. Tudi dimenzije ingota in polnilni faktor sta bila identična. Iz teh rezultatov sledi, da je stopnja razžveplanja dejansko funkcija sestave jekla, oziroma aktivnosti kisika v tekoči kovini.

Vpliv sestave žlindre, oz. bazičnosti žlindre pri vseh ostalih konstantnih parametrih kaže slika 11¹⁷. Pri bazičnosti žlindre $(\% CaO)/(\% SiO_2) \geq 3$ je razmerje med količino žvepla, ki se porazdeli med kovino-žlindro-plinsko fazo, skoraj konstantno.



Slika 11

Porazdelitev žvepla med kovino-žlindro-plinsko fazo med pretaljevanjem nizko legiranega jekla. S_I , (S), S_G in S_E so vsebnost žvepla v ingotu, žlindri, plinski fazi in elektrodi

Fig. 11

Distribution of sulfur between metal-slag-gas plases in remelting of low alloyed steel. S_I , (S), S_G , S_E — sulfur content of ingot, slag, gaseous phase and electrode, respectively

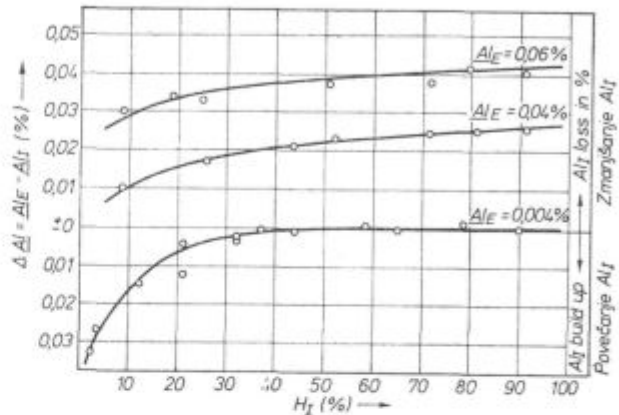
Aluminij

Dosedanje praktične izkušnje pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel, posebej velikih kovaških ingotov, so pokazale, da je kontrola aluminija pri EPZ-ingotih zelo dominanten metalurški problem^{4, 5, 6, 16}. Pri standardni praksi, tj. uporabi žlinder z visoko vsebnostjo Al_2O_3 in kontinuirani dezoksidaciji žlindre z Al. se opaža padec vsebnosti Al od noge proti glavi ingota^{11, 16}.

Slika 12 kaže spremembo vsebnosti aluminija $Al_E - Al_I$ (E = elektroda, I = ingot) z višino ingota pri različnih izhodnih aluminijih v elektrodi¹¹.

Aluminium

Practical experience obtained to the present in electro-slag remelting of structural steels, specially heavy forge ingots has shown that the control of aluminium content in ESR ingots is a dominant metallurgical problem^{4, 5, 6, 16}. In standard practice i. e. when using slag with a high Al_2O_3 content and at continuous deoxidation of slag with Al additions a decrease in the aluminium content of ingot has been observed in leg-head direction^{11, 16}.



Slika 12

Spremembe vsebnosti aluminija $Al_E - Al_I$ (E = elektroda, I = ingot) z višino ingota pri različnih vsebnostih aluminija v izhodni elektrodi¹¹

Fig. 12

Difference in aluminium content of electrode and ingot $Al_E - Al_I$ in dependence from ingot height at various initial aluminium content of electrode¹¹

The difference in the aluminium content of electrode and ingot $Al_E - Al_I$ (E — electrode, I — ingot) in dependence on ingot height at different initial aluminium content of electrode is presented in fig. 12¹¹.

A part of aluminium added to slag (approximately 15 %) is transferred to metal which makes it possible to control the aluminium content of obtained ingot⁵.

Slag composition exerts much higher influence on the aluminium content of ESR ingot. Due to the complexity and high research costs a theoretical model has been developed which together with the use of a mini-computer makes it possible to estimate the influence of various parameters.

The results of the investigations of this type in comparison with practical results obtained in electro slag remelting of a series of structural steels in laboratory and industrial conditions are given in fig. 13^{5, 15}.

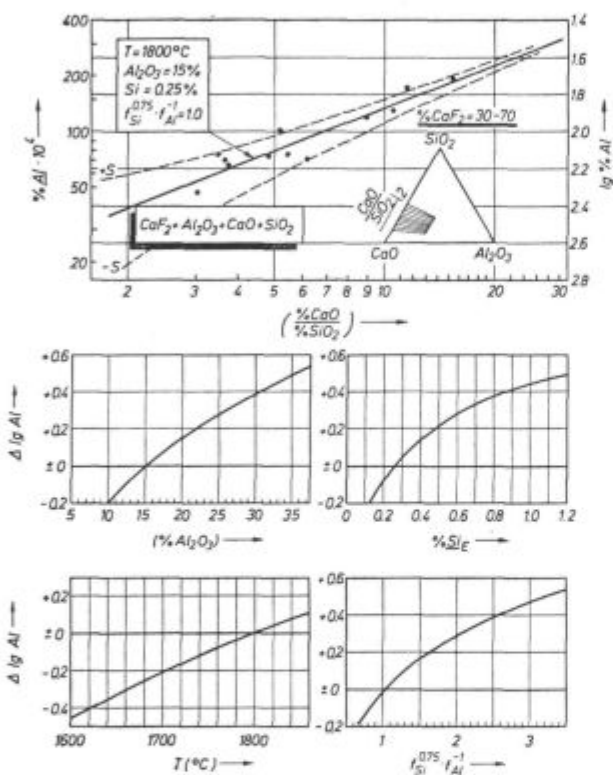
Titanium

The behaviour of titanium in ESR proces is rather similar to that of silicon. Its control is specially problematic in stainless steels with about 0.6 % Ti and up to 0.1 % Al²⁶. The control of titanium is very important in refining maraging steels and certain super-alloys.

Pri dodatku Al v žlindro del tega (okoli 15 %) prehaja v kovino in na ta način lahko vpliva na vsebnost Al v pretaljenem ingotu⁵.

Neprimerno večji vpliv na vsebnost aluminija v EPŽ-ingotu ima sestava žlindre. Zaradi kompleksnosti in dokaj visokih raziskovalnih stroškov takih raziskav smo razvili teoretični model, ki omogoča z uporabo mini-računalnika oceniti vplive različnih parametrov.

Na sliki 13 smo prikazali rezultate tovrstnih raziskav in jih primerjali s praktičnimi podatki pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel v laboratorijskih in industrijskih pogojih^{5, 15}.



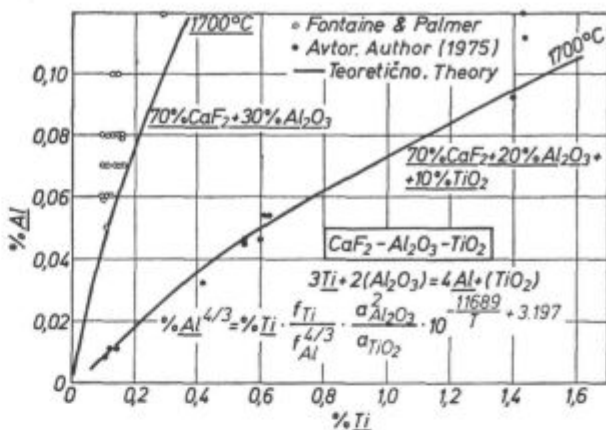
Slika 13
Vpliv različnih tehnoloških parametrov na vsebnost aluminija pri EPŽ-postopku

Fig. 13
Influence of various technological parameters on aluminium content of steel in ESR proces

Titan

Obnašanje titana pri EPŽ-postopku je dokaj podobno obnašanju silicija. Njegova kontrola je posebej problematična pri pretaljevanju nerjavnih jekel z vsebnostjo titana okoli 0,6 % in aluminija, nižjega od 0,1 %²⁶. Tudi pri pretaljevanju maraging jekel in nekaterih superzlitin je kontrola titana velikega pomena.

Naše izkušnje se nanašajo na pretaljevanje nerjavnih jekel tipa AISI 321 in različnih kvalitet maraging jekel^{5, 15}. Na sliki 14 je prikazana odvisnost med aluminijem in titanom za nekatera ma-



Slika 14
Odvisnost med aluminijem in titanom pri pretaljevanju maraging jekel vrste 18 NiCoMo

Fig. 14
Relationship between aluminium and titanium in electroslag remelting of maraging 18 NiCoMo steel

Our experience concerns electro slag remelting of AISI 321 steel and different grades of maraging steel.

The relationship between aluminium and titanium in maraging steel of 18 NiCoMo type is presented in fig. 14. The relationship has been calculated on the basis of the theoretical model and then compared to practically obtained data. A detailed description of these investigations has already been published^{5, 15}.

Other elements

A general review of the behaviour of other elements during electro-slag remelting can be seen in fig. 3.

Practical experience obtained to the present has shown that the control of a majority of residuals such as Pb, As, Sb, Sn, Cu, ... is not necessary if the slag composition is maintained within definite specified limits.

Although producers of ESR-slag give certain specifications for particular elements these informations are deficient and inaccurate. As for instance the following table 1 presents a specification of the standard ESR slag of CaF₂-Al₂O₃-CaO type⁶.

Lead

In electro-slag remelting of steel and superalloys lead is reduced and transferred to gaseous atmosphere in the form of vapour. Therefore PbO content is limited to 0.02 % maximum.

Arsenic

According to the thermodynamic stability of arsenic oxides arsenic starts to reduce after the melting of slag and leaves the melt in the form of As and As₂O₃ vapour⁶. Generally speaking there is only a few data on the behaviour of arsenic.

raging jekla, vrste 18 NiCoMo. Odvisnosti so izpeljane na osnovi teoretičnega modela in nato primerjane s praktičnimi podatki. Obširno so te raziskave opisane v literaturi^{5, 15}.

Ostali elementi

Splošni pregled o obnašanju ostalih elementov pri EPŽ-procesu je razviden iz slike 3. Dosedanje praktične izkušnje so pokazale, da kontrola večine rezidualnih elementov, kot so: Pb, As, Sb, Sn, Cu ni potrebna, če sestavo žlindre ohranimo v določenih, predpisanih mejah.

Ceprav proizvajalci EPŽ-žlinder navajajo določene specifikacije za posamezne elemente, so te informacije pomanjkljive in premalo precizne. Kot primer navajamo nekatere specifikacije za standardno EPŽ-žlindro, tipa $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ⁶. (Tabela 1)

Tabela 1: Nečistoče v EPŽ-žlindrah

Table 1: Impurities in ESR slags

Nečistoča Impurity	%
C	0,03
P	0,005
S	0,02
PbO	0,02
Si_2O_3	0,002
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,20
FeO	0,20
MnO	0,20
MgO	0,20

Svinec

Med pretaljevanjem jekel in superzlitin se svinec reducira in v obliki pare zapuša žlindro, oziroma prehaja v plinsko atmosfero. Zato je vsebnost PbO omejena na maksimalno vrednost 0,02 % PbO.

Arzen

Sodeč po termodinamični stabilnosti njegovih oksidov, se ta takoj, ko je žlindra raztaljena, začne reducirati in zapuša žlindro kot As ali As_2O_3 — pare⁶. Na splošno o njegovem obnašanju ni veliko podatkov.

Fosfor

Pri standardni EPŽ-praksi niso dani pogoji za odpravo fosforja, ker je oksidacijski potencial žlindre zelo nizek. V literaturi obstaja nekaj po-

Phosphorus

In standard ESR practice dephosphorization is not possible due to a very low oxidation potential of ESR slag. However, certain data have been published on dephosphorization in electro-slag remelting obtained by the use of $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ slag with a high FeO and low SiO_2 content.

Carbon

The control of carbon represents no problem in electro slag remelting of steels with carbon content over 0.1 %. However, certain measures have to be taken to assure a low carbon content of slag when remelting steel with a low carbon content (e.g. stainless steels with carbon content below 0.04 %) and specially in the case of super alloys. It has been determined that carbon present in slag can be easily transported to metal during remelting. This transport of carbon probably proceeds by diffusion of carbide ions which are subsequently oxidised to carbon.

CONCLUSIONS

The presented review of the behaviour of elements in electro-slag remelting of quality steels and superalloys can not be considered as complete, however it offers certain informations and suggestions which can help to better understanding of the problem which has become very actual due to the introduction of computer control of ESR proces.

Generally, it can be stated that there is a serious deficiency in the data on the behaviour of particulate elements during electro-slag remelting. Data on high-temperature thermochemistry of ESR-slags are also lacking. As a result of such situation ERS-practice is still based on empirical work in a higher extent than on corresponding theoretical models, which help to deepen our knowledge and represent much better basis for the introduction of computer control of ESR proces^{5, 15}.

Literatura — References

1. B. Koroušić: *Želez. zbornik* 7, št. 1 (1973), 23—29.
2. W. Holzgruber, M. Kroneis, A. Schneidhofer: *In Proc. Second International Symposium on Electroslag and Other Special Melting Technologies*, Vol. I. Pittsburgh: Mellon Institute, 1969.
3. W. Holzgruber, E. Ploeckinger: *Stahl u. Eisen* 88, 12 (1968), 638—48.
4. B. Koroušić: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* J. 122, H. 7 (1977), 287—291.
5. B. Koroušić, W. Holzgruber: *BHM. J.* 123, H. 1 (1978), 17—22.
6. R. H. Nafzieger et al: *The electroslag melting process*, U. S. Bureau of Mines, *Bulletin* 669 (1976).
7. W. Holzgruber: Paper No. 139 presented at Electro-Heat Conference, Brighton, England, 1968.
8. A. Choudhury, R. Jauch, H. Hinze, H. Scheidig: *Proc. Third International Symposium on Electroslag and Other Special Melting Technology*, Vol. II, p. 159. Pittsburgh: Mellon Institute, 1971.

datkov o odpravi fosforja pri EPŽ-postopku z uporabo žlinder $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ z visoko vsebnostjo FeO in nizko vsebnostjo SiO_2 .

Ogljik

Pri pretaljevanju jekel z vsebnostjo ogljika nad 0,1 % ni problematična njegova kontrola. Toda pri pretaljevanju jekel z nizko vsebnostjo ogljika (npr. nerjavnega jekla z vsebnostjo ogljika pod 0,04 %), in posebej pri pretaljevanju superzlitin, so potrebni določeni ukrepi, da je vsebnost ogljika v žlindri nizka. Ugotovljeno je, da ogljik, ki je prisoten v žlindri, dokaj lahko prehaja v kovino med procesom pretaljevanja. Transport ogljika verjetno poteka preko karbidnih ionov, ki se nato oksidirajo v ogljik.

ZAKLJUČKI

Opisani pregled o obnašanju elementov pri elektrožlindrnem postopku pretaljevanja kvalitetnih jekel in superzlitin ne predstavlja zaokroženo celoto. Toda nadejamo se, da daje informacije in sugestije, ki naj bi vodile do boljšega razumevanja problema, ki je danes z uvajanjem računalniškega vodenja EPŽ-procesa postal zelo aktualen.

Na splošno lahko ugotovimo, da so informacije o obnašanju posameznih elementov, predvsem pa o termokemiji EPŽ-žlinder pri visokih temperaturah zelo pomanjkljive. Posledica tega stanja je, da se praksa še vedno opira bolj na empirične izkušnje in znatno manj na teoretične modele, ki omogočajo poglobitev znanja, predvsem pa nudijo boljšo osnovo za računalniško vodenje procesa rafinacije.

9. M. Wahlster, R. Schumann: In Proc. Fourth International Symposium on Electroslag Remelting Processes, pp. 337—45. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1973.
10. B. Koroušić: *Železarski zbornik* 2 (1974), 89—99.
11. H. Kajioka, K. Yamaguchi, N. Sato, K. Soejima, S. Sakaguchi: In Proc. Fourth International Symposium on Electroslag Remelting Processes, pp. 102—14. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1973.
12. F. A. Kirk: Recent Developments in Tool Steels, Part 2. The Electroslag Process. *Steel Times*, v. 192, No. 2, February 1969, pp. 87—90.
13. C. F. Knights, R. Perkins: In *Electroslag Refining* London, The Iron and Steel Institute (1973).
14. M. M. Klyuev, A. E. Kablukovskii: (*Metallurgy of Electroslag Remelting*). Metallurgia, Moscow, 1969, 256 pp.
15. B. Koroušić: *Congres International sur la Physico-Chimie de la fonte et de l'acier* Versailles (1978).
16. H. Jäger, G. Kühnelt: *Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte* 120 J. H. 9 (1975) S. 423—429.
17. B. Koroušić: Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, Nal. 720 (1979)
18. W. Holzgruber, A. Schneidhofer, L. Jäger: *International Symposium of Special Electro-Metallurgy*, Kiev, 1972.
19. B. I. Medovar, V. L. Artamanov in ostali: *International Symposium of Special Electro Metallurgy*, Kiev, 1972.
20. Ju. V. Lataš, B. I. Medovar: »Elektrošlakovi pereplav«, *Metallurgija* (Moskva), 1970, 29.
21. Y. Nakamura, K. Haroshima: 92nd Meeting of ISIJ, Oct. 2—4 (1976) Sendai.
22. C. Gatellier, M. Olette: *Revue de Metallurgie — Juin* (1979) s. 377—386.
23. K. Narita: *Trans. ISIJ*. Vol. 15 (1975) S. 145—152.
- 23a. B. Koroušić, F. Vodopivec, J. Rodič, A. Rodič, J. Pšeničnik: *Zel. zbornik* 12, št. 3 (1978), 87—97.
24. Ch. Kubisch, W. Holzgruber: In Proc. Third International Symposium on Electroslag and Other Special Melting Technology, Vol. III. pp. 267—84. Pittsburgh: Mellon Institute, 1971.
25. W. Holzgruber: Personal Communication.
26. I. Kašik, I. Petrman: Proc. 2th Czechoslovak — Japanese joint symp. on metallurgical problems of nuclear power equipment production (1979).

O vplivu bakra in kositra na vročo krhkost litega konstrukcijskega jekla z 0,12 % C in 1,2 % Mn

M.Torkar* in F. Vodopivec*

A. UVOD

Z vplivom oligoelementov na preoblikovalnost jekel smo se ukvarjali že v preteklosti¹ in pojasnili njihovo obnašanje v obpovršinski plasti jekla med škajanjem. Pokazala se je potreba, da bi vpliv oligoelementov na preoblikovalnost opredelili v selektivnejši obliki ter preverili in dopolnili merila o vplivu njihove množine na preoblikovalnost z upoštevanjem lite strukture jekla. Omejili smo se na obravnavo učinka bakra in kositra, ki sta najbolj pogosta v jeklih in s stališča predelavnosti najbolj škodljiva zaradi obogatitve pod škajo.

B. NAMEN DELA

Postopek industrijskega ogrevanja jekla pred vročim valjanjem ne nudi veliko možnosti, da bi odpravili selektivno oksidacijo, ki je naravna posledica nastajanja škaje pri ogrevanju jekla. Debelino in sestavo škaje je mogoče spreminjati s spremembo atmosfere in temperature v peči, vendar to ne vpliva zaznavno na selektivno oksidacijo. Ta izrine iz škaje elemente, ki imajo manjšo prosto energijo tvorbe oksidov kot železo in jih bogati v kovini pod škajo. Dosedanje raziskave^{2, 3, 4, 5} kažejo, da je vpliv oligoelementov na preoblikovalno sposobnost najbolj izrazit pri jeklu, ogretem pred vročo deformacijo na 1150 °C (sl. 1).

Če ingote in brame pred zalaganjem na ogrevanje za valjanje ohladimo do temperature, ko se izvrši prekristalizacija površine, se poruši groba lita struktura ob površini in izboljša deformacijska sposobnost jekla ob površini. Tak ukrep zmanjša vročo krhkost jekla z 0,16 % ogljika in 1,2 % mangana ter nadpovprečno vsebnostjo aluminija in dušika⁶.

Zanimalo nas je, ali ta sprememba v načinu ogrevanja vpliva tudi na pokljivost v vročem, ki je posledica oligoelementov.

C. EKSPERIMENTALNO DELO

Odločili smo se, da uporabimo za preizkuse modificirano metodo⁷ vročega upogiba po Bornu⁸ in Melfordu⁹, vendar z uporabo litih vzorcev, kot

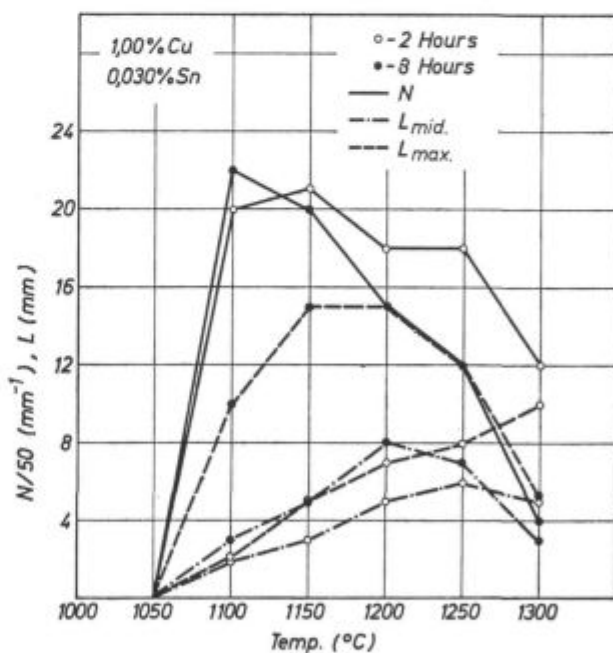
On the influence of copper and tin on the hot shortness of as cast structural steel with 0.12 % C and 1.2 % Mn

A. INTRODUCTION

In a previous work¹ the influence of residuals on the workability of steel was investigated and an explanation for their behaviour in the subscale layer of steel was proposed. However, a more selective determination of the influence of residuals on the hot workability was required considering the structure of as cast steel. The present investigation has been limited to the influence of copper and tin since they are most frequently found in steel and because of their enrichment in subscale layer which results in a very harmful influence on the workability of steel.

B. AIM

The heating proces before hot rolling does not offer great possibilities to avoid the selective oxidation which is a natural consequence of scaling. The thickness and the composition of



Slika 1

Odvisnost med temperaturo, številom (N), maks. dolžino (L_{max}) in povprečno dolžino (L_{mid}) razpok na površini jekla pri upogibu po 2 in 8 urah ogrevanja.

Fig. 1

The relationship between temperature, number (N), max. length (L_{max}) and the middle length (L_{mid}) of cracks on bent steel surface after 2 and 8 hrs heating.

* SZ Metalurški inštitut, Ljubljana, Jugoslavija

je predložil Schmitz¹⁰ z 20 % natezno deformacijo. Najprej smo s poizkusi preverili uporabnost metode in njeno selektivnost pri različnih sestavah jekel in pri različnih temperaturah ogrevanja pred vročo deformacijo.

Preizkuse smo nato nadaljevali pri konstantni temperaturi 1150 °C, pri kateri se je v predhodnih preizkusih pokazal največji negativni vpliv oligoelementov.

Površinske napake, ki nastajajo pri ohlajanju, segrevanju in predelavi blokov, so pogosto vezane na kristalizacijsko strukturo jekla. Večja vsebnost oligoelementov, bakra, kositra, antimona ali aluminija in dušika zmanjšuje duktilnost jekla v prvi fazi valjanja ali kovanja. Izkušnje iz industrije kažejo, da je jeklo veliko bolj občutljivo na pojav razpok pri valjanju ingotov, kot pri valjanju gredic iz istega jekla, kljub temu da je temperatura ogrevanja pred valjanjem podobna. Do sedaj še ni splošno zadovoljive teorije, ki bi pojasnjevala nezadostno duktilnost površine. Vzrok teh nejasnosti je v tem, da so bile vse preiskave duktilnosti jekla izvršene na vzorcih, ki so bili že predhodno predelani in temperaturno transformirani. Zato je bila struktura preiskovanih jekel drugačna kot je struktura, ki nastane pri kristalizaciji jekla v blokih. Iz tega sledi, da metodika preizkušanja preoblikovalnosti, ki ne zajema vpliva transformacije, ne more biti ustrezna za postavljanje realnih zaključkov o preoblikovalnosti jekla v blokih z lito strukturo¹¹. Zato je metoda, ki upošteva tudi strukturo kristalizacije, bistveno primernejša za ugotavljanje porekla in vzrokov površinskih napak na površini blokov med prvimi prehodi skozi valje.

Zahtevi po ohranitvi kristalizacijske strukture je mogoče ustreči z modifikacijo metode vročega upogibanja, pri kateri se vroče upogibajo vzorci z lito strukturo.

S kvantitativnim ovrednotenjem napak na upognjeni površini je mogoče opredeliti objektivne parametre za interpretacijo različnih faktorjev na vročo krhkost površine bloka.

Deformabilnost smo kvantificirali tako, da smo na konveksni strani vzorca prešteli razpoke in izmerili njihovo dolžino.

1. Sestava jekel

Za preiskave smo uporabili osnovno jeklo z 0,12 % ogljika in 1,2 % mangana, ki je znano kot zelo občutljivo na pojav razpok pri vroči deformaciji. Osnovni sestavi smo dodali od 0,15 do 0,85 % bakra in 0,011 do 0,050 % kositra (tabela 1). Ta interval pokriva količine oligoelementov, ki jih običajno najdemo v jeklih. Preiskave smo izvršili na litih vzorcih, ki so bili pred zalaganjem na ogrevanje ohlajeni — prekristalizirani, ali založeni vroče in brez prekristalizacije.

scale can be controlled by changing the temperature and the gas composition of furnace atmosphere, however these means have no significant effect on selective oxidation. The elements of lower free energy of formation of oxides as compared to iron are expelled out of scale and enriched in the surface layer of steel beneath the scale.

Earlier investigations^{2,3,4,5} showed that the harmful influence of residuals on the workability of steel is most pronounced in steel heated to 1150 °C before the hot deformation (fig. 1).

The hot workability of ingot surface is significantly improved if ingots are cooled under the austenite transformation temperature in order to modify the as cast structure of ingot surface and then heated to rolling temperature. This practice was used to improve the hot workability of 0,16 C, 1,2 Mn steel with aluminium and nitrogen content in excess of the average values⁶. It was interesting to find out whether the transformation influences the hot shortness caused by the presence of residuals also.

C. EXPERIMENTAL

Modified⁷ hot bending tests according to Born⁸ and Melford⁹ with as cast samples as proposed by Schmitz¹⁰ and 20 % of stretching were applied. The applicability and selectivity of the method was verified by preliminary tests carried out on steels of different composition and heated at different temperatures before the deformation. After the preliminary trials all hot deformation tests were carried out at the same temperature 1150 °C since the harmful influence of residuals is the strongest at this temperature.

Surface defects which occur at cooling, heating and rolling of ingots are often associated with the solidification structure of steel. Increased amount of copper, tin, antimony or aluminium and nitrogen decrease hot ductility in the first passes of rolling or forging. Industrial experience has shown that steel is much more sensitive to surface cracking when rolling ingots as compared to billets despite similar rolling temperature.

The reason why it was frequently difficult to explain poor hot workability of steel surface is in the fact that ductility tests have been performed on samples which have previously endured transformation, i. e. the structure of steel was not the same as that of as cast ingots. Consequently, the workability tests which do not account for the transformation are not suitable and therefore can not be used for a reliable determination of hot workability of as cast steel¹¹. Only the workability tests which take into account the actual structure make it possible to determine the causes for surface cracking of ingots at the start of hot working.

Tabela 1: Sestava jekel
Table 1: Steel composition

Vzorec Sample	C	Si	Mn	Cu	Sn	Sb
11 H 11 V	0,07	0,59	1,18	0,15	0,011	0,005
12 H 12 V	0,06	0,45	1,03	0,16	0,024	0,005
21 H 21 V	0,12	0,57	1,15	0,18	0,019	0,005
22 H 22 V	0,11	0,51	1,08	0,15	0,048	0,006
31 H 31 V	0,11	0,58	1,15	0,23	0,010	0,006
32 H 32 V	0,11	0,56	1,13	0,25	0,024	0,005
41 H 41 V	0,12	0,59	1,22	0,25	0,033	0,005
42 H 42 V	0,11	0,56	1,16	0,24	0,050	0,004

51 H 51 V	0,09	0,63	1,26	0,45	0,017	0,005
52 H 52 V	0,08	0,60	1,17	0,43	0,019	0,005
61 H 61 V	0,12	0,62	1,24	0,43	0,022	0,006
62 H 62 V	0,12	0,64	1,24	0,44	0,047	0,005
71 H 71 V	0,11	0,63	1,30	0,84	0,010	0,005
72 H 72 V	0,10	0,63	1,29	0,84	0,021	0,005
81 H 81 V	0,12	0,67	1,35	0,89	0,030	0,006
82 H 82 V	0,12	0,64	1,28	0,86	0,046	0,004

2. Rezultati

Pregled natezne površine neprekristaliziranih vroče upognjenih vzorcev (sl. 2) pokaže, da z naraščanjem količine bakra v jeklu postajajo razpoke vse daljše, globlje in bolj odprte.

Bistveno drugačna je natezna površina prekrystaliziranih vroče upognjenih vzorcev iz istih jekel (sl. 3). Na prekrystaliziranem jeklu se pojavijo podobne razpoke pri približno 0,80 % bakra, kot pri neprekristaliziranem jeklu s približno 5 krat manjšo količino bakra. Vidi se, da prekrystalizacija pred ogrevanjem bistveno zmanjša vročo krhkost površine jekla zaradi oligoelementov.

Makrostruktura litih vzorcev pokaže, da so v jeklu s povečano količino bakra avstenitna zrna velika, v jeklu s povečano količino kositra pa precej manjša (sl. 4 do 7). Zaradi prekrystalizacije se zmanjšajo avstenitna zrna (sl. 8).

Razpoke, ki nastanejo na natezni strani preizkušancev, so tem globlje, čim daljše so in čim večja so avstenitna zrna. Globina razpok naraste do 4 mm z večanjem količine bakra od 0,15 do 0,85 %, pri vsebnosti kositra 0,011 %. Povečanje globine razpok je minimalno pri nizkem bakru 0,15 % in naraščajoči količini kositra od 0,011 do 0,047 % (sl. 9). Na sliki 10 se vidi, da je s prekrystalizacijo doseženo bistveno zmanjšanje globine razpok tudi pri jeklu z 0,85 % bakra in 0,047 % kositra.

Značilna je oblika razpok. Večinoma so zelo pokončne na upognjeno površino in so interkrystalne. Dno razpok ni koničasto, temveč je podobno črki U. To pomeni, da ima slabo deformacijsko

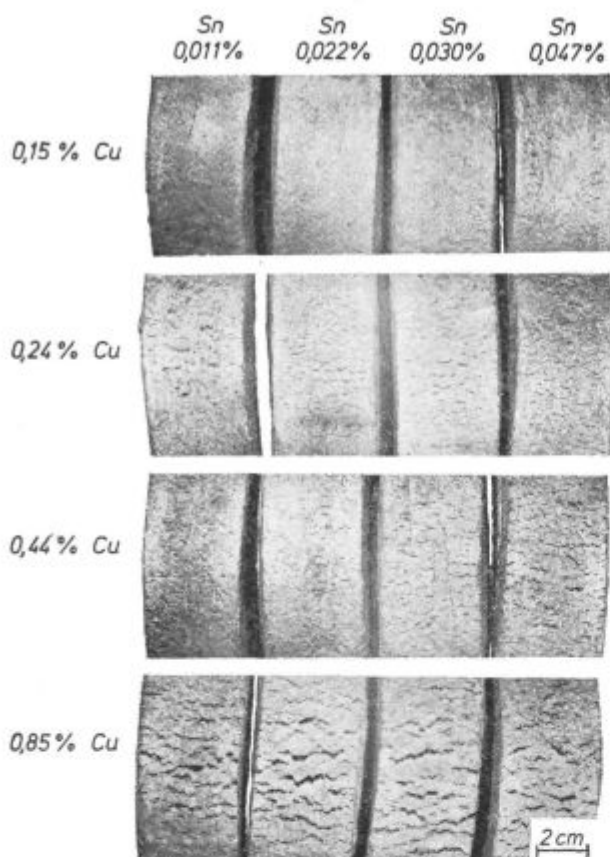
This requirement can be satisfied applying as cast samples for hot bending test. The quantitative evaluation of defects on bent surface helps to obtain the informations necessary to explain the influence of various factors on the hot shortness of ingot surface. For this reason the measurement of the length and counting of the number of cracks were performed on the convex side of deformed sample.

1. Steel composition

Basic steel composition was: 0.12 % C, and 1.2 % Mn. This type of steel has been known as highly susceptible to cracking at hot deformation. Copper and tin content of the steel was within 0.15–0.85 % and 0.011–0.050 % range respectively, as can be seen in table 1. The usual contents of tin and copper in this type of steel lie within these ranges. The tests were carried out on as cast samples which were charged to heating furnace either cold i. e. after austenite transformation or hot, i. e. without the transformation.

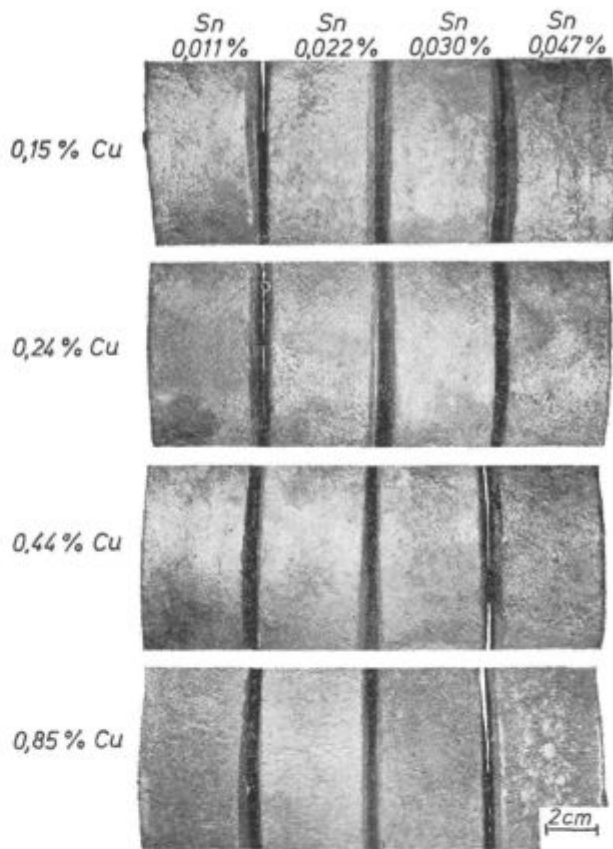
2. Results

Strained surface of the nontransformed hot deformed samples shows (fig. 2) that cracks become longer, deeper and more open with increasing content of copper in steel. The surface of hot deformed samples of the same composition, subjected to the transformation before heating to the deformation temperature, is quite different as can be seen from fig. 3. Surface cracks on the transformed samples with 0.80 % Cu are similar to those in nontransformed samples with approx. five times lower copper content. Hence, the transformation of austenite before heating to the tem-



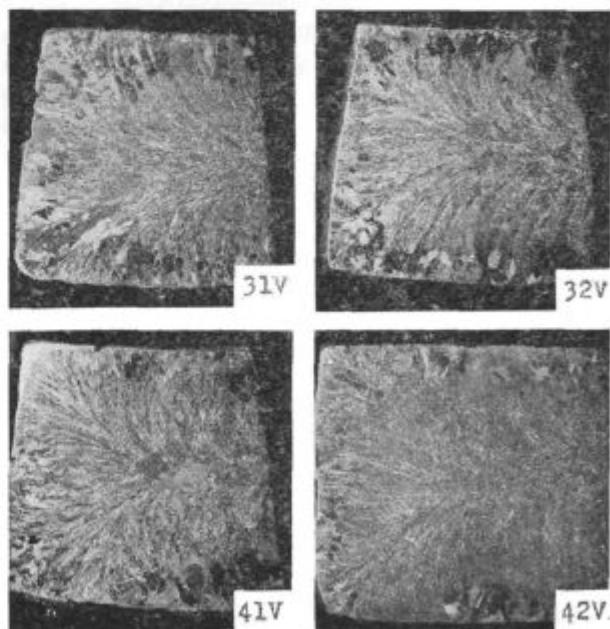
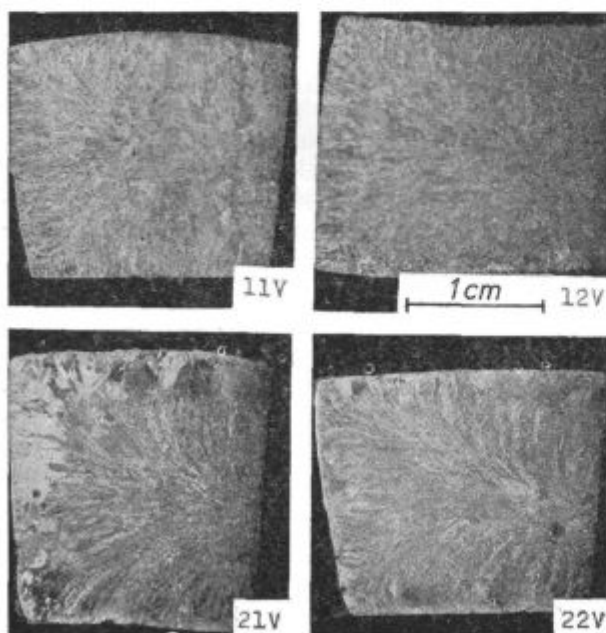
Slika 2
Upognjeni preizkušanci ohlajeni s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije.

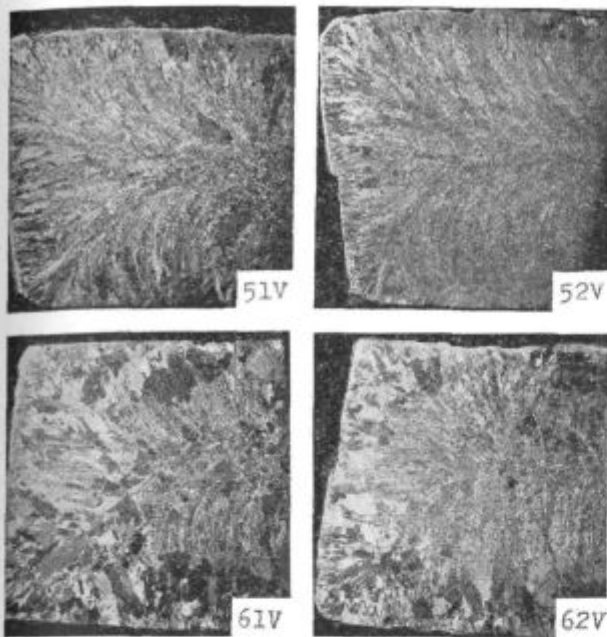
Fig. 2
Samples deformed after cooling from solidification to deformation temperature.



Slika 3
Upognjeni preizkušanci ohlajeni s temperature kristalizacije na sobno temperaturo in ogreti na temperaturo deformacije.

Fig. 3
Samples deformed after cooling from solidification to room temperature and heating to deformation temperature.

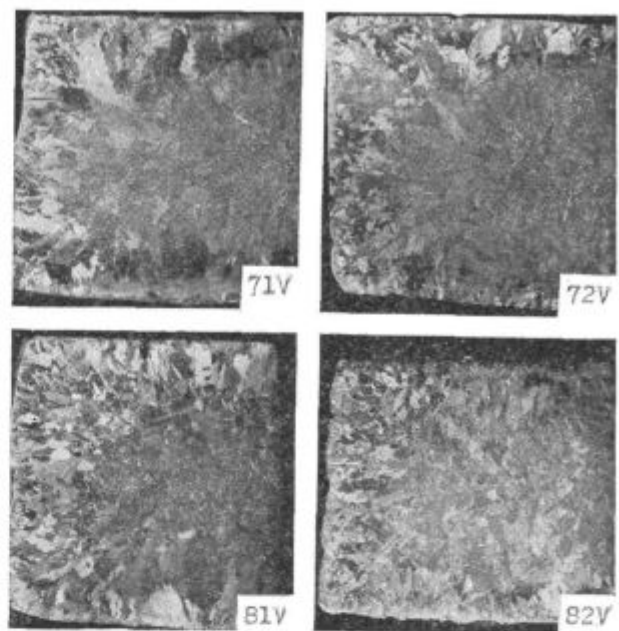




Slike 4 do 7

Makrostruktura prečnega preseka preizkušancev iz različnih jekel, ki so bili ohlajeni s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije.

spodobnost samo meja, ki je oslabiljena zaradi penetracije bakra. Brž ko ni več opaziti večje obogatitve, se razpoka ustavi in meja avstenitnega zrna lahko brez škode prenese raztežno deformacijo. Povečanje količine bakra vodi k rahlemu



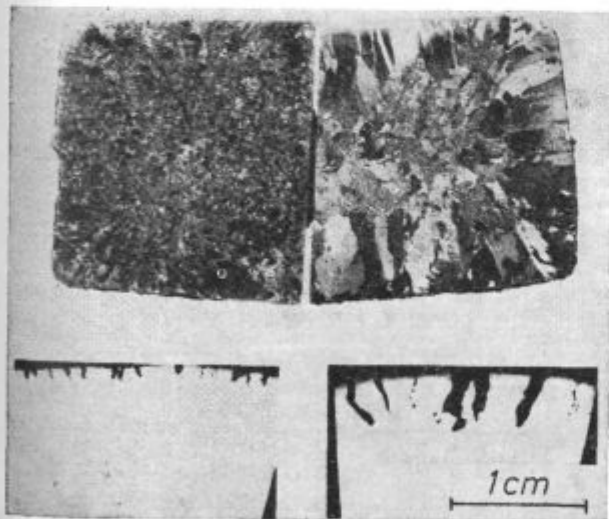
Figs. 4 to 7

Macrostructure of a cross-section of samples of different steels cooled from solidification to deformation temperature.

perature of deformation significantly decreases the hot shortness of steel surface due to residuals.

Macrostructure of as cast samples shows bigger grains of austenite in steel with increased copper content as compared to the steel with increased amount of tin (figs. 4 to 7). Transformation decreases the grain size of austenite (fig. 8).

Surface cracks are the deeper and longer the coarser is the grain of austenite. The depth of cracks amounts to 4 mm when copper content of steel increases from 0.15 % to 0.85 % at 0.011 % Sn. The lowest increase in crack depth is observed at 0.15 % Cu and at increasing tin content from 0.011 to 0.047 % Sn (fig. 9).

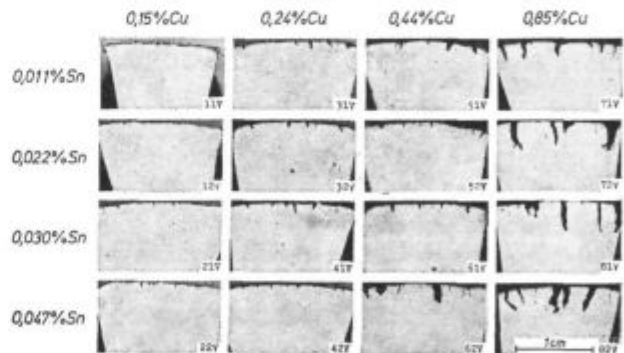


Slika 8

Makrostruktura preizkušanca, ki je bil ohlajen (desno) in ogret (levo) na temperaturo deformacije. Jeklo z 0,86 % Cu in 0,046 % Sn.

Fig. 8

Macrostructure of samples heated (left) and cooled (right) to deformation temperature showing surface cracks formed by bending. Steel with 0.86 % Cu and 0.046 % Sn.



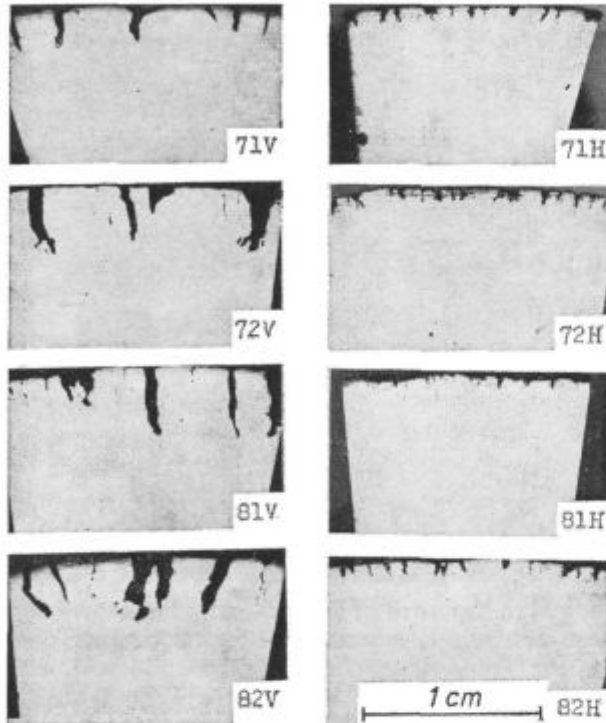
Slika 9

Prečni presek upognjenih preizkušancev, ki so bili ohlajeni na temperaturo deformacije.

Fig. 9

Cross-section of bent as cast samples cooled to deformation temperature.

zmanjšanju gostote razpok (sl. 11), obenem raste dolžina in globina razpok. Tudi povprečna dolžina razpok raste skoraj linearno z naraščanjem količine bakra in kositra. Kaže, da vpliv bakra prevladuje nad vplivom kositra, ki povzroča več razpok, ki so bolj plitve kot pri vzorcih z visokim bakrom (sl. 9).



Slika 10

Globina razpok nastalih pri vročem upogibu na jeklih ohlajenih (levo) in ogretilih (desno) na temperaturo upogiba.

Fig. 10

Depth of cracks generated by hot bending in steels cooled (left) and heated (right) to the deformation temperature.

3. Industrijski preizkus

Kljub selektivnosti metode, ki je bila potrjena z razlikami v deformabilnosti jekel z različnim dodatkom bakra in kositra, je mogoče trditi, da je metoda uspešna šele, ko laboratorijske rezultate potrdi tudi industrijski preizkus.

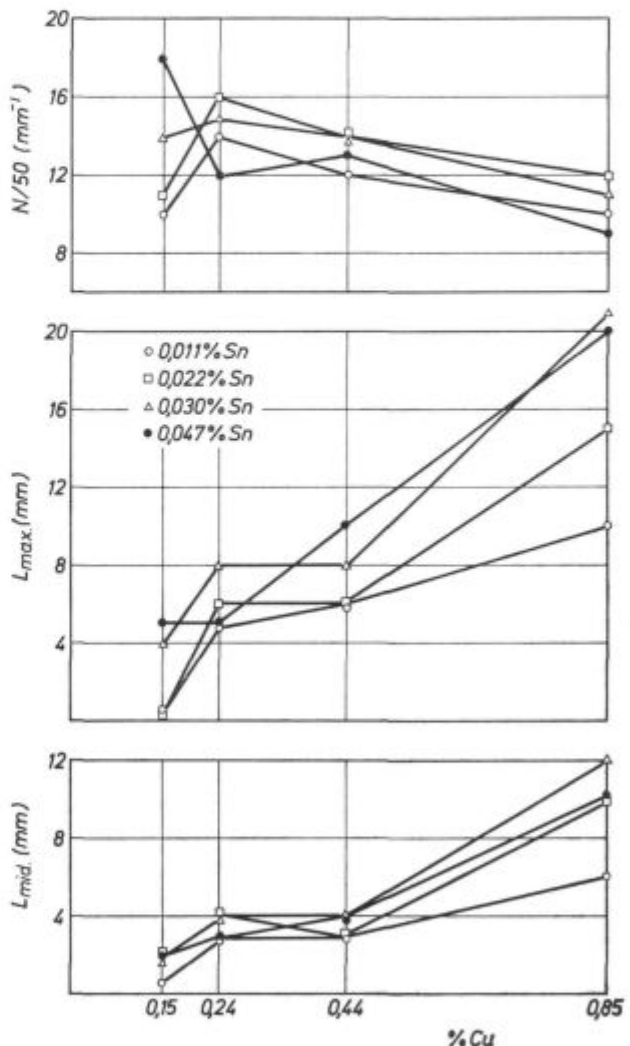
V 8-tonski obločni peči smo izdelali enako jeklo z 0,89 % bakra in 0,032 % kositra in vlili dva 4-tonska ingota. Enega smo po vlišanju, pred zalaganjem na ogrevanje, ohladili do temne površine in s tem dosegli prekrizalizacijo, drugega smo vročega takoj po stripanju dali v peč na ogrevanje za valjanje. Nato smo oba bloka izvaljali enako. Prekrizaliziran blok je dal slabe z bistveno boljšo kvaliteto površine (sl. 12, 13).

Rezultati industrijskega preizkusa potrjujejo reprezentativnost preizkusa vročega upogibanja,

It is clear from fig. 10 that the transformation significantly decreases the depth of cracks even in the samples containing 0.85 % Cu and 0.047 % Sn.

The shape of cracks is very characteristic. In a majority of cases the cracks are approx. perpendicular to the surface strained at bending. The bottom of cracks is U-shaped and shows that only boundaries weakened by penetration of copper and tin display poor workability. Crack propagation stops at the depth where the grain boundary is not enriched anymore in copper, unmodified grain boundaries of austenite sustain tensile deformation without cracking.

An increase in the content of copper in steel results in a slight decrease in the number of surface cracks per unit area (fig. 11), however the length and the depth of cracks increase. The ave-



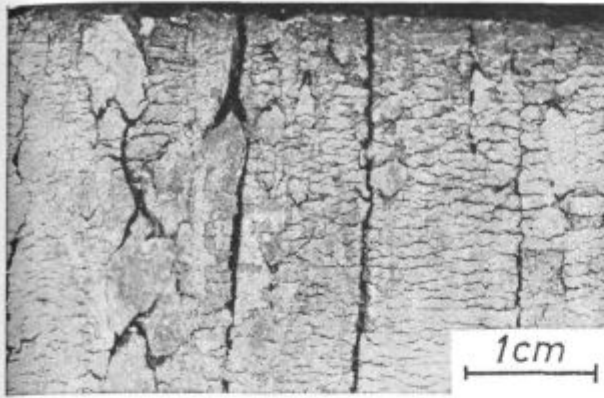
Slika 11

Vpliv naraščanja količine bakra in kositra na število (N), max. dolžino (L_{max}) in povprečno dolžino (L_{mid}) razpok na površini jekla.

Fig. 11

Influence of copper and tin on the number (N), the max. length (L_{max}) and the middle length (L_{mid}) of cracks on steel surface.

ki je pokazal, da je z ohlajanjem vzorcev po vlivanju mogoče zmanjšati pokljivost površine jekla z lito strukturo in z 0,85 % bakra.

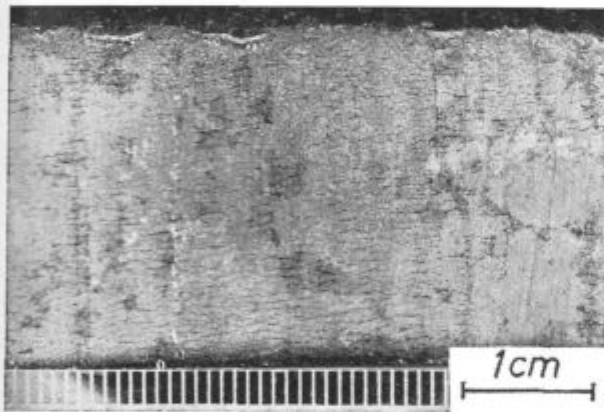


Slika 12

Površina vroče založenega industrijskega ingota po valjanju v gredico 135 × 135 mm.

Fig. 12

Surface of hot soaked industrial ingot after rolling to 135 × 135 mm billets.



Slika 13

Površina hladno založenega industrijskega ingota po valjanju v gredico 135 × 135 mm.

Fig. 13

Surface of cold soaked industrial ingot after rolling to 135 × 135 mm billet.

D. SKLEPI

Preizkus vročega upogibanja je bil uspešno uporabljen za ugotavljanje pokljivosti jekla zaradi selektivne oksidacije. Ocenitev števila in dolžine razpoka na površini, deformirani z natezno deformacijo, je omogočila opredelitev vpliva bakra in kositra na pokljivost jekla.

rage length of cracks increases almost proportionally to the increasing amount of copper and tin. It seems that the influence of copper is more harmful than that of tin. This element causes a higher number of cracks of lower depth as compared to that observed in samples with a high copper content (fig. 9).

3. Industrial test

The selectivity of the method was confirmed by determination of the individual influence of copper and tin on the hot shortness of steel. It can not be, however, considered as successful unless a good agreement between laboratory results and results of industrial test is found. Therefore, an industrial test was carried out on two 4 ton ingots of a steel containing 0.89 % Cu and 0.032 % Sn, made in a 8 tons electric arc furnace. One ingot was cooled after stripping to »black surface« temperature to obtain the transformation whereas the other was charged to heating furnace immediately after stripping. Both ingots were heated to the same temperature and rolled in the same way. A much better quality of slab surface was obtained from the ingot which endured transformation before heating (fig. 12) as compared to the other ingot (fig. 13). Consequently, the industrial test confirmed the validity of the hot bending test which showed that the hot shortness was decreased when 0.85 % Cu steel with as cast structure was submitted to the transformation of austenite before heating to deformation temperature.

D. CONCLUSIONS

The hot bending test was successfully applied for the estimation of the hot shortness of steel caused by selective oxidation. The assessment of the number and the length of surface cracks on strained surface of deformed samples made it possible to determine the influence of the content of copper and tin on the hot shortness of steel. The use of as cast samples made it possible to connect the results of the bending test to the behaviour of blocks at industrial rolling.

Coarser grains and a lower number of deeper and longer cracks are observed in steel with increased copper content. At higher content of tin a lower grain size and a higher number of shorter cracks of lower depth are found.

The cooling of as cast steel below the transformation temperature before heating to the rolling temperature made it possible to attain a considerable improvement of hot workability. Cold soaked steel with 0.85 % Cu displayed a similar hot workability as hot soaked steel with approximately 0.15 % Cu.

Uporaba litih preizkušancev je omogočila povezavo med rezultati, dobljenimi pri vročem upogibu, s ponašanjem blokov pri industrijskem valjanju.

V jeklih z mnogo bakra so kristalna zrna večja, razpoke manj pogoste, dolge in globoke. Če v jeklu prevladuje vpliv kositra, so zrna manjša, razpoke krajše, bolj številne in manj globoke. S prekristalizacijo litega jekla pred ogrevanjem za vroče valjanje je mogoče pomembno zmanjšati pokljivost.

S prekristalizacijo jekla z 0,85 % bakra je mogoče doseči enako vročo krhkost pri vročem upogibu in pri valjanju blokov, kot pri neprekristaliziranem jeklu s približno 0,15 % bakra.

Literatura - References

1. L. Kosec, F. Vodopivec, R. Tixier: *Métaux — Corrosion Industries*, May 1969, 525, 1—17.
2. D. A. Melford: *JISI* 204, 1966, 495—496.
3. G. Schönewolf, G. Blöhm, H. J. Grübler, S. Richter: *Neue Hütte*, Heft 12, Dec. 1979, 462—466.
4. M. Torkar, F. Vodopivec, J. Arh: *Železarski zbornik* 4, 1979, 161—170.
5. M. Torkar, F. Vodopivec: *Poročilo MI*, Ljubljana 1977.
6. J. Arh, F. Vodopivec: *Železarski zbornik* 4, 1970, 259 do 264.
7. M. Torkar: *Magistrsko delo*, FNT Ljubljana, 1980.
8. K. Born: *Stahl und Eisen* 73, 1953, 1268—1280.
9. D. A. Melford: *JISI* 200, 1962, 290—299.
10. J. A. Schmitz: *AE* 1973, 44, 207—211.
11. F. Vodopivec: *Hot Working and Forging Processes*, The Metals Society, London, 1980, 148.

O strukturi in vroči krhkosti litega jekla z 0,16 % C in dodatki aluminija, mangana, dušika in žvepla

On the structure and hot brittleness of as cast 0.16 % C steel with aluminium, nitrogen, manganese and sulphur additions

F. Vodopivec* in M. Torkar*

Aluminij in dušik sta med elementi, ki povzročajo vročo krhkost jekla v začetku valjanja, ko se ruši lita struktura jeklenih ingotov. Ta oblika vroče krhkosti je drugačna od vroče krhkosti, ki jo pripisujemo povečani količini žvepla v jeklih. Dokaz za to je dejstvo, da se pojavlja pri zelo različnih količinah žvepla in le pri zadostni množini aluminija in dušika v jeklu. Sestava nekaterih jekel, ki so se pokazala kot krhka v začetku valjanja, je prikazana v tabeli 1¹. V industrijskem preizkusu so bili vroče založeni 4 ingoti jekla 10, trije pa mrzli. Izplena 45 in 85 % jasno kažeta, da hladno zalaganje in transformacija jekla pomembno zmanjšata vročo krhkost.

Aluminium and nitrogen belong to those elements which cause hot brittleness in the beginning of rolling when the as cast structure of steel ingots is being broken. This type of hot brittleness is different from the brittleness attributed to the increased sulphur content in steel. It is proved by the fact that it can be observed at very different sulphur contents and only at sufficient aluminium and nitrogen contents in steel. The compositions of some steels which displayed hot brittleness at the start of hot rolling is given in table 1¹. In one industrial test four ingots of the steel 10 were hot and three

Tabela 1: Sestava in podatki o ogrevanju za jekla, občutljiva na vročo krhkost

Tab. 1: Composition and heating data for steels subjected to hot brittleness

Jeklo Steel No	Element %						Temperature °C				
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	1	2	AlN(3)	4
1	0,15	0,42	1,18	0,011	0,008	0,052	0,0086	1050	1250	20	1280
2	0,15	0,35	1,10	0,015	0,020	0,047	0,0116	1070	1300	5	1314
3	0,22	0,35	1,30	0,022	0,017	0,055	0,0107	880	1300	12	1319
4	0,21	0,29	1,20	0,013	0,009	0,036	0,0100	920	1300	0	1250
5	0,16	0,39	1,25	0,02	0,016	0,046	0,0096	1070	1300	0	1278
6	0,16	0,19	0,68	0,011	0,009	0,043	0,0077	900	1300	0	1239
7	0,16	0,38	1,29	0,015	0,014	0,040	0,0107	960	1300	0	1274
8	0,17	0,38	1,27	0,013	0,010	0,036	0,0112	850	1300	0	1266
9	0,15	0,35	1,07	0,011	0,023	0,046	0,0105	950	1300	0	1290
10	0,14	0,33	1,13	0,017	0,019	0,032	0,0091	900	1250	0	1222
10a								20	1250	0	1222

1 — Temperatura ingota ob zalaganju. Ingot temperature at soaking.

2 — Začetna temperatura valjanja. Starting rolling temperature.

3 — Količina neraztopljenega AlN pred valjanjem, izračunano po ref. 13. Content of unsolved AlN before rolling — calculated according to ref. 13.

4 — Temperatura topnosti AlN, izračunana po ref. 13. Solution temperature of AlN — calculated according to ref. 13.

Šarže 1 do 9 so bile izmeček zaradi površinskih razpok. Heats 1—9 were discarded due to surface cracks.

Štirje ingoti šarže 10 so bili založeni vroči — izplena 45 %. Four ingots of heat No 10 were hot soaked — recovery 45 %.

Trije ingoti iste šarže so bili založeni hladni (s črno površino) — izplena 85 %. Three ingots of the same heat were soaked with black surface — recovery 85 %.

Iz valjarniške prakse je znano, da se vroča krhkost ne pojavlja pri valjanju slabov, ki so bili

cold soaked. The recoveries 45 % and 85 % respectively showed clearly that cold soaking and transformation resulted in a significant reduction of the hot brittleness. From rolling practice it is known that hot brittleness does not appear at

* S2 Metalurški inštitut, Ljubljana, Jugoslavija

izvaljani iz ingotov, ki so ob valjanju pokazali pomembno vročo krhkost.

V literaturi je precej podatkov o vroči krhkosti maloogljivega jekla s povečano vsebnostjo aluminija in dušika. Majhno deformabilnost jekla so pripisali raztapljanju in izločanju aluminijevega nitrida (AlN) in njegovi volumski in interkristalni prisotnosti v jeklu^{2, 3, 4, 5}. Izločki niobijskega karbonitrida imajo podoben vpliv⁶.

Nekateri viri zagovarjajo mnenje, da je potrebno vročo krhkost pripisati prisotnosti sulfidnih vključkov v trdnem in staljenem stanju po kristalnih mejah^{7, 8, 9, 18}. Oslabitev interkristalne kohezije zaradi penetracij (zaves) ška je bila tudi ena izmed razlag krhkosti^{10, 11}.

V nadaljevanju dajemo bolj detajlen pregled različnih razlag vroče krhkosti, pri čemer posebno upoštevamo lito strukturo ingotov in sestavo jekla.

Tvorba izločkov AlN po mejah avstenitnih zrn zmanjša hladno plastičnost jeklene litine z visokim aluminijem. To je verjetno osnova za predpostavko, da je vroča krhkost neposreden rezultat zmanjšanja interkristalne kohezije zaradi precipitacije AlN. Notranje razpoke po kristalnih mejah, obeleženih s kolonijami evtektika Fe-NbC, nastajajo med valjanjem mikrolegiranih jekel¹². Čeprav je ta razlaga o vplivu Al nitrida privlačna, je ne moremo sprejeti. Podatki v tabeli 1 namreč kažejo, da se vroča krhkost pojavlja tudi v jeklih, v katerih je ob začetku valjanja AlN v raztopini v avstenitu. To je mogoče izračunati iz podatkov o topnosti¹³ in je bilo eksperimentalno potrjeno za nekatera jekla iz tabele¹⁴.

Izločke AlN so opazili po kristalnih mejah pod 1050 °C, in to je zmanjšalo deformabilnost jekla, ki je bilo ohlajeno s temperature strjevanja na temperaturo predelave^{5, 29}. Pri precipitaciji AlN med ohlajanjem je velika histereza^{15, 16}. Vroča deformacija poveča hitrost precipitacije¹⁷, vendar le pod temperaturo topnosti. Število vrtljajev jekla z 0,07 Al in 0,01 N je večje, če izločanje poteka med deformacijo, kot če so bili izločki v jeklu že ob začetku vroče deformacije¹⁷. Ni verjetno, da bi deformacija z valjanjem sprožila tako izločanje AlN, da bi bile lahko kristalne meje pomembno oslabiljene že med nadaljevanjem valjanja.

Z upoštevanjem teh dejstev lahko zaključimo, da vroče krhkosti pri valjanju ne moremo pripisati neposredno škodljivemu učinku izločkov AlN. Razumljivo pa je, da interkristalna precipitacija pred deformacijo ali med njo lahko sproži interkristalno krhkost.

Med strjevanjem konstrukcijskih jekel s povečano količino Al in N se preostala talina med dendritnimi vejami bogati z žveplom. Končno stanje strjevanja pokaže evtektične kolonije manganovega sulfida po dendritnih mejah. To zmanjša deformabilnost jekla, ki je izrezano iz stebrastega sloja ingotov⁹, in vročo preoblikovalnost jekla, ki je bilo strjeno v napravi za preizkušanje^{18, 26}. Zmanjšanje vroče in hladne preoblikovalnosti je

rolling slabs obtained from ingots which showed considerable hot brittleness.

There are many data on hot deformability of low carbon structural steel with increased aluminium and nitrogen content. Poor deformability has been ascribed to solution and precipitation of aluminium nitride (AlN) and his bulk and intergranular presence in steel^{2, 3, 4, 5}.

Niobium carbonitride precipitates exhibit a similar influence⁶.

Some references hold that hot brittleness should be attributed to the presence of sulphide inclusions in solid or liquid state along the grain boundaries^{7, 8, 9, 18}. The weakening of intergranular cohesion because of scale curtains (penetrations) has been also considered^{10, 11}.

In the following a more detailed survey of different explanations for the hot brittleness is presented with special regard to as cast structure of ingots and steel composition.

Precipitation of AlN particles along grain boundaries of austenite reduces the cold plasticity of cast steel with high aluminium content. That is probably the base for the supposition that hot brittleness is a direct result of the decrease in intergranular cohesion due to AlN precipitates. Core cracks along grain boundaries marked by eutectic Fe-NbC colonies appear during the rolling of slabs of microalloyed steels¹². Although attractive, a similar interpretation of the influence of AlN precipitates could not be accepted. Data given in table 1 show that hot brittleness occurs also in steels with AlN in solution in austenite at the starting rolling temperature as calculated from solubility data¹³ and experimentally confirmed for some steels in table 1¹⁴.

AlN precipitates have been observed along austenite grain boundaries below 1050 °C and that lowered the deformability of steel cooled from solidification to deformation temperature^{5, 29}. A strong hysteresis was observed in the precipitation of AlN during cooling^{15, 16}. Hot deformation increases the rate of AlN precipitation¹⁷ but only below the temperature of solubility. The number of revolutions of steel with 0.07 % Al and 0.01 % N is higher when precipitation takes place during straining than if AlN precipitates were present in steel already before deformation¹⁷. It is not likely that rolling deformation could provoke such precipitation of AlN that austenite grain boundaries could be significantly weakened already during the continuation of the rolling.

Considering these facts it may be concluded that hot brittleness at rolling could not be attributed to a direct harmful action of AlN precipitates. Intergranular precipitation of AlN before the deformation during the straining could naturally induce intergranular brittleness.

During solidification of structural steels with increased Al and N content the residual melt between branches of dendrites is gradually enriched in sulphur. The final stage of solidification

opazno, če se jeklo segreje na temperaturo delne topnosti MnS v avstenitu in ohladi tako, da nastane MnS precipitati po avstenitnih mejah^{18, 19}. Povečano deformabilnost po ohladitvi in ponovnem ogrevanju na temperaturo preoblikovanja pripisujejo sferoidizaciji vključkov manganovega sulfida pri ogrevanju in povečanju razdalje med njimi¹⁸. Te razlage ne moremo uporabiti, da bi pojasnili vročo krhkost maloogljčnih jekel s povečano vsebnostjo aluminija in dušika, in sicer iz naslednjih treh razlogov: vroči krhkosti so podvržena tudi jekla z nizkim žveplom (glej tabelo 1); vroči krhkosti niso podvržena jekla z nizkim aluminijem in dušikom, kljub višjemu žveplu; in končno, ohladitev ingotov pred prvo valjalniško deformacijo ne dovoljuje precipitacije MnS po mejah avstenitnih zrn, čeprav se seveda lahko precipitacija izvrši pri ohladitvi s temperature strjevanja jekla na temperaturo valjanja.

O tem vprašanju bomo razpravljali kasneje.

V jeklih, ki so podvržena vroči krhkosti, je večina manganovega sulfida kristalizirana v evtektični obliki²⁰ in lahko si predstavljamo, da ni pomembne razlike v obliki sulfidnih vključkov med jeklom z 0,015 % Al in jeklom z 0,03 % Al, čeprav je zadnje mnogo bolj krhko v vročem. Pri nizkem dušiku so jekla kljub visoki vsebnosti aluminija manj krhka v vročem¹. Zato lahko zaključimo, da se vroča krhkost jekel s povečano količino aluminija in dušika razlikuje od krhkosti, ki jo povzročajo sulfidni vključki. Jasno je, da se obe obliki krhkosti lahko združita in povzročita resno pokljivost jekla v vročem. Po tretji razlagi je pokljivost v vročem posledica slabljenja kohezije kristalnih mej zaradi zaves škaje, oz. penetracij škaje vzdolž kristalnih mej. Globina teh zaves naj bi bila neodvisna od termične zgodovine jekla¹¹. Ta razlaga je enostavna in privlačna, vendar sta za njen sprejem dva pomembna zadržka: zakaj so zaves škaje škodljive v jeklu z 0,03 % Al, niso pa škodljive v jeklu z 0,015 % Al in zakaj so zaves škodljive v jeklu, ki je bilo ohlajeno na temperaturo valjanja, niso pa škodljive v jeklu, ki je bilo na isto temperaturo segreto. O tej razlagi vroče pokljivosti bomo razpravljali kasneje, ko bomo tudi pokazali, da imajo zaves škaje zanemarljiv pomen.

Kritična ocena razpoložljivih podatkov pokaže, da so resni pomisleki za sprejem razlag vroče pokljivosti litega maloogljčnega jekla s povečano količino aluminija in dušika. Nasprotno, dosedanje eksperimentalne ugotovitve niso v nasprotju s hipotezo, po kateri je poreklo vroče krhkosti v vplivu aluminija in dušika na strukturo ob površini litega jekla, najverjetneje v vplivu obeh elementov na globularen sloj ob površini jekla, ki je odvisen od podhladitve jeklene taline pred strjevanjem²¹.

Ta hipoteza logično razlaga zmanjšanje vroče krhkosti, če se ingoti ogrevajo na temperaturo valjanja izpod temperature transformacije. Transformacija namreč ustvari v jeklu enakomerno globularno strukturo.

shows eutectic colonies of manganese sulphide inclusions along dendrite boundaries. This reduces the deformability of steel cut from the layer of columnar grains of ingots⁹ and the hot deformability of steel solidified in the testing machine^{18, 26}. A decrease in hot and cold deformability is observed if steel is heated to the temperature of partial solution of MnS in austenite and cooled to produce MnS precipitates at austenite grain boundaries^{18, 19}. Improved deformability after cooling and reheating to deformation temperature is attributed to spheroidisation of sulphide inclusions at reheating and to increased distance between them¹⁸.

This can not explain the hot brittleness of low carbon steel with increased aluminium and nitrogen content because of the three following reasons: hot brittleness is observed also on steels with low sulphur (see data in table 1), brittleness is not observed on steels with low aluminium and nitrogen contents in spite of the higher sulphur content and finally the cooling of ingots before the first rolling passes does not allow the precipitation of MnS at austenite grain boundaries although precipitation could occur at cooling from solidification to rolling temperature. This question will be discussed later.

In steels subjected to hot brittleness the major part of manganese sulphide is solidified in eutectic form²⁰ and it can be supposed that there is no significant difference in the form of sulphide inclusions in a steel with 0,015 % Al as compared to that with 0,03 % Al although hot brittleness of the last steel is significantly higher. At low nitrogen content steels display less hot brittleness in spite of higher aluminium content¹. It can be consequently concluded that hot brittleness of low carbon steel with increased aluminium and nitrogen content differs of the brittleness caused by sulphide inclusions. It is however quite clear, that both types of brittleness could associate resulting in severe hot shortness.

According to the third viewpoint the hot brittleness is a result of weakening of grain boundaries cohesion force caused by scale curtains, i. e., scale penetrations with depth independent on thermal history of steel before deformation¹¹. This explanation is rather simple and attractive, however two meaningful objections could be found. First, why scale curtains are harmful on steel with 0,03 % Al and not on steel with 0,015 % Al and secondly why are harmful in steel cooled to rolling temperature and not harmful in steel heated to rolling temperature. This subject will be discussed also in the following section where it will be shown that scale penetrations along grain boundaries are of minor importance only.

A critical survey of available data shows that neither of the mentioned explanations for hot brittleness of as cast low carbon steel with increased aluminium and nitrogen content could with-

Kristalne meje v avstenitu, ki je bil ogret na temperaturo vroče deformacije, ne ustrezajo več strjevalnim mejam, ki so obogatene z vključki in izločki manganovega sulfida in celo pregrade škaje ne nastajajo več vzdolž teh mej. Zato je manjša verjetnost, da bi bile oslABLJENE kristalne meje, ki so nastale pri strjevanju, podvržene natezni deformaciji.

V tem prispevku obravnavamo nekatere izsledke iz dela, ki ga opravljamo s ciljem, da bi našli povezavo med vročo pokljivostjo, strukturo in sestavo jekla ter da bi preverili predpostavke, za razlago vpliva aluminija in dušika na vročo krhkost litega jekla.

B. MATERIAL IN EKSPERIMENTALNO DELO

Vse raziskave smo izvršili na jeklih, ki so bila izdelana v 20-kilogramski indukcijski peči. Osnovna sestava jekla je bila: 0,16 % C in 0,3—0,4 % Si. Mangan in žveplo sta bila v intervalih 0,13 do 1,18 % in 0,013 do 0,05 %, aluminij in dušik pa v intervalu 0 do 0,1 % in 0,006 do 0,02 %. Količina aluminija je bila često nad tisto, ki jo najdemo v industrijskih jeklih, medtem ko so bile vsebnosti drugih elementov v normalnih mejah. Željene sestave smo dosegli tako, da smo v osnovno jeklo dodajali ferolegure, aluminij, kromov nitrid in železov sulfid. Preverjanje vroče krhkosti je sledilo dvem načinom segrevanja: hlajenje s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije (oznaka A) in ogrevanje na isto temperaturo deformacije 1200 °C (oznaka B). Vročo krhkost smo preverjali z vročim upogibom, ki smo ga pred tem uspešno uporabili pri preverjanju vpliva bakra in kositra na vročo pokljivost²². Natezna deformacija je znašala 20 %. Vsak preizkušanec smo vzeli iz žarilne peči, upognili in kalili v vodi v največ 5 sekundah. Zato lahko predpostavimo, da med deformacijo ni bilo zaznavne precipitacije AlN ali MnS. Preizkušanci s prerezom 40 × 20 mm so se strdili v ogreti kovinski kokili. Drugi preizkušanci s presekom 30 × 30 mm in 60 × 60 mm so bili vli ti v pesek in često tudi kaljeni v vodi po strjevanju, da bi se jasneje razločila struktura ob površini.

C. REZULTATI, OPIS IN RAZPRAVA

1. Vroča pokljivost, vpliv ogrevanja

Nekatere rezultate prikazujemo v tabeli 2. Površinske razpoke smo opazili le na jeklih z visokim aluminijem in dušikom. Pod 0,007 % N tudi v jeklu z 0,1 % Al ni bilo razpok.

Industrijska valjalniška praksa pove, da jekla niso podvržena vroči pokljivosti, če vsebujejo pod 0,007 % dušika, ne glede na vsebnost aluminija¹. To ujemanje je lahko slučajno, vendar to ni bistve-

stand serious objections. On the contrary up to now experimental findings are not in disagreement with the hypothesis according to which the hot brittleness arises from the influence of aluminium and nitrogen on the surface structure of the as cast steel, most probably of their influence on the thickness of the globular layer at the surface of steel which depends upon the undercooling of the steel melt before the solidification²¹.

This hypothesis logically accounts for the reduced hot brittleness of ingots heated to rolling temperature from below the transformation temperature. The transformation produces an uniform globular structure at the surface of steel. Grain boundaries of austenite reheated to deformation temperature do not correspond to solidification boundaries enriched in inclusions and precipitates of manganese sulphide and even oxide curtains are not formed along these boundaries. Hence, there is a lower probability that solidification grain boundaries will be subjected to tensile deformation.

The present communication deals with some of the findings of the work being carried out in order to find a correlation between hot brittleness, solidification structure and composition of steel and to verify the proposed explanation of the influence of aluminium and nitrogen upon the hot brittleness of as cast steel.

B. MATERIALS AND EXPERIMENTAL

All investigations were carried out on steels melted in a 20 kg induction furnace. Basic steel composition was 0.16 % C and 0.3—0.4 % Si. Manganese and sulphur varied within 0.13—1.5 % and 0.013—0.049 % range resp. and aluminium and nitrogen varied from 0 to 0.1 % and 0.006 to 0.02 % resp. The content of aluminium was often above that in industrial steels, while the content of other elements was within the normal limits. Desired compositions were attained by adding to the same base steel ferroalloys, aluminium, chromium nitride and iron sulphide. The testing of hot brittleness followed two thermal cycles, i.e., cooling from solidification to deformation temperature (designation A) and cooling from solidification to room temperature and heating to the same deformation temperature 1200 °C (designation B). Hot bending of cast samples was applied to check the hot brittleness because it has been successfully tested in the investigation of the influence of copper and tin on the hot shortness²². The tensile strain amounted to 20 %. Each sample was taken from the heating furnace, bent and quenched in water in maximally 5 seconds. Therefore, it can be assumed that no significant precipitation of AlN or MnS occurred during the deformation. Samples of steel of 40 × 20 mm cross section were solidified in a heated mould. Samples of the same

Tabela 2: Število razpok v odvisnosti od načina ogrevanja
Osnovna sestava jekla: 0,16 % C, 0,28 % Si in 0,52 % Mn

Tab. 2: Number of cracks in dependence on thermal cycle
Basic composition of steel: 0.16 % C, 0.28 % Si and 0.52 % Mn

Jeklo Steel No	Način ogrevanja Thermal cycle	Al %	N %	S %	Nr*	Nm* cm ⁻¹	N ₂ * cm ⁻¹	G ₂ mm	AlN** %
1	A	0,10	0,0083	0,017	—	12	8	0,035	38
2	B	0,086	0,0076	0,017	—	26	7	0,039	21
3	A	0,072	0,0132	0,017	70	14	10	0,044	45
4	B	0,083	0,0156	0,017	14	20	16	0,042	60
5	A	0,076	0,0142	0,017	100	16	15	0,040	52
6	B	0,079	0,0150	0,017	—	24	14	0,036	56
7	A	0,025	0,0060	0,054	101	80	72	0,050	0
8	B	0,025	0,0060	0,054	36	21	18	0,040	0
9	A	0,070	0,015	0,054	115	40	35	0,055	51
10	B	0,070	0,015	0,054	37	18	15	0,040	51

* Povprečje 3 meritev na 4 preizkušancih. Average value of 3 measurements on four specimens.

** Količina neraztopljenega AlN, izračunana iz topnostnega produkta po viru 13. Content of unsolved AlN calculated from the solubility product, according to ref. 13.

Nr — Število razpok na upognjeni površini. Number of cracks on bent surface.

Nm — Število zrn pri oddaljenosti 0,1 mm od površine. Number of grains 0.1 mm under surface.

N₂ — Število kristalnih mej s pregradami škaje. Number of grain boundaries with scale curtains.

G₂ — Globina najgloblje zaves škaje. Depth of biggest scale curtain.

Nm, N₂ in G₂ so bili določeni na nedeformiranem prerezu. Nm, N₂ and G₂ were determined on nondeformed section.

Način ogrevanja. Thermal cycle.

A — Litje, strjevanje, ohladitev do 1200 °C, držanje 0,5 ure, upogib. Casting, solidification, cooling to 1200 °C, holding 0.5 hour and bending.

B — Litje, strjevanje, ohladitev na 20 °C, ogrevanje na 1200 °C, držanje 0.5 ure, upogib. Casting, solidification, cooling to 20 °C, heating to 1200 °C, holding 0.5 hour and bending.

no za naš namen, ker iščemo relativne razlike med jekli z različno sestavo, ki so bila enako pripravljena in deformirana.

Po ogrevanju A je nastalo pomembno več razpok kot po ogrevanju B, ne glede na sestavo jekla. Število razpok je večje pri večji količini žvepla in dušika, ki sta povzročila tudi finejšo strjevalno strukturo ob površini jekla (sl. 1). Podatki v tabeli 2 ne pokažejo nobene povezave med številom razpok in količino AlN pri temperaturi upogiba, izračunano iz topnostnega produkta za AlN. V soglasju z virom¹¹ je globina zaves škaje po mejah neodvisna od načina ogrevanja. Ni jasne povezave med številom zaves po obeh ogrevanjih in številom poklin. To jasno pove, da zaves škaje niso primarni vzrok za vroče razpokanje. Globina razpok je bila v poprečju 1,5 mm po ogrevanju A in 1,0 mm po ogrevanju B, brez jasne korelacije z velikostjo zrn ob površini preizkušancev.

Števila razpok tudi ni mogoče neposredno povezati z velikostjo avstenitnih zrn ob površini pred deformacijo. Vse to kaže, da je treba iskati razlago za vročo krhkost v specifičnosti strukture, ki je nastala pri strjevanju jekla ali ohlajanju do

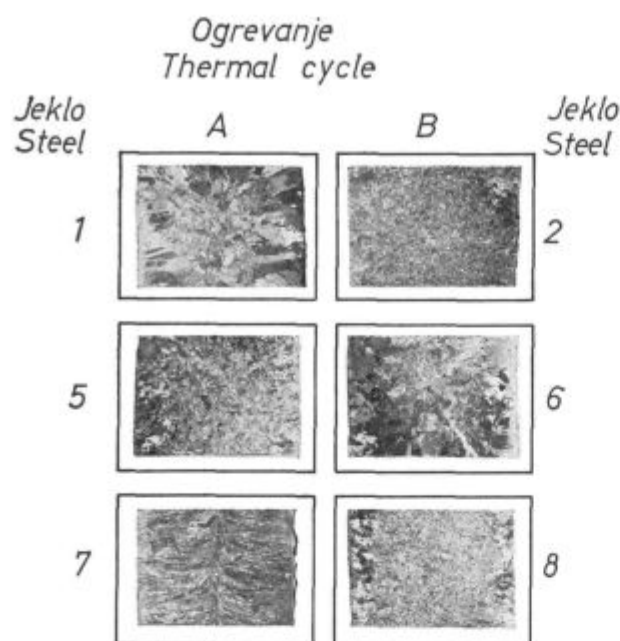
steels were solidified in sand in sections 30 × 30 mm and 60 × 60 mm and frequently quenched in water after solidification in order to show more clearly the structure at the surface.

C. RESULTS, PRESENTATION AND DISCUSSION

1. Hot brittleness, influence of heating

Some results of tests are given in table 2. Surface cracks were observed only on steels with high aluminium and nitrogen content. Below 0.007 % N cracks were not observed in steel up to 0.1 % Al.

Industrial rolling practice shows also that steels are not inclined to hot brittleness if the content of nitrogen is below 0.007 % irrespectively to the increased content of aluminium¹. This agreement can be accidental, however, that is not essential for our purpose since we look for relative differences only between steels of different composition prepared and deformed in identical manner.



