

Problematičnost določevanja nastopanja delta ferita v avstenitnih nerjavnih jeklih

V tehnologiji vroče predelave avstenitnih nerjavnih jekel predstavlja prisotnost delta ferita faktor, ki povzroča težave, ki so toliko večje, če je vsebnost te faze nekontrolirana. V članku se obravnava problem določevanja delta ferita s pomočjo računske metode, ki je za konkretni primer, ko se želi določiti vsebnost delta faze v vlitih blokih na podlagi znane kemične sestave skoro edino mogoča.

Rezultati izračunane vsebnosti in primerjava z metalografsko določeno vsebnostjo, so pokazali velike razlike na podlagi katere se ta metoda ne more smatrati za dovolj točno.

V primeru Cr Ni Mn jekel pa ta metoda popolnoma odpove.

Alotropna modifikacija železa delta ferit, ki je pri čistem železu obstojna od temperature 1390°C navzgor pri ogljičnih in nizkolegiranih jeklih ni pomembna, ker se vsi procesi, bodisi preoblikovanja bodisi termične obdelave, vrše pri nižjih temperaturah. Ker se torej ne pojavlja v strukturi, ne vpliva na lastnosti in tehnologijo teh jekel.

Nastopa pa delta ferit v jeklih z visoko vsebnostjo kroma in zelo pogosto v avstenitnih Cr-Ni jeklih. Čista Cr jekla v odvisnosti od Cr in C prehajajo iz popolnoma feritnih jekel preko raznih stopenj razmerja ferit : martenzit v popolnoma martenzitna.

Pri Cr-Ni jeklih pa se je z razvojem vedno novih kvalitet formirala celo posebna podgrupa avstenitno-feritnih jekel, ki vsebujejo konstantno neko določeno količino delta ferita. Temeljitejše metode preiskave in študije, izvršene v zadnjih treh desetletjih, ko postajajo Cr-Ni jekla vedno bolj masovna in pomembna, pa so pokazala, da nastopa ob posebnih pogojih delta ferit tudi v čisto avstenitnih jeklih. Namensko ali nenamensko nastopanje delta ferita v avstenitnih nerjavnih jeklih pa ima za posledico niz problemov in težav, zaradi katerih je treba posvetiti tem vrstam jekel mnogo pozornosti pri izdelavi, vroči predelavi in termični obdelavi. Namen tega članka je osvetliti nekaj teh problemov, ki se pojavljajo pri proizvodnji in predelavi najpogostejših Cr-Ni in Cr-Ni-Mn jeklih.

Pojav delta ferita

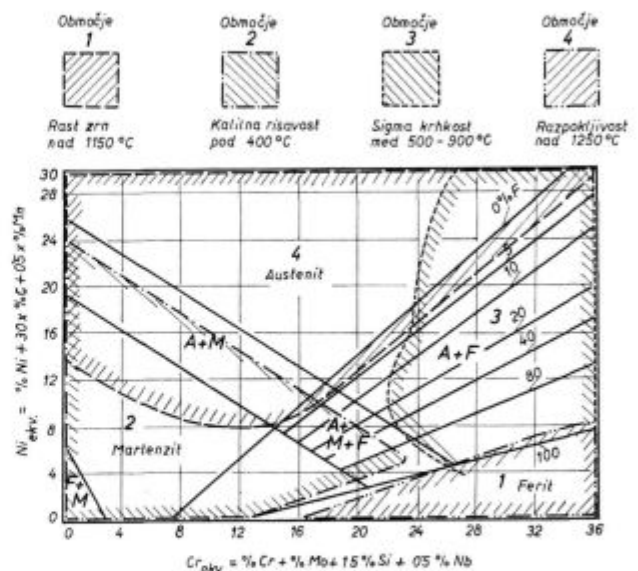
Delta ferit se pojavlja in obstane v strukturi Cr-Ni jekel, odvisno od sestave, temperature in stanja predelave (vlito ali valjano). Pri avstenitno-

feritnih Cr-Ni jeklih je prisoten v celem temperaturnem intervalu od strdišča jekla do sobne temperature in je njegov nastanek pogojen predvsem s kemično sestavo jekel. Pri čistih avstenitnih jeklih se delta ferit pojavlja v odvisnosti od stanja predelave (vlito ali valjano), in od temperature, pri kateri se jeklo nahaja ali s katere se je jeklo hitro ohladilo, tj. gasilo v vodi. Ta temperaturni interval pojavljanja sega v območje visokih temperatur, in sicer med 900 in 1250°C, t.j. do temperatur termične obdelave in vroče predelave.

Vpliv elementov

Delovanje elementov je povezano z njihovim vplivom na odpiranje, oziroma zapiranje gama področja. Ze Maurer¹ je pri konstrukciji svojega znanega diagrama nakazal nastopanje avstenitno-feritnega področja, čeprav je upošteval samo dva osnovna elementa v avstenitnih jeklih, tj. Cr in Ni. Kasneje so z dolegiranjem in upoštevanjem stalno spremljajočih elementov določili njihov dodatni vpliv. Skušali so celo postaviti faktorje aktivnosti teh elementov, upoštevajoč, da Cr in Ni kot osnovna elementa v avstenitnih jeklih dobijo faktor 1.

Prvemu je uspelo uporabno določiti faktorje aktivnosti Schaefflerju^{2,3}. Razvil je diagram, ki je



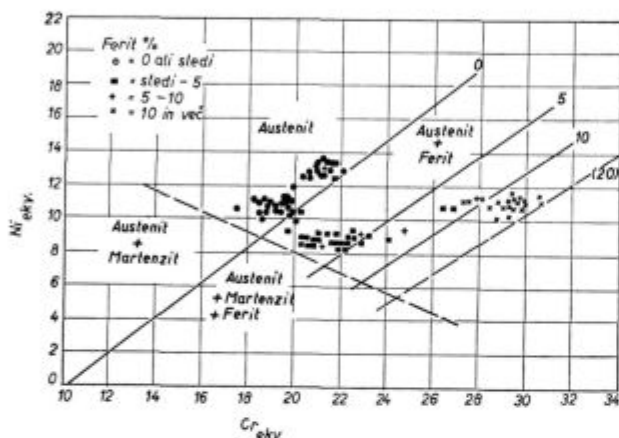
Slika 1
Fazni diagram po Schaefflerju

prikazan na sliki št. 1. Upošteval je najbolj pogoste legirne elemente v Cr-Ni avstenitnih jeklih, tj. Mo, Si, Nb, C in Mn ter postavil faktorje aktivnosti, ki veljajo za določanje delta ferita v zvarih. Prvi faktorji, ki jih je postavil leta 1947 so bili za Cr ekvivalent naslednji: Si = 2,5, Mo = 1,8, Nb = 2, medtem ko so faktorji za Ni ekvivalent ves čas enaki. Označeni faktorji v diagramu na sliki št. 1 veljajo od leta 1949. Long⁴ je leta 1960 korigiral ta diagram, oziroma upošteval še ostale elemente, ki se tudi pojavljajo v zvarih v naslednjo obliko:

$$Cr_{ekv} = \% Cr + Mo + 3/2 \% Si + 1/2 \% Nb$$

$$Ni_{ekv} = \% Ni + 30 \% C + 30 \% N + 1/2 \% Mn$$

Na osnovi teh diagramov, veljavnih za določanje delta ferita v zvarih, sta L. Pryce in K. V. Andrews⁵ izdelala diagram (slika št. 2), veljaven za kontrolo vsebnosti delta ferita pri temperaturah valjanja za razne tipe avstenitnih nerjavnih jekel in predlagala naslednje ekvivalente, oziroma faktorje aktivnosti za posamezne elemente:



Slika 2
Fazni diagram po Prycejju

Za jeklo 18—8

$$Cr_{ekv} = \% Cr + 3 \% Si$$

$$Ni_{ekv} = \% Ni + 0,5 \% Mn + 21 \% C + 11,5 \% N$$

Za jeklo 18—8 Ti

$$Cr_{ekv} = \% Cr + 3 \% Si + 10 \% Ti$$

$$Ni_{ekv} = \% Ni + 0,5 \% Mn + 21 \% C$$

Za jeklo 18—8 Mo-Ti

$$Cr_{ekv} = \% Cr + 2 \% Si + \% Mo + 10 \% Ti$$

$$Ni_{ekv} = \% Ni + 0,5 \% Mn + 21 \% C$$

Pri vsebnosti Mo v jeklu $\leq 1\%$ je faktor Mo = 1, medtem ko je pri vsebnosti Mo v jeklu 2—3 % vredost faktorja Mo = 4.