Slika 1
Makrostruktura nekaterih jekel iz tabele 2.

Fig. 1
Macrostructure of some steels in table 2.

1200 °C, pa so izginile ali postale zanemarljive po ohlaiditvi pod temperaturo transformacije.

Sodeč po topnostnem produktu, je del AlN ostal neraztopljen pri temperaturi deformacije. Zaradi histereze v precipitaciji iz trdne raztopine v avstenitu lahko celo pričakujemo več neraztopljenega AlN po ogrevanju B kot po ogrevanju A. Mikroskopska opazovanja jekla, ki je bilo kaljeno s temperature vročega upogiba, so pokazala, da so izločki AlN enakomerno porazdeljeni in da ni zaznavnih obogatitev po mejah avstenitnih zrn.

Našo razpravo lahko na tem mestu zaključimo z ugotovitvijo, da je uporabljena preizkuševalna metoda primerna za preverjanje občutljivosti jekla za vročo krhkost. Rezultati uvodnih preizkusov so potrdili sklepe, ki smo jih izoblikovali na osnovi pregleda literature.

Potrjeno je, da lahko povežemo vročo krhkost konstrukcijskih jekel s povečano količino dušika in aluminija s strukturo, ki se razvije pri strjevanju jekla in pri njegovem ohlajanju na temperaturo deformacije.

2. Vroča krhkost, vpliv vsebnosti mangana in žvepla

Pri hitrem strjevanju v kokili nastane ob površini preizkušancev plast stebrastih kristalnih zrn. Zato lahko preverimo z upogibom le krhkost, ki je povezana s stebrasto strukturo. To je zahtevalo, da bolj sistematično preverimo vpliv mangana in žvepla na strukturo in krhkost.

Izdelali smo jekla z različnim razmerjem Mn/S, jih vlili v kokilo in jih podvrgli upogibu po ogrevanju A. Makrostrukturo jekel, ki so bila ka-

Thermal cycle A produced an explicitly higher number of surface cracks than thermal cycle B irrespectively from the steel composition. The number of cracks increased at higher sulphur and nitrogen contents which caused also a finer solidification structure at the surface of steels (fig. 1). Data in table 2 show no correlation between the number of cracks and the content of AlN at deformation temperature 1200 °C calculated from solubility product. In accordance to ref. 11 the depth of scale curtains along austenite grain boundaries is independent of the thermal cycle. There is no correlation between the number of scale curtains after both thermal cycles and the number of cracks. That clearly shows that the effect of scaling could not be the primary cause for hot cracking. The depth of cracks was on average 1.5 mm after thermal cycle A and 1.0 mm after thermal cycle B and without clear correlation to the grain size at the surface of specimens.

The number of cracks could not be related also to the austenite grain size at surface before the deformation. Consequently, one should look for the explanation that hot brittleness resulted from peculiarities of structure developed at solidification or at cooling to 1200 °C which disappeared or became negligible at cooling below the transformation temperature.

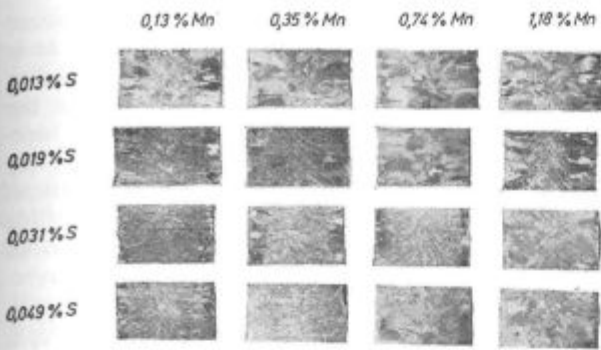
According to solubility product part of AlN remained unsolved at deformation temperature. Because of the hysteresis in precipitation from solid solution in austenite we could even expect more AlN after thermal cycle B than after cycle A. Microscope observation of steel quenched from deformation temperature showed a uniform distribution of AlN precipitates without notable enrichment at austenite grain boundaries.

We can conclude at this point that the applied testing method is suitable to check the sensitivity of as cast steel to hot cracking. The results confirm the conclusions derived on the ground of the survey of references. It seems confirmed that the hot brittleness of structural steel with increased contents of aluminium and nitrogen should be associated with the structure developed at solidification of steel and at cooling to deformation temperature.

2. Hot brittleness, influence of manganese and sulphur contents

At fast solidification a layer of columnar grains is formed at the surface of steels. Consequently with bending deformation only the hot brittleness related to columnar structure could be tested. That called for a more systematic checking of the influence of manganese and sulphur on structure and brittleness.

Steels with different Mn/S ratio have been melt, cast in mould and submitted to bending deformation after thermal cycle A. The macrostructure of steels quenched from the deformation



Slika 2

Makrostruktura jekel z okoli 0,16 % C in 0,35 % Si ter naraščajočimi količinami žvepla in mangana.

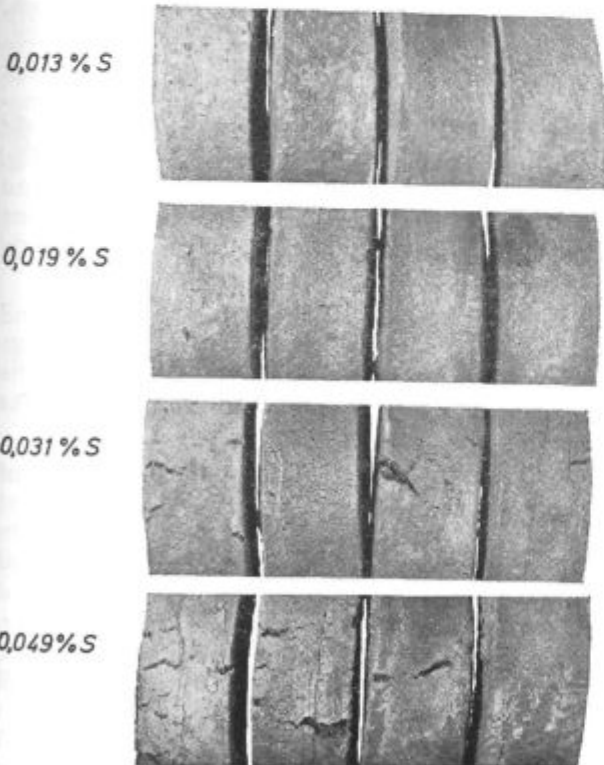
Fig. 2

Macrostructure of steels with appr. 0.16 % C and 0.35 % Si and increasing contents of manganese and sulphur.

ljena s temperature deformacije, kaže slika 2, deformirano površino preizkušancev pa slika 3. Kot že v tem prispevku omenjeno, žveplo zmanjšuje velikost zrn pri kristalizaciji, mangan pa ima nasproten učinek.

V ref.²³ smo našli podatek, da je velikost primarnih dendritskih vej (ta ustreza debelini zrn v sebrastem sloju preizkušancev, ki so bili vlit v

Mn	Mn	Mn	Mn
0,13 %	0,35 %	0,74 %	1,18 %

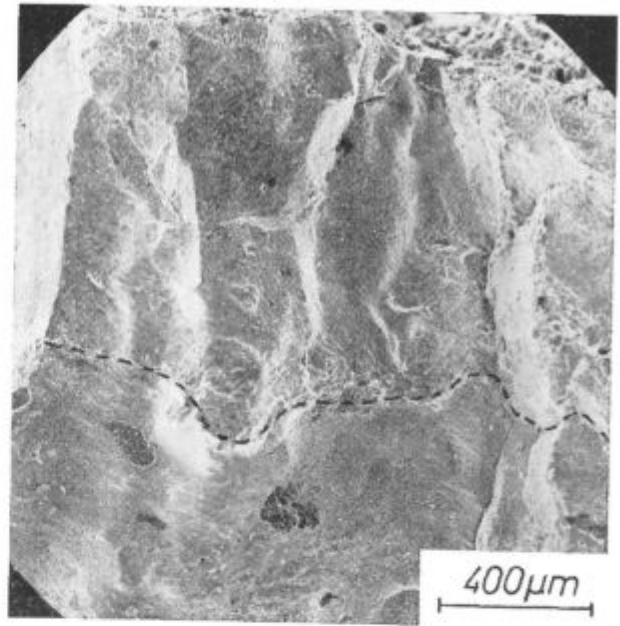


Slika 3

Upognjena površina jekel s slike 2.

Fig. 3

The bent area of samples in fig. 2.



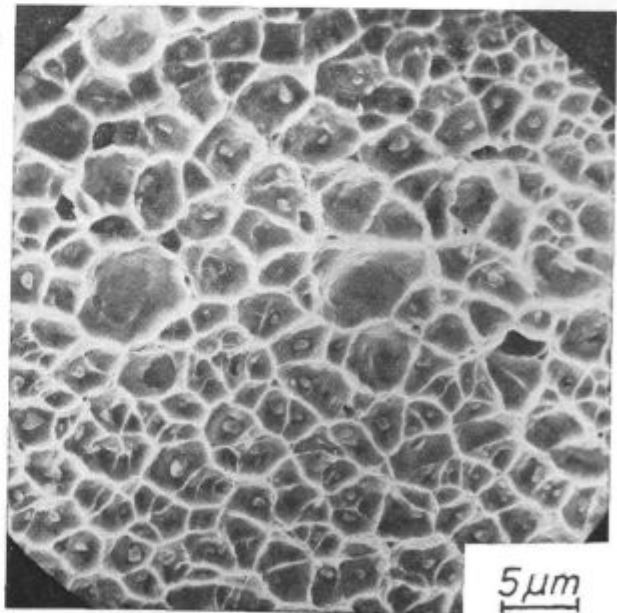
Slika 4

Nad črtkano črto vroč in pod njo hladen zlom. Jeklo z 0,031 % S in 0,13 % Mn ohlajeno s temperature strjevanja na 1200 °C, zadržano 30 min., upognjeno, kaljeno in hladno prelomljeno.

Fig. 4

Hot fracture above and cold fracture below the dotted line, resp.. Steel with 0.031 % S and 0.13 % Mn cooled from solidification to deformation temperature 1200 °C, hold 30 mins., bent, quenched and cold fractured.

temperature is shown in fig. 2 and deformed surface in fig. 3. As shown in the previous section the grain size in the columnar layer decreases with

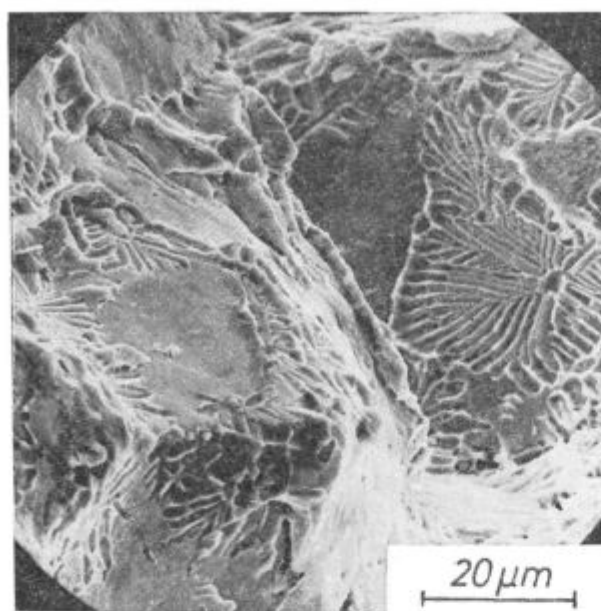


Slika 5

Drobno jamičast interkristalen hladen prelom s slike 4.

Fig. 5

Small dimpled intergranular cold fracture of the sample in fig. 4.



Slika 6
Mešan jamičast in gladek hladen interkristalen prelom
jekla z 0,031 % S, 1,2 % Mn in 0,048 % Al.

Fig. 6
Mixed small dimpled and smooth brittle cold intergranular
fracture of steel with 0.031 % S, 1.24 % Mn and 0.048 % Al.

kokilo) neodvisna od količine žvepla. Vzrok za nesoglasje bi lahko bil v sestavi jekla ali v hitrosti strjevanja. Vprašanje za naše delo ni pomembno, zato ga bomo zanemarili. Površinske pokline so nastale v jeklih z 0,013 in 0,019 % S le pri 0,13 in 0,24 % Mn, jekla z višjim ogljikom so pokazala površinske razpoke pri vseh količinah mangana. Mikrostruktura in deformacija torej kažeta, da se vroča krhkost poveča in zmanjša velikost zrn, ko se v jeklo dodaja žveplo, mangan pa ima nasproten učinek.

Zaradi hitrega ohlajanja po upogibu deli vročih prelomov (površina vročih razpok) niso toliko oksidirali, da bi bilo nemogoče opazovanje v raster elektronskem mikroskopu. Taki prelomi so bili interkristalni (sl. 4) in so napredovali brez spremembe pri hladnem upogibu v jeklih z malo mangana. Pri večji povečavi je razpoka pokazala duktilno širjenje z majhnimi globularnimi vključki v jamicah (sl. 5). Opazovanja na presekih so potrdila interkristalni značaj razpok. Ko je mangan v jeklu rastel, je ostajal vroč prelom interkristalen, pri hladnem upogibu pa se je pojavilo več in več intrakristalnega preloma. V jeklih z aluminijem je bila vroča površina razpoke tudi interkristalna (sl. 6). Pri zadostnem žveplu so nastali v takih jeklih pri hladnem upogibu deli interkristalne površine s tipično porazdelitvijo paličastih eutektično strjenih vključkov manganovega sulfida. Deli površin z gladkim krhkim napredovanjem so bili redkejši. Interkristalno širjenje vročih razpok in prisotnost sulfidnih vključkov na prelomu sta potrdila, da je krhkost povezana s prisotnostjo teh vključkov po kristalnih mejah, kot je omenjeno

the increasing sulphur content, while manganese produces an inverse effect. In reference 23 it is quoted that the size of primary dendrite branches (that correspond to the thickness of grains in the columnar layer on steels cast in mould) was independent of the content of sulphur. The cause for disagreement could be in the composition of steels or in the rate of solidification. The question is not important for our subject and it will be therefore neglected.

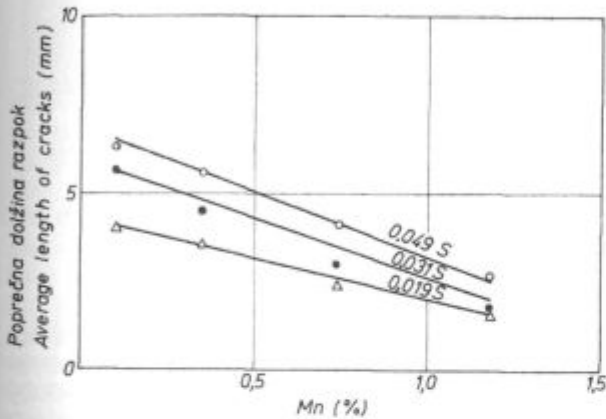
Surface cracks occurred on steels with 0.013 % S and 0.019 % S containing 0.13 % Mn and 0.39 % Mn. Steels with higher sulphur showed surface cracks at all manganese contents. Microstructure and deformation show therefore that at increasing sulphur, brittleness is increased and grain size diminished, on the contrary, at increasing manganese, brittleness is diminished and grain size coarsened.

Because of fast cooling after bending parts of hot fractures did not oxidize in such extent as to prevent observation in scanning electron microscope. Such fractures were intergranular (fig. 4) and propagated at cold bending without modification in steel with low content of manganese. At higher magnification ductile propagation with small globular inclusions in dimples can be seen (fig. 5). Observation on cross-sections confirmed the intergranular propagation of hot cracks. At increasing manganese content hot fracture remained intergranular, but at cold bending more and more transgranular brittle and ductile propagation was observed. In steels containing also aluminium the hot fracture was also intergranular. At sufficient sulphur cold bending produced in such steel intergranular areas of fracture (fig. 6) with dimples showing typical distribution and rod-like form of eutectically solidified inclusions of manganese sulphide. Smooth areas with brittle intergranular propagation were found also.

Intergranular propagation of hot cracks and the presence of sulphide inclusions on the fracture confirm that the brittleness is related to the presence of these inclusions at grain boundaries as quoted in some references 7, 8, 9, 21.

Let us try to explain the beneficial influence of manganese on hot brittleness. Supposing that sulphide inclusions are enriched along grain boundaries, these should be the more weakened the coarser is the grain size at equal content of sulphur in steel. However, that is not the case. In fact, increasing grain size with increasing manganese results in reduced brittleness. Anormal growth of large cracks does not permit an exact evaluation of the hot brittleness on the ground of the number and length of cracks. It can be shown in spite of this, that the average length of cracks increases at constant manganese with increasing sulphur and it is diminished proportionally to the manganese content in steel (fig. 7).

v nekaterih virih^{7, 8, 9, 21}. Poskusimo sedaj razložiti pozitiven vpliv mangana na vročo krhkost! Če predpostavimo, da so sulfidni vključki obogateni po mejah avstenitnih zrn, bi morale te meje biti tem bolj oslabiljene, čim večja so avstenitna zrna pri enaki količini žvepla v jeklu. To ne drži, krhkost se celo zmanjšuje, ko raste velikost zrn z dodatkom mangana v jeklo. Anormalna rast posamičnih velikih razpok ne dovoljuje, da bi se vedno ovrednotila vroča krhkost na osnovi števila in dolžine razpok. Kljub temu se pokaže, da povprečna dolžina razpok raste, ko raste količina žvepla pri stalnem manganu in se proporcionalno zmanjša s povečanjem mangana v jeklu (sl. 7).

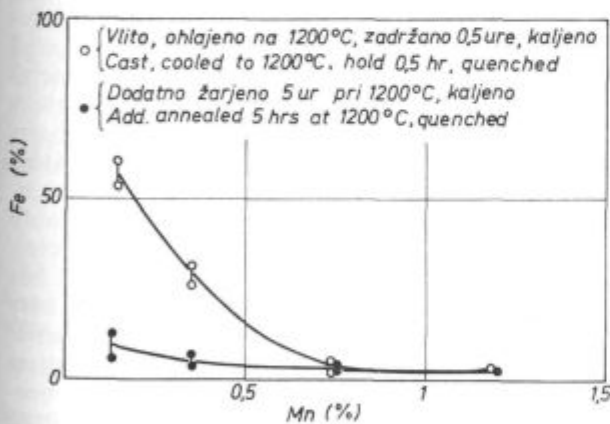


Slika 7

Razmerje med količino mangana v jeklih z različno vsebnostjo žvepla in povprečno dolžino razpok na preizkušancih na sl. 3.

Fig. 7

Relationship between manganese content in steel with different sulphur level and the average length of cracks on fig. 3.



Slika 8

Vpliv količine mangana v jeklih na vsebnost železa v sulfidnih vključkih, ki so nastali pri kristalizaciji jekla. Jeklo z 0,049 % S s slike 2 in po dodatnem ogrevanju 5 ur pri 1200 °C.

Fig. 8

Relationship between the manganese content in steel and the iron content in sulphide inclusions in 0,049 % S steel after additional annealing at 1200 °C. The same steel as in fig. 2.

Data in table 3 show that the content of iron in sulphide inclusions is independent on the content of aluminium, nitrogen and sulphur in steels and depends in as cast state on the content of manganese (fig. 8). Over 0.7 % Mn the content of iron in inclusions is within the range 3 to 5 % and independent on the content of manganese in steel. This iron level is obtained at heating the cast steel at 1200 °C already at much lower manganese in steel.

Tabela 3: Vsebnost mangana in železa v sulfidnih vključkih v različnih jeklih.

Tab. 3: Content of iron and manganese in sulphide inclusions in different steels.

Jeklo Steel No	Sestava jekla Steel composition ¹			Sestava sulfidnih vključkov Composition of sulphide inclusions %	
	Mn	S	Al	Fe	Mn
1	0,13	0,049 ²		56 — 57	2,5 — 3,5
				ind.32 — 36	25 — 31
2	0,13	0,049 ³		6 — 13	47 — 51
3	0,35	0,049		26 — 31	28 — 33
				ind.56	3
6	0,35	0,049 ³		4 — 7	53 — 59
7	0,74	0,049		2,5 — 5,5	53 — 59
8	0,74	0,049 ³		3 — 4	55 — 58
9	1,18	0,049		2,5 — 3	57 — 60
10	1,18	0,049 ³		2,5 — 3	57 — 60
11	0,13	0,012	0,03	20 — 33	22 — 31
12	1,18	0,012	0,03	3 — 3,5	58 — 61
13	0,35	0,019	0,03	7 — 13	44 — 53
14	1,18	0,019	0,1	2 — 5	56 — 60
15	0,35	0,019	0,03	9 — 14	44 — 52
16	1,18	0,049	0,1	2,5 — 3,5	56 — 60

1 — V jeklih 1—14 je bilo 0,01 % N, v jeklih 15 in 16 pa 0,015 % N. Steels 1—14 contained 0.01 % N while steels 15 and 16 contained 0.015 % N.

2 — Vsa jekla so bila ohlajena s temperature strjevanja na 1200 °C, zadržana 30 min. in kaljena. All steels were cooled from solidification temperature to 1200 °C, hold 30 mins and quenched.

3 — Dodatno ogrevana 5 ur pri 1200 °C in kaljena. Additionally annealed 5 hrs at 1200 °C and quenched.

On the ground of these observation we can conclude that grain size and iron content in sulphide inclusions, which is related to their melting point¹⁰, could not be connected to the hot brittleness of as cast steel.

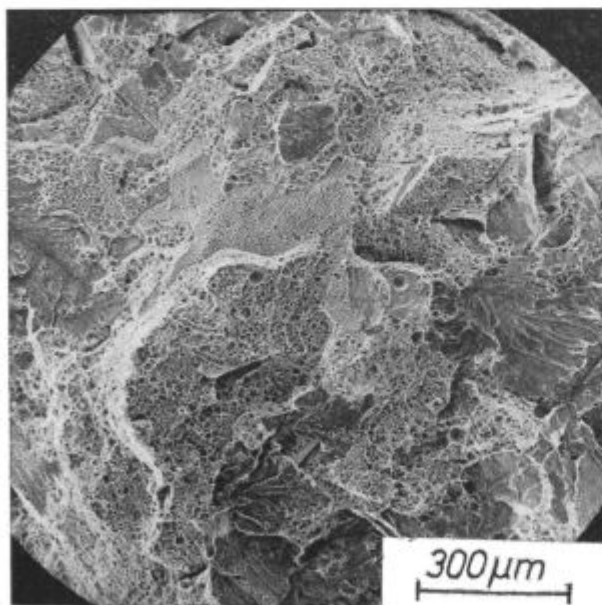
The examination of the fractures shows two types of sulphide inclusions: small spherical or platelet inclusions produced by the precipitation

Podatki v tabeli 3 pokažejo, da je količina železa v sulfidnih vključkih, ki so nastali pri strjevanju, neodvisna od količine aluminija, dušika in žvepla v jeklu in je v tem stanju odvisna le od količine mangana v jeklu (sl. 8). Nad 0,7 % Mn je vsebnost železa v vključkih v območju 3 do 5 % in neodvisna od naraščanja količine mangana v jeklu. To količino železa v vključkih dosežemo, ko jeklo žarimo pri 1200 °C, že pri mnogo nižjem manganu v jeklu.

Na osnovi teh ugotovitev lahko sklepamo, da velikosti zrn in vsebnosti železa v sulfidnih vključkih, ki je povezana z njihovim tališčem¹⁰, ni mogoče povezati z vročo krhkostjo jekla z lito strukturo.

Opazovanja prelomov pokažejo dve vrsti sulfidnih vključkov: majhne globularne ali ploščičaste vključke, ki so nastali z izločanjem iz trdne raztopine žvepla v avstenitu pri ohladitvi s temperature strjevanja na temperaturo deformacije jekla, in večje v jeklih z aluminijem, paličaste vključke evtektičnega porekla. Ob upoštevanju vseh eksperimentalnih dognanj se zdi logična dvojna razlaga vpliva mangana: z zmanjšanjem topnosti žvepla v avstenitu²⁶ (to zmanjša količino vključkov, ki nastanejo z izločanjem iz trdnega avstenita) in z zmanjšanjem števila vključkov, ki nastanejo z evtektično kristalizacijo manganovega sulfida.

Jeklo z malo mangana (sliki 4 in 5) smo segregovali pri 1200 °C, kalili v vodi in prelomili s hladnim upogibanjem. Nastal je drobn jamičast prelom, ki kaže na posamičnih področjih značilno interkristalno napredovanje (sl. 9). V jamicah so sulfidni vključki podobne velikosti kot v jeklih, ki so

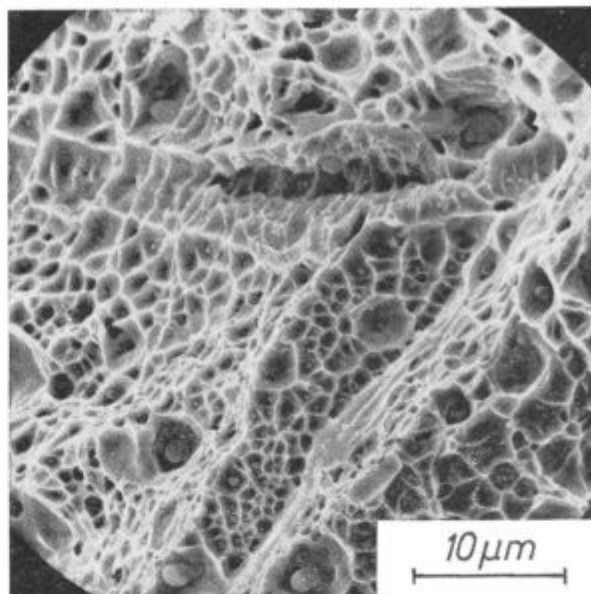


Slika 9

Mešan interkristalen hladen prelom jekla s slike 4 po segrevanju na 1200 °C, držanju 1 uro in gašenju v vodi.

Fig. 9

Cold fracture of steel from fig. 4 after heating to 1200 °C, holding 60 mins. and water quenching

Slika 10
Detajl sl. 9.Fig. 10
Detail of fig. 9.

from solid solution of sulphur in austenite at cooling from solidification to deformation temperature and bigger spherical or rodlike inclusions produced at solidification. Considering all experimental data it seems logical to explain the role of manganese in two ways: in reducing the solubility of sulphur in austenite²⁶ (that decreases the quantity of inclusions produced by precipitation from austenite) and in diminishing the number of inclusions produced at the solidification of steel.

Low manganese steel from fig. 4 and 5 was submitted to heating at 1200 °C, water quenched and fractured by cold bending. A small dimpled fracture was obtained showing in some areas typical intergranular propagation (fig. 9). Sulphide inclusions of similar size as in steel cooled from solidification to deformation temperature were observed (fig. 10). That shows that reheating the steel to the deformation temperature and short retaining at this temperature does not modify notably the size and mutual distance of sulphide precipitates. It seems therefore, that the diminished hot brittleness, which is observed at reheating the cast steel to the deformation temperature, in comparison to the same steel cooled from solidification to deformation temperature, could not be connected to the modification of inclusions, as reported²¹. An alternative explanation could be in the fact that after transformation the grain boundaries of austenite do not correspond to the solidification grain boundaries weakened by sulphide precipitates.

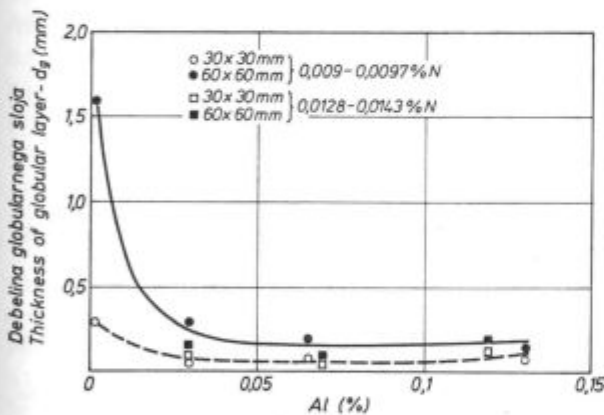
3 Globular layer at the surface of steel

In all cases so far discussed no globular layer was observed at the surface of samples. That is

bila ohlajena s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije (sl. 10). To pove, da ogrevanje jekla na temperaturo deformacije in kratko zadržanje na tej temperaturi ne spreminja znatno velikosti in medsebojne oddaljenosti sulfidnih izločkov. Zato kaže, da zmanjšanja vroče krhkosti, katerega opazimo, če jeklo ogrejemo na temperaturo deformacije, v primerjavi z ohlajanjem na enako temperaturo deformacije ni mogoče povezati s spremembo oblike vključkov, kot navaja vir ²¹. Alternativna razlaga bi bila lahko v tem, da se po transformaciji meje avstenitnih zrn ne prekrivajo z mejami, ki so nastale pri kristalizaciji jekla in ki so oslABLJENE s sulfidnimi izločki.

3. Globulitni sloj ob površini jekel

V vseh primerih, o katerih smo razpravljali dosedaj, ni bilo nobenega globulitnega sloja ob površini preizkušancev. To se dobro razloči tudi na posnetkih. Opazovanje v mikroskopu je pokazalo, da s pasovi ferita označene meje kristalnih zrn dosegajo površino preizkušancev. Zato so vsi izsledki o korelaciji med vročo krhkostjo in strukturo veljavni le za jeklo s stebrasto kristalizacijo. Pri tem je potrebno poudariti, da imajo meje zrn v jeklih, ki so bila najprej ohlajena pod temperaturo transformacije avstenita in nato ponovno ogreta na temperaturo deformacije, pri podobni velikosti boljše vročo preoblikovalnost kot meje v jeklih, ki so ohlajena s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije.



Slika 11

Vpliv količine aluminija v jeklu na debelino globulitnega sloja ob površini blokov z različnim presekom, ki so se strdili v pesku.

Fig. 11

Relationship between the aluminium content of steel and the thickness of globulitic layer at surface of blocks of different section solidified in sand moulds.

Da bi napredovali v preverjanju razlage, da je vročo krhkost maloogljičnih jekel s povečano količino aluminija in dušika potrebno povezati z vplivom teh dveh elementov na strjevalno strukturo ob površini, smo pripravili jekla, ki so zaradi manjše hitrosti strjevanja pokazala globularni sloj ob površini.

easy to verify on the pictures. Observation in microscope showed the boundaries of columnar grains, marked by ferrite bands, reaching the surface of specimens. Hence, all observations regarding the correlation between structure and hot brittleness refer to steel with columnar structure. It is important to underline that the grain boundaries in steels cooled below the transformation temperature of austenite and subsequently heated to the deformation temperature display better hot workability at similar grain size than the grain boundaries in steel cooled from solidification to deformation temperature.

To progress in the verification of the explanation that hot brittleness of low carbon steel with increased content in aluminium and nitrogen should be associated with the influence of these two elements on the solidification structure, steels were prepared which due to slower solidification showed a globular layer at the surface. Microstructure examinations of these steels have been carried out to the present.

The relationship in fig. 11 shows that at increasing content of aluminium the thickness of globular layer is decreased. At approximately 0.03 % Al the thickness is within a value which remains independent on further increase in aluminium. The initial thickness of the globular layer is smaller in steels with higher nitrogen level.

The relationship in fig. 11 supports the hypothesis that the hot brittleness of low carbon steel with increased content in aluminium and nitrogen is associated with the influence of aluminium and nitrogen on the solidification structure at the surface of the steel. If there is no globular layer at the surface of blocks, or a thin globular layer was destroyed by scaling of steel at soaking before rolling, the solidification structure with columnar grains is exposed to severe straining. Boundaries of such grains, weakened with inclusions, precipitates of manganese sulphide and scale curtains, can not bear tensile deformation vertical to them. In this way different phenomena collaborate to increase the intergranular brittleness of steel causing a severe hot shortness of the steel cooled from solidification to rolling temperature.

D. SUMMARY

In the first part of this communication a survey of the data related to the hot brittleness of low carbon steels with increased contents of aluminium and nitrogen is presented. Serious objections can be made to the hypothesis which associate the hot brittleness with a direct influence of aluminium nitride, manganese sulphide inclusions produced at the solidification of steel and scale curtains along austenite grains boundaries. Hot bending tests of as cast specimens of

Odvisnost na sliki 11 pove, da se s povečanjem količine aluminija v jeklu zmanjšuje debelina globulitnega sloja ob površini jekla. Pri približno 0,03 % Al debelina doseže vrednost, ki se ne spreminja, ko znova zraste količina aluminija. Začetna debelina globularnega sloja je manjša v jeklih z manjšo vsebnostjo dušika. Odvisnost na sliki 11 potrjuje hipotezo, da je vroča krhkost maloogljiknega jekla s povečano količino aluminija in dušika povezana z vplivom, ki ga imata ta dva elementa na strjevalno strukturo ob površini jekla. Če ob površini jekla ni globularnega sloja ali je tanek globularni sloj uničilo škakanje jekla med ogrevanjem pred valjanjem, je močni deformaciji podvržena strjevalna struktura s stebrastimi zrni. Meje takih zrn, oslabiljene z vključki in precipitati manganovega sulfida in zavesami škaže, ne prenesejo natezne deformacije, ki je nanje pravokotna. Na ta način sodeluje več fenomenov v povečanju interkristalne krhkosti jekla in povzroča močno vročo pokljivost jekla, ki je ohlajeno s temperature strjevanja na temperaturo valjanja.

D. REZIME

V prvem delu tega prispevka smo obravnavali literaturne podatke o vroči krhkosti maloogljiknega jekla s povečano količino aluminija in dušika. So resni pridržki, da bi sprejeli hipoteze, ki povezujejo vročo krhkost z neposrednim vplivom aluminijevega nitrída, zavesami škaže in vključki manganovega sulfida po avstenitnih mejah, ki so nastali pri strjenju jekla. Vroči upogibni preizkusi jekel z lito strukturo potrjujejo vprašljivost teh razlag in kažejo, da predstavlja vroča krhkost značilno lastnost strjevalne strukture jekla. Razpoložljivi literaturni podatki in izvršeni preizkusi niso v nasprotju s hipotezo, po kateri je vroča krhkost povezana z vplivom teh dveh elementov na nastanek in debelino globulitnega sloja ob površini jekla, ki je bilo ohlajeno s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije. Neprimerna strjevalna struktura se superponira z interkristalno krhkostjo zaradi sulfidnih izločkov in povzroča resno vročo pokljivost jekla z okoli 0,16 % C in povečano količino aluminija in dušika, ki je bilo ohlajeno s temperature kristalizacije na temperaturo deformacije.

RAZPRAVA

A. Fuchs Hoesch Hüttenwerke AG, Bochum

Govorili ste o dveh mehanizmih krhkosti pri visoki temperaturi: krhkost zaradi precipitacije (MnFe)S in zaradi AlN. V vašem jeklu z 1,2 Mn prva oblika krhkosti ni močnejše izražena in je pomembno izločanje AlN. Med obema vrstama

steel confirmed the questionability of these interpretations and show that hot brittleness in this type of steel represents a characteristic property of the solidification structure of steel. The available reference as well as performed tests and investigations do not oppose to the hypothesis that hot brittleness is associated with the influence of aluminium and nitrogen on the formation and the thickness of globular layer at the surface of steel cooled from solidification to rolling temperature. Unsuitable solidification structure at surface of blocks and the intergranular brittleness due to sulphide precipitates cause a severe hot shortness of rd. 0.16 % C steel with increased contents of aluminium and nitrogen cooled from solidification to rolling temperature.

Literatura - Reference

1. J. Arh, F. Vodopivec: *Železarski zbornik*, 1970, 4, 259.
2. P. König, W. Scholz, H. Ulmer: *AE*, 1961, 32, 541.
3. P. Opel, S. Wagner: *Ibid.*, 1964, 34, 1133.
4. P. Portevin: *Thesis*, Université de Paris, 1962.
5. G. D. Funnell, R. J. Davies: *Metal Techn.* — 1978, May 150.
6. B. Mintz and J. M. Arrowsmith: *Ibid.*-1979, January, 24.
7. W. J. Mc Tegart, A. Gittins: »Sulphide inclusions in steel«, ASM, Metals Park, Ohio, 198.
8. E. T. Turkdogan: *Ibid.*, 1.
9. J. Bellot, M. Gantois: *Trans. ISIJ*, 1978, 18, 537.
10. G. S. Mann, L. H. Van Vlack: *Metal. Trans. B*, 1976, 7B, 469.
11. J. A. Schmitz: *AE* 1973, 44, 207.
12. F. Vodopivec, M. Gabrovšek, B. Ralić: *Metal Science*, 1975, 9, 324.
13. T. Gladmann, F. B. Pickering: *JISI*, 1967, 205, 653.
14. F. Vodopivec, J. Arh, A. Osojnik: *Železarski zbornik*, 1970, 4, 265.
15. P. Verterbach, T. Hoff: *SE* 1958, 78, 746.
16. F. Vodopivec: *Metals Technology*, 1978, 5, 119.
17. F. Vodopivec: *JISI*, 1972, 10, 664.
18. G. A. Wilber, R. Batra, W. F. Savage and W. J. Childs: *Metal. Trans. A*, 1975, 6A, 1727.
19. E. T. Turkdogan, R. A. Grange: *JISI*, 1970, 208, 482.
20. E. Steinmetz, H. U. Lindenburg: *AE*, 1976, 47, 713.
21. H. Jakobi: *Kristallisation des Stahles, Giessen und Erstarren von Stahl I, Stahleisen, Düsseldorf*, 1977.
22. M. Torkar, F. Vodopivec: *Residuals in Iron and Steel*, Ljubljana, 1980.
23. H. Takada et al: *Trans. ISIJ*, 1978, 18, 565.
24. M. Torkar, F. Vodopivec: *Report No. 662/1978, MI, Lj.*
25. E. Schmidtman, L. Pleugel: *AE*, 1980, 51, 55.
26. M. Fischer, K. Schwerdtfeger: *Metall. Transactions B*, 1978, 9B, 631.

DISCUSSION

A. Fuchs, Hoesch Hüttenwerke AG, Bochum

You spoke about two high temperature embrittlement mechanisms: embrittlement due to precipitation of (MnFe)S and due to AlN. In your steels with 1,2 Mn I think the first type is not very pronounced and the precipitation of AlN is very im-

krhkosti je važna razlika; prva se pojavlja med valjanjem in hitrim upogibom, druga pa potrebuje mnogo časa za precipitacijo AlN. Uspelo nam je dokazati, da razpoke niso posledica krhkosti, ki je nastala med valjanjem. Majhne razpoke so bile že na ingotih zaradi termičnih napetosti in mogoče tudi zaradi napetostno inducirane izločanja AlN. Ali soglašate s takim mogočnim učinkom AlN?

F. Vodopivec

Strinjam se s prvim delom Vašega komentarja in z idejo, da majhne, predhodno nastale razpoke lahko povzročajo vročo krhkost. Nimamo nobenih izkušenj z majhnimi razpokami na površini blokov. Vendar bi s takimi razpokami težko razložili dejstvo, da je vroča krhkost močnejša, če se jeklo založi vroče, kot če se založi hladno; prej bi pričakovali nasprotno.

Ph. Aubrun, Sollac, Florange

Ne verjamem, da bi bila lahko uporaba topnostnega produkta za AlN primerna za analizo izločkov.

F. Vodopivec

Strinjam se, vendar je analiza AlN draga in često podvržena nezanesljivim analitskim napakam. Zato verjamem, da se lahko produkt topnosti uporabi, da bi dobili splošno predstavo o količini AlN pri določeni temperaturi. Podatki v razpravi ne pomenijo realne vsebnosti AlN, temveč da realna vsebnost ne more biti večja od tiste, ki jo predvideva produkt topnosti za jeklo s podobno osnovno sestavo.

H. J. Grabke, MPI, Düsseldorf

Pred kratkim sem slišal za možnost, da se poveča vroča deformabilnost jekla, ki vsebuje baker z dodatkom približno 0,2 % Ni. To se zdi razumno. Ni in Cu se oba obogatita pod oksidnim slojem, ki nastane med ogrevanjem. Če je prisoten samo Cu, je tališče železa, obogatenega z bakrom, okoli 1080 °C; talina prodira po kristalnih mejah, zato pride do pokanja površine. Če pa je obogaten tudi Ni, je tališče kovine, obogateno s Cu in Ni, višje in se vroča krhkost lahko ne pojavi.

F. Vodopivec

Poznano je, da se zaradi prisotnosti niklja v železu spremenita sestava in tališče sloja kovine, ki je obogatena z rezidualnimi elementi. Zato se strinjam z Vašim komentarjem. Dodatek niklja je lahko koristen, vendar je malo verjetno, da bi postal splošna praksa. Mislim, da se lahko dodatek niklja upošteva kot posebnost, ki pa potrebuje skrbno preverjanje.

portant. But there is an important difference between these two embrittlement mechanisms, while the first one will be active during rolling or fast bending, the second needs much more time for the precipitation of AlN. We were able to prove that cracks of rolled products were not the consequence of the embrittlement during rolling. Small cracks were already present in the ingot due to thermal stresses and possible stress induced AlN precipitation. Do, you agree with this possible effect of AlN?

F. Vodopivec

I agree with the first part of your comment and with the idea that small preexisting cracks could cause hot brittleness. We do not have any experience with small cracks on the surface of blocks. However, such cracks could hardly explain the fact that hot brittleness is stronger if the block is soaked hot than if is soaked cold, the contrary would be expected more probably.

Ph. Aubrun, Sollac, Florange

I don't believe that the solubility product of AlN could be utilised to analyse the AlN precipitates.

F. Vodopivec

I agree, however the analysis of AlN is rather expensive and frequently subjected to non negligible analytical errors. I believe that the solubility product could be used to get a general idea about the possible quantity of AlN at a fixed temperature. Data in the paper do not signify real contents of AlN but rather that the real contents could not be higher than the values predicted by the solubility product for a steel with a similar basic composition.

H. J. Grabke, MPI, Düsseldorf

I recently read about the possibility to improve the hot deformability of a steel containing copper by an addition of about 0.2 % Ni. This seems reasonable. The Cu and Ni will both be enriched below the oxide layer which is formed during heating. In the case of only Cu present, the melting point of the Cu enriched in Fe is about 1080 °C the melt is intruding the grain boundaries and surface cracking occurs. However when Ni is also enriched the melting point of the Cu and Ni enriched metal phase will be higher and no hot shortness may occur.

F. Vodopivec

It is known that the presence of nickel in steel modifies the composition and the melting point of the metal layer enriched in residuals. I agree therefore with your comment. The addition of nickel could be useful, it is however hard to believe that it could be introduced as general practice. I think that the addition of nickel should be considered as a measure for special cases and only after careful checking.

Vpliv oligoelementov na nekatere lastnosti zelo čistega železa in jekla

C. Goux, J. Rochette, P. Benaben, R. Tardy,
J. Rogez, M. Foucalt-Villard, M. Ghannam,
J. Le Coze, B. Saulnier, J. Paire, J. Y. Boos

A. UVOD

Do danes je zbrano zelo veliko informacij o vplivu elementov, ki nastopajo kot primesi v kovinah, in posebno v jeklih. To je predvsem posledica težav, ki jih povzročajo primesi pri izdelavi in uporabi kovinskih delov. Zaradi tega izrazi, kot npr. »oligoelementi« takoj vzbujajo v zavesti metalurgov misli o škodljivem vplivu, kar v splošnem ni nujno in je odvisno od tega, za katere lastnosti gre. Ugoden vpliv nekaterih primesi na določeno lastnost materiala običajno spregledamo. Stevilni taki primeri so bili odkriti ob pojavu težav pri izdelavi ali uporabi kovinskih delov, izdelanih iz zelo čistih surovin. Praktiki pa so le bili zmožni identificirati škodljive elemente in izdelati učinkovite ukrepe za kompenzacijo njihove prisotnosti. Pri tem so delavnice in obrati imeli vlogo laboratorijev, ker je delo potekalo v industriji.

V poskusih, ki naj bi pojasnili vlogo določenega oligoelementa ali grupe elementov, običajno delamo z laboratorijskimi šaržami jekla iste osnovne sestave, ki mu potem dodajamo točno določene količine oligoelementov, oz. določenega oligoelementa. Pri takem načinu dela običajno ne upoštevamo prisotnosti običajnih primesi v osnovnem materialu, npr. jeklu, in pri tem predpostavljamo, da njihov vpliv lahko zanemarimo. V naslednjem enostavnem primeru bomo videli, da na ta način lahko pridemo do napačnih sklepov.

Prvotno smo v raziskavah vpliva različnih nečistoč na mehanske lastnosti železa uporabljali kot osnovni material običajno elektrolitsko železo. Tako so bile določene prehodne temperature pri raziskavah vpliva žvepla in različnih ostalih nečistoč na udarno žilavost. Nepričakovano se je pokazalo, da je bila prehodna temperatura približno 250 °C, in sicer neodvisno od vsebnosti žvepla v območju 20–50 ppm. (Vse koncentracije se v nadaljevanju nanašajo na količino mase). Navidezno očividni zaključek je bil, da žveplo v koncentracijah do 50 ppm nima vpliva na žilavost čistega železa. Še bolj presenetljiva je bila ugotovitev, da je prehodna temperatura precej nižja, približno enaka sobni temperaturi, ko smo v istih poskusih kot osnovni material namesto običajnega elektrolitskega železa uporabili zelo čisto železo, ki smo ga izdelali po lastnem rafinacijskem postopku. Poleg tega smo ugotovili, da je prehodna temperatura precej občutljiva na vsebnost žvepla, saj

Influences of residuals on some properties of high purity iron and steel

A. INTRODUCTION

Up to the present time, a vast amount of information has been gained about the influence of trace elements in metals, particularly in steels. This is mostly the result of troubles caused by such elements in the manufacture and in the current use of metal parts. Because of the way metallurgists have got acquainted with trace elements, the term »residual« quite commonly imply adverse effects. However, depending on the properties under consideration this is not necessarily true because the influence of a given residual element is usually overlooked if it is favorable: a number of such cases have been discovered when the use of raw materials of high purity instead of common ones resulted in various kinds of difficulties either in the manufacture or in the subsequent use of the parts. Nevertheless, men in the practice have been able to identify in many cases harmful elements and to devise efficient measures in order to counterbalance their presence: working on an industrial scale, the workshop is their laboratory.

Furthermore, in order to better interpret the role of particular element or group of elements in a given steel, it is a common procedure to use laboratory scale heats whose base composition is defined by the steel, the contents of some elements being suitably altered. Doing so, the important fact is that people disregard the usual residuals of the base steel, assuming that their influence can be neglected. A simple example will show how this can lead to erroneous conclusions.¹

In order to test the influence of various impurities on the mechanical properties of iron, commercial electrolytic iron was used at first as the base material. The transition temperature of the impact strength was determined in the presence of various impurities and among others, of sulphur. Surprisingly it proved to be almost independent of the sulphur content in the range which had been considered, that is 20 to 50 ppm: it amounted approximately to 250 °C. The apparently obvious conclusion was that underneath 50 ppm, sulphur does not influence the brittleness of pure iron.

Then, the same measurements were made using the first batches of a just started production of refined iron. The still great surprise was that

je naraščala za približno 10 °C za vsak ppm žvepla. Nadalje se je pokazalo, da je vpliv žvepla odvisen od prisotnosti drugih nečistoč. Glavne rezultate lahko rezimiramo v naslednji obliki:

1. Prehodna temperatura čistega železa kontinuirno narašča z vsebnostjo žvepla in doseže približno 600 °C pri 60 ppm S.

2. Ogljik, če je raztopljen v osnovi, močno zmanjša vpliv žvepla. Tako npr. pri 30 ppm ogljika narašča prehodna temperatura za vsak ppm žvepla samo za 3 °C.

3. Kaže, da oligoelementi, ki so prisotni v elektrolitskem železu, razen žvepla in ogljika, ne vplivajo na obnašanje železa.

Dodatek žvepla do približno 20/25 ppm povečuje prehodno temperaturo. Pri večji vsebnosti žvepla se prehodna temperatura skoraj ne spreminja.

Do sedaj ni bila možna jasna razlaga teh rezultatov, predvsem pa je nepojasnjena interakcija med žveplom in ostalimi oligoelementi. Omenjeni rezultati pa jasno kažejo, da nekontrolirana prisotnost primesi lahko povzroči težave. Če se povrnemo k industrijskim jeklom, kaže, da raziskave vpliva različnih elementov lahko privedejo do napačnih rezultatov, kar je odvisno od vsebnosti in vrste primesi, ki so prisotne v osnovnem materialu. To je eden izmed vzrokov, zaradi katerih se vedno znova pojavlja problem nečistoč v kovinah kljub številnim in zelo koristnim rezultatom, ki so že doseženi v metalurški industriji.

Za boljše razumevanje teh problemov je bil že zdavnaj dan predlog, da se k tovrstnim raziskavam pristopa na naslednji način:

Najprej je treba pripraviti osnovni material zahtevane nominalne sestave, in sicer z uporabo čim bolj čistih elementov. Vsebnost nečistoč mora biti tako majhna, da jo zanesljivo lahko zanemarimo. Osnovni sestavi potem dodajamo točno določene količine ustreznih oligoelementov. Navidez je to zelo enostavno, dejansko pa nastopa cela vrsta vprašanj, ki jih tukaj ne moremo obsežno obravnavati. Zadostuje ugotovitev, da vsebnost primesi nikoli ni dovolj majhna, da bi jo lahko »zanesljivo zanemarili«. Celó v ekstremno čistih materialih vedno ostaja odprto vprašanje vpliva prisotnih primesi. To pomeni, da priprava ustreznega jekla osnovne sestave zahteva uporabo ekstremno čistih materialov, ki jih praviloma ni na tržišču in jih moramo zato skrbno pripraviti s posebnimi postopki.

B. PRIPRAVA ZELO ČISTEGA ŽELEZA IN JEKLA¹⁻⁸

V skladu s temi izvajanji smo razvili takšne posebne postopke v našem laboratoriju. Najprej smo razvili postopek za pripravo zelo čistega železa. Potem smo se lotili priprave čistega kroma in niklja v zvezi z nerjavnimi jekli. Glede na to, da

the transition temperature was much lower, near room temperature. Furthermore, it was quite sensitive to the sulphur content, increasing by some 10 °C per ppm of sulphur. However, subsequent experiments have shown that the influence of sulphur may be greatly modified in the presence of other impurities. On the whole, the main results could be summarized as follows:

1. In refined iron, the transition temperature increases continuously as the sulphur content goes up, reaching eventually some 600 °C with 60 ppm of sulphur.

2. Carbon, if dissolved in the matrix considerably moderates the influence of sulphur. For instance, with a carbon content of 30 ppm, the transition temperature increases only by 3 °C per ppm of sulphur.

3. Apart from sulphur and carbon, the residual elements which are present in electrolytic iron do not seem to influence the behaviour of the metal. Now, if sulphur is added, it increases the transition temperature as far as its content does not go beyond about 20/25 ppm; then, as mentioned previously, the transition temperature remains practically constant.

It has not been possible to clearly explain all these results, particularly the interaction between sulphur and residual elements. Nevertheless, they show how uncontrolled trace elements may prove troublesome. Turning back to industrial steels, it appears that, depending on the residuals which are present in base steel, experiments on the influence of various elements can lead to erratic results. This is one of the reasons why the problem of trace elements in metals is permanently reopened, in spite of the many results which are so valuable in the metallurgical industries.

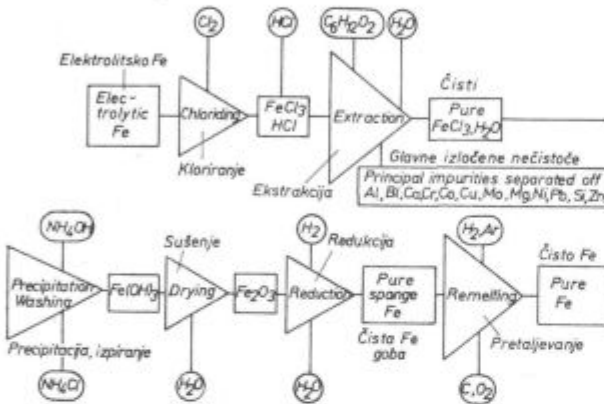
As an aid towards a better understanding of these problems, it has long been proposed to go a way which can be described as follows.

Considering the constituents of a steel whose contents are explicitly specified, a base material of the same nominal composition is prepared using pure elements. The impurity contents must be so low that they are certainly negligible. Then, well controlled amounts of suitable elements can be added to this base steel. Apparently, this is a very simple procedure. Actually, it raises a number of questions which cannot be discussed at length here. Suffice it to say that it is never easy to assert that residual impurities are »certainly negligible«. Even in extremely pure materials, the influence of these elements remains always questionable. This means at least that the preparation of suitable base steels requires materials of exceptionally high purity. As a general rule, they are not available as commercial products so they must be prepared by carefully controlled procedures.

se lahko nabavi zelo čist silicij, se sedaj ukvarjamo s postopkom za pridobivanje zelo čistega mangana. Razvoj postopka za pripravo vsakega zelo čistega elementa temelji na dveh osnovnih zahtevah:

1. postopek mora omogočiti izdelavo elementa zahtevane čistote,
2. postopek mora zagotoviti izdelavo zadosti velike količine materiala.

Izhajajoč iz v literaturi opisanega postopka rafinacije, v vsakem konkretnem primeru najprej s preliminarnimi poskusi ugotovimo, koliko ta postopek omogoča izpolnitev omenjenih zahtev. Običajno so potrebne manjše prilagoditve ali celo precejšnje spremembe. Nato organiziramo manjše obrate za normalno proizvodnjo po tako razvitem postopku.



Slika 1

Shema postopka pridobivanja čistega železa

Fig. 1

General principle of the refining procedure for iron.

Na sl. 1 vidimo shemo postopka pridobivanja zelo čistega železa⁴. Izhodni material je običajno elektrolitsko železo, ki ga s pomočjo klora prevedemo pri 300–350 °C v FeCl_3 . Železov klorid potem raztopimo v konc. HCl. Najpomembnejši del rafinacijskega postopka je dvojna ekstrakcija z butil acetatom ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$). V prvi stopnji železov klorid prehaja v organsko fazo. Pri tem večina nečistoč ostane v kisli raztopini, ki jo nato dekantiramo in dolijemo čisto vodo. V drugi stopnji železov klorid prehaja nazaj v vodno raztopino. Tako dobimo zelo čisto vodno raztopino železovega klorida. Z amoniakom nato precipitiramo železo v obliki Fe-hidroksida, ki ga zelo skrbno približno 10 krat izpiramo s čisto vodo, da odstranimo amonijev klorid. Po sušenju dobljeni železov oksid reduciramo z vodikom v železovo gobo, ki je po vsebnosti vseh nečistoč, razen ogljika in kisika, zelo čista. Gobo lahko potem neposredno uporabimo kot zelo čisto železo v vseh primerih, v katerih so dopustne manjše primesi ogljika in kisika. Ta rafinacijski postopek smo uporabljali v našem laboratoriju pri obsežnih raziskavah vpliva različnih nečistoč na krhkosti železa^{1,2}.

B. PREPARATION OF HIGH PURITY IRON AND STEEL¹⁻⁸

Working along these lines, such procedures have been developed in our laboratory. The initial step was the preparation of iron. Then, in view of studying stainless steels nickel and chromium have been dealt with. As high purity silicon can be purchased, the case of manganese is now being considered.

For each element, the procedure to be developed is selected in accordance with two general rules:

1. it must be able to yield a product of the required purity.
2. it must be applicable to fairly large quantities of material.

Taking in each particular case a refining process which has been described in the literature, preliminary tests show how far it can satisfy these requirements. Some simple adjustments or more important modifications are usually necessary. Then small shops are organized for a regular production according to a well defined procedure.

Figure 1 shows the general principle of the process for iron⁴. The starting material is a commercial electrolytic iron. It is attacked by chlorine at a temperature of about 300/350 °C and transformed into iron chloride. Then FeCl_3 is dissolved into a concentrated solution of hydrochloric acid. The most important part of the refining process is now a double liquid-liquid extraction with butylacetate ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$). In a first step, the iron chloride goes into the organic phase whereas most of the impurities remain in the acid solution. The latter one is decanted and replaced by pure water. In the second step of the process, the iron chloride goes back into the aqueous phase. In this way, one gets a solution of very pure iron chloride. Then, iron hydroxide is precipitated by means of ammonia. It is carefully washed with very pure water: about 10 operations are necessary to remove most of the ammonium chloride. After drying the iron oxide is reduced to iron sponge by means of hydrogen.

Apart from the carbon and oxygen contents, the sponge iron is very pure. It can be used in cases when some carbon and oxygen can be tolerated. This is what has been done in our laboratory in an extensive investigation of the influence of various elements upon the brittleness of iron^{1,2}.

Now, if carbon and oxygen must be avoided, or if the metal has to be obtained in a solid form, the iron sponge will be melted in a silver water-cooled boat by induction heating. In the present state of the technique we currently produce bars up to about 1200 g which are 50 cm in length. With a new equipment which has just been tested, bars of 4 kg have been melted; it should be possible to go up to 10 kg.

Če se zahteva zelo velika čistoča tudi glede vsebnosti ogljika in kisika ali če moramo imeti kompakten kos zelo čistega železa, železovo gobo pretalimo v vodno hlajeni srebrni ladjici v indukcijski peči. Na sedanji stopnji razvoja tega postopka uspešno izdelujemo palice, dolžine 50 cm, s težo približno 1200 g. Nova oprema, ki smo jo pravkar preizkusili, omogoča izdelavo 10-kilogramskih palic, vendar smo do sedaj dosegli izdelavo 4-kilogramskih palic.

Čeprav je naš postopek rafinacije podoben conski rafinaciji, je v bistvu povsem drugačen, saj odstranitev ogljika in kisika dosežemo z interakcijo staljenega metala z atmosfero v peči. Nadalje, indukcijska tuljava se premika vzdolž železne palice z razmeroma veliko hitrostjo 12 cm/min v obe smeri. S tako consko homogenizacijo poboljšamo homogenost izdelka. Ogljik in kisik iz železa reagirata v atmosferi argona. Tako odstranimo ogljik v obliki CO, preostali kisik odstranimo s čistim vodikom. Standardni postopek sestoji iz 60 prehodov, po 30 v vsako smer.

Da bi lahko ugotavljali učinkovitost rafinacijskega postopka, smo namenili posebno pozornost razvoju ustreznih analitskih metod za določanje vsebnosti najbolj kritičnih nečistoč^{5, 8}.

V sodelovanju z osmimi francoskimi laboratoriji⁶ smo potem izvedli obsežen analitsko-raziskovalni program raziskav. Tako smo določili vsebnost 76 elementov v vzorcih, ki so bili izdelani iz 6 palic zelo čistega železa. Dobljene rezultate smo analizirali glede na:

1. reproduktivnost rafinacijskega postopka s primerjavo vsebnosti primesi v posameznih palicah,
2. homogenost posamezne palice in
3. kvaliteto različnih analitskih metod.

Vsebnost nečistoč v izhodnem elektrolitskem železu se je spreminjala v precej širokem območju. Tako smo za posamezne elemente dobili naslednje območje, oz. vrednosti (v ppm mase): Ti =

Although similar to a zone-refining process, our treatment is in fact quite different. Actually, the removal of carbon and oxygen is due solely to interactions of the metal with the surrounding atmosphere. Furthermore, the heating coil moves along the bar at a relatively high speed of 12 cm/min in either direction. This is a zone-levelling procedure which improves the homogeneity of the product. Carbon is eliminated by combination with the internal oxygen in an atmosphere of argon. Then, oxygen is removed in an atmosphere of pure hydrogen. In the standard procedure, 60 passes are performed, 30 in each direction.

Clearly, the validity of a refining technique is never better than the efficiency of the corresponding analytical testing methods. Therefore, a great effort has been made in our laboratory in order to develop suitable methods whereby the contents of the most critical impurities could be determined^{5, 8}. Then, an extensive program of analysis has been carried out in cooperation with eight other French laboratories⁶. The contents of 76 elements have been determined in specimens taken out of six different bars. The results have been interpreted in terms:

1. of reproducibility of the production process from one bar to the other.
2. of homogeneity of each bar.
3. of validity of the various analytical methods.

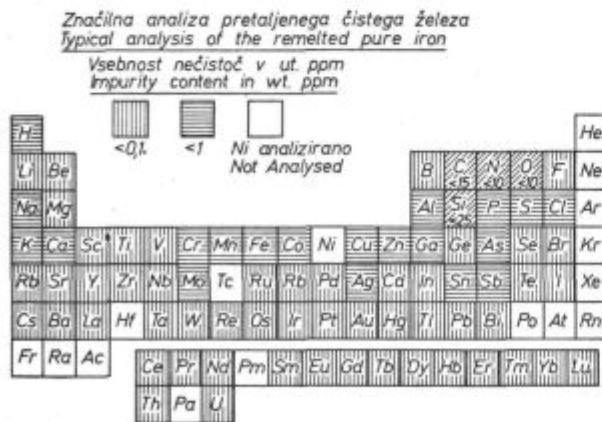
In the starting electrolytic iron, the impurity contents exhibit wide variations. We have obtained for instance the following results (contents in ppm: Ti = 10—50; Cr = 0.5—12; Ni = 6—50, with: S ≈ 35; Mn ≈ 12; Co ≈ 9.

In the iron sponge, the carbon and oxygen contents may be as high as 15 and 500 ppm respectively. For the other elements the composition is the same as in the subsequently remelted metal.

The table of figure 2 summarizes the results concerning 76 elements which have been analysed in 6 remelted bars⁶. Comparing with the values indicated for the sponge iron we see, in particular, that the contents of Ti, Cr, Mn, Co, Ni, are now well below 1 ppm. Only the contents of C, N, O, and Si exceed 1 ppm. However, the indicated limits also reflect the sensitivity limits of the analytical methods. For instance in the case of C and O, subsequent analysis by activation methods have disclosed contents near or underneath 1 ppm.

Furthermore, since the time when the table has been established, the quality of our production has been improved. This concerns particularly silicon whose content was relatively high in the six bars because some silica had entered the iron hydroxide during the washing proces. Using water free of silica and teflon containers has allowed to avoid contamination the oxide.

Similar procedures have been devised for nickel and chromium. For nickel, the procedure

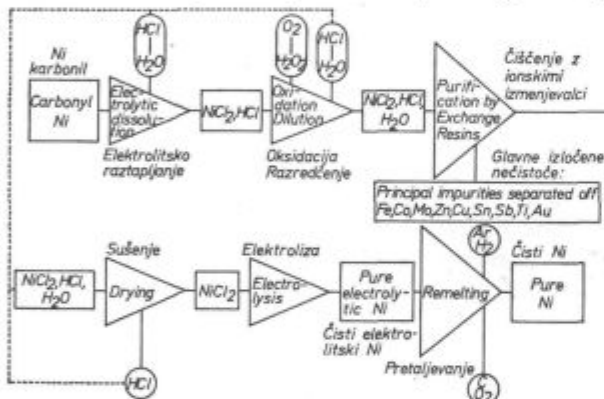


Slika 2
 Mejne vsebnosti nečistoč v čistem železu
 Fig. 2
 Limits of impurity contents in refined iron.

= 10–50; Cr = 0,5–12; Ni = 6–50; S ≈ 35; Mn ≈ 12; Co ≈ 9. V železovi gobi vsebnosti ogljika in kisika lahko dosežeta 15, oz. 500 ppm. Vsebnost ostalih elementov je bila skoraj enaka kot v pretaljenih palicah.

Tabela na sl. 2 kaže rezultate⁶ analize šestih palic glede na 76 elementov. Primerjava z analizo železove gobe kaže, da so vsebnosti Ti, Cr, Mn, Co in Ni sedaj precej pod 1 ppm. Samo vsebnosti C, N, O, in Si so večje od 1 ppm. Vendar je treba pri tem upoštevati, da nastopajo omejitve, ki jih narekujejo meje občutljivosti uporabljenih analitskih metod. Tako so npr. aktivacijske metode analize pokazale, da je vsebnost ogljika in kisika približno 1 ppm ali pod 1 ppm. Medtem smo že izboljšali kvaliteto naše proizvodnje zelo čistega železa, posebno glede na vsebnost silicija. Vsebnost silicija je bila v omenjenih šestih palicah razmeroma velika zaradi onesnaženja Fe-hidroksida s SiO₂ pri izpiranju z vodo. Izpiranje z vodo, ki ni vsebovala SiO₂ in uporaba teflonskih posod sta pripomogla, da smo se izognili temu onesnaženju.

Podobna postopka smo razvili za pridobivanje Ni in Cr. Postopek za pridobivanje čistega niklja



Slika 3

Shema postopka pridobivanja čistega niklja

Fig. 3

General principle of the refining procedure for nickel.

Značilna analiza pretaljenega čistega niklja
typical analysis of the remelted pure nickel

Vsebnost nečistoč v ut. ppm
impurity content in wt. ppm

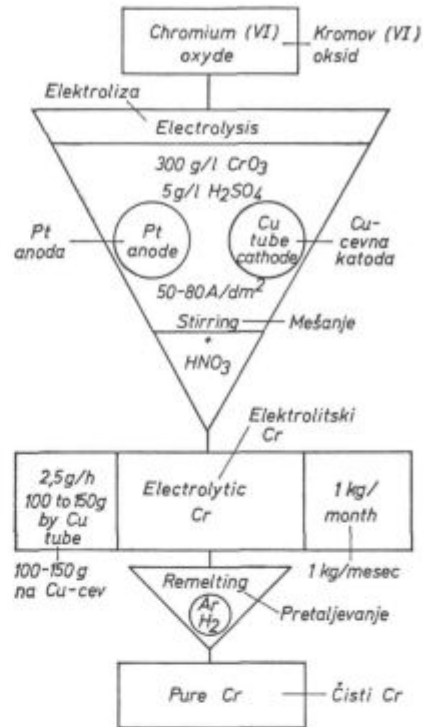
He																	He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U														

Slika 4

Mejne vsebnosti nečistoč v čistem niklju

Fig. 4

Limits of impurity contents in refined nickel.



Slika 5

Shema postopka pridobivanja čistega kroma

Fig. 5

General principle of the refining procedure for chromium.

has reached a state of development comparable to that for iron. The only difference is that no extensive program of analysis has not been yet carried out.

As suggested in figure 3, commercial carbonyl nickel is first dissolved electrolytically in a dilute solution of hydrochloric acid. Then, the solution is purified by means of iron exchange with suitable resins, namely:

- resin DOWEX 50 W × 8 Form H⁺ 100–200 mesh
- resin DOWEX 1 × 8 Form Cl⁻ 200–400 mesh.

The pure nickel chloride is then electrolyzed to pure nickel. The nickel cathodes are eventually melted into bars in a water-cooled silver boat as in the case of iron.

The limits of the impurity contents are given in the table of figure 4. On the whole, they are larger than in the case of iron. But this is mainly due to the fact that they are based mainly on the only results of our laboratory^{7,8}; the »safety limits« are not so well known as in the case of iron where they have been carefully discussed by several laboratories.

The production of chromium has been started a few months ago. It has not yet reached the regular pace arrived at for iron and nickel. Figure 5 shows the general principle of the refining process; figure 6 is a table of some, still preliminary, analytical results.

je dosegel približno enako stopnjo razvoja kot za železo. Razlika je le v tem, da še nismo izvedli obsežnega programa primerjalnih kemičnih analiz, kot v primeru železa.

Kot vidimo iz sheme na sl. 3, tehnični karbo-nilni nikelj elektrolitsko raztopimo v razredčeni HCl. Raztopino potem očistimo z ionskimi izme-njevalci, tj. z ustreznimi smolami, in sicer:

— smola DOWEX 50 W × 8 Form H⁺ z granu-lacijjo 100—200 mesh,

— smola DOWEX 1 × 8 Form Cl⁻ z granula-cijo 200—400 mesh.

Iz tako dobljenega čistega nikljevega klorida pridobivamo čisti nikelj z elektrolizo. Če je to potrebno, Ni katode potem pretalimo v vodno hla-jeni srebrni ladjici, kot v primeru železa. Mejne vsebnosti posameznih elementov primesi so, kot kaže tabela na sl. 4, nasploh večje kot v čistem železu. Vendar je to posledica dejstva, da imamo v tem primeru na razpolago le rezultate kemijske analize iz našega laboratorija^{7, 8}. »Varne meje« niso torej tako dobro znane, kot v primeru železa, kjer je pri analitskem delu sodelovalo več različ-nih laboratorijev.

S proizvodnjo čistega kroma smo začeli šele pred nekaj meseci, zato postopek še ni standardi-ziran, kot pri železu in niklju. Splošno shemo rafinacijskega postopka za krom vidimo na sl. 5, preliminarne analize pa kaže tabela na sl. 6.

C. VPLIV SELENA NA KINETIKO $\alpha \rightarrow \gamma$ IN $\gamma \rightarrow \alpha$ PREMENE ŽELEZA^{11, 12}

Priprava čistih materialov seveda ni bil naš končni cilj, temveč le prvi in nujni korak pri raz-iskavah vpliva nečistoč v jeklu, kar je neposredno povezano s praktičnimi problemi³. Po drugi strani pa so čisti materiali izredno pomembni za temelj-ne raziskave, kot lahko vidimo iz naslednjega pri-mera. V okviru raziskav o tvorbi in možnih modi-fikacijah različnih vključkov v jeklu smo smatrali za potrebno, da znova preverimo nekatere dele ravnotežnega diagrama železo—selen^{9, 10}. V ta na-men smo uporabili različne metode, med njimi tudi termično analizo z adiabatnim kalorime-trom^{11, 12}.

Osnovni princip aparature je razviden iz sheme na sl. 7. Preizkušane E je v trdnem ali tekočem stanju v posebni celici, katere zunanje in notranje stene skrbno vzdržujemo pri enaki temperaturi. Tako smo popolnoma preprečili prenos toplote skozi stene od vzorca, oz. k njemu. Z grelnim ele-mentom F_a dovajamo natančno določeno količino toplote preizkušancu E, katerega temperaturo merimo s termoelementom G. Ker je sistem to-plotno izoliran, lahko natančno merimo količino dovedene toplote, ki je potrebna za določeni dvig temperature preizkušanca, oz. za kristalno pre-meno. Žal isti postopek ni možno uporabiti pri ohlajanju, ker ohlajanje toplotno izoliranega si-

**Značilne analize pretaljenega čistega kroma
Typical analysis of the remelted pure chromium**

Vsebnost nečistoč v ut. ppm
Impurity content in wt. ppm

O	N	S	C	Si
15	15	<10	<20	<10

Na	K	Ca	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ni	Ga	As	Sb	W	Pb	Al
0,03	<0,2	<10	0,001	<20	1,7	1,1	<1,7	<2	<0,003	0,01	0,14	0,13	<10	<10

Slika 6
Mejne vsebnosti nečistoč v čistem kromu

Fig. 6
Limits of impurity contents in refined chromium.

D. INFLUENCE OF SELENIUM ON THE KINETICS OF THE $\alpha \rightarrow \gamma$ AND $\gamma \rightarrow \alpha$ TRANSFORMATIONS OF IRON^{11, 12}

As pointed out previously, preparing pure metals is not our end goal: it is only a preliminary, necessary step, before we can investigate the influ-ence of trace elements in steels, which is a ques-tion closely related to practical problems³. On the other hand, pure materials are also invaluable in fundamental research, as can be shown by the following example.

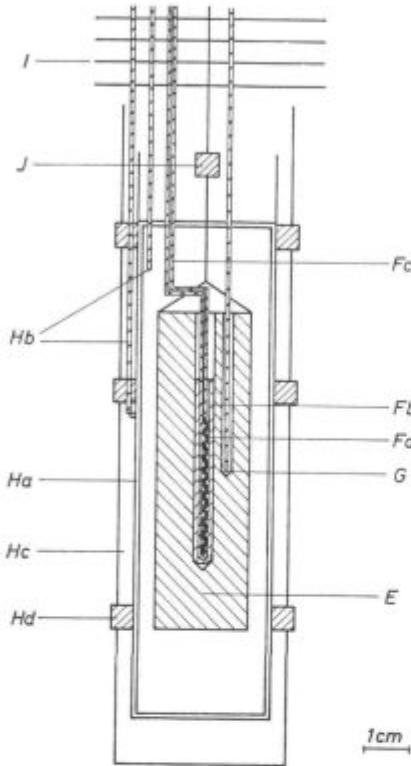
As part of a research program concerning the formation and the possible modification of various inclusions in steels, we felt necessary to verify some parts of the iron-selenium equilibrium diagram^{9, 10}. Various methods have been used for this purpose and among them, thermal analysis with an adiabatic calorimeter^{11, 12}.

The basic principle of the device can be explai-ned by the schematic representation of figure 7. The specimen E which can be either solid or liquid is placed in a special cell whose inside and outside walls can be rigorously maintained at the same temperature. This means that any heat flow through the walls of the cell, towards the specimen or from the specimen can be prevented. Thanks to a heating element F_a, well known quan-tities of heat can be injected into the specimen whose temperature is measured by a thermo-couple G. Consequently, as there is no heat loss through the walls of the cell, the amount of heat which is needed to increase the temperature of the specimen or to bring about a transformation can be measured accurately.

Unfortunately, the same procedure does not work on cooling as heat loss of the specimen can be achieved only by heat loss through the walls of the cell: the device is no more adiabatic. How-ever, carefully controlling the difference in the temperatures of the inside and outside walls of the cell, it is possible to determine, at least approx-imately, the heat loss of the specimen.

stema ni možno. Vendar je s skrbno kontrolo različne temperatur zunanje in notranje stene možno vsaj približno določiti toplotne izgube preizkušanca.

Najprej smo opravili številne meritve, potrebne za preizkus in umerjanje aparature. Pri meritvah na srebru smo slučajno opazili, da je tališče neod-



Slika 7

Merilna celica adiabatnega kalorimetra

E — preizkušavec, F_c — grelni element (volfram), F_b — zaščitna korundna cev, F_a — vodniki (Mo žica), G — termoelement Pt-Rh 10% - Pt, H — adiabatna stena celice (Mo-pločevina), H_b — diferenčni termoelement, H_c — mikro pečica, H_d — grelni element mikro pečice s korundno izolacijo, I — krožni zasloni za zaščito pred toplotnim sevanjem, J — žica s korundno izolacijo.

Fig. 7

Measuring cell of the adiabatic calorimeter.

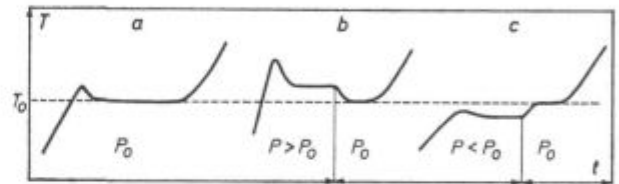
E — specimen, F_c — heating wire (tungsten), F_b — protecting sheath (alumina), F_a — electric wires (molybdenum), G — thermo-couple (Pt-Rh 10% - Pt), H — adiabatic wall of the cell (molybdenum sheets), H_b — thermo-couples (in opposition), H_c — micro-furnace, H_d — heating element of the micro-furnace, in alumina beads, I — circular shields, J — sustaining wire, in alumina beads.

visno od količine dovedene toplote, tj. od hitrosti taljenja. Z drugimi besedami, temperatura na medfazni površini talina/trdna snov je vedno enaka in ustreza temperaturi ravnotežja talina/trdna snov. Pri taljenju temperatura medfazne površine ni odvisna od hitrosti, s katero se medfazna površina premika vzdolž preizkušanca.

Potem smo začeli s preiskavami kristalnih premen $\alpha \rightarrow \gamma$ in $\gamma \rightarrow \alpha$ v čistem železu. Premeni sta non-variantni, tako kot taljenje. Zato bi lahko

A number of measurements have been performed in order to test and to calibrate the device. When studying silver it was incidentally observed that the melting temperature is not affected if the heat input is changed, that is if the melting rate varies. In other words, if we consider the interface between melted and solid silver, the temperature at the interface always equals the equilibrium temperature between liquid and solid metal. On melting, the temperature at the interface does not at all depend on the speed of the interface moving across the specimen.

Then, the $\alpha \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow \alpha$ transformations of pure iron were investigated. Like the melting process, such transformations are invariant ones. Therefore, we would expect the transformation

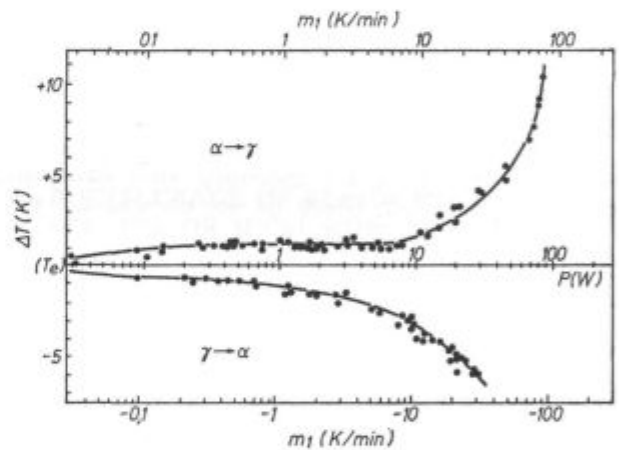


Slika 8

Vpliv P na temperaturo premene $\alpha \rightleftharpoons \gamma$

Fig. 8

Influence of P on the transformation temperature.



Slika 9

Vpliv hitrosti premene na temperaturo premene $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ čistega železa.

Fig. 9

Influence of the transformation rate on the $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ transformation temperature of pure iron.

temperature to be independent of the transformation rate. Figure 8 shows that the experimental results did not sustain this expectation. On the left, we see the temperature change of the specimen when the heat input has a constant value P_0 ; there is a well defined transformation temperature. Now, increasing the heat input, the middle curve shows that the transformation temperature is higher. Then, turning back to the lower initial heat input, one gets the same previous transformation temperature. The right shows the corresponding phenomenon if the initial heat input is

pričakovali, da bo temperatura premene neodvisna od hitrosti transformacije. Eksperimentalni rezultati, ki jih navajamo na sl. 8, se ne skladajo s tem pričakovanjem. Krivulja a na levi strani slike 8 kaže, kako se spreminja temperatura preizkušanca pri konstantnem dotoku toplote P_0 . Temperatura transformacije je povsem jasna. Pri večjem dotoku toplote ($P > P_0$) dobimo večjo temperaturo premene, kot vidimo na krivulji b. Če med poskusom spremenimo dotok toplote na prvotno vrednost ($P = P_0$), znova dobimo prvotno temperaturo premene. Podobno kaže krivulja c, da se temperatura premene zniža, če je dotok toplote manjši, tj. če je $P < P_0$. Lahko torej zaključimo, da je temperatura medfazne površine α/γ odvisna od njene hitrosti gibanja vzdolž preizkušanca.

Na sl. 9, kjer je T_e ravnotežna temperatura, tj. 1184 K, prikazujemo spremembo temperature premene (ΔT) v odvisnosti od dotoka toplote. V tem primeru dotok toplote 1 W ustreza hitrosti 0,5 mm/min gibanja medfazne površine. Meritve pri zelo šibkih dotokih toplote so pokazale, da ΔT naglo narašča od 0 do približno 1,25 K, ko dotok toplote raste od 0 do 0,25 W. Pri večji intenziteti ogrevanja preizkušanca je rast ΔT vse do 10 W veliko počasnejša, kot vidimo iz slike 9. Pri ohlajanju imamo ustrezen padec temperature premene.

Pri analizi teh rezultatov se je pojavilo vprašanje, ali nekatere nečistoče, npr. ogljik, vplivajo na temperaturo premene. Dejstvo je, da imamo med premeno $\alpha \rightarrow \gamma$ in $\gamma \rightarrow \alpha$ stalno prerazdelitev ogljika med α in γ fazo, kar vpliva na temperaturo medfazne površine. Tej možnosti smo namenili posebno pozornost. Glede na to, da ima ΔT pri danem toplotnem dotoku P ves čas poskusa konstantno vrednost, domnevamo, da difuzija nima opaznega vpliva na rezultate meritev, tj. prerazdelitev oligoelementov med premeno nima pomembnejše vloge.

Enake poskuse smo izvedli na zlitinah sistema železo-selen. Preizkušance lahko razdelimo po vsebnosti selena v skupini s 175 ppm in 550 ppm selena. V takih zlitinah imamo non-variantno premeno $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, ki poteka pri 913 °C (slika 10). Kot v primeru železa, je temperatura potujoče medfazne površine odvisna od hitrosti premene, kar vidimo na sl. 11. Primerjava s prej omenjenimi rezultati kaže, da majhne količine selena močno povečajo ta pojav pri ogrevanju. V primeru, ko je bila vsebnost selena v območju med 200 in 500 ppm, je bila razlika ΔT v temperaturi premene povečana za faktor 5. Presenetljivo je, da je ta vpliv selena veliko manjši pri ohlajanju.

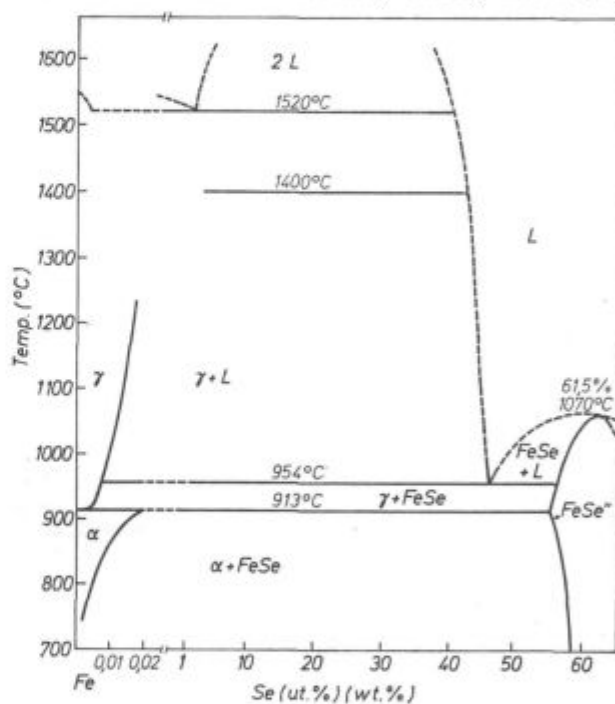
Pri teh zlitinah prerazdelitev selena med α in γ fazo zanesljivo vpliva na temperaturo medfazne površine, vendar je koeficient difuzije selena tako majhen, da ta efekt verjetno lahko zanemarimo. Premena poteka tako, da pri masivni transformaciji hitrost premene, pa tudi prisotnost nečistoč vplivata na temperaturo potujoče medfazne površine.

lower than P_0 . Consequently, it turns out that the temperature at the moving interface depends on the speed of the interface.

Figure 9 shows the numerical results. The value T_e being the equilibrium temperature, that is 1184 K, the increase in the transformation temperature, ΔT , has been plotted as a function of the heat input. In the present case, 1 W corresponds approximately to 0.5 mm/min. in the speed of the moving interface. Measurements with very low heat inputs have shown that ΔT rapidly increases from 0 to about 1.25 K when the heat input varies from 0 to 0.25 W. Then, as shown in figure 9 the increase in ΔT is much slower, up to a heat input of 10 W.

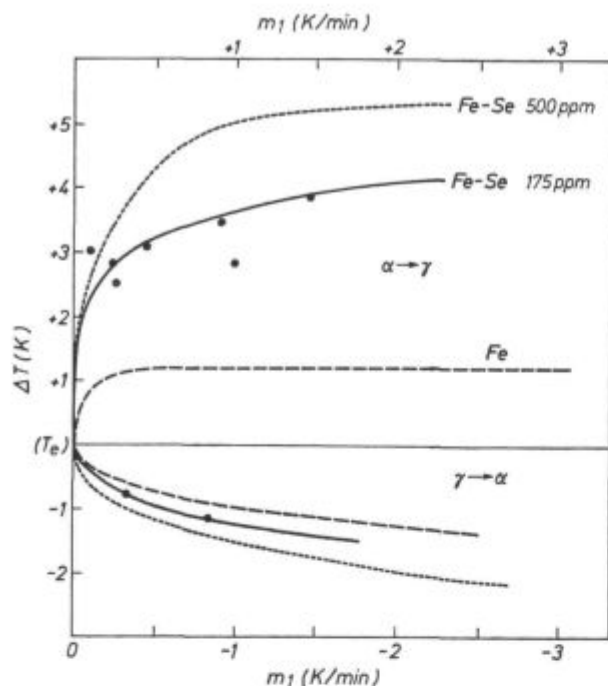
On cooling, there is a corresponding decrease in the transformation temperature.

Concerning these results, the question has been raised as to whether the transformation temperature may be influenced by some impurity like carbon. As a matter of fact, during the $\alpha \rightleftharpoons \gamma$



Slika 10
Ravnotežni diagram Fe-Se
Fig. 10
Fe-Se equilibrium diagram.

transformations, there is a permanent redistribution of carbon between the two phases which effectively affects the temperature at the interface. This point has been carefully discussed. During an experiment with a given value of the heat input, ΔT has a constant value. Mainly because ΔT does not change during the experiment, it is felt that diffusion processes do not materially affect the results: the redistribution of residual elements should not play a significant role during the transformation.



Slika 11

Vpliv selena na temperaturo premene $\alpha \rightleftharpoons \gamma$

Fig. 11

Influence of Se on the $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ transformation temperature.

D. VPLIV OLIGOELEMENTOV NA NASTANEK KOROZIJSKIH JAMIC NA POVRŠINI AVSTENITNIH NERJAVNIH JEKEL^{13, 14}

Kljub našemu zanimanju za temeljne raziskave je proizvodnja čistih kovin v našem laboratoriju prvenstveno povezana s prakso, tj. z uporabnimi lastnostmi jekel. V zvezi z mehanskimi lastnostmi smo že omenili raziskave krhkosti^{1, 2, 3} železa in jekla. Sedaj bomo obravnavali nekatere pojave korozije pri nerjavnih jeklih.

Izmed večjih problemov v zvezi z uporabo avstenitnih nerjavnih jekel je nastanek korozijskih jamic na površini, t. im. pitting korozija, eden najpomembnejših. Pri tej posebni vrsti korozije je nastanek korozijskih jamic na površini bistvena faza korozijskega procesa. Ko že nastane majhna površinska jamica, ta nadalje neizogibno raste in se razvija. Sedaj je že na splošno sprejeto, da nekovinski vključki inicirajo nastanek korozijskih površinskih jamic. Verjetnost nastanka jamice je odvisna od vrste vključka. S praktičnega stališča je torej pomembno, da poznamo obnašanje različnih vrst vključkov, ki lahko nastopajo v nerjavnih jeklih. To lahko spoznamo s korozijskimi poizkusi, pri katerih preštujemo jamice, nastale na površini preizkušanca, ki je bil izpostavljen določenemu korozijskemu vplivu v skrbno kontroliranih pogojih. Lahko pa dobimo enakovredne, če ne boljše podatke in v veliko krajšem času s pomočjo t. im.

The same experiments have been performed with iron-selenium alloys. Two kinds of specimen have been used with low selenium contents of 175 and 500 ppm respectively. In such alloys, there is an invariant $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ transformation at 913 °C (Fig. 10). As in the case of iron, the temperature at the moving interface depends on the transformation rate. This is shown in figure 11. Now, the comparison with the foregoing results shows that small contents of selenium considerably enhance the phenomenon on heating. In the present case, with selenium contents in the range of some 200 to 500 ppm, the difference in the transformation temperature is approximately multiplied by a factor of 5.

On cooling, the influence of selenium is surprisingly much more limited.

In these alloys, the temperature at the interface is certainly affected by the redistribution of selenium between the α and γ phase. However, the diffusion coefficient of selenium is so low that this effect is likely to be negligible. The transformation proceeds in such a way that α and γ phase have practically the same composition on either side of the interface: this situation is characteristic of a so called »massive transformation«.

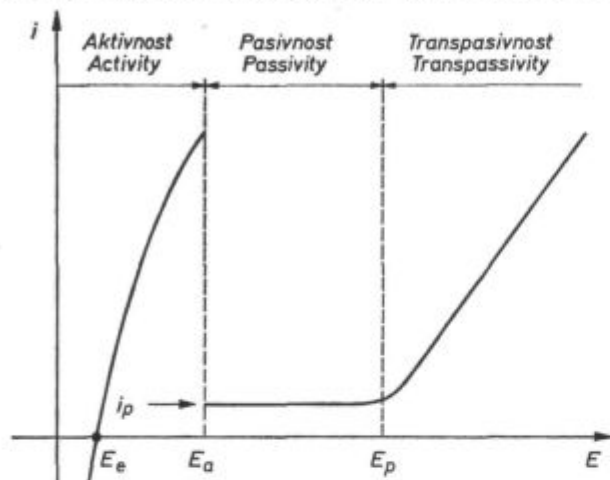
From a fundamental point of view, these results show how the temperature at the moving interface during a massive transformation is influenced both by the transformation rate and by the presence of trace elements in the metal.

D. INFLUENCE OF RESIDUALS (AS SOLUTES OR INCLUSIONS) ON THE PITTING INITIATION IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS^{13, 14}

In spite of the interest of fundamental investigations, it has already been pointed out, that the preparation of pure metals in our laboratory is primarily concerned with practical properties of steels. Regarding mechanical properties, research works about the brittleness of iron and steel have been mentioned^{1, 2, 3}. Some corrosion phenomena in stainless steels will be discussed now.

Among difficult problems concerning austenitic stainless steels, pitting is one of the most important. In that particular kind of corrosion the initiation of pits is the essential step because once a small corrosion hole has been formed on the surface, it will inevitably develop. Then, it is now generally agreed that corrosion pits initiate on non-metallic inclusions. However, depending on the nature of the inclusion this phenomenon is more or less likely to happen. From a practical point of view, it is therefore important to know the behaviour of the various kinds of inclusions which can be present in a stainless steel. This can be done by corrosion tests, counting the number

»polarizacijskih krivulj«. Vzemimo primer preizkušanca, ki je potopljen v korozivno raztopino. Če je električno izoliran, prevzame določen potencial glede na raztopino, to je t. im. ravnotežni potencial E_e . Če sedaj z ustrežno napravo dovedemo preizkušancu drugačen potencial, se pojavi tok od preizkušanca k raztopini ali obratno. S spreminjanjem tega potenciala lahko dobimo krivuljo, ki ima tri glavna območja, kot vidimo na sl. 12:



Slika 12
Tipična polarizacijska krivulja jekla
Fig. 12
Typical polarization curve of a steel.

1. aktivacijsko območje med ravnotežnim potencialom E_e in potencialom E_a , ki ga imenujemo »aktivacijski«, »pasivacijski« ali »Flade potencial«;
2. pasivacijsko območje, ki je na zgornji strani omejeno s »porušnim potencialom« E_p ;
3. »transpasivacijsko« območje.

V pasivacijskem območju je kovina zaščitena s »pasivacijskim slojem«. Pasivacijski tok i_p je v splošnem tako majhen, da korozija skoraj ne poteka. Kolikor daljša je to območje, toliko večja je odpornost proti koroziji. Porušni potencial je opredeljen:

- s porušitvijo pasivacijskega sloja ali
- z začetnim pojavom korozije na nekem vključku.

Ta druga opredelitev pojasnjuje, zakaj porušni potencial pogosto imenujemo »pitting potencial«, tj. potencial, pri katerem nastajajo korozivne jame na površini jekla. Lahko se zgodi, da je pitting potencial vključkov večji od porušnega potenciala, pri katerem se pretrga pasivacijski sloj. V tem primeru se pri vrednosti pitting potenciala pojavi porast korozivnega toka v transpasivacijskem območju.

Vključki so na splošno dobro opredeljeni s svojim pitting potencialom v določenem korozivnem okolju. Vključki so toliko bolj škodljivi, oz. nevarni, kolikor manjši je njihov pitting potencial.

of pits which are formed on a specimen under well defined conditions. However, it is possible to get a similar if not better information using a much less time consuming procedure by means of the so called »polarization curves«.

Let us consider a specimen which is dipped in a given corrosive medium. If it is electrically isolated it takes on a certain potential with respect to the solution: this is the equilibrium potential E_e . Now, if a different potential is applied to the specimen by means of a suitable device, a current will flow from the specimen into the solution or in the opposite direction. Changing the potential, one gets a complete curve which exhibits three main regions (Fig. 12):

1. the activity region, between E_e and E_a . The latter potential is called the »activation potential« or »passivation potential« or »Flade potential«.
2. the passivity region limited on the high side by the »breakdown potential« E_p .
3. the »transpassivity« region.

In the passivity range, the metal is protected by a »passive layer«. The passivation current i_p is generally so low that there is no significant corrosion of the metal. Generally speaking, the longer is this region, the better is the steel. Furthermore, the rupture potential is determined:

- either by the breakdown of the passive layer.
- or by the onset of corrosion on some inclusion.

The second mechanism explains why the breakdown potential is frequently called, in the case of stainless steels, the »pitting potential«. However, it can happen that the pitting potential of the inclusions is higher than the true rupture potential of the passive layer. In such a case, there will be an increase in the corrosion current at the value of the pitting potential, in the region of transpassivity.

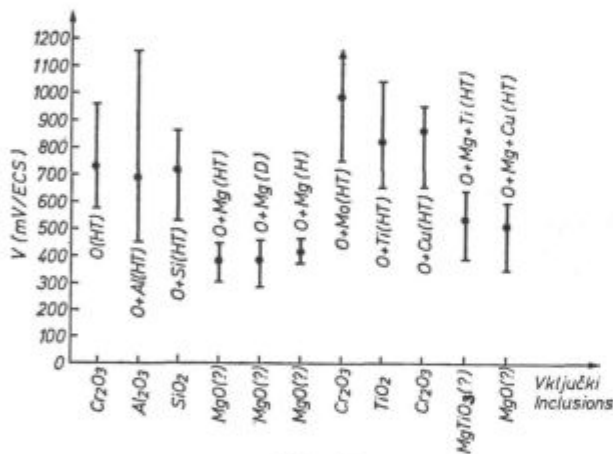
On the whole, in a given medium, the inclusions are characterized by their pitting potential. The lower it is, the worse are the inclusions. Therefore, it is obviously of interest to classify the inclusions with respect to their pitting potentials. It is hardly possible to achieve an accurate classification using industrial steels because there are in general several kinds of inclusions with a whole range of compositions. On the other hand, this can be done with high purity metals containing one well defined category of inclusions.

Such a research work has been performed in our laboratory. The base steel was of grade 18 to 10. Thanks to suitable doping, various kinds of inclusions have been produced: oxides, sulphides, selenides, tellurides. As a general rule, the specimens have been water-quenched at 1150 °C. However, some other treatments, including deformation at high or low temperature have also been used.

Zato je zanimiva razvrstitev vključkov po njihovem pitting potencialu. Seveda je nemogoča natančna klasifikacija vključkov v nerjavnem industrijskem jeklu, ker tehnična nerjavna jekla vsebujejo celo vrsto različnih vključkov s spremenljivo kemično sestavo, ki se lahko spreminja v določenem območju. Za tako klasifikacijo rabimo torej čiste materiale, ki vsebujejo le eno, dobro opredeljeno vrsto vključkov.

V našem laboratoriju smo zato izvedli ustrezne raziskave na čistem jeklu 18-10, v katerem smo s skrbnim dodajanjem zelo majhnih količin določenih nečistoč proizvedli točno določene vrste vključkov: okside, sulfide, selenide in teluride. Vsi preizkušanci so bili gašeni v vodi s 1150 °C. Uporabljali smo tudi druge vrste obdelave, oz. predelave, vključno z deformacijo pri višji ali nižji temperaturi. Pitting potenciale smo določali na preizkušancih, ki so bili potopljeni v vodni raztopini natrijevega klorida (30 g NaCl na liter raztopine), ki je bila podobna morski vodi.

Izmerjene potenciale za oksidne vključke kaže sl. 13. Ker so najbolj nevarni vključki, ki imajo najmanjši potencial, lahko rezultate teh poizkusov povzamemo v naslednji obliki:



Slika 13

Pitting potenciali različnih oksidnih vključkov: mV/ECS — elektrodeni potencial kovine merjen z nasičeno kalomel referenčno elektrodo, HT — toplotno obdelano (kaljeno v vodi pri 1150 °C), H — homogenizirano (žarjeno pri 1250 °C), D — žarjeno pri 800 °C za odpravo napetosti.

Fig. 13

Pitting potentials of oxide inclusions: mV/ECS — electrode potential of the metal, measured with a saturated calomel reference electrode, HT — heat treated (water quenched at 1150 °C), H — homogenized (annealed at 1250 °C), D — stress relieved (at 800 °C).

1. Najmanj nevarni so TiO₂ vključki, ki imajo potencial približno 800 mV.

2. Najbolj nevarni so MgO vključki, ki imajo potencial približno 400 mV.

3. Različni načini obdelave in predelave skoraj ne vplivajo na potencial in s tem na škodljivost MgO vključkov.

The pitting potentials have been determined in an aqueous solution of sodium chloride similar to sea water, that is with 30 g of sodium chloride per litre of solution.

Figure 13 shows the results for oxide inclusions. Remembering that the most dangerous inclusions correspond to the lowest pitting potentials, this figure can be commented as follows:

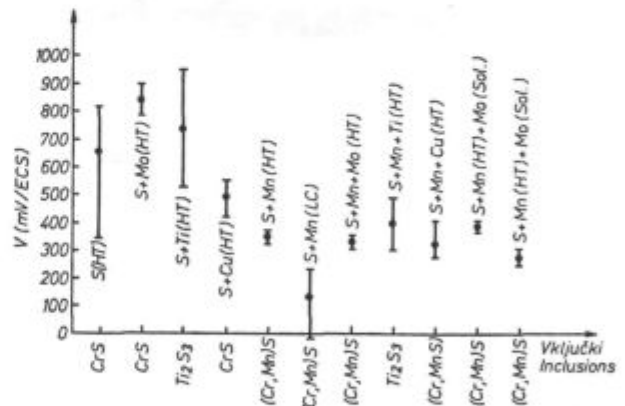
1. TiO₂, with a pitting potential of about 800 mV is the least dangerous inclusion.

2. MgO, with a pitting potential of about 400 mV is the most dangerous one.

3. Considering the MgO inclusions, it is apparent that different treatments do not materially change their pitting potential.

4. Introducing copper or molybdenum into the metal changes the pitting potential of chromite inclusions, although the composition of the inclusions themselves remains unaltered. This shows that the pitting potential of the inclusions depends on the behaviour of the passive layer. For instance, molybdenum significantly improves the resistance to pitting, a fact that has long been known in practice.

Figure 14 shows the results for sulphides. On the whole, the pitting potentials are much lower than in the case of oxides. Manganese sulphides are especially dangerous. As in the former case, molybdenum has a favourable influence. Considering the inclusions of titanium sulphide, the presence of manganese in the matrix seems to have an adverse effect, contrary to molybdenum.



Slika 14

Pitting potenciali sulfidnih vključkov: mV/ECS in HT kot na sl. 13. Sol — raztopljeno v osnovi, LC — vroče valjano.

Fig. 14

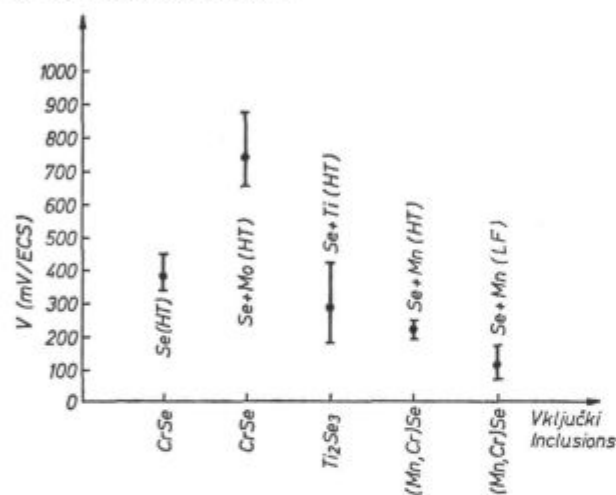
Pitting potentials of sulphide inclusions: mV/ECS, HT — see Fig. 13. Sol — element dissolved in the matrix, LC — hot rolled

Figures 15 and 16 show the results concerning respectively inclusions of selenides and telurides. Similar comments as in the former two cases could be made.

4. Baker ali molibden v jeklu spreminjata pitting potencial kromitnih vključkov, čeprav njihova kemična sestava ostane nespremenjena. To kaže, da je pitting potencial vključkov odvisen od obnašanja pasivacijskega sloja. Tako je npr. iz prakse že dolgo znano, da molibden bistveno zvišuje odpornost proti pitting koroziji.

Na sl. 14 prikazujemo rezultate za sulfidne vključke. Njihovi potenciali so na splošno veliko nižji kot pri oksidnih vključkih. Posebno nevaren je MnS. Dodatek molibdena ima ugoden učinek, kot pri oksidnih vključkih. V primeru titanovega sulfida ima prisotnost mangana v osnovni masi nasproten učinek kot molibden.

Sliki 15 in 16 kažeta rezultate za selenidne, oz. teluridne vključke. Analiza rezultatov nas privede do podobnih ugotovitev, kot v primeru oksidnih in sulfidnih vključkov.



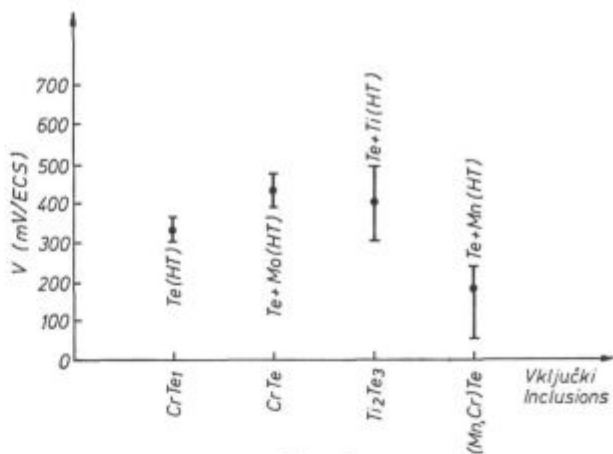
Slika 15
Pitting potenciali selenidnih vključkov: mV/ECS in HT kot na sl. 13. LF — hladno valjano.

Fig. 15

Pitting potentials of selenide inclusions: mV/ECS, HT — see Fig. 13, LF — Cold rolled

E. ZAKLJUČKI

V rezimeju lahko zaključimo, da uporaba osnovnih kovin, izdelanih iz zelo čistih materialov, omogoča natančnejšo opredelitev vloge posamezne primesi. Zaradi kompleksne interakcije med posameznimi elementi primesi, kot tudi med določenimi primesmi in glavnimi komponentami kovine, bodo za rešitev vsakega specifičnega problema pogosto potrebni številni poskusi na celi vrsti zlitin istega osnovnega tipa. Ko pa je eksperimentalna tehnika raziskav zagotovo in trdno opredeljena, potem to ne predstavlja nepremostljivih težav.



Slika 16
Pitting potenciali teluridnih vključkov: mV/ECS in HT kot na sl. 13.

Fig. 16

Pitting potentials of telluride inclusions: mV/ECS, HT — see Fig. 13.

D. CONCLUSION

Summing up, it can be said that using base metals prepared with high purity materials, it is possible to characterize more accurately the role of the individual constituents. Because of complex interactions of trace elements with each others or with the main constituents of the metal, any particular problem will often require many experiments with a number of alloys. But once the general working techniques are firmly established, this does not represent tremendous difficulties.

Literatura - References

1. P. Jolly et C. Goux: Mém. Sci. Rev. Mét. 1969, **66**, 605.
2. C. Pichard, J. Rieu et C. Goux: Mém. Sci. Rev. Mét. 1973, **70**, 13.
3. M. Guttman, Ph. Dumoulin, Mme M. Palmier, P. Le Blanc et M. Biscondi: Mém. Sci. Rev. Mét. 1977, **74**, 377.
4. R. Tardy, G. Cherblanc, J. Rochette, J-Y. Boos et C. Goux: Journées Métallurgiques d'Automne (Société Française de Métallurgie), Paris, 29 Septembre 1975.
5. A. Lesbats et R. Tardy: J. of Radioanalytical Chemistry 1973, **17**, 127.
6. Ph. Albert: Bureau National de Métrologie — Groupe «Fer de haute pureté». Rapport de certification du matériau de référence B. N. M. 001 (juin 1976).
7. P. Benaben, R. Tardy et N. Deschamps: Analytica Chimica Acta 1978, **101**, 145.
8. P. Benaben et R. Tardy: G. A. M. S. — 2ème congrès de Chimie Analytique, 34ème congrès du G. A. M. S., Paris, 8—12 décembre 1980.
9. M. Ghannam: Thèse, Paris 1975.
10. Mme M. Foucault-Villard: Thèse, Saint-Etienne, 1979.
11. J. Rogez: Thèse, Grenoble, 1979.
12. J. Rogez et J. Le Coze: 6èmes Journées d'études des équilibres entre phases, Nancy 1980.
13. B. Saulnier: Thèse, Saint-Etienne, 1979.
14. P. Poyet, P. Couchinave, J. Hahn, B. Saulnier et J-Y Boos: Mém. Sci. Rev. Mét. 1979, **76**, 489.

Vsebnost oligoelementov v specialnih jeklih in njihov vpliv na lastnosti jekel v predelavi in uporabi

J. Rodič*

UVOD

Pred dvajset in več leti so bile v strokovni literaturi razprave o oligoelementih prava moda. Po objavah v zadnjih letih bi sodili, da te problematike skoraj ni več, jeklarje pa le vsakodnevno mučijo težave izpolnjevanja omejitev, ki postajajo iz dneva v dan težje dosegljive. Pri odločitvah o dispozicijah izdelanih šarž se vse pogosteje sprašujemo, kaj vemo o »škodljivcih« v jeklu, kdaj, kako in v kakšnih količinah so tako imenovani oligoelementi sploh škodljivi? Kje so meje, ki jih lahko še dopuščamo? Vse kaže, da so se raziskovalci na tem področju utrudili ali pa so ob nerešenih problemih postali malodušni. Odgovorov na postavljena vprašanja še ni! Današnji način dela in tehnološke značilnosti pa vse bolj neodložljivo terjajo jasne in nedvoumne odločitve.

Oligoelementi baker, kositer, antimon in arzen imajo manjšo afiniteto do kisika, kot jo ima železo, zato večji del vsebnosti teh elementov, ki pridejo z vložkom v jeklarsko peč, v jeklu tudi ostane. Težave z učinkovitim prebiranjem starega železa povzročajo, da vsebnost oligoelementov v jeklu narašča, posebno še s kroženjem staro železo — vložek.

V zvezi z omenjeno afiniteto do kisika selektivna oksidacija površine izrine oligoelemente iz škaje in močno poveča njihovo koncentracijo v površinskem sloju jekla. Pri določenih pogojih ogrevanja se elementi koncentrirajo po kristalnih mejah avstenita. To povzroči zmanjšanje trdnosti zveze med kristalnimi zrn avstenita in nastanek medkristalnih razpok v začetku valjanja. To pokvari površino valjanca in vodi k izmečku.

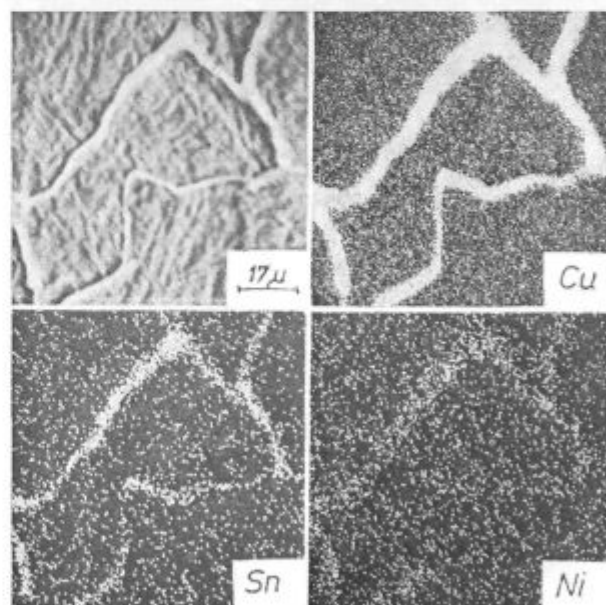
Slika 1 kaže primer take obogatitve mej avstenitnih zrn, kjer prihaja celo do staljenih eutektikov. Meritve na elektronskem mikroanalizatorju so v tem primeru raziskave, izvršene na Metalurškem inštitutu v Ljubljani¹, pokazale vzdolž kristalnih mej nad 90 % bakra, do 2 % niklja, do 1,25 % arzena, do 0,55 % antimona in do 3,8 % kositra. V drugih primerih¹ je Vodopivec ugotovil sestave 60 % Cu, 30 % Sn in 45 % Cu, 28 % Sn, 20 % Sb. Nastala tekoča faza ima po njegovih meritvah tališče pod 700 °C in po literaturnih podatkih veliko omočljivost. Zato se vrine v notranjost jekla po avstenitnih mejah, oslabi njihovo kohe-

Content of residuals in special steel grades and some observations of properties influenced by them

INTRODUCTION

Some twenty years ago discussions on residuals seemed to be very fashionable in technical references. In the last few years this topic has almost disappeared but steel manufacturers still have their every day difficulties in fulfilling the limitations which are becoming less attainable from day to day. When deciding on dispositions of manufactured melts we tend to ask ourselves what we really know about the »injurers« in steel, when, how and in what quantities the so called residuals are unfavourable at all? How are the allowable boundaries to be defined? The investigators seem to have got tired or lowspirited by all the unsolved problems. There have simply been no satisfactory answers to the questions connected with residuals so far. But present production practice and technological characteristics are such that unambiguous decisions can be admitted no delay.

The residuals copper, tin, antimony and arsen have a lower affinity to oxygen than iron. The



Slika 1

Obogatitev oligoelementov po mejah avstenitnih zrn zaradi selektivne oksidacije (F. Vodopivec)

Fig. 1

Enrichment of austenitic grain boundaries with trace elements due to selective oxidation (F. Vodopivec)

* SŽ Železarna Ravne

zijo in povzročajo raztrganine pri preoblikovanju. V že omenjenem delu sta Rekar in Brifah ugotovila, da naraščanje vsebnosti bakra, arzena in antimona povečuje gostoto in velikost površinskih razpok pri vročem upogibu. Intenziteta trganja površine pa se še poveča pri binarnih ali ternarnih kombinacijah, pri čemer je vpliv antimona mnogo večji od vpliva arzena. Maksimum pokljivosti je pri 1100 °C.

Razumljivo je, da ima površinski sloj, ki ima drugačno sestavo kot jeklo, tudi drugačne preoblikovalne lastnosti. Na tem področju so bile izvršene zelo številne raziskave, ki so pokazale, da se pri oblikovanju obogatene plasti različni elementi različno obnašajo. Sistematične preiskave so pokazale, da pri selektivni oksidaciji arzen, antimon in kositer oblikujejo zvezni obogateni sloj z enakomerno debelino, če so v jeklu sami ali v kombinaciji. V primeru, da vsebuje jeklo tudi baker, pride do prerazdelitve elementov in spremembe oblike obogatene plasti. Arzen se ohrani v enakomernem sloju, nad njim pa se v fazi, ki je bogata z bakrom, zbereta skoraj ves antimon in kositer.

BAKER

Baker je lahko v jeklu namerno dodan legirni element za izboljšanje odpornosti proti koroziji v naravnih atmosferah ali za doseganje nekaterih magnetnih in drugih fizikalnih lastnosti jekel. To področje prisotnosti bakra v jeklu ni predmet te obravnave, ki je namenjena spoznavanju vplivov nenamerno prisotnega bakra — oligoelementa v jeklu.

Količina bakra v jeklu med 0,20 in 0,30 % je pri današnji tehnologiji izdelave jekla že povsem normalna. Manj bakra v jeklu dosegamo le s skrbno izbiro vložka in s posebnimi tehnološkimi postopki v proizvodnji. Posamezne taline z nad 0,50 % bakra niso nobena redkost. Prav ta dejstva postavljajo vprašanje bakra v ospredje tako pri reševanju vsakodnevne proizvodne problematike, kot tudi pri številnih raziskovalnih temah.

Že dolgo je poznan vpliv bakra na predelavnost jekla in nastanek površinskih napak. Poznana je lomljivost v rdečem zaradi bakra, površinske raztrganine in posebne oblike krokodilove kože.

Baker vpliva tudi na mehanske in nekatere druge pomembne lastnosti jekla, ki so odločilnega pomena za uporabo.

Znano je tudi, da je vpliv bakra in drugih prisotnih oligoelementov več kot le aditiven.

Povsem naravna je želja jeklarjev in uporabnikov jekla, da bi mogli določiti največjo dopustno količino bakra v splošnem, ali za določene posebne primere. To je zelo kompleksno vprašanje in prav gotovo bo želja po jasnem odgovoru, brez številnih omejitev veljavnosti, še dolgo ostala neizpolnjena.

refores the most part of their contents arriving into the furnace by batch, remain in steel. Troubles with efficient scrap iron sorting cause increase of residuals content in steel, especially because of scrap iron — batch circulation.

In connection with the already mentioned relation of the oxygen affinity the selective surface oxydation displaces the residuals from the scale and strongly increases their concentration under the surface layer of the steel. At definite heating conditions the elements are concentrated on austenite grain boundaries. The connection between crystal grains is therefore weakened and in initial rolling the intercrystalline cracks appear. This spoils the rolled product surface and causes troubles.

Figure 1 shows an example of such enrichment on austenite grain boundaries where even molten eutectic appear. Measurements on electron microanalyser, carried out in the Institute of Metallurgy in Ljubljana¹¹ showed over 90 % Cu, to 2 % Ni, to 1,25 % As, to 0,55 % Sb and to 3,8 % Sn along crystal boundaries. In other cases¹ Vodopivec found compositions of 60 % Cu — 30 % Sn and 45 % Cu — 28 % Sn — 20 % Sb. According to his measurements the melting point of the molten phase is below 700 °C and according to reference it shows considerably great wettability. Therefore it interpolates along the crystal boundaries of austenite, weakens their cohesion and causes tearings during deformation. In the paper, already referred to, Rekar and Brifah found out that increase in copper, antimony and arsen content increases the density and size of surface cracks in hot bending. In binary and ternary combinations the surface cracking is even more intense, whereby the influence of antimony is far stronger than that of arsen. The maximum crackability is found at 1100 °C.

It is clear that the surface layer having different composition than steel also shows different deformation properties. Numerous investigations carried out in this field showed that in forming the enriched layer different elements behave differently. Systematic research showed that in selective oxidation the residuals arsen, antimony and tin form a continuous enriched layer with regular thickness when they appear in steel separately or in combination. In case that steel also contains copper, the elements are redistributed and the form of the enriched layer is changed. Arsen is saved in a regular layer, practically all antimony and tin gather in a phase over this layer which is rich with copper.

COPPER

Copper is an alloying element which can be deliberately added to improve resistance to corrosion in natural atmospheres or to obtain some magnetic and other physical properties of steel.

Po binarnem Fe-Cu sistemu⁶ je topnost bakra v gama železu pri 850 °C 4 % in pri 1094 °C 8 %. Torej bo baker kot oligoelement vedno v trdni raztopini, četudi prisotnost nekaterih drugih elementov zelo zmanjša njegovo topnost.

Največja topnost bakra v feritu je pri 850 °C in znaša 1,4 %, a se že okrog 700 °C zmanjša na ca. 0,4 %, pri sobni temperaturi pa v glavnem ne presega 0,2 %. Kveder⁶ potrjuje ugotovitve drugih raziskovalcev, da se nekatere lastnosti jekel začno bistveno spreminjati prav pri vsebnosti 0,4 % Cu, in s tem opozarja na zvezo med vplivom na lastnosti in topnostjo v feritu.

Vpliv bakra na pokljivost površine je dobro raziskan in v tem pogledu so si mnenja dokaj enotna, tako da so nekako definirane maksimalne dopustne količine bakra v jeklu, posebno v povezavi s kositrom. Na drugi strani pa so mnenja o vplivu bakra na lastnosti jekel tako heterogena, da skoraj ni mogoče dati kakih zaključkov dosežanih raziskav. Ob številnih publikacijah in zelo revnih ugotovitvah se vsiljujejo pomisleki o pomanjkljivi usmerjenosti in sistematičnosti doslej opravljenih raziskav, ki so vsekakor zelo razdrobljene na parcialne probleme, iz katerih zaradi spremljajočih vplivov ni mogoče graditi kompleksnih zaključkov.

Kveder⁶ povzema iz literature nekoliko podrobneje naslednje pomembnejše ugotovitve:

— Silver^{6,1} trdi, da se začne izražati neugoden vpliv bakra na kakovost površine jekla pri vroči predelavi že pri 0,2 % Cu, posebno ob prisotnosti 0,010 do 0,015 % Sn. Za predelavo jekla v litem stanju, kar je seveda najpomembnejše glede na poznane probleme začetka vroče predelave, postavlja Pejčoch^{6,2} to vsebnost bakra in kositra kot največje dovoljeno. Povečanje kositra na 0,02 % pri 0,15 % bakra hudo poslabša predelovalnost jekla.

— Na osnovi preizkušanja klinastih valjarniških vzorcev dovoljuje Pejčoch^{6,2} pri navadnih konstrukcijskih jeklih največjo količino bakra 0,45 %. Če ob prisotnosti 0,02 % Sn se kritična deformacija močno zmanjša, zato je v tem primeru tudi dovoljena vsebnost bakra znatno manjša.

— V zvezi s prisotnostjo bakra je najbolj kritično temperaturno področje 1150–1200 °C.

— Zaradi več kot aditivnih vplivov kombinacije Cu in Sn je iz literature poznana omejitev po Melfordu^{6,3}

$Cu + 8 Sn \leq 0,4$ s tem, da je razmerje $Cu/Sn > 4$

Kasneje je Melford ta empirijski izraz razširil s tem, da je enako upošteval vpliv kositra in antimona, obenem pa je uvedel nov faktor E — indeks obogatitve. Temu faktorju je Vodopivec oporekal veljavnost⁴; ugotovil je namreč, da se zbira talina iz bakra, kositra in antimona v drobnih kapljicah med škajo in jeklom ter ustvarja velike lokalne obogatitve, ki dosežajo 100 in več od povprečne sestave.

The range of copper presence in steel is no topic of this paper which is meant to recognize the influence of undeliberately present copper as a residual.

Copper content between 0.20 and 0.30 % is quite normal in classic technology of steel manufacturing. A lower copper content in steel can only be achieved by careful batch sampling and by special technological production cycles. Individual heats containing over 0.50 % Cu are not extraordinary anymore. These facts have pushed the problem of Cu content in the foreground in solving the everyday production problems as well as in numerous investigations.

The copper influence on deformability of steel and surface defects has been known for a long time. Brittleness in red caused by copper, surface tearings and special forms of crocodile skin are also known.

Copper also influences mechanical and other important steel properties what is of decisive significance for steel application.

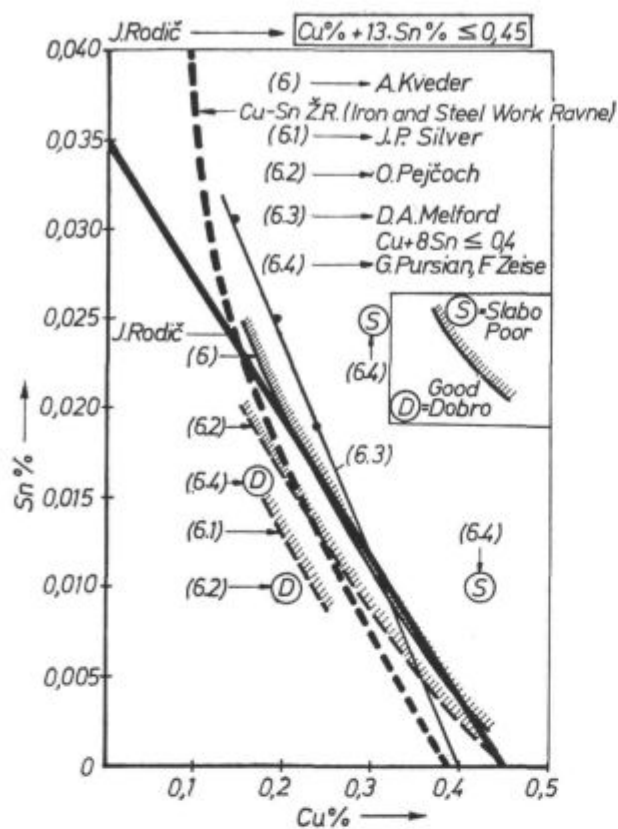
It is also known that the influence of copper and other residuals is more than merely additive.

The wish of steel manufacturers and users who would like to be able to define the highest allowable copper content in general or for some special cases, is quite natural. This wish of a clear answer without numerous validity limitations represents a complex problem and it cannot be expected to be fulfilled in near future.

In binary Fe-Cu system⁶ the solubility of Cu in gama iron at 850 °C amounts to 4 %, at 1094 °C it amounts to 8 %. Therefore copper as a residual will always be found in solid solution although its solubility is considerably lowered by presence of some other elements.

The highest solubility of copper in ferrite is at 850 °C amounting to 1.4 %. At 700 °C it decreases to approximately 0.4 %, and at ambient temperatures it doesn't exceed 0.2 % on the whole. Kveder⁶ confirms the investigations of some other authors that some steel properties begin to change expressively right at the copper content of 0.4 % and calls our attention to the connection between the influence on properties and solubility in ferrite.

The copper influence on surface cracking has been accurately investigated. The opinions are quite uniform so that it is possible to define the maximum allowable copper contents in steel, especially when connected with tin. The findings about copper influence on steel properties on the other hand are so heterogeneous that it is impossible to draw some general conclusions from the results of the previous research work. Although numerous papers on this topic have been published, the findings have been rather unsatisfactory, thus causing doubts about orientation and systematics of the previous research work being cut into partial problems allowing no complex conclusions to be drawn.



Slika 2

Območje dobre in slabe sposobnosti za vročo predelavo po podatkih iz literature in lastnih ugotovitvah glede na razmerje vsebnosti Cu : Sn (J. Rodič)

Fig. 2

Good/poor warm workability ranges according to Cu : Sn relations (J. Rodič)

— Pursian in Zeise^{6.4} sta ugotovila pojavljanje površinske pokljivosti pri kovanju, če je bilo v jeklu več kot 0,3 % Cu, še posebno ob prisotnosti več kot 0,025 % Sn (slika 2). Baker v količinah do 0,3 % po mnogih ugotovitvah v literaturi ne vpliva na lastnosti.

Vir 1 navaja Stephensonovo ugotovitev, da se Melfordovi rezultati dobro ujemajo z ameriškimi izkušnjami. Gotovo je, da je veljava Melfordovega kriterija odvisna ne samo od količine oligoelementov, temveč tudi od specifičnosti pogojev livne in predelovalne tehnologije za jeklene bloke, pa tudi od proizvodnega programa. Zato smo se odločili, da preverimo, kako je uporaben v razmerah železarne Ravne.

Upoštevajoč razpoložljive literaturne vire in lastne ugotovitve statističnih obdelav 10-letne dokumentacije, bi bila s poenostavitvijo medsebojnega vpliva na linearno regresijo najprimernejša omejitev

$$Cu\% + 13 Sn\% \leq 0,45$$

Stephenson navaja, da v jeklu z 0,15 % C povečanje kositra od 0,002 do 0,056 % zmanjša deformacijsko sposobnost pri vroči torziji na polovico. Podobno velja za jekla z 0,45 do 1 % C, vendar je

Referring to various reference sources Kveder⁶ resumes the following important findings:

— Silver^{6.1} maintains that the unfavourable influence of copper on steel surface quality in hot deformation begins already at 0.2 % Cu, especially if 0.010 to 0.015 % Sn is present. Pejčoch^{6.2} believes that these Cu and Sn contents are the highest allowable in steel forming after casting. According to the known problems that could be met with in the initial state of hot deformation the steel deformability after casting is most important. The increase of Sn content to 0.02 % badly influences deformability already at 0.15 % Cu.

— On the basis of wedge form rolling mill sample testing Pejčoch^{6.2} declares that the highest allowable copper content in normal structural steel grades is at 0.45 %. If 0.02 % Sn is present, the critical deformation is strongly weakened, so the allowable copper content in this case must also be considerably lower.

— The most critical temperature range connected with copper presence lies between 1150 and 1200 °C.

— As a result of more than merely additive influence of Cu and Sn combination, Melford's limitation^{6.3} is known:

$$Cu + 8 Sn \leq 0,4$$

with Cu/Sn > 4

Melford completed later his empirical limitation considering an equal influence of antimony and tin and introducing a new factor, E — the index of enrichment. Vodopivec exprimed doubts about the real significance of this index noting that the melt rich in copper, tin and antimony gathered in droplets at the scale steel interface. High local enrichments are formed and the content of residuals could reach values as high as a few hundred times more than the average content in steel.

— Pursian and Zeise^{6.4} found surface brittleness during forging of steel grades containing more than 0.3 % Cu, especially when more than 0.025 % Sn was present (Fig. 2). According to the references copper content of up to 0.3 % has no influence on steel properties.

Stephenson, quoted in ref. (1), states that Melford observations agree with the general experience in USA. It is clear that the validity of the Melford criterium depends not only on the content of residuals in steel, but also from his composition as well as from the casting and hot working of steel blocks. It has been decided therefore to check how the Melford limitation could be applied in the Ravne Steelworks.

Considering the available reference as well as our own statistical data processing over a period of 10 years, and simplifying the reciprocal influence on linear regression, the most appropriate limitation would be:

$$Cu\% + 13 Sn\% \leq 0,45$$

preoblikovalna sposobnost jekel zadostna za normalno valjanje tudi še pri 0,30 % Sn. Ta vsebnost pa je daleč nad ugotovljeno vsebnostjo kositra v naših jeklih.

ARZEN, ANTIMON IN KOSITER

Arzen, antimon in kositer so močno topni v feritu in manj v avstenitu. Kažejo močno nagnjenost k dendriškemu strjevanju in pospešujejo sekundarno trakavost jekla.

Antimon povečuje nagnjenost k popustni krhkosti, torej tudi k staranju, zato ker zmanjšuje topnost ogljika v feritu. Podoben vpliv na lastnosti jekla ima kositer. Gabrovšek je ugotovil, da kositer poveča nagnjenost jekla k staranju in da dodatek aluminija njegov škodljiv učinek odpravi.

Iz raziskav na Metalurškem inštitutu v Ljubljani¹ je mogoče sklepati, da kositer nima neugodnega učinka na plastičnost jekla pri počasni deformaciji, nasprotno pa močno zniža žilavost, tako v staranem kot v nestaranem stanju. V zelo široko zastavljenem delu sta Rekar in Brifar opredelila učinek bakra, antimona in arzena v različnih kombinacijah na mehanske in tehnološke lastnosti jekla. V grobem lahko iz tega dela povzemamo naslednje ugotovitve:

— Obravnavani oligoelementi ne vplivajo na raztržno trdnost in razteznost v normaliziranem stanju;

— baker znižuje prehodno temperaturo žilavi — krhki lom;

— arzen je brez učinka na prehodno temperaturo žilavi — krhki lom;

— antimon to prehodno temperaturo izrazito poviša.

Za legirana jekla ni na voljo podatkov, na osnovi katerih bi mogli opredeliti učinek kositra. Domnevamo, da povečuje kaljivost in zniža žilavost jekla ter poviša prehodno temperaturo, vendar ni enotnosti o tem, kolikšen je njegov učinek. Kaže, da prisotnost molibdena v jeklu odpravi škodljivi učinek kositra na žilavost, vendar ti rezultati niso bili potrjeni.

Moremo torej sklepati, da baker in arzen v množinah, ki jih sedaj najdemo v naših jeklih, nimata zaznavnega učinka na statične in dinamične lastnosti maloogljičnih jekel. Povišanje količine antimona in kositra bi lahko kmalu imelo za posledico znižanje zarezne žilavosti jekel. Problematična je opredelitev količine, do katere sta ta dva elementa neškodljiva. V dosedanjih raziskavah so bile često razlike med posameznimi šaržami zaradi drugih vzrokov tolikšne, da so presegle učinek dodanih oligoelementov.

BIZMUT

je razmeroma malo raziskan. V jeklih je njegova vsebnost reda velikosti desettisočink odstotka. Povzročča krhkost in močno poslabša plastičnost v vročem².

According to Stephenson, an increase of Sn content from 0.002 to 0.056 % in a steel grade with 0.15 % C lessens the deformability at hot torsion to half the value. In steel grade containing 0.45 % to 1 % C the situation is the same though deformability of steels for normal rolling is satisfactory even at 0.30 % Sn. This Sn content highly exceeds Sn content in our steel grades.

ARSEN, ANTIMONY AND TIN

Arsen, antimony and tin are highly soluble in ferrite and less soluble in austenite. They strongly incline to dendrite solidification and enhance the secondary banded structure.

Antimony increases the inclination to temper brittleness and consequently also to ageing decreasing the carbon solubility in ferrite. Tin has similar influence on steel properties. Gabrovšek found out that tin increases the inclination to ageing and that its unfavourable effect can be minimized by aluminium addition.

From the research work carried out in the Institute of Metallurgy in Ljubljana¹ the conclusion can be drawn that tin doesn't show unfavourable influence on the plasticity of steel in slow deformation but on the other hand it strongly reduces toughness in aged as well as in not aged condition. In a very broadly stated research, Rekar and Brifarah have defined the influence of copper, antimony and arsen in different combinations on mechanical and technological properties of steel. The following findings can be drawn from their research:

— The discussed residuals have no influence on tensile strength and elongation of the steel in normalized condition.

— Copper decreases the transition temperature.

— Arsen has no influence on transition temperature.

— Antimony considerably increases the transition temperature.

There are no data for alloyed steels on the basis of which tin influence could be defined. It is supposed to increase hardenability and to decrease toughness as well as to increase the transition temperature. But there are no uniform opinions as to how expressive its effect is. The molibdenum presence in steel seems to minimize the unfavourable tin influence on toughness but these results haven't been confirmed yet.

Therefore it can be concluded that the copper and arsen contents which are presently found in our steel grades, can have no perceiving influence on static and dynamic properties of low carbon steels. Increased antimony and tin contents could quickly result in a lower notch toughness. Deter-

SVINEC

povzroča med kovanjem in valjanjem razpoke ob robu ingotov. Izloča se vzdolž primarnih zrn in med dendritnimi kristali².

MOLIBDEN IN VOLFRAM

povečujeta kaljivost, zmanjšata raztezek in poslabšata preoblikovalno sposobnost v vročem, predvsem pri avstenitnih jeklih zaradi tvorbe ferita.

KOBALT

ima majhen vpliv. Njegova prisotnost je nedopustna samo v nerjavnih jeklih za jedrsko tehniko, zato se tam največkrat zahteva omejitev maks. 0,01 % Co.

NIOB

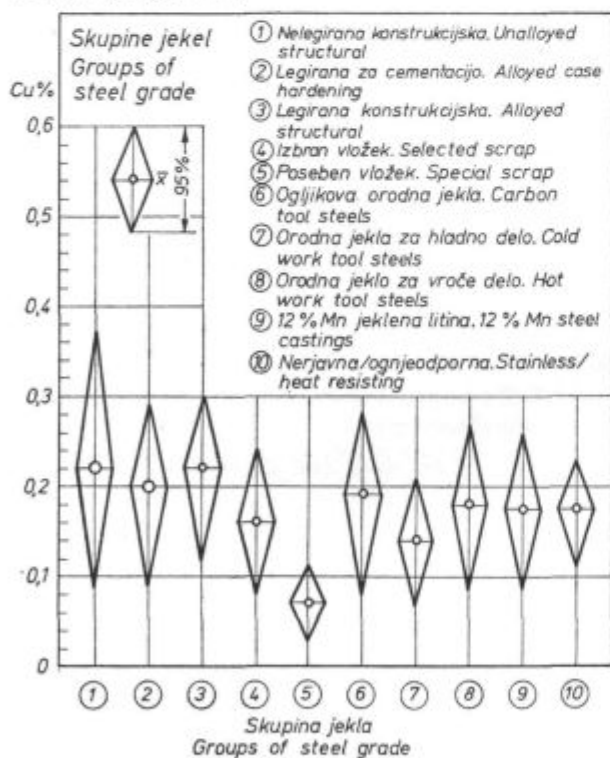
kot oligoelement močno povišuje mejo plastičnosti.

CINK

v jeklarskem procesu izpari, ker ima visok parni tlak.

VSEBNOST BAKRA V ELEKTRO JEKLU

Podatki o povprečni vsebnosti bakra v elektro jeklu Slovenskih železarn dokaj dobro sovpadajo, če upoštevamo strukturo asortimentov v proizvodnih programih.



Statistična analiza vsebnosti bakra v različnih vrstah jekel (J. Rodič)

Fig. 3

Statistical analyses of copper content in diverse steel grades (J. Rodič)

mination of the contents up to which these two elements have no unfavourable influence, is very problematic. In the previous research the differences between individual melts were often so great that they exceeded the influence of the added residuals.

BIZMUT

hasn't been accurately researched yet. Its content of order of magnitude in steel is ten thousandth percent. It causes brittleness and strongly reduces plasticity in hot².

LEAD

causes cracks on ingot edges during forging and rolling. It is precipitated along primary grains and among dendrites².

MOLIBDENUM AND TUNGSTEN

increase hardenability, reduce elongation and hot deformability especially in austenitic steels because ferrite is formed.

COBALT

possesses minimal influence. Its presence is allowable only in stainless steels for nuclear technique, the demanded limitation there is max. 0.01 % Co.

NIOB

as residual strongly increases the yield point.

ZINC

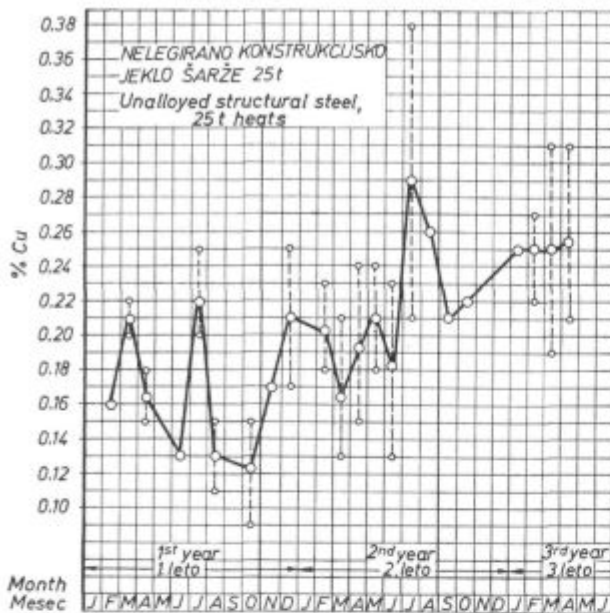
having a high vapour pressure evaporates in steel manufacturing process.

COPPER CONTENT IN ELECTRIC STEEL

Considering the various assortments of production programs in Slovene iron works, the data of average copper content in electric steel are quite uniform.

Figure 3 represents a resume of copper content from the Ravne Steelworks documentation^{3,4,5} in characteristic steel groups for a period of ten years. The general average is about 0.2 % Cu, only in high alloyed steels and by special batch sampling an average content of less than 0.18 % Cu could be expected. Copper content of less than 0.25 % cannot be guaranteed in the present production conditions. In the group No. 5 the copper content in structural steels manufactured from a specially purchased batch — scrap iron with a guaranteed low copper content, is shown.

Because of the technological characteristics and batch circulation an increase of copper content in steel must be expected. This general tendency is shown by two examples in Figures 4 and 5 in the form of statistical control charts \bar{x} -R for individual months over a period of three successive



Slika 4

Statistična kontrolna karta za vsebnost bakra v jeklih z nizko vsebnostjo ogljika (J. Rodič)

Fig. 4

Statistical control chart for copper content in low carbon steel grades (J. Rodič)

Slika 3 prikazuje povzetek vsebnosti bakra v jeklu iz dokumentacije železarne Ravne^{3, 4, 5} za desetletno obdobje po značilnih skupinah jekel. Splošno povprečje je okrog 0,2 % Cu, le pri visoko legiranih jeklih in ob posebni izbiri vložka lahko pričakujemo povprečno vsebnost pod 0,18 % Cu. Vsebnost bakra pod 0,25 % v danih pogojih proizvodnje ni mogoče več zagotoviti. Pri skupini št. 5 je prikazana vsebnost bakra v konstrukcijskih jeklih, izdelanih iz posebej nabavljenega vložka — starega železa z zagotovljeno nizko vsebnostjo bakra.

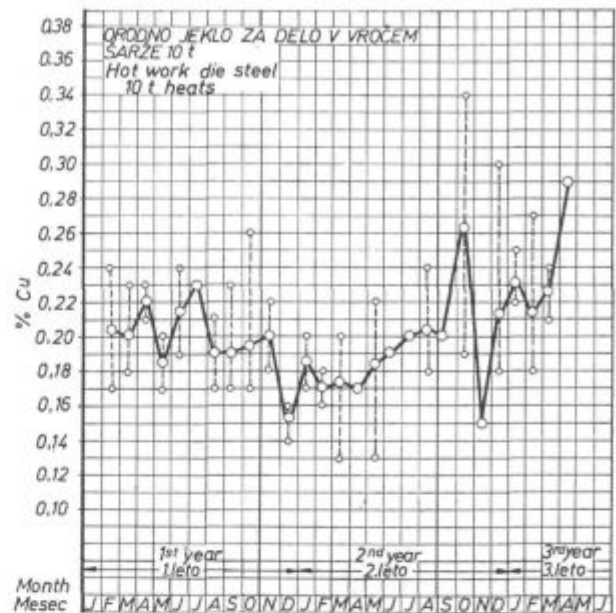
Ob tehnoloških značilnostih je zaradi kroženja vložka treba pričakovati naraščanje vsebnosti bakra v jeklu. Ta splošna tendenca je za obdobja treh zaporednih let prikazana z dvema primeroma na slikah 4 in 5 v obliki statističnih kontrolnih \bar{x} -R kart po mesecih. Očitno je veliko nihanje vsebnosti bakra, kar je ob znanih problemih nabave vložka iz različnih izvorov povsem razumljivo. Nujno potrebno bo skrbeti za pomlajevanje vložka, pri čemer bo pomembna tudi uporaba železove gobe.

VSEBNOSTI DRUGIH OLIGOELEMENTOV

Vsebnosti kositra precej nihajo, kar pripisujemo vplivu izvora starega železa za vložek (slika 6).

Srednje vrednosti⁷ nihajo od 0,011 do 0,027 % Sn, največje vsebnosti pa od 0,020 do 0,045 % Sn.

To so ugotovitve statistične analize 8787 šarž za devetletno obdobje^{4, 7} s 95 % statistično zanesljivostjo.



Slika 5

Statistična kontrolna karta za vsebnost bakra v orodnem jeklu za delo v vročem (J. Rodič)

Fig. 5

Statistical control chart for copper content in hot work die steel grade (J. Rodič)

years. A great copper content oscillation is obvious which is quite understandable considering the known problems connected with purchasing from different sources. Greater care will have to be paid to batch tapping with a special respect to iron sponge.

CONTENTS OF OTHER RESIDUALS

Tin content oscillate a great deal due to the influence the origin of scrap iron has on the batch (Fig. 6).

Medium value oscillate⁷ from 0.011 to 0.027 % Sn, and the highest content from 0.020 to 0.045 % Sn.

These findings were obtained by a statistic analysis of 8787 melts carried out in a period of two years^{4, 7} with a statistical probability of 95 %.

In guaranteed pure scrap iron separately purchased for batch, the average Sn content of 0.006 % was found.

Arsen contents are in all steel groups practically the same, the scattering is considerably low. It was observed in 8774 melts in the 0.024 to 0.032 % As range for a period of nine years^{4, 7}. No considerably lower As contents were observed in guaranteed pure scrap iron, separately purchased for a batch.

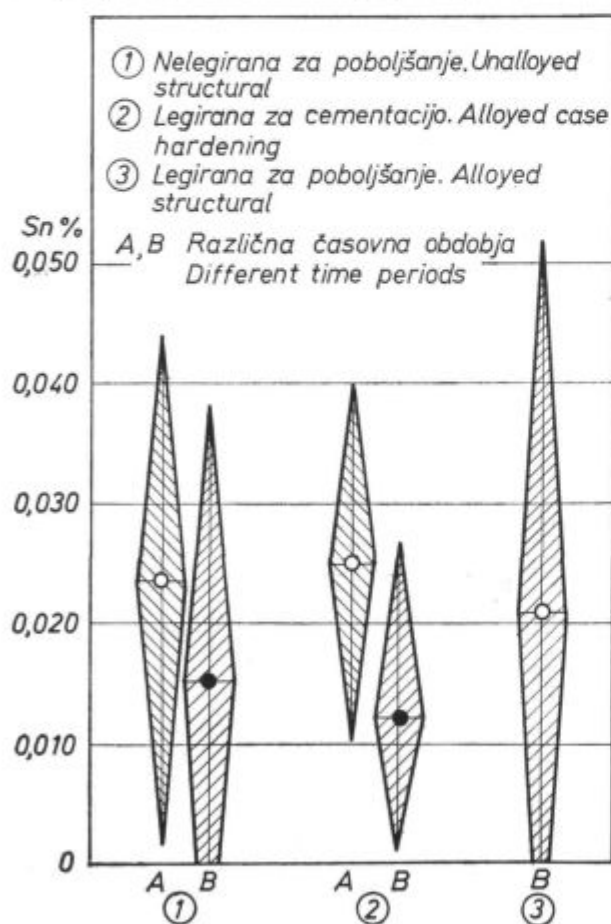
There are only few data available for antimony content. These contents vary in the range of 0.003 to 0.012 % with almost no regard to steel grades — from unalloyed to stainless and tool steels.

Pri posebej nabavljenem zagotovljeno čistem starem železu za vložek smo ugotovili povprečno vsebnost 0,006 % Sn.

Vsebnosti arzena so pri vseh skupinah jekel zelo enake in trosenje je razmeroma majhno, za 8774 šarž v območju 0,024 do 0,032 % As za devetletno obdobje^{4,7}. Tudi pri posebej nabavljenem zagotovljeno čistem starem železu za vložek ni smo ugotovili bistveno nižje vsebnosti arzena.

Za vsebnost antimona v jeklu imamo razmeroma malo podatkov. Skoraj ne glede na vrsto jekla, od nelegiranih do nerjavnih in orodnih, so vsebnosti v območju 0,003 do 0,012 % Sb.

Do neke mere problematična postaja že vsebnost niklja kot oligoelementa. V nelegiranih konstrukcijskih jeklih smo ugotovili v dveh letih pri 3388 šaržah povprečno vsebnost 0,06 % Ni, pri malo legiranih konstrukcijskih jeklih pri 1625 šaržah povprečno vsebnost 0,10 % Ni, pri orodnih jeklih za hladno delo povprečno 0,15 % Ni in pri orodnih jeklih za vroče delo 0,18 % Ni. Le pri ogljikovih orodnih jeklih s skrbno izbiro vložka in kontrolo dispozicij po prvi analizi še držimo povprečno vsebnost niklja pod 0,05 %.



Slika 6

Statistična analiza vsebnosti kositra v različnih vrstah jekla

Fig. 6

Statistical analyses of tin content in diverse steel grades

There are some problems represented by Ni contents. In unalloyed structural steels an average Ni content of 0.06 % was observed in 3388 melts in two years while in low alloyed structural steels the average Ni content in 1625 melts was 0.10 %. In tool steels for cold and hot work the average Ni content was 0.15 % and 0.18 %, respectively.

Only in carbon tool steels with very careful batch sampling and disposition control an average Ni content of less than 0.05 % after the first testing can be obtained.

Similar situation was found for Cr content being a steel polluting element. In unalloyed structural steels an average Cr content of even about 0.15 % was found with the extreme contents approaching 0.30 % Cr thus causing a lot of difficulties already after the first testing. The Cr content is essentially lower only in the carbon tool steels but in the regular production practice it is almost impossible to expect a deliberately manufactured melt with a satisfactory guaranteed shallow hardenability of the extra-special quality gradation. A melt with such characteristics ought to be specially sampled in the present situation.

INVESTIGATIONS

In the »Slovenske železarn« a coordinated program for the residuals influence investigation was accepted in the year 1975. The coordination of the research work was entrusted to the Institute of the Metallurgy in Ljubljana with the following goals:

— to define the highest concentrations of residuals in individual steel grades when steel can still be hot worked without faults having at the same time all the prescribed properties,

— to define the interval of the highest influence of residuals on hot deformability and to find out whether the unfavourable influence could be minimized by means of simple technological steps.

On the whole we restricted ourselves to the research of copper and tin influence, these two elements being most frequent in steel and having the most unfavourable effect on deformability because of enrichment under the scale.

Copper increases the tensile strength and yield point and decreases the elongation.

With higher copper content the precipitation hardening is considerably effective, the hardness increases.

In investigating the hot work die steel UTOP Mo 1 (W. Nr. 2343) with an increased copper content of 0.45 % no special unfavourable influences on properties tested in the quality control and considered essential for the quality determination of this steel could be found.

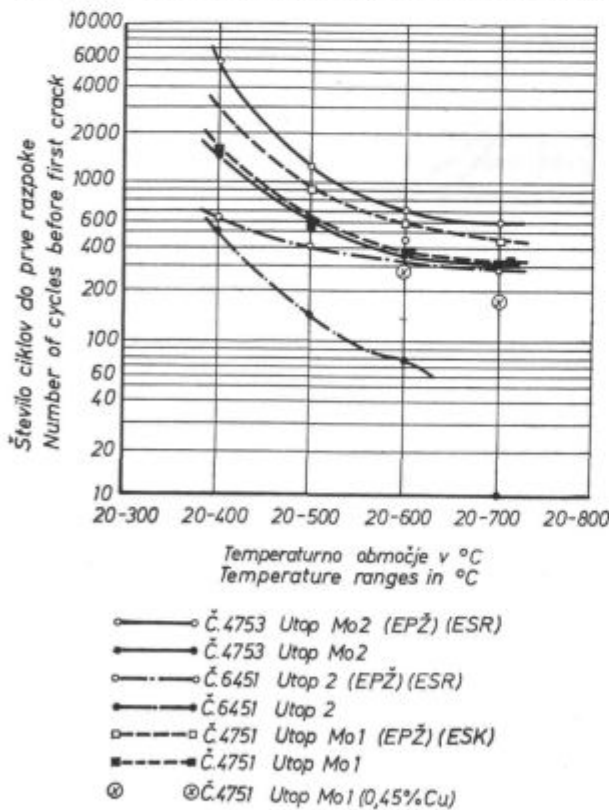
Podobno je ugotovljeno stanje pri vsebnosti kroma kot onesnaževalca jekla. Pri nelegiranih konstrukcijskih jeklih je povprečna vsebnost kar okrog 0,15 % Cr, ekstremne vsebnosti pa se približujejo celo 0,30 % Cr, kar povzroča že po prvi jeklarski analizi nemalo težav. Tudi vsebnost kroma je le pri ogljikovih orodnih jeklih občutno nižja, vendar je v redni proizvodnji že skoraj nemogoče pričakovati namensko izdelano šaržo z zadovoljivo plitko kaljivostjo kakovostne gradacije ekstra — special. Šaržo s takimi specialnimi karakteristikami je treba v današnji situaciji posebej izbirati.

RAZISKAVE

Slovenske železarne so v letih 1975-76 sprejele usklajen program raziskav za spoznavanje vplivov oligoelementov. Metalurškemu inštitutu so poverile povezovanje vseh raziskovalnih nalog z naslednjimi cilji:

— opredeliti največje koncentracije oligoelementov za posamične vrste jekel, da se jeklo še predeluje v vročem brez napak in ima pri tem predpisane lastnosti;

— opredeliti za tipične vrste jekel interval najmočnejšega vpliva oligoelementov na preoblikovalnost v vročem in preveriti, ali se škodljivi uč-

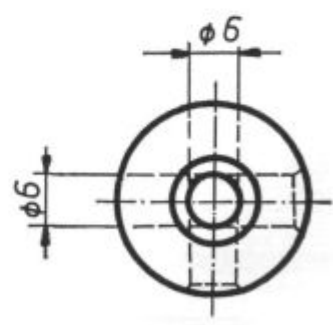
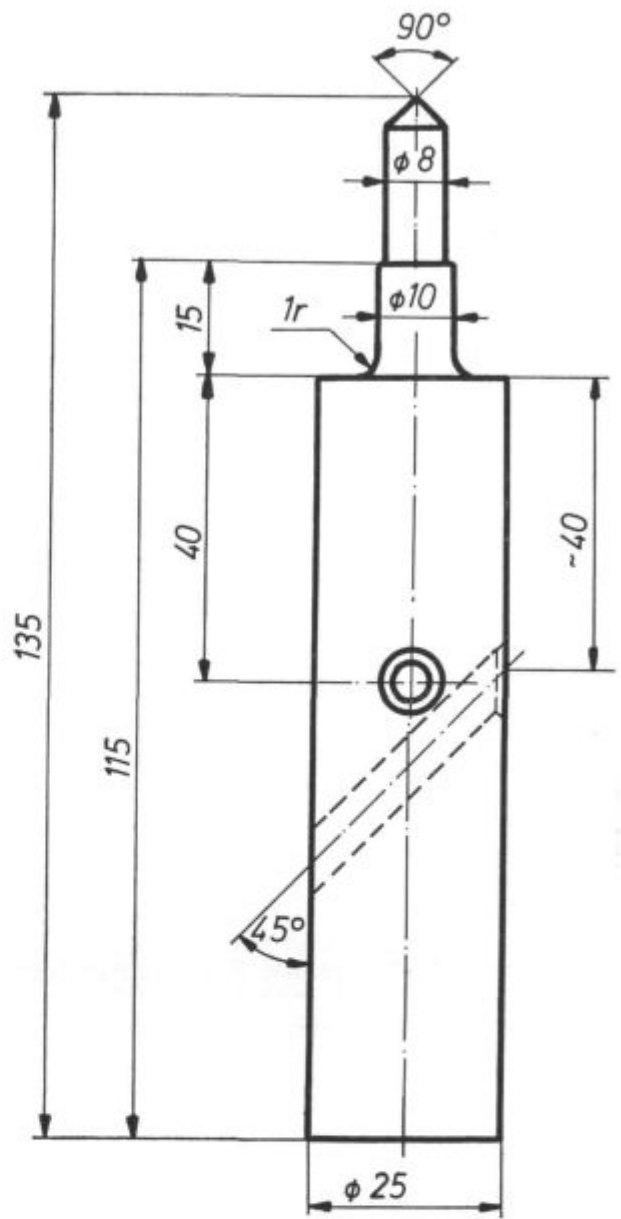


Slika 7

Število ciklov do prve razpoke za specifična temperaturna območja (A. Kveder, M. Švajger, F. Černe)

Fig. 7

Number of cycles before first crack in specific temperature ranges (A. Kveder, M. Švajger, F. Černe)



Slika 8

Peddinghausov preizkušaneč za termično utrujanje

Fig. 8

Peddinghaus — type testing sample

nek da zmanjšati z enostavnimi tehnološkimi ukrepi.

V glavnem smo se omejili na raziskovanje učinkovitosti bakra in kositra, ki sta v jeklu najbolj pogosta in glede predelovalnosti najbolj škodljiva zaradi obogatitve pod šjako.

Baker povečuje natezno trdnost in mejo plastičnosti, zmanjšuje pa raztezek.

Pri večji vsebnosti bakra je precej učinkovita izločilna utrditev, poveča se trdota.

Pri raziskavah orodnega jekla za vroče delo UTOP Mo 1 (W. Nr. 2343) s povišano vsebnostjo bakra 0,45 % Cu v železarni Ravne nismo mogli ugotoviti posebnih kvarnih vplivov na lastnosti, ki jih v kontroli kakovosti preizkušamo in jih smatramo kot odločilne za oceno kakovosti tega orodnega jekla⁸.

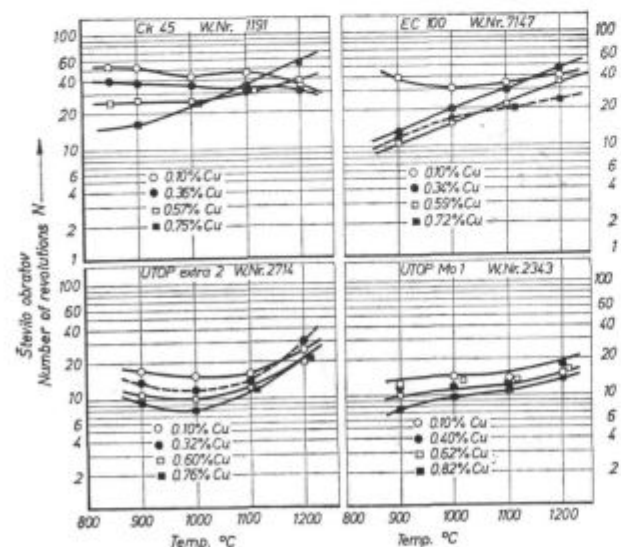
Le s preizkusom termičnega utrujanja, ki po naših izkušnjah dokaj dobro karakterizira obnašanje tega jekla pri delu v vročem, smo ugotovili, da baker zmanjšuje odpornost proti termičnemu utrujanju (slika 7).

Za preizkušanje termičnega utrujanja smo uporabljali preizkušance, prikazane na sliki 8, ogrevane in ohlajene z avtomatsko krmiljenimi cikli na ustrezno adaptirani Peddinghausovi napravi⁸.

Primerjava preizkušancev jekla UTOP Mo 1 (W. Nr. 2343) iz dveh šarž z različno vsebnostjo bakra 0,27 % in 0,45 %:

— S preizkušanjem torzije v vročem v temperaturnem območju od 800 do 1300 °C nismo ugotovili med preizkušanci obeh šarž nobene pomembne razlike v številu zasukov N in maksimalnem momentu M_{max}.

— Pri preizkušanju udarne žilavosti DVM preizkušancev, izrezanih iz enakih palic vzdolžno in prečno, smo ugotovili s primerjavo obeh šarž, da



Slika 9

Primerjava rezultatov preizkušanja s torzijo v vročem (A. Kveder)

Fig. 9

Comparative warm torsion testing (A. Kveder)

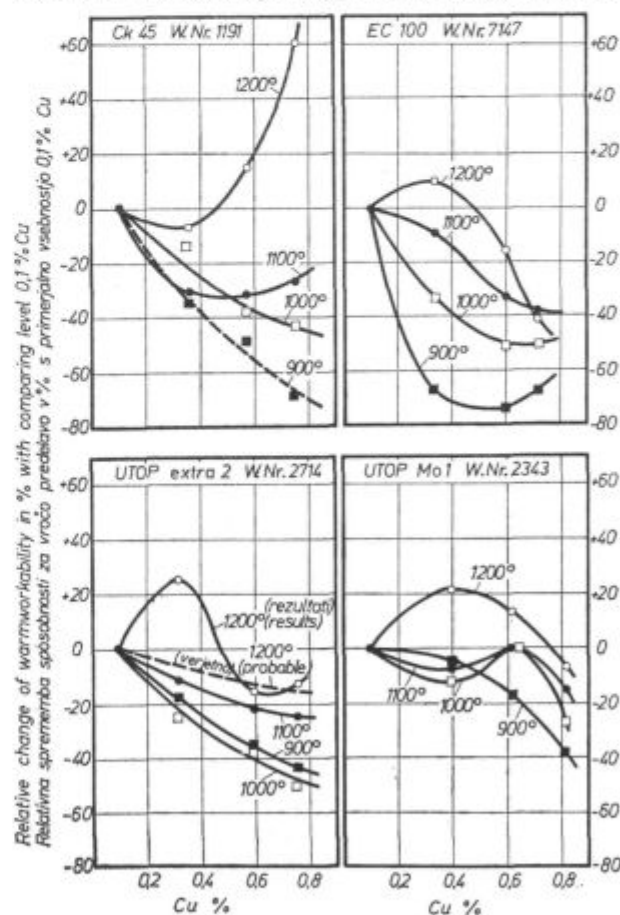
Only with thermal fatigue test, which we believe characterizes the behaviour of this steel grade in hot working quite well, increased copper content considerably lowers the resistance to thermal fatigue from those generally known for this steel grade (Fig. 7).

For the thermal fatigue test the test pieces shown in Fig. 8 were used, heated and cooled by automatically steered cycles on an adapted Peddinghaus installation.

Comparison of steel samples UTOP MO 1 (W. Nr. 2343) from two melts with 0.27 % Cu and 0.45 % Cu:

— With hot torsion test no important difference in the measured numbers of rotations N and maximum moment M_{max} was observed in the temperature range from 800 to 1300 °C.

— For the notch toughness test DVM samples were cut out from equal bars longitudinally and transversely. In comparing the two melts we found out that the samples from the melt with a higher copper content showed to 1 HRC higher hardness. The average longitudinal toughness was



Slika 10

Relativna sposobnost za vročo predelavo štirih različnih vrst jekel v odvisnosti od vsebnosti bakra (A. Kveder)

Fig. 10

Relative warmworkability of four different steel grades influenced by copper contents (A. Kveder).

je bila pri šarži z višjo vsebnostjo bakra trdota preizkušancev do 1 HRC večja, vzdolžna žilavost povprečno za vse različno toplotno obdelane preizkušance za 11 % boljša in prečna žilavost za 20–60 % slabša.

— Pri preizkušanju žilavosti po posebni metodi železarne Ravne za orodna jekla je bila povprečna žilavost obeh šarž za celotno območje variacij toplotne obdelave skoraj enaka.

Pri kovanju ingotov teže 4 t ni bilo v redni proizvodnji nobenih razlik in sta se obe šarži kovali povsem normalno.

Da bi preverili te ugotovitve, smo opravili serijo sistematičnih laboratorijskih raziskav na metalurškem inštitutu v Ljubljani⁶

— za pet reprezentativnih vrst jekel,
— za štiri gradacije bakra v območju od 0,1 do 1,0 % Cu v istih matičnih talinah.

Rezultate preizkušanja torzije v vročem kaže slika 9.

Pri jeklu Ck 45 je neugoden vpliv bakra očiten pri temperaturah do 1000 °C, nad 1100 °C se ta vpliv zmanjša in pri 1200 °C postane prisotnost bakra celo ugodna.

Pri jeklu EC 100 je neugoden vpliv bakra precej bolj očiten in se izraža že pri vsebnosti ca. 0,3 %.

Pri jeklu Utop extra 2 je vpliv bakra podoben kot pri Ck 45, vendar nekoliko manj izrazit.

Pri jeklu Utop Mo 1 je vpliv bakra najmanj izrazit, kar do neke mere potrjuje prejšnje ugotovitve, zaradi katerih smo to nalogo načrtovali.

Slika 10 še bolj nazorno kaže rezultate teh raziskav za primerjave⁶.

V celoti je Kveder⁶ ugotovil, da baker negativno vpliva na predelovalnost preizkušanih jekel in jo poslabša tudi do 70 %, vendar pa se v nobenem primeru ni predelovalnost toliko zmanjšala, da bi jeklo ne bilo več predelovalno. Odločilno vlogo pa ima lahko to zmanjšanje predelovalnosti v povezavi z drugimi oligoelementi in pri obogatitvi le-teh pod škajo. Pri višjih temperaturah vpliva bakra ni več opaziti ali pa je celo pozitiven.

Pri raziskavah vpliva bakra na mehanske lastnosti smo ugotovili:

— da baker ne vpliva bistveno na raztezek in kontrakcijo;

— pri Ck 45 baker poveča trdnost in mejo plastičnosti, pri EC 100 pa ju močno zmanjša, medtem ko je vpliv bakra pri orodnih jeklih za delo v vročem manj izrazit. Ta vpliv je mnogo bolj jasno izražen v žarjenem stanju kot v poboljšanem, zato v tem pogledu vplivu bakra ne pripisujemo posebne pomena;

— pri preizkušanju žilavosti ISO — V (J) smo dobili presenetljive rezultate⁶. Absolutne vrednosti žilavosti so zelo različne in večinoma izredno visoke (slika 11).

for all differently heat treated samples by 11 % higher, whereas the transversal toughness was lower by 20–60 %.

In toughness tests with a method developed for tool steels in »Železarna Ravne« the average toughness was practically equal for a whole range of the heat treatment variations.

There were no differences in the normal production forging of 4 t ingots, both melts were forged quite normally.

To verify these findings a series of systematic laboratory tests were carried out in the Institute of Metallurgy in Ljubljana⁶

— for five representative steel grades
— for four copper gradations in the range from 0.1 to 1.0 % Cu in the same parent melt.

Figure 9 shows results of hot torsion tests.

In carbon structural steel Ck 45 the unfavourable copper influence becomes expressive at temperatures up to 1000 °C. Over 1100 °C this influence is lowered and at 1200 °C the copper presence becomes even favourable.

In case hardening low alloy steel grade EC 100 the unfavourable copper influence is considerably more obvious, becoming expressive already at contents of ca. 0.3 %.

In the hot work die steel UTOP extra 2 copper has similar yet somehow less expressive influence than in Ck 45.

In the hot work die steel UTOP Mo 1 the copper influence is the least expressive thus confirming the previous findings because of which this research work was planned.

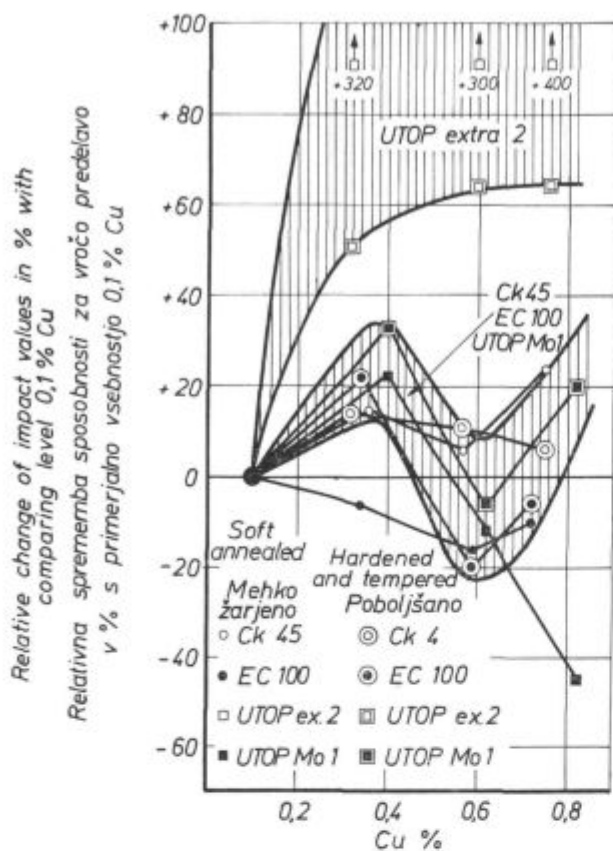
The results of these investigations are even more clearly shown in Figure 10⁶.