Za jeklo 18—8 Nb

$$Cr_{ekv} = \% Cr + 3 \% Si + 4 \% Nb$$

$$Ni_{ekv} = \% Ni + 0,5 \% Mn + 21 \% C$$

Pri tem sta določila, da je treba upoštevati korekturno vrednost za C, Ti in Nb, in sicer tisto, ki je dejansko raztopljena v jeklu in ni vezana na stabilne karbonitride.

Tako velja

$$C^- = 0,03 \%$$

$$Ti^- = \% Ti - 4 [(\% C - 0,03) + \% N]$$

$$Nb^- = \% Nb - 8 [(\% C - 0,03) + \% N]$$

Najnovejše obsežno delo o problematiki pojavljanja in določanja delta ferita v odvisnosti od sestave je opravil B. Guiraldeng⁶. Rezultat njegovega dela je korektura do sedaj obravnavanih faktorjev aktivnosti po Schaefflerju in Pryce, in sicer predlaga naslednje:

$$Al = 1,5$$

$$Si = 2$$

$$Mo = 4$$

$$Ti = 3$$

$$C = 30 \text{ za vlito in gašeno jeklo}$$

$$C = 15 \text{ za valjano in gašeno jeklo}$$

$$N = \text{brez vpliva}$$

$$N = 20 \text{ za vlito in gašeno jeklo}$$

$$Mn = 15 \text{ za valjano in gašeno jeklo}$$

Iz vseh do sedaj navedenih faktorjev vidimo, da obstaja precejšnja razlika v absolutnih vrednostih med posameznimi avtorji. Trenutno sta najbolj uporabljiva diagrama: Schaefflerjev za zware in Pryceov za valjano jeklo.

Pri vplivu elementov je treba posvetiti posebno pozornost elementom stabilizatorjem, t.j. Ti in Nb-Ta, ki so v Cr-Ni jeklih namensko dodani zaradi vezave C in N v stabilno obliko karbonitridov, ki so tudi pri visokih temperaturah skoraj netopni v osnovni avstenitni masi in zaradi tega omogočajo varjenje teh jekel brez nevarnosti nastopanja interkristalne korozije zaradi izločanja kromovih karbidov v prehodnih toplotnih vplivnih conah varov.

Že Pryce in Andrews⁵ sta v svojem delu z absolutno vsebnostjo faktorjev aktivnosti za Ti in Nb-Ta nakazala različčen vpliv na količino nastalega delta ferita, kadar sta v višku, torej kadar ne delujeta več samo kot stabilizatorja, temveč že kot aktivna feritotvorna elementa.

Eksperimentalni podatki, podani v tabeli 1 in in 2 kažejo vpliv vsebnosti obeh elementov v količinah, večjih kot so potrebni za stabilizacijo na spreminjanje vsebnosti delta ferita v strukturi jekla s kemično sestavo 0,10 % C, 18 % Cr, 8 % Ni.

Ti : C % delta ferita

5 : 1 0,3

7 : 1 10

7,5 : 1 14

8 : 1 19

tabela št. 1

Nb-Ta : C % delta ferita

7 : 1 0,2

8 : 1 0,2

10 : 1 0,2

12 : 1 0,2

15 : 1 0,5

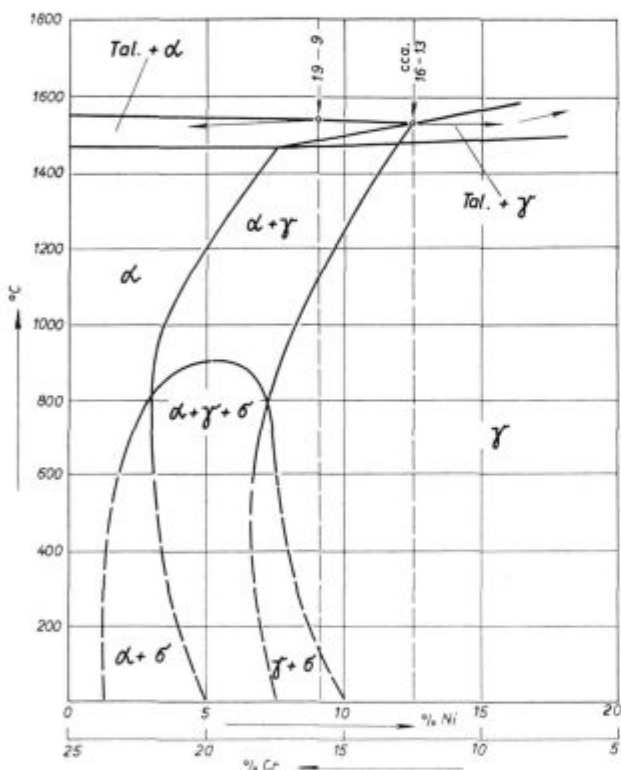
tabela št. 2

Če upoštevamo, da je jeklo vsebovalo še neko malo, nedoločeno količino N, vidimo, da tudi tako močno korigirani ekvivalentni, kot jih je postavil Pryce, ne veljajo popolnoma.