On the whole Kveder⁶ found out that copper unfavourably influences the deformability of the tested steels decreasing it even by 70 %. In no case however the deformability was decreased to such an extent that the steel wouldn't be workable anymore. The decreased deformability is of essential importance in connection with other residuals and in their enrichment under the scale. At higher temperatures the copper influence isn't observed anymore or it even has a positive character.

In investigating the copper influence on mechanical properties the following findings were observed:

— Copper shows no essential influence on elongation and reduction of area.

— In Ck 45 copper increases hardness and yield point, in EC 100 it reduces them strongly, whereas its influence in tool steels for hot working is less expressive. It is far more evidently expressed after annealing than after hardening and tempering therefore the copper influence isn't considered to be important here.



Slika 11

Zilavost različnih vrst jekla v odvisnosti od različnih vsebnosti bakra (A, Kveder)

Fig. 11

Impact values of different steel grades influenced by copper content (A. Kveder).

Slika 11 kaže Utop extra 2 kot izreden primer, ker baker izboljša žilavost vse do 0,8 % Cu. Pri ostalih treh vrstah jekel so razlike manjše. Kaže, da pri teh povečanje bakra do okoli 0,35 % izboljša žilavost, nadaljnje povečanje vsebnosti bakra pa do okoli 0,60 % žilavost poslabša, nakar se le-ta pri nadaljnjem zviševanju bakra ponovno izboljšuje. Pri 0,8 % Cu je povprečna žilavost še vedno tako dobra kot pri 0,1 % Cu. Zanimivo je, da se prav pri vsebnosti okoli maksimalne topnosti bakra, tj. ca. 0,35 % Cu trend odvisnosti spremeni.

Prelomi žilavostnih preizkušancev so zelo žilavi.

Domnevamo, da so ti pojavi povezani s topnostjo, oziroma z izločanjem bakra⁶. V temperaturnem območju izvajanih toplotnih obdelav je topnost Cu v feritu okoli 0,35 %. Pri nižjih temperaturah se topnost zmanjšuje in znaša pri sobni temperaturi pod 0,2 %. Baker v trdni raztopini (do 0,35 %) povečuje trdnost in izboljša žilavost jekla. Če ga je v jeklu več kot 0,35 %, bo del bakra ostal izločen. Trdnost in meja plastičnosti se bosta ustalila, na žilavost pa ti izločki vplivajo negativno. Podrobnejša Kvedrova hipotetična razlaga⁶ je zanimiva, vendar ne razloži vseh odvisnosti, ki smo

— In toughness test ISO-V (J) surprising results were obtained⁶. Absolute toughness values are very different and mostly extraordinary high (Fig. 11).

Figure 11 shows UTOP extra 2 as a special example with copper increasing the toughness by up to 0.8 % Cu. In the remaining three steel grades the differences are smaller. The copper content of up to approximately 0.35 % seems to improve the toughness in them. By further increase of copper content to about 0.60 % the toughness is lowered and by still further increase improved again. At 0.8 % Cu the average toughness is still so good as at 0.1 % Cu. It is interesting that the trend of dependency changes at the contents around maximum copper solubility, that is at ca. 0.35 % Cu.

Fractures of test pieces show high toughness.

These phenomena are considered to be connected with copper solubility and with copper precipitation respectively⁶. In the temperature range of the performed heat treatments Cu solubility in ferrite was about 0.35 %. At lower temperatures the solubility is reduced, at ambient temperature it is less than 0.2 %. In solid solution copper (to 0.35 %) increases hardness and improves toughness. When more than 0.35 % Cu is present in steel, one part of it will remain precipitated. Hardness and yield point will stabilize. These precipitations unfavourably influence toughness. Detailed Kveder's hypothetic interpretation is interesting, but it does not explain all dependency. In alloyed hot work die steels the copper influence on hardness and yield point is largely covered by carbide precipitation processes. The phenomenon that more than 0.6 % Cu improves toughness again is hardly to explain.

Torkar, Vodopivec and Arh⁹ carried out interesting investigations of residuals influence on deformability of the cast steel surface. On the basis of the previous research work a new method of quantitative deformability testing was developed enabling more reliable determination of the residuals influence on brittleness. This method is important for the hot rolling practice.

After the surface is transformed, the coarse cast texture along the surface collapses thus changing the steel deformability there. Such a step lowered the brittleness of steels which are aluminium killed thus having high Al and N contents. This idea promising to decrease brittleness by simple technological steps was to be laboratory tested and verified in the course of industrial production.

Brittleness was quantitatively determined by counting and measuring cracks on tensile side of bended samples.

An increase in the amount of tin results in increased number of cracks, while increase in

jih ugotovili. Pri utopnih legiranih jeklih je verjetno vpliv Cu na trdnost in mejo plastičnosti precej prekrit s karbidnimi izločilnimi procesi. Tudi pojav, da več kot 0,6 % Cu ponovno izboljša žilavost, je težko razložiti.

Zanimive raziskave na področju spoznavanja vplivov oligoelementov na preoblikovalno sposobnost površine litega jekla so opravili Torkar, Vodopivec in Arh⁹. Na osnovi ugotovitev pri raziskavah prejšnjih let so razvili novo metodo za kvantitativno preizkušanje preoblikovalne sposobnosti, ki omogoča večjo zanesljivost ocenjevanja vplivov oligoelementov na pokljivost. Ta metodika preizkušanja je pomembna za prakso vročega valjanja.

Ko se izvrši prekrystalizacija površine, se poruši groba lita tekstura ob površini in se spremeni deformacijska sposobnost jekla ob površini. Tak ukrep je zmanjšal pokljivost jekel, ki so pomirjena z aluminijem in imajo nadpovprečno vsebnost aluminija in dušika. V tem je bila raziskovalna ideja, ki jo je bilo treba laboratorijsko raziskati, ker obeta enostavne tehnološke ukrepe za zmanjšanje pokljivosti, in te ukrepe nato na osnovi raziskovalnih rezultatov tudi v industrijski proizvodnji preveriti.

Pri tej metodi so avtorji pokljivost kvantitativno ovrednotili s tem, da so na natezni strani upognjenih preizkušancev prešteli in izmerili razpoke.

Naraščanje količine kositra povečuje število razpok, naraščanje količine bakra pa njihovo dolžino. Podaljšanje ogrevanja povzroča povečanje dolžine in števila razpok. Razlike v pokljivosti zaradi sestave in temperature avtorji razlagajo z razliko v velikosti zrn avstenita pri temperaturi deformacije in različnega prodiranja bakra in kositra po mejah avstenitnih zrn.

Bistveno drugačna je površina deformiranih vzorcev, ki so bili ogreti po prejšnji prekrystalizaciji z ohladiitvijo na sobno temperaturo. Na prekrystaliziranem jeklu se pojavijo podobne razpoke pri približno 0,80 % bakra, kot na neprekrystaliziranem jeklu s približno petkrat manj bakra.

Laboratorijske raziskovalne ugotovitve so avtorji verificirali tudi v industrijskih pogojih z ogrevanjem in valjanjem dveh 4-tonskih blokov z vsebnostjo 0,89 % bakra in 0,032 % kositra, od katerih so enega po vlišanju ohladili do temne površine. Blok, ki je bil vroče založen, je imel številne grobe površinske napake, medtem ko se je prekrystalizirani blok, to je po vlišanju ohlajeni blok, izvaljal skoraj brez napak. Ta ukrep za zmanjšanje vpliva visoke vsebnosti oligoelementov na preoblikovalnost površine jekla je tehnološko enostaven in zelo učinkovit.

Vpliv bakra in kositra na deformacijsko sposobnost površine jekla po selektivni oksidaciji površine je najbolj izrazit pri temperaturi okoli 1150 °C.

copper increases the length of cracks. Longer heating results in the increase of both length and number of cracks. Differences in brittleness due to composition and temperature are explained by different austenite grain size at deformation temperature and by copper and tin penetrating along austenite grain boundaries.

Surface of the deformed samples, heated after transformation and cooled to the ambient temperature, is essentially different. In transformed steel similar cracks are found at approximately 0.80 % Cu as those found in unrecrystallized steel with approximately five times lower Cu content.

Laboratory results were tested in industrial conditions by heating and rolling of two 4 t — ingots with 0.89 % Cu and 0.032 % Sn, one of them being cooled to dark surface after casting. The hot charged ingot showed numerous coarse surface defects whereas the transformed ingot cooled after casting was rolled out without faults. This method to minimize the influence of high residuals content on the steel surface deformability is technologically simple and very efficient.

The copper and tin influence on the steel surface deformability after selective surface oxidation is most expressive at a temperature about 1150 °C.

CONCLUSION

Residuals, their contents and influences on steel properties were sufficiently recognized from various reference sources and numerous investigations carried out in »Zelezarna Ravne«. Considering the known circumstances no important differences in the residuals content, especially no trend towards lowering the content of residuals could be expected. It is recommendable to further investigate the residual influences on steel properties and to look for efficient technological measures to prevent or to minimize the worst consequences taking into account the known residual content that cannot be changed anymore. It is here that efficient steps to minimize cobble and missed production can be expected.

The surface cracks are known to be connected with scale forming during heating and therefore with furnace conditions. We cannot expect that the scaling intensity in forging and rolling mill heart type furnaces could be essentially influenced on. Perhaps it will be possible to introduce in near future proceedings to protect the steel surface during heating. These methods are presently known but they haven't been applied in production practice yet. An important and practically applicable method is surface cleaning in the course of technological process as it must always be kept in mind that only the steel surface has low deformability.

ZAKLJUČKI

Iz obsežne literature in številnih lastnih raziskav smo oligoelemente, njihove vsebnosti in vplive na lastnosti jekla zadovoljivo spoznali. Ob znanih okoliščinah ni pričakovati pomembnih sprememb vsebnosti oligoelementov v jeklih, posebno pa ni pričakovati trenda zniževanja le-teh. Bolj priporočljivo je z raziskavami nadalje spoznavati vplive oligoelementov na lastnosti in iskati učinkovite tehnološke ukrepe za preprečevanje ali zmanjšanje najhujših posledic ob ugotovljenih vsebnostih oligoelementov, ki jih ne moremo več spremeniti. V tej smeri lahko pričakujemo uspešne ukrepe za zmanjševanje izmečka in neuspele proizvodnje.

Danes vemo, da je pojav raztrganin na površini pri vroči predelavi vezan na nastanek škake pri ogrevanju, in torej na razmere v peči. Malo je verjetno, da bi se dalo v kovaških in valjarskih ogrevalnih pečeh bistveno vplivati na intenziteto škakanja. Morda bo v bližnji bodočnosti mogoče v industrijsko prakso uvajati postopke, ki so danes poznani, a v praksi še neuporabljeni, za zaščito površine jekla pri ogrevanju s premazi in emalji. Pomemben in praktično uporaben ukrep je pa seveda čiščenje v toku tehnološkega procesa, saj se moramo vseskozi zavedati, da ima slabo preoblikovalno sposobnost le površinski sloj jekla.

Prekristalizacija, dosežena z ohlajanjem in ponovnim ogrevanjem je danes že dokazan in večkrat v praksi preverjen ukrep za izboljšanje preoblikovalne sposobnosti problematičnega jekla. To je najenostavnejši postopek, za katerega pa se zaradi stroškov s porabo energije in časa le težko odločimo. Če bomo znali kvantitativno in zanesljivo opredeliti tveganje za nastanek izmečka, pa bomo našli prav v tem, sicer dragem postopku, velike prihranke z reševanjem kritičnih primerov.

Te ugotovitve so še posebej pomembne ob ugotovljenem dejstvu, da sedanje povprečne količine oligoelementov — te že povzročajo težave pri vroči predelavi — še ne predstavljajo splošne kritične nevarnosti za lastnosti jekel, razen določenih izjem in nekaterih še vedno odprtih pomembnih vprašanj.

V kolikor je izpolnjen pogoj

$$\text{Cu \%} + 13 \cdot \text{Sn \%} \leq 0,45,$$

lahko pričakujemo dobro preoblikovalno sposobnost pri normalnih pogojih vroče plastične predelave.

Mnogo jekel se dobavlja z zagotovljeno žilavostjo. Vemo, da antimon in kositer znižujeta žilavost in povišujeta prehodno temperaturo. Gotovo bi bilo zelo koristno ugotoviti, od katere najmanjše vsebnosti je pričakovati pomemben učinek obeh elementov na žilavost, posebno tedaj, ko se jeklo dobavlja z žilavostjo, ki je zagotovljena pri nizki temperaturi. Vprašanje je tudi, kako prisotnost antimona in kositra v takih jeklih vpliva na žilavost varov. Potrebno bi bilo tudi ugotoviti, kolikšen je vpliv alfagenih oligoelementov na intenzi-

Today transformation achieved by cooling and repeated heating is a proved and by practice affirmed method to improve deformability of problematic steel grades. Though the simplest method, it is rather expensive and not often applicable because of high energy consumption and time required. If we develop a reliable way for quantitative determination of cobble risk, this otherwise expensive method will make considerable cost savings possible.

These findings are especially important considering the fact that the average residual amounts today — already causing difficulties in heat treatment — represent no general critical danger for steel properties though there are some exceptions and still unsolved questions.

When the condition

$$\text{Cu \%} + 13 \cdot \text{Sn \%} \leq 0,45,$$

is fulfilled, good deformability at normal conditions of warm working can be expected.

A lot of steel grades are supplied with guaranteed toughness. Antimony and tin are known to lower the toughness and increase the transition temperature. It would be very useful to find out the lowest content from which on important influence of both elements on toughness could be expected, especially when steel is supplied with guaranteed toughness at low temperatures. The question is how antimony and tin influence the toughness of weldings in such steels. Further the influence of alfagene residuals on the secondary banded structure is to be investigated. Finally the influence of alfagenic residuals on delta ferrite formation and its stabilisation is to be found out. This problem is connected with perspective manufacturing of stainless steel grades and welding electrode stainless materials.

There are very few data referring to alloyed steels and influence of residuals on the deformation course and morphology as well as on formation of microstructure and steel properties after hardening and tempering. This field shouldn't be neglected in further research as a great part of the Slovene steel production includes steel grades determined for heat treatment.

This paper has no intention to state any special or even the latest findings in the field of residuals. It merely represents a survey of our activity of the last few years in solving the most urgent problems by research work. It was our intention to show what we presently know about residuals and their influences and how we attend to their content. We also wanted to show the way we tried to explain their influence on steel properties and on steel behaviour during deformation as well as in application by means of deliberate investigations and research work more or less connected with production practice and control.

teto sekundarne trakavosti. Dalje se nam zdi potrebno, da se razčisti vprašanje, ki je pomembno v zvezi s perspektivno proizvodnjo nerjavnega jekla in dodatnega nerjavnega materiala, kako alfaženi oligoelementi vplivajo na pojav delta ferita in njegovo stabilizacijo.

V literaturi je na voljo najmanj podatkov o legiranih jeklih in o vplivu oligoelementov na potek in morfologijo transformacije ter na izoblikovanje mikrostrukture in lastnosti jekla po kaljenju in popuščanju. Tudi to področje ne bi smelo ostati zanemarjeno pri bodočih raziskavah, saj velik del slovenske jeklarske proizvodnje obsega prav jekla, ki so namenjena za toplotno obdelavo.

Ta članek ne predstavlja nekih posebnih najnovejših raziskovalnih dosežkov na področju oligoelementov, ampak podaja le pregled dejavnosti Slovenskih železarn v zadnjem obdobju za reševanje najnujnejših problemov v zvezi z raziskavami. Naš namen je bil prikazati, kaj pri nas o oligoelementih in njihovih vplivih danes vemo, kako njihovo vsebnost spremljamo in kako smo z namenskimi preiskavami in raziskavami, vezanimi bolj ali manj na tekočo proizvodnjo in kontrolo, skušali pojasniti njihov vpliv na lastnosti in obnašanje jekel v predelavi in uporabi.

Navrgli smo nekaj vprašanj in tudi smernic za nadaljevanje teh prizadevanj, proizvodna praksa in raziskave naslednjega obdobja pa naj pokažejo, koliko so problemi res aktualni in kateri so najpomembnejši.

Some problems together with orientation for further research were put forward. Production practice and future investigations will show whether these problems are really actual and which are the most important.

Literatura - References

1. Vodopivec F., O. Kürner, J. Rodič, M. Vuk: Metalurško posvetovanje — Portorož 1975 — Interna raziskovalna naloga ŽR — P 7502.
2. Cerne F.: Interno poročilo ŽR SOR 6901.
3. Rodič J., R. Hovnik: Interno poročilo raziskovalne naloge SOR 6901, Železarna Ravne.
4. Rodič J., J. Perman, J. Segel, R. Hovnik: Železarna Ravne, raziskovalna naloga P 7502.
5. Rekar C.: Interno poročilo februar 1979, P 7502.
6. Kveder A.: Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani MI 381/405, november 1976.
- 6.1 J. P. Silver: posredno v *Metals Technology*, okt. 1976, vol. 3, 10, str. 441.
- 6.2 O. Pejčoch: *Neue Hütte*, 1972, 11, str. 690.
- 6.3 D. A. Melford: *JISI*, maj 1966, 204, 5, str. 495.
- 6.4 G. Pursian, F. Zeise: *Neue Hütte*, 21, 7, julij 1976, 394—397.
7. J. Rodič: Neobjavljena informacija P 7502 — 31. 1. 1979.
8. J. Rodič: Interno poročilo ŽR P 7502, 17. julij 1975.
9. M. Torkar, F. Vodopivec, *Železarski zbornik* 1979, 4, str. 161—170.



TEHNIČNI BIRO JESENICE 64270 JESENICE, Kidričeva 41
SLOVENIJA — JUGOSLAVIJA



Delovna organizacija
za konstruiranje
in projektiranje
strojno
metalurških
naprav

Vpliv oligoelementov na prekaljivost in hladno deformacijsko sposobnost ogljikovega ali manganogljikovega jekla

Y. Desalos*, R. Laurent*
P. Rousseau**, D. Thivellier**

I. UVOD

Uporaba vedno večje količine starega železa v proizvodnji ogljikovega jekla, namenjenega za deformacijo v hladnem in/ali toplotno obdelavo, zahteva bolj natančno poznavanje vpliva oligoelementov, katerih ni mogoče odstraniti med izdelavo jekla. Predvsem je lahko naraščajoča koncentracija oligoelementov (Cu, Ni, Mo, Sn, As, Sb...) problematična pri izdelavi elektro jekla, kjer uporabljamo v proizvodnji staro železo, ki često ni sortirano. Druge elemente, na primer Cr in P, lahko več ali manj odstranimo med izdelavo jekla, bodisi z oksidacijo ali reakcijo z žlindro, vendar za ceno večje izgube železa in povečane uporabe reductentov. V teh pogojih je proizvodnja jekla z nizko koncentracijo neželenih elementov zelo draga, oziroma je racionalno, da se jekla namenijo za uporabo, kjer so ti elementi nujno potrebni¹.

Mnogo se razpravlja o prisotnosti oligoelementov v jeklih, namenjenih za deformacijo v hladnem^{2,3,4}. Ti elementi v določenih koncentracijah povišujejo mejo raztezanja jekla, torej tudi silo⁵ in obrabo orodja med deformacijo v hladnem. Majhno znižanje duktilnosti jekla lahko prav tako prispeva k širjenju razpok kot posledica prisotnih površinskih napak⁶. Na žalost je le težko razločiti vpliv elementa na deformacijsko sposobnost ferita od indirektnega vpliva (odvisnega od kemične sestave in toplotne obdelave) na pogoje transformacije gama-alfa in njenih posledic (velikost zrna, relativna količina posameznih komponent mikrostrukture). To razlaga, zakaj je precej sporen tudi vpliv najbolj pogosto prisotnih oligoelementov⁷⁻¹².

Vpliv oligoelementov na kaljivost jekla v širšem smislu je sporen, ker je potrebno upoštevati vplive majhnih količin, ker ni linearnosti med vplivom in spremembami koncentracije in zaradi sinergičnih vplivov. Povečanje kaljivosti zaradi oligoelementov je v splošnem dobrodošlo pri masivnem in površinskem kaljenju nizko legiranih jekel, vendar je potrebno vplive ovrednotiti, da bi dobili ponovljive rezultate s talinami različnega izvora.

Težišče raziskovalnega dela je bilo zato usmerjeno na kaljivost in sposobnost jekla za deforma-

Influence des éléments résiduels courants sur la trempabilité et la ductilité à froid des aciers au carbone ou carbone — manganèse

I. INTRODUCTION

L'utilisation en quantités croissantes de ferrailles recyclées pour obtenir des aciers fins au carbone destinés à la fabrication de pièces obtenues par formage à froid et/ou soumises à un traitement thermique nécessite des connaissances plus précises sur le rôle des éléments impossibles à éliminer au cours de l'élaboration de l'acier. En premier lieu, les teneurs croissantes en ces éléments résiduels (Cu, Ni, Mo, Sn, As, Sb...) risquent de pénaliser les élaborations du type four électrique qui absorbent beaucoup de ferrailles souvent peu triées. Par ailleurs, d'autres éléments, tels que Cr ou P, peuvent être plus ou moins laborieusement éliminés par oxydation ou réaction avec le laitier mais au prix de pertes en fer et d'une consommation accrue de réducteurs. Dans de telles conditions, l'obtention d'aciers à basses teneurs en éléments «a priori indésirables» est relativement coûteuse, et il convient de réserver rationnellement de tels aciers aux utilisations pour lesquelles cette spécification est indispensable¹.

Un des aspects les plus discutés de l'influence des résiduels sur les propriétés d'emploi est l'aptitude à la mise en forme à froid^{2,3,4}. Ces éléments augmentent en effet dans une certaine mesure la limite d'écoulement de l'acier, donc les efforts⁵ et l'usure des outils lors du formage à froid. Une légère baisse de ductilité du métal pourrait également accroître les risques de fissuration à partir de défauts superficiels⁶. Il n'est malheureusement pas facile de dissocier l'influence propre d'un élément sur la déformabilité de la ferrite de son influence indirecte (fonction de la composition de l'acier et de son traitement) sur les conditions de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et ses conséquences (taille de grain, proportion relative des constituants micrographiques...). Ceci explique que les contributions respectives, même des éléments résiduels, les plus courants, soient très contreversées⁷⁻¹¹.

Le rôle des résiduels sur la trempabilité au sens large est également controversé du fait des faibles variations à prendre en considération, de la non linéarité de ces variations avec les teneurs, et d'éventuels effets synergétiques. Bien que les gains de trempabilité dus aux résiduels soient généralement bienvenus dans les cas de trempe

* — IRSID, Saint Germain-en-Laye

** — Centre de Recherche d'Ugine

cijo v hladnem pri kontroliranem dodatku v jeklo enega ali več naslednjih oligoelementov: Cu, Cr, Ni, Si ($\leq 0,5\%$), Mo ($\leq 0,10\%$), P ($\leq 0,050\%$), Sn ($\leq 0,050\%$) v kvalitetnih ogljikovih jeklih (XC 10 in XC 42) in jeklih z majhnim dodatkom mangana (20 M5). Izbira sestave jekla je prilagojena analizi specifične vloge oligoelementov na naslednjih področjih:

- klasična kaljivost pri jeklih XC 42 in 20 M5
- sposobnost za površinsko kaljenje pri jeklu XC 42
- utrjevanje ferita pri jeklu XC 10
- globalna sposobnost za deformacijo v hladnem pri jeklih 20 M5 in XC 42 v normaliziranem in sferoidizacijsko žarjenem stanju.

II. EKSPERIMENTALNE TALINE IN TOPLOTNA OBDELAVA

Petdeset talin s težo 25 kg je bilo izdelanih v visokofrekvenčni peči pod zaščitnim plinom argonom. V tabelah 1, 2 in 3 so prikazane kemične sestavine posameznih jekel, vrst XC 10, 20 M5 in XC 42.

Tab. 1: Kemična sestava talin XC 10. Compositions chimiques des coulées XC 10 (ppm)

Št. šarže No coulée	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	S	P	Cu	Sn
297	101	205	612	044	068	014	017	016	007	042	004
148	102	183	619	044	068	014	005	018	006	297	005
157	097	181	634	044	060	014	011	016	005	491	004
161	095	183	605	047	065	014	014	016	006	740	004
166	097	179	611	050	075	014	010	016	023	039	005
169	095	204	619	047	071	014	011	016	046	039	005
176	100	194	613	044	504	014	008	016	006	039	004
188	097	188	621	500	064	014	008	015	006	039	005
191	094	482	616	040	060	014	005	016	006	038	003
194	097	198	603	044	060	014	006	016	006	039	043
195	089	185	600	040	248	013	007	015	006	304	004
200	094	203	600	044	248	014	007	016	023	040	005
201	102	187	594	044	062	014	007	016	024	303	005

Homogenost vsake taline je bila preverjena s kemično analizo vsake palice na šestih različnih mestih. Maksimalno odstopanje na preizkušanih kosih v posameznih elementih je reda velikosti $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ za ogljik in v splošnem še manjše za druge elemente: $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ pri manganu in bakru ter manj od $5 \cdot 10^{-5}$ za druge elemente.

Če med seboj primerjamo kemične sestave posameznih talin istega jekla, kakor je to prikazano v tabelah 1, 2 in 3, lahko ugotovimo, da so vsebnosti ogljika in mangana precej konstantne, oziroma v mejah $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ in $15 \cdot 10^{-5}$.

dans la masse ou de trempe superficielle d'aciers peu alliés, ces gains doivent néanmoins pouvoir être quantifiés, notamment pour obtenir des résultats reproductibles avec des coulées de provenance différente.

La présente étude a donc été axée sur les effets au niveau de la trempabilité et de la déformabilité à froid, d'additions bien contrôlées d'un seul ou plusieurs des éléments suivants: Cu, Cr, Ni, Si ($\leq 0,5\%$), Mo ($\leq 0,10\%$), P ($\leq 0,050\%$), Sn ($\leq 0,050\%$) dans des aciers fins au carbone (XC 10 et XC 42) ou faiblement alliés au manganèse (20 M5). Le choix de ces compositions est adapté à l'analyse du rôle spécifique des résiduels dans les domaines suivants:

- trempabilité classique pour les nuances XC 42 et 20 M5
- aptitude à la trempe superficielle pour les nuances XC 42
- durcissement de la ferrite pour les nuances XC 10
- aptitude globale à la déformation à froid pour les nuances 20 M5 et XC 42, à l'état normalisé ou globulisé.

II. ACIERS UTILISES ET TRAITEMENTS THERMIQUES PREALABLES

Une cinquantaine de coulées de 25 kg ont été élaborées au four à haute fréquence sous argon.

Les tableaux 1, 2 et 3 présentent les compositions chimiques, respectivement des familles XC 10, 20 M5 et XC 42.

L'homogénéité chimique de ces coulées a été contrôlée en comparant, pour chaque barre, les analyses en 6 points différents. Les écarts maximaux trouvés sur le métal utilisé d'un lingot sont de l'ordre de $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ pour le carbone et généralement plus faibles encore pour les autres éléments: $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ pour Mn et Cu, mais moins de

Tab. 2: Kemična sestava talin 20 M5. Composition chimique des coulées 20 M5 (ppm)

Št. šarže No coulée	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	S	P	Cu	Sn
146	197	189	1,286	044	067	014	017	018	006	038	005
147	199	189	1,290	044	067	014	013	018	006	298	005
159	194	201	1,289	040	059	014	013	018	006	500	005
160	203	190	1,293	044	059	014	019	019	006	745	003
168	194	221	1,288	047	069	014	015	017	026	038	005
171	197	199	1,284	047	071	014	015	019	055	038	003
172	199	193	1,301	047	258	014	016	019	006	039	004
175	203	204	1,281	044	509	013	016	018	007	037	002
187	188	191	1,299	499	070	013	014	019	006	039	003
190	195	499	1,291	040	061	013	013	019	007	038	006
196	199	199	1,289	044	061	014	009	019	007	040	040

Tab. 3: Kemična sestava talin XC 42. Compositions chimiques des coulées XC 42 (ppm)

Št. šarže No coulée	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	S	P	Cu
289	422	204	621	044	087	014	028	018	007	043
145	428	196	597	044	067	014	021	018	007	038
149	424	191	608	044	065	014	021	019	007	295
308	412	191	632	044	076	015	029	017	011	503
290	425	197	607	040	074	014	023	018	007	728
167	423	197	608	047	081	014	015	020	023	039
170	433	194	608	040	067	014	013	019	048	042
294	426	212	603	040	264	014	023	017	006	040
293	423	200	601	040	486	014	021	018	006	042
177	433	189	606	296	069	014	014	019	007	041
178	424	195	606	498	065	014	013	019	007	040
189	422	483	619	044	065	014	015	019	008	038
192	423	195	614	047	066	051	013	018	007	039
193	414	196	598	044	060	103	013	018	007	039
309	417	199	599	040	266	016	027	017	010	306
198	423	205	596	044	249	103	014	018	006	038
310	411	197	599	295	072	014	028	018	010	303
202	427	196	605	305	253	014	009	019	028	303
296	423	200	602	308	254	014	022	018	007	301

Vse palice so bile toplotno obdelane z normalizacijo pri temperaturah avstenitizacije 900 °C, 875 °C in 830 °C s hitrostjo ohlajevanja 200 °C/h za vsa jekla XC 10, 20 M5 in XC 42. Nekatere palice so bile dodatno sferoidizacijsko žarjene: interkrično zadrževanje nekoliko nad temperaturo A_1 , počasno ohlajevanje 10 °C/h, zadrževanje 15 ur pri temperaturi 700 °C, nato ohlajevanje počasi do temperature okolice.

Po normalizaciji je bila v skupinah jekel 20 M5 in XC 42 homogena velikost zrn med 10 in 15 μm . Nasprotno pa so bila zrna v talinah XC 10 občasno velika in neenakomerna.

Toplotna obdelava za sferoidizacijo je dala zadovoljivo mikrostrukturo, značilno za precejšnjo sferoidizacijo cementita.

III. KARAKTERIZACIJA VPLIVA OLIGOELEMENTOV NA KALJIVOST

III. 1 Masivna toplotna obdelava

III.1.a Vpliv oligoelementov na širino področja kaljivosti

Izdelani so bili diagrami izotermične premene pri kontinuirnem ohlajevanju za jekla XC 42 in 20 M5 (slika 1) po avstenitizaciji v pogojih, ki so predhodno omenjeni za normalizacijo. Za oceno vpliva elementov na širino področja kaljivosti smo upoštevali hitrost ohlajevanja (ki jo predstavlja na primer čas ohlajanja skozi področje med 700 in 300 °C), ki je potrebna, da nastane v strukturi 50 % martenzita.

$5 \cdot 10^{-5}$ pour les autres éléments envisagés. D'une nuance à l'autre d'une même famille, les tableaux 1, 2 et 3 montrent que les teneurs en carbone et manganèse sont maintenues constantes, respectivement à $\pm 10 \cdot 10^{-5}$ et $\pm 15 \cdot 10^{-5}$.

Toutes les barres ont subi un traitement de normalisation comportant un refroidissement à 200 °C/h depuis une austénitisation à 900 °C, 875 °C et 830 °C, respectivement pour les nuances XC 10, 20 M5 et XC 42. Certaines barres ont subi un cycle de globulisation complémentaire: maintien inter-critique un peu audessus de la température A_1 , suivi d'un refroidissement à 10 °C/h, puis maintien de 15 h vers 700 °C suivi de refroidissement lent.

Après les traitements de normalisation adoptés, les familles d'aciers 20 M5 et XC 42 ont toutes des tailles de grains ferritiques relativement homogènes, comprises entre 10 et 15 μm . Par contre, les nuances XC 10 présentaient des tailles de grains parfois grossières et dispersées.

Les traitements de globulisation envisagés ont conduit dans tous les cas à des structures satisfaisantes, caractéristiques d'une sphéroidisation avancée de la cémentite.

III. CARACTERISATION DE L'EFFET DES RESIDUELS SUR LA TREMPABILITE

III.1. Traitements thermiques dans la masse

III.1.a. Influence des éléments considérés sur l'étendue du domaine de trempe

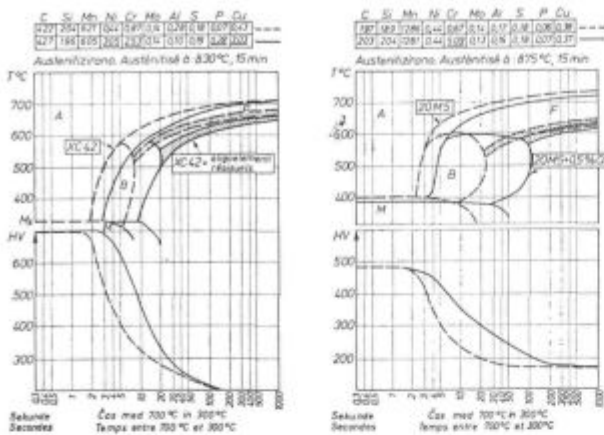
Des courbes de transformation en refroidissement continu ont été tracées pour les nuances XC 42 et 20 M5 (figure 1), après austénitisation dans les conditions prémentionnées des traitements de normalisation. Pour caractériser l'étendue du domaine de trempe, nous avons considéré la vitesse de refroidissement (représentée, par exemple, par la durée de refroidissement $\Delta t_{700/300}$ entre 700 et 300 °C) conduisant à une structure constituée à 50 % de martensite.

Par extension d'une analyse de Moser et Legat,¹³ nous avons supposé que si Δt_0 est la valeur de ce paramètre de refroidissement pour l'acier de base de la famille considérée, et Δt_i sa valeur pour une nuance de la même famille différant seulement de l'acier de base par un excès (ΔX_i) % en élément i, on peut calculer

$$\log \frac{\Delta t_i}{\Delta t_0} = \alpha_i (\Delta X_i)$$

et en déduire α_i facteur de trempabilité intrinsèque de l'élément résiduel i.

Nous avons d'abord contrôlé les limites d'une telle analyse: le facteur d'action α_i d'un élément pour une famille d'acier déterminée est bien indépendant de la teneur (supposée évidemment limitée) en cet élément, de la teneur en carbone et de la concentration des autres résiduels.



Slika 1

Vpliv oligoelementov na krivuljo TRC in krivuljo končne trdote v odvisnosti od hitrosti ohlajevanja

Fig. 1

Influence des résiduels sur la courbe TRC et al courbe de dureté finale en fonction de la vitesse de refroidissement

Z razširitvijo analize po Moserju in Legatu¹³ smo predpostavljali naslednje: če je Δt_0 vrednost parametra ohlajevanja za osnovno jeklo posamezne skupine in Δt_i vrednost parametra za določeno jeklo, ki se pa razlikuje od osnovnega jekla samo v dodatku (ΔX_i) elementa i , potem se lahko izračuna

$$\log \frac{\Delta t_i}{\Delta t_0} = \alpha_i (\Delta X_i)$$

in faktor α_i , ki je faktor inherentne kaljivosti rezidualnega elementa i .

Najprej smo preverili omejitve take analize: vplivni faktor α_i iskanega elementa v določeni kvalitetni skupini je neodvisen od koncentracije tega elementa (predpostavka je omejena), od vsebnosti ogljika in koncentracije ostalih oligoelementov. V tabeli 4 so prikazani faktorji kaljivosti, ki jih je dala ta analiza.

Presenetljiva je ugotovitev, da se faktorji kaljivosti analiziranih elementov kljub mnogim natančnostim zelo malo razlikujejo pri obeh vrstah jekel.

Če upoštevamo maksimalne dovoljene vsebnosti oligoelementov, ki so predpisane v francoskih normah: P = 0,035 %, Mo = 0,08 %, Cr = 0,30 %, Si = 0,050 %, Ni = 0,30 %, Cu = 0,40 %, dobimo naslednji vpliv faktorjev $\alpha_i X_i$ na širino področja kaljivosti jekel, vrst XC 42 ali 20 M5 po avstenitizaciji: krom = 0,45, silicij = 0,35, fosfor = 0,20, molibden = 0,20, nikelj = 0,10 in baker = 0,10.

Ti rezultati kažejo, kakor smo tudi predpostavljali, prevladujoč vpliv kroma in majhen vpliv niklja in bakra pri majhnih koncentracijah.

Naše vrednosti faktorja kaljivosti ustrezajo naslednjim vrednostim ekvivalenta oligoelementov:

$$\text{Cr} + 4 \text{P} + 2 \text{Mo} + \frac{\text{Si}}{2} + \frac{\text{Ni} + \text{Cu}}{5}$$

Les facteurs de trempabilité α_i sont montrés dans le tableau 4.

Il est surprenant de constater que les facteurs de trempabilité des éléments étudiés sont voisins pour les deux nuances, malgré les nombreuses sources d'imprécision.

Si l'on considère isolément les teneurs maximales suivantes en éléments «résiduels» admises par les normes françaises: P = 0,035 %, Mo = 0,08 %, Cr = 0,30 %, Si = 0,050 %, Ni = 0,30 %, Cu = 0,40 %, on obtient les effets suivants $\alpha_i X_i$ sur l'étendue du domaine de tremp d'une nuance XC 42 ou 20 M5 après austénitisation «classique»: chrome = 0,45, silicium = 0,35, phosphore = 0,20, molybdène = 0,20, nickel = 0,10, cuivre = 0,10.

Ces résultats montrent, comme on pouvait s'y attendre, l'influence prépondérante du chrome et le peu d'influence du nickel et du cuivre à ces faibles teneurs.

Tab. 4: Faktorji kaljivosti α_i . Facteurs de trempabilité α_i

Element Elément	Jekla XC 42 Nuance XC 42	Jekla 20 M5 Nuance 20 M5
P	6	6
Mo	2,5	—
Cr	1,5	1,4
Si	0,7	0,7
Ni	0,27	0,47
Cu	0,25	0,27

Finalemnt, nos valeurs de facteurs de trempabilité justifient des «équivalences» en «résiduels» répondant à la formule approchée suivante:

$$\text{Cr} + 4 \text{P} + 2 \text{Mo} + \frac{\text{Si}}{2} + \frac{\text{Ni} + \text{Cu}}{5}$$

Précisons bien qu'il ne s'agit là que d'ordres de grandeur valables dans le cadre des compositions et conditions d'austénitisation de cette étude.

III.1.b. Essais de trempabilité industriels

Nous avons examiné dans quelle mesure les petites variations de composition correspondant notamment à la présence d'éléments résiduels peuvent être appréciées à travers des essais de trempabilité industriels. Parallèlement aux essais Jominy classiques, nous avons envisagé le tracé de courbes en U à partir de cylindres de \varnothing 25 mm trempés à l'eau.

Les demi-courbes en U ont ainsi permis de suivre l'influence des résiduels considérés sur l'évolution de la dureté de l'acier XC 42 en fonction de la profondeur sous la peau. On peut estimer en particulier l'évolution de l'étendue du domaine martensitique en comparant les profondeurs sous la peau correspondant à HV = 500. Les profondeurs et facteurs multiplicatifs correspondants sont portés dans le tableau 5.

Poudariti moramo, da gre pri tem za red velikosti, veljaven za sestavo in pogoje avstenizacije te raziskave.

III.1.b Industrijski preizkusi kaljivosti

Opravili smo preizkuse, da bi ocenili, v koliki meri lahko zaznamo majhne spremembe v sestavi s pomočjo industrijskih preizkusov kaljivosti. Vzporedno s klasičnim Jominy preizkusom kaljivosti smo upoštevali tudi U krivulje na valju s presekom \varnothing 25 mm, kaljenem v vodi.

Polovične U krivulje so omogočile, da smo ocenili vpliv upoštevanih oligoelementov na trdoto jekla, vrste XC 42, v odvisnosti od oddaljenosti od površine. Širjenje področja martenzita lahko ocenimo s primerjavo globin, kjer trdota dosega $HV = 500$. Te globine in ustrezni pomnoževalni koeficienti so prikazani v tabeli 5.

Tab. 5: Pomnoževalni koeficienti. Facteurs multiplicatifs

Sestava Composition	d_{500}	f
Osnova - Base	3,2	cca 1
+ 0,3 % Cu	3,0	cca 1
+ 0,5 % Cu	3,5	1,09
+ 0,75 % Cu	4,0	1,25
+ 0,5 % Cr	4,2	1,30
+ 0,1 % Mo	5,6	1,75
+ 0,3 % Cu + 0,3 % Ni	3,75	1,17
+ 0,25 % Cr + 0,3 % Cu	4,4	1,38
+ 0,25 % Cr + 0,3 % Cu + 0,3 % Ni	5	1,55

Rezultati potrjujejo šibak vpliv bakra in niklja in kaže, da nekoliko minimizirajo vpliv 0,5 % dodatka kroma.

Velikostni razred in razvrstitev pomnoževalnih faktorjev pri globinah kaljenja na 25 % martenzita se ne razlikuje od prejšnjih toliko časa, dokler upoštevani oligoelementi ne spreminjajo izrazito velikosti bainitnega področja: 1,10 za 0,5 % Cu, 1,30 za 0,5 % Cr, toda blizu 3 za 0,1 % Mo.

Ob primerjavi rezultatov Jominy krivulj smo razvrstili v tabeli 6 za jekla XC 42 in v tabeli 7 za jekla 20 M5 trdote Rockwell C v nekaterih oddaljenostih J mm od kaljenega čela.

Pri jeklih XC 42, ki imajo ozko bainitno področje, opažamo velik vpliv kemične sestave na trdoto v oddaljenosti J4. Predzadnja kolona tabele $(\Delta HV)_{J4} = (HV - HV_{osnova})_{J4}$ kaže razširitev bainitno martenzitnega področja, medtem ko zadnja kolona v isti tabeli (Jominy oddaljenost z 48 HRC, kar ustreza približno 80 % martenzita) karakterizira širino martenzitnega področja.

Iz zadnjih dveh kolon tabele 6 lahko oblikujemo sklepe, ki so primerljivi s tistimi, ki smo jih oblikovali iz krivulj »U«:

Ces résultats confirment les faibles effets du cuivre et du nickel mais semblent minimiser un peu l'effet de 0,5 % de Cr.

L'ordre de grandeur et le classement des facteurs multiplicatifs des profondeurs de traitement à 25 % de martensite n'est pas très différent des précédents tant que les éléments considérés ne modifient pas nettement l'étendue du domaine bainitique: 1,10 pour 0,5 % Cu, 1,30 pour 0,5 % Cr, mais près de 3 pour 0,1 % de Mo.

Comparant maintenant les résultats des courbes Jominy, nous avons regroupé, dans le tableau 6 pour les nuances XC 42 et dans le tableau 7 pour les nuances 20 M5, les valeurs de dureté Rockwell l à quelques distances J mm de l'extrémité trempée.

Pour les nuances XC 42, à domaine bainitique très étroit, on constate une forte influence de la composition sur la dureté à J4. L'avant dernière colonne du tableau: $(\Delta HV)_{J4} = (HV - HV_{base})_{J4}$ donne une idée du gain de dureté par extension du domaine bainite-martensite, tandis que la dernière colonne (distance Jominy à 48 HRC, soit environ 80 % de martensite) caractérise l'extension du domaine martensitique.

Tab. 6: Jominy preizkus — jeklo vrste XC 42. Essais Jominy — Nuances XC 42

Sestava Composition	J2	J4	J6	J8	J10	$(HV)_{J4}$	r (HRC = 48)
Osnova - Base	54	29	26	24	23	0	2,5
+ 0,3 % Cu	53	28,5	25,5	23,5	22,5	0	2,5
+ 0,5 % Cu	55,5	34	26,5	25	23,5	5,5	2,7
+ 0,75 % Cu	55	31,5	26	24,5	23	3	2,6
+ 0,3 % Ni	53	29	26	24,5	23	0,5	2,5
+ 0,5 % Ni	55,5	31	26,5	25	24	2,5	2,6
+ 0,25 % Cr	55,5	38,5	28	26	25	10	2,9
+ 0,5 % Cr	56	49	33,5	28	26	20	4,2
+ 0,05 % Mo	53,5	30,5	26	24,5	23,5	2	2,5
+ 0,1 % Mo	54	35	27,5	26	24,5	6,5	2,6
+ 0,025 % P	52	28,5	25,5	24	22,5	0	2,5
+ 0,05 % P	55	30	25,5	24	23	1,5	2,6
+ 0,5 % Si	55	33	27	26	25	4,5	2,6
+ 0,3 % Cu	55	32,5	26,5	25,5	24,5	3,5	2,6
+ 0,25 % Cr	56	42	29,5	25,5	24,5	13,5	3,1
+ 0,3 % Ni	56	42	29,5	25,5	24,5	13,5	3,1
+ 0,3 % Cu	55,5	43,5	28,5	26	25	15	3,2
+ 0,3 % Ni	55,5	43,5	28,5	26	25	15	3,2
+ 0,25 % Cr	56	50	34,5	27	25,5	21,5	4,7
+ 0,3 % Cu	56	50	34,5	27	25,5	21,5	4,7
+ 0,3 % Ni	56	50	34,5	27	25,5	21,5	4,7
+ 0,25 % Cr	55	45,5	30,5	26,5	25	17	3,5
+ 0,2 % Cr	55	45,5	30,5	26,5	25	17	3,5
+ 0,1 % Mo	55	45,5	30,5	26,5	25	17	3,5

— pri enostavnih upoštevanih dodatkih imata le krom in molibden pomemben vpliv na parametre kaljivosti. Baker, nikelj, silicij in fosfor so brez zaznavnega vpliva v koncentracijah, ki so bile upoštevane;

— pri istočasnem dodatku več rezidualnih elementov so vplivi skoraj kumulativni.

Jekla, vrste 20 M5, pokažejo največje spremembe trdote na mestu J6, zato smo v predzadnji koloni tabele 7 upoštevali vrednosti $(\Delta HV)_{J6}$.

Tab. 7: Preizkus Jominy jekla, vrste 20 M5. Essais Jominy-nuances 20 M5

Sestava Composition	J2	J4	J6	J8	J10	$(\Delta HV)_{J6}$	J (HRC = 38)
Osnova - Base	40	26	17,5	13,5	11	0	2,3
+ 0,3 % Cu	41,5	30	21	16,5	14	3,5	2,6
+ 0,5 % Cu	42	30	21	16	13,5	3,5	2,7
+ 0,75 % Cu	43	32	23	18	15	5,5	2,9
+ 0,5 % Ni	43	30,5	22	17	15	4,5	2,8
+ 0,25 % Cr	43	30,5	26	20,5	17,5	8,5	3
+ 0,5 % Cr	44,5	38	30,5	26	23	13	4
+ 0,025 % P	43	30	20	16	13	2,5	2,8
+ 0,05 % P	43,5	31	21,5	17	14	4	2,9
+ 0,5 % Si	43	32	22,5	18	15	5	2,9
+ 0,04 % Sn	42,5	30,5	21	16,5	14	3,5	2,2

Iz pregleda rezultatov v tabeli lahko ugotovimo, da imajo samo jekla z dodatkom kroma izrazito drugačno Jominy krivuljo, kot talina z osnovno sestavo. Kaže, da fosfor in kositer ne vplivata na kaljivost, ki jo ocenimo iz Jominy preizkusov.

Zanimivo je, da se prispevki različnih elementov k Jominy kaljivosti ujemajo pri jeklih XC 42 in 20 M5. Nasprotno pa lahko ugotovimo s primerjavo vpliva dodatkov 0,1 % Mo ali 0,5 % Cr na kaljivost jekla XC 42, da Jominy indeksi kaljivosti privedejo do uvrstitev, ki se razlikujejo od tistih, ki izhajajo iz U krivulj. To kaže dvomljivi značaj indeksov kaljivosti in na precejšnje težave pri oceni vpliva oligoelementov.

III.2 Preizkusi površinskega kaljenja (jeklo vrste XC 42)

III.2.a Karakteristike kaljivosti pri hitrem ogrevanju

Toplotni cikel za industrijsko površinsko kaljenje je odvisen za vsako globino od nastavitve parametrov na napravi: moč, frekvenca, čas delovanja induktorja in ostrost kaljenja. Maksimalna temperatura na površini ob koncu ogrevanja v mejah 900 do 1000 °C je dosežena v približno desetih sekundah. Da bi karakterizirali vpliv zelo hitrega ogrevanja (nepopolna avstenizacija, homogenizacija porazdelitve ogljika, velikost avstenitnega zrna na površini itd.), smo uporabili dilatometer z visokofrekvenčnim ogrevanjem, ki omogoča, da se ogreje v vakuumu do temperature 1000 °C in homogeno v približno 10 sekundah votel preizku-

Les deux dernières colonnes du tableau 6 permettent des conclusions assez comparables à celles tirées du dépouillement des courbes en U:

— Pour les additions simples considérées, seuls le chrome et le molybdène ont un effet significatif sur les paramètres de trempabilité retenus. Cuivre, nickel, silicium et phosphore n'ont guère d'influence apparente aux teneurs considérées.

— Pour les additions simultanées, les contributions individuelles sont à peu près cumulatives.

Pour les nuances 20 M5, ce sont les valeurs de dureté à J6 qui présentent les plus fortes variations, de sorte que nous avons pris en considération l'évolution de $(HV)_{J6}$ à l'avant dernière colonne du tableau 7.

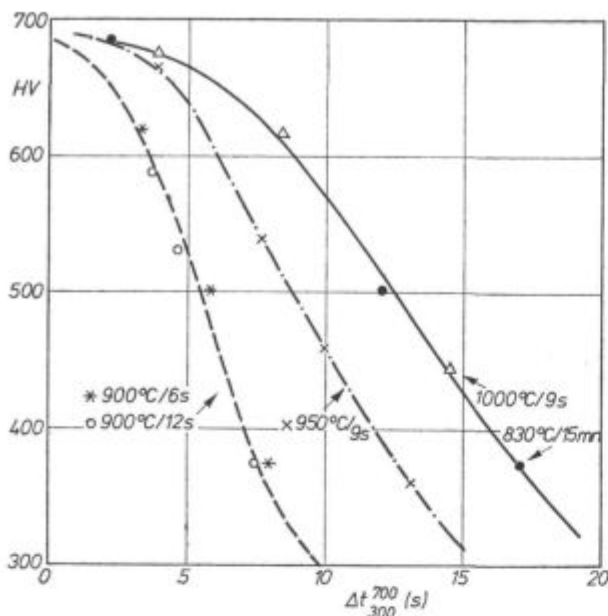
L'examen de ce tableau montre que seules les coulées au chrome ont une courbe Jominy nettement différentes de celle de la nuance de base. Le phosphore et l'étain n'ont pas, semble-t-il, d'influence significative sur la trempabilité estimée à partir de ces essais Jominy.

Il est intéressant de noter que les contributions à la «trempabilité Jominy» des différents éléments sont concordantes pour les nuances XC 42 et les nuances 20 M5. Par contre, on peut constater en comparant les effets d'une addition de 0,1 % Mo ou 0,5 % Cr sur la trempabilité d'un acier XC 42, que les indices de trempabilité Jominy peuvent conduire à des classements différents de ceux obtenus à partir des courbes en U. Ceci montre bien le caractère un peu arbitraire des indices de trempabilité et les difficultés d'appréciation du rôle des résiduels.

III.2. Traitements de tremp superficielle (nuance XC 42)

III.2.a. Caractérisation de la trempabilité après chauffage rapide

Les cycles thermiques de tremp superficielle industrielle dépendent, à chaque profondeur sous la peau, des paramètres de réglage de l'installation: puissance, fréquence, couplage et temps d'action de l'inducteur, sévérité de la tremp. La température maximale de peau en fin de chauffage est généralement située entre 900 et 1000 °C et atteinte en une dizaine de secondes. Pour caractériser les effets d'un chauffage très rapide (austénitisation incomplète, homogénéisation de la distribution du carbone, tailles des grains austénitiques superficiels...), nous avons utilisé un dilatomètre à chauffage haute fréquence permettant de chauffer, sous vide, vers 1000 °C, en une dizaine de secondes, et de manière, relativement homogène, une éprouvette creuse (4 et 2,6 mm de diamètres extérieur et intérieur). Les vitesses de refroidissement peuvent atteindre 500 °C/s sur ce type d'éprouvette. Les conditions de chauffage étudiées sont les suivantes: montée en température en 3 à 9 secondes, maintien de 3 secondes à une température de 900, 950 ou 1000 °C.



Slika 2a

Vpliv načina avstenitiziranja na krivuljo trdota/hitrost ohlajevanja za jeklo vrste XC 42 z 0,25 % Cr, 0,3 % Cu, 0,3 % Ni in 0,03 % P

Fig. 2a

Influence des conditions d'austénitisation sur la courbe dureté-vitesse de refroidissement de la nuance XC a 0,25 % Cr, 0,4 % Cu, 0,3 % Ni, 0,03 % P

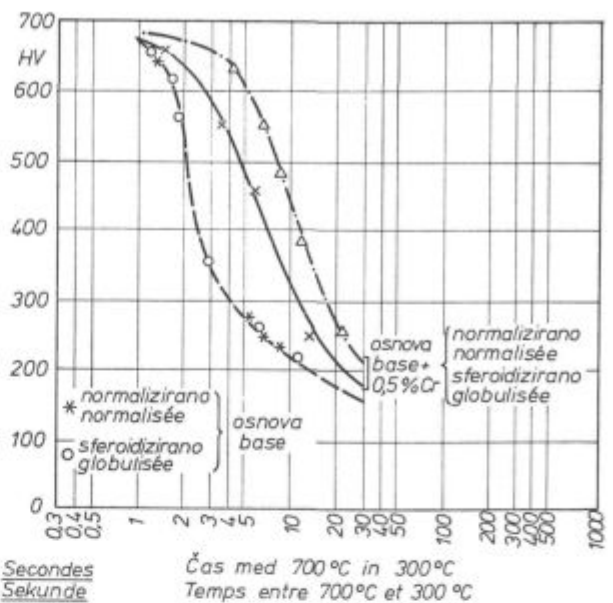
šanec (zunanji premer 4 mm, notranji premer 2,6 mm). Na takih preizkušancih se lahko doseže hitrost ohlajevanja do 500 °C/s. Pogoji ogrevanja so bili naslednji: ogrevanje na temperaturo v času 3 do 9 sekund, držanje 3 sekunde pri temperaturah 900, 950 ali 1000 °C.

Da bi preiskali vpliv začetne porazdelitve cementita, so bili preizkusi narejeni vzporedno na preizkušancih, ki so bili normalizirani in sferoidizacijsko žarjeni.

Krivulje trdote v odvisnosti od hitrosti ohlajevanja (sliki 2a in 2b) so omogočile, da smo določili, kot v tabeli 6, faktorje kaljivosti po hitrem ohlajevanju. Te faktorje prikazuje tabela 8.

Tab. 8: Faktorji kaljivosti pri hitrem ohlajanju. Facteurs de trempabilité après chauffage rapide

Začetno stanje Etat initial	Normalizirano Normalisé			Sferoidizacijsko žarjenje Globulisé		
	900	950	1000	830	1000	830
Temper. °C Tempér. °C	900	950	1000	830	1000	830
Čas ogrevanja Durée du chauffage	6 ali 12 s	9 s	12 s	15. min	12 s	15. min
P	3,4	5	—	6	—	—
Mo	0,8	3,5	—	2,5	2,2	2
Cr	0,95	1,45	1,5	1,5	1,35	1,35
Si	0	0,3	—	0,7	—	—
Ni	0,20	0,25	0,27	0,27	—	—
Cu	0,16	0,3	0,25	0,25	0,6	0,25



Slika 2b

Vpliv začetne strukture (normalizirana ali sferoidizirana) na krivuljo trdota/hitrost ohlajevanja za jeklo vrste XC 42 in dodatkom 0,5 % Cr, po avstenitizaciji na 1000 °C/s 12 s

Fig. 2b

Influence de la structure initiale (normalisée ou globulisée) sur la courbe dureté-vitesse de refroidissement des nuances XC 42 de base et à 0,5 % Cr après austénitisation à 1000 °C en 12 s

Pour examiner l'influence de la distribution initiale de la cémentite, les essais ont été effectués parallèlement sur les états normalisés et globulisés.

Les courbes correspondantes de dureté en fonction de la vitesse de refroidissement (cf. fig. 2a, 2b) ont permis de déterminer, comme en 6, des facteurs de trempabilité après chauffage rapide:

Ces résultats montrent que, pour une température maximale inférieure à 950 °C, les facteurs de trempabilité des éléments susceptibles de se substituer dans la cémentite (Mo, Cr) ou de ségréger dans la ferrite (Si) peuvent être sensiblement inférieurs à ceux obtenus pour les conditions d'austénitisation d'une normalisation.

Si l'on part d'une structure initiale globulisée, les résultats précédents sont transposables avec toutefois des facteurs de trempabilité systématiquement plus faibles pour les éléments carburi-gènes (Cr, Mo).

III.2.b. Influence des résiduels sur les profondeurs de tremp lors d'essais de tremp superficielle sur barres en XC 42

Ces essais ont été effectués sur une installation comportant un chauffage à haute fréquence (10 kHz) et une tremp par douche avec rotation et translation de l'éprouvette (Ø 25 mm), préalablement normalisée.

Deux conditions d'essai correspondant à une température maximale de peau de 900—925 °C ont été adoptées pour ces traitements au défilé:

Rezultati kažejo, da je pri temperaturi pod 950 °C faktor kaljivosti rezidualnih elementov, ki lahko nadomestijo železo v cementitu (Mo, Cr) ali izcejajo v feritu (Si), občutno nižji, kot je bilo ugotovljeno pri avstenitizaciji za normalizacijo jekla.

Ce pa izhajamo iz sferoidizirane strukture, so prejšnji rezultati prenosljivi, vendar s faktorji kaljivosti, ki so dosledno nižji za karbidotvorne elemente.

III.2.b Vpliv oligoelementov na globino kaljenja pri preizkusih površinskega kaljenja na palicah jekel, vrste XC 42

Te preiskave smo izvršili na napravi z visokofrekvenčnim ogrevanjem (10 kHz), kaljenjem pod prho in rotacijo preizkušanca \varnothing 25 mm, ki je bil predhodno normaliziran.

Preizkusi pri maksimalni temperaturi površine 900–925 °C so bili izvršeni pri dveh različnih hitrostih pomika:

— hitrost pomika 700 mm/min — moč 30 kW (tanke kaljene plasti)

— hitrost pomika 200 mm/min — moč 10 kW (debele kaljene plasti)

a) tanke kaljene plasti

Po nekaj sekundah ogrevanja je pod površino toplotni gradient ogrevanja zelo izrazit in v globini 3 mm jeklo ni več avstenitizirano. Kaljenje je tedaj zelo uspešno (manjša količina toplote za odvajanje, bližina tuširane površine) in kaljivost osnovnega materiala je zadostna, da se vse avstenitizirano jeklo pretvori v martenzit. Metalografske preiskave in hitri prehod trdote med 650 in 250 HV potrjujejo, da je zelo ozka prehodna cona med martenzitom in avstenitiziranim perlitom.

V teh pogojih imajo le obrobni pomen majhne spremembe kaljivosti, povezane s prisotnostjo oligoelementov. To je prikazano na sliki 3, kjer je primerjava trdote neposredno pod površino med osnovnim jeklom in istim jeklom z maksimalnimi dodatki oligoelementov. Če vzamemo kot kriterij globine kaljenja bodisi 510 HV (kar se često uporablja v industrijski praksi), bodisi 375 HV (kar ustreza ca. 50 % martenzita v strukturi), je zamegljen vpliv oligoelementov v koncentracijah, ki smo jih uporabili pri naših preiskavah globine kaljene plasti (tabela 9).

b) Debela kaljena plast

V primerjavi s preizkusi, ki so opisani pod a), ustvari daljše in bolj progresivno ogrevanje, širšo avstenitizirano plast (velikost ca. 6 mm) in manjši radialni gradient pred kaljenjem. Obstaja zato tudi precej debela plast, kjer je maksimalna dosežena temperatura med A_1 in A_3 (parcialna avstenitizacija) in kjer hitrost ohlajevanja ni tako velika, kakor je pri kratkem kaljenju. To daje slutiti večjo kaljivost jekla in blažji potek končne trdote pod kaljeno površino. Metalografske preiskave so

— translation à 700 mm/mn — puissance 30 kw (couche trempe mince)

— translation à 200 mm/mn — puissance 10 kw (chouche trempée épaisse)

a) couches trempées minces

Après les quelques secondes de chauffage, le gradient thermique sous la peau est important et les points situés à 3 mm de la surface ne sont pas austénitisés. La trempe est alors très efficace (faible quantité de chaleur à évacuer, proximité de la surface aspergée) et la trempabilité du métal de base est suffisante pour que la quasi-totalité du métal austénitisé soit transformée en martensite. Les observations micrographiques et les variations brutales de dureté entre 650 et 250 HV confirment la très faible épaisseur de la zone de transition entre martensite et perlite austénitisée.

Dans ces conditions, les petites variations de trempabilité liées à la présence de résiduels n'interviennent que de façon marginale. Ceci est illustré par la figure 3 où sont comparées les évolutions de dureté sous la peau de la nuance de base et de la nuance la plus alliée considérée. Si l'on prend comme critère de profondeur trempée, soit 510 HV (souvent utilisé dans la pratique industrielle), soit 375 HV (correspondant sensiblement à 50 % de martensite), l'effet des teneurs étudiées en résiduels sur l'épaisseur de la couche trempée est négligeable (cf. tableau 9).

b) couches trempées épaisses

Par rapport aux essais décrits en a, le chauffage plus long et progressif conduit évidemment à une couche austénitisée plus épaisse (de l'ordre de 6 mm) et un gradient thermique radial plus réduit avant la trempe. Il existe alors une couche assez épaisse où la température maximale atteinte est comprise entre A_1 et A_3 (austénitisation partielle) et où la vitesse de refroidissement n'est pas aussi élevée que dans le cas des trempes brèves. Ceci laisse présager une influence plus grande de la trempabilité du métal et une évolution plus progressive de la dureté finale avec la profondeur sous la peau trempée.

Les observations micrographiques révèlent effectivement une couche de transition étendue sous la couche martensitique avec passage progressif, de structures résultant d'une austénitisation complète, à des structures typiques d'une austénitisation partielle.

La fig. 3 montre l'évolution radiale de la dureté pour les échantillons XC 42 de base et pour la nuance la plus alliée.

Cette figure montre que la couche trempée est nettement plus épaisse et l'évolution de la dureté plus progressive pour la nuance à forte teneur en résiduels.

Nous avons finalement regroupé au tableau 9 les valeurs de l'épaisseur trempée (critère HV =

pokazale široko prehodno cono pod martenzitnim slojem s počasnim prehodom in mikrostrukture, ki izvirajo iz popolne in iz delne avstenitizacije.

Slika 3 kaže radialni potek trdote pri osnovnem in pri najbolj legiranem jeklu vrste XC 42. Slika pove, da je kaljeni sloj izrazito debelejši in prehod trdote blažji pri jeklu z veliko količino oligoelementov. Ob koncu smo pregrupirali v tabeli 9 debeline kaljene plasti (kriterij HV 510 ali HV 375), katere smo dobili pri različnih variantah jekel, vrste XC 42, v pogojih, opisanih v odstavkih a in b.

Tab. 9: Primerjava globine kaljenja v mm.
Comparaison des épaisseurs trempées en mm

Sestava Composition	Hiter prehod Défilement rapide		Počasen prehod Défilement lent	
	510 HV	375 HV	510 HV	375 HV
Osnova - Base	1,75	2,1	2,2	3,3
+ 0,75 % Cu	1,9	2,3	2,8	3,9
+ 0,5 % Ni	1,8	2,1	2,7	4,0
+ 0,5 % Cr	1,7	2,2	3,2	4,1
+ 0,1 % Mo	2,0	2,1	3,5	4,4
+ 0,3 % Cu + 0,3 % Ni	1,9	2,3	2,4	3,7
+ 0,25 % Cr + 0,3 % Cu + + 0,3 % Ni + 0,025 % P	2,1	2,4	4,4	6,2

Medtem ko zelo hitro ogrevanje ni odkrilo vloge oligoelementov, sta počasen pomik in večja globina avstenitizacije omogočila, da lahko uvrstimo elemente po pojemajočem vplivu na globino kaljene plasti (pri uporabljenih koncentracijah): Mo, P, Cr, Ni, Cu; zadnja dva elementa imata zanemarljiv vpliv, če koncentracija ne presega 0,3 %. Čim bolj je ogrevanje počasno, tem bolj se približujemo pogojem masivnega kaljenja. Pri pogojih ogrevanja, ki imajo za posledico avstenitizacijo do globine preko 5 mm, je globina kaljenja (kriterij 510 HV) praktično enaka Jominy razdalji pri 510 HV.

IV. KARAKTERIZACIJA VPLIVA OLIGOELEMENTOV NA DEFORMACIJSKO SPOSOBNOST V HLADNEM

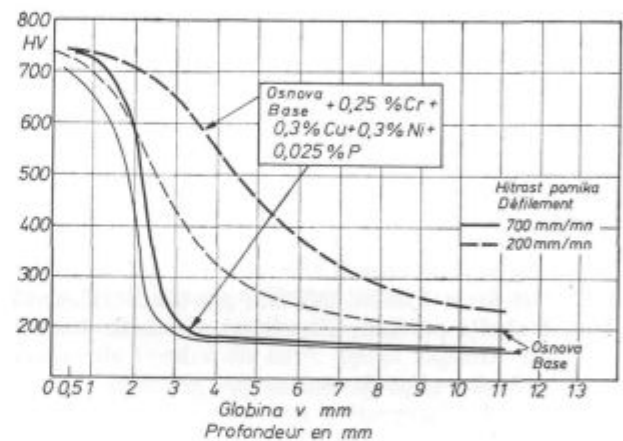
Ta vpliv se lahko zazna v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju, tako pri utrditvi ferita, neodvisno od dejavnikov, povezanih s temperaturo transformacije (velikost zrn), kot pri karbidni fazi: relativni delež perlita, razlike v kinetiki sferoidizacije itd.

IV.1 Utrjevanje ferita

V tabeli 10 smo zbrali za jekla, vrste XC 10, podatke o mikrotrdoti ferita po Vickersu pri obtežbi 100 g (povprečje neritev in standardno odstopanje,

= 510 ou HV = 375) obtenues sur différentes nuances de la famille XC 42 dans les conditions des paragraphes a et b.

Alors que la série d'essais effectuée avec chauffage très rapide n'a pu mettre en évidence le rôle des résiduels, celle avec défilement lent et austénitisation plus profonde a permis de classer les éléments par ordre d'influence décroissante sur l'épaisseur trempée (pour les teneurs usuelles): Mo, P, Cr, Ni, Cu, les deux derniers éléments ayant d'ailleurs une influence négligeable aux teneurs ne dépassant pas 0,3 %. Plus le chauffage est ralenti, plus on se rapproche des conditions d'une trempe dans la masse. Pour les conditions de chauffage conduisant à austénitisation sur plus de 5 mm de profondeur, la profondeur trempée (critère 510 HV) est pratiquement égale à la distance Jominy à 510 HV.



Slika 3

Primerjava trdotnih krivulj po VF kaljenju z veliko (700 mm/mn) in majhno (200 mm/mn) hitrostjo pomika za osnovno jeklo XC 42 in jeklom iste vrste z maksimalnim dodatkom oligoelementov

Fig. 3

Comparaison des profils de dureté après trempe HF à grande (700 mm/mn) et faible (200 mm/mn) vitesse de défilement pour les nuances XC 42 de base et XC 42 la plus chargée

IV. CARACTERISATION DE L'EFFET DES RESIDUELS SUR LA DEFORMABILITE A FROID

Cette influence peut être perçue sur les états normalisés ou globulés, soit au niveau du durcissement relatif de la ferrite, indépendamment ou non de facteurs liés aux températures de transformation (tailles de grains), soit au niveau de la phase carburée: quantité relative de perlite, différence dans les cinétiques de globulisation...

merjeno na 20 mestih), po ohlajevanju z temperature 1250 °C z 10 oziroma 100 °C na uro (največja velikost zrna je 100 μm).

Celota rezultatov (preko 500 meritev mikrotrote) kaže, da kljub upoštevanju vseh posebnih pogojev (velikost feritnih zrn, elektrolitsko poliranje) ni bilo mogoče opredeliti pomembne utrditve ferita zaradi oligoelementov.

Kaže, da pri hitrem ohlajevanju vplivajo na utrjenje ferita krom, baker in fosfor, medtem ko se pri počasnem žarjenju pokaže vpliv bakra in manj fosforja.

V primerih, ko je količina bakra višja od 0,3 %, je potrebno razločevati¹² rahlo substitucijsko utrjenje ferita, dokler je hitrost ohlajevanja nad 50 °C/h, in pomembnejše utrjenje zaradi izločanja faze ε v feritu, ki se tvori pri bolj počasnem ohlajevanju. Pri takem počasnem ohlajevanju je narasteke trdote reda velikosti 15 HV pri dodatku 0,50 % Cu. Ta prispevek bakra sta upoštevala že Brown⁶ in Sachs¹ in naj bi bil desetkrat večji od tistega, katerega omenjata Pickering in Gladman⁹.

IV.2 Vpliv oligoelementov na volumski delež perlitu pri počasnem ohlajevanju jekla

Poizkusili smo opredeliti, ali oligoelementi spremenijo relativni delež perlitu po normalizaciji pri jeklih, vrst 20 M5 in XC 42. Po ustreznem jedkanju so bile količine perlitu izmerjene na kvantitativnem analizatorju QTM 720. Pokazalo se je, da samo dodatek kroma 0,5 % in v manjši meri dodatek fosforja 0,05 %, opazno povečata relativni delež frakcije perlitu po toplotni obdelavi.

IV.3 Vpliv oligoelementov na globalne mehanske lastnosti v normaliziranem in sferoidiziranem stanju

IV.3.1 Ponašanje pri nateznih preizkusih

Raztržni preizkusi so bili izvršeni na preizkušancih iz jekel vseh treh vrst po normalizacijskem žarjenju in po sferoidizacijskem žarjenju. Preizkusi so bili izvršeni pri hitrosti 0,6 mm/min z registracijo racionalne natezne krivulje in numeričnim registriranjem sile in deformacije. Registracija rezultatov je omogočila izračun racionalne raztezne krivulje, njeno izvedenotenje v obliki $\sigma = k \cdot \epsilon^n$ in izračun parametrov k in n (koeficient utrjenja) v neposredni bližini maksimuma trgalne krivulje z natančnostjo reda velikosti 10^{-3} . Po pretrgu smo določili še raztezek A_{5d} in kontrakcijo Z , kar vse opredeljuje duktilnost kovine.

Pri jeklu vrste XC 10 je ugotovljeno, da so spremembe v meji plastičnosti in v koeficientu utrjanja (ΔR_e , ca. 70 N/mm², ko α zraste od 15 do 50 μm) bolj posledica razlik v velikosti feritnega zrna kot vpliva oligoelementov. Zelo podobne vrednosti za Z in n v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju kažejo na zelo majhno korist dragega postopka sferoidizacije za jekla s tako nizko koncentracijo ogljika.

IV.1. Durcissement de la ferrite

Le tableau 10 regroupe les résultats (moyenne et écart-type sur 20 mesures) des microduretés Vickers sous 100 g de la ferrite des nuances XC 10, après refroidissement depuis 1250 °C à 10 ou 100 °C/h (taille de grain supérieure à 100 μm).

Tab. 10: Mikrotrdota po Vickersu. Microduretés Vickers

Kemična sestava Composition	100° C/h		10° C/h	
	HV	σ	HV	σ
Osnova - Base	107	7	102	6
+ 0,3 % Cu	113	9	112	6
+ 0,5 % Cu	118	6	117	9
+ 0,75 % Cu	114	6	115	8
+ 0,5 % Ni	—	—	107	6
+ 0,5 % Cr	123	9	100	7
+ 0,025 % P	111	7	103	9
+ 0,050 % P	112	6	113	8
+ 0,5 % Si	—	—	105	7
+ 0,045 % Sn	—	—	100	6
+ 0,25 % Cr + 0,3 % Cu	119	6	106	8
+ 0,25 % Cr + 0,025 % P	120	7	105	8
+ 0,025 % P + 0,3 % Cu	120	7	109	9

L'ensemble de ces résultats (plus de 500 mesures de microdureté) montre que malgré toutes les précautions prises (tailles des grains de ferrite, polissages électrolytiques), il n'est pas possible d'apprécier de manière significative le durcissement de la ferrite par les teneurs considérées en éléments résiduels.

Pour le refroidissement le plus rapide, les éléments qui semblent jouer un rôle sont le chrome, le cuivre et le phosphore, tandis que pour le recuit le plus lent interviendraient surtout le cuivre, et à moindre titre le phosphore.

En ce qui concerne l'effet d'une teneur en cuivre supérieure à 0,3 %, il faut distinguer¹² le faible durcissement de la ferrite par substitution tant que la vitesse de refroidissement est supérieure à environ 50 °C/h, et le durcissement un peu plus important résultant de la précipitation de la phase ε dans la ferrite formée lors de refroidissements plus lents. Pour de tels refroidissements, le durcissement apparent de la ferrite serait de l'ordre de 15 HV pour une addition de 0,5 % Cu. Cette contribution du cuivre est celle retenue par Brown⁶ et Sachs¹, mais elle serait dix fois supérieure à celle mentionnée par Pickering et Gladman⁹.

Bolj značilne so trdnostne **karakteristike pri jeklih vrst XC 42 in 20 M5**, kjer je toplotna obdelava, kot smo že ugotovili, jeklom dala velikost feritnega zrna med 10 do 15 μm .

Na osnovi dobljenih rezultatov, ki so prikazani v tabeli 11, lahko definiramo pri jeklu, vrste 20 M5, značilne vplive v absolutnem in relativnem smislu (številke v oklepajih).

Tab. 11: Jekla 20 M5. Rezultati mehanskih preizkusov. Aciers 20 M5. Résultats des essais mécaniques

Dodatek Addition	Stanje Etat	ΔR_e (N/mm ²)	ΔR_m (N/mm ²)	ΔZ (%)	Δn
% Cu	Normal. 20	(5 %)	35 (7 %)	-3 (4 %)	-0,015 (8%)
	Sferoid. 25	(8 %)	30 (7 %)	-2 (2 %)	-0,005 (2%)
% Ni 0,35	Normal. 20		35	0	-0,015
	Sferoid. 25		30	-2	-0,005
% Cr 0,35	Normal. 05		30	-1	-0,015
	Sferoid. 20		30	-2	-0,005
% Si 0,4	Normal. 15		20	-2	-0,010
	Sferoid. 40		40	-3	-0,005
% P 0,035	Normal. 05		30	-4	-0,005
	Sferoid. 25		30	-3	-0,005
% Sn 0,04	Normal. 0	> 0		-4	-0,015
	Sferoid. 0	0		-1	0

Kljub disperziji rezultatov opazimo primerljivi vpliv prisotnih koncentracij Cu, Ni, Cr, Si in P na trdnost in na duktilnost. Kot smo predvidevali, vpliva na duktilnost tudi Sn, vendar prav tako malo kot ostali, prej omenjeni elementi.

Tabela 12 prikazuje vpliv istih dodatkov na trdnostne lastnosti jekla, vrste XC 42.

Namenoma smo prikazali v tabeli tudi navidezno protislovne rezultate pri dodatkih 0,025 % P in 0,050 % P, da bi opozorili na disperzijo, kateri se ni mogoče izogniti, predvsem pa na prag zelo škodljivega vpliva fosforja na duktilnost

$$\frac{\Delta Z}{Z} \sim -20\%, \quad \frac{\Delta n}{n} \sim -10\% \text{ za } 0,050\% \text{ P}.$$

IV.2. Influence éventuelle des résiduels sur la fraction volumique de perlite après refroidissement lent

Nous avons cherché à vérifier si les résiduels modifiaient notablement la fraction relative de perlite obtenue après recuit de normalisation pour les aciers 20 M5 et XC 42. Après attaque adéquate, les échantillons ont fait l'objet de mesures de la teneur en perlite sur analyseur quantitatif QTM 720. Il semble que seules l'addition de 0,5 % Cr et, à moindre titre, l'addition de 0,050 % P augmentent de manière notable la fraction relative de perlite après de tels traitements.

IV.3. Influence des «résiduels» sur les caractéristiques mécaniques globales à l'état normalisé ou globulisé

IV.3.1. Comportement en traction

Des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes normalisées prélevées dans les trois familles de nuances, soit après recuit de normalisation, soit après recuit de globulisation. Ces essais ont été effectués à la vitesse de 0,6 mm/mn avec enregistrement de la courbe et acquisition numérique des forces et déformations. Ces acquisitions de résultats ont permis le calcul de la courbe rationnelle de traction, son ajustement par une relation du type $\sigma = k\epsilon^n$, et le calcul des paramètres k et n (coefficient d'écrouissage) au voisinage du maximum de la courbe de traction avec une précision de l'ordre de 10^{-3} . Après rupture, la détermination de l'allongement A_{5d} et de la striction Z venait compléter la caractérisation de la ductilité du métal.

En ce qui concerne les nuances XC 10, les différences de tailles du grain ferritique sont plus largement responsables des variations de la limite d'élasticité ou du coefficient d'écrouissage que les éléments résiduels ($\Delta R_e \sim 70 \text{ N/mm}^2$ quand d passe de 15 à 50 μm). Les valeurs voisines de Z et n dans les états normalisé et globulisé montrent, au passage, le peu d'intérêt d'un traitement onéreux de globulisation pour des nuances à si faible teneur en carbone.

Les comparaisons des caractéristiques de traction sont plus significatives **en ce qui concerne les nuances XC 42 et 20 M5** puisque nous avons vu que les traitements adoptés ont conféré à ces aciers des tailles de grains ferritiques comprises entre 10 et 15 μm .

Les résultats obtenus sur les nuances 20 M5, présentés dans le tab. 11, permettent d'établir les influences-types suivantes en valeur absolue et relative (chiffres entre parenthèses).

On remarque, malgré les dispersions, des effets comparables des teneurs envisagées en Cu, Ni, Cr,

Tab. 12: Jekla XC 42. Rezultati mehanskih preizkusov. Aciers XC 42. Résultats des essais mécaniques

Dodatek Addition	Stanje Etat	ΔR_e (N/mm ²)	ΔR_m (N/mm ²)	ΔZ (%)	Δn
0,35 % Cu	Normal.	10	05	0	0
	Sferoid.	10	05	0	0
0,35 % Ni	Normal.	25	05	- 3	0
	Sferoid.	25	10	0	0
0,35 % Cr	Normal.	15 (4 %)	10 (7 %)	0	-0,008 (5 %)
	Sferoid.	05	25	- 1	-0,005
0,05 % Mo	Normal.	10	0	0	0
	Sferoid.	05	0	0	0
0,4 % Si	Normal.	40 (11 %)	30 (5 %)	0	0
	Sferoid.	40 (12 %)	30 (6 %)	- 2	0
0,025 % P	Normal.	20	05	0	0
	Sferoid.	25	0	0	0
0,050 % P	Normal.	-30	40	-10 (18 %)	-0,015 (8 %)
	Sferoid.	-30	20	- 5	-0,010
0,30 % Cu + 0,3 % Ni	Normal.	10	20	- 3	-0,009
	Sferoid.	10	15	- 1	-0,002
0,25 % Cr + 0,3 % Cu + 0,3 % Ni	Normal.	60 (18 %)	90 (16 %)	- 2 (3 %)	-0,025 (15 %)
	Sferoid.	60 (20 %)	85 (16 %)	- 2 (3 %)	-0,025 (12 %)
0,25 % Cr + 0,3 % Cu + 0,3 % Ni + 0,025 % P	Normal.	30	80	- 8 (15 %)	-0,020
	Sferoid.	25	55	- 9 (13 %)	-0,020

Ce izvajamo visoke koncentracije fosforja, enostavni upoštevani dodatki povzročajo zelo majhne spremembe R_e in R_m ter zanemarljivo zmanjšanje duktilnosti (Z in n) v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju.

Združen dodatek 0,25 % Cr + 0,30 % Cu + 0,30 % Ni, kar ustreza izjemnim koncentracijam oligoelementov, se odraža z $\Delta R_e = 60$ N/mm², $\Delta R_m = 90$ N/mm², $\Delta Z = -2$ %, $\Delta n = -0,025$ in v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju. Vrednost ΔR_m je primerljiva z vrednostjo 120 N/mm² po Sachs z ekstrapolacijo količine oligoelementov v Angliji do 0,25 % Cr + 0,35 % Cu + 0,30 % Ni + 0,07 % Mo + 0,035 % Sn.

IV.3.2 Ponašanje pri krčilnem preizkusu

Preizkusi deformacije z enkratnim stiskanjem so bili izvršeni s hitrostjo 1 mm/s na stiskalnici 600 t. Preizkusni komadi so bili cilindrične oblike ($\varnothing_0 = 14$ mm, $h_0 = 21$ mm), gladki ali zarezani, poglobljeni na vsaki strani za 0,5 mm in deformirani na ravni in zarezani podlagi. S tem, da smo sledili napredovanju deformacije zunaj poglobitve in opazovali z biokularno lupo površinske napake, smo lahko s točnostjo ± 5 % določili mejno deformacijo pred pojavom razpoke.

Pri jeklih, vrste XC 10, v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju ni bilo mogoče pri preizku-

Si, P, sur la résistance et la ductilité. Comme prévu, seule cette dernière est affectée par l'addition d'étain, mais dans des proportions aussi modestes que pour les éléments précités.

Le tableau 12 résume l'effet des mêmes additions, éventuellement conjointes, sur les caractéristiques de traction des nuances XC 42.

Nous avons volontairement fait figurer dans ce tableau les résultats apparemment contradictoires obtenus pour une addition de 0,025 % P ou 0,050 % P, de manière à rendre compte des dispersions inévitables, et surtout d'un seuil d'action du phosphore particulièrement néfaste au niveau de la ductilité

$$\frac{\Delta Z}{Z} \sim -20 \%, \frac{\Delta n}{n} \sim -10 \% \text{ pour } 0,050 \% \text{ P.}$$

A l'exception de la teneur élevée en phosphore, les additions simples considérées conduisent à des variations très faibles de R_e ou R_m et à une baisse insignifiante de la ductilité (Z et n), tant à l'état normalisé que globulisé.

Une addition conjointe de 0,25 % Cr + 0,30 % Cu + 0,30 % Ni, qui correspond à une teneur exceptionnelle en résiduels, se traduit par $\Delta R_e = 60$ N/mm², $\Delta R_m = 90$ N/mm², $\Delta Z = -2$ %,

sih gladkih preizkušancev, opravljenih na IRSID in na UGINE, zaslediti nobenih napak tudi pri maksimalni deformaciji 82 %, ki jo je omogočila stiskalnica.

Tabela 13 prikazuje zbir rezultatov za jekla, vrste 20 M5 in XC 42.

Tab. 13: Rezultati preizkusov krčenja. Résultats des essais en écrasement

Preizkus Essais	Narez. podlaga Sur tas striés		Gladka podlaga Sur tas lisses		
Tip preizkušanca Type d'éprouvettes	Gladek Lisses	Gladek Lisses	Gladek Lisses	Zarez. Entail- lés	Zarez. Entail- lés
Stanje materiala Etat étudié	Normal. %	Sferoid. globul. %	Normal. %	Nor- mal. %	Sfe- roid. globul. %
Sestava jekel vrste 20 M5					
Composition des nuances 20 M5					
Osnova - Base	70	70	> 82	50	65
+ 0,3 % Cu	70	70	—	50	—
+ 0,5 % Cu	—	—	—	51	70
+ 0,75 % Cu	55	55	> 82	50	80
+ 0,5 % Ni	—	—	> 82	45	—
+ 0,5 % Cr	65	—	> 82	52	—
+ 0,5 % Si	—	—	> 82	50	—
+ 0,050 % P	70	—	> 82	48	70
+ 0,040 % Sn	45	50	67	48	—
Sestava jekel vrst XC 42					
Composition des nuances XC 42					
Osnova - Base	50	50	55	—	65
+ 0,3 % Cu	—	—	60	—	61
+ 0,5 % Cu	50	—	60	—	60
+ 0,75 % Cu	—	55	60	—	65
+ 0,5 % Cr	—	—	56	—	—
+ 0,050 % P	—	—	55	—	72
+ 0,25 % Cr	—	—	—	—	—
+ 0,1 % Mo	50	—	—	—	—
+ 0,5 % Cu	—	—	—	—	—
+ 0,3 % Ni	40	65	—	—	—
+ 0,25 % Cr	—	—	—	—	—
+ 0,3 % Cu	50	55	—	—	—
+ 0,3 % Ni	—	—	—	—	—

Pri jeklih, vrste 20 M5 ima, kaže, le dodatek 0,040 % Sn pomemben vpliv na deformacijo pred nastankom razpoke.

$\Delta n = -0,025$ à l'état normalisé ou globulisé. La valeur de ΔR_m est comparable à celle de 120 N/mm² prévue par Sachs¹ pour une extrapolation du niveau des résiduels au Royaume-Uni à 0,25 % Cr + 0,35 % Cu + 0,30 % Ni + 0,07 % Mo + 0,035 % Sn.

IV.3.2. Comportement en écrasement

Des essais d'écrasement en une seule compression à la vitesse de 1 mm/s ont été effectués sur une presse de 600 T. Les éprouvettes cylindriques ($\varnothing_0 = 14$ mm, $h_0 = 21$ mm) lisses ou entaillées étaient encastées sur 0,5 mm à chaque extrémité et déformées sur tas lisses ou striés. En suivant la progression des déformations hors encastrement d'une éprouvette à l'autre, et en détectant à la loupe binoculaire les défauts superficiels après écrasement, on a pu déterminer à ± 5 % la déformation limite avant crique.

Pour les nuances XC 10 normalisées ou globulisées, les essais effectués à l'IRSID et à UGINE sur éprouvettes lisses n'ont pas permis de déceler le moindre défaut, même après le taux de réduction maximum permis par la presse (82 %).

Le tableau 13. résume les résultats trouvés pour les nuances 20 M5 et XC 42

En ce qui concerne les nuances 20 M5, seule l'addition de 0,040 % Sn semble avoir une influence significative sur le déformation limite avant crique.

Pour les nuances XC 42, la dispersion des résultats n'a pas permis de déceler une influence significative des résiduels sur le taux limite d'écrasement.

On peut penser que le taux limite d'écrasement reflète en partie la ductilité dans le sens travers du métal, laquelle dépend en particulier de l'état inclusionnaire de l'éprouvette testée.

V. CONCLUSIONS

Cette étude s'est d'abord intéressée au rôle des résiduels sur la trempabilité d'aciers fins au carbone ou carbone-manganèse.

Pour des conditions de traitement thermique classiques dans la masse, des essais dilatométriques complétés par le tracé de courbes en U et de courbes Jominy ont permis de dégager des facteurs de trempabilité: pour une même teneur, ces facteurs se classent dans l'ordre décroissant suivant: P, Mo, Cr, Si, Ni, ou Cu. Pour des teneurs inférieures à 0,3 %, le cuivre et le nickel ont des effets insignifiants. Globalement, l'effet des résiduels sur la trempabilité peut être estimé à travers des équivalences entre teneurs du type:

$$\text{Cr} + 4\text{P} + 2\text{Mo} + \frac{\text{Si}}{2} + \frac{\text{Ni} + \text{Cu}}{5}$$

Pri jeklih, vrste XC 42, disperzija rezultatov ni dovolila, da bi določili pomemben vpliv oligoelementov na mejno vrednost krčenja.

Domnevamo, da mejna vrednost krčenja odraža del duktilnosti v prečni smeri, kar pa je odvisno tudi od količine in vrste vključkov v preizkušancu.

V. ZAKLJUČKI

Ta raziskava je najprej obravnavala vpliv oligoelementov na kaljivost kvalitetnih ogljikovih in mangan-ogljikovih jekel.

V pogojih klasične masivne toplotne obdelave so omogočile dilatometrične meritve, dopolnjene z U in Jominy krivuljami, določitev faktorjev kaljivosti; pri isti količini je padajoči vrstni red faktorjev kaljivosti naslednji: P, Mo, Cr, Si, Ni in Cu, pri čemer pada ta vpliv od fosforja proti bakru. Pri koncentracijah pod 0,3 % imata baker in nikelj nepomemben vpliv. V celoti bi lahko izrazili vpliv oligoelementov na kaljivost z naslednjimi ekvivalencami med količinami:

$$\text{Cr} + 4\text{P} + 2\text{Mo} + \frac{\text{Si}}{2} + \frac{\text{Ni} + \text{Cu}}{5}$$

Analiza kaljivosti jekel, vrste kvalitete XC 42, pri pogojih hitre avstenitizacije (simulacija površinskega kaljenja), ki je bila izvršena z masivnim kaljenjem majhnih preizkušancev in s klasičnim površinskim kaljenjem s pomikom pri VF ogrevanju, je privedla do naslednjih zaključkov:

— v primeru kratke avstenitizacije je na majhni debelini (≤ 2 mm) vsa avstenitizirana plast transformirana v martenzit, ne da bi se pri tem pokazale razlike v kaljivosti po debelini kaljene plasti;

— v primeru podaljšane avstenitizacije z manjšo močjo, ki povzroči bolj globoko avstenitizacijo, lahko spremembe v kaljivosti, povezane z oligoelementi, povečajo konvencionalno globino kaljene plasti. Prispevki elementov Cr, Si, P in Mo se uvrščajo v istem redu pomembnosti kot pri klasični avstenitizaciji (na primer kaljivost, katero ugotavljamo z Jominy preizkusom). Vendar se lahko zmanjšajo »faktorji vplivnosti« karbidotvornih oligoelementov, če lokalna temperatura kratke avstenitizacije ne preseže 950 °C.

In končno, kadar je zelena določena kaljivost (masivna toplotna obdelava ali površinsko kaljenje z debelim slojem), lahko elementi, ki jih prinaša staro železo (Cr, Si Mo), izboljšajo ekonomičnost namenskih dodatkov (tak je Cr), ki so potrebni za zagotovitev kaljivosti jekla, proizvedenega iz grodlja ali iz predreduciranih peletov.

Drugi del raziskav obravnava sposobnost hladnega oblikovanja jekla, ki smo ga ocenili z meritvami utrjevanja ferita, razteznimi preizkušanci

L'analyse de la trempabilité des nuances XC 42 en condition d'austénitisation rapide (simulation des traitements de trempe superficielle), conduite à partir de traitements dans la masse de petites de trempe superficielle après chauffage HF, a abouti aux conclusions suivantes:

— dans le cas d'une austénitisation brève sur une faible épaisseur (≤ 2 mm), toute la couche austénitisée est pratiquement transformée en martensite sans que puissent intervenir de petites variations de la trempabilité de l'acier sur l'épaisseur de la couche trempée;

— dans le cas d'une austénitisation plus prolongée à puissance modérée conduisant à une austénitisation plus profonde, les variations de trempabilité liées aux résiduels peuvent augmenter l'épaisseur conventionnelle de la couche trempée. Les contributions respectives des éléments Cr, Si, P et Mo se classent dans le même ordre d'importance qu'après austénitisation classique (trempabilité, mise en évidence par un essai Jominy, par exemple). Toutefois, les »facteurs d'action des résiduels carburigènes peuvent être réduits après austénitisation brève si les températures maximales atteintes localement sont inférieures à 950 °C.

Finalement, dans les cas où l'on souhaite une certaine trempabilité (traitements dans la masse ou trempes superficielles en couches épaisses) des éléments apportés par les ferrailles (Cr, Si, Mo) permettent d'économiser l'addition volontaire d'éléments (tels Cr) parfois nécessaires pour ajuster la trempabilité des aciers au carbone élaborés à partir de fonte ou de préreduits.

Le second volet de l'étude concernait l'aptitude au formage à froid appréciée à travers des mesures de durcissement de la ferrite, des essais de traction et des essais d'écrasement. Nous avons montré que, même pour les fortes teneurs en résiduels envisagés, les caractéristiques de résistance et de ductilité se trouvent rarement modifiées en valeur relative de plus de 10 %. Les durcissements relatifs de la ferrite sont difficiles à apprécier, de même que les variations de taux limite d'écrasement. Seul l'étain (0,04 %) et le phosphore (à partir de 0,050 %) semblent affecter sensiblement la ductilité du métal. Les résiduels semblent jouer des rôles identiques à l'état normalisé et à l'état globulisé. L'intérêt de traitement onéreux de globulisation n'est d'ailleurs évident que pour les nuances à partir de 0,25 % C, pour lesquelles de petites variations dans le traitement thermique peuvent masquer l'influence secondaire des résiduels.

Finalement, l'emploi de ferrailles recyclées est sans conséquences vraiment défavorables sur l'aptitude au formage à froid, à condition d'exclure les ferrailles susceptibles de trop relever la teneur en étain (fer blanc). Les plus faibles teneurs en P et Cr qui peuvent caractériser les élaborations électriques par rapport aux élaborations à partir de fonte ou de préreduits sont d'ailleurs des facteurs plutôt favorables à la déformabilité à froid.

in krčenjem v hladnem. Dokazali smo, da se tudi pri velikih količinah oligoelementov trdnost in duktilnost jekla le v redkih primerih spremeni za več od 10 % v relativnem smislu. Zelo težko je ugotoviti utrjevanje ferita, prav tako spremembe mejne vrednosti krčilnega preizkusa. Kaže, da samo kositer (0,04 %) in fosfor (preko 0,050 %) občutno spremenita duktilnost kovine. Oligoelementi vplivajo enako v normaliziranem in v sferoidiziranem stanju. Draga toplotna obdelava jekla za sferoidizacijo je upravičena le za jekla z nad 0,25 % C, pri čemer lahko variacije v toplotni obdelavi zakrijejo sekundarni vpliv oligoelementov.

Končno je uporaba recikliranega starega železa brez resnično neugodnih posledic za sposobnost jekla za preoblikovanje v hladnem pod pogojem, da se izločijo odpadki, ki lahko močno povečajo količino kositra (bela pločevina). Zelo nizke vsebnosti P in Cr, ki so karakteristične za elektro jeklo v primerjavi z jeklom, ki je izdelano iz grodlja ali iz predreduciranih peletov, vplivajo sicer ugodno na sposobnost deformacije jekla v hladnem.

Literatura - Literature

1. K. Sachs: *Metals Technology*, janvier 1979, p. 33—37.
2. J. P. Silver: The effect of use of bundled auto scrap on sheet steel quality. Regional Technical Meeting AISI, Pittsburgh Pa, 1969.
3. O. N. Shtekhno et al.: *Stal in English* 1968, II, p. 975.
4. L. Bäcker, X. Chevrant: *Revue de Métallurgie*, février 1975, p. 973.
5. J. J. Cooksey: *Metal Forming*, avril 1968, p. 98—111.
6. F. D. Bridge, G. T. Brown: *Steel Times*, octobre 1976, p. 573—581.
7. J. A. Rinebolt, W. J. Harris: *Trans. A. S. M.*, 1951, 43, p. 1175—1201.
8. J. H. Halley: »Effects of Residual Elements on the Properties of Metals«. Ohio ASM, 1957, p. 71—87.
9. F. B. Pickering, T. Gladman: »Metallurgical Developments in Carbon Steels«. Londres. The Iron and Steel Institute 1963, p. 10—24.
10. M. P. Mathon: *Formage des matériaux*, 1969, No. 1, p. 15—19, No. 2, p. 13—18.
11. C. V. Owen, F. A. Schmidt, O. N. Carlson: *Metals Technology*, octobre 1976, p. 441—445.
12. Y. Desalos: *CIT du CDS*, No. 7—8, 1979, p. 985—1011.
13. A. Moser, A. Legat: *CIT du CDS*, No. 3, 1968, p. 643—664.

Vpliv oligoelementov na mehanske karakteristike jekla za globoki vlek

Ph. Aubrun*

Zmanjšanje količine lastnega starega železa v železarni SOLLAC zaradi razvoja kontinuirnega vlivanja bo potrebno kompenzirati z nabavo zunanjega starega železa in vse kaže, da bo zaradi tega zrasla količina oligoelementov v jeklu, proizvedenem v železarni SOLLAC. Poznano je, da imajo oligoelementi več ali manj izrazit utrditveni vpliv na jeklo¹. Ob tem je torej upravičena bojazn, da bi uporaba zunanjega starega železa preprečila jeklom za globoko vlečenje vrste ES**, ki predstavljajo tretjino naročil hladno valjanih trakov v železarni SOLLAC, zadovoljevati predpisane kriterije.

Cilj tega poročila je prikazati utrdilni vpliv kontroliranih dodatkov:

1. štirih oligoelementov, ki so najbolj pogosto v starem železu; posamično so to: krom (Cr), baker (Cu), nikelj (Ni) in kositer (Sn);

2. silicija za simulacijo kontinuirno odlitega jekla; ta element smo dodali v eni količini pri študiju vpliva Cr, Ni ali Sn in v dveh količinah pri bakru, tj. elementu, za katerega vemo, da lahko dosega visoke koncentracije v nekaterih pošiljkah starega železa.

Teh pet elementov Cr, Cu, Ni, Sn in Si smo dodajali po dva (v paru so bili prvi štirje elementi z zadnjim) v ingote zelo mehkega jekla, pomirjenega v kokili z aluminijem (stabilizirano jeklo), ki se najbolj pogosto uporablja pri SOLLAC za proizvodnjo vrste ES. Jeklo ima poprečno analizo (v 10⁻³ %)

C	Mn	P	S	Al
57	320	13	12	30—60.

Mehanske lastnosti jekla za debeline blizu 1 mm so:

— trdota	42,7 HRB	$s\sigma = 1,1$
— meja plastičnosti	174 N/mm ²	$s\sigma = 11$
— trdnost	321 N/mm ²	$s\sigma = 7$
— raztezek	39,3 %	$s\sigma = 1,5$

(preizkušane ISO 20 × 80)

V tabeli 1 so prikazane koncentracije oligoelementov, določene na hladno valjanih trakovih na mestih, ki ustrezajo sredini ingota. Vsaka vrsta v

* SOLLAC, BP 11 57190 Florange, France

** Po normah AFNOR A 36 401, mora ta kvaliteta dosegati: mejo plastičnosti < 225 N/mm², trdnost < 340 N/mm², raztezek > 36 % (na preizkušancu ISO 20 × 80), trdoto HRB < 50.

Influence d'éléments résiduels sur les caractéristiques mécaniques d'aciers extra — doux pour emboutissage profond

La prochaine diminution de la quantité de ferrailles internes de SOLLAC due au développement de la coulée continue devra être compensée par l'achat de ferrailles extérieures dont tout permet de penser qu'elles feront monter les teneurs en éléments résiduels des aciers de SOLLAC. Or, on sait que ces éléments résiduels ont tous un effet durcissant plus ou moins marqué¹. On peut donc craindre que l'utilisation de ferrailles extérieures empêche les aciers pour emboutissage prévus pour la qualité ES*, qui constituent le tiers du carnet de SOLLAC pour les tôles à froid, de satisfaire aux critères régissant cette qualité.

Ce rapport vise à prévoir les effets durcissants des teneurs contrôlées:

1. des quatre éléments résiduels les plus courants dans les ferrailles, pris isolément: chrome (Cr), cuivre (Cu), nickel (Ni) et étain (Sn);

2. de silicium (Si) pour simuler le métal de coulée continue; cet élément a été introduit à un seul niveau quand il s'agissait d'étudier les effets de Cr, Ni ou Sn et à deux niveaux pour Cu, élément dont on sait qu'il peut atteindre des teneurs fort élevées dans certains lots de ferrailles.

Ces cinq éléments, Cr, Cu, Ni, Sn et Si ont été introduits deux à deux (à savoir l'un des quatre premiers plus le cinquième) dans des lingots de l'acier extra-doux calmé à l'aluminium en lingotière (acier «stabilisé»), qui est le plus couramment utilisé à SOLLAC pour produire la qualité ES et dont l'analyse moyenne est (10⁻³ %)

C	Mn	P	S	Al
57	320	13	12	30—60.

et dont les caractéristiques mécaniques pour des épaisseurs voisines de 1 mm sont de

Dureté	42,7 HRB	avec $\sigma = 1,1$
Re	174 N/mm ²	avec $\sigma = 11$
R	321 N/mm ²	avec $\sigma = 7$
A %	39,3 %	avec $\sigma = 1,5$

(éprouvette ISO 20 × 80)

Le tableau 1 indique les teneurs en éléments résiduels dosés dans la tôle à froid dans la position qui correspondait au milieu de lingot. Chaque ligne de ce tableau correspond à six lingots issus de 3 coulées de l'aciérie LWS 65 t de SOLLAC et relatifs

* D'après la norme AFNOR A 36 401, cette qualité doit satisfaire Re < 225 N/mm², R < 340 N/mm², A % > 36 (éprouvette ISO 20 × 80), HRB > 50.

tabeli predstavlja šest ingotov iz treh šarž LWS 65 t jeklarne v SOLLAC, ki imajo enako koncentracijo oligoelementov; od vsake šarže smo izbrali 6 ingotov, stabiliziranih z aluminijem: dva ingota sta služila za primerjavo, v dva ingota je bila dodana določena količina po enega oligoelementa v eni koncentraciji, dva zadnja ingota pa sta bila legirana z istim oligoelementom, vendar v različni koncentraciji.

Vsak ingot je bil izvoljan v toplo valjani kolobar; vsak hladno valjani kolobar je bil sestavljen iz dveh toplo valjanih kolobarjev, pripravljenih iz dveh različnih šarž z isto koncentracijo oligoelementov. Žarjenje jekla se je izvršilo po navadnem postopku za jeklo, vrste ES v peči z enim kupom in s šaržami iste teže, ki so bile sestavljene na enak način iz jekel z istim oligoelementom. Po žarjenju so bili vsi kolobarji hladno valjani na istem valjčnem ogrodju in kasneje razrezani.

Tabela 1

Dobljene količine (10 ⁻³ %) Teneurs obtenues					Zunaj norme ES % Hors-norme ES %
Si	Cr	Cu	Ni	Sn	
28	7	10	45	<5	27
28	47	10	45	5	46
28	93	10	45	5	48
28	7	10	45	5	10
28	7	46	45	5	3
28	7	68	45	5	17
28	7	101	45	5	47
28	7	165	45	5	70
28	7	10	45	5	0
28	7	10	100	5	3
28	7	10	193	5	27
28	7	10	45	5	0
28	7	10	45	20	7
28	7	10	45	47	67
22	7	10	45	<5	0
22	7	48	45	5	0
22	7	73	45	5	4

Mehanske lastnosti smo določili na petih pozicijah v ingotu, in to pri nogi, pri 1/4 od noge, v sredini, pri 1/4 od glave in pri glavi bloka.

Na prikazu mehanskih karakteristik so prikazani primeri, pri katerih zaradi ene ali več karakteristik (Re, R, A in trdota) preizkušanci ne zadovoljujejo norm za kvaliteto ES, ampak samo za kvaliteto E, ki leži neposredno pod ES po normah AFNOR. Ovrednotenje sloni na populaciji 30 preizkušancev v vsaki črti v tabeli 1; zato lahko menimo ali trdimo, da daje ovrednotenje predstavo o vplivu vsebnosti oligoelementov na doseganje kvalitete ES po postopku kontinuirnega litja.

à la même teneur en résiduels; dans chacune de ces coulées, on avait choisi 6 lingots stabilisés à aluminium: deux servaient de référence, deux autres étaient chargés d'un élément résiduel à une teneur et les deux derniers étaient chargés du même élément résiduel mais à une teneur différente.

Chaque lingot a donné une bobine laminée à chaud; chaque bobine laminée à froid était constituée de deux bobines laminées à chaud issues de coulées différentes mais ayant les mêmes teneurs en élément résiduel. Le recuit, suivant le cycle habituel de cet acier pour qualité ES, a été fait dans des fours à une seule pile, avec des charges de même poids, constituées de la même façon et se rapportant au même élément résiduel. Les bobines ont toutes été écrouies dans des conditions identiques sur le même train écrouisseur, puis elles ont été cisailées. Les caractéristiques mécaniques classiques ont été déterminées en cinq positions du lingot (pied, 1/4 pied, milieu, 1/4 tête, tête).

Sur les relevés de caractéristiques mécaniques, on a dénombré les prélèvements dont une ou plusieurs des caractéristiques (Re, R, A % et dureté) font que ces prélèvements ne satisfont pas à la norme de la qualité ES, mais seulement à celle de la qualité E qui est située juste au-dessous de la qualité ES dans la norme AFNOR. La comptabilisation de ces prélèvements hors-norme concerne une population de 30 échantillons par ligne du tableau 1: on peut donc considérer que cette comptabilisation donne une image de l'incidence des teneurs en éléments résiduels sur le taux de réussite de la qualité ES dans la version coulée continue de l'acier de base en question.

DISCUSSION

Les résultats du tableau 1 appellent plusieurs remarques.

1. Il semble que les caractéristiques mécaniques des aciers «référence» se scindent en deux catégories suivant que l'on a ajouté Cr ou Cu ou que l'on a ajouté Ni ou Sn aux autres lingots de leurs coulées (cas où Si: 28 · 10⁻³ %): en effet, la première catégorie est affectée d'un pourcentage hors norme important, ce qui n'est pas le cas de la seconde catégorie. Aussi, pour éprouver cette apparence, a-t-on déterminé les moyennes et les écarts-types des trois caractéristiques mécaniques Re, Rm et A des aciers de référence afin de les comparer entre eux (tableau 2).

Sans qu'il soit nécessaire de procéder à des tests sur ces chiffres, le tableau 2 montre qu'il n'y a pas de différence significative notable entre les catégories de caractéristiques mécaniques: on peut donc considérer les divers aciers de référence comme appartenant à la même famille.

2. Les aciers de référence sont légèrement plus raides que l'acier que SOLLAC affecte couramment à la qualité ES: il faut y voir très vraisemblable-

4. RAZPRAVA

Rezultati v tabeli 1 kažejo na več značilnosti.

1. Kaže, da se mehanske karakteristike primerjalnega jekla delijo v dve kategoriji, odvisno od tega, ali je bil dodan Cr ali Cu, oz. dodatno legirana Ni ali Sn drugim ingotom istih šarž (primer, kjer je Si $28 \cdot 10^{-3} \%$). Za prvo kategorijo je značilen velik procent odstopanja od mehanskih karakteristik po normah; tega pa ni v drugi kategoriji šarž. Za verifikiranje tega smo določili povprečje in tipična odstopanja za tri osnovne mehanske karakteristike, in to: Re, Rm in A referenčnih jekel, da bi jih bilo mogoče primerjati med seboj (tab. 2).

Ne da bi številke preverjali, pokaže tabela 2, da ni zaznavnih pomembnih razlik v kategorijah mehanskih karakteristik. Zato lahko domnevamo, da pripadajo različna referenčna jekla isti skupini.

Tabela 2

Referenčna jekla Acier de référence	Re (N/mm ²)		Rm (N/mm ²)		A %	
	Povprečje Moyenne σ		Povprečje Moyenne σ		Povprečje Moyenne σ	
Cr	187,6	10,1	337	3,7	38,5	1,2
Cu	188,3	13,9	326,8	7,4	38,9	1,2
Ni	185,9	12,9	330,4	6,4	38,6	1,1
Sn	192,8	9,7	332,6	5,7	38,9	0,7

2. Referenčna jekla so nekoliko bolj trda od jekel, katere SOLLAC namenja za kvaliteto ES; gre verjetno za posledico vpliva silicija. Utrditev je zadostna, da je določeno število vzorcev zunaj norm za kvaliteto ES; predvsem zaradi prevelike trdnosti, medtem ko dosegamo kvaliteto ES vedno 100 % z navadnim jeklom.

3. Delež zunaj norme ES narašča z naraščajočo vsebnostjo oligoelementa (glej tabelo 1).

4. Vsi oligoelementi niso enako škodljivi za kvaliteto ES. Kvalitativno z upoštevanjem njihove količine v zunanem starem železu in neprimernosti za odstranjevanje v jeklarni lahko rečemo, da predstavljajo Cu, Sn in Si največjo nevarnost, Ni pa manjšo nevarnost. Pridemo tako do rezultatov, ki so opisani v literaturi in obravnavajo utrdilne vplive Cu, Si¹ in Sn².

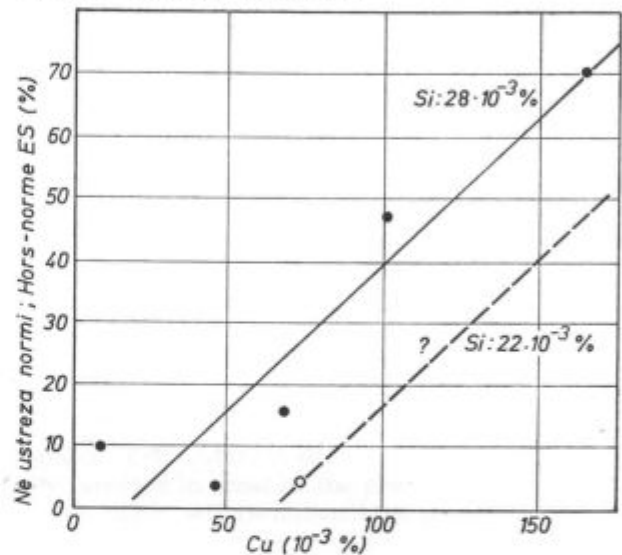
5. Če obravnavamo samo Cu in upoštevamo kot gotovo nič en delež zunaj norme, ki smo ga dobili pri najnižji koncentraciji Si ($22 \cdot 10^{-3} \%$), se bo vpliv Cu v tem jeklu pokazal v premici, ki je vzporedna s premico za $28 \cdot 10^{-3} \%$ Si na sliki 1. Iz tega sledi, da lahko dovolimo toliko več Cu, kolikor nižji je Si, zato, da je določen delež preizkušancev zunaj norme.

S pogojem, da nove raziskave, ki so v teku, potrdijo in razširijo te rezultate, lahko ocenimo, da pri koncentraciji silicija $25 \cdot 10^{-3} \%$ pomeni povečanje za $6 \cdot 10^{-3} \%$ tako utrjenost jekla, da je po karakteristikah zunaj ES norm toliko trakov, kot pri dodatku $50 \cdot 10^{-3} \%$ Cu.

ment l'incidence de la teneur en silicium. Le durcissement s'avère suffisant tant qu'un certain nombre de prélèvements tombe en-dehors des normes de la qualité ES, principalement pour une résistance R trop élevée, alors que cette qualité ES est réalisée à 100 % avec l'acier habituel.

3. Le pourcentage hors norme ES croît avec la teneur en élément résiduel (cf. tableau 1).

4. Tous les éléments résiduels ne sont pas également redoutables pour la qualité ES. Qualitativement, eu égard à leur abondance dans les ferrailles extérieures et à leur inaptitude à être éliminés à l'aciérie, on peut exprimer que Cu, Sn et Si représentent le plus grand danger et Ni le moindre. On retrouve ainsi des résultats décrits dans la littérature et concernant les effets durcisants de Cu et Si¹ et de Sn².



5. Si on ne s'intéresse qu'à Cu et si on considère comme sûr le seul taux hors norme non nul obtenu avec la plus faible des deux teneurs en silicium ($22 \cdot 10^{-3} \%$), l'effet de Cu dans un acier à $22 \cdot 10^{-3} \%$ Si se traduira par une droite parallèle à celle relative à $28 \cdot 10^{-3} \%$ Si sur la figure 1. On voit que l'acier peut tolérer d'autant plus de Cu qu'il renferme moins de Si, pour un taux donné d'hors norme.

Sous réserve que de nouveaux essais en cours de réalisation confirment et étendent ce résultat, on peut estimer que, au niveau de $25 \cdot 10^{-3} \%$ Si, une augmentation de la teneur en Si résiduel de $6 \cdot 10^{-3} \%$ crée autant de hors norme par rapport à la qualité ES que $50 \cdot 10^{-3} \%$ Cu.

CONCLUSION

Des premiers résultats de cette étude, il ressort que les éléments les plus gênants pour la réussite de la qualité d'emboutissage ES de l'AFNOR à partir d'acier coulé en continu sont le cuivre et l'étain apportés par les ferrailles et le silicium provenant des réfractaires de poche prin-

ZAKLJUČEK

Prvi rezultati te raziskave kažejo, da imata največji vpliv na trakove kvalitete ES za globoki vlek po AFNOR normah, ki se izdelajo iz kontinuirno vlitega jekla, baker in kositer, ki prideta iz starega železa, pa tudi silicij, ki pride v talino iz obzidave ponovce. Če je lahko omejiti škodo zaradi kositra s selektivnim nakupom starega železa, potem je potrebno prinos bakra z odpadki kompenzirati s strogo omejitvijo silicija v kontinuirnem jeklu. Zaradi tega je SOLLAC pričel uporabljati v jeklar- ni ponovce z aluminatno obzidavo, da se lahko drži koncentracija silicija na minimalnem nivoju. Nadaljevanju teh raziskav bo omogočilo, da določimo dovoljeno koncentracijo bakra, ki jo lahko še toleriramo pri naši nizki koncentraciji silicija.

cipalement. Si on peut limiter les dégats dus à l'étain par des achats sélectifs de ferrailles, il s'avère que l'enfournement de ferrailles plus ou moins chargées en cuivre implique la limitation sévère de la teneur en silicium résiduel des aciers en continu. C'est la raison pour laquelle SOLLAC garnit ses poches de briques à haute teneur en alumine afin de maintenir la teneur en silicium résiduel à une valeur très faible. La suite de cette étude permettra de fixer la teneur limite en cuivre tolérable compte tenu de nos basses teneurs en silicium.

Literatura - Bibliographie

1. Voir, par exemple, F. B. Schunk, in D. J. Blickwede: »New Knowledge about sheet steels«, ASM éd., Metals Park, 1970, P. 29.
2. P. Rocquet, G. Jegaden et R. Tarriant: Revue de Métallurgie, 1959, 249—255.

Vpliv segregacij oligoelementov po mejah na lastnosti železovih zlitin

M. Guttman*

A. UVOD

Segregacije na kristalnih mejah so pojav, ki je pogosto vzrok poslabšanju lastnosti na kristalnih mejah različnih gradiv in v raznolikih delovnih pogojih. Vpliv tega pojava na poškodbe strojnih delov ni toliko znan, kot bi zaradi razširjenosti zaslužil. Namen prispevka je pokazati različne oblike tega pojava. Raziskovalni in tehnološki pomen ter zanimanje za segregacije so zasnovani na dejstvu, da je veliko število nečistoč ali namerno dodanih legirnih elementov nagnjeno k segregiranju in da so mnoge lastnosti medfaznih površin (kemične, mehanske, fizikalne) zelo odvisne od njihove kemične sestave.

Obravnavani so samo primeri, v katerih so bile segregacije zanesljivo identificirane in/ali izmerjene, ali primeri, v katerih ni bilo nobenega dvoma o vrsti segregacije, ki je povzročila spremembo določene lastnosti.

Reverzibilna popustna krhkost (RTE), ki se kaže v mnogih v tem članku obravnavanih pojavih, je le omenjena, saj je predmet drugih prispevkov te konference.

B. VISOKOTEMPERATURNA KRHKOST PRI LEZENJU

Kaže, da velja splošno pravilo, da se duktilnost pri poružitvi zaradi lezenja zmanjšuje z daljšanjem časa do poružitve. Zmanjšanje duktilnosti spremlja povečanje deleža interkristalnega preloma. Ta oblika poškodb je zelo pogosta pri lezenju. Vpliva segregacij v tem procesu pa ni bilo vedno mogoče ugotoviti.

V številnih novejših študijah so z različnim uspehom poskušali prikazati zvezo med nečistočami, ki segregirajo po kristalnih mejah, in zmanjšanjem duktilnosti. Problem je veliko bolj zamešan, kot je zapleteno razumevanje krhkosti pri nizkih temperaturah, zavoljo tega, ker se lahko sproži več mehanizmov delovanja zaradi segregacij teh elementov.

a) Do nukleacije por in razpok lahko pride na tri načine:

— segregacije na mejah kristalnih zrn ali mejah med delci sekundarne faze in matice povzročé

Influence of interfacial segregation of residuals on the properties of iron base alloys

A. INTRODUCTION

Intergranular segregation has recently emerged as a major cause of impairment of grain boundary properties in various materials and service conditions. However, the importance of such processes occurring at the atomic scale in the macroscopic failure of engineering components has not been as widely recognized as its ubiquity deserves, and it is the aim of the present paper to illustrate this variety.

The scientific and technological importance of intergranular segregations is based on the fact that a large number of elements present in materials as unwanted impurities or as intentionally added alloying species are susceptible to segregation, but also that many properties (mechanical, physical, chemical, etc.) of interfaces are critically sensitive to their chemical composition.

As a rule, only cases where segregations have effectively been identified and/or measured or cases where it is known for sure which segregation is involved, will be discussed. Reversible temper embrittlement (RTE), although it is actually involved in most of the phenomena discussed in this paper, will be omitted because it is the subject of another article in this Conference.

B. HIGH TEMPERATURE BRITTLENESS IN CREEP CONDITIONS

It appears to be generally true that the creep-rupture ductility of metals decreases with increasing time to rupture, and this decrease tends to be accompanied by increasing amounts of intergranular fractures. Since this failure mode is so frequent in creep conditions, it has not always been realized that impurity segregations could take a part in this process. Recently, a number of studies have attempted, with varying degrees of success, to correlate the effect of impurities which segregate to the grain boundaries with this trend towards ductility loss. However, the problem is much more complicated than that of low temperature brittleness since much large number of mechanisms can produce an effect of segregated or segregating elements:

a) Nucleation of cavities and cracks can be affected in three ways:

— By altering the cohesion of particle/matrix interfaces and of grain boundaries, segregation at

* Centre des Matériaux ENSMP, B. P. 87, 91003 EVRY, CEDEX France

nukleacijo por in razpok; ta proces poteka verjetno z lokalnimi krhkimi porušitvami mej^{1,5}, povečini tako kot pri nizkotemperaturni krhkosti;

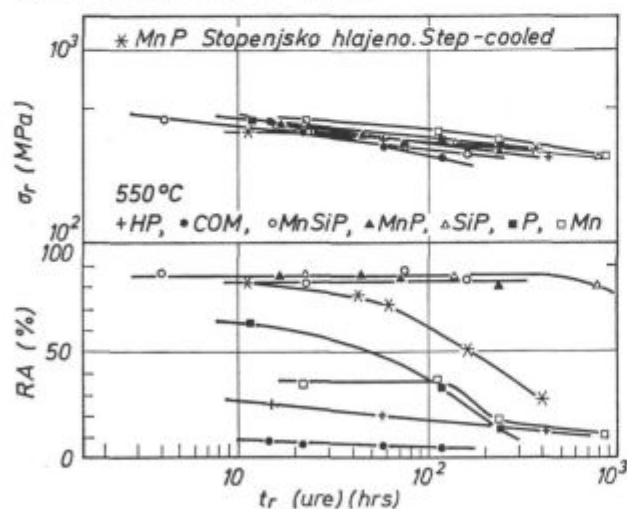
— zdrs po kristalnih mejah (interkristalni zdrs) je eden od procesov, ki poveča deformacijo, potrebno za to dekohezijo (sl. 22); njegova hitrost pa je zanesljivo odvisna od kemične sestave kristalnih mej;

— segregacije na površinah novo nastalih por zmanjšujejo površinsko napetost por (γ_s) in s tem njihovo kritično velikost ($r_c = 2\gamma_s/\sigma$), nad katero lahko rastejo pri lokalni natezni napetosti (σ); segregacije tako povečujejo število rasti sposobnih por, oziroma navidezno hitrost nukleacije por.

b) Rasti por in razpok sta odvisni tudi od segregacij na mejah in prostih površinah, zato ker vplivajo na zdrs po kristalnih mejah in transportne pojave. Hitrost rasti je namreč odvisna od difuzije vzdolž kristalnih mej in po površinah novo nastalih por in razpok^{3,4,5}. Ta pojav pa je prav tako tesno povezan s sestavo teh površin^{6,7}.

1. Porušitev pri lezenju

Pri iskanju povezave med segregacijami nečistoč in porušitvijo pri lezenju smo se močno opirali na izkušnje s popustno krhkostjo. Večina raziskav obravnava vpliv elementov IVa, Va in VIa skupin iz periodnega sistema elementov⁸. Rezultati so protislovni, ker vpliv mikrostrukture pri tem pojavu lahko presega vpliv segregacij. To je često primer pri bainitnem jeklu z 2,25 % Cr in 1 % Mo, ki je mnogo manj občutljivo na popustno krhkost od večine malolegiranih jekel.



Slika 1

Vpliv različnih kombinacij dodatkov Mn, Si in P v jeklu z 2,25 % Cr in 1 % Mo po stopenjskem ohlajanju na porušno trdnost (σ_r) in kontrakcijo (RA) po različnem času lezenja. (HP — zelo čista jekla, COM — tehniška jekla).

Fig. 1

Influence of Mn, Si, P additions in various combinations and of a step-cooling treatment prior to the creep tests, on the rupture stress (σ_r), ductility (RA), and creep life (t_r) of 2 1/4 Cr-1 Mo steels (after ref. 8).

these interfaces can affect the nucleation of cavities and wedge-cracks respectively, since this process is now believed to occur through localized brittle failure of these interfaces^{1,5} in very much the same way as low temperature brittleness.

— Intergranular sliding is one of the processes giving rise to the strain concentration necessary to produce these decohesions, fig. 22, and its rate is certainly dependent on grain boundary composition.

— Segregation at the surface of a newly formed cavity decreases its surface tension γ_s and therefore the critical size $r_c = 2\gamma_s/\sigma$ above which it can grow under a local tensile stress σ : segregation will thus increase the number of cavities able to grow, i.e. the apparent nucleation rate.

b) Cavity and crack growth also depend on segregations at internal interfaces and at free surfaces, through their effect on:

— grain boundary sliding;

— transport phenomena, since the growth rate is also controlled by the diffusivities along grain boundaries and on the surfaces of the newly formed cavities or cracks^{3,4,5} which are obviously dependent on the composition of these interfaces^{6,7}.

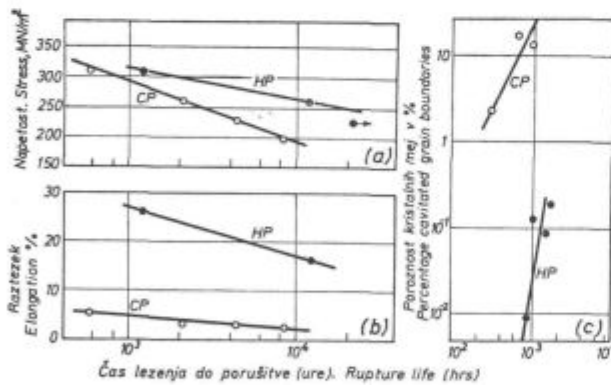
1. Creep rupture

In the attempts to correlate the effect of segregation impurities with creep, rupture properties the experiences with temper embrittlement have been heavily relied upon and most of the investigations have dealt with the effects of Group IV A, V A and VI A of the periodic table⁸. The evidence is conflicting because, in addition to the above mentioned reasons, the creep rupture properties are extremely sensitive to microstructure whose effects can largely over ride those of the segregations. This is often the case, for instance of the bainitic 2 1/4 Cr-1 Mo steels (which are, incidentally much less sensitive to temper embrittlement than the majority of low alloy steels). Lonsdale and Flewitt² showed that, in these steels, impurities can induce a definite decrease in creep life, which they attributed to the enhancing effect of impurities on both the nucleation and growth rate of cavities. However, Viswanathan⁹ was unable to find any evidence of an impurity effect on their strength and ductility. Pope et al.⁸ even found a beneficial effect of Mn, P and Si additions, and especially of their association, on the ductility of such steels, fig. 1. They suggest that this improvement can take place essentially because the segregations decrease the growth rate of cavities, probably by hindering intergranular diffusivity and in spite of their enhancing influence on cavity nucleation due to the embrittlement of particle/matrix interfaces. Conversely, when the steel is step-cooled prior to creep testing, the ductility is

Lonsdale in Flewitt² sta ugotovila, da lahko nečistoče v teh jeklih skrajšajo trajanje lezenja. To pripisujeta segregacijam zaradi vpliva na hitrost nukleacije, pa tudi na hitrost rasti por.

Viswanathanu⁹ ni uspelo ugotoviti vpliva nečistoč na trdnost in duktilnost teh jekel. Pope in sodelavci⁸ pa navajajo celo primere ugodnega vpliva Mn, P in Si na duktilnost tovrstnih jekel; posebej ugodna so bila jekla, ki so imela legirane kombinacije teh treh elementov (sl. 1). Po njihovem mnenju je bistvo izboljšanja duktilnosti v tem, ker naj bi te segregacije zmanjšale hitrost rasti por zaradi oviranja difuzije po mejah, kljub dejstvu, da segregacije sicer povečujejo nukleacijo por zaradi pojava krhkosti na medfazni površini segregacija/matica. Če je jeklo postopno ohlajeno pred lezenjem, pa je nasprotno njegova duktilnost obratno sorazmerna deležu nečistoč (sl. 1). Zato velike segregacije, ki so bile prisotne že na začetku lezenja, stimulirajo porušitev po mejah in večajo hitrost nukleacije por do takega obsega, da se duktilnost poslabša. Ta mehanizem je lahko primerna razlaga tudi za opazovano naraščanje hitrosti drsenja po kristalnih mejah.

Ponašanje Cr-Mo-V jekel je popolnoma drugačno, vplivi nečistoč na njihove lastnosti so različni. Vzrok tem razlikam naj bi bili vanadijevi karbidi, ki bolj utrjujejo matico kot kristalne meje. Tipler in Hopkins^{10,11} sta dognala, da so vse značilne karakteristike porušitve pri lezenju: trdnost, čas lezenja in duktilnost pri 550°C, v industrijskih talinah (CP) jekel z 0,5 % Cr, 0,5 % Mo in 0,25 % V in jeklih z 1 % Cr, 1 % Mo in 0,25 % V znatno manjše kot v ustreznih zelo čistih laboratorijskih talinah (HP), v katerih so bile koncentracije P, Sn, Sb, As in Cu na nižjem nivoju (sl. 2). Pogostost por na kristalnih mejah pri porušitvi se je v tali-



Slika 2

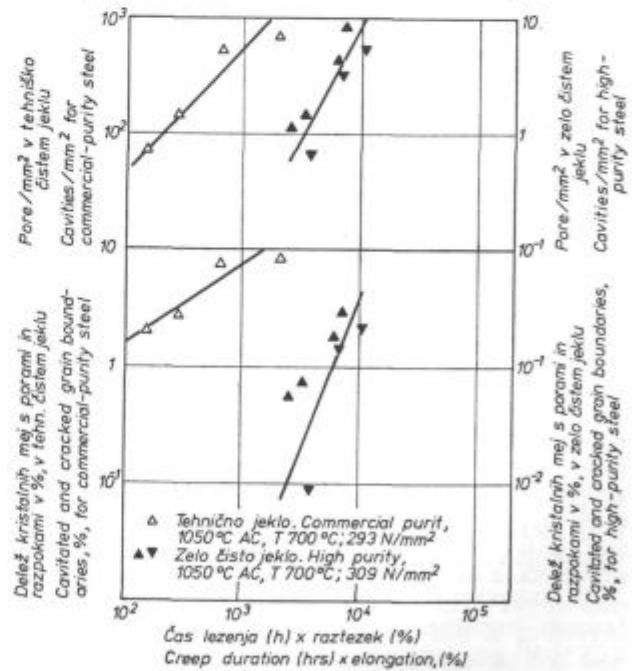
Primerjava »časa lezenja«, trdnosti (a), raztezka (b) in deleža por na mejah kristalnih zrn (c) pri porušitvi v tehniških (CP) in zelo čistih talinah (HP) jekla z 0,5 % Cr, 0,5 % Mo, in 0,5 % V, preizkušeni na lezenje pri 550°C (po ref. 10).

Fig. 2

Comparison of creep lives, rupture stresses (a), ductilities (b) and densities of integrantular cavities at rupture (c) in a commercial purity CP and high purity HP heat of 1/2 Cr — 1/2 Mo — 1/2 V steel, creep tested at 550°C (after ref. 10).

adversely affected by the impurities, fig. 1. In this case, the large segregations which already exist at the onset of primary creep, during which highly localized strains are produced, favors interfacial fracture and therefore increase the nucleation rate to such an extent that ductility is impaired. This mechanism might also be responsible for the observed increase in grain boundary sliding rate.

The behavior of Cr-Mo-V steels is quite different: they are much more adversely affected by impurities. This difference may be due to the presence of vanadium carbides which preferentially harden the matrix with respect to the grain boundaries. Tipler and Hopkins^{10,11} have clearly established that all the creep-rupture characteristics, strength life and ductility at 550°C are considerably lower in commercial purity heats (CP) of 1/2 Cr — 1/2 Mo — 1/4 V and 1 Cr — 1 Mo — 1/4 V steels than in the corresponding laboratory heats of higher purity (HP), i.e. in which the P, Sn, Sb, As and Cu content had been kept at a lower level, fig. 2. The cavity density on the grain boundaries at rupture is increased by up to three orders of magnitude by the presence of impurities¹⁰, fig. 2, and this is already true throughout the creep test¹¹, fig. 3. The authors found that cavity density correlates better with the product $\epsilon \cdot t$ of creep deformation ϵ and time t than with either of them separately¹¹, which indicates that cavitation is not controlled solely by plastic deformation but also by a diffus-



Slika 3

Vpliv čistosti jekla na nastajanje poškodb med lezenjem v odvisnosti od produkta trajanja lezenja (t) in raztezka (deformacije) (ϵ) (po ref. 11) (AC-hlajeno na zraku, T-popuščeno)

Fig. 3

Influence of purity on creep damage evolution throughout creep life plotted versus the product of creep duration t times elongation ϵ (after ref. 11).

nah s primesmi povečala za tri rede velikosti¹⁰ (sl. 2), kar so potrdili tudi poskusi z lezenjem¹¹ (sl. 3). Ugotovili so, da je povezava med pogostostjo por in produktom deformacije in časa lezenja mnogo bolj izrazita od povezave s samo deformacijo ali časom lezenja¹¹. To kaže, da pojav por ni odvisen zgolj od plastične deformacije, temveč tudi od difuzijskih procesov. Ločenega vpliva vsake nečistoče v tej študiji niso ugotovljali. Znano pa je da vse te nečistoče pri temperaturah poskusov lezenja segregirajo na kristalnih mejah ali prostih površinah¹². Rezultati (sl. 3) jasno povedo, da je povečana nukleacija por zaradi segregiranih nečistoč osnovni vzrok znižanju lastnosti pri porušitvi zaradi lezenja.

Razen porušitve pri lezenju bomo analizirali še dve drugi lastnosti jekel, ki imata elemente mehazma lezenja.

2. Pojav razpok pri žarjenju za odpravo napetosti (SRC)

Interkristalne razpoke, ki nastanejo pri žarjenju za odpravo napetosti v coni toplotnega vpliva ali v samih varih, so povezane z mehanizmom lezenja. Razpoke nastanejo pod vplivom lokalnih napetosti, oz. pod vplivom gradienta napetosti, ki ga povzroči naglo ogrevanje in ohlajanje med varjenjem. Razpokanje je torej v neposredni zvezi z lokalno duktilnostjo gradiva. V znanju o škodljivem vplivu nečistoč je še mnogo nejasnega. To znanje obsega le del spektra zlitin in možnih eksperimentalnih pogojev. Večina strokovne literature skuša povezati razpoke z nominalno koncentracijo nečistoč v jeklih, katerih sestava, mikrostruktura in mehanske lastnosti se spreminjajo v standardno predpisanih mejah in v pogojih preizkušanja, katerih ponovljivost ni bila ravno velika zavoljo različic, ki se pojavljajo pri varjenju ali varilnih poskusih⁸. Tovrsten vpliv nečistoč, posebej še v povezavi s popustno krhkostjo, sta jasno pokazala Brear in King¹³ pri posodah z notranjim tlakom, izdelanih iz Mn-Mo-V jekel. Ugotovila sta, da zelo čista jekla niso občutljiva na pojav razpok, medtem ko je občutljivost jekel, ki so jim bile namenoma dodane nečistoče, rasla s koncentracijo le-teh. Nasprotno kot pri pojavu popustne krhkosti pri žarjenju za odpravo napetosti Sb, Sn in As bolj škodljivo vplivajo kot P. Prav tako je bil ugotovljen tudi škodljiv vpliv bakra¹⁴.

Z Augerjevo spektroskopijo so na intergranularnem prelomu jekla z 0,5 % Cr, 0,5 % Mo in 0,25 % V po žarjenju za odpravo napetosti pri temperaturi 700 °C ugotovili precejšnje segregacije Sn, Sb, B, N in Cu, segregacij P pa zanemarljivo malo¹⁵. Izmerjene segregacije Sn in Sb se skladajo z opazovanji segregacij teh dveh kovin na prostih površinah v čistem železu^{17, 18}. Novejša raziskava Popa in sodelavcev⁸ je nadaljni prispevek k poznavanju pojava razpok pri žarjenju za odpravo napetosti pri jeklih za posode z notranjim

ion process. Although the specific influence of each impurity was not isolated in this study, it is known that all of them segregate to the boundaries and to the free surfaces¹² at the temperature of the creep tests, and the results in fig. 3 strongly suggest that the enhancement of cavity nucleation by segregating impurities is a major factor responsible for the loss of creep rupture characteristics.

Besides creep rupture itself two other properties of steels which involve creep mechanisms should be quoted.

2. Stress relief-cracking (SRC) (or »Reheat cracking«)

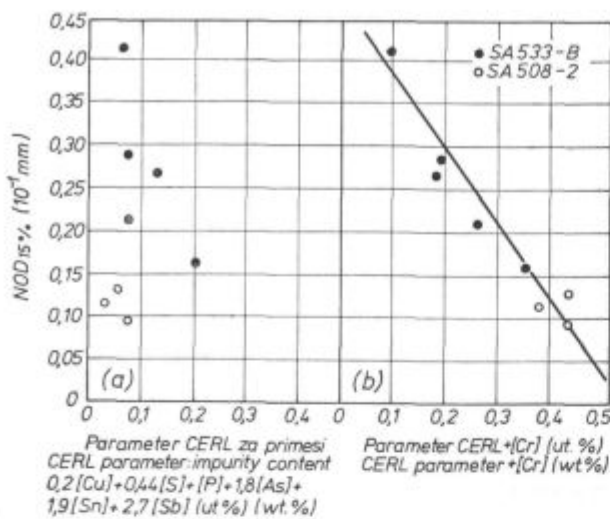
The formation of intergranular cracks in the heat affected zone or occasionally the weld metal in a welded assembly when it is reheated to relieve residual stresses is now recognized to be associated with a creep (or relaxation) mechanism under the local stress, more precisely the stress gradient, induced by the rapid heating and cooling of the welding cycle. The cracking is therefore directly related to the local creep ductility of the material.

Here again, the deleterious effect of impurity elements is far from being widely recognized. This is partly due to the variety of alloys and experimental conditions. In the majority of the published studies, it has been attempted to correlate the cracking behavior with the nominal impurity content in commercial steels whose compositions, microstructures and mechanical properties varied within the range of accepted standards and under test conditions whose reproducibility may not have been accurate enough, considering the severity of the welding or welding simulation test⁸. However such an effect of some impurities, in particular those associated with temper embrittlement, has unambiguously been demonstrated by Brear and King¹³ for Mn-Mo-Ni pressure vessel steels (A 533-B).

They found that a high purity heat was not susceptible while the sensitivity of impurity-doped heats increased with addition of various impurities. In opposition to temper embrittlement, SRC appears rather more sensitive to Sb, Sn, As than to P; also some sensitivity to Cu was observed which was not the case with RTE¹⁴.

Auger electron spectroscopy performed on the intergranular fracture surface of a 1/2 Cr—1/2 Mo—1/4 V steel which had endured extensive cavitation during a stress relaxation test at 700 °C demonstrated that considerable segregation of Sn, Sb, B, N and Cu occurred at the free surface of the cavities while that of P was negligible¹⁵. The observed segregations of Sn and Sb were in agreement with the free surface segregation measurements on pure iron^{12, 16}.

Recent work by Pope et al.⁸ has provided further insight into the SRC behaviour of pressure



Slika 4

Zveza med krhkostjo zaradi žarenja za odpravo napetosti, merjeno pri 15 %-nem širjenju zarez (NOD) in nominalno sestavo jekla A533-B/A 508-2, (a). Če se spreminja količina Cr parameter nečistoč CERL ni zadosten za oceno krhkosti zaradi (SRC) (b). Če se v parameter vključi še količina Cr se dobi zelo dobra povezava (po ref. 8).

Fig. 4

Correlation between stress relief embrittlement (as measured in terms of notch opening displacement NOD for 15 % cracking) and nominal composition of A533-B/A508-2 steels (a). When the Cr content is varied, the CERL impurity parameter is insufficient to account for SRC behavior (b). When the Cr content is included in the parameter an excellent correlation is obtained (after ref. 8).

tlakom. Potrdili so, da se občutljivost jekel A 508—C 1.3 in A 533—gr. B na pojav razpok pri žarjenju za odpravo napetosti (SRC) spreminja z vsebnostjo nečistoč skladno s parametrom sestave, ki so ga že poprej definirali drugi avtorji¹³ ob upoštevanju vpliva legirnih elementov. V simuliranem ciklu varjenja je bil krom bolj škodljiv dodatek (sl. 4). To razloži, zakaj je jeklo A 508—3 (0,6 % Mn in 0,35 % Cr) bolj občutljivo na pojav razpok kot jeklo A 533—B (1,4 % Mn in 0,11 % Cr). Škodljiv vpliv kroma pri žarjenju za odpravo napetosti je posledica utrjevanja trdne raztopine in zadrževanja poprave⁸ zaradi ogljika, ki zavira gibanje dislokacij. Vpliv legirnih elementov, npr. kroma moramo skrbno ločiti od vpliva oligoelementov na pojav razpok pri žarjenju za odpravo napetosti, saj krom vpliva preko masnega efekta, oligoelementi pa s segregacijami na novo nastalih površinah por. Pospešeno segregiranje je pogojeno z difuzijo po mejah. Segregacije na mejah ferita s karbidi in na kristalnih mejah so prav tako pomembne za nukleacijo por.

3. Popustna krhkost v pogojih lezenja in poprave

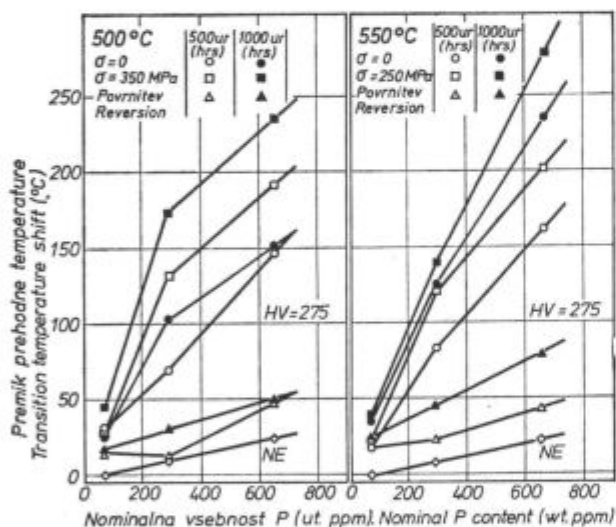
Vijaki parnih turbin so iz jekla odpornega proti lezenju (npr. 28 CDV 5—0,8, z 0,28 % C, 1,25 % Cr, 0,1 % Mo in 0,04 % V), ki je komaj podvrženo re-

vessel steels. They confirmed that the susceptibility of A 508-CI. 3 and A 533-gr. B steels to SRC varies with impurity content according to the composition parameter defined by the previous authors,¹³ provided that the effect of alloying elements is also taken into account. For the weld simulation cycle chosen, Cr was the more deleterious addition, fig. 4, which explains that A 508-3 (0.6 % Mn, 0.35 % Cr) is in general more susceptible than A 533-B (1.4 % Mn, 0.11 % Cr). This deleterious influence of Cr on SRC is essentially due to its strengthening effect in solid solution which retards relaxation by interaction with carbon to impede dislocation motion⁵. The influence of alloying elements such as Cr and residual impurities on SRC must therefore be carefully distinguished, the former acting essentially via a bulk effect while the latter segregate to the surface of newly formed cavities. This very rapid segregation is certainly controlled by intergranular diffusion and is therefore accelerated when these impurities are segregated in the grain boundaries. Segregation at ferrite/carbide interfaces and grain boundaries is also important in that it controls cavity nucleation as already discussed above.

3. Temper embrittlement under creep or relaxation conditions

Steam turbine bolts are made of creep resistant steels (e. g. 28 CDV 5-08, i. e. 0.28 C — 1.25 Cr — 0.8 Mo — 0.4 V) which are hardly susceptible to reversible temper embrittlement¹⁷. However, these bolts may fracture intergranularly when cooling down after being refastened following a service period of several thousand hours. This phenomenon has been shown¹⁷ to be a form of stress-enhanced temper brittleness: the embrittlement increases with applied stress and can become partly or totally irreversible, fig. 5, especially after ageing under stress at higher temperatures (e. g. 550 °C), the degree of irreversibility increasing with creep strain^{17, 18}, fig. 6. Intergranular failure results from the cumulative embrittling action of both the segregated impurities (P, Sn Sb) and creep cavities at the grain boundaries¹⁸. Irreversibility of embrittlement takes place when the latter is sufficient to promote intergranular decohesion at a smaller segregation level obtained after a given »de-embrittling« treatment (e. g. 650 °C, 1 h). This explains¹⁸ that a threshold strain ϵ_t exists for the appearance of irreversibility, fig. 6. Below this value, the grain boundaries are not a preferred fracture path compared to cleavage in the »de-embrittled« condition (i. e. no irreversibility is observed), but in the embrittled condition where grain boundaries are already weakened by a larger segregation the embrittling effect of the same density cavities can take place because it only needs to add itself up to that of the impurities. This explains¹⁸ that the enhancement of temper embrittlement by stress-induced cavitation is not neces-

verzibilni popustni krhkosti¹⁷. Ti deli se lahko porušijo z intergranularnim prelomom potem, ko se po nekaj tisoč urah dela ohladi. Ta pojav je oblika napetostne inducirane popustne krhkosti¹⁷. Krhkost narašča s prisotnimi napetostmi, postane pa lahko delno ali popolnoma ireverzibilna (sl. 5). V pogojih staranja pod obremenitvijo pri višjih temperaturah (npr. 550 °C) raste stopnja nepovračljivosti z deformacijo pri lezenju^{17, 18}(sl. 6). Intergranularna porušitev je posledica skupnega vpliva na krhkost segregacij nečistoč (P, Sn, Sb) in tudi por, nastalih pri lezenju po kristalnih mejah¹⁸. Če število por preseže določeno množino, pride do ireverzibilne krhkosti tudi po ustreznih toplotnih obdelavah za odpravo krhkosti (npr. žarjenja 1^h na 650 °C). To govori za to, da ireverzibilnost krhkosti nastopi potem, ko presežemo mejno deformacijo ϵ_t (sl. 6)¹⁸. Pod to deformacijo kristalne meje niso prednostna področja porušitve v primerjavi s cepljenjem v pogojih »nekrhkosti«. V pogojih krhkosti, kjer so meje zrn že oslabiljene zaradi večjih segregacij, se lahko pojavi vpliv enake pogostosti por, saj se oba efekta seštevata. To kaže¹⁸, da pospeševanje popustne krhkosti z napetostno inducirano poroznostjo ni nujno povezano z ireverzibilno krhkostjo, kot je to npr. po staranju

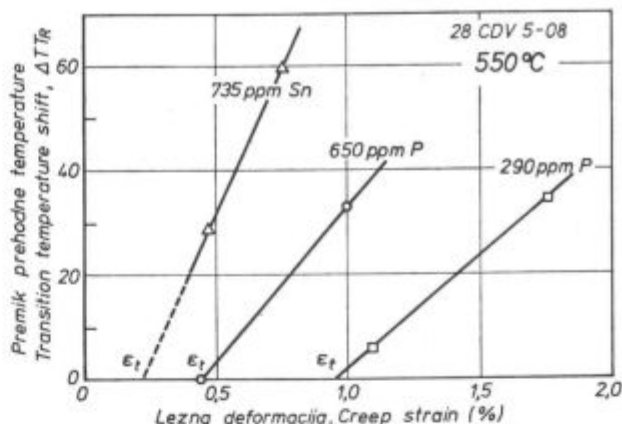


Slika 5

Vpliv napetosti na popustno krhkost. Razlike v prehodni temperaturi (ΔT_{Tx}) po staranju brez (□□) ali pod vplivom napetosti (□□). Vidi se tudi preostala krhkost v »obrtnih« pogojih (Δ) t.j. potem, ko je bilo jeklo starano 1 h pri 650 °C in pod vplivom obremenitve. ΔT_{Tx} je razlika v prehodni temperaturi jekla po določenem tretmanu (X) in »nekrhkim« zelo čistim jeklom, pri čemer so bile vse epruvete obdelane tako, da so imele enako trdoto (po ref. 18).

Fig. 5

Temper embrittlement under stress. Comparison of embrittlement ΔT_{Tx} after ageing without (□□) and with (□□) an applied stress. The residual embrittlement in the »reverted« condition (Δ), i.e. tempered 1 h at 650 °C after embrittlement under stress, is also shown. ΔT_{Tx} is the transition temperature shift between each condition X and the non-embrittled (NE) condition of the purest heat after correcting for constant hardness (after ref. 18).



Slika 6

Nepovračljivost popustne krhkosti zaradi staranja pod vplivom napetosti; ΔT_{Tr} kot funkcija deformacije pri lezenju (ϵ); ΔT_{Tr} je razlika med prehodno temperaturo v obrnjenih pogojih in tisto za nekrhko najčistejše jeklo (po ref. 18).

Fig. 6

Irreversibility of temper embrittlement induced by ageing under stress. ΔT_{Tr} , as a function of the creep strain ϵ . ΔT_{Tr} is the difference between the transition temperature of the reverted condition and that of the NE condition of the purest heat (after ref. 18).

sarily accompanied by an irreversibility of this embrittlement, as is the case e.g. after ageing under stress at 500 °C, fig. 5.

Temper embrittlement and cavitation-induced embrittlement are therefore not simply additive, especially if it is remembered that cavitation itself is strongly influenced by the segregating impurities. This phenomenon therefore provides us with a striking example of the co-operative and synergistic action of two different phenomena, involving interfacial segregation effects, on the impairment of mechanical properties in service condition.

C. BEHAVIOR OF GRAIN BOUNDARIES IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

1. Hydrogen-assisted cracking in temper brittle steels

It has been suspected for a long time that RTE and hydrogen-assisted cracking (HAC) must be connected or interact with each other. Cabral, and Constant¹⁹ gave the first evidence for such an interrelation by showing that a temper embrittling treatment at 500 °C reduced the resistance of smooth specimens of a 0.3 C — 2.75 Ni — 0.7 Cr (30 NC 11) steel to HAC in H₂SO₄ solution and changed the fracture mode from transgranular to intergranular.

More recent work has taken advantage of the development of Auger Electron Spectroscopy and of fracture mechanics techniques. Systematic investigations on the behavior of several high

pod obremenitvijo pri temperaturi 500 °C (sl. 5). Popustna krhkost in s porami inducirana krhkost zato nista enostavno aditivni, posebej če vemo, da na nastanek por močno vplivajo segregacije nečistoč. Ta fenomen je tipičen primer kooperativnega in poudarjenega delovanja dveh različnih pojavov na poslabšanje mehanskih lastnosti v delovnih pogojih.

C. OBNAŠANJE KRISTALNIH MEJ V AGRESIVNIH OKOLJIH

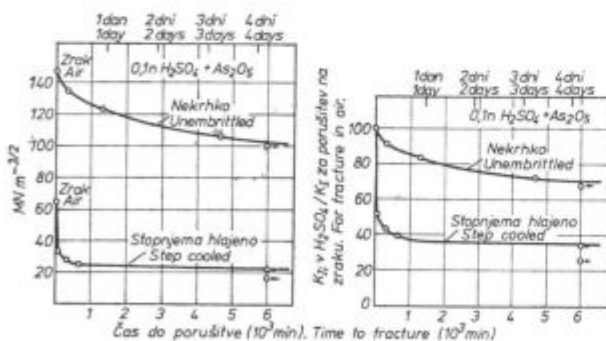
1. Vodikova krhkost

Že dlje časa je veljal sum, da sta reverzibilna popustna krhkost (RTE) in vodikova krhkost (HAC) povezani, ali pa da vplivata druga na drugo. Cabral, Hacke in Constant¹⁹ so prvi dokazali to povezavo s poskusi na poliranih epruveh jekla z 0,3 % C, 2,75 % Ni in 0,7 % Cr (30 NC11). Zaradi popustne krhkosti, nastale z žarjenjem pri 500 °C, se je zmanjšala tudi odpornost proti HAC (v raztopini H₂SO₄) in se je spremenil tudi mehanizem porušitve iz transkristalnega v interkristalnega.

Novejše raziskave izkoriščajo možnosti Augerjeve spektroskopije in lomne mehanike za sistematične raziskave visokotrdnih jekel v različnih medijih (npr. H₂SO₄, H₂S, vodik ipd.). Yoshino in Mc Mahon²⁰ sta primerjala poškodbe jekla HY 130, ki je bilo v dveh stanjih; po toplotni obdelavi, ko ni bilo krhko, in po stopenjskem ohlajanju, ki je povzročilo precejšnje segregacije Si in P ter tudi N in Ni, zaradi česar je bilo podvrženo krhkosti. V zvezi s »statično« utrujenostjo sta opazila tri posebne oblike delovanja (sl. 7):

— segregacije zmanjšajo parameter K_{IC} (na zraku) in spremene prelom v interkristalnega (sl. 7a),

— vodik inducira porušitev v obeh primerih, le obliki preloma sta različni: pri postopno ohla-



Slika 7

Vpliv predhodne toplotne obdelave na nastanek krhkosti jekla. Čas do porušitve v odvisnosti od razmerja začetnih faktorjev intenzivnosti napetosti K_{II} . Jeklo HY 130 je preizkušano v 0,1 n H₂SO₄ (po ref. 20) in na zraku.

Fig. 7

Influence of a prior temper embrittling treatment on time to failure plots as a function of the initial stress intensity factor K_{II} for a HY 130 steel tested in 0,1 n H₂SO₄ (after ref. 20).

strength steels in various environments (H₂SO₄, H₂S, gaseous H₂ etc.) were undertaken. Yoshino and Mc Mahon²⁰ compared the delayed failure behaviors in a H₂SO₄ solution of a 5 Ni-Cr-Mo-V steel (HY 130) in unembrittled condition and after a step-cooling treatment which induces considerable segregations of Si and P but also of N and Ni. Three essential features can be seen on the static fatigue plots, fig. 7:

— segregation causes the toughness in air K_{IC} to decrease and the fracture mode to become intergranular, as already mentioned, fig. 7-a;

— hydrogen induces delayed fracture in both conditions but the failure modes are different: it is always intergranular decohesion in the step-cooled samples while it remains transgranular cleavage in the unembrittled condition at all failure times;

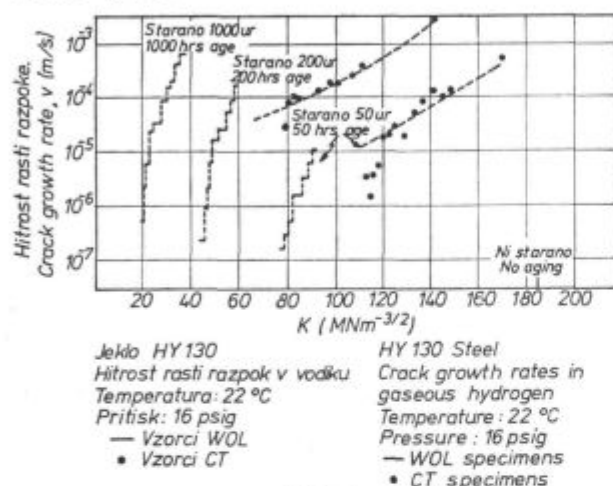
— the segregated (step-cooled) condition is much more sensitive to hydrogen than the unembrittled condition as shown by fig. 7-b where the initial K_{II} for failure at time t in H₂SO₄ have been normalized with respect to their value in air for each heat treatment. In unembrittled state, this ratio decreases slowly by 30 % in 100 h, while in the presence of segregation, it rapidly decreases by 60 % within the first hour of the test.

Briant, Mc Mahon and Feng²¹ have measured the crack propagation velocities of the same steel in gaseous H₂ after varying the time of the segregation ageing at 480 °C. Fig. 8 shows that this rate increases drastically with ageing time at all values of the applied stress intensity K . Moreover, the threshold value of K , K_{TH} , i. e. that corresponding to the detectable crack growth rate of 10⁻⁷ m/s, was very high in non-embrittled condition (~ 185 MN m⁻²) while HAC remained essentially transgranular. However, K_{TH} decreases catastrophically and intergranular decohesion appeared when the ageing time was increased. This behavior is illustrated in fig. 9, where it appears that very rapid initial decrease in K_{TH} is apparently associated with rapid although limited segregation of P while the later steady decrease is apparently associated with a larger but more steady increase in Si segregation. If the effect of both elements is additive, P is apparently much more harmful than Si with regard to the resistance to HAC, but the effect of each individual segregant is still far from being accurately characterized.

Hydrogen is much more deleterious in high strength steels sensitive to one-step temper embrittlement (OSTE, cf Dumoulin, this Conference). This is in particular the case of 0.4 C — 1.75 Ni-Cr-Mo steels (4340) and of silicon-modified 4340 steels (300 M i. e. 4340 + 1.6 % Si) tempered at low temperatures²². In these steels, fracture is always intergranular in the presence of hydrogen, as it already is in a non-aggressive medium, and the

jenih epruvetah je prelom vedno interkristalen; v nasprotnem primeru pa ostaja značilna oblika transkristalnega cepljenja,

— jeklo s segregacijami nečistoč po kristalnih mejah (stopenjsko ohlajeno) je mnogo bolj občutljivo na porušitev ob prisotnosti vodika, kot jeklo brez segregacij. To ugotovitev ilustrira sl. 7b, kjer je prikazana odvisnost med razmerjem faktorjev koncentracije napetosti K_{Ti} za preizkušance v H_2SO_4 ter na zraku in časom do porušitve, in sicer za »krhko«, t.j. postopno ohlajeno in »nekrhko« jeklo.



Slika 8

Vpliv staranja pri 480 °C na hitrost razpokanja jekla HY 130 v vodiku (po ref. 21).

Fig. 8

Influence of ageing at 480 °C on crack velocity of HY 130 steel in gaseous hydrogen (after ref. 21).

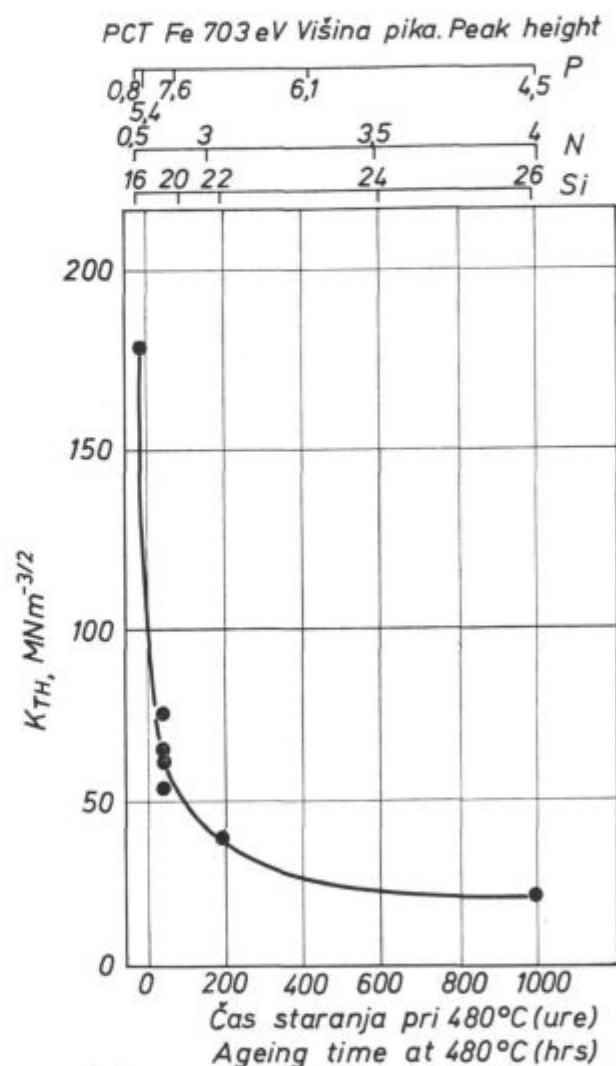
Briaud, Mc Mahon in Feng²¹ so na vzorcih istega jekla, staranih pri temperaturi 480 °C, merili hitrosti napredovanja razpok v vodiku v odvisnosti od časa staranja. Sl. 8 kaže, da se hitrost rasti razpok povečuje zelo hitro s časom staranja, ne glede na vrednosti faktorja intenzivnosti napetosti K. Mejna vrednost faktorja K, K_{TH} , ki ustreza merljivi hitrosti napredovanja razpoke (10^{-7} m/s), je pri »nekrhkem« jeklu zelo velika (pribl. $185 \text{ MN m}^{-3/2}$). Porušitev zaradi vodika (HAC) je ostala v bistvu transkristalnega tipa, vendar se je K_{TH} s časom staranja izredno hitro zmanjševala ter se je pojavil interkristalni prelom. Ta pojav ilustrira sl. 9. Skokovitemu padcu faktorja intenzivnosti napetosti na začetku je kriv fosfor; nadaljnje, sicer počasnejše zmanjševanje pa je povezano z večjim, a stalnim porastom segregacij silicija. Če se vpliva obeh elementov glede HAC seštejata, je fosforjev očitno mnogo bolj škodljiv kot vpliv silicija.

Vodik je veliko bolj škodljiv v visokotrčnih jeklih, občutljivih na enostopenjsko popustno krhkost. To je posebno izrazito pri jeklih z 0,4 % C, 1,75 % Ni, Cr in Mo (4340) in v istih jeklih z dodatkom silicija (300 M tj. 4340 z 1,6 % Si), ki so bila popuščana pri nizkih temperaturah²². V teh

effect of a temper embrittling treatment is much less conspicuous. However in a high purity laboratory heat of 4340 steel, intergranular failure in H_2 disappears and the threshold K_{TH} value is five-fold that of a commercial heat of similar base composition²², compare B 7 and B 2 in fig. 10. The threshold is again lowered by an addition of Mn + Si, as shown for heat B 6 in fig. 10.

As in the case of one-step temper embrittlement of the same steels, the effect of impurities (here Si) is evident even at the very low segregation levels produced by austenitizing treatment owing to very high strength levels and probably the presence of plate-like carbides in grain boundaries.

The behaviour of steels in the presence of hydrogen therefore reflects the characteristics of

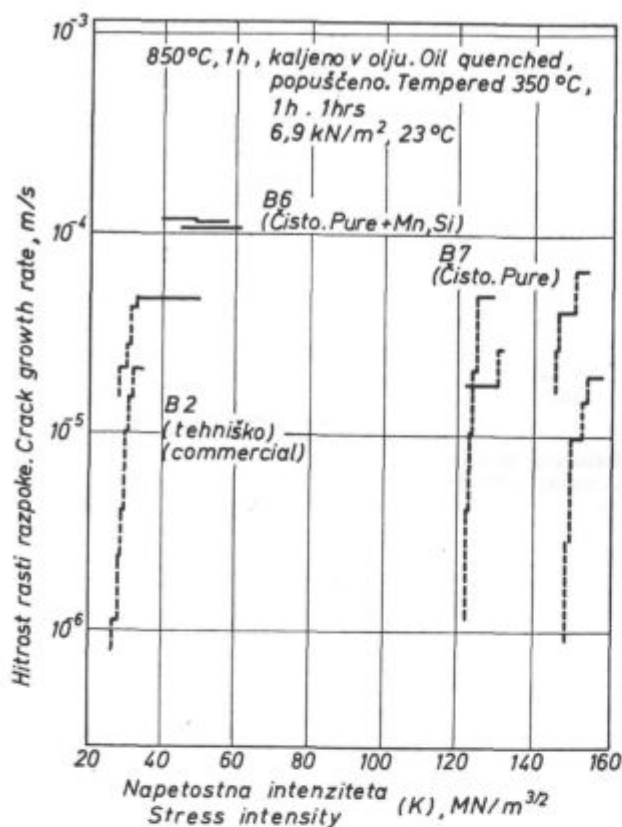


Slika 9

Vpliv časa staranja pri 480 °C in pridruženih segregacij na mejah zrn na prag koncentracije napetosti za širjenje razpok v vodiku (po ref. 21).

Fig. 9

Influence of ageing time at 480 °C and associated grain boundary segregations on the threshold stress intensity for crack propagation in gaseous hydrogen (after ref. 21).



Slika 10

Vpliv čistosti na hitrost širjenja razpok za jeklo 4340 v vodiku (po ref. 22).

Fig. 10

Influence of purity on crack velocity in 4340 steels tested in gaseous hydrogen (after ref. 22).

jeklih je ob prisotnosti vodika prelom vedno interkristalen, kot v neagresivnem okolju. V zelo čistih laboratorijskih talinah jekla 4340 v vodiku ni bilo več interkristalnega preloma, prag za faktor intenzivnosti napetosti pa je v primerjavi s tehničnimi talinami podobne osnovne sestave zrastel petkrat²². To kaže primerjava talin B7 in B2 na sl. 10. Prag se znova znižuje z dodatkom Mn in Si, kar pove primer taline B6 na sl. 10. Tako kot pri enostopenjski popustni krhkosti (OSTE) istega jekla se vpliv nečistoč (Si) kaže celo pri zelo nizkem nivoju segregacij, nastalih pri avstenitizaciji zaradi visoke trdnosti jekla ali različnih precipitativ na kristalnih mejah. Obnašanje jekel v prisotnosti vodika odraža najvažnejše značilnosti mehanizma povezave med krhkostjo in segregacijami. Pri visokotrdnih jeklih, popuščanih pri nizkih temperaturah, se to zelo dobro sklada z OSTE, saj se podedujejo manjše segregacije še od avstenitizacije. Enako velja za reverzibilno popustno krhkost (RTE) pri jeklih manjše trdnosti, ki so bila popuščana pri višjih temperaturah v področju α , kjer so nastale večje segregacije nečistoč.

Mehanizem tega povezanega delovanja vodika in nečistoč še ni povsem pojasnjen. O tem je znanih več različnih hipotez^{20, 21, 23}:

their major embrittlement/segregation mechanisms: it is closely related to OSTE in very high strength steels tempered at low temperature and exhibiting only small segregations inherited from the austenitizing treatment, and to RTE in lower strength steels tempered at higher temperatures of the α -range where large segregation takes place. Several hypotheses can be proposed :

The mechanisms of these conjugate actions of hydrogen and impurities is not understood yet. Several hypotheses can be proposed:^{20, 21, 23}

(i) Both effects could be purely additive. Hydrogen would equally embrittle all parts of the material, grain interior as well as grain boundaries, and the segregation would merely decrease the resistance of the boundary relative to that of the crystal.