Iz podatkov vidimo, da prestabilizacija z Nb-Ta ne deluje tako močno na nastopanje delta ferita kot prestabilizacija s Ti. Zaradi tega je potrebno posebno paziti na količinsko pravilno dodajanje stabilizatorjev jeklu v peč ali ponovco.

Vpliv temperature

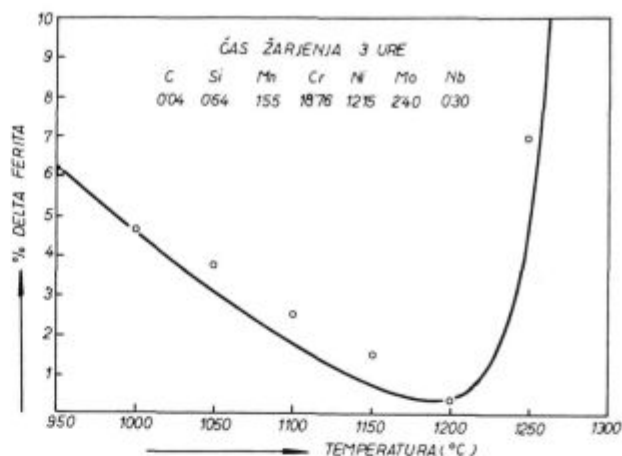
Vpliv temperature na nastopanje delta ferita je predvsem pomemben v čistih avstenitnih jeklih. Seveda pa je enako pomemben tudi pri avstenitno-feritnih jeklih. Pod pojmom »čisto avstenitno jeklo« razumemo tisto avstenitno jeklo, katerega lahko ob optimalnih pogojih tako termično obdelamo, t. j. gasimo, da v strukturi ni nobene sledi delta ferita. Pojav nastajanja delta ferita v območju visokih temperatur lahko zasledujemo na diagramu na sliki št. 3, ki prikazuje poenostavljen dia-



Slika 3
Diagram stanja Fe-Cr-Ni pri 75 % Fe

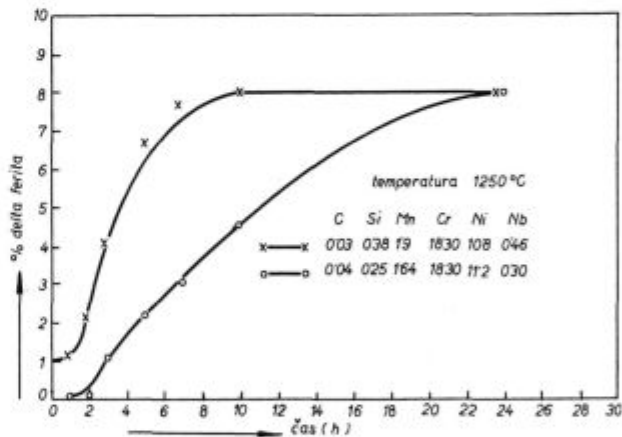
gram stanja ternarnega sistema Fe-Cr-Ni, rezanega pri 75 % Fe. Resnično stanje je seveda v jeklu zaradi ostalih elementov (C, Si, Mn, in drugih), mnogo bolj komplicirano, vendar nam pričujoči diagram omogoča razumevanje mehanizma nastanka delta ferita in pogoje, pod katerimi ta faza ostane ali pa je ni v strukturi gašenega jekla.

Iz diagrama se vidi, da jeklo pri ogrevanju na temperature gašenja lahko pride v dvofazno območje, kjer sta v ravnotežju gama in delta fazi.