(ii) Synergistic effects can also be involved. The segregated impurities could preferentially attract hydrogen to the grain boundaries and both segregants would impair boundary cohesion.

(iii) Another type synergistic effect could be that the presence of segregated elements acting as recombination poison for hydrogen would favor the hydrogen-assisted propagation of cracks along the boundaries which are moreover, already weakened by the segregations. However, this mechanism can be effective only in conditions of slow crack propagation which were not fulfilled in the above-quoted examples where propagation occurred in bursts as shown by the broken lines in figs. 8 and 10. However, it can be the case for example in long time delayed failure at low stresses or in fatigue conditions under small ΔK as discussed below in chapter D.

It should be mentioned that in austenitic stainless steels phosphorus also segregates to the grain boundaries but it plays a secondary role in the hydrogen-assisted cracking of these materials²⁴. It can only amplify the effect when other embrittling phenomena, such as the formation of martensite also occur at the grain boundaries.

2. Intergranular corrosion

It has been known for a long time that the electrochemical properties of grain boundaries are extremely sensitive to their composition.^{25, 26}

a — The selective etching of grain boundaries by specific metallographic

reagents is the most classical example. In particular, picric-acid alcoholic, ethereal or aqueous solutions have long been known as able to differentiate between embrittled and non-embrittled (i. e. segregated and non-segregated) conditions of temper brittle steels²⁷, fig. 11. Incidentally, the improved selectivity of these etchants in the presence of specific additives (like »Zephiran chloride«) has repeatedly been attributed to the surfa-

a) Po prvi naj bi se oba vpliva seštevala. Zaradi vodika naj bi bila vsa kovina, tako na kristalnih mejah kot v notranjosti zrn enako krhka. Segregacije nečistoč samo zmanjšujejo odpornost mej v primerjavi s kristalnim zrnom.

b) Prav tako je lahko sprejemljiv efekt poudarjenega skupnega delovanja obeh pojavov. Zaradi segregacij nečistoč naj bi se tudi vodik koncentriral predvsem na kristalnih mejah in skupaj z nečistočami zmanjšal kohezijo na teh delih kovine.

c) Drug način poudarjenega skupnega delovanja naj bi povzročile segregacije nečistoč, ki neugodno vplivajo na pojav rekombinacije vodika iz atomarnega v molekularno obliko ter pospešujejo nastanek z vodikom induciranih razpok (HAC) vzdolž kristalnih mej, ki so že oslABLJENE zaradi segregacij.

Vendar ta mehanizem lahko deluje le pri počasni rasti razpok; razpoke pa so se v tem primeru širile skokovito, kot kažeta sl. 8 in 10. Lahko pa je ta pogoj izpolnjen pri dolgo trajajoči porušitvi pri nizkih napetostih ali pa pri pojavu utrujenosti, če je ΔK majhen (glej poglavje D).

V literaturi obstaja mnenje, da v nerjavnih avstenitnih jeklih fosfor, ki prav tako segregira na mejah kristalnih zrn, igra le drugotno vlogo v pojavu HAC²⁴. Fosfor naj bi podkrepil ta pojav le, če so na kristalnih mejah prisotni mikrostrukturni elementi krhkosti, npr. martenzit.

2. Interkristalna korozija

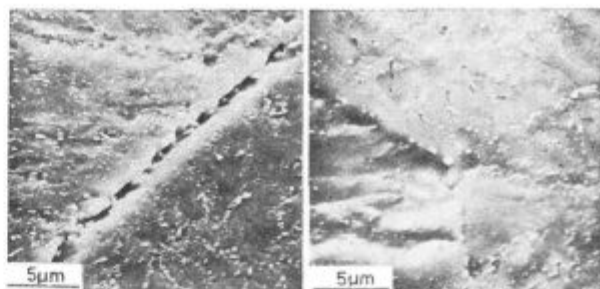
Že dolgo je znano, da so elektrokemične lastnosti kristalnih mej zelo odvisne od njihove kemične sestave^{25, 26}:

a) *selektivno jedkanje kristalnih mej s posebnimi jedkali* je najbolj klasičen primer.

Raztopine pikrinske kisline v alkoholu, etru ali vodi so že dlje znane kot primerne za odkrivanje segregacij v jeklih s popustno krhkostjo²⁷ (sl. 11). Izboljšano selektivnost teh jedkal pripisujejo posebnim, površinsko aktivnim dodatkom (npr. zephir klorid); bolj verjetno pa je to posledica prostih ionov halogenov v raztopini, ki pospešujejo jedkanje tako, da porušijo pasivacijski film²⁸. V prid temu govori enak vpliv minimalnih dodatkov solne kisline, ki prav tako olajšujejo odkrivanje kristalnih mej²⁷.

Z jedkanjem v vodni raztopini oksalne kisline in vodikovega peroksida je na podoben način mogoče odkriti segregacije žvepla v zelo čistem železu²⁹ (sl. 2).

b) *Interkristalna korozija železovih in nikljevih avstenitnih zlitin* je bolj zamotan in polemičen problem. Interkristalne korozije, ki jo pripisujemo nekaterim vrstam segregiranih nečistoč po kristalnih mejah, ni mogoče povezovati z osiromašenji kroma po določeni toplotni obdelavi in prav tako osiromašenje s kromom ne more biti vzrok koroziji, katere obseg se ne more enostavno povežati v kislih medijih z visoko oksidacijsko stopnjo, katerih značilen primer je vroča solitna kislina

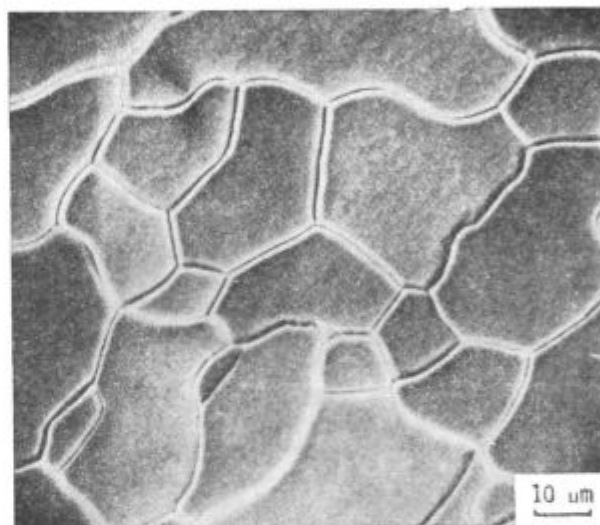


Slika 11

Vpliv popustne krhkosti 2% Mn jekla z dodatki Sb na jedkanje v raztopini pikrinske kisline (po ref. 27).

Fig. 11

Influence of temper embrittlement on the etching behaviour of a 2% Mn-Sb doped steel in picric acid solution (after ref. 27).



Slika 12

Jedkanje mej v zelo čistem železu v raztopini oksalne kisline in H_2O_2 , povezano s segregacijami žvepla (po ref. 29).

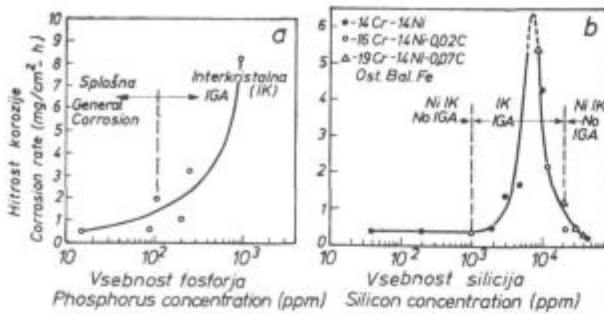
Fig. 12

Intergranular etching of high purity Fe in an oxalic acid + H_2O_2 solution, associated with sulfur segregation (after ref. 29).

reactive (wetting) properties of the latter²⁷ but it is more likely due to the halogen ions they liberate into the solution which facilitate the onset of etching in breaking passive film by a pitting corrosion process²⁸. This is substantiated by the fact that minute additions of HCl also amplify intergranular attack²⁸.

Similarly the segregation of sulfur in high purity iron can be revealed by chemical etching in oxalic acid-hydrogen peroxide aqueous solution²⁹, fig. 12.

b — *The intergranular corrosion of austenitic iron-base (stainless steels) or nickel-base alloys* is a much more complex and controversial problem. The intergranular corrosion phenomena



Slika 13

Vpliv P (a) in Si (b) na interkristalno korozijo nerjavnega avstenitnega jekla v raztopini HNO₃ in ionov Cr⁶⁺ (po ref. 33).

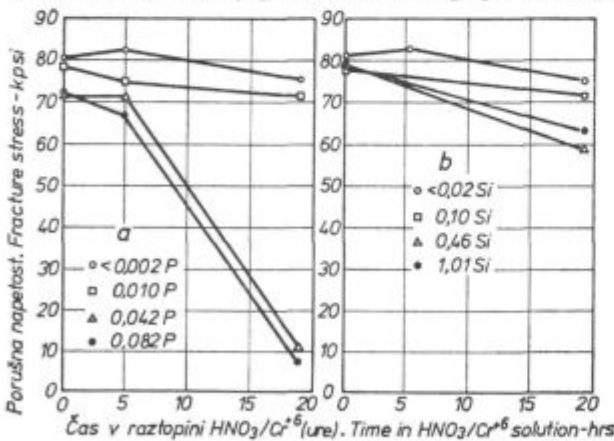
Fig. 13

Influence of P (a) and of Si (b) on the intergranular corrosion behaviour of austenitic stainless steels in HNO₃ + Cr⁶⁺ solution (after ref. 33).

na s kalijevim dikromatom (Cr⁶⁺), je lahko izrazito omejena na kristalne meje celo pri zlitinah, ki so npr. gašene s temperature raztopnega žarjenja. Chaudron³² je prvi dognal, da zelo čiste zlitine niso podvržene temu pojavu. Sistematične raziskave so pokazale, da je ta način korozije tesno povezan z vsebnostjo P in Si. Armijo³³ je ugotovil, da raste hitrost korozije avstenitnega jekla s koncentracijo fosforja, če le-ta preseže 100 ppm. Krivulja raste zaradi prednostnega raztapljanja jekla na kristalnih mejah (sl. 13a).

Podoben jasen maksimum je povezan s koncentracijo silicija (pribl. 1%), pri čemer je maksimum posledica interkristalne korozije jekla³³ (sl. 13b).

Vermilyea in sodelavci³⁴ so ugotovili, da z nominalno koncentracijo fosforja raste hitrost interkristalne korozije v zlitini Inconel 600 (sl. 14a). Vpliv silicija na pojav interkristalne korozije je v tej zlitini mnogo manj pomemben. Stopnjo korozije



Slika 14

Vpliv P in Si na interkristalno korozijo zlitine Inconel 600 merjen z zmanjšanjem porušne trdnosti po korozijskem testu (po ref. 34).

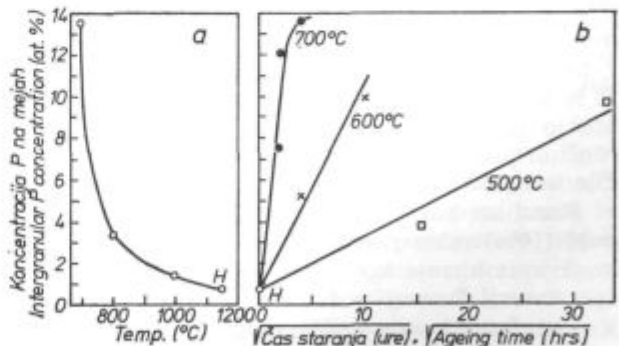
Fig. 14

Influence of P and Si on the intergranular corrosion of Inconel 600 as measured by the decrease in fracture strength after corrosion tests (after ref. 34).

which have been tentatively attributed to some kind of intergranular segregation are those which could not be associated with a Cr-depleted zone such as that induced by the so-called sensitization treatment or those whose magnitude did not correlate in a simple way with that of Cr-depletion.³¹

In particular, corrosion in highly oxidizing acid media such as boiling nitric acid containing potassium dichromate (Cr⁶⁺ ions) can be drastically localized at the grain boundaries even in unsensitized alloys (i.e. quenched from the solution temperature). Chaudron³² first showed that a high purity alloy was not susceptible. Systematic research showed that this type of intergranular corrosion was very sensitive to the P and Si content. Armijo³³ demonstrated that the corrosion rate of an austenitic stainless steel increases steeply with phosphorus content above 100 wt. ppm this increase being associated with the onset of preferential intergranular dissolution, fig. 13-a. A marked maximum is also observed with respect to Si content around 1wt%, the peak region corresponding to intergranular corrosion³³, fig. 13-b. In the nickelbase alloy 600 Vermilyea et al³⁴. showed that intergranular penetration measured as the decrease in fracture strength of a smooth specimen after the corrosion test also increases with nominal P content, fig. 14-a, but that the effect of Si is much less critical in this alloy, fig. 14-b.

Several studies have demonstrated that phosphorus actually segregates at the grain boundaries of austenitic stainless steels²⁴ and alloy 600^{35, 36, 37}. In particular it has been shown that segregation in alloy 600 obeys the laws of equilibrium segregation,³⁷ fig. 15. It is therefore qualitatively similar in Ni-base alloys and in temper brittle steels, although it occurs at higher temperatures and with a higher enrichment ratio in the former alloy (~ 1000 at 700 °C), indicating that the segregation energy is larger. Another quantitative difference



Slika 15

Odpisnost ravnotežnih segregacij (a) od temperature in kinetike segregiranja fosforja na kristalnih mejah v zlitini Inconel 600 (po ref. 37).

Fig. 15

(a) Temperature dependence of equilibrium segregation and (b) segregation kinetics of P in the grain boundaries of alloy 600 (after ref. 37).

so ocenjevali iz zmanjšanja porušnih trdnosti poliranih epruvet po korozijskem preizkusu (sl. 14b). V različnih študijah je pokazano, da se kristalne meje avstenitnih jekel²⁴ in v Inconelu 600^{35, 36, 37} obogate s fosforjem. Za zlitino Inconel 600 je ugotovljeno, da količina segregacij sledi zakonu o ravnotežnih segregacijah³⁷ (sl. 15). Podobno velja za druge nikljeve zlitine in popustno krhka jekla. Dejstvo, da se v Inconelu 600 pojavlja pri višjih temperaturah in pri večjih obogatitvah (npr. obogatitev $1000\times$ pri 700°C), kaže da je energija segregiranja večja. Druge kvantitativne razlike pa so zato, ker je kinetika difuzije v ploskovno centrirani rešetki počasnejša kot v matici s prostorsko centrirano rešetko.

Analize s pomočjo Augerjeve spektroskopije dokazujejo torej interkristalen mehanizem korozije, kar je ilustrirano s sl. 14a.

c) Elektrokemična korozija na kristalnih mejah.

Pojav interkristalne korozije je lahko razložiti tudi s pomočjo elektrokemičnih poskusov. Korozijski potencial raztopine kromovih (Cr^{6+}) ionov v solitni kislini ustreza t.i. transpasivacijskemu področju, in kot je opisano v referenci³⁸, je precejšnje število zlitin, pri katerih pride do prednostnega interkristalnega korozijskega napada, brž ko potencial raztopine seže do začetka transpasivacijskega vrha. Raztopina solitne kisline in kromovih (Cr^{6+}) ionov ni specifična za s kromom osiromašena področja, saj v transpasivacijskem področju pada kar je popolnoma nasprotno obnašanju v aktivacijskem in pasivacijskem področju. Mnogo avtorjev meni, da je prednostna korozija po kristalnih mejah v tej raztopini jasen znak segregacij po kristalnih mejah^{30, 39}.

3. Interkristalna napetostna korozija (IGSCC)

V nekaterih posebnih primerih je lahko nedvoumno pokazati škodljiv vpliv segregacij nečistoč na odpornost proti interkristalni napetostni koroziji (IGSCC). Tak primer je zlitina železa s 3 % niklja in z dodatki P in Sn⁴⁰, ki je bila preizkušana v 5-molarni raztopini NaOH in obremenjena do 90 % meje tečenja. Za primerjavo s popustno krhkostjo je bila dolžina razpok primerjana v referenčnih pogojih in pogojih, ko so nastale segregacije nečistoč zaradi staranja po 11^h pri 550°C .

Rezultati kažejo, da po določeni inkubacijski dobi (10^5 s) raste razpoka v starani zlitini približno 3 krat hitreje kot v primerjalnih vzorcih (sl. 16). Avtorji⁴⁰ menijo, da ima ta pojav svoj vzrok v pospeševanju anodnega raztapljanja materiala po kristalnih mejah, obogatenih z nečistočami.

Lea je študiral pojav IGSCC v Cr-Mo jeklih (2,25 % Cr, 1 % Mo) v raztopinah amonijevega nitrata⁴¹. Primerjali so razmerje R ($R = K_{\text{min}}/K_{\text{max}}$) med povprečnim časom do porušitve v korozijskem mediju in inertni sredini (vroč parafin) za jekla z različno koncentracijo P. Primerjali so rezultate talin, v katerih so bile segregacije fosforja

is that the diffusion kinetics is slower in the f.c.c. than in the b.c.c. matrix.

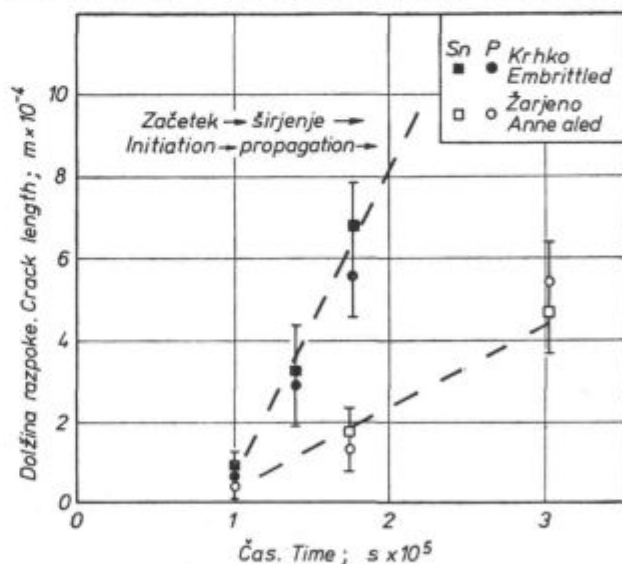
The Auger results therefore substantiate the intergranular corrosion behaviour illustrated by fig. 14a.

c — Electrochemical corrosion of grain boundaries

The intergranular corrosion results can be interpreted in the light of electrochemical experiments. The corrosion potential of nitric acid + Cr^{6+} solution is actually situated in the transpassive region, and it has been shown³⁸ that a variety of alloys exhibited preferential intergranular dissolution when the potential was chosen in the initial rise of the transpassive peak. It can be understood now that the $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ solution is not specific to Cr-depleted zones because in the transpassive region the corrosion rate **decreases** with decreasing Cr content, in opposition to the well known behaviour in the active and passive regions. Many authors now agree that preferential attack of the grain boundaries in this solution is essentially indicative of intergranular segregation^{30, 39}.

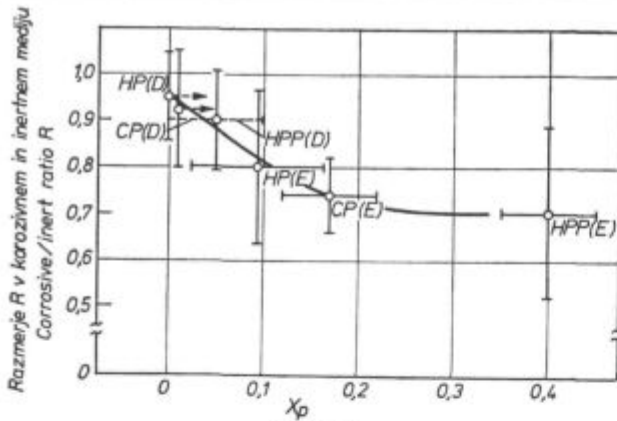
3. Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC)

In some cases deleterious effect of a segregated impurity on resistance to IGSCC can be unambiguously demonstrated. This is the case⁴⁰ of a Fe-3 % Ni alloy doped with P and Sn and tested in 5 m NaOH under a stress equal to 90 % of its yield strength. In reference to temper embrittlement, the crack lengths were compared in a reference condition and in a segregated condition



Slika 16
Vpliv popustne krhkosti na dolžino razpok vsled napetostne korozije v zlitini Fe — 3 % Ni v NaOH (po ref. 40).

Fig. 16
Influence of temper embrittlement on the length of stress corrosion cracks in Fe — 3 % Ni tested in 5 M NaOH (after ref. 40).



Slika 17

Vpliv količine P na kristalnih mejah (X_p) na občutljivost za napetostno korozijo (SCC) jekla z 2,25 % Cr in 1 % Mo. (CP) — tehniško jeklo, (HP) — zelo čisto jeklo, HPP = HP zelo čisto jeklo z dodatki P (po ref. 41).

Fig. 17

Influence of P content at the grain boundaries X_p on the SCC susceptibility of 2 1/4 Cr-1 Mo steel. CP: commercial purity heat; HP: high purity heat; HPP = HP doped with P (after ref. 41).

na kristalnih mejah, in tiste, kjer tega pojava ni bilo (sl. 17). Ta slika pove, da se nevarnost porušitve zaradi napetostne korozije povečuje s koncentracijo fosforja na kristalnih mejah do približno 20 % P in da je nevarnost napetostne korozije že pri segregacijah, ko je približno 5 % P v mejnem sloju.

Z dodatkom lantana, ki veže fosfor v matici, se lahko znatno izboljša odpornost proti napetostni koroziji.

4. Krhkost zaradi staljenih kovin (LME)

Podobno vodikovi krhkosti lahko povzroči LME transkristalen ali interkristalen prelom. Ta vrsta krhkosti je vendarle bolj poudarjena na kristalnih mejah, kar je tudi posledica kemične sestave tega dela kovine. Dinda in Warke⁴² sta ugotovila, da kositer in antimon povečujeta LME jekel 3340 (3,5 % Ni, 1,7 % Cr) v talinah svinca in kositra. Nasproten vpliv ima fosfor, ki naj bi očitno povečal odpornost proti LME v talinah teh dveh kovin.

D. UTRUJENOST

V martenzitnih jeklih, ki so bila podvržena popustni krhkosti, je bil tudi ugotovljen vpliv segregacij nečistoč na pojav utrujenosti. Pri napredovanju utrujenostne razpoke so bile ugotovljene tri značilnosti⁴³ (sl. 18), ki jih lahko označimo kot parametre mikrostrukture. Pri majhnih hitrostih rasti razpoke (režim A) in ko sprememba faktorja koncentracije napetosti ΔK doseže svojo mejno vrednost ΔK_0 , je zelo velik vpliv mikrostrukture in povprečne napetosti na hitrost rasti razpok. Na to vpliva tudi predhodno spreminjanje napetosti in okolica. Pri večjih hitrostih napredovanja razpok (režim C), ko vrednost K_{max} doseže K_{Ic} , sta vpliva mikrostrukture kovine in povprečnih napetosti

obtained by ageing 11 h at 550 °C. The results indicate, fig. 16, that after the same incubation period of 10^5 s, the crack growth rate in aged (segregated) specimens were increased by a factor of 3 with respect to that in reference samples. The authors suggested⁴⁰ that this effect was actually due to the acceleration of anodic reaction of dissolution of the grain boundary material by segregated impurities.

Lea has studied the IGSCC behaviour of 2 1/4 Cr-1 Mo steels in ammonium nitrate solution⁴¹. The ratios R of the average times to failure in the corrosive solution and in an inert medium (hot paraffin) were compared for heats of various P content in both the embrittled E (step-cooled) and de-embrittled D (quenched from 700 °C) conditions, fig. 17. This figure shows that SCC properties deteriorate with increasing phosphorus grain boundary level up to about 20 % and that SCC susceptibility is affected even at very low P segregation levels (5 % monolayer). An addition of La which ties up P in the matrix produces a marked improvement in SCC properties.

C 4. Liquid metal embrittlement (LME)

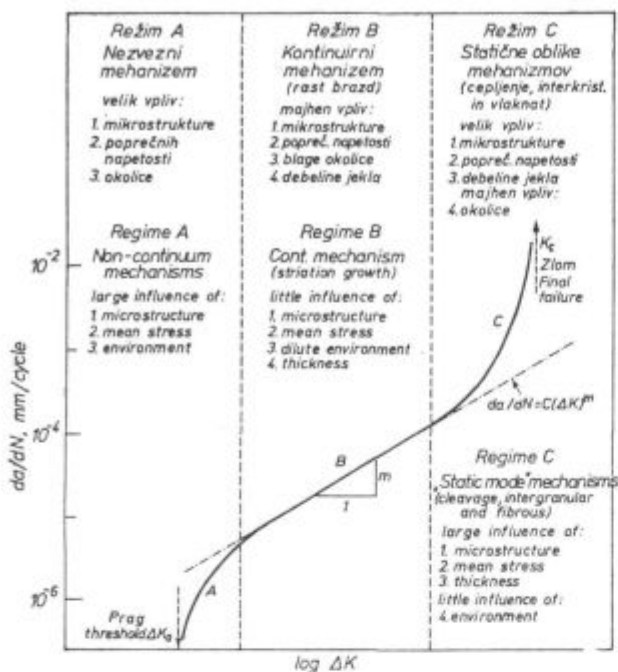
Like hydrogen-induced cracking LME can be either intergranular or transgranular. However it is often more severe at grain boundaries and here again an influence of grain boundary composition can be expected.

Dinda and Warke⁴² have observed that the segregation of Sn and Sb enhanced the susceptibility of temper embrittled 3.5 Ni — 1.7 Cr steels (3340) to LME by Pb or Sn. However, a reverse effect was noted for P which apparently improves the resistance to LME in these two environments.

D. FATIGUE

It is again in martensitic steels susceptible to reversible temper embrittlement that the effect of segregated impurities on fatigue properties has been clearly established.

In the fatigue crack propagation curve, three ranges of behaviours should be distinguished⁴³, fig. 18, in relation to the effects of what could be called the »microstructural« parameters which include intergranular segregation, on primary fracture mechanisms. At low growth rates (regime A) when the alternating stress intensity ΔK approaches its threshold value ΔK_0 , there is a strong influence of microstructure and mean stress (characterized by the load ratio $R = K_{min}/K_{max}$) on growth rates, together with an increased sensitivity to stress history and environmental effects. At higher growth rates, (regime C), when K_{max} approaches K_{Ic} the influence of microstructure and mean stress is also prominent. Only in the



Slika 18

Osnovni mehanizmi porušitve v povezavi s tremi področji na krivulji spreminjanja hitrosti rasti utrujenostne razpoke (da/dN) s koncentracijo napetosti (ΔK) (po ref. 43).

Fig. 18

Primary fracture mechanisms associated with the three regions in the sigmoidal variation of fatigue crack propagation rate (da/dN) with alternating stress intensity (ΔK) (after ref. 43).

prav tako odločilna. Le pri vmesnih hitrostih napredovanja razpoke (režim B), kjer v splošnem velja Parisov zakon, sta vpliva povprečnih napetosti in mikrostrukture manjša.

Ritchie⁴³ je primerjal širjenje razpoke v jeklu 4340 z dodatkom silicija (300 M). Za poskuse, ki jih je opravil na vlažnem zraku, je izbral v olju ohlajene (s 650 °C) in popustne (postopno ohlajene) preizkušance, ki so imeli bistveno večje segregacije P in Si na kristalnih mejah.

a) Pri srednjih hitrostih rasti razpoke (10^{-3} mm/nihaj $>$ $da/dN >$ 10^{-5} mm/nihaj) (sl. 19) so bile za prelom po obeh toplotnih obdelavah značilne brazde (»letnice«), ki so nastale s transkristalnim širjenjem razpoke.

Hitrost rasti razpoke ne kaže posebne odvisnosti od segregacij in sprememb obremenitvenega razmerja R.

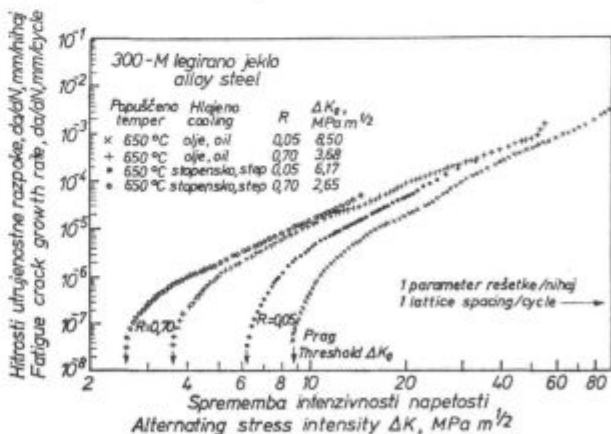
b) Pri manjših hitrostih rasti razpoke ($da/dN <$ 10^{-5} mm/nihaj) (sl. 19) se s segregacijami nečistoč povečuje hitrost rasti razpoke celo za velikostni red. Sočasno pa se znižuje prag ΔK_0 za približno 30 % in se na prelomu pojavijo interkristalna področja. Delež teh področij na prelomljeni površini i se spreminja z ΔK ; npr pri $R = 0.05$ je $i = 5$ %, ko je ΔK tik nad ΔK_0 ; pri $\Delta K = 10$ MPa $m^{1/2}$ doseže $i = 20$ % in izgine pri $\Delta K = 15$ MPa $m^{1/2}$. Nasprotno pa pri jeklu, ohlajenem v olju, ni bilo interkristalnih prelomnih površin, ne glede na velikost ΔK in R.

midrange of growth rates (regime B), where Paris' law is in general obeyed is there a little influence of mean stress and microstructure.

Ritchie⁴³ has compared the crack propagation behavior in humid air of a Si-modified 4340 steel (300 M) in two quenched and tempered conditions the so-called non-embrittled condition (oil quenched from 650 °C) and embrittled condition (step-cooled from 650 °C), which differ essentially by a high segregation level of P and Si in grain boundaries of the latter.

a — In the intermediate range of growth rates (10^{-3} mm/cycle $>$ $da/dN >$ 10^{-5} mm/cycle) fig. 19, the failure mode remains transgranular striation in both conditions and the growth rates are not very much affected by the segregation treatment and variations of the load ratio R.

b — At smaller growth rates ($da/dN <$ 10^{-5} mm/cycle) fig. 19, the segregation treatment increases the growth rate by up to one order of magnitude and lowers the threshold ΔK_0 by 30 % while intergranular facets appear on fracture surface. Their fractional area i varies with ΔK : when $R = 0,05$ for instance, $i = 5$ % for ΔK just above ΔK_0 , then reaches 20 % for $\Delta K = 10$ MPa $m^{1/2}$ and drops to 0 again for $\Delta K >$ 15 MPa $m^{1/2}$. Conversely, no intergranular facet is observed for any value of ΔK and R in non-embrittled condition. In this range ΔK_0 and da/dN become increasingly sensitive to R. This behaviour has been attributed⁴³ to the effect of environment, the embrittlement in fatigue conditions being attributed to the adsorption of hydrogen at the crack tip. Segregated impurities would play the role of recombination poison for H into gaseous H_2 there, favoring the propagation of crack along grain boundaries. At higher growth rates those processes would not have eno-



Slika 19

Vpliv popustne krhkosti na širjenje utrujenostne razpoke v jeklu 300 M na zraku, v okolici praga ΔK (po ref. 45).

Fig. 19

Influence of temper embrittlement on fatigue crack propagation for 300-M steel tested in air, in the vicinity of the threshold region (after ref. 45).

V tem področju postaneta ΔK_0 in da/dN zelo odvisna od razmerja R . To pripisujejo⁴³ vplivom okolice. Krhkost pri utrujanju je posledica adsorpcije vodika na čelu razpoke. Segregacija nečistoč naj bi vplivala na prehod vodika iz atomarnega v molekularno stanje in pospeševale širjenje razpok vzdolž kristalnih mej. Pri večjih hitrostih širjenja razpok ta proces ne more dovolj hitro slediti napredovanju razpoke. Zato prevladuje transkristalno širjenje razpoke v stopnjah.

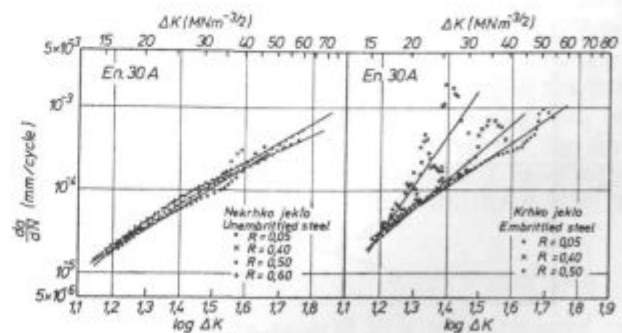
c) **Področje večjih hitrosti rasti razpok** sta na primeru jekla s 4 % niklja (En 30 A) raziskovala Ritchie in Knott⁴⁴. To jeklo ima manjšo natezno trdnost od jekla 4340. Hitrost rasti razpoke 10^{-4} mm/nihaj lahko še štejemo v to skupino (sl. 20). V jeklu, ki je toplotno obdelano tako, da ni krhko zaradi segregacij, je hitrost napredovanja razpoke (da/dN) neodvisna od R ; pa tudi Parisovemu zakonu je zadoščeno tako, da se eksponent m spreminja samo med 2 in 3,4, ko R raste od 0,05 do 0,60. Pri manjših hitrostih rasti razpoke je le malo interkristalnih prelomnih površin. Po toplotni obdelavi, ki naj bi povzročila krhkost jekla (8^h pri temp. 540 °C), se hitrost rasti razpoke poveča za velikostni razred, eksponent m pa podvoji od 2,7 na 5,8, ko R naraste od 0,05 do 0,6. Istočasno so se na prelomu med brazdami pojavila tudi področja interkristalnega preloma. Pri teh večjih vrednostih ΔK se K_{max} približuje K_{Ic} . Takrat lahko prevlada način širjenja razpoke, ki ga avtorja označujeta s t.i. statično obliko, oz. načinom: t_0 so oblike zelo hitrega širjenja razpoke, kot cepljenje, interkristalni ali vlaknati prelom, ki obsegajo posamezna zrna ali skupine zrn med področji postopne (brazdaste) rasti razpoke. Segregacije po mejah izrazito favorizirajo interkristalno dekohezijo, posebej če ΔK in R naraščata, t.j. v pogojih, ko se K_{max} bližja K_{Ic} , ki se verjetno zaradi segregacij lokalno zmanjša. Deležu tako nastalega preloma med sicer značilno utrujenostno prelomno površino (brazde) je pripisati velik raztros rezultatov kinetike rasti razpok pri krhkih preizkušancih (sl. 20).

Pineau in Castagné⁴⁵ sta dobila podobne rezultate pri martenzitnem jeklu z 12 % kroma, v katerem so bile nedvoumno ugotovljene⁴⁶ segregacije nečistoč (posebej fosforja) in popustna krhkost. Studirala sta tudi zelo podrobno povezavo med interkristalno dekohezijo in utrujenostjo pri večjih hitrostih napredovanja razpoke. Razen porasta hitrosti širjenja razpoke (da/dN) z razmerjem R v pogojih krhkosti (po staranju 1^h pri 540 °C (sl. 21) sta opazila, da je pri 120 °C širjenje razpoke počasnejše kot pri temperaturi okolice (sobni temperaturi) in neodvisno od velikosti R . Istočasno izgine tudi pojav integrularne dekohezije, kar je tipičen primer prehodne temperature in analogen tistemu, ki ga srečujemo pri krhkem prelomu.

ugh time to take place at the advancing crack tip and a transgranular striation mechanism would be preferred.

c — **The range of higher growth rates** has been studied by Ritchie and Knott in a 4 Ni steel (En 30A)⁴⁴. For this material exhibiting somewhat smaller tensile strength than the former a growth rate of 10^{-4} mm/cycle can already be considered as a large one, fig. 20. In non-embrittled condition da/dN is independent of R and Paris' law is obeyed with an exponent m varying only between 2 and 3.4 as R is varied between 0.05 and 0.60. A minority of intergranular facets are observed in the lower range of growth rates. In the embrittled condition (obtained by ageing the former during 8 hours at 540 °C) da/dN increases by an order of magnitude and m doubles, from 2.7 to 5.8, as R is increased from 0.05 to 0.60 while brittle intergranular facets appear on the fatigue fracture surface between areas of striation growth. At these larger values of ΔK , K_{max} approaches K_{Ic} , and what the authors have called the »static modes« of propagation can become predominant: these are in effect rapid propagation modes, such as cleavage, intergranular or fibrous fracture, involving at least a whole grain and more often a number of grains between areas of striation growth. Grain boundary segregation obviously favors the occurrence of one of these modes, intergranular decohesion, as ΔK and R increase, i. e. in conditions where K_{max} approaches K_{Ic} most likely because locally K_{Ic} is decreased by these segregations. Due to its local character among the general striated fracture surface this static mode is responsible for the increasing dispersion observed on the growth curves of embrittled condition, fig. 20.

Pineau and Castagné⁴⁵ have obtained similar results with a 12 % Cr martensitic steel in which the segregation (essentially of phosphorus) and temper embrittlement behaviours had been thoroughly characterized⁴⁶.

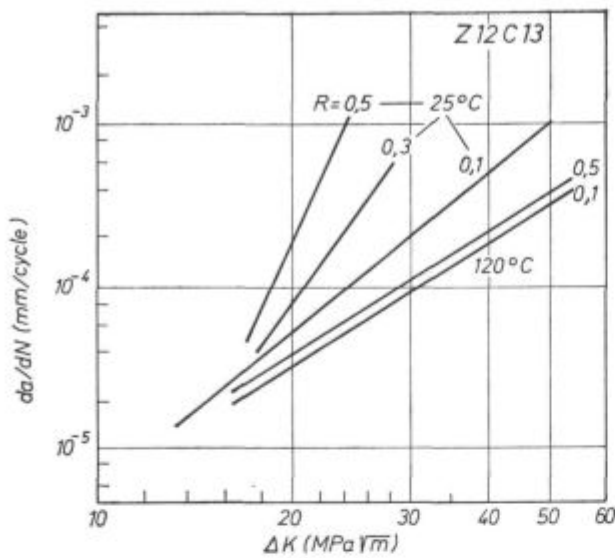


Slika 20

Vpliv popustne krhkosti na širjenje utrujenostne razpoke v jeklu En 30-A pri velikih vrednostih ΔK (po ref. 44).

Fig. 20

Influence of temper embrittlement on fatigue crack propagation of En 30-A steel at high values of ΔK (after ref. 44).



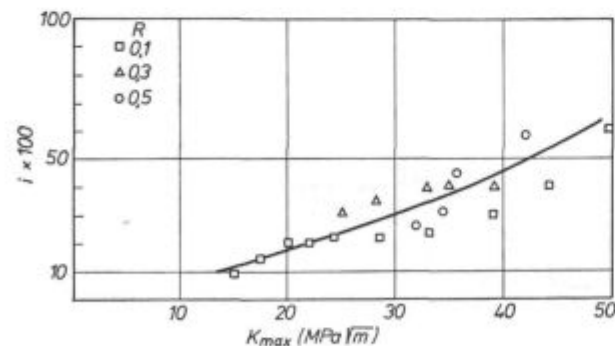
Slika 21

Vpliv temperature preizkušanja in razmerja $R = K_{min}/K_{max}$ na hitrost širjenja razpoke v krhkem martenzitnem jeklu z 12% Cr (po ref. 45).

Fig. 21

Influence of test temperature and of $R = K_{min}/K_{max}$ on crack propagation rate of embrittled 12% Cr martensitic steel (after ref. 45).

Delež interkristalno prelomljene površine (i) raste z ΔK in R ; mnogo bolj zanimiva ugotovitev pa je, da je i približno funkcija K_{max} , torej neodvisen od R (sl. 22). To potrjuje, da je interkristalni prelom statičen, z natezno napetostjo kontrolirana oblika širjenja razpoke, ki se enostavno superponira k postopnemu transkristalnemu širjenju razpoke (z brazdami). Pri 25 °C velja zatorej enostavna povezava med deležem interkristalnega preloma (i) in hitrostjo širjenja razpoke (da/dN) (sl. 23). Na tej sliki je hitrost širjenja razpoke pri 25 °C, izražena v primeru s hitrostjo pri 120 °C, ki je privzeta za referenčno stanje za pogoje krhkosti in pri kateri se razpoka širi pretežno transkristalno in neodvisno od R .



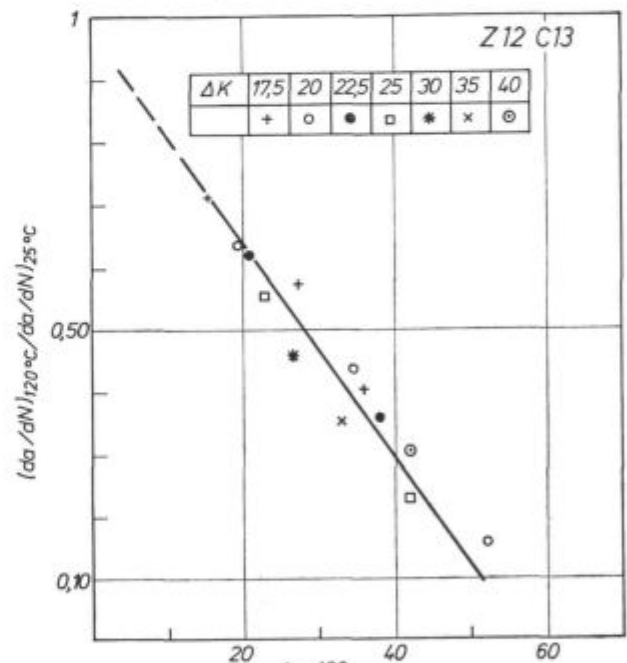
Slika 22

Spreminjanje deleža interkristalnega preloma (i) s K_{max} v jeklu z 12% Cr (po ref. 45).

Fig. 22

Variation of the percentage of intergranular decohesion i with K_{max} in a 12% Cr steel (after ref. 45).

They have studied in further details the relationships between intergranular decohesion and fatigue growth in this range of higher growth rates. Besides the increase of da/dN with R in embrittled (1 h at 540 °C) condition, fig. 21, they notice that at 120 °C the crack growth rate is lower than at room temperature and insensitive to the value of R while intergranular decohesion disappears: this is typically a transition temperature effect analogous and akin to that encountered with brittle failure. The fractional area i of intergranular decohesion increases with ΔK and R , but the more interesting result is that it is approximately a unique function of K_{max} and independent of R values, fig. 22. This confirms that intergranular fracture here is a tensile stress-controlled static mode of propagation which is simply superposed to the transgranular striation mode. Therefore there exist a unique relationship between i and da/dN at 25 °C, fig. 23. On this figure, da/dN at 25 °C has been normalized with respect to its value at 120 °C which can be taken as an internal reference for the embrittled condition, since at this higher temperature propagation is essentially transgranular and independent of R .



Slika 23

Zveza med »normalizirano« hitrostjo rasti razpoke pri sobni temperaturi in deležem interkristalnega preloma v jeklu z 12% Cr (po ref. 45).

Fig. 23

Correlation between normalized crack propagation rate at room temperature and fraction of intergranular decohesion in a 12% Cr steel (after ref. 45).

Summarizing, reversible temper embrittlement, i. e. the intergranular segregation of impurities in martensitic steels promotes preferential crack

Segregacije nečistoč na mejah kristalnih zrn martenzitnih jekel pospešujejo prednostno rast razpok vzdolž kristalnih mej pri zelo majhnih, kot tudi pri velikih hitrostih širjenja razpoke, toda iz povsem različnih vzrokov:

— pri večjih vrednostih ΔK , t.j. pri večjih K_{max} je statični tip krhkosti zelo soroden navadni popustni krhkosti,

— v okolici praga za ΔK_0 je vpliv okolice soroden krhkosti, ki je posledica interakcije vodika in segregacij (HAC).

Primeri utrujenosti zgovorno ilustrirajo različne kombinacije škodljivih vplivov s segregacijo nečistoč na uporabne lastnosti gradiv.

F. ZAKLJUČKI

V tem preglednem članku je pokazano, da lahko v tehnološko pomembnih železovih zlitinah segregira na kristalnih mejah precejšnje število nečistoč, kar močno vpliva na njihove lastnosti. Le v malo primerih je bil ugotovljen ugoden vpliv teh nečistoč.

S primerom, ki ga označujemo z reverzibilno popustno krhkostjo jekla, je pokazano, kako je na ta ali drugačen način možno vplivati na normalne lastnosti jekla. Razen empiričnih podatkov je zelo malo znanega o mehanizmih medsebojnega delovanja segregacij in drugih vrst poškodb na kristalnih mejah. V večini primerov ni jasno niti to, ali se njihovi vplivi enostavno seštevajo ali pa drug drugega izrazito poudarjajo. Popolnoma jasno je tudi, da na to vprašanje ni splošnega odgovora. Znano je, da se vpliv različnih vrst nečistoč v različnih jeklih različno odraža, saj so tudi posamezne lastnosti na specifičen način odvisne od mikrostrukture kovine.

Znani primeri kažejo, da se isti efekti pokažejo v različnih materialih. Avtorjevo mnenje je, da spektakularen razvoj metod in naprav za površinsko analizo ne bo le širil seznama škodljivih pojavov zaradi primesi, ampak bo pomagal odkriti tudi primere sestavljenih (»množičnih«) segregacij in posebej še tiste legirne elemente, katerih prisotnost koristno vpliva na uporabne lastnosti kovin.

Zahvala

Ta članek je izsek iz predavanja na Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, ki je bil 23. X. 1979 v Parizu in objavljen v »Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces«, vol. 1 in sta ga pod naslovom »The influence of Interfacial Segregation in Embrittlement Phenomena« uredila R. M. Latanision in R. J. Courtel.

growth along grain boundaries at both ends of the range of growth rates and alternating stress intensities, but for entirely different reasons:

— at larger ΔK , i.e. at larger K_{max} a static type of brittleness closely akin to plain temper embrittlement is involved;

— in the vicinity of the threshold ΔK_0 it would rather be an environment-controlled effect more akin to segregation-enhanced hydrogen embrittlement.

The example of fatigue strikingly illustrates the variety of combinations of harmful effects by which impurity segregation can affect a given engineering property.

E. CONCLUSION

Although selective this review has shown that a wide variety of elements can segregate in grain boundaries of iron-base alloys of current technological interest and severely affect their properties. Only in a minority of cases have beneficial effects been observed. The example of what has been called reversible temper embrittlement of steels has revealed itself particularly instructive since we have been able to show throughout this paper that all their usual properties are critically affected in one or another way. However, besides the empirical evidence available very little is known on the mechanisms of interaction between segregations and other types of damage of grain boundaries: it is not even clear yet in most cases whether these effects are additive or synergistic. It is quite certain that there is no universal answer which is already evident in the fact that different types of steel exhibit widely varying response with respect to each type of sollicitation since the corresponding properties are also controlled by the material's microstructure in a specific manner.

Nevertheless, the available examples have shown that effects of the same type can be expected in different materials and it is the author's opinion that the immediate consequence of the spectacular development of modern surface analysis techniques will be not only to lengthen the list of phenomena associated with the segregation of detrimental impurities but also to reveal the importance of multiple segregations and especially that of beneficial alloying elements the majority of which remains to be found.

Acknowledgements

This paper is an excerpt of a talk delivered at the Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Paris, October 23, 1979, and published in »Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces«, vol. 1, R. M. Latanision and R. J. Courtel editors: »The influence of Interfacial Segregation in Embrittlement Phenomena«.

Literatura - References

1. A. J. Perry: *J. Mater. Sci.*, 9 (1974) 1016.
2. D. Lonsdale and P. E. J. Flewitt, *Mat. Sci., Eng.*, 41 (1979) 127.
3. W. Beere and M. V. Speight, *Metal Sci.*, 12 (1978) 172 and 593.
4. T. Z. Chuang, K. I. Igawa, J. R. Rice and L. B. Sils, *Acta Met.*, 27 (1979) 265.
5. V. Vitek, *Acta Met.*, 26 (1978) 1345.
6. H. Gleiter and B. Chalmers: High-angle grain boundaries, chap. 4, *Progress in Materials Science*, vol. 16, Pergamon Press, Oxford, 1972.
7. E. Moya: Doctorat d'Etat Thesis, University of Aix-Marseille, 1975.
8. D. P. Pope et al., E. P. R. I. Project no. RP 559, Interim Report University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa, June 1979.
9. R. Viswanathan: *Met. Trans. A*, 6A (1975) 1135; *Metals Technol.* 2 (1975) 245.
10. H. R. Tipler: Int. Conf. on «Properties of heat resistant steels» Düsseldorf, 1972.
11. H. R. Tipler and B. E. Hopkins, *Metal Sci.*, 10 (1976) 47.
12. Ph. Dumoulin, M. Guttman, *Mat. Sci. Eng.* 42 (1980) 249.
13. J. M. Brear and B. L. King, Spring Residential Conference on Grain Boundaries, p. C 13, The Metals Society, London, 1976.
14. M. Guttman, Ph. Dumoulin, M. Palmier, P. Le Blanc and M. Biscondi, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 74 (1977) 377.
15. M. P. Seah, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 295 (1980) 265.
16. C. Lea and M. P. Seah, *Phil. Mag.* 35 (1977) 213.
17. J. R. Donati, D. Guttman, A. Ménard, *Journées des Aciers Spéciaux*, Maizières-les-Metz, Mai 1979; to appear in *Mém. Sci. Rev. Mét.*
18. J. L. Verger-Gaugry, F. Rezai-Aria and M. Guttman: *Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie*, Paris, October 1979; DGRST Contract 78-7-2423 Annual Report, Dec. 1979.
19. U. Q. Cabral, A. Hache and A. Constant, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 260 (1965) 6887; U. Q. Cabral, J. Voeltzel and A. Constant, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 63 (1966) 919.
20. K. Yoshino and C. J. Mc Mahon, *Met. Trans.*, 5 (1974) 363.
21. C. L. Briant, C. J. Mc Mahon and H. C. Feng, *Met. Trans. A*, 9A (1978) 625.
22. S. K. Banerji, H. C. Feng and C. J. Mc Mahon, *Met. Trans. A*, 9A (1978) 237.
23. C. J. Mc Mahon, Jun Kameda and N. Bandyopadhyay, to be published.
24. C. L. Briant, *Met. Trans. A* 10A (1979) 181.
25. D. Mc Lean, *Grain boundaries in metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
26. D. Mc Lean and D. Northcott, *J. I. S. I.*, 74 (1948) 169.
27. P. R. Krahe and M. Guttman: *Metallography*, 7 (1974) 5.
28. M. Froment: Private communication, 1979.
29. C. Pichard: Doctorat d'Etat Thesis, University of Paris VI, 1976.
30. R. L. Cowan and C. S. Tedmon, *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 3, p. 293, R. G. Fontana and R. W. Staehle: eds., Plenum Press, New York, 1973.
31. H. E. Hännien: *Int. Met. Rev.*, 24 (1979) 85.
32. G. Chaudron: *EURAEAC 976 Quart. Rep.*, 6, Oct.-Dec. 1963.
33. J. S. Armijo: *Corrosion NACE*, 24 (1968) 24.
34. D. A. Vermilyea, C. S. Tedmon and D. E. Broecker: *Corrosion NACE*, 31 (1975) 222.
35. G. P. Airey: Fall Meeting of AIME, Chicago, Oct 1977.
36. M. Guttman, Ph. Dumoulin and D. Guttman: unpublished work (1977).
37. P. Fontaine, Ph. Dumoulin, M. Guttman and Nguyen-Tan-Tai: Internal Report, Centre des Matériaux, Evry, France, 1979. To be published.
38. M. Froment, *Int. Coll. on Grain Boundaries in Metals*, *J. Physique, Colloque C4*, 10, no. 10 suppl. (1975) 371.
39. M. H. Brown: *Corrosion NACE*, 29 (1973) 384.
40. P. Doig and P. E. J. Flewitt: *Acta Met.*, 26 (1978) 1283.
41. C. Lea: *Metal Sci.* 14 (1980) 107.
42. S. Dinda and W. R. Warke: *Mat. Sci. Eng.*, 24 (1976) 199.
43. R. O. Ritchie, *Met. Trans. A*, 8A (1977) 1131; *Metal Sci.*, 11 (1977) 368.
44. R. O. Ritchie and J. F. Knott, *Acta Met.*, 21 (1973) 639.
45. A. Pineau and J. L. Castagné: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 76 (1979) 369.
46. Ph. Lemblé, A. Pineau, J. L. Castagné, Ph. Dumoulin and M. Guttman: *Metal Sci.*, 13 (1979) 496.

Segregacija fosforja po kristalnih mejah v železovih zlitinah

Grain boundary segregation of phosphorus in iron alloys

H. Erhart,* H. J. Grabke*

A. UVOD

Mehanske lastnosti kovin in zlitin se lahko drastično poslabšajo zaradi obogatitve rezidualnih elementov po kristalnih mejah. Dobro je znan primer popustne krhkosti. Nizko legirana jekla, ki jih žarimo ali počasi hladimo skozi interval temperatur 350—600 °C, često pokažejo povišanje prehodne temperature žilavi-krhki lom. Razlog za popustno krhkost je ravnotežna segregacija nečistoč in legirnih elementov po kristalnih mejah^{1,2}. Prisotnost tujih atomov na kristalnih mejah zmanjša kohezijo kristalnih mej.

Nečistoči, ki sta prvenstveno odločilni za popustno krhkost malo legiranih jekel, sta P in nekoliko manj Sn. Zato smo raziskali interkristalno ravnotežno segregacijo P v več ternarnih in kvarternarnih zlitinah na osnovi železa.

B. EKSPERIMENTALNO DELO

Več preizkušancev (dolžina 35 mm, premer 3,7 mm) postavimo na nosilec v UHV (ultra visok vakuum) komoro (sl. 1). Tlak v sistemu je bil $1,33 \cdot 10^{-7}$ Pa. Z manipulatorjem postavimo po en vzorec v napravo za lomljenje, ki je hlajena s tekočim dušikom na približno -100 °C. Nato zlomimo preizkušane z udarcem kladiva in prelom postavimo pred valjasti zrcalni analizator. V tem položaju lahko dobimo sliko prelomne površine s pomočjo sekundarnih elektronov. Opravimo elementarno analizo s spektroskopijo Augerovih elektronov (AES). Majhen premer elektronskega snopa okoli 5 μm omogoča, da se izvrši Augerova analiza različnih delov preloma. Slika 2 prikazuje Augerov spekter, posnet na transkristalnem delu preloma. Preizkušane je bil iz zlitine Fe-P z 0,17 % P. Poleg pika za železo se na njem razločijo še P pik, ki predstavlja volumsko koncentracijo tega elementa in nizki piki za C in O, katerih poreklo je absorpcija. Slika 3 prikazuje AES spekter, značilen za interkristalen prelom. Visoki pik pri 120 eV pripada segregiranemu P. Razmerje med višino P pika in višino Fe pika (pri 650 eV) je merilo koncentracije P. Zaradi kalibracije smo raziskali ravnotežno površinsko segregacijo P na

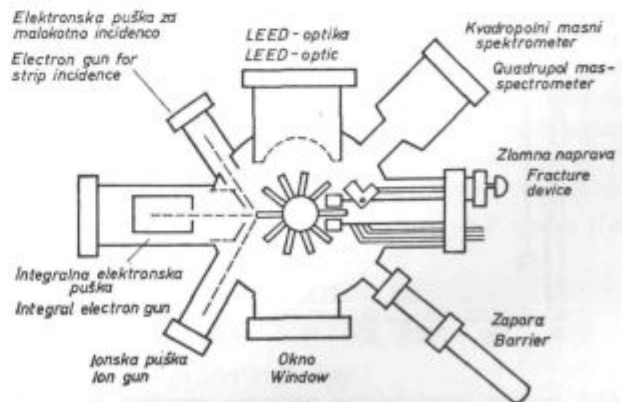
INTRODUCTION

The mechanical properties of metals and alloys can be degraded drastically by the enrichment of residual atoms in the grain boundaries. A well known example is temper embrittlement. Low alloy steels that are tempered or slowly cooled through the temperature range 350—600 °C often exhibit an increase in their ductile-brittle transition temperature. The reason for this temper embrittlement is equilibrium grain boundary segregation of impurities and alloying elements.^{1,2} The presence of these atoms in the grain boundaries lowers the grain boundary cohesion.

The impurities primarily responsible for the temper embrittlement in low alloy steels are P and to a less extent Sn. Therefore we have investigated the equilibrium grain boundary segregation of P in several ternary and quaternary iron-based alloys.

EXPERIMENTAL

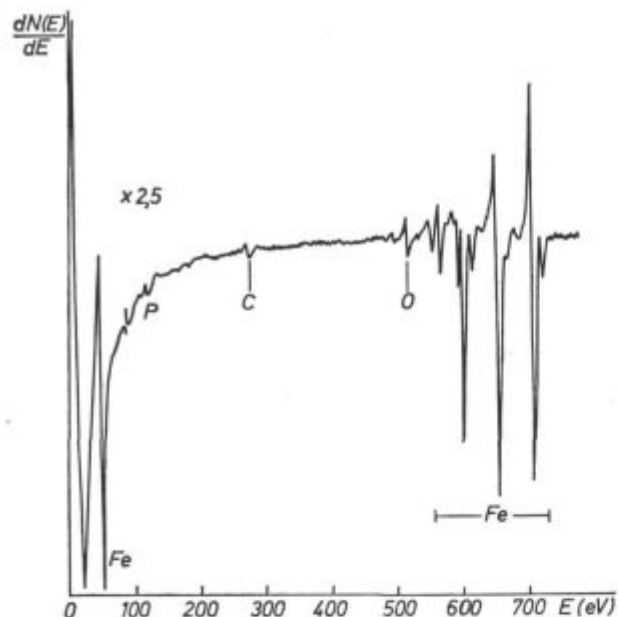
Several specimens (length 35 mm \varnothing 3,7 mm) are mounted on the holder inside the UHV-chamber. (Fig. 1) The base pressure of the system is $1,33 \cdot 10^{-7}$ Pa. With the manipulator one specimen is inserted into the fracture device which is cooled with liquid nitrogen to about -100 °C. Then this specimen is fractured by impact with a hammer and the fracture surface is aligned in front of



Slika 1
UHV komora z LEED in AES.

Fig. 1
UHV-chamber with LEED and AES.

* Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, F. R. Germany



Slika 2

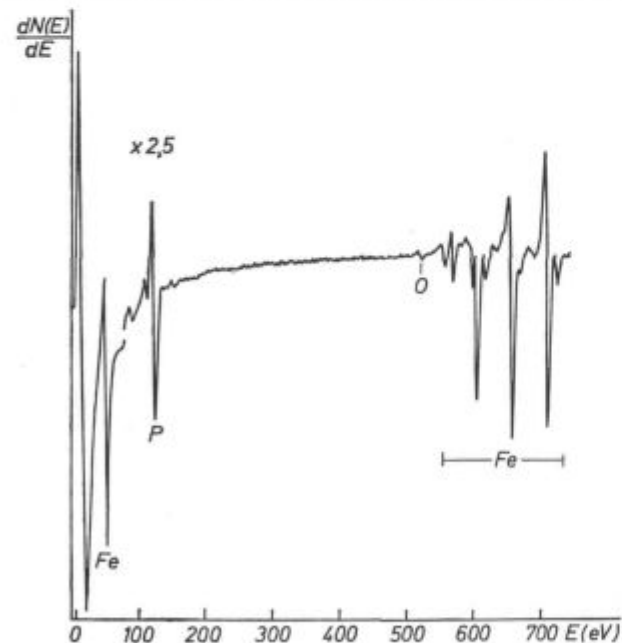
AES spekter transkristalne prelomne površine, zlitina z 0,173 % P, žarjena pri 420 °C.

Fig. 2

AES-spectrum of a transgranular fracture surface, alloy with 0.173 % P, annealed at 420 °C.

monokristalnih iz zlitine Fe — 1 % P s pomočjo difrakcije elektronov z nizko energijo (LEED) in AES meritvami.

Na sliki 4 smo kombinirali LEED odseve P na (100) površini z ustreznim AES spektrom. LEED



Slika 3

AES spekter interkristalne prelomne površine, zlitina z 0,173 % P, žarjena pri 420 °C.

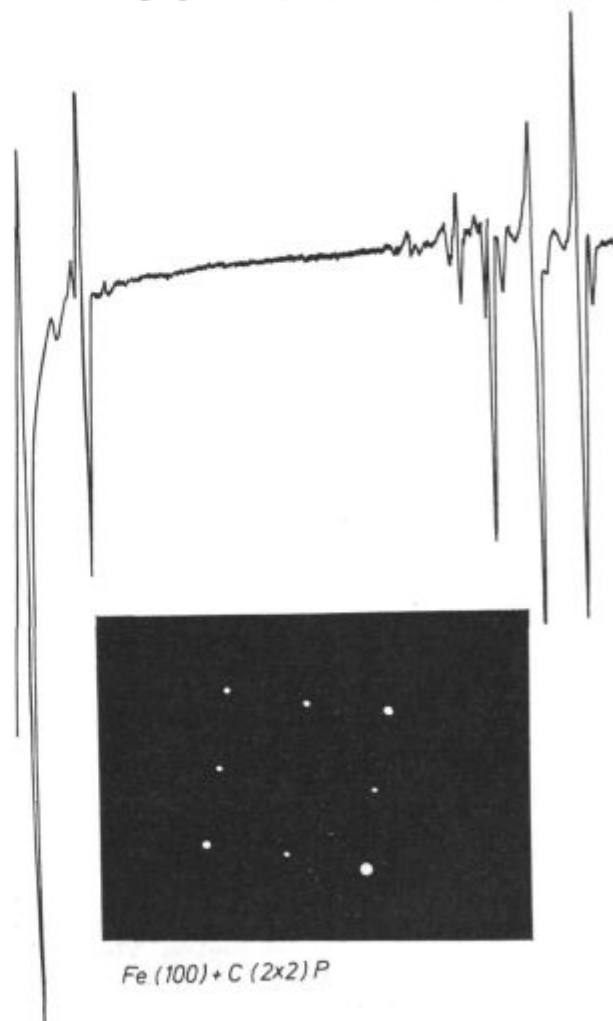
Fig. 3

AES-spectrum of an intergranular fracture surface, alloy with 0.173 % P, annealed at 420 °C.

the cylindrical mirror analyser. In this position a secondary electron image of the fracture surface can be obtained and by Auger electron spectroscopy (AES) elemental analysis is performed. The small electron beam diameter of about 5 μm allows to separate Auger analysis of different parts of the fracture surface.

Fig. 2 presents an Auger spectrum taken on a transgranular part of a fracture surface. The specimen was an Fe-P alloy containing 0.17 % P. Besides the iron peaks one can detect the P peak representing the bulk content of P and the small peaks of C and O which are caused by adsorption. The AES-spectrum characterising intergranular fracture of the same sample is given in Fig. 3. The high peak at 120 eV is due to segregated P. The ratio of the peak height of P to that of Fe (at 650 eV) provides a measure of the P concentration.

For calibration we investigated the equilibrium surface segregation of P on an Fe-1 % P single



Fe (100) + C (2x2) P

Slika 4

LEED odsevi segregiranega P na Fe (100) in ustrezní AES spekter.

Fig. 4

LEED-pattern of segregated P on Fe (100) and corresponding AES-spectrum.

odsevi kažejo, da je nastala zelo lepo razvita $c(2 \times 2)$ struktura, ki ustreza pokritju s polovico sloja P atomov. Zato ustreza razmerje višin pikov $A_P(120)/A_{Fe}(650) = 1$ stopnji prekritja $\Theta = 0,5$ in površinski koncentraciji $\Delta = 6 \cdot 10^{14}$ atomov P/cm². Vendar je ta kalibracija veljavna le za naše posebne merilne pogoje.

1. Interkristalna segregacija P v α železu

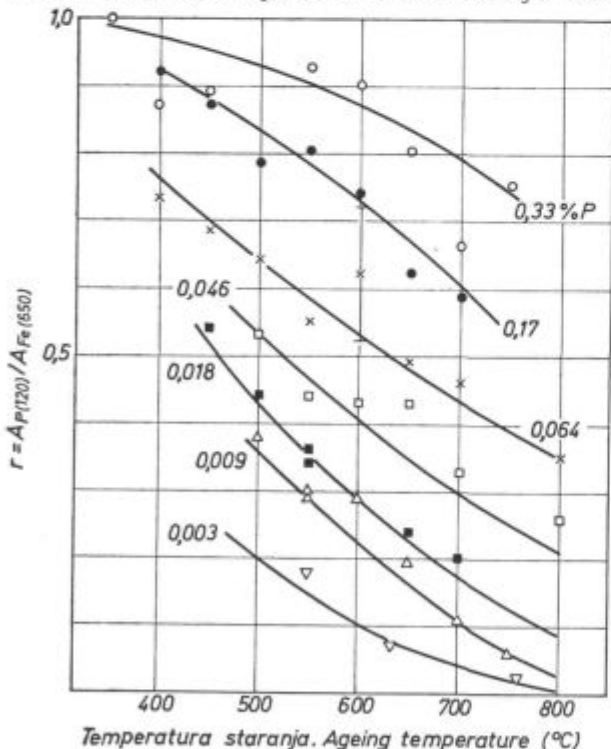
Pripravili smo 7 binarnih zlitin Fe-P s sestavo, ki je prikazana v tabeli 1.

Tabela 1: Sestava zlitin (%)

Table 1: Alloy composition (%)

Zlitina Alloy	P	Mn	S	Si	C	N	Sb
Sm 915	0.003	0.027	0.04	0.009	0.001	0.001	0.001
Sm 916	0.009	0.017	0.04	0.006	0.001	0.001	0.001
Sm 917	0.018	0.028	0.04	0.007	0.001	0.001	0.001
Sm 918	0.046	0.016	0.04	0.007	0.001	0.001	0.001
Sm 919	0.064	0.028	0.04	0.007	0.001	0.001	0.001
Sm 920	0.170	0.027	0.04	0.006	0.001	0.001	0.001
Sm 921	0.330	0.019	0.04	0.006	0.001	0.001	0.001

Preizkušance smo žarili pri različnih temperaturah v območju med 400 in 800 °C. Slika 5 prikazuje spremembe v interkristalni koncentraciji P v odvisnosti od temperature uravnoteženja. Obo-



Slika 5

Interkristalna koncentracija P v odvisnosti od temperature žarjenja za zlitine Fe-P.

Fig. 5

Grain boundary concentration of P as a function of annealing temperature for Fe-P alloy.

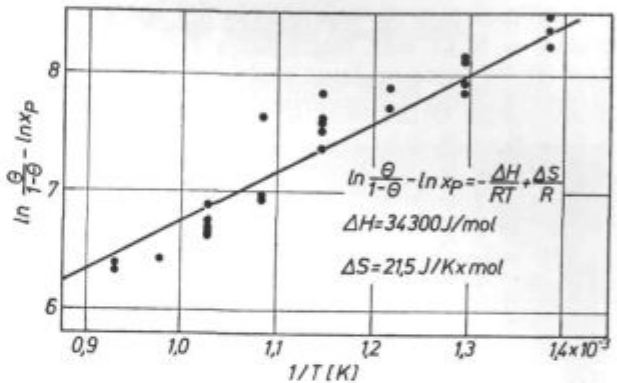
crystal performing low energy electron diffraction (LEED) and AES measurements.

Fig. 4 combines the LEED-pattern of P on the (100) surface with the corresponding AES-spectrum. The LEED pattern indicates the formation of a very well developed $c(2 \times 2)$ structure. This structure implies a coverage of 1/2 monolayer P. Therefore the peak height ratio $A_P(120)/A_{Fe}(650) = 1$ corresponds to the degree of coverage $\Theta = 0.5$ and a surface concentration $\Delta = 6 \cdot 10^{14}$ P-atoms/cm². However, this calibration is valid only for our special measuring conditions.

Grain boundary segregation of P in α -iron

Seven binary Fe-P alloys were prepared, their composition is given in Table 1.

The samples were annealed at different temperatures within 400–800 °C range. Fig. 5 demonstrates the grain boundary concentration of P in de-



Slika 6

Urednotenje proste entalpije segregacije po Mc Leanovi enačbi.

Fig. 6

Evaluation of the free enthalpy of segregation of P according to the Mc Lean equation.

pendence on equilibration temperature. The grain boundary enrichment increases with decreasing temperature and with increasing bulk concentration. According to our calibration the maximum coverage with P on one side of a fractured grain boundary is 1/2 monolayer. If we assume an equal distribution of segregated P on both sides we can conclude that the maximum content of P in a grain boundary is one monolayer.

The grain boundary segregation of P obeys the Langmuir – Mc Lean equation:

$$\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln X_P$$

ΔH — segregation enthalpy

ΔS — segregation entropy

X_P — bulk concentration of P

A logarithmic plot of our results vs. reciprocal temperature according to this equation is shown

gatitev po mejah raste, ko se znižuje temperatura in raste volumska koncentracija. V skladu z našo kalibracijo je največje pokritje s P na eni strani prelomljene kristalne meje 1/2 enega sloja atomov. Če predpostavimo, da je enaka porazdelitev fosforja na obeh straneh, lahko zaključimo, da največja koncentracija P na meji ustreza enemu sloju atomov. Segregacija P na meji ustreza Langmuir-Mc Leanovi enačbi:

$$\ln \frac{\Theta}{1-\Theta} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln X_p$$

ΔH — entalpija segregacije

ΔS — entropija segregacije

X_p — volumska koncentracija P

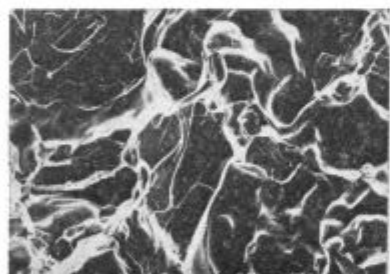
Logaritmičen prikaz naših rezultatov v odvisnosti od recipročne temperature skladno s to enačbo je prikazan na sliki 6. Iz tega diagrama smo ocenili, da je prosta entalpija segregacije:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -34300 - 21,5 T \text{ (kJ/mol).}$$

Prosta entalpija za segregacijo pri 600 °C je približno -53 kJ/mol. Segregacija P povzroča krhkost (sl. 7). Vrsta preloma se drastično spremeni iz intrakristalnega v interkristalni, ko raste koncen-



$X_p^g = 100\%$



$X_p^g = 25\%$



$X_p^g = 7\%$

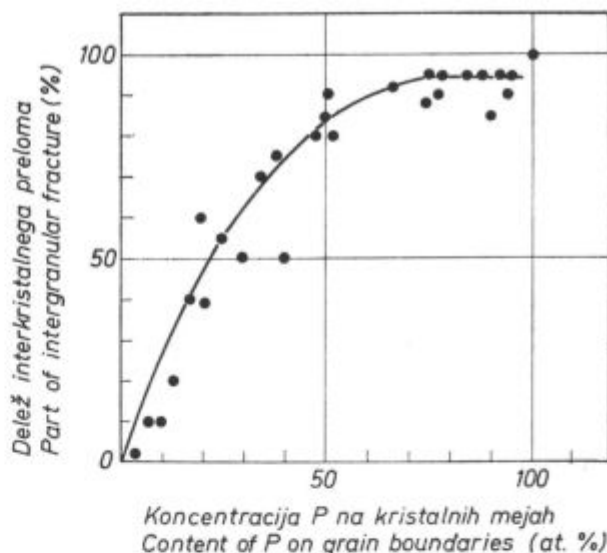
100 μm

Slika 7

SEM mikrofraktografije vzorcev z različno interkristalno koncentracijo P.

Fig. 7

SEM-fractographs of specimens with different grain boundary concentration of P.



Slika 8

Sprememba interkristalne koncentracije P in Cr v odvisnosti od temperature za Fe-P in Fe-Cr-P zlitine.

Fig. 8

Variation of intergranular concentration of P and Cr with annealing temperature for Fe-P and Fe-Cr-P alloys.

in Fig. 6. From this diagram we estimated the free enthalpy of segregation to be

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -34300 - 21,5T \text{ kJ/mole.}$$

The free enthalpy of segregation at 600 °C is about -53 kJ/mole.

Segregation of P causes embrittlement (Fig. 7). The fracture mode changes drastically from transgranular to intergranular with increasing grain boundary concentration of P. In Fig. 8 the part of intergranular fracture is plotted in dependence on the grain boundary concentration of P.

We also investigated the depth profile of segregated P in the grain boundary by means of Ar-sputtering and field ion microscopy³. The experiments proved that P is enriched mainly in the first layer.

Grain boundary segregation of P in an Fe-Cr alloy

Commercial steels are multicomponent systems in which interactions occur between several impurities and alloying elements. Guttman⁴ developed a model describing the segregation in multicomponent systems, putting forward the idea of »synergistic cosegregation«, i. e. enhanced segregation by attractive interaction of segregating species. Some authors have assumed cosegregation of Cr and P in steels⁵.

The grain boundary segregation of P for an Fe-Cr alloy containing 2.2 % Cr and 0.047 % P was measured in order to clarify the role of Cr in the segregation behaviour of P. In Fig. 9 the normalized Auger peak height ratios of P and Cr are plotted vs. temperature. The grain boundary concentration of Cr lies only slightly above the bulk

tracija fosforja. Na sliki 8 smo prikazali razmerje med deležem interkristalnega preloma in interkristalno koncentracijo fosforja.

Raziskali smo tudi globinski profil segregiranega P s pomočjo razprševanja z argonom na kristalni meji in s poljsko ionsko mikroskopijo³. Preizkus je pokazal, da je fosfor obogaten predvsem v prvem sloju.

2. Segregacija P po mejah v zlitini Fe-Cr

Komercialna jekla so večkomponentni sistemi, v katerih prihaja do interakcij med različnimi nečistočami in zlitinskimi elementi. Guttmann⁴ je razvil model, ki opisuje segregacijo v večkomponentnih sistemih, in oblikoval zamisel o »sinergistični kosegregaciji«, to je povečani segregaciji zaradi privlačnostne interakcije segregiranih elementov. Nekateri avtorji so predpostavili kosegregacijo Cr in P v jeklih⁵.

Izmerili smo segregacijo P na kristalni meji v zlitini Fe-Cr z 2,2 % Cr in 0,074 % P z namenom, da pojasnimo vlogo Cr v segregacijskem obnašanju P. Na sl. 9 je prikazano razmerje med višino normaliziranega Augerovega pika za P in Cr in temperaturo. Interkristalna koncentracija Cr je le malo nad volumsko koncentracijo. Izmerjena interkristalna koncentracija P se v temperaturnem območju med 500 in 800 °C dobro ujema s tistimi, ki so bile izmerjene v ekvivalentni Fe-P binarni zlitini (sl. 9). Zato lahko zaključimo, da je interakcija med Cr in P le zelo šibka.

3. Tekmovalni efekt med P in C

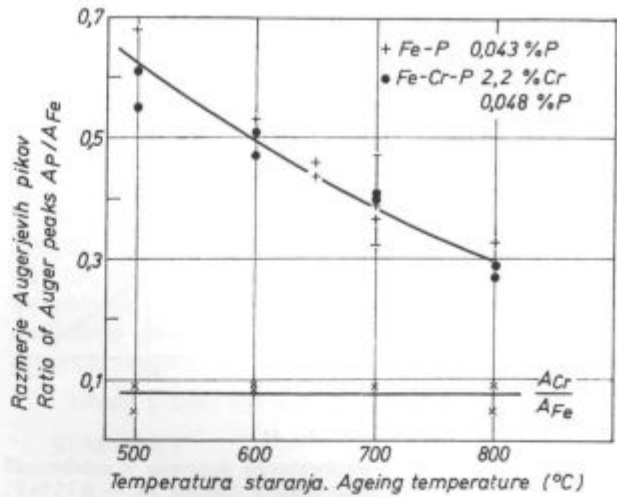
Tauber in Grabke⁶ sta dognala, da zaradi tekmovanja v interkristalni segregaciji dušik in ogljik odrineta S, segregiran v železu.

Raziskali smo vpliv C in N na segregacijo P. Vzorce iz binarne Fe-P zlitine smo naogljčili v toku zmesi CH_4/H_2 pri 600 °C. Raznotežje pri določeni temperaturi in določen parcialni tlak CH_4 proti H_2 vodi do točno določene aktivnosti ogljika v kovini. V takih vzorcih oba elementa, ogljik in fosfor, segregirata po kristalnih mejah.

Slika 10 kaže razmerje normaliziranih višin pikov za P in C v odvisnosti od volumske koncentracije ogljika. Z naraščanjem koncentracije ogljika pada interkristalna koncentracija P in raste koncentracija C.

Naši rezultati kažejo, da je P odrinjen s kristalne meje zaradi odbojne C-P interakcije.

Rezultat te odbojne reakcije je sprememba v načinu preloma, ki jo prikazuje slika 11. Povečano volumsko koncentracijo ogljika spremlja zmanjšanje deleža interkristalnega preloma, kar seveda kaže, da je material manj krhek. Fe-P vzorci kažejo več interkristalnega preloma kot vzorec, ki vsebuje C, celo če je v obeh primerih enaka koncentracija fosforja na kristalni meji.



Slika 9

Delež interkristalnega preloma v odvisnosti od interkristalne koncentracije P.

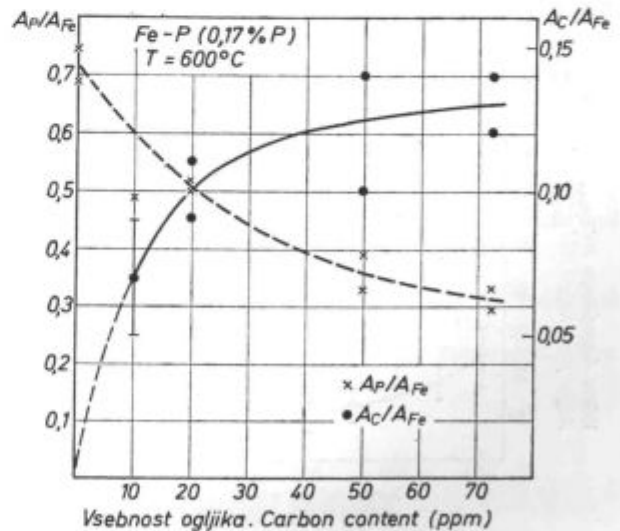
Fig. 9

Percentage of intergranular fracture as a function of P-grain boundary concentration.

concentration. The detected grain boundary concentrations of P within 500–800 °C temperature range are in good agreement with the values for an equivalent Fe-P binary alloy (Fig. 9). One can conclude that the interaction between Cr and P is only very weak.

Competition effect between P and C

The existence of competition effect in grain boundary segregation has been established by Tauber and Grabke⁶ who found that sulfur in iron segregated can be displaced by nitrogen and carbon.

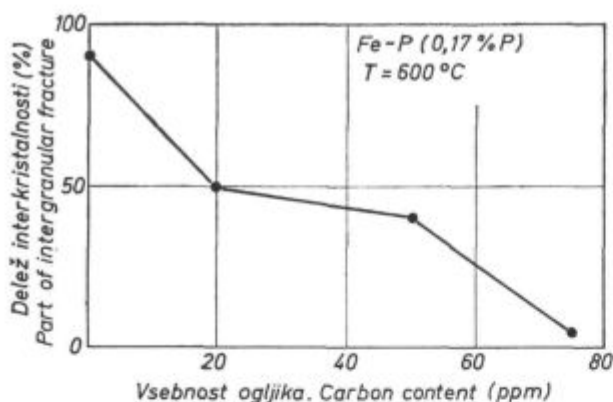


Slika 10

Spremembe interkristalne koncentracije P in C v odvisnosti od vsebnosti ogljika (zlitina Fe — 0,17 % P žarjena pri 600 °C).

Fig. 10

Variation of intergranular concentration of P and C with carbon bulk concentration (Fe — 0.17 % P alloy, annealed at 600 °C).



Slika 11

Sprememba deleža interkristalnega preloma v odvisnosti od volumske koncentracije ogljika (zlitina Fe — 0,17 % P, žarjena pri 600 °C).

Fig. 11

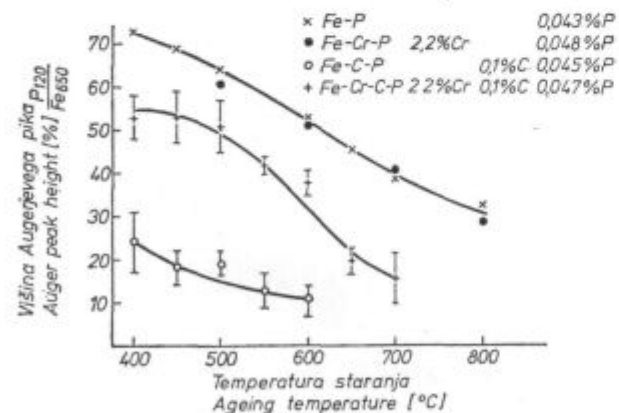
Variation of the percentage of intergranular fracture with carbon bulk concentration (Fe — 0.17 % P alloy, annealed at 600 °C).

Rezultat dodatka ogljika je torej ne samo odri-njenje P, ampak tudi povečanje interkristalne kohezije zaradi prisotnosti ogljika na kristalni meji. Naj omenimo še, da smo dobili kvalitativno enake rezultate v odzivnem efektu za N-P interak-cijo, vendar je bil pozitiven efekt dušika na kohe-zijo manj poudarjen.

4. Segregacija P po kristalnih mejah v sistemu Fe-Cr-C-P

Ogljikova jekla ne kažejo popustne krhkosti zaradi fosforja. To razlagajo z odzivnim efektom ogljika. Dodatek Cr ali drugih legirnih elementov pa lahko privede do krhkosti v malo legiranih in v visoko legiranih jeklih.

Pregledali smo segregacijo P v štirikompo-nentnem sistemu Fe-Cr-C-P. Zlitina je imela 2,2 %



Slika 12

Sprememba interkristalne koncentracije P v odvisnosti od temperature žarjenja v zlitinah Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P in Fe-Cr-C-P.

Fig. 12

Variation of grain boundary concentration of P with annealing temperature in Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P and Fe-Cr-C-P alloys.

Now we have investigated the influence of C and N on P-segregation. Samples of the binary Fe-P alloys were carburized in flowing CH₄/H₂ mixtures at 600 °C. Equilibration at a given temperature and fixed partial pressure ratio of CH₄ to H₂ lead to a well defined carbon activity within the bulk.

In such samples both carbon and phosphorus segregate to the grain boundaries.

Fig. 10 shows the normalized peak height ratios of P and C as a function of carbon bulk concentration, with increasing carbon concentration the grain boundary concentration of P decreases and the grain boundary concentration of C increases.

Our results prove that P is displaced from the grain boundary due to repulsive C-P interaction.

The effect of this displacement reaction is a change in fracture mode which is seen in Fig. 11. Increasing carbon bulk concentration is accompanied by a decrease in the amount of intergranular fracture indicating that the material is now less brittle. The Fe-P specimens show more intergranular fracture than the specimens containing C, even if the grain boundary concentration of P is the same.

Therefore, the effect of carbon addition is not only a displacement of P but also an increase in grain boundary cohesion resulting from the presence of carbon in the grain boundary. It should be mentioned that we obtained qualitatively the same results for N-P interaction with respect to the displacement effect, but the positive effect of nitrogen on cohesion was less pronounced.

Grain boundary segregation of P in the Fe-Cr-C-P system

Plain carbon steels do not show temper embrittlement by phosphorus. This can be explained by the displacement effect of C. However, the addition of Cr and other alloying elements can lead to an embrittlement of low alloyed and high alloyed steels.

We have examined P segregation in the four component system Fe-Cr-C-P. The alloy contained 2.2 % Cr, 0.1 % C and 0.048 % P. The grain boundary concentration of P as a function of annealing temperature is given in Fig. 12. The diagram also shows the corresponding results for Fe-C-P, Fe-Cr-P and Fe-P alloys. All alloys contain nearly the same amount of P in the bulk. The grain boundary concentration of P is high in all cases, except for the alloy Fe-C-P where carbon can displace P from the grain boundary. This displacement obviously does not occur in the Fe-Cr-C-P alloy. An interpretation of this result in terms of Cr-P cosegregation is not possible. We propose another explanation.

The precipitation of chromium carbides diminishes the concentration of dissolved C. This prevents the displacement of P by C. Chromium

Cr, 0,1 % C in 0,048 % P. Koncentracija P na kristalni meji je prikazana kot funkcija temperature žarjenja na sliki 12. Diagram prikazuje tudi ustrezne vrednosti za zlitine Fe-C-P, Fe-Cr-P in Fe-P. Vse zlitine imajo približno enako volumsko koncentracijo P. Interkristalne koncentracije P so visoke v vseh primerih, izjema je zlitina Fe-C-P, kjer ogljik odrija P s kristalnih mej. Odrivanja očitno ni v zlitini Fe-Cr-C-P. Interpretacija teh ugotovitev ni mogoča na osnovi kosegregacije, zato predlagamo drugo razlago.

Precipitacija kromovih karbidov zmanjša koncentracijo raztopljenega C. To prepreči, da bi ogljik odrinil fosfor. Kromovi karbidi precipitirajo po mejah in po volumnu. Zato se opazi povečan Augerov signal za Cr na interkristalnih prelomih, kjer je prisoten tudi ogljik. Prisotnost kromovih karbidov po mejah je bila potrjena z metalografskimi raziskavami in z razpršilnimi preizkusi. Naši preizkusi razlagajo dejstvo, da so popustni krhkosti podvržena malo legirana jekla, ki vsebujejo karbidotvorne elemente, na primer Cr, Mo, Mn itd., medtem ko ogljikova jekla niso krhka tudi pri relativno visokih količinah P.

C. REZIME

1. P segregira po Mc Leanovi enačbi. Delež interkristalnega preloma raste s koncentracijo P po kristalnih mejah.

2. Med Cr in P je le zelo rahla interakcija. Opazili nismo nobene kosegregacije.

3. C odrija P s kristalnih mej in s tem povečuje interkristalno kohezijo.

4. V prisotnosti kroma ni odzivnega efekta C. Izločanje Cr karbidov zmanjšuje koncentracijo raztopljenega C, zato pride do segregacije P in krhkosti.

5. Izsledki razlagajo dejstvo, da v ogljikovih jeklih ni krhkosti zaradi P. Vendar lahko P inducira popustno ali lezno krhkost v malo legiranih jeklih, ki vsebujejo Cr ali druge karbidotvorne elemente.

Zahvala

Za finančno podporo »Evropske skupnosti za premog in jeklo« s pogodbo št. 7210. MA/107 se najlepše zahvaljujemo.

RAZPRAVA

Ph. Aubrun, Sollac, Florange

Ali je normalno, da jekla za globoko vlečenje z visoko mejo plastičnosti in z 0,06 % C in 0,08 % P ne kažejo nobene krhkosti?

H. Erhart

To vprašanje razlagajo naše meritve. Krhkost zlitine Fe-P se zmanjša z dodatkom majhnih koli-

carbides precipitate in the bulk as well as in the grain boundaries. Therefore, an enhanced Auger signal of Cr is observed for the grain boundary fracture surfaces, but carbon is also present. The existence of chromium carbides in the grain boundaries was confirmed by metallographic investigations and sputtering experiments.

Our experiments explain the fact that low alloyed steels containing carbide forming elements like Cr, Mo, Mn etc. exhibit temper embrittlement by phosphorus while plain carbon steels do not embrittle even if they contain relatively high P-concentrations.

SUMMARY

1. P segregates according to the Mc Lean equation. The part of intergranular fracture increases with P-grain boundary concentration.

2. There is only a very weak interaction between Cr and P. (No cosegregation is observed.)

3. C displaces P from the grain boundaries and improves intergranular cohesion.

4. The displacement effect of C is suspended by the presence of Cr. The precipitation of Cr-carbides diminishes the concentration of dissolved C, so that P-segregation and embrittlement occurs.

5. The observations explain the fact that in plain carbon steels no embrittlement by P occurs. However, in low alloyed steels with Cr or other carbide forming elements temper embrittlement or creep embrittlement can be induced by P.

Acknowledgement

The financial support by the »European Community for Coal and Steel« under the contract No. 7210. MA/107 is gratefully acknowledged.

Literatura - References

1. M. P. Seah: Surface Science 53 (1975) 168.
2. D. F. Stein: Am. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 123.
3. T. Sakurai, Y. Kuk, H. J. Grabke, A. K. Birchenall and H. W. Pickering, Scripta Met. in press.
4. H. Guttman: Surface Science 53 (1975) 213.
5. R. A. Mulford, C. J. Mc Mahon Jr., D. P. Pope and H. C. Feng, Metallurg. Trans. 7A (1976) 1183.
6. G. Tauber and H. J. Grabke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 298.

DISCUSSION

Ph. Aubrun, Sollac, Florange

Is it normal that steels for deep drawing with high limit of elasticity and with 0.06 % C and 0.08 % P do not show any fragility.

H. Erhart

This observation is well explained by our measurements. The embrittlement of Fe-P alloys

čin C zaradi tekmovanja med P in C na kristalnih mejah (sl. 10 in 11). 0.06 % C je zadosti, da se prepreči krhkost zaradi segregacije P v nelegiranem jeklu.

S. Engineer, Thyssen, Edelstahlwerke, Krefeld

Imam vprašanje glede vaše predzadnje slike. Ali se lahko razlaga tako, da se v jeklu z 0.3 % C ne pojavi krhkost zaradi fosforja?

H. Erhart

Ta razlaga je veljavna le za jekla, ki nimajo elementov karbidotvorcev. Segregacija P po kristalnih mejah se izvrši v tekmovanju z obogatitvijo s C. Dodatek elementov, ki niso karbidotvorci, na pr.: Ni, Si itd., ne zmanjša količine raztopljenega C. V takih zlitinah je majhna občutljivost za krhkost.

Dodatek elementov karbidotvorcev, npr. Cr, Mn, itd., zmanjša količino raztopljenega C in vodi k manj poudarjenemu izpodrinjenju P s C. To dokazuje sl. 12. Intenziteta segregacije P v zlitini Fe-Cr-C-P je mnogo večja kot v zlitini Fe-C-P. Jekla, ki imajo zadostne količine elementov karbidotvorcev, so podvržena krhkosti zaradi P, četudi je vsebnost C velika.

C. Goux, ESNM, Saint Etienne

Omenili ste, da ogljik in dušik povečujeta trdnost kristalnih mej v železu. Ali mogoče veste za druge elemente, ki imajo podoben učinek, na primer bor?

H. Erhart

Ni nam znano, ali so poleg C in N še drugi elementi, ki lahko povečajo kohezijo kristalnih mej. Tudi dosedaj ni jasen vpliv bora. Pri nas nismo raziskovali segregacijskega ponašanja bora in njegovega vpliva na interkristalno kohezijo.

F. Vodopivec

Razumel sem, da se lahko segregacija fosforja razvije do enega sloja fosforja ali fosfida po kristalnih mejah. Težko si predstavljam, kakšne so mehanske lastnosti takega železa. Ali nam lahko o tem poveste kaj več?

H. Erhart

Pri relativno visokih koncentracijah fosforja in po toplotni obdelavi v določenem intervalu temperature se lahko kristalne meje nasitijo z enim slojem fosforja. To je pokazala spektroskopija Augerovih elektronov in se lahko potrdi s poljsko ionsko mikroskopijo. Po kristalnih mejah ni prisoten fosfid, temveč dvodimenzionalen sloj atomov (ali ionov) fosforja. Prav gotovo je kohezija takih kristalnih mej zelo majhna in je material zelo krhek.

is reduced by addition of low amounts of C due to competition between C and P in the grain boundaries (fig. 10, 11). 0.06 % C is sufficient to prevent embrittlement caused by P segregation in an unalloyed steel.

S. Engineer, Thyssen, Edelstahlwerke, Krefeld

I have a question to your second last slide. Could one interpret it in such a way, that in a steel with 0.3 % C embrittlement due to phosphorus does not occur?

H. Erhart

This interpretation is correct only for steels containing no carbide forming elements. Grain boundary segregation of P occurs in competition with enrichment by C. The addition of non-carbide forming elements, like Ni, Si, etc., does not reduce the amount of dissolved C. In such alloys the susceptibility to embrittlement is low.

The addition of carbide forming elements like Cr, Mn, etc., reduces the amount of dissolved C leading to a less pronounced displacement of P by C. This is demonstrated in fig. 12. The segregation level of P in Fe-Cr-C-P alloy is much higher than in Fe-C-P alloy. Steels containing sufficient amounts of carbide forming elements show embrittlement due to P — even if the carbon concentration is high.

C. Goux, ESNM, Saint Etienne

You have mentioned that carbon and nitrogen improve the strength of grain boundaries in iron. Do you know if there are other elements which have the same effect, possibly boron?

H. Erhart

We do not know whether there are other elements beside C and N which can improve the cohesion of grain boundaries. Also the effect of boron is not clear as yet. Neither the segregation behaviour of B nor its effect to grain boundary cohesion were investigated by us.

F. Vodopivec

I have understood that the segregation of phosphorus could develop to a monolayer of phosphorus or phosphide at the grain boundaries. I can hardly form an idea of the mechanical properties of such iron. Could you give us more details?

H. Erhart

For relatively high phosphorus concentrations and after heat treatment within certain temperature range the grain boundaries of iron or steel can become saturated with a monolayer of phosphorus. This was found by Auger-electron spectroscopy and could be confirmed by field-ion-microscopy. It is not a phosphide which is present at the grain boundary, but a virtually two dimensional layer of phosphorus atoms (or ions). Certainly the cohesion of such grain boundaries is very low and the material is very brittle.

Popustna krhkost konstrukcijskih jekel zaradi nečistoč

Ph. Dumoulin,* M. Guttman*

A. REVERZIBILNA POPUSTNA KRHKOST (RTE)

Najboljši primer za poslabšanje lastnosti kristalnih mej zaradi nečistoč je RTE konstrukcijskih jekel, zato ker so segregacijske značilnosti in njihovo razmerje do krhkosti zelo skrbno in natančno raziskani in tudi zato, ker ima krhkost tako značilne in splošne karakteristike, da daje predstavo tudi o tem, kar lahko pričakujemo v drugih sistemih zlitin in lastnosti^{1,3,4}:

— prvič, segregacijski pojav je zelo kompleksen, ker segregira skupaj in podobno cela vrsta elementov, od neželenih do namerno dodanih zlitinskih elementov;

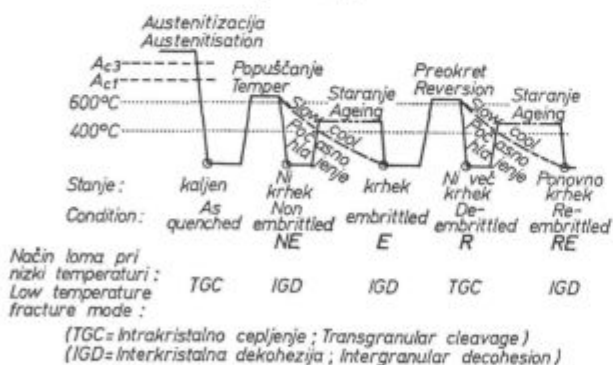
— dalje, razmerje med segregacijo in krhkostjo je kompleksno; slednjo določa konkurenčen efekt sestave kristalnih mej in volumske sestave;

— tretjič, segregacije spreminjajo različne uporabne lastnosti istega jekla.

RTE se pojavi v značilni obliki, ko se kaljeno in popuščeno jeklo stara ali se počasi ohlaja skozi temperaturno območje med 400 in 600 °C (sl. 1). Značilno za krhkost je:

— povišanje prehodne temperature žilavi-krhki lom (TT) pri udarnem preizkusu, ne da bi se opazno spremenile natezne lastnosti pri temperaturi ambienta;

— zaradi nje se spremeni način preloma pri nizki temperaturi od intrakristalnega cepljenja na interkristalen krhek prelom;



Slika 1

Definicija pogojev za toplotno obdelavo pri RTE.

Fig. 1

Definition of the heat treatment conditions in RTE.

Impurity induced temper embrittlement of structural steels

A. REVERSIBLE TEMPER EMBRITTEMENT (RTE)

The best example of impurity-induced impairment of grain boundary properties is certainly that of RTE of structural steels, since it is the phenomenon in which the segregation pattern and its relations with embrittlement have been studied very thoroughly and accurately, and also because its properties exhibit typical and general characters which shed light on what can be expected from other alloy systems and properties^{1,3,4}:

— first, the segregation process itself is quite complex since a wide variety of elements, unwanted residuals as well as intentionally added species segregate together and in a mutually dependent way;

— next, the relationship between segregation and brittleness is also complex since the latter is determined by the concurrent effects of grain boundary composition and bulk microstructure;

— thirdly, these very same segregations alter a wide variety of other engineering properties of the same steel.

RTE in its typical form appears when a quenched and tempered low-alloy steel is aged, or slowly cooled through the temperature range 400—600 °C, fig. 1. It is characterized by:

— an increase in the ductile-brittle transition temperature (TT) in impact tests without any apparent loss in room-temperature tensile properties;

— the concomitant change of the low temperature fracture mode from transgranular cleavage to intergranular brittle fracture;

— its reversible character, that is, the possibility to de-embrittle the steel by reheating it above the embrittling range (say, 650 °C) and cooling it rapidly to room temperature, then to re-embrittle it again, and so forth.

1. Segregation of embrittling impurities

This embrittlement is basically induced by the segregation to the high angle grain boundaries of the α -phase of non metallic impurities »I« of groups IV A and V A of the periodic table, P, Sb, Sn, Si, (As?), fig. 2, and it is generally observed^{5,6} that the embrittlement, i.e. the transition temperature shift ΔTT increases quasi linearly with the concentration of impurities segregated at the boun-


* Centre des matériaux, ENSPM, BP 87, 91003 EVRY, Cedex, France


— krhkost je reverzibilne narave, zato se lahko krhkost odpravi iz jekla z ogrevanjem nad področje krhkosti (npr. 650 °C) in hitrim ohlajanjem na temperaturo ambienta, nato pa se lahko ponovno ustvari in tako dalje.


1. Segregacija nečistoč, ki povzročajo krhkost

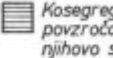
Krhkost povzroča segregacija nemetalnih nečistoč »I« iz skupin IV A in V A periodičnega sistema: P, Sb, Sn, Si (As?) (sl. 2) na velikokotnih mejah α faze. Ugotovljeno je bilo^{5, 6}, da krhkost, oz. premik prehodne temperature ΔTT , raste skoraj linearno z koncentracijo nečistoč, ki so obogatene na meji (sl. 3). Na osnovi te čisto empirične odvisnosti se lahko definira neka »krhkostna moč« EP_I za vsako nečistočo I kot naklon črt v odvisnosti med povečanjem prehodne temperature in atomskim procentom I na kristalni meji. Na sliki 3 vidimo, da je EP za Sb in Sn mnogo večji kot za P. Podobne odvisnosti so ugotovili za različna malo legirana jekla, npr.: 1,5 Ni-Cr in 1,5 Mn-Cr-Ni-Mo jekla⁶ (16 NC 6 in 16 MCND 6 po francoskih standardih) (sl. 4). Tolažljivo je, da črte povprečnih kvadratnih korenov v teh diagramih sekajo vertikalno os pri vrednostih, ki so točno enake izmerjenim vrednostim za nekrhko stanje vsakega jekla brez interkristalnega preloma, pri katerem so le zelo nizke segregacije P. To obnašanje ni specifično samo za malo legirana jekla, ugotovljeno je bilo tudi v martenzitem 13 % Cr nerjavnem jeklu^{7, 8} (sl. 5). Tipično RTE so dokazali tudi v feritnem litem železu⁹. Segregacije, ki nastopajo

H																	He
Li	Be								B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

 Element povzroča krhkost. Embrittling element.

 Kosegregira z elementi, ki povzročajo krhkost in povečuje krhkost. Co-segregates with embrittling element and enhances segregation.

 Izgleda, da povečuje kohezijo kristalnih mej. Appears to increase grain boundary cohesion.

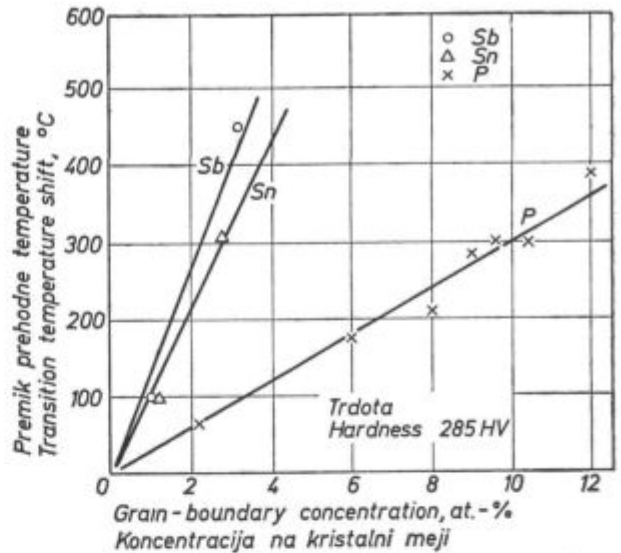
 Kosegregira z elementi, ki povzročajo krhkost in inhibira njihovo segregacijo s tem, da jih odriava v notranjost zrn; tudi povečuje kohezijo kristalnih mej. Co-segregates with embrittling element but rather inhibits its segregation by scavenging it in grain interior; also increases boundary cohesion.

Slika 2

Periodni sistem s prikazom vloge različnih elementov v RTE (po ref. 1, modificirano)

Fig. 2

Periodic chart showing the role various elements play in RTE (after ref. 1, modified).



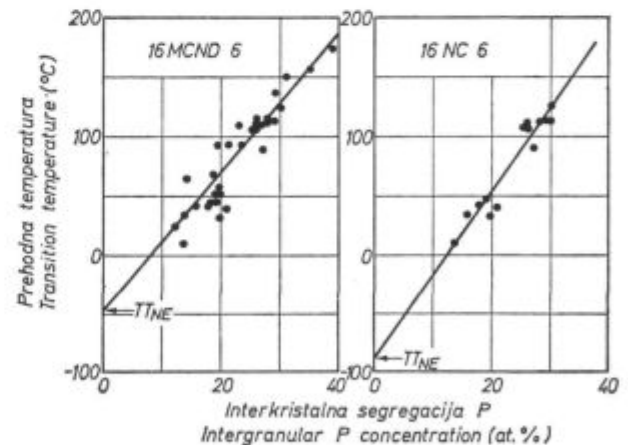
Slika 3

Sprememba v premiku prehodne temperature TT z interkristalno segregacijo metaloidov v Ni-Cr malolegiranih jeklih (3340) (po ref. 5).

Fig. 3

Variation of transition temperature shift TT with intergranular segregation of metalloids in Ni-Cr low alloy steels (3340) (after ref. 5).

dary, fig. 3. On the basis of this purely empirical relationship, an »embrittling potency« EP_I can be defined for each impurity I as the slope of these lines, i. e. the increase in transition temperature per atomic percent of I at the boundary. Fig. 3 shows that the EP of Sb and Sn is much larger than that of P. Similar relationships have been obtained with various low alloyed steels, e. g. 1.5 Ni-Cr and 1.5 Mn-Cr-Ni-Mo steels (16 VC 6 and 16 MCND 6 respectively according to the French standards⁶, fig. 4, and it is quite comforting that the mean square root lines shown on these dia-

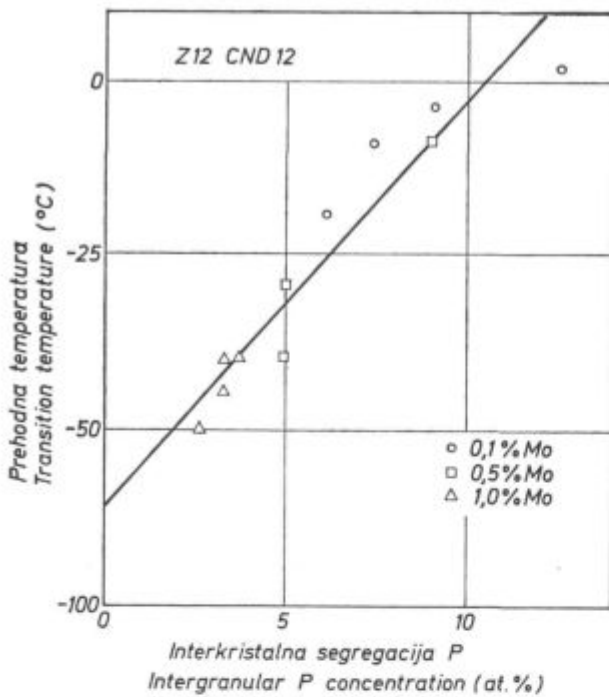


Slika 4

Sprememba prehodne temperature TT z interkristalno segregacijo fosforja v Ni-Cr in Mn-Cr-Ni-Mo malolegiranih jeklih (po ref. 6).

Fig. 4

Variation of transition temperature TT with intergranular segregation of phosphorus in Ni-Cr and Mn-Cr-Ni-Mo low alloy steels (after ref. 6).



Slika 5

Sprememba prehodne temperature TT z interkristalno segregacijo fosforja v 12% Cr martenzitnem nerjavnem jeklu z različnimi dodatki molibdena (po ref. 8).

Fig. 5

Variation of transition temperature TT with intergranular segregation of phosphorus in 12% Cr martensitic stainless steel containing various Mo additions (after ref. 8).

v RTE, so neravnotežnega tipa. Začetna segregacija namreč raste, ko se dviga temperatura staranja (sl. 6 levo) in sledi temperaturna odvisnost koeficienta volumske difuzije. Maksimalna (stalno stanje) interkristalna koncentracija pri tem pada (sl. 6 desno), in to razlaga reverzibilnost krhkosti pri visokih temperaturah feritnega območja.

2. Vpliv kovinskih dodatkov

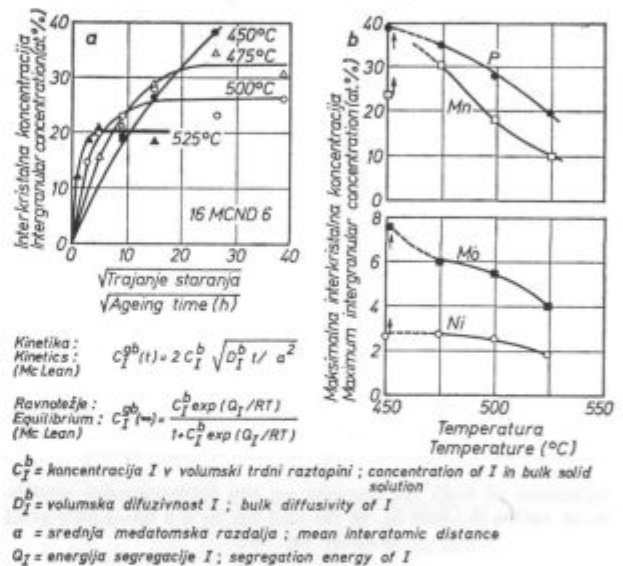
Vpliv dodatka prehodnih kovin »M«: Cr, Mn, Ni in Mo je bistven, da bi razumeli RTE. Ti elementi namreč sodelujejo v treh osnovnih značilnostih pojava: spreminjajo segregacijo nečistoč I, direktno vplivajo na kohezijo kristalnih mej in kontrolirajo mikrostrukturo.

Vsi kovinski elementi lahko kosegregirajo z nečistočami (sl. 6 desno).

a) V nekaterih primerih se segregacija obeh vrst atomov medsebojno pospešuje, kot prikazuje sl. 7¹⁰. Količina niklja na kristalnih mejah raste s količino Sb na kristalnih mejah in v matriksu. Vendar segregacija Ni povečuje segregacijo Sb, ker hitrost bogatenja Sb na mejah β_{Sb} ne bi naraščala strmo v odsotnosti Ni, ampak bi verjetneje padala počasi, kot kaže črtkana črta, ki ustreza ravnotežni binarni segregaciji po McLeanovi enačbi². Lahko se pokaže^{1,2} s pomočjo enostavnega termodinamičnega modela, da je vzrok za ta sinergistični

grams intercept the vertical axes at values exactly equal to the measured values of the non-embrittled conditions of each steel, in which no intergranular fracture was observed and very low P segregations were effectively expected. This type behaviour is not specific to low alloyed steels, and has been observed in martensitic 13% Cr stainless steels^{7,8}, fig. 5. Typical RTE has been shown to occur in ferritic cast iron⁹ also.

The segregations involved in RTE are of the equilibrium type since when the ageing temperature is raised the initial segregation rates increase fig. 6 left, following the temperature dependence of the bulk diffusion coefficient, while the maximum (steady state) grain boundary concentrations decrease, fig. 6 right, which accounts for the »reversibility« of embrittlement at higher temperatures of the ferritic range.



Slika 6

Temperaturna odvisnost ravnotežne segregacije (levo) in kinetika interkristalne segregacije (desno) v Mn-Cr-Ni-Mo jeklu (po ref. 6).

Fig. 6

Temperature dependence of equilibrium segregation (left) and segregation kinetics in the grain boundaries (right) of a Mn-Cr-Ni-Mo steel (after ref. 6).

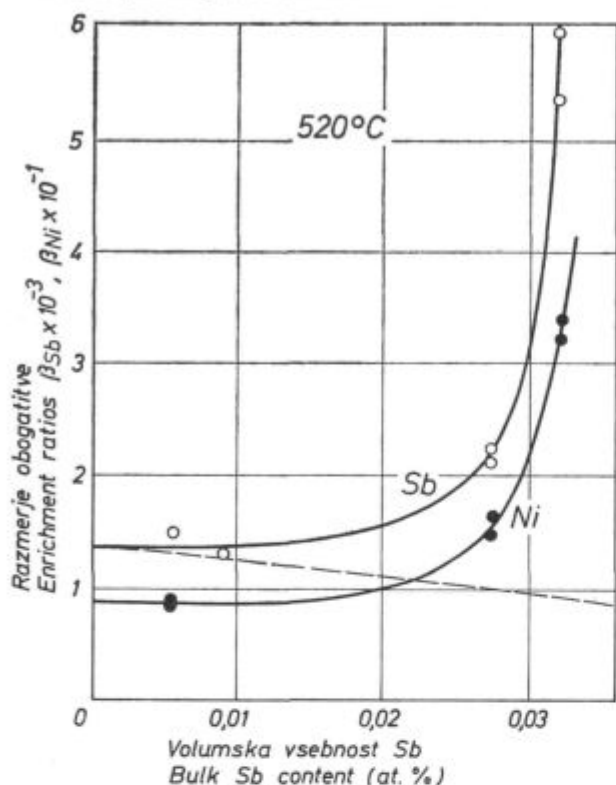
2. Influence of metallic additions

The behaviour of the transition metal additions »M«, Cr, Mn, Ni, Mo is essential to the understanding of RTE since they are involved in three basic features of phenomenon: they alter the segregation of the impurities I, they directly affect the cohesion of grain boundaries, and they control the microstructure.

All metallic elements can co-segregate with the impurities, fig. 6 right.

a — In some cases the segregations of both types of atoms enhance each other, as demonstrated by fig. 7¹⁰. The Ni build-up at the boundaries

efekt v tem, da je kemična interakcija med atomi M in I (po kristalnih mejah) prednostno privlačna v primerjavi z atomi Fe-I.*



Slika 7

Vpliv volumske vsebnosti Sb na razmerja interkristalne obogatitve β_{Ni} in β_{Sb} za Ni in Sb v jeklu s 5 Ni in 1,5 Cr (po ref. 10).

Fig. 7

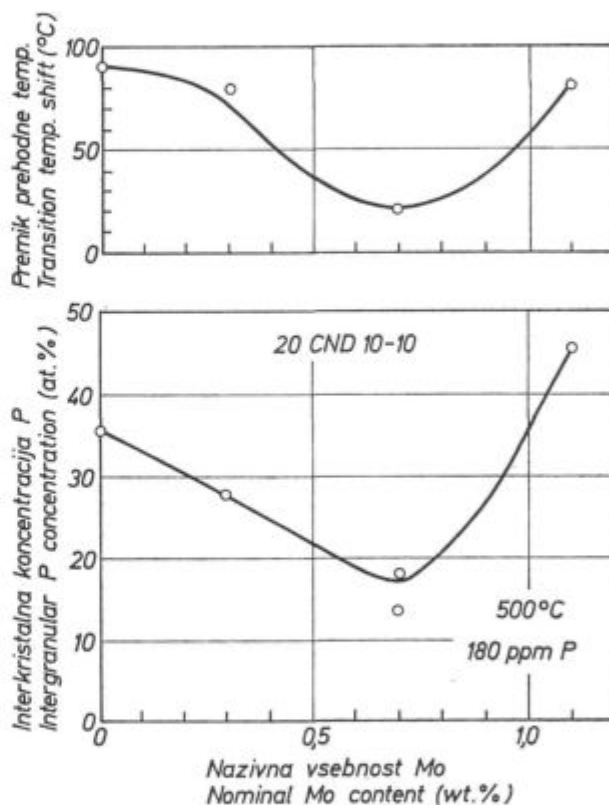
Influence of bulk Sb content on the intergranular enrichment ratios β_{Ni} and β_{Sb} of Ni and Sb in a 5 Ni—1.5 Cr steel (after ref. 10).

Nasprotno, ko postane interakcija M-I močnejša, postane njen učinek močnejši v notranjosti zrn. Ta efekt se upira prejšnjemu, nečistoča lahko ujame prehodno kovino v matriksu in zato se zmanjša segregacija¹⁴. Tako Mo pobere del raztopljenega fosforja z izločanjem fosfida $(Mo, Fe)_3P$ in zato potlači segregacijo P do dodatkov 0,7 % Mo (sl. 8). To deloma razlaga zmanjšanje krhkosti zaradi molibdena v malo legiranih jeklih^{15, 16}. Podoben efekt opažamo v jeklu s 13 % Cr (sl. 5), kjer povečanje vsebnosti molibdena od 0,1 % do 1 % zmanjša oboje, segregacijo P in krhkost po vseh žarjenjih⁸.

b) Segregirani zlitinski elementi tudi neposredno vplivajo na intrakristalen prelom. Tako je v seriji malo legiranih jekel vrste 20 CND 10—10, v katerih se lahko doseže različni nivo Mo segregacije^{15, 16}, porušeno linearno razmerje med P

increases with the Sb content of the matrix and grain boundaries, but the Ni segregation also enhances that of Sb since the Sb enrichment ration β_{Sb} at the boundaries would not increase steeply in the absence of Ni but would rather decrease slowly as shown by the dotted line according to McLean's equation for binary equilibrium segregation². It could be shown^{1, 2}, with the help of simple thermodynamic models that his synergistic effect is due to the fact that the chemical interactions between M and I atoms (in the grain boundaries) are preferentially attractive with respect to the Fe-I ones.*

Conversely, as the M-I interaction becomes larger, its effect in the grain interior becomes more critical: this effect opposes the former since the impurity can now be trapped in the matrix by the transition metal, causing its segregation to decrease¹⁴. In effect, Mo scavenges part of the soluble



Slika 8

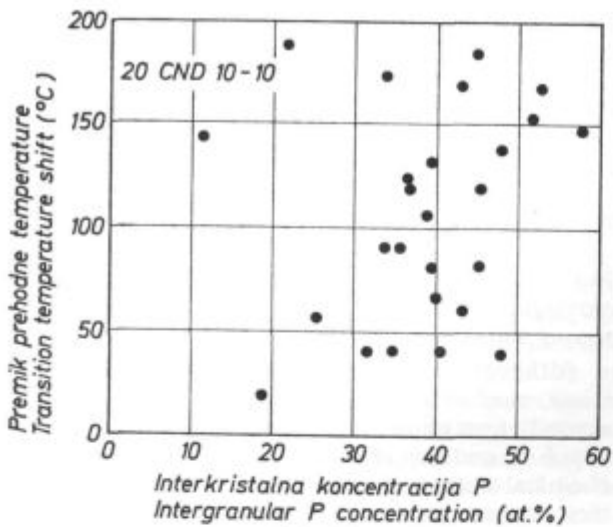
Vpliv volumske vsebnosti Mo na premik prehodne temperature in interkristalno segregacijo P v Cr-Mo-Ni (20 CND 10—10) jeklih (po ref. 15 in 16).

Fig. 8

Influence of bulk Mo content on the transition temperature shift and intergranular P segregation in Cr-Ni-Mo (20 CND 10—10) steels (after ref. 15, 16).

* Čeprav je bil ta idokaz izpeljan na osnovi enostavnega modela regularne raztopine¹¹, se smatra, da je njegova kvalitativna veljavnost splošna. To je bilo pred kratkim potrjeno z uporabo Gibbsove absorpcijske izoterme¹³.

* Although this demonstration was originally carried out on the basis of a simple regular solution model¹¹ its qualitative validity was claimed to be general, which has recently been confirmed using only the Gibbs adsorption isotherm¹³.



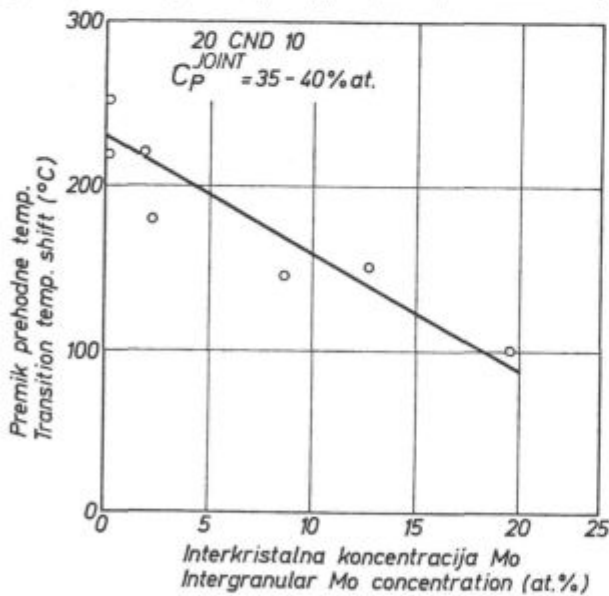
Slika 9

Odsotnost linearne razmerja med TT in interkristalno koncentracijo P v različnih jeklih z Mo vrste 20 CrNi2Mo 10-10 (po ref. 15 in 16).

Fig. 9

Absence of a linear relationship between TT and intergranular P segregation in various Mo-bearing 20 CrNi2Mo 10-10 steels (after ref. 15, 16).

segregacijo in krhkostjo (sl. 9), drugače povedano, krhkostna moč P ni več konstantna. Vendar se pokaže, če upoštevamo segregirano koncentracijo Mo C_{Mo}^{gb} kot novo spremenljivko, da za določeno P segregacijo porast prehodne temperature zaradi povečanja krhkosti ΔTT regularno pada, ko raste C_{Mo}^{gb} (sl. 10); bolj splošno, krhkostna moč P stalno pada, ko se povečuje C_{Mo}^{gb} (sl. 11). Zanimiva je



Slika 10

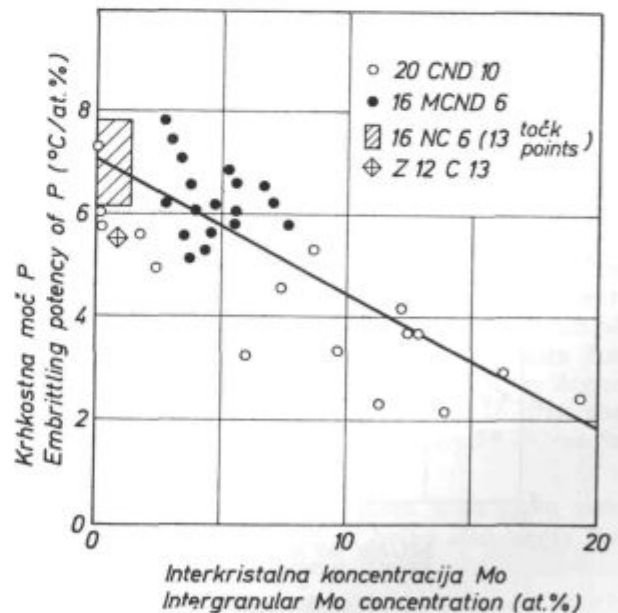
Vpliv segregiranega Mo na krhkost jekel vrste 20 CrNi2Mo 10-10 (izraženo s TT) pri konstantni P segregaciji (po ref. 15 in 16).

Fig. 10

Influence of segregated Mo on embrittlement of 20 CrNi2Mo 10-10 steels (as measured in terms of TT) at constant P segregation (after ref. 15, 16).

phosphorus by precipitating a phosphide (Mo, Fe)₃P and therefore depresses the segregation of P up to additions of 0.7 % Mo, fig. 8, which partly accounts for the de-embrittling effect of Mo in low alloyed steels^{15, 16}. A similar effect is observed in 13 % Cr steels, fig. 5, where the increase in Mo content from 0.1 % to 1 % lowers both the P segregation and embrittlement resulting from each embrittling treatment⁸.

b — The segregated alloying elements also have a direct influence on the grain boundary fracture. Thus in a series of low alloyed 20 CrNi2Mo 10-10 steels where various levels of Mo segregation can be produced^{15, 16}, the linear relationship between P segregation and embrittlement is totally destroyed, fig. 9, in other words the embrittling potency of P is not constant any more. However, when the segregated Mo content C_{Mo}^{gb} is considered as a new variable it appears that for a given P segregation the embrittlement ΔTT regularly decreases with increasing C_{Mo}^{gb} , fig. 10, and more generally that the embrittling potency of P steadily decreases as C_{Mo}^{gb} increases, fig. 11. It is interesting to note that besides very thoroughly investigated 2 1/4 Cr-1 Ni-1 Mo steel (20 CrNi2Mo 10, open circles in fig. 11), several steels of quite different compositions including 13 % Cr martensitic stainless obey this correlation with a satisfactory experimental scatter, considering that existing on transition temperatures and Auger measurements, and the influence of other alloying elements as will be discussed below.



Slika 11

Sprememba krhkostne moči P (EP_T) z interkristalno segregacijo segregiranega Mo (po ref. 6, 8, 15 in 16).

Fig. 11

Variation of the embrittling potency of P, EP_T , with the intergranular concentration of segregated Mo (after ref. 6, 8, 15, 16).

ugotovitev, da ustreza tej korelaciji poleg skrbneje raziskanega jekla 2 1/4 Cr-Ni-1 Mo (20 CND 10, prazni krogi na sl. 11), cela vrsta jekel z različno sestavo, vključno s 13 % Cr martenzitnim nerjavnim jeklom. Pri tem so odstopanja eksperimentalnih meritev temperature in rezultatov Augerjeve analize povsem sprejemljiva ob upoštevanju vplivov drugih legirnih elementov, kar bomo obravnavali v nadaljevanju.

Fizikalna vsebina te čisto empirične odvisnosti še ni znana.

Lahko si predstavljamo, da^{3, 15, 16}

- Mo učinkovito zmanjšuje krhkostni efekt P;
- Mo poveča kohezijo kristalnih mej, kot to stori C v čistem železu^{17, 18, 19};
- tretja možnost je, da Mo pospešuje koristno segregacijo C s kosegregacijo zaradi močne Mo-C interakcije.

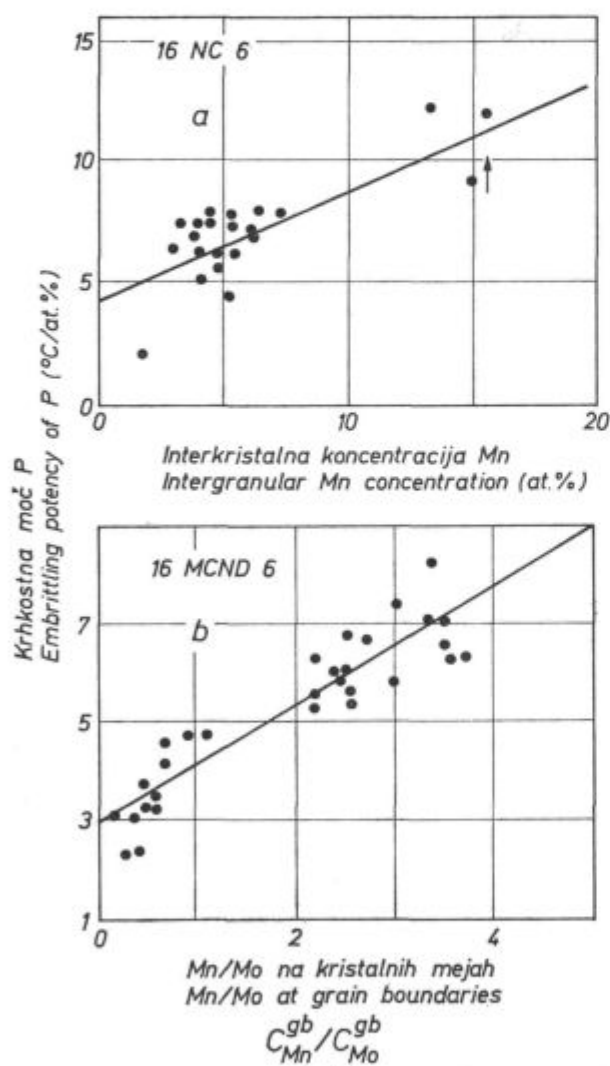
The physical significance of this purely empirical correlation is not known yet. It can be thought that^{3, 15, 16}:

- Mo effectively counteracts the embrittling effect of P;
- Mo intrinsically improves the cohesion of grain boundaries as C does in pure Fe^{17, 18, 19};
- a third possible mechanism would be that Mo promotes the beneficial segregation of C through a co-segregation process driven by a strong Mo-C interaction.

Although it cannot be decided yet which of these mechanisms (or combination of these) is actually operating it is interesting to note that Ti, which is another transition metal with both high chemical activity and high cohesive energy, exhibits the same two effect on Sb-induced embrittlement as Mo does on that due to P, i.e. Ti scavenges the impurity in the bulk and lowers its embrittling effect at the boundaries²⁰.

A behaviour opposite to that of Mo and Ti is that of Mn whose segregation induces an apparent enhancement of the embrittling potency of P, fig. 12a,⁶ and in a steel containing both Mo and Mn the embrittling potency of P is a complex function of the segregation of both elements, fig. 12b, decreasing with the former and increasing with the latter. In the case of Mn again it is not known yet whether its deleterious effect exerts itself intrinsically on the cohesion of the boundaries or only in the presence of P atoms there but it has already been suggested in the past that Mn could be an embrittler in the same sense as the non metallic residuals although to a smaller extent. It should be borne in mind however, that the alloying elements Mn, Mo, Ni, Cr, etc. do not segregate by themselves to the grain boundaries^{3, 11} but need the promoting action of the non metals P, Sn, Sb which makes it very difficult to analyze their specific effect.

Another source of complexity is that carbon controls the amount of carbide-forming metals (Cr, Mo, Ti) in solid solution and therefore their beneficial (Mo, Ti) or deleterious (Cr) action on impurity segregation and embrittlement. Thus in Ni-Cr steels the segregation of P, Sb and Ni is considerably larger at low C than at 0.4 % C, fig. 13^{21, 22}, due to the enhancing effect of Cr which is cancelled out at a larger C content because the majority of Cr is then in carbide form. Similarly, the beneficial effect of Mo disappears at higher (1.1 %) Mo addition in 20 CND 10—10 steels, fig. 8,^{15, 16} because in that case the kinetics of Mo-rich carbides precipitation are accelerated to such an extent that virtually all the active (soluble) Mo is precipitated and both the P segregation and embrittlement resume their values in Mo free steels. A similar effect can be induced in the very good 0.7 % Mo steel by increasing the ageing time or temperature to 3300 hrs and 550 °C, respectively^{15, 16}.



Slika 12
Vpliv segregiranega Mn(a) in Mo + Mn (b) na krhkostno moč P (po ref. 6).

Fig. 12
Influence of segregated Mn(a) and Mn + Mo (b) on the embrittling potency of P (after ref. 6).

Ni se še mogoče odločiti o tem, kateri od teh mehanizmov (ali kombinacija mehanizmov) je dejansko dejaven. Zanimivo, da tudi Ti, ki je prehodna kovina z veliko kemično aktivnostjo in veliko kohezijsko energijo, pokaže podobna efekta na krhkost zaradi Sb kot Mo v primeru krhkosti zaradi P, torej Ti veže nečistočo v matriksu in zmanjšuje njen krhkostni vpliv na mejah²⁰.

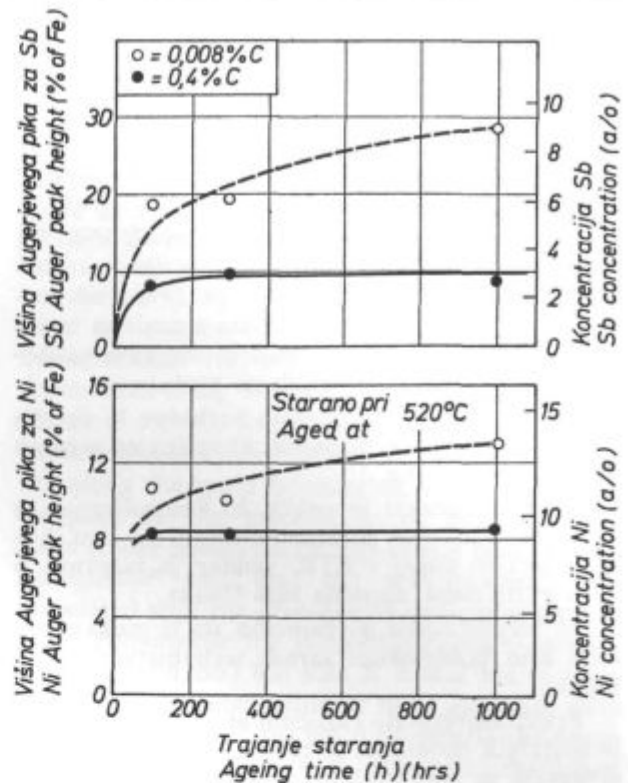
Mangan ima nasproten vpliv od Ti in Mo, segregacija mangana namreč navidezno povečuje krhkostno moč P (sl. 12a)⁶. Zato je v jeklu, ki vsebuje Mo in Mn krhkostna moč P kompleksna funkcija segregacije obeh elementov (sl. 12b) in se zmanjšuje s prvim elementom in povečuje z drugim. Še ni znano, ali se škodljivi vpliv mangana uresničuje le na koheziji mej ali samo v prisotnosti P atomov na mejah. V preteklosti je že bilo izraženo, da bi mangan lahko povzročal krhkost na enak način, čeprav v manjšem obsegu kot nekovinski reziduali. Upoštevati pa je potrebno, da legirni elementi Mn, Mo, Ni, Cr itd. ne segregirajo sami po sebi na kristalne meje^{3, 11}, ampak potrebujejo pospeševalni učinek nekovin P, Sn in Sb, zaradi česar je zelo težko opredeliti njihov specifični vpliv.

Nov vir zapletenosti je v tem, da v jeklih ogljik kontrolira količino karbidotvornih elementov (Cr, Mo, Ti), ki so v trdni raztopini in je zato odločilen tudi za njihov koristen (Mo, Ti) ali škodljivi (Cr) učinek na segregacijo in krhkost. V Ni-Cr jeklih so segregacije P, Sb in Ni večje pri nizkem C kot pri 0,4 % C (sl. 13)^{21, 22} zaradi pospeševalnega vpliva Cr, ki pa je izničen pri večjih množinah C, zato ker je večina Cr v karbidni obliki. Podobno izgine koristen vpliv Mo pri večjem dodatku Mo (1,1 %) v jeklu 20NCD 10—10^{15, 16} (sl. 8). Vzrok je v tem, da je kinetika precipitacije karbidov, bogatih z Mo, tako pospešena, da je skoraj ves aktivni (raztopljeni) Mo precipitiran. Zato segregacija in krhkost dobita ponovno enake vrednosti, kot v jeklih brez Mo. Do podobnega pojava pride v dobrem 0,7 % Mo jeklu, če se podaljša čas žarjenja na 3300 ur ali se temperatura dvigne na 550 °C^{15, 16}.

3. Vpliv mikrostrukturnih parametrov

Mikrostruktura je važen parameter, ki kontrolira krhkost pri določeni sestavi kristalnih mej, čeprav obe vrsti parametrov med seboj na splošno nista odvisni. V določenem jeklu občutljivost raste od feritno perlitne, do mikrostrukture iz popuščenega bainita in je največja v popuščenem martenzitu.

Raste tudi s trdoto, ki se lahko spreminja s spremembo začetnih pogojev žarjenja. Rezultati Mulforda in sod.²¹ kažejo pri uporabi enakih kalibracijskih faktorjev za določanje intergranularne koncentracije iz Augerovih podatkov, kot so bili uporabljeni v ref. 6, 15 in 16, da raste krhkostna moč P z 0,03 °C/at. % na Vickersovo enoto¹⁶ (sl. 14).



Slika 13

Vpliv C na segregacijo Sb in Ni v 3,5 Ni—1,7 Cr jeklih (po ref. 22).

Fig. 13

Influence of C on the segregations of Sb and Ni in 3.5 Ni—1.7 Cr steels (after ref. 22).

3. The influence of microstructural parameters

Microstructure is also an important parameter controlling the extent of embrittlement for a given composition of grain boundaries, although the two categories of parameters are not mutually dependent in general.

In a given steel the susceptibility increases from ferrite-pearlite to tempered bainite, and is at a maximum in tempered martensite.

It also increases with hardness which can be varied e. g. by varying the initial tempering treatment: from the results of Mulford et al.²¹ it can be shown, using the same calibration factors for deriving intergranular concentrations from Auger data as those employed in ref. 6, 15, 16, that the embrittling potency of P increases by 0.03 °C/at. % per Vickers point¹⁶, fig. 14.

Embrittlement also increases with grain size. The effect of this parameter being also larger the larger is the embrittlement itself²³.

The influence of grain size on fracture which is also observed although to a smaller extent in the case of cleavage, is essentially explained in terms of the mechanics of crack propagation^{23, 3, 11, 24}. It has been shown both experimentally and analytically¹¹ that grain size cannot affect segregation in temper brittle steels. Such a direct

Krhkost se povečuje z velikostjo zrn in je vpliv tega parametra tem večji, čim večja je krhkost²³. Vpliv velikosti zrn na prelom, ki je bil tudi zabeležen, čeprav v manjši meri, v primerih cepilnih prelomov, razlagamo z mehaniko propagacije razpoke^{23, 3, 11, 24}. Dokazano je bilo eksperimentalno in analitično¹¹, da velikost zrn ne vpliva na segregacijo v jeklih, ki so krhka zaradi popuščanja. Da tak neposreden vpliv, ki zahteva, da skupna količina nečistoč, ki so segregirane po kristalnih mejah, ni zanemarljiva v primerjavi z nazivno vsebino, bi lahko ugotovili le pri zelo majhnih velikostih zrn, katerih pa v jeklih ne srečujemo.

Morfologija interkristalnih karbidov in drugih delcev je tudi važen dejavnik, ki vpliva na začetek in širjenje razpoke.

Legirni elementi in ogljik, ki kontrolirajo vse te mikrostrukturne parametre, imajo pri tem drugo odločilno vlogo v RTE, vendar je razprava o teh efektih zunaj namena tega članka.

Za rezime lahko povzamemo, da je mehanizem RTE zelo kompleksen zaradi treh bistvenih razlogov.

Prvič, segregacije različnih elementov, nečistoč in metalnih dodatkov, so medsebojno odvisne. Segregacije se spreminjajo z M-I kemičnimi interakcijami na mejah in v matriksu, to pa ima nasproten učinek na absolutno velikost segregacije. Poleg tega precipitacija legiranih karbidov, ki permanentno spreminja sestavo trdne raztopine, premakne ravnotežje matriks/meja in menja kinetiko segregacije.

Drugič, kohezija same kristalne meje je odvisna od splošne kemijske sestave mej, torej od nečistoč, zlitinskih elementov in ogljika.

Tretjič, mikrostrukturni parametri močno vplivajo na razmerje segregacija-krhkost.

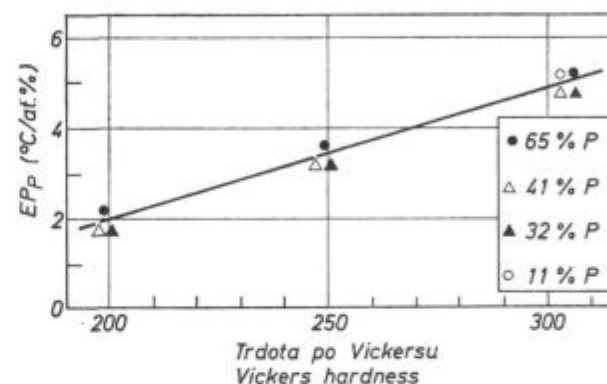
B. ENOSTOPENJSKA POPUSTNA KRHKOST (OSTE) JEKEL Z ZELO VELIKO TRDNOSTJO

Čeprav podoben prejšnji obliki krhkosti, je ostal ta pojav relativno dolgo nejasen in šele pred kratkim je bil mehanizem prepričljivo pojasnjen²⁵. Za izdelavo jekel, ki imajo visoko mejo plastičnosti (1400 MN/m²) in imajo nekaj plastičnosti, se kaljeni martenzit žari eno do dve uri pri temperaturi pod 400 °C. Ta temperatura zmanjša trdoto in pričakovali bi ustrezno povečanje žilavosti. Pokaže pa se anormalni minimum žilavosti pri sobni temperaturi po žarjenju pri približno 350 °C (sl. 15), ki je navadno povezan s spremembo načina preloma od duktilnega transkristalnega na interkristalen prelom vzdolž mej avstenitnih zrn. Ker se ta izguba žilavosti ujema s spremeno ϵ karbidov v ploščičasti cementit po kristalnih mejah, je bilo to sprejeto kot razlaga mehanizma krhkosti. Kasneje se je pokazalo, da zelo čista talina ni občutljiva za zmanjšanje žilavosti²⁶ in da je krhkost pove-

effect, which requires that the total amount of segregated impurities is not negligible with respect to the nominal content, would be observed only at very small grain sizes for which the steels are not very susceptible anyhow.

The morphology of intergranular carbides and other particles is also an important factor influencing crack initiation and propagation.

The alloying elements and carbon play here another determining role in RTE by controlling all these microstructural parameters but the discussion of such effects is out of the scope of this paper.



Slika 14

Vpliv trdote na krhkostno moč P v 3,5 Ni-1,7 Cr jeklih (po ref. 6, ki uporablja podatke iz ref. 21).

Fig. 14

Influence of hardness on the embrittling potency of P in 3.5 Ni-1.7 Cr steels (after ref. 6 using data of ref. 21).

In summary, the mechanism of RTE appears extremely complex for essentially three reasons.

First, the segregations of various elements, impurities I and metallic additions M are mutually dependent. They vary with the M-I chemical interactions at the boundaries and in the matrix, which have opposite effects on the absolute segregation level. Moreover, the precipitation of alloyed carbides which permanently alters the composition of the solid solution displaces the matrix/boundary equilibria and changes the segregation kinetics.

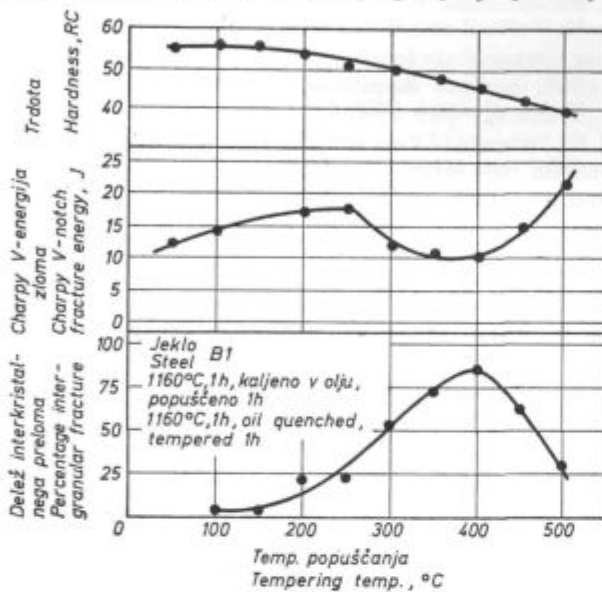
Secondly, the cohesion of the boundary is a function of the overall chemical composition of the boundary in respect to impurities, alloying elements, and carbon.

Thirdly, the microstructural parameters strongly affect the segregation-embrittlement relationship.

B. ONE-STEP TEMPER EMBRITTLEMENT (OSTE) OF VERY HIGH STRENGTH STEELS

Although akin to the former, this phenomenon has remained virtually unexplained even longer and only recently has its mechanism been quite

zana s prisotnostjo nečistoč, ki so odgovorne za reverzibilno popustno krhkost (P, Sn, Sb, v nekaterih primerih pa tudi S, N in Mn). Segregacije teh elementov po kristalnih mejah so opredelili z Augerovo elektronsko spektroskopijo^{25, 27}, vendar so bile interkristalne koncentracije mnogo manjše od tistih, ki jih srečamo pri RTE. Razlog za to je, da so segregacije pri OSTE nastale v avstenitu pred kaljenjem in zato žarjenje v področju ferita nanje sploh ne vpliva, nizka temperatura in kratko trajanje namreč ne ustvarijo nobenega nakopičenja na kristalnih mejah^{25, 28}. Segregacija je premajh-



Slika 15

Enostopenjska popustna krhkost: sprememba trdote, žilavosti in oblike preloma s temperaturo žarjenja pod 540 °C v jeklu vrste 4340 (po ref. 27).

Fig. 15

One-step temper embrittlement: variation of hardness, toughness and fracture appearance with tempering temperature below 500 °C in a 4340 steel (after ref. 27).

na, da bi povzročila zaznavno krhkost, če po kristalnih mejah ne bi bilo ploščastih karbidov, ki delujejo kot zavora proti drsenju in tako pomagajo, da nastanejo razpoke v že oslABLjenih kristalnih mejah. Oba pojava morata biti prisotna, da pride do krhkosti, to kaže odsotnost krhkosti v zelo čistem jeklu in v kaljenem stanju. Prvič ni segregacij, drugič pa ni ploščastih karbidov po mejah. Visoka trdnost materiala tudi pospešuje krhkost. Pri višjih temperaturah žarjenja (>370–400 °C) globulitizacija cementita in mehčanje feritnega matriksa odpravita krhkost.* Šele pri višji temperaturi (≥450 °C) in/ali pri daljših žarjenjih se ponovno pojavi interkristalna krhkost v obliki RTE, to pot zaradi ponovne segregacije v feritnem področju.

* Ta krhkost ni reverzibilna, zato je ni mogoče ponovno ustvariti s ponovnim žarjenjem pri 350 °C, razen če jeklo avstenitiziramo in kalimo, da nastane ponovno martenzit.

convincingly explained²⁵. To obtain steels which have high yield strength (1400 MN/m²) but also possess some ductility, the as-quenched martensite is tempered for one or two hours at temperatures below 400 °C. This tempering causes a decrease in hardness so one would expect a corresponding increase in toughness. However, the room temperature toughness exhibits an anomalous minimum around 350 °C, fig. 15, which is usually associated with the change in failure mode from ductile transgranular fracture to brittle intergranular decohesion along the prior austenite grain boundaries. Since this toughness loss coincides with the transformation of ϵ -carbides to plate-like cementite along the grain boundaries, this was formerly accepted as the mechanism of embrittlement. Later it was shown that a high purity heat was not susceptible²⁶ and that the embrittlement was associated with the presence of impurities such as those responsible for reversible temper embrittlement (P, Sn, Sb) but also N, S and Mn in some instances. The segregation of these elements were actually observed at the grain boundaries by Auger Electron Spectroscopy^{25, 27}. However, the intergranular concentrations observed were much smaller than those encountered in RTE. This is because the segregations responsible for OSTE have occurred in austenite phase prior to quenching and are virtually unaffected by the tempering treatment in ferrite range, whose short duration and low temperature are unable to give rise to any appreciable diffusive build-up at the boundaries^{25, 28}. This segregation would be too small to induce appreciable embrittlement were it not for the presence of the plate-like carbides along the boundaries which act as slip barriers and help initiate cracks at already weakened boundaries. Both phenomena are necessary for the embrittlement to occur as shown by the absence of embrittlement in the high purity heat and in the as-quenched condition of impure heats, respectively associated with the absence of segregated impurities and of plate-like carbides at the boundaries. Embrittlement is also favored by very high strength of the material. For higher tempering temperatures (>370–400 °C) globularization of cementite and general softening of the matrix take place causing the embrittlement to vanish.* It is only at higher temperatures (≥450 °C) and/or for longer tempering times that intergranular embrittlement will re-appear in the form of RTE due to the onset of segregation in the ferritic range itself.

* This embrittlement is not »reversible« in the sense that it cannot be induced again by re-tempering at 350 °C unless the steel is austenitized and quenched again to form martensite.

Zahvala

Ta članek je povzetek predavanja na »Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie«, Paris, 23. oktober 1979, ki je bilo objavljeno v »Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces«, vol. 1, z urednikoma R. M. Latanision in R. J. Courtel pod naslovom: »Vpliv medpovršinskih segregacij na krhkostne pojave«.

Acknowledgements

This paper is an excerpt of a talk delivered at the »Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie«, Paris, October 23, 1979, and published in »Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces«, vol. 1, R. M. Latanision and R. J. Courtel editors: »The influence of Interfacial Segregation in Embrittlement Phenomena«.

Literatura - References

1. C. L. Briant and S. Banerji: *Int. Met. Rev.*, 23 (1978) 164.
2. D. McLean: *Grain boundaries in metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
3. M. Guttman: *Phil. Trans. R. Soc., London, A* 295 (1979) 169; *Mat. Sci. Eng.*, 42 (1980) 227.
4. I. Olefjord: *Int. Met. Rev.*, 23 No. 4 (1978) 149.
5. C. J. Mc Mahon and L. Marchut: *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1978) 450.
6. Ph. Dumoulin and M. Guttman: Internal Report, Centre des Matériaux, Evry 1979. To be published.
7. Ph. Lemblé, A. Pineau, J. L. Castagné, Ph. Dumoulin and M. Guttman: *Metal. Sci.*, 13 (1979) 496.
8. R. Guillou and M. Guttman: Submitted to *Metal Sci.*
9. J. Charbonnier and J. C. Margerie: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 67 (1970) 71.
10. J. Q. Clayton and J. F. Knott: 4th Int. Conf. on Fracture, D. M. R. Taplin ed., Vol. 2, p. 287, University of Waterloo, Press, Waterloo, 1977.
11. M. Guttman: Doctorat d'Etat, Thesis, University of Paris XI, 1974; *Surface Sci.*, 53 (1975) 213.
12. M. Guttman and D. McLean, *Interfacial Segregation*, W. C. Johnson and J. M. Blakely eds., p. 261, ASM, Metals Park, 1979.
13. L. S. Darken and G. Simkovich, *Scripta Met.*, 13 (1979) 431.
14. M. Guttman: *Metal Sci.*, 10 (1976) 337.
15. Ph. Dumoulin, M. Foucault, M. Palmier, M. Wayman, M. Biscondi and M. Guttman: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 76 (1979) 187.
16. Ph. Dumoulin, M. Guttman, M. Foucault, M. Palmier, M. Wayman and M. Biscondi, *Metal. Sci.*, 14 (1980) 1.
17. C. Pichard, M. Guttman, J. Rieu and C. Goux: *Int. Coll. on Grain Boundaries in Metals, J. Physique C4*, 10, No. 10 suppl. (1975) 151.
18. C. Pichard, J. Rieu and C. Goux, *Met. Trans. A*, 7A (1976) 1811; *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 70 (1973) 13.
19. G. Tauber and C. Grabke: *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 82 (1978) 298.
20. H. Ohtani, H. C. Feng and C. J. Mc Mahon: *Met. Trans. A*, 7A (1976) 87.
21. R. A. Mulford, C. J. Mc Mahon, D. P. Pope and H. C. Feng: *Met. Trans.*, A, 7A (1976) 1183.
22. R. A. Mulford, C. J. Mc Mahon, D. P. Pope and H. C. Feng: *ibid.*, 1269.
23. J. M. Capus: *J. I. S. I.*, 200 (1962) 922.
24. H. Ohtani and C. J. Mc Mahon: *Acta Met.*, 23 (1975) 377.
25. C. L. Briant and S. K. Banerji: *Met. Trans. A*, 10A (1979) 1151.
26. J. M. Capus and G. Meyer: *Metallurgia* 62 (1960) 133; *J. I. S. I.*, 196 (1958) 255 and 201 (1963) 53.
27. S. K. Banerji, H. C. Feng and C. J. Mc Mahon: *Metal. Trans. A*, 9A (1978) 237.
28. M. Guttman, P. R. Krahe, F. Abel, M. Bruneaux and C. Cohen: *Scripta Met.*, 7 (1973) 93.

Propustna in lezna krhkost CrMoV jekla z okoli 1 % Cr zaradi oligoelementov

M. Krause,* Jin Yu**

Eksperimentalno delo smo izvršili z jeklom 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9 (Stahl - Eisen - Werkstoffblatt 555), ki ima približno kemično sestavo: 0,28 % C, 1 % Cr, 0,9 % Mo, 0,7 % Ni in 0,3 % V. To je eno izmed dveh najpomembnejših jekel, odpornih proti lezenju, ki ju uporabljamo za rotorje srednje in visokotlačnih parnih turbin. Cilj raziskave je bil ugotoviti stopnjo popustne krhkosti, ki jo povzročijo različne količine fosforja in kositra. Vzorci jekla so bili toplotno obdelani na martenzitsko in bainitno strukturo. Nadalje smo ugotovili vpliv bakra in aluminija na prelomno duktilnost po lezenju in po različnih časih na temperaturah, pri katerih to jeklo uporabljamo.

Na osnovi več raziskovalnih del je znano, da je reverzibilna popustna krhkost odvisna od stopnje izcejanja elementov P, Sn, As in Sb po kristalnih mejah¹. Ti elementi znižujejo energijo kristalnih mej^{2,3} in s tem tudi energijo interkristalnega preloma^{4,5}. Ugotavljajo, da povečujejo krhkost elementi v naslednjih redih P-Sn-Sb-As⁶ ali Sb-P-Sn-As⁷. Z Augerjevo spektroskopijo so bile ugotovljene izceje elementov P in Sn na kristalnih mejah krhkih jekel⁸. Nadalje je znano, da popustno krhkost povečajo Ni, Mn in Si, verjetno zato, ker ti elementi premaknejo ravnotežje med Mo v raztopini in Mo v karbidih na stran Mo karbidov⁹.

Pomemben je zlasti Mo, ki preprečuje vpliv P. Zmanjšanje koncentracije Mo v raztopini povečuje izceje P na kristalnih mejah in s tem tudi krhkost. Razen Mo vplivata enako tudi Cr in V, vendar manj močno kot Mo⁹.

Ker tvori ogljik karbide s Cr, Mo in V, je bilo ugotovljeno, da je vsaka važnejša komponenta kemične sestave v tem jeklu direktno ali indirektno povezana z reverzibilno popustno krhkostjo.

Količin Cr, Ni in Mn ne moremo preveč znižati, ker so potrebni za kaljivost, da se izognemo nastajanju ferita v jeklu velikih odkovkov. Mo in nekoliko manj tudi V povečata kaljivost in odpornost proti lezenju. Ugotavljajo, da je potrebna količina teh elementov v raztopini 0,2 do 0,25 % tudi še po dolgih časih obratovanja pri delovni obremenitvi in temperaturi, ne glede na njuno vsebnost v talini¹⁰. Ni še gotovo, da je ta količina obeh elementov zadostna za preprečitev popustne krhkosti. Z ozirom na ozke meje elementov C, Ni,

Temper and creep embrittlement of a CrMoV steel with about 1 % chromium by residual elements

Experimental work has been carried out on the steel 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9 according to the German Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 555 with a nominal chemical composition of about 0.28 % C, 1 % Cr, 0.9 % Mo, 0.7 % Ni and 0.3 % V, being one of the two most important creep resisting forging steels used for intermediate and high pressure steam turbine rotors. The aim of the investigations was to find out the degree of temper embrittlement of this steel caused by certain amounts of phosphorus and tin, in a martensitic and in a bainitic completely heat treated structure. Further, an influence was to be confirmed of copper and aluminium on the rupture ductility after creep of some duration under service temperature.

It is known from numerous research works that reversible temper embrittlement corresponds with the degree of segregation of the trace elements P, Sn, As and Sb along the grain boundaries¹. These elements are known to lower grain boundary energy^{2,3} and subsequently the intergranular fracture energy^{4,5}. The embrittling potency is reported to increase in the order P-Sn-Sb-As⁶ or Sb-P-Sn-As⁷. Segregation of the elements P and Sn has been detected at the grain boundaries of embrittled steel by Auger-spectroscopy⁸. Further, it is known that temper embrittlement is enhanced by Ni, Mn and Si probably because these elements shift the equilibrium between molybdenum in solution and molybdenum in carbides to the side of molybdenum carbides⁹.

Molybdenum is of importance because it is a scavenger for phosphorus and therefore a reduced concentration of molybdenum in solution leads to a higher phosphorus segregation at the grain boundaries resulting in a higher trend to embrittlement. As compared to molybdenum the interaction of chromium and vanadium with phosphorus is not so strong⁹.

Because of the role of carbon in forming carbides with chromium, molybdenum and vanadium, it can be stated, that any of the important components of the chemical composition of the steel under consideration is directly or indirectly connected with the reversible temper embrittlement.

From these components, Cr, Ni and Mn should not be reduced too much, because they are necessary to give a sufficient hardenability so that ferrite in the core of big forgings is avoided. Molybdenum raises the hardenability and, next to vanadium, the creep resistance. It has been repor-

* Krupp Stahl AG, Bochum

** Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, F. R. Germany

Mn, Cr, Mo in V v teh jeklih nastaja vprašanje, katere količine drugih elementov lahko dopuščamo brez nevarnosti za popustno krhkost. V našem delu smo se osredotočili na Si, P in Sn.

V 45-kilogramski laboratorijski indukcijski peči smo izdelali taline, katerih osnovna sestava je navedena v tabeli 1. Številke kažejo najvišjo in najnižjo vsebnost legirnih elementov osmih talin, ki smo jih rabili pri prvih preizkusih našega programa.

Tabela 1: Kemična sestava preizkušanih jekel.

Osnova: 28 Cr-Mo-Ni-V 49 (%)

Table 1: Chemical composition of experimental steels. Base: 28 Cr-Mo-Ni-V 49 (%)

Osnovna sestava 8 preizkušanih jekel
Base composition of 8 experimental steels

C	Mn	S	Cr	Mo	Ni	V	As	Sb	N
0,29	0,56	0,007	0,94	0,90	0,64	0,31	0,004	0,001	0,008
0,33	0,70	0,009	1,03	0,95	0,68	0,35	0,005	0,002	0,010

Dodatno:

Additionally:

Talina Melt	Si	P	Sn	Al	Cu
1	0,06	0,006	0,005	0,003	0,04
3	0,05	0,005	0,005	0,003	0,16
5	0,06	0,005	0,013	0,025	0,04
7	0,04	0,005	0,005	0,044	0,03
14	0,05	0,024	0,017	0,003	0,03
15	0,53	0,025	0,017	0,003	0,04
19	0,63	0,074	0,018	0,017	0,03
20	0,64	0,082	0,017	0,003	0,04

Ingoti so bili skovani v palice, ki so bile toplotno obdelane za prvo serijo preizkusov na martenzitno strukturo, za drugo serijo pa na bainitno strukturo. Preizkusne palice z martenzitno strukturo so bile po popuščanju hlajene v olju za pridobitev začetnega žilavega stanja materiala kot osnove za krhkostne preizkuse. Preizkusi z bainitno strukturo pa naj bi simulirali stanje materiala pri velikih turbinskih rotorjih. Toplotna obdelava je bila torej izbrana v skladu s časovno-temperaturno krivuljo za turbinski rotor, premera 1000 milimetrov, če je ta kaljen z 970 °C v olju in popuščen. S stopenjskim hlajenjem pa smo preizkusili, koliko ta vpliva na pomik FATT (Fracture Appearance Transition Temperature — prehodna temperatura žilavosti, določena po videzih prelomnih površin).

Tabela 2 vsebuje rezultate vzorcev z martenzitno strukturo. Niti baker (talina 3) niti kositer (talina 5) v količinah, ki jih lahko najdemo v od-

ted to remain in solution at a level of 0.2 to 0.25 % irrespective of the initial bulk content of the melt, after long time exposure at service temperature and load¹⁰. It is not certain, whether this level is sufficient to avoid temper embrittlement in 1 % Cr-Mo-V steel. On the basis of the assumption that the chemical composition of melts intended for big creep resistant forgings should remain within narrow limits regarding the elements C, Ni, Mn, Cr, Mo und V, the question arises, what level of other elements can be tolerated without running a risk of temper embrittlement. In the first step, we concentrated on Si, P, and Sn.

45 kg laboratory induction furnace melts have been made with a base composition shown in table 1. The figures in the upper line give the highest and lowest content of the alloying elements of the eight melts used in the first step of our programme.

The ingots have been forged to bars and heat treated to obtain a martensitic microstructure for one series of the tests and a bainitic microstructure for another series. The martensitic test bars have been oil cooled after tempering to give a tough initial state of the material as a basis for embrittling experiments. The tests with bainite have been done to simulate the state of material near the rim of a big turbine rotor. Therefore, a heat treatment was chosen similar to the time-temperature curve near the rim of a turbine rotor of 1000 mm diameter when austenitized at 970 °C, quenched in oil and tempered production-like. Step cooling has been used to develop a shift in FATT if possible (FATT — Fracture Appearance Transition Temperature).

Table 2 represents the results obtained on martensitic specimens. Neither copper (melt 3) nor tin (melt 5) in amounts possibly encountered in forgings, change the FATT, and no shift of FATT was produced by step cooling. If a relatively high phosphorus — and tin — content are combined (melt 14), there may be some indication of an increase of FATT by step cooling. If the silicon content is increased (melt 15), an embrittlement becomes more distinct. At high silicon — and phosphorus — contents i. e. beyond technical limits (melt 19 and 20), an embrittlement by step cooling is quite obvious.

Table 3 represents the results obtained on bainitic specimens showing that silicon and phosphorus contents beyond the technical level and a relatively high tin content result in temper embrittlement in bainitic structure of a turbine rotor. It should be pointed out, that the structure tested here consisted of a mixture of lower and upper bainite with lower bainite being predominant. Moreover, it might be concluded that no temper embrittlement — as revealed by step cooling — would develop in a fully upper bainitic microstructure like that near the core area of a

kovkih, ne spremenita FATT. Tudi ni opaziti nobene spremembe FATT pri stopenjskem ohlajanju. V primeru sorazmerno visokih vsebnosti P in Sn (talina 14) je nekaj indikacij, da se pri stopenjskem ohlajanju poviša FATT. Če se poveča količina Si (talina 15), postane krhkost bolj očitna. Pri količinah S in P nad tehničnimi mejami (talini 19 in 20) postane krhkost po stopenjskem ohlajanju zelo izrazita.

Tabela 2: Vpliv Si, P in Sn na zarezno žilavost. Jeklo 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9

Table 2: Influence of Si, P and Sn on notch toughness. Steel 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9

Talina Melt	Vsebnost oligoelementov Content of residual elements %	R _m 20 °C N/mm ²	FATT °C olje Oil	ΔFATT °C Stopenjsko hlajeno Step cooling
1		760	-93	0
3	0,16 Cu	785	-98	0
5	0,013 Sn	790	-95	~ 0
7		790	-80	0
14	0,024 P 0,017 Sn	770	-90	30
15	0,53 Si 0,025 P 0,017 Sn	790	-72	50
19	0,63 Si 0,074 P 0,018 Sn	810	-40	135
20	0,64 Si 0,082 P 0,017 Sn	810	-55	135

Toplotna obdelava, heat treatment: 970° 3 ure, hrs/olje, oil, + 720° 15 ur, hrs/olje, oil, presek, section 25 × 25 mm

Mikrostruktura, microstructure: Martenzit, martensite

Iz tabele 3, ki vsebuje rezultate vzorcev z bainitno strukturo, je razvidno, da je potrebno več Si in P, kot ju vsebujejo tehnična jekla, in sorazmerno visoka vsebnost Sn, da se pojavi popustna krhkost pri bainitni strukturi turbinskega rotorja. Treba je poudariti, da je bila struktura, ki jo obravnavamo, mešanica spodnjega in zgornjega bainita, z večino spodnjega. Celo lahko zaključimo, da se popustna krhkost ne bo razvila (kot se kaže pri stopenjskem ohlajanju) v popolnoma zgornji bainitni strukturi, kot je tista v jedru odkovka, če je kemična sestava ista, kot smo jo že omenili.

Prvi primer krhkega loma zaradi lezenja je znan s konca tridesetih let, ko so se na prvem navoju pri glavi lomili prirobniški vijaki pri visokotlačnih parnih ceveh pri delovni temperaturi 500 °C. Vijaki so bili izdelani iz jekla s približno 0,12 % C, 1,5 % Ni, 0,7 % Cr in 0,5 % Mo in so bili poboljšani na natezno trdnost okoli 900 N/mm². Sprva so verjeli, da sta za te lome odločilni vsebnost niklja in neke vrste popustna krhkost. Danes

big forging, provided that the chemical composition lie within the limits mentioned above.

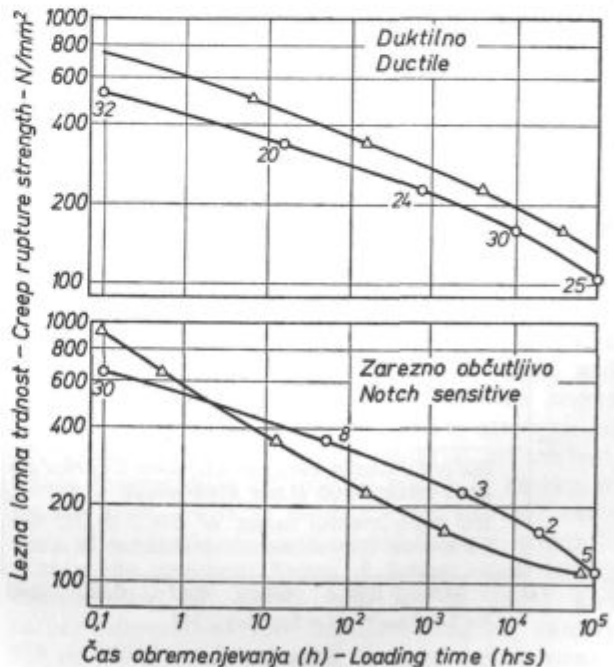
Tabela 3: Vpliv Si, P in Sn na zarezno žilavost. Jeklo 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9

Table 3: Influence of Si, P and Sn on notch toughness. Steel 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9

Talina Melt	Vsebnost oligoelementov Content of residual elements %	R _m 20 °C N/mm ²	FATT °C	ΔFATT °C Stopenjsko hlajeno Step cooling
1		770	+ 75	0
3	0,16 Cu	795	+ 62	~ 0
5	0,013 Sn	815	+ 65	~ 0
7		805	+ 76	+ 10
14	0,024 P 0,017 Sn	770	+ 80	~ 0
15	0,53 Si 0,025 P 0,017 Sn	825	+ 92	+ 25
19	0,63 Si 0,074 P 0,018 Sn	820	+ 104	+ 60
20	0,64 Si 0,082 P 0,017 Sn	830	+ 110	+ 60

Toplotna obdelava, heat treatment: 970°, 18 ur, hrs/rob, border 1000 mm, hlajeno v olju, oil cooling, 710° 10 ur, hrs/35° na uro, pro hr Mikrostruktura, microstructure: bainit, bainite

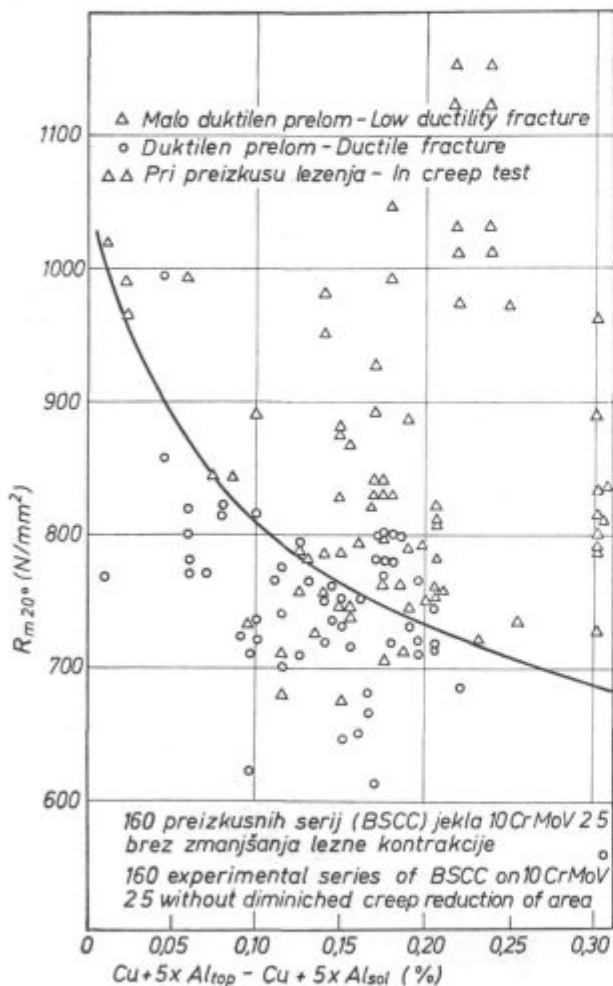
The first cases of brittle creep failure became known at the end of the thirties when high pressure steam tube flange bolts at a service temperature of 500 °C fractured in the first thread of the screw head. The bolts were made of a steel with about 0.12 % C, 1.5 % Ni, 0.7 % Cr and 0.5 % Mo,



Slika 1
Lezna lomna trdnost pri duktilnem in zarezno občutljivem stanju jekla (shematično)

Fig. 1
Creep rupture strength at ductile and notch sensitive steel state (schematically)

je znano, da taki lomi lahko nastanejo pri vrsti kovinskih materialov, od nizko legiranih konstrukcijskih jekel do jekel, odpornih proti lezenju, zlitin na osnovi niklja in do neželeznih zlitin. Slika 1 daje osnovno razlago takega loma. V zgornjem delu slike so prikazani rezultati preizkusov lesne lomne trdnosti za žilavo stanje materiala: pri vseh časih in enakih obremenitvah je pri zarezanih vzorcih čas loma daljši kot pri gladkih vzorcih. Številke pri gladkih vzorcih so lomni raztezki. Vrednosti so zadosti visoke in se ne spreminjajo sistematično. Na spodnjem delu slike pa so prikazani rezultati preizkusov lesne lomne trdnosti za krhko stanje materiala. Opazimo lahko dva značilna pojava: v določenem intervalu, katerega trajanje je odvisno od stanja materiala in razmer preizkušanja lezenja, je pri zarezanih vzorcih čas do loma pri enakih obremenitvah krajši kot pri gladkih vzorcih in lomni raztezki gladkih vzorcev



Slika 2

Vpliv natezne trdnosti, bakra in aluminija na lezno zarezno občutljivost pri Cr-Mo-V jeklih z okoli 1% Cr

Fig. 2

Influence of tensile strength, copper and aluminium on creep limit notch sensitivity of Cr-Mo-V steels with appr. 1% Cr

heat treated to a tensile strength of about 900 N/mm². At first, the nickel content and some kind of temper embrittlement were believed to be responsible for the failures. Today, however, it is known, that failures of this kind may be observed at a broad variety of metallic materials, ranging from low alloy construction steels to creep resistant steels, nickel base alloys and to non ferrous alloys. Figure 1 shows the principal features of this failure. In the upper part of the picture results of creep rupture tests at a tough state of material are shown: at any time, the rupture lives of notched specimens are longer than those of plain specimens at the same load. The figures at the plain specimens represent the rupture elongations. The values are sufficiently high and do not change in a systematic manner. In the lower part of the picture, results of creep rupture tests at a brittle state of the same material are represented. Two typical features may be observed: At a certain interval, the duration of which depends on the state of the material and the test conditions, the rupture times of notched specimens are shorter than those of plain specimens with the same load, and the rupture elongations of the plain specimens, in the same interval, decrease to very low values. The underlying mechanism includes the relative creep strength of grain volume and grain boundary and further aspect which will be mentioned later on. In addition to that, sometimes an influence of impurities has been presumed or found in experiments. Since 1967, scarce references have been made regarding an influence of aluminium or copper on the rupture ductility: Ratcliff and Brown¹¹ reported about a deleterious effect of 0.020% soluble aluminium on the rupture ductility of a 1% Cr-Mo-V steel. Their specimens had tensile strengths of about 1100 to 1300 N/mm² which is outside technical limits. Beneš and Skvor¹² noted a decrease in rupture ductility of a Cr-Mo-V Steel in creep tests at 600 °C by 0.25% Cu. Hopkins and al¹³ investigated a steel similar to 28Cr-Mo-Ni-V 4.9 with bainitic microstructure and found longer rupture life and higher rupture ductility for a high purity laboratory bar material as compared to steel of conventional purity. The specimens had tensile strengths of about 1000 N/mm² which is too high for this type of steel. As a consequence, the rupture elongations of the bainitic specimens remained low for the pure steel (6% at 13 000 hrs rupture time) as for the impure steel as well (3.9% at 4500 hrs rupture time). Viswanathan, in his review article¹⁴, again mentioned the influence of Al and Cu, among others on rupture ductility.

We had the opportunity to use a great amount of data kindly submitted by the German Cooperative Creep Testing Committee to find out whether a relation exists between the copper and aluminium content of ruptured creep specimens and their rupture behaviour. A qualitative relationship could be found. Figure 2 shows a diagram based

se v istem intervalu znižajo do zelo majhnih vrednosti. Osnovni mehanizem vsebuje relativno trdnost lezenja notranjosti zrna in kristalne meje, nadaljnji vidiki pa bodo omenjeni kasneje. Dodaten k temu pa včasih domnevajo tudi na vpliv nečistoč, ali pa so ta vpliv ugotovili v eksperimentih. Od leta 1967 je le malo podatkov o vplivu aluminija ali bakra na lomno duktilnost. Ratcliff in Brown¹¹ poročata o škodljivem vplivu 0,020 % topnega Al na lomno duktilnost 1 % Cr-Mo-V jekla. Njuni vzorci so imeli natezno trdnost 1100 do 1300 N/mm², kar je zunaj tehničnih mej. Beneš in Skvor¹² poročata, da 0,25 % Cu v Cr-Mo-V jeklu zniža lomno duktilnost pri preizkusih lezenja na temperaturi 600 °C. Hopkins in sodelavci¹³ so ugotovili pri jeklu, podobnem 28 Cr-Mo-Ni-V 4 9, ki je imelo bainitno strukturo, daljši čas do loma in večjo lomno duktilnost, če je bilo to jeklo izdelano laboratorijsko in zelo čisto, v primerjavi z jeklom običajne čistote. Vzorci so imeli natezno trdnost okoli 1000 N/mm², kar je preveč za to vrsto jekla. Posledica je bil nizek lomni raztezek pri čistem jeklu (6 % po 13000 urah do loma) in prav tako tudi pri nečistem jeklu (3,9 % po 4500 urah do loma). Tudi Viswanathan v svojem delu¹⁴ omenja vpliv Al in Cu ter drugih elementov na lomno duktilnost.

Priložnost imamo uporabiti veliko podatkov, ki jih je prijazno dal na razpolago nemški Komite za preizkušanje lezenja, iz katerih je razvidna zveza med vsebnostjo Cu in Al v vzorcih in njihovim vedenjem pri lomih. Ta najdena zveza je kvalitativna. Slika 2 kaže diagram, osnovan na rezultatih okoli 120 serij preizkusov lezenja različnih Cr-Mo-V jekel. Ordinata predstavlja natezne trdnosti vzorcev, x-os pa poljubno kombinacijo vsebnosti Cu in Al. Temperatura preizkušanja lezenja je bila večinoma 550 °C. Če so bili raztezki ali kontrakcije po lomu majhni, ali če so bili časi do loma zarezanih vzorcev krajši od tistih pri gladkih vzorcih (pri isti obremenitvi), je rezultat preizkusa označen s trikotno točko. Žilavi lomi so označeni s krogi. Vidi se, da mora biti pri večjih vsebnostih Cu in Al natezna trdnost nižja, da dobimo žilav prelom, in obratno. V to shemo je zajetih 80 % preizkusnih serij.

Predpostavljamo, da Al in Cu ne znižujeta površinske energije faz na kristalnih mejah, kot so karbidi ali druge. Nastane vprašanje, na katerem mehanizmu je osnovana ta zveza med obema elementoma, natezno trdnostjo in prelomom vzorcev pri preizkusih lezenja. Da bi se temu posvetili bolj podrobno, smo napravili preizkuse lezenja s talinami različnih čistosti.

V tabeli 4 je preliminaren pregled dela teh preizkusov. Vključena je talina z veliko čistostjo in druga, ki vsebuje Cu in Al. V tabeli so navedena avstenitizacijska temperatura T_A , natezna trdnost R_m in rezultati preizkusov lezenja pri štirih nape-

on the results of about 120 series of creep tests of different Cr-Mo-V steels. The ordinate represents the tensile strength of the specimens, the x-axis represents some arbitrary combination of their copper and aluminium contents. The creep testing temperature was mainly 550 °C. If rupture elongations or reductions of area were of a few percents only or if the rupture life of a notched specimen was shorter than that of a smooth specimen at the same load, the result is marked by a triangle. Tough ruptures are marked by a circle. It can be seen that the higher the copper and aluminium content, the lower must the tensile strength be to give tough rupture and vice versa. 80 percent of the test series fit into the scheme, so there should be something significant behind it.

It is supposed, that aluminium and copper are not effective in reducing the surface energy of phases like carbides or others in the grain boundary. So the question arises whether there is some mechanism by which the relation between these elements, the tensile strength and the rupture behaviour of creep specimens is established. To follow this into more detail, we have carried out creep tests with melts of different purity. In table 4, a preliminary survey of a part of this investigation is given. A melt of high purity and another one with copper and aluminium impurities are included. The austenitizing temperature, T_A , the tensile strength, R_m , and the results of creep tests at four different levels of creep load are noted. The creep temperature was 550 °C in all cases. Combined specimens with a plain and a notched part were used. The rupture life of both parts is given. Besides, the rupture elongation (A) and reduction of area (Z) are also given.

970 °C is generally accepted as being the upper limit of austenitizing temperatures for this steel in practice. It is seen, that, using it, a tensile strength of 1140 N/mm² is too high, if creep embrittlement should be avoided even in a high purity metal 1050 °C is known to be an austenitizing temperature enhancing creep embrittlement, if the material is tempered too low and hence has a high tensile strength. From line 2 and 3 it may be deduced, that under these circumstances, a tensile strength of 970 N/mm² is too high, and leads to creep embrittlement while this seems not to be the case with a tensile strength of 770 N/mm². With the impure material, an austenitizing temperature of 1050 °C, which is known to be too high, leads to embrittlement rather early even at a tensile strength of 830 N/mm², which is within the practical limits. A lower austenitizing temperature of 890 °C has to be used and rather impractical low tensile strengths, namely 550 or 650 N/mm², to avoid creep embrittlement.

Temper embrittlement and creep embrittlement follow different mechanisms. As to the first, the cohesive forces between adjacent grains are lowered by impurities such as P, Sn, Sb, and others, which segregated to the grain boundaries.

Tabela 4: Preizkusi lezenja za pojav lezne krhkosti

Table 4: Creep experiments for the process of creep embrittlement

	T_A	R_m N/mm ²	Napetost, Stress, N/mm ²				
			400	310	260	200	150
0,01 Cu	970 ^o	1140	○ 366	—	○ 3555	○ 6020	—
			△ 565		△ 3380	△ 5571	
			A 14,7		A 6,9	A 5,5	
			Z 29,5		Z 8,5	Z 3,7	
< 0,003 Al	970	—	—	—	○ 838	○ 1788	○
					△ 208	△ 486	
0,001 Sb					A 1,5	A 1,2	
0,005 Sn					Z 3,5	Z 0,6	
	1050 ^o	770	—	○ 176	○ 744	—	○
				△ 412	△ 989		
				A 28,5	A 15,9		
				Z 76,6	Z 44,2		
0,15 Cu	890 ^o	550	—	—	○ 32	○ 149	—
					△ 292	△ 864	
0,031 Al					A 38,1	A 43,4	
0,003 Sb					Z 80,4	Z 79,8	
0,014 Sn	650	—	—	—	○ 839	○ 7386	○
					△ 2969	△ 7698	
					A 21,1	A 13,6	
					Z 63,1	Z 31,6	
	1050 ^o	830	—	○ 208	○ 931	○ 6217	100:
				△ 299	△ 514	△ 5426	○ 29694
				A 15,5	A 6,4	A 6,6	△ 19012
				Z 35,6	Z 3,9	Z 15,6	A 9,1
							Z 11,4

○ Gladki vzorci, plain specimens

△ Zarezani vzorci, notched specimens

tostih. Temperatura preizkušanja je bila v vseh primerih 550 °C. Uporabljeni so bili gladki in zarezani vzorci. Pri obeh vrstah vzorcev so navedeni časi do preloma. Razen tega so v tabeli zabeleženi tudi raztezki (A) in kontrakcije (Z).

V splošnem velja, da je za to jeklo v praksi zgornja temperatura avstenitizacije 970 °C. Če uporabimo to temperaturo, kaže, da je natezna trdnost 1140 N/mm² previsoka, če se hočemo celo pri zelo čisti talini izogniti krhkosti pri lezenju. Znano je, da temperatura avstenitizacije 1050 °C poveča krhkost pri lezenju, če je bil material preniko popuščeno in ima zato visoko natezno trdnost. Iz druge in tretje vodoravne vrste v tabeli 4 lahko sklepamo, da je v teh okoliščinah natezna trdnost 970 N/mm² previsoka in vodi do lezne krhkosti, medtem ko do tega ne pride pri natezni trdnosti 770 N/mm². Pri nečistem materialu povzroči avstenitizacijska temperatura 1050 °C krhkost celo pri natezni trdnosti 830 N/mm², ki je znotraj prak-

As to the second, cavity nucleation at grain boundary carbides or other phases during grain boundary creep plays the main role. On the other hand, the cohesive force between grain boundary phases and the matrix will also be lowered by impurities. It is known that brittle intergranular fracture has its origin in nucleation and growth of cavities mainly at the interface between carbides and matrix. Now the critical free energy ΔG of cavity nucleation is

$$\Delta G = \frac{4\gamma^3 F}{\sigma^2},$$

were γ is the surface energy per unit area, F a geometrical factor, and σ the stress acting at the place of the nucleating cavity. Due to the exponent 3 of γ , ΔG is highly sensitive to changes of the surface energy, for instance by impurities. Moreover, the matrix with a higher strength has the higher average stress along the grain boundary and subsequently higher void growth rates¹⁶. This

tičnih mej. Treba je bilo uporabiti nižjo avstenitizacijsko temperaturo 890 °C in jeklo popustiti na prenizke natezne trdnosti 550 ali 650 N/mm², da se ni pojavila lezna krhkost.

Popustna in lezna krhkost sledita različnim mehanizmom. Prvič, elementi P, Sn, Sb in drugi, ki se izcejajo na kristalnih mejah, znižajo kohezivne sile med sosednjimi zrni. Drugič, med lezenjem po kristalnih mejah igra najvažnejšo vlogo nukleacija praznin pri karbidih in drugih fazah na kristalnih mejah. Na drugi strani pa nečistoče znižajo kohezivne sile med fazami na kristalnih mejah in matrico. Znano je, da ima krhki interkristalni prelom izvor pretežno v nukleaciji in rasti praznin na mejni ploskvi med karbidi in matrico. Kritična prosta energija ΔG za nukleacijo praznin je

$$\Delta G = \frac{4\gamma^3 F}{\sigma^2},$$

kjer je γ površina energije na enoto ploskve, F geometrijski faktor in σ napetost, ki deluje na mestu nukleacije praznine. Zaradi eksponenta 3 pri γ je ΔG zelo občutljiv za spremembe površinske energije, na primer zaradi nečistoč. Poleg tega ima trdnejša matrica večje povprečne napetosti vzdolž kristalnih mej in s tem večje hitrosti rasti praznin¹⁶. To je v skladu z opažanji, da je krhki lom pri lezenju bolj verjeten pri visoki trdnosti jekla kot pri nizki. Vlogo določenih nečistoč pri nastajanju lezne krhkosti moramo še nadalje zasledovati, zlasti s preizkusi lezenja pri materialih z martenzitno mikrostrukturo.

RAZPRAVA

C. Goux, ENSM, Saint Etienne

Kakšen je razlog za nizko vsebnost silicija, ki je omenjena v eni od vaših slik?

M. Krause

Nizko vsebnost silicija v nekaterih od preizkušanih materialov smo izbrali, da bi določili, če silicij pospešuje popustno krhkost v jeklih te vrste. Na drugi strani je mogoče, da bo to jeklo dezoksidirano po postopku vakuumske dezoksidacije z ogljikom na talinah, ki so praktično brez dodatka silicija.

S. Engineer, Thyssen Edelstahlwerke, Krefeld

Kako pomembna je udarna žilavost pri sobni temperaturi za lezne lastnosti in prelom teh jekel?

M. Krause

Če mislite kako značilne so nekatere žilavosti pri sobni temperaturi s stališča leznih lastnosti pri delovni temperaturi, naj vas spomnim, da ima ve-

is in agreement with the observation that brittle creep failure is more likely to occur at high tensile strength than at a low one. Therefore, the effect of certain impurities on creep embrittlement shall be investigated mainly with creep tests on materials with martensitic microstructure which had shown temper embrittlement as mentioned above.

Literatura - References

1. Guttman, M.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* vol. A 295, 1980, p. 169.
2. Hondros, E. D.: *Proc. R. Soc.* vol. 286, 1965, p. 479.
3. Seah, M. P., E. D. Hondros: *Proc. R. Soc.* vol. 335, 1973, p. 191.
4. Mc Mahon, C. J., V. Vitek: *Acta Met.*, vol. 27, 1979, p. 509.
5. Kameda, J., C. J. Mc Mahon: *Met. Trans.*, vol. 11A, 1980, p. 91.
6. Ohtani, H., H. C. Feng, C. J. Mc Mahon: *Met. Trans.* vol. 7A, 1976, p. 1123.
7. Fischmeister, H. F., I. Olefjord: *Berg- und Hüttenmännische Monatsh.*, vol. 123, 1978, p. 75.
8. Seah, M. P., E. D. Hondros: *Script. Met.* vol. 7, 1973, p. 735.
9. Guttman, M.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A. 295, 1980, p. 169.
10. Krisch, A., F. K. Naumann, H. Keller, H. Kudielka: *Archiv Eisenhüttenw.* vol. 42, 1971, p. 353.
11. Ratcliff, J. H., R. M. Brown: *Trans. ASM* vol. 60, 1967, p. 176.
12. Beneš, F., P. Skvor: *Hutn. Listy*, vol. 3, 1972, p. 197.
13. Hopkins, B. E., H. R. Tipler, G. D. Branch: *Journ. ISI*, vol. 209, 1971, p. 745.
14. Viswanathan, R.: *Metals Engng. Quart. Nov.* 1975, p. 50.
15. Raj, R., M. F. Ashby: *Acta Met.* vol. 23, 1975, p. 653.
16. Pope, D. P., et. al.: *EPRI Interim Report 1979*, Pennsylvania Univ.

DISCUSSION

C. Goux, ENSM, Saint Etienne

What is the reason for a very low silicon content mentioned in one of your slides?

M. Krause

The low silicon content in some of the test materials was chosen as a basis for determining whether silicon might promote temper embrittlement in this type of steel. On the other hand, it could be possible that this steel will be deoxidised by the vacuum carbon deoxidation procedure which would be done on heats with nearly no addition of silicon.

S. Engineer, Thyssen Edelstahlwerke, Krefeld

How important are the impact toughness properties at room temperature for the creep rupture properties of these steels?

M. Krause

If you mean how indicative certain values of the room temperature impact toughness are regarding the creep rupture properties at service temperature, you may recollect, that high impact

liko udarno žilavost mikrostruktura iz martenzita ali spodnjega bainita, ki pa imata oba majhno lezno trdnost, medtem ko ima mikrostruktura iz zgornjega bainita nizko žilavost in največjo odpornost proti lezenju v jeklih te vrste.

Zato so sprejemljive nizke žilavosti do 10 J za izkovke za turbinske rotorje za delo pri visoki temperaturi.

F. Vodopivec

Imam vprašanje, ki morda ni neposredno povezano s temo vašega predavanja. V ohišjih ventilov za visokotlačne parne kotle smo opazili, da se relativno velike razpoke (dolžine nad 100 mm, globine do 15 mm) lahko razvijejo med letnimi ali dvoletnimi revizijami. Ohišja so iz jeklene litine podobne sestave, kot jekla katera obravnavate v vašem delu, le vsebnost ogljika je nižja, okoli 0,15 %. Delovna temperatura je približno 515 °C, pritisk pa 125 at. Elektrarna je namenjena za pokrivanje energetskih konic. Ali mislite, da so razpoke izključno posledica malociklične utrujenosti, ali je vmes tudi vpliv krhkosti?

M. Krause

Ohišja ventilov so obremenjena z malociklično utrujenostjo, posebno v koničnih centralah. To bi bilo bolj nevarno za krhko kot za žilavo jeklo. Kaj je v Vašem primeru razlog za pokanje se lahko določi samo na osnovi mikrostrukturnih raziskav, popolnega poznavanja mehanskih lastnosti, kemične sestave, termične obdelave in delovnih karakteristik ventila.

toughness is correlated with martensite or martensite plus lower bainite, both with poor creep resistance, and upper bainite, with low impact values, represents the microstructure with the highest creep resistance in this type of steel. Therefore, if 1 % Cr-Mo-V turbine rotor forgings for high temperature service are considered, impact values as low as about 10 J will be sufficient.

F. Vodopivec

I have a question which is not maybe directly related to the subject of your paper. We observed that in valve casings for high pressure steam power station relatively great cracks (length over 100 mm and depth to 15 mm) could develop between annual or biannual revisions. The casings are manufactured from cast steel of similar composition as the steel which you discussed in your communication, only the content of carbon is lower, appr. 0.15 %. The working temperature is appr. 515 °C and the pressure 125 atm. The power station is intended to cover peak energy requirements. Do you mean that the cracks are due only to low cycle fatigue, or brittleness phenomena are involved also?

M. Krause

Valve bodies are exposed to low cycle fatigue especially in power stations covering consumption peaks. This would be more harmful in a brittle material than in a tough one. But what, in your case, has been the reason for cracking can only be assessed by microstructural examinations and complete knowledge of the mechanical properties, the chemical composition, the heat treatment of the material and the service characteristics of the valve.

Poslabšanje duktilnih lastnosti 3,5 % NiCrMoV jekla med dolgotrajno toplotno obremenitvijo

K. H. Keienburg,* V. Thien*

A. UVOD

V težkih odkovkih za turbinske generatorje iz 3,5 % Ni-Cr-Mo-V jekla se še vedno, čeprav je bil dosežen že pomemben metalurški napredek, pojavlja popustna krhkost po toplotni obdelavi in upadanje duktilnih lastnosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo do 200.000 ur pri temperaturah do 350 °C^{1,2}.

Pojavljanja popustne krhkosti v odkovkih, ki imajo do 1600 mm premera, ne moremo preprečiti s hitrim ohlajevanjem s temperature popuščenja, ker bi pri tem nastale nedopustno visoke notranje napetosti v odkovkih¹. Obsežne raziskave iz začetka 70. let o upadanju duktilnosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo so privedle do sklepa, naj maksimalna temperatura toplotne izpostavljenosti ne presega 650 °F, oziroma 350 °C³. Ta omejitev pa v posameznih primerih preprečuje gradnjo močnejših turbinskih agregatov.

Da bi prišli do globljega spoznanja o vzrokih in posledicah poslabšanja žilavosti pri ohlajanju odkovkov, oziroma med dolgotrajno toplotno obremenitvijo, smo izvršili sistematične raziskave na kovaških odkovkih, teže 195 Mg in premera 1600 milimetrov.

Vzorci za preizkuse so bili vzeti iz dveh območij po preseku odkovka: tangencialno ob površini in prečno iz sredine. Del preizkušancev je bil preizkušen v žilavem stanju, doseženim z dvehuršnim žarjenjem pri 600 °C in naknadnim hitrim ohlajevanjem v vodi, drugi del pa v popustno krhkem stanju, ki smo ga izžvali s sedem dni trajajočim počasnim stopenjskim ohlajanjem po Gouldu⁵.

Osnovni podatki o preizkusnem jeklu so zbrani v tabeli 1.

Preizkusi udarne žilavosti so bili izvedeni za omenjene 4 skupine preizkušancev po dodatnem dolgotrajnem žarjenju do 10 000 ur pri temperaturah med 300 °C in 500 °C. Opazili smo, da se prehodna temperatura žilavosti, določena po 50 % deležu kristaliničnosti prelomne ploskve (FATT) premakne k višjim temperaturam.

Glavni poudarek našega raziskovanja pa je bil na odkrivanju mehanizma nastajanja popustne krhkosti in upadanja žilavosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi s pomočjo Augerjeve elektron-

Ductility losses after long time exposure of 3 1/2 % NiCrMoV steels

A. INTRODUCTION

For large forgings of 3 1/2 Ni-Cr-Mo-V steels for turbine generator plants, temper embrittlement during manufacture as well as ductility losses during service time more than 200.000 hrs and service temperature less than 350 °C is a top problem in spite of significant metallurgical progress^{1,2}.

Temper embrittlement as a result of quality heat treatment can not be avoided by adequate sufficient quick cooling from temper temperature because residual stresses in the core of the forging of about 1600 mm Ø would become intolerable¹. Extensive investigations in the early 70 th's about the ductility loss after long time exposure³ lead to the limitation of a maximum service temperature 650 °F, that is about 350 °C. This temperature limitation in some cases is obstructive to build up power plants with more efficiencies.

To get more knowledge about reasons and effects of ductility losses during cooling down a forging and during service, systematic investigations were carried out of a 195 Mg forging having a body diameter of 1600 mm.

Test material was taken out of a forging from »surface, tangential« and »inside, transverse«. One half was brought in a de-embrittled condition by a treatment of 600 °C 2 hrs/WQ and the other half was brought in a temper embrittled condition by a step cooling treatment over 7 days, after Gould⁵.

Characteristic data of the test material are given in table 1.

Impact bending tests were carried out in a temperature range from 300 °C to 500 °C on these 4 different test materials after exposure times up to 10.000 hrs. The FATT shift to higher temperatures is to be noted by these impact bending tests.

The essential object of this investigation is to get more knowledge about the mechanism of temper embrittlement and ductility losses during service time especially with the help of Auger electron spectroscopy; furthermore, to get conclusions for the development of this steel.

B. THEORETICAL PRINCIPLES

The phenomenon »temper embrittlement« and »embrittlement after long time exposure at elevated temperatures« has been — because of its enormous importance — subject of intensive work

* Kraftwerk Union AG, Bereich Technik Werkstoffe, Mülheim/Ruhr

Tabela 1: Osnovni podatki o odkovku teže 195 Mg in premera 1600 mm
Table 1: Characteristic data on the 195 Mg forging of 1600 mm diameter

Položaj preizkušancev Position of specimen	Kemična sestava vzorca v % — Chemical composition in % (specimen analysis)											Velikost zrn po ASTM ASTM - grain size			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Mo	N	Ni		V	Sn	Sb
iz sredine interior	0,25	0,14	0,30	0,009	0,007	0,007	1,64	0,07	0,44	0,005	3,63	0,12	0,015	0,0028	0,011
na površini exterior	0,27	0,16	0,29	0,009	0,007	0,005	1,86	0,05	0,45	0,005	3,70	0,13	0,013	0,0028	0,011
Položaj preizkušancev Position of specimen	Toplotna obdelava odkovka Thermal treatment of forging		Toplotna obdelava za krhkost Embrittlement treatment		Mehanske lastnosti pri nav. temp. Mechanical properties at RT		Mikrostruktura Microstructure		Velikost zrn po ASTM ASTM - grain size						
iz sredine — prečno interior — transverse	840 °C/voda + 610 °C/zrak → → 400 °C + 450 °C/peč +		600 °C 2h/ voda stopenjsko ohlajenje po Gould step cooling after Gould		R _{p0,2} R _m A Z N/mm ² %		bainit 100 % bainite		4—7						
na površini — tangencialno exterior — tangential	+ 820 °C/voda + 610 °C/zrak → → 400 °C + 400 °C/peč		600 °C 2h/ voda stopenjsko ohlajenje po Gould step cooling after Gould		799 919 17 67 72 828 927 20 63 58		mantenzit 80 % bainit 20 % bainite		1—3						

ske spektroskopije (AES). Na podlagi teh spoznanj sklepamo tudi o možnostih nadaljnjega razvoja in uporabe preizkovanega jekla.

B. TEORETIČNE OSNOVE

Pojav »popustne krhkosti« ter nastajanje »krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo« sta zaradi svoje pomembnosti predmet številnih raziskav že dalj časa. Zaradi obširnosti snovi izpuščamo podrobnejše teoretične razlage mehanizmov nastajanja krhkosti in navajamo le dela Fischmeistera in Olefjorda⁶, Guttmanna⁸ in Mc Mahona⁷. Poznano je, da povzroča kopičenje nečistoč, kot so to P, As, Sn in Sb — v interakciji z izcejami legirnih elementov, kot npr. nikljem — po mejah primarnih avstenitnih zrn oslabitev kristalnih mej. Vendar je bilo to možno potrditi šele z novimi zelo občutljivimi analitičnimi metodami, kakršna je Augerjeva elektronska spektroskopija (AES). Po novih spoznanjih o mehanizmu kopičenja nečistoč po kristalnih mejah in ob upoštevanju Guttmannove razlage interakcije med nečistočami in izcejami legirnih elementov, nam je uspelo kvantitativno ovrednotiti temperaturno in časovno odvisnost izcejanja po kristalnih mejah.

Viswanathan in Sherlock¹⁰ ter Gould⁵ so po preizkušanju 3,5 % Ni-Cr-Mo-V jekla za turbinske rotorje menili, da sta popustna krhkost ter nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi podobna procesa.

Izvedli so preizkuse z dolgotrajnim žarjenjem 35.000 ur pri temperaturah: 350, 500 in 450 °C in ugotovili, da se pojavi maksimalna krhkost po žarjenju pri temperaturi 450 °C. Isto sta kasneje potrdila Narayan in Murphy¹¹. Tudi Swift in sodelavci¹² so pri svojih raziskavah odkrili, da je kopičenje kositra in fosforja po kristalnih mejah v interakciji z nikljem glavni vzrok za pojavljanje krhkosti. Skoraj nobenega vpliva pa nima antimon, ki so ga včasih smatrali kot glavnega pospeševalca krhkosti, ker je v jeklu prisoten v premajhnih količinah. Vpliv Mn in Si je v Ni-Cr-Mo-V jeklih, pomirjenih v vakuumu (VCD), majhen zaradi njihove majhne vsebnosti. Vendar kažejo tudi Ni-Cr-Mo-V jekla, pomirjena v vakuumu (VCD), občutljivost za nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi, kot je to nedavno dokazal Sawada⁹; maksimalna krhkost se pojavlja po žarjenju pri temperaturi 454 °C, medtem ko po žarjenju pri 343 °C ni bilo opaziti nobenih znakov krhkosti zaradi premajhne difuzijske hitrosti.

C. PREIZKUŠANJE DUKTILNOSTI

1. Določevanje občutljivosti za popustno krhkost

Občutljivost za popustno krhkost smo ovrednotili s temperaturno razliko v prehodni temperaturi žilavosti med žilavim stanjem, doseženim s

and numerous reports for a long time. Because of the complexity of the matter, a more detailed theoretical explanation of the embrittling-mechanism must be neglected here; here we refer to the review articles of Fischmeister and Olefjord⁶, Guttmann⁸ and Mc Mahon⁷. It has been known very early that an enrichment of impurity-elements like P, As, Sn, and Sb on the primary austenite grain boundaries in interaction with a segregation of alloying elements like Ni — is the reason for weakening the grain boundaries. However, that could have been finally affirmed only by the development of high sensitive analysing methods like Auger Electron Spectroscopy (AES). Meanwhile, one succeeded in understanding the mechanism of enrichment of I- and A-elements on the grain boundaries and with addition of Guttmann's⁸ interpretation of the interaction (synergism) of I- and A-atoms, to demonstrate quantitatively correctly the grain boundary segregation and its dependence on time and temperature.

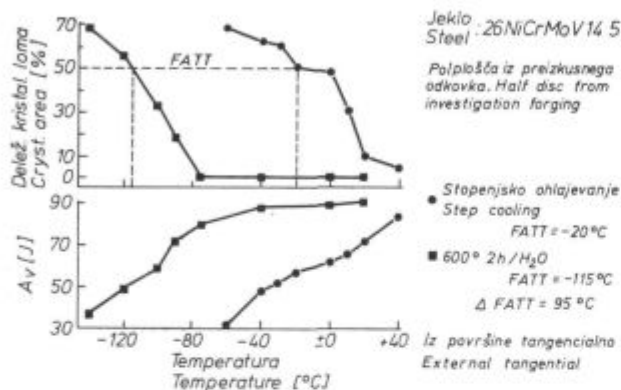
Viswanathan and Sherlock¹⁰ — on specimen of 3 1/2 % Ni-Cr-Mo-V rotor forging steels — and Gould⁵ interpreted correctly the connection between temper- and longtime embrittlement as a process to be understood in the same manner. They found — similarly as later on Narayan and Murphy¹¹ — after exposure for 35.000 hrs at 315, 400 °C and 450 °C a maximum of embrittlement at 450 °C. Swift and collaborators¹² also found grain boundary enrichments of tin and phosphorus in interaction with nickel as a main reason for embrittlement. Antimony, in former times often estimated as the most potent embrittler has no importance because of its very small amount in the ladle analysis. A low influence of Mn and Si on VCD-steels can also be explained by their small concentrations. Nevertheless, also VCD Ni-Cr-Mo-V steels indicate longtime embrittlement as recently reported by Sawada⁹ who also found a maximum at 454 °C while at 343 °C no embrittlement could be measured because of a too slow velocity of diffusion.

C. INVESTIGATION OF THE DUCTILITY BEHAVIOUR

1. Susceptibility of temper embrittlement

To characterize the susceptibility to temper embrittlement the FATT shift between de-embrittled water quenched condition 600 °C 2 hrs/WQ and the embrittled slow step-cooled condition (step cooling by Gould) was determined. Figure 1 for example shows the results of impact bending test at the above mentioned conditions for the test location »tangential, surface«. An evident degradation of the ductility properties — $\Delta\text{FATT} = 95\text{ °C}$ — is to be noted. It should be noted that the impact strength of the upper shelf as well as the tensile properties are not influenced significantly by temper embrittlement.²

hlajenjem v vodi po dveurnem žarjenju pri 600 °C, in popustno krhkim stanjem, ki smo ga izžvali s počasnim stopenjskim ohlajanjem (po Gouldu). Prehodna temperatura žilavosti je bila določena po kriteriju 50 % kristaliničnosti prelomne ploskve. Na sliki 1 so prikazani rezultati za skupino preizkušancev s površine odkovka v tangencialni smeri. Razlika v prehodni temperaturi žilavosti med žilavim in popustno krhkim stanjem ($\Delta FATT$) znaša 95 °C. Absolutne vrednosti žilavosti pri temperaturah, kjer nastopa le žilavi lom, pa so za obe stanji enake.



Slika 1

Vpliv toplotne obdelave na zarezno žilavost (A_v) in prehodno temperaturo žilavosti (FATT).

Fig. 1

Influence of thermal treatment on notch toughness A_v and transition temperature FATT.

2. Duktilne lastnosti po dolgotrajnem toplotnem obremenjevanju z dodatnimi mehanskimi napetostmi ali brez njih

Preizkušanci iz vseh štirih skupin so bili izpostavljeni dolgotrajnemu žarjenju v temperaturnem intervalu med 300 in 500 °C, in sicer v trajanju do 10⁴ ur. Žilavost po žarjenju je bila vsakokrat ovrednotena s prehodno temperaturo žilavosti po 50 % deležu kristaliničnosti prelomne ploskve (FATT). Poleg običajnega prikazovanja v obliki »C« krivulj smo poskusili, ali se da rezultate prikazati z zadostno selektivnostjo tudi v »Larson-Millerjevem diagramu«. Na sliki 2 so ločeno v dveh diagramih prikazani rezultati za preizkušance glede na mesto odvzema: znotraj — prečno in ob površini — tangencialno. Na abscisi so nanese vrednosti »Larson-Millerjevega parametra« LMP po enačbi

$$LMP = T(C + \log t),$$

pri čemer je vrednost konstante $C = 20$.

Krivulje za štiri variante: po mestu odvzema in stanju potekajo med seboj ločeno. Vrednosti za stanja z dodatnimi mehanskimi obremenitvami sovpadajo z vrednostmi brez napetosti, kar pomeni, da mehanske napetosti ne vplivajo na kinetiko nastajanja krhkosti pri dolgotrajnem žarjenju v času do 10⁴ ur.

2. Ductility behaviour after long time exposure with and without mechanical stress

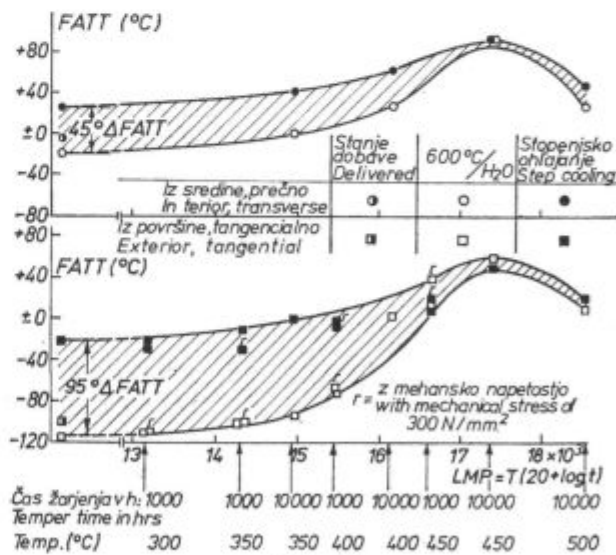
Long time exposure tests at constant temperatures were carried out at these four material conditions in a temperature range of 300—500 °C up to 10⁴ hrs exposure time; subsequently the FATT was determined. Apart from the usual presentation of the values in »C« curves, it was examined if a presentation in a »Larson-Miller-diagramme« would be sensible.

Fig. 2 shows in two parts the values for the test locations »inside, transverse« and »surface, tangential« presented across the »Larson-Miller-Parameter« with the constant of 20, i. e. $LMP = T(20 + \log t)$.

It can be seen that the 4 different basic conditions are well described by equalized curves. The test values with overlapping mechanical stress are on the curves without mechanical stress which means that there is no additional influence on the ductility behaviour up to a test time of 10⁴ hrs.

These test values confirm again^{2, 16} that there is a big difference in large forgings between rim and core with regard to the basic ductility, the susceptibility to temper embrittlement and ductility loss after long time exposure.

The basic ductility of the investigated forging in de-embrittled condition amounted for the »surface« FATT to -115 °C and the »inside« FATT to -20 °C. The susceptibility to temper embrittlement after step cooling by Gould came to a $\Delta FATT = 95$ °C and 45 °C for the surface and inside, respectively. In de-embrittled condition the ductility loss after long time exposure of 10⁴ hrs at 450 °C amounted to a $\Delta FATT = 175$ °C and



Slika 2

Vpliv dolgotrajne toplotne obremenitve na prehodno temperaturo žilavosti FATT.

Fig. 2

Influence of tempering time on brittle fracture transition temperature FATT.

Dobljeni rezultati nam ponovno potrjujejo^{2, 16}, da je treba računati z znatnimi razlikami v žilavosti po preseku težkih odkovkov, t.j. med površino in sredino. Razlika se kaže v osnovni žilavosti, pa tudi v občutljivosti za popustno krhkost in v nastajanju krhkosti med dolgotrajnim toplotnim obremenjevanjem.

Osnovna žilavost, ovrednotena s FATT, je pri stanju brez izzvane krhkosti pri -115°C pri vzorcih s površine, pri vzorcih iz sredine pa že pri -20°C . Po stopenjskem ohlajevanju po Gouldu, s katerim izzovemo popustno krhkost, se je pri vzorcih s površine zvišala prehodna temperatura žilavosti za 45°C , pri vzorcih iz sredine pa za 95°C . Pri teh preizkušancih s predhodno izzvano krhkostjo je po dolgotrajnem žarjenju 10^4 ur pri temperaturi 450°C narasla prehodna temperatura žilavosti pri preizkušancih s površine za 175°C ; ta razlika je pri preizkušancih iz sredine le 110°C . Maksimalna krhkost se pojavlja, kot je bilo že večkrat ugotovljeno pri temperaturi 450°C . Značilno je, da je poslabšanje žilavosti do vrednosti Larson-Millerjevega parametra $\text{LMP} = 15,5 \cdot 10^3$ za vsa štiri stanja praktično enako. Dalje dobimo pri vseh stanjih maksimalno povečanje krhkosti pri enakih vrednostih Larson-Millerjevega parametra ($\text{LMP} = 17,5 \cdot 10^3$). Pri temperaturi 500°C pa že preidemo maksimum nastajanja krhkosti.

D. METALURŠKE PREISKAVE

1. Opazovanje krhkosti z optičnim mikroskopom

Za odkrivanje interkristalne krhkosti so v metalografski praksi že dalj časa poznane nekatere specialne tehnike jedkanja. Izločki po mejah kristalnih zrn se pri jedkanju hitreje raztapljajo, zato se nam tudi meje primarnih avstenitnih zrn pri takšnem jedkanju kontrastneje odkrijejo (Guttman⁶). Kot jedkalo za odkrivanje popustne krhkosti se pogosto uporablja raztopina »Zefirola« (Zephiranchlorida) v eterični pikrinski kislini^{1, 14, 15}.

Uspehe jedkanja želimo prikazati na nekaterih izbranih primerih. Na sliki 3 so posnetki vzorcev, jedkanih na običajen način z nitalom: zgoraj levo je vzorec v žilavem stanju, doseženem s hitrim ohlajanjem v vodi po 2-urnem žarjenju pri 600°C ; zgoraj desno pa v popustno krhkem stanju po stopenjskem ohlajevanju po Gouldu. Na spodnjih dveh posnetkih sta prikazana vzorca, ki sta bila dolgotrajno žarjena pri temperaturi 350°C , oziroma 450°C . V bainitni strukturi vzorcev ni opaziti nobenih razlik.

Isti vzorci so bili nato jedkani s specialnim jedkalom, ki nam odkriva krhkost. Kot nam kažejo posnetki na sliki 4, so rezultati popolnoma različni. Na vzorcu, ki je bil stopenjsko ohlajevan po Gouldu, so se pojavile po pričakovanju kontrastne

110°C for surface and inside, respectively. The maximum ductility loss in this case is situated, as determined already in the past, at a temperature of about 450°C . It is remarkable that up to a »Larson-Miller-Parameter« of $15,5 \times 10^3$ an exposure treatment — independent on the basic condition — comes to nearly the same additional ductility loss (scatterband width). Beyond that the several conditions equalized to a maximum of embrittlement (Larson-Miller-Parameter ca. $17,5 \times 10^3$). At 500°C the maximum of embrittlement is obviously exceeded.

D. METALLURGICAL INVESTIGATIONS

1. Light optical observations of embrittlement

As known for a long time, special etching techniques can demonstrate embrittlement in metallographically polished specimen by producing a clear contrast because of the solution of the layers precipitated on primary austenite grain boundaries (Guttman⁶). One of those etching media is a solution of »Zephirol« (Zephiranchloride) in etheric picric acid which is often used to prove temper embrittlement^{1, 14, 15}.

This will be demonstrated by selected specimens. Pictures of metallographic polished specimen prepared in usual manner with acoholic nitric acid (HNO_3) are seen in Fig. 3. In the upper part as received and after 2 hrs/ 600°C and water quenched and after Gould-step-cooling, respecti-

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5

Steel: 26 NiCrMoV 14 5

Jedkalo: Nital HNO_3

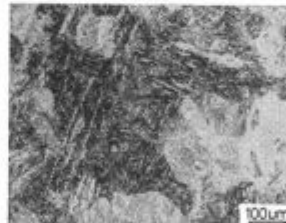
Etching reagent: Nital HNO_3

Položaj vzorcev:

iz površine, tangencialno

Specimen position:

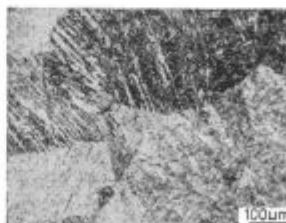
exterior, tangential



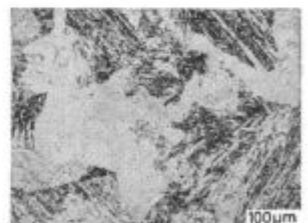
600°C 2h/ H_2O



Stopenjsko ohlajanje po Gouldu
Step cooling after Gould



600°C 2h/ H_2O + 350°C 10^4 h



600°C 2h/ H_2O + 450°C 10^4 h

Slika 3

Mikroposnetki: vpliv različnih postopkov izzivanja krhkosti.

Fig. 3

OM microstructure examination: Influence of different embrittlement treatments.

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5
Steel: 26 NiCrMoV 14 5

Jedkalo: pikrinska kislina + zephirol

Etching reagent: picric acid + zephirol

Položaj vzorcev: iz površine tangencialno
Specimen position: exterior, tangential



600 °C 2h / H₂O



Stopenjsko ohlajevanje po Gouldu
Step cooling after Gould



600 °C 2h / H₂O + 350 °C 10⁴h



600 °C 2h / H₂O + 450 °C 10⁴h

Slika 4

Mikrosposnetki: vpliv različnih postopkov izzivanja krhkosti.

Fig. 4

OM microstructure examination: Influence of different embrittlement treatments.

kristalne meje. Pri temperaturi dolgotrajnega žarjenja 350 °C še ne dobimo zadostne obogatitve kristalnih mej z nečistočami in izcejami legirnih elementov zaradi premajhne difuzijske hitrosti. Med dolgotrajnim žarjenjem pri 450 °C pa se nabere že zadosti debela plast nečistoč po kristalnih mejah, kar dokazuje močan kontrast kristalnih mej jedkanega vzorca. Ta ugotovitev je v soglasju z mnenjem Viswanathana¹⁰ in Sawada⁹, da nastopa maksimalna krhkost pri temperaturi 450 °C, kar potrjujejo tudi naši mehanski preizkusi (slika 2).

2. Fraktografske preiskave AES preizkušancev z elektronskim rastrskim mikroskopom

Za dokazovanje obogatitve kristalnih mej z nečistočami in legirnimi elementi, ki jih smatramo za povzročitelje krhkosti, je zelo primerna analiza z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES). Pripravili smo valjaste preizkušance (premera 3,7 mm in dolžine 35 mm), ki smo jih prelomili z ostrim udarcem v visokem vakuumu znotraj aparata pri temperaturi $T = -130$ °C in analizirali njihovo površino. Kasneje smo prelome preizkušancev pregledali še v elektronskem rastrskem mikroskopu, da bi ugotovili morebiten vpliv izzivane krhkosti na morfologijo prelomov. Na sliki 5 je prikazana prelomna ploskev preizkušanca v žilavem stanju, t.j. po ohladitvi v vodi po 2-urnem žarjenju na 600 °C. V sredini preloma prevladuje kristalinični krhki lom, ob robovih pa žilav lom.

vely. The lower partial pictures are of samples which were exposed after reception for 10⁴ hours at 350 °C and at 450 °C, respectively. No characteristic difference can be noticed in the bainite structure.

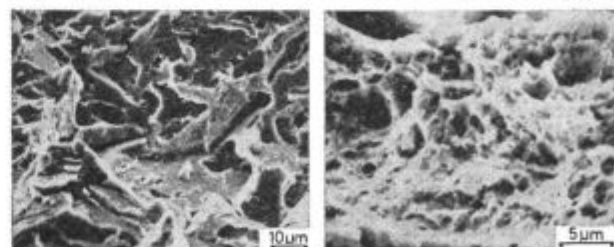
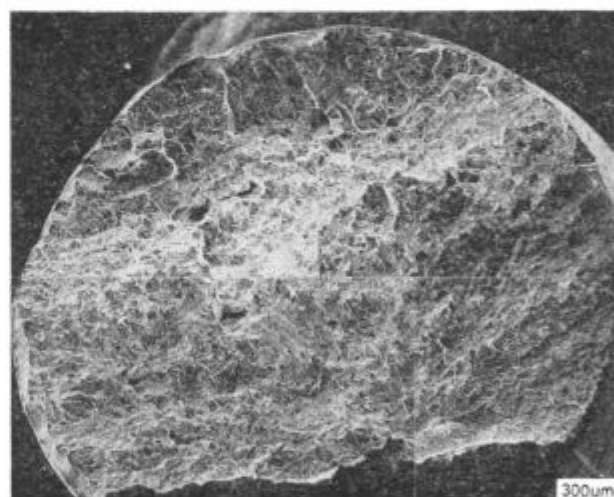
The same samples after etching for embrittlement are seen in fig. 4. After Gould-step-cooling the expected clear grain boundary contrast can be seen. Evidently, the heat treatment 350 °C/10⁴ hrs is still not sufficient to cause a remarkable enrichment of I- and A-elements on grain boundaries because the diffusion velocity is still too low. After heat-treatment of 10⁴ hrs at 450 °C strong layers were revealed at grain boundaries as demonstrated by the important contrast. This is in accordance with the results of Viswanathan¹⁰ and Sawada⁹ — who found that a maximum of embrittlement exists at 450 °C — and can be correlated to the measured properties (fig. 2).

2. SEM-characterization of the fracture surface of AES-specimens

In order to prove the grain boundary enrichment of I- and A-elements — supposed to provoke embrittlement —, Auger Electron Spectroscopy

Jeklo: 26 NiCrMoV 14 5
Steel: 26 NiCrMoV 14 5

Stanje dobave: Delivered + 600 °C 2h / H₂O
FATT = -115 °C



Slika 5

Rastrska elektronska mikroskopija: preizkušanci prelomljeni v Augerjevem elektronskem spektroskopu pri $T = -130$ °C.

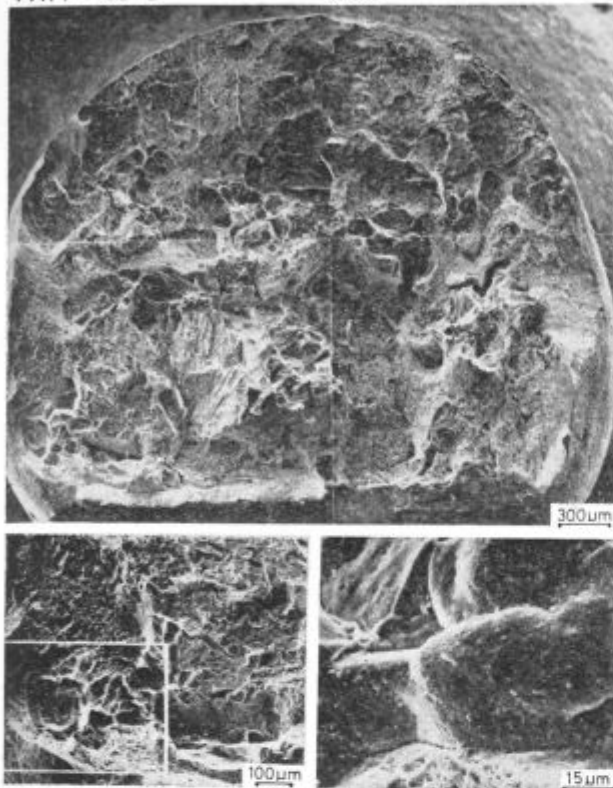
Fig. 5

SEM examination of AES specimen fractured at $T = -130$ °C.

Jeklo: 26NiCrMoV 14 5
Steel:

Stanje dobave + stopenjsko
ohlajanje po Gouldu
Delivered + step cooling after
Gould

FATT = -20 °C



Slika 6

Rastrska elektronska mikroskopija: preizkušanci prelomljeni v Augerjevem elektronskem mikroskopu.

Fig. 6

SEM examination of fractured AES specimen.

Razlago za izrazit dvig prehodne temperature žilavosti (FATT) od -115 °C na -20 °C zaradi izzvanje popustne krhkosti po stopenjskem ohlajanju po Gouldu najdemo na sliki 6. Velik del preizkušanca je prelomljen interkristalinično, kar se še posebej dobro vidi na posnetkih detajlov.

Vpliv stopenjskega ohlajanja po Gouldu primerjamo na sliki 7 z vplivom dolgotrajne toplotne obremenitve. Dolgotrajno žarjenje 10⁴ ur pri temperaturi 350 °C še ne izzove krhkosti; predhodna temperatura žilavosti je še vedno nizka (FATT = -95 °C). Pri tej temperaturi smo prelomili žilavostni preizkušavec z ostro zarezo in ugotovili, da je morfologija preloma enaka kot v dobavljenem stanju.

Žarjenje 10⁴ ur pri temperaturi 450 °C pa popolnoma spremeni sliko prelomnih ploskev (prehodna temperatura žilavosti je v tem primeru FATT = +60 °C!), kar je razvidno na posnetku desno spodaj. Prevladuje interkristalni prelom z grobimi zrni.

3. Preiskave plasti po kristalnih mejah z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES)

Analize z Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES) so bile za naše raziskave opravljene na že-

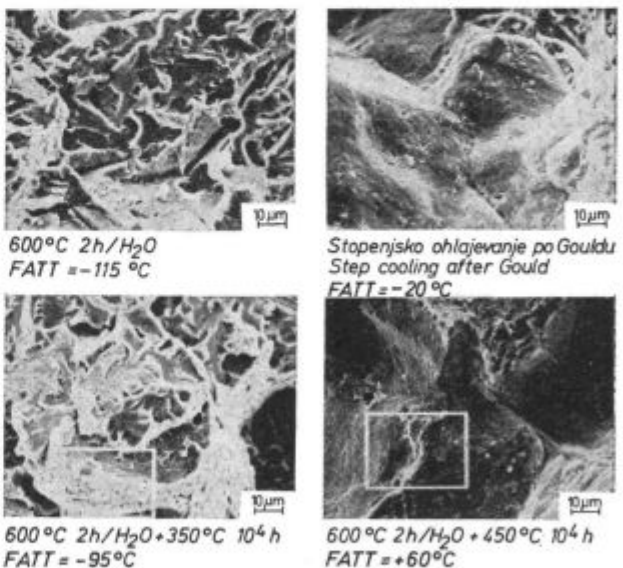
(AES) was applied. Cylindrical specimens (3.7 mm dia, 35 mm length) were broken by a sharp hit at T = -130 °C in the UHV of an AES-apparatus, and the fracture surfaces were analysed. Subsequently after removal the samples were observed with the SEM to reveal a possible influence of the embrittlement on the fracture morphology. In fig. 5 the fracture surface of a specimen, as-received after 2 hrs/600 °C heat treatment and then water-quenched is shown. In the center of the specimen cleavage fracture is predominant while ductile fracture is seen at the border.

The drastic change of the FATT from -115 °C to -20 °C because of the embrittling effect of Gould-step-cooling is reflected — fig. 6 — in the review photograph wherein great regions of intercrystalline fracture can be observed; the detail photos point out this especially.

The influence of Gould-step-cooling is compared in fig. 7 with that of long term isothermal exposure. A very small embrittling effect of the exposure 10⁴ hrs at 350 °C — what could be expected regarding the FATT = -95 °C — is pointed out by the SEM-micrograph of the charpy-V-specimen, broken at this temperature. It is nearly correspondent to the fracture morphology of the as-received condition. The heat treatment 450 °C/10⁴ hrs effect a total change in the image of the fracture surface (the FATT has arisen up to +60 °C!), as seen in the right lower part of the picture; intercrystalline fracture with coarse grain is predominant.

Jeklo: 26 NiCr MoV 14 5
Steel:

Položaj vzorcev:
iz površine tangencialno
Specimen position:
exterior, tangential



Slika 7

Rastrska elektronska mikroskopija: prelomi žilavostnih preizkušancev po različnih obdelavah izzivanja krhkosti.

Fig. 7

SEM examination of notch toughness specimens: Influence of different embrittlement treatments.

Tabela 2: Augerjeva elektronska spektroskopija prelomov ($T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 Vpliv različnih obdelav za izzivanje krhkosti
 Table 2: AES analysis of fractured specimens ($T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 Influence of different embrittlement treatments on grain boundaries

Jeklo : 26 Ni-Cr-Mo-V 14 5 Steel		
Položaj preizkušancev: na površini tangencialno Position of specimen: exterior — tangential		
Toplotna obdelava za preizkušanje	Neželezni elementi na prelomni ploskvi (na predelih z intergranularnim lomom)	Debelina plasti po razprševanju
Embrittlement treatment	N. I. elements on the fracture (on places with intergranular fracture)	Thickness after sputtering
600 °C 2h/H ₂ O	—4 % Ni (Cr)	
stopenjsko ohlajanje po Gouldu step cooling after Gould	—2 % P, —2 % Sn, —15 % Ni, Mo, Cr	P, Mo, Sn, Ni < 2 nm
600 °C 2h/H ₂ O + 350 °C 10 ⁴ h	žilav lom ductile fracture —3,6 % Ni	
600 °C 2h/H ₂ O + 450 °C 10 ⁴ h	—4 % P, —0,3 % Mo, —1 % Sn, —4 % Cr, —8 % Ni	Mo, Sn, Ni < 1 nm

lezarskem inštitutu Max Planck v Düsseldorfu; o rezultatih so delno poročali že Grabke in Tauber¹³ kot tudi avtorja raziskave^{14, 15}.

3. Investigation of grain-boundary layers by Auger-electron-spectroscopy (AES)

The AES-investigation, executed in this test programme, has been done at the Max-Planck-Institut f. Eisenforschung Düsseldorf; Grabke and Tauber¹³ in parts, and also the authors have reported some preliminary results^{14, 15}.

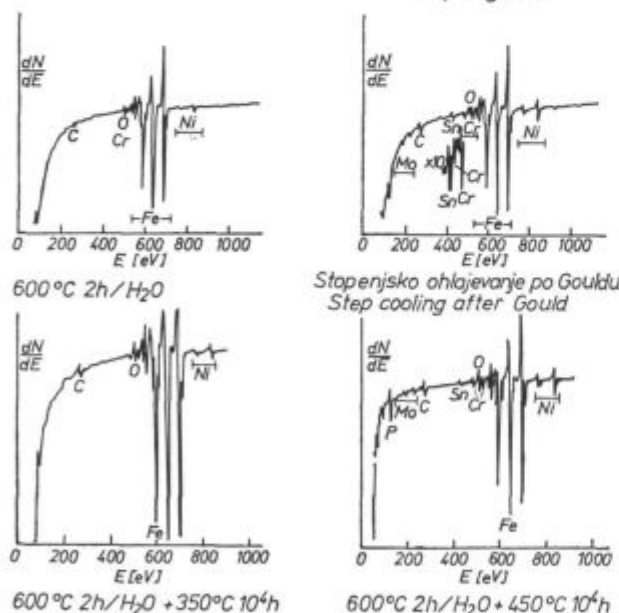
The analysis of the fracture surfaces — executed in regions of grain boundary fracture — points out clearly the enrichment of I- and A-elements resulting in the embrittled state.

Characteristic spectra of the already mentioned specimens are reproduced in fig. 8. The quantitative evaluation of the AES-measurements is condensed in table 2. The spectrum of the condition: as-received +600 °C/2 hrs + water — quenched gives mainly the matrix analysis; after Gould-step-cooling, unequivocal peaks of P (~ 2 %) and Sn (~ 2 %) appear, whereas Ni among alloying elements is strongly segregated. Sputtering with argon ions and further analysing allows to get information on the depth of distribution of particular element («layer thickness»); here, Mo, Sn and Ni-layers are of almost equally thickness, equivalent to two atomic layers.

A heat-treatment 350 °C/10⁴ hrs after reception is evidently not sufficient to produce layers of I- and A-elements on grain boundaries — because the diffusion velocity is too low. From the AES-spectrum mainly the matrix analysis can be read out. An evaluation of the diffusion equation indicates also that after the assumed running time (~ 200.000 hrs) a remarkable grain boundary enrichment cannot be expected.

Jeklo: 26 Ni Cr Mo V 14 5
Steel:

Položaj vzorcev: iz površine tangencialno
Specimen position: exterior, tangential



Slika 8

Augerjeva elektronska spektroskopija: analiza prelomljenih ploskev pri $T = -130\text{ }^{\circ}$. Vpliv različnih obdelav izzivanja krhkosti.

Fig. 8

AES analysis of fractures (at $T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Influence of different embrittlement treatments.

Analiza interkristalnih prelomnih površin je jasno pokazala, da nastopajo obogatitve z nečistočami in legirnimi elementi, kar povzroča interkristalno krhkost.

Karakteristični spektri na vzorcih iz različnih stanj so prikazani na sliki 8, kvantitativne vrednosti pa v tabeli 2. Spekter žilavega vzorca, t.j. po 2-urnem žarjenju pri 600 °C in ohladitvi v vodi, kaže v glavnem povprečno sestavo osnove. Po stopenjskem ohlajanju po Gouldu nastopajo izraziti odkloni za fosfor ($\approx 2\%$) in kositer ($\approx 2\%$), med legirnimi elementi pa močnejše izceja nikelj. Izvršena analiza po razprševanju z argonovimi ioni nam pokaže globinsko porazdelitev elementov (*»debelino plasti«*): plasti Mo, Sn in Ni so približno enako debele in so reda velikosti dveh atomskih plasti.

Dolgotrajno žarjenje 10^4 ur pri temperaturi 350 °C je nezadostno, da bi nastale plasti nečistoč in legirnih elementov po kristalnih mejah, ker je difuzijska hitrost še premajhna. Na AES spektrih se v glavnem kaže sestava osnove. Izvrednotenje difuzijskih enačb nam potrjuje, da v privzetem času (200.000 ur) ni pričakovati obogatitve po kristalnih mejah.

Nedvomno pa nastane maksimalna krhkost pri temperaturi dolgotrajnega žarjenja 450 °C. To nam potrjujejo tudi spektri Augerjeve elektronske spektroskopije. V glavnem najdemo obogatitve s fosforjem (4%), kositrom (1%) in legirnimi elementi Ni (8%) in Cr (4%). Debelina obogatenih plasti, izmerjena po razprševanju, je približno 2 nm; to je tudi potrditev za pogosto obravnavano interakcijo med Sn in Ni.

E. POVZETEK IN PERSPEKTIVE RAZVOJA

Popustna krhkost, ki se pojavlja pri toplotni obdelavi, kot tudi nastajanje krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo, sta pri težkih odkovkih za turbinske generatorje še vedno nerešena problema, čeprav je bil dosežen že velik metalurški napredek. Vzorcji za našo raziskavo so bili vzeti iz poskusnih odkovkov, teže 195 Mg in premera 1600 mm iz 3,5% Ni-Cr-Mo-V jekla. Določevali smo udarno žilavost po dolgotrajnem žarjenju 10^4 ur pri temperaturah med 350 in 500 °C in ohladitvijo v vodi) ter v popustno krhkem stanju, doseženem po stopenjskem ohlajanju po Gouldu.

Žilavostne karakteristike, prikazane v »Larson-Millerjevem diagramu« potrjujejo, da obstajajo velike razlike v žilavosti med preizkušanci s površine in sredine odkovka, tako v osnovni žilavosti kot tudi v nagnjenosti k popustni krhkosti in nastajanju krhkosti med dolgotrajno toplotno obremenitvijo. Iz metalografske preiskave s specialnim jedkanjem sklepamo, da je vzrok za nastopanje krhkosti v kopičenju nečistoč in legirnih elementov po kristalnih mejah.

A maximum of embrittlement exists at 450 °C, undoubtedly. This fact is also proven by the Auger spectrum; P (4%) and Sn (~1%) are mainly enriched, besides the alloying elements Ni (8%) and Cr (4%). The layer thickness measured after sputtering amounts nearly to 2 nm; this is an affirmation of the often discussed interaction between Sn and Ni.

E. SUMMARY AND OUTLOOK

Temper embrittlement during manufacture as well as ductility losses during service time is in spite of important metallurgical progress a top problem for heavy forgings of turbine generator plants. The ductility after long time exposure within a temperature range 300–500 °C and maximum exposure time of 10^4 hrs was determined by impact bending tests (FATT) for de-embrittled condition (600 °C 2 hrs/WQ) and embrittled condition (step cooling by Gould) on specimens of a 195 Mg test forging of 3 1/2% Ni-Cr-Mo-V steel having a diameter of 1600 mm.

The ductility behaviour shown in a »Larson-Miller-diagramme« confirms a significant difference between rim and core of a large forging with regard to the basic ductility, the susceptibility to temper embrittlement as well as the ductility loss after long time exposure. Metallographic investigations with special caustics lead to the conclusion that a concentration of residual and alloying elements at grain boundaries are the reason for embrittlement.

Comparative scanning-electron-microscopy especially the highly sensitive surface analysis with AES shows that residual elements like P and Sn in interaction with alloying elements like Ni and Cr segregate to primary austenitic grain boundaries resulting in embrittlement which at a temperature of about 450 °C reaches its maximum. To reduce the loss of ductility by heat treatment and during service as much as possible, it is necessary to keep the content of residual elements especially P as low as technically sensible.

However, the set ductility level in the core of large forgings will suffice for a long time service if an adequate heat treatment is applied.

An extreme lowering of the content of residual elements by scrap selection/special melting procedures seems not to be reasonable because from the present point of view it is not possible to increase the long term service temperature significantly beyond 350 °C.

Acknowledgement

The AES-investigations were carried out at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf; therefore the authors wish to express their gratitude to Professor Grabke, Dr. Tauber and Dr. Hartweck.

Primerjalna preiskava z elektronskim rastrskim mikroskopom in izredno občutljiva analiza z Augerjevo elektronsko spektroskopijo nam kaže, da na kristalne meje primarnih avstenitnih zrn izcejajo nečistoče, kot sta to fosfor in kositer, v interakciji z legiranimi elementi, kot sta to nikelj in krom, pri čemer nastopi maksimalno povečanje krhkosti pri temperaturi 450 °C. Da bi zmanjšali nastajanje krhkosti pri dolgotrajni toplotni obremenitvi, je potrebno zmanjšati vsebnost nečistoč, še zlasti fosforja, na čim nižjo tehnično mogočo mero. Vendar pa je v jedru težkih odkovkov kljub padcu žilavosti še vedno zagotovljena možnost dolgotrajne toplotne obremenitve v uporabi, če izvedemo primerno toplotno obdelavo.

Ekstremno znižanje vsebnosti nečistoč s prebiranjem vložka in specialnimi talilnimi postopki ne bi bilo racionalno, ker zaenkrat temperatura dolgotrajne toplotne obremenitve še ne presega 350 °C.

Zahvala

Avtorja se zahvalujeta prof. Grabkeju, dr. Tauberju in dr. Hartwecku za izvršene analize z Augerjevo elektronsko mikroskopijo na železarskem inštitutu Max Planck v Düsseldorfu.

Literatura - References

- Schinn R., Staif F., Wiemann W.: VGB-Kraftwerkstechnik 54 (1974), S. 456—471.
- Elsander et al.: Metals Technology, Febr. 1978, pp. 45 to 56
- ASTM STP 407: Temper embrittlement in steel, 1978.
- Interpretation of ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Case 1358-1.
- Gould G. C.: ASTM-STP 407 (1968), pp. 59—73, 90—105.
- Fischmeister H. F., Olefjord I.: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 123 (1978) pp. 75—86.
- Mc Mahon C. J. jr.: »Temper embrittlement of steels«. Lecture at Max-Planck-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf, May 5, 1978.
- Guttman M.: Proc. of the Int. Conf.: »Residuals, Additives and Materials Properties«, London, May 15—18, 1978.
- Sawada S.: Lecture EPRI Workshop on stress corrosion cracking, Leatherhead, Nov. 29/30, 1979.
- Viswanathan R., Sherlock T. P.: Metallurg. Trans. 3 (1972), pp. 459—468.
- Narayan R., Murphy M. C.: J. of the Iron and Steel Inst., July 1973, pp. 493—501.
- Swift R. A.: Corrosion 76, No. 125, pp. 1—24.
- Tauber G.: Diss, Universität Dortmund, 1978.
- Thien V., Hübner H., Voss W.: Mikrochim. Acta (Vienna), Suppl. 8, pp. 171—187.
- Thien V., Voss W., Loof E.: Siemens Forsch.- u. Entwickl.- Bericht, vol. 8 (1979), No. 5, pp. 283—288.
- Wiemann W.: VGB — Kraftwerkstechnik 1979, H. 12 (Dec.), pp. 937—951.

Vpliv aluminijevega nitrída na vročo duktilnost malolegiranih jekel. Opazovanja v elektronskem mikroskopu (Rezime)

T. Goyard,* P. Héritié,* A. Fourdeaux,*
A. Kobilansky*

Raziskovali smo pogoje za zmanjšanje duktilnosti med 800 in 1100 °C, ki se v splošnem pripisuje prisotnosti aluminijevega nitrída v malolegiranih jeklih, v zlitinah železo-aluminij-dušik, železo-aluminij in železo-dušik z vročimi raztržnimi preizkusi. Prisotnost aluminijevega nitrída AlN, ki je bila potrjena z opazovanji v elektronskem mikroskopu, je izgleda potreben pogoj za degradacijo duktilnosti; nekateri rezultati pa kažejo, da to ni zadosten pogoj.

PRIPOMBA.

G. D. Funnell, TI Research Laboratories

V Tube Investments Research Laboratories smo raziskovali mehanizem vpliva AlN na vročo predelovalnost jekla s kombinacijo opazovanj na avstenitnih in na ogljikovih jeklih. To delo dovoljuje sklep, da se vpliv AlN lahko raztolmači z blokiranjem avstenitnih mej. Majhni izločki AlN ($\leq 0.1 \mu\text{m}$) blokirajo avstenitne meje in so vzrok za majhno duktilnost, ob prisotnosti večjih izločkov ($\geq 0.2 \mu\text{m}$), ali manjših volumskih delov AlN, se vrši migracija kristalnih mej relativno lahko in je vzrok za večjo duktilnost.

Podobno, kjer se uporablja obdelava s titanom, da bi se preprečili problemi zaradi AlN, se doseže uspeh le, če so precipitanti titanovega nitrída zadosti veliki, da ne morejo učinkovito blokirati avstenitnih kristalnih mej.

Influence du nitrure d'aluminium sur la ductilité a chaud des aciers faiblement alliés. Observations au microscope électronique (Resumé)

Les conditions de la baisse de ductilité entre 800 et 1100 °C, généralement attribuée à la présence de nitrure d'aluminium, ont été recherchées dans des aciers faiblement alliés, ainsi que dans des alliages fer-aluminium-azote, fer-aluminium et fer-azote, par des essais de traction à chaud. La présence de nitrure d'aluminium AlN, confirmée par microscopie électronique, apparaît bien comme une condition nécessaire de dégradation de la ductilité; certains résultats permettent cependant de penser qu'elle n'en constitue pas une condition suffisante.

COMMENT.

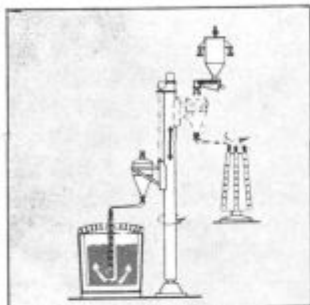
Concerning the mechanism by which AlN influences the hot workability of steel, this has been studied at Tube Investment Research Laboratories by combining observations on fully austenitic alloys with those made on plain carbon steels. This work suggests that the influence of AlN can be explained in terms of austenitic grain boundary pinning. Small AlN particles ($\leq 0.1 \mu\text{m}$) which pin the austenitic grain boundaries cause poor ductility, whilst in the presence of coarse particles ($\geq 0.2 \mu\text{m}$) or low volume fraction of AlN, grain boundary migration occurs relatively easily resulting in superior ductility.

Similarly, where titanium treatment is used to avoid problems due to AlN, success will be only achieved if the titanium nitride particles are sufficiently coarse so that they do not effectively pin austenitic grain boundaries.

* ENSM Saint Etienne, Francija

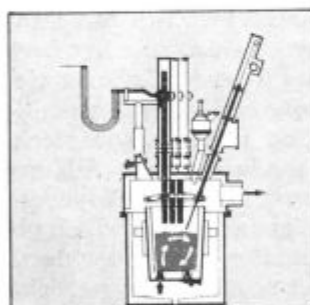
MESSO

METALLURGICAL KNOWHOW



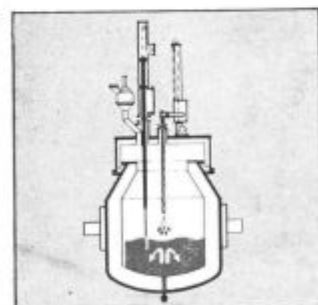
TN process (for precision desulphurizing and deoxidation)

By immersed lance blowing of alkaline earth metals, extremely low contents of sulphur and oxygen are produced in a few minutes, considerably improving the mechanical properties.



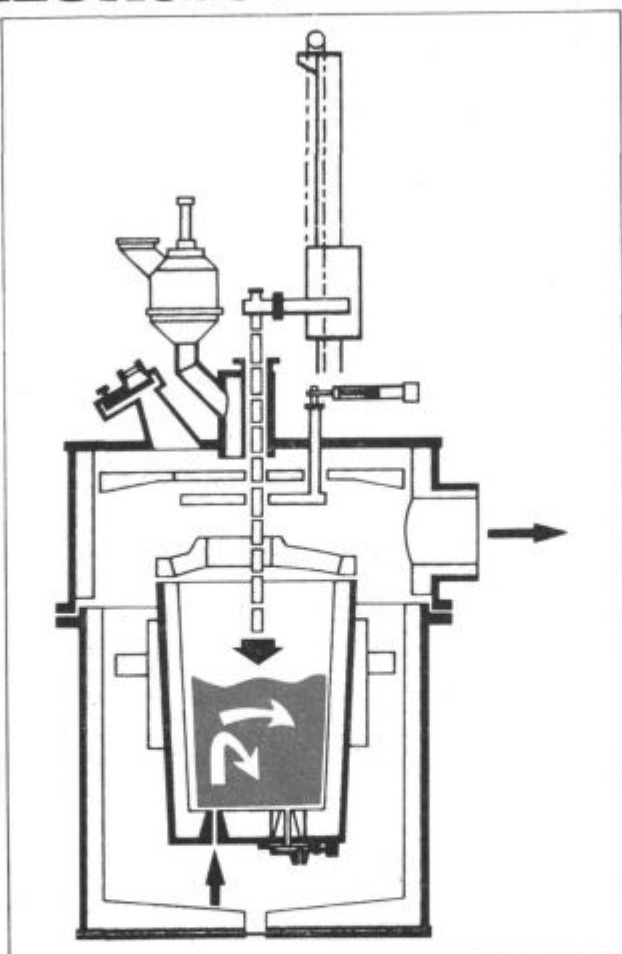
VAD (Vacuum Arc Degassing) Process

Satisfies all requirements for greater productivity and higher quality. Heating, degassing, refining and alloy addition take place under vacuum.



VODC (Vacuum Oxygen Decarburization Converter) process

This process combines the proven VOD method with BOF converter practice. This results in little chromium slag with correspondingly low consumption of reducing agents, inert gas (argon) and phosphorizing substances.



VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) process

VOD is used in making stainless steels, decarburization of high chromium alloyed qualities to ELC grades with highest chromium yield.

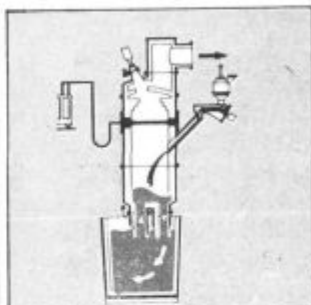
The choice is yours

Whether you make steel or talk steel the wealth of practical experience behind Standard-Messo is impressive. The wide range of steel processing systems described above have been proven time and time again.

Further detailed information on any of these process systems is available by writing direct to SMD

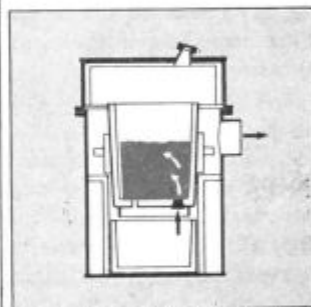


Standard-Messo Duisburg,
Messo Ingenieurhochhaus,
Sonnenwall, PO Box 10 02 04,
D4100 Duisburg 1,
West Germany.



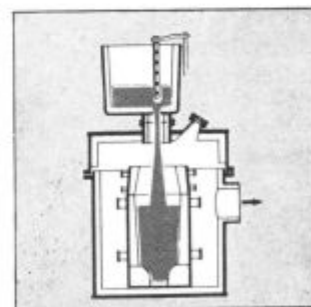
RH Circulation

Minimum heat loss, excellent degassing—close tolerance alloying, assured quality every time.



Ladle degassing with inert gas flushing

Simple, reliable affording a large reaction area.



Vacuum Ingot casting

Used for casting large ingots for forging. Castings weighing more than 500 t are now feasible. The low hydrogen content shortens annealing times. Vacuum ingot casting is a reliable casting process in which deleterious effects of the atmosphere are completely excluded.

Rezidualni elementi v železovih rudah, med aglomeracijo in v visoki peči Železarne Zenica (Rezime)

Z. Horgas,* M. Horgas*

V trajanju enega leta je bilo sistematično analiziranih nad 1100 vzorcev železovih rud, piritnih ogorkov, sintra in grodlja in določena je bila vsebnost bakra, arzena, antimona, svinca, cinka, niklja in kroma. V trajanju dveh mesecev so bili vsakodnevno odvzeti vzorci iz vsake pošiljke. V ostalih 10 mesecih je bilo vzorčevanje izvršeno na vsakih deset dni z izjemo piritnih ogorkov, ki so bili analizirani po pošiljkah. Določena je bila tudi količina rezidualov v približno 200 kontrolnih geoloških vzorcih železove rude vzeti iz nahajališč železove rude v rudnikih Vareš in Ljubija. Analizirano je bilo tudi manjše število vzorcev koksa, praha iz visokih peči, apna in blata iz Dorrovih zgoščevalcev.

Skrbno je bila preverjena točnost in ponovljivost analitskih metod. Določeni so bili izvori, variacije in razdelitev rezidualov med aglomeracijo in v visoki peči.

* MI Hasan Brkić, Zenica

Residuals in iron ores during agglomeration and in the blast furnace of Zenica iron works

In the period of one year over 1100 samples of iron ore, pyrite cinder, sinter and pig iron were systematically analysed on copper, arsenic, antimony, lead, zinc, tin, nickel and chromium. During two months samples were taken each day or from each delievery while during the rest ten months the sampling was carried out on each ten days except for pyrite cinder which was sampled and analysed lot by lot. The amount of residuals in approx. 200 control geologic samples of iron ore taken from deposits of iron mines Vareš and Ljubija was also determined. A lower number of samples of coke, blast furnace dust, lime and mudd from Dorr type sedimentation classifier was also examined.

The accuracy and reproductibility of the analytical methods utilised was thoroughly investigated. The sources, variations and distribution of residuals during agglomeration and in blast furnace were determined.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani dr. Jože Rodič, dipl. inž., Franc
Mlakar, dipl. inž., dr. Aleksander Kveder, dipl. inž.,
Darko Bradaškja, tehnični urednik

Oproščeno plačila prometnega davka na podlagi mnenja Izvršnega sveta SRS
— sekretariat za informacije št. 421-1/172 od 23. 1. 1974

Naslov uredništva: ZPSŽ — Železarna Jesenice, 64270 Jesenice, tel. št. 81-341
int. 800 — Tisk: TK »Gorenjski tisk«, Kranj