Slika 4
Vpliv temperature na vsebnost delta ferita za C 4582

V kolikor je ta temperatura gašenja izbrana previsoko, je tudi količina delta faze v strukturi jekla večja. Podobno in še bolj izrazito je povečanje vsebnosti delta faze v strukturi, kadar ogrevamo jeklo na temperature, primerne za predelavo v vročem, ker so te temperature še mnogo višje od temperatur gašenja. Tudi rezultati preiskav, izvršenih na jeklu, npr. C 4582 (diagram na sliki 4) potrjujejo to dejstvo. Iz diagrama je razvidno, da sprva z naraščanjem temperature vsebnost delta faze pada, od 1200°C naprej pa začne zopet občutno naraščati.



Slika 5
Vpliv časa na vsebnost delta ferita za C 4582

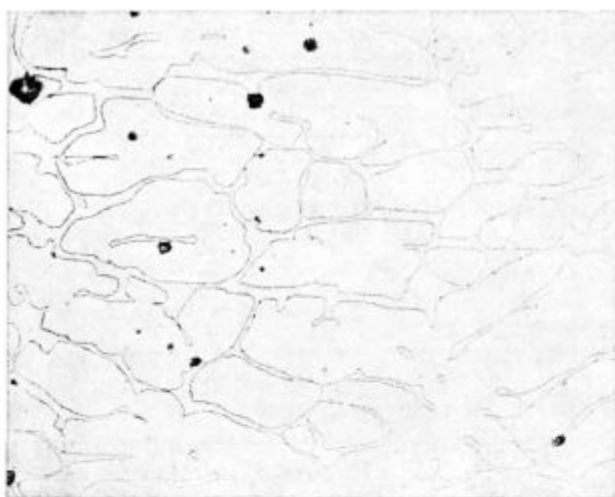
Podoben direktno proporcionalen efekt kot temperatura ima tudi sprememba, oziroma podaljšanje časa zadržanja na temperaturi (sl. 5). Pri daljših časih se začne vsebnost delta faze večati in doseže asimptotično, po nekem določenem času maksimalno vrednost, ki se nato pri še daljših časih bistveno ne spreminja, v kolikor ne pride zaradi vpliva atmosfere do spremembe kemične sestave jekla (npr. razogljčenje). Oba efekta, tako temperatura kot čas, sta podvržena vplivu konkretne sestave jekla. Poteka obeh krivulj nam dajeta vpo-

gled v difuzijske procese, ki vodijo ob izravnava-
krivulj (v primeru vpliva časa) do ravnotežnih
stanj.

Na podlagi takih preiskav, izvršenih za posamez-
ne kvalitete, lahko predpišemo tehnološke po-
stopke, ki nam garantirajo ali točno kontrolirajo
vsebnost delta faze v izdelkih ali pri gašenju.
Mnogo večjega pomena pa so te preiskave za dolo-
čitev parametrov pri ogrevanju polizdelkov, npr.
blumov ali slabov za nadaljnjo predelavo v vročem.

Bistveno nasproten efekt temperature in časa
na vsebnost delta ferita, kot je bil opisan za že pre-
delano jeklo, pa zasledimo pri preiskavah vlitega
jekla. Tu se zaradi selektivnih pogojev jeklo v koki-
lah strjuje s precejšnjimi segregacijam. Posebno
so močne mikrosegregacije.

Če se povrnemo zopet k diagramu stanja na
sliki št. 3, lahko ta pojav pojasnimo, npr.: pri se-
stavi 19—9 se ob prehodu likvidus linije izloča naj-
prej s Cr bogatejša faza; torej feritna. Preostala
talina se bogati z Ni in zaradi tega se bo strdila
v stabilno avstenitno obliko. Pri popolno avstenitni
sestavi, npr. 16—13 pa so razmere obrate: najprej
se izloči z Ni bogata faza in talina se bogati s Cr,
ki se nato strdi v feritno obliko. Čeprav lahko
nastopa v nekaterih primerih, odvisno od sestave,
v obeh primerih enaka vsebnost delta ferita, pa je
občutna razlika v mestu, kje nastopajo posamezne
faze v mikrostrukturi. V prvem primeru 19—9 je



Slika 6
($\times 500$) lito stanje — ohlajeno v kokili

delta ferit v jedru kristalov običajno v primarni
veji, medtem ko je v primeru 16—13 na periferiji,
t.j. okoli ali v medprostorih sekundarnih ali ter-
ciarnih vej dendritov. Primer take strukture vidi-
mo na sl. št. 6. Direktno proporcionalno s časom in
temperaturo pa se te kristalne izceje zaradi difu-
zijskih procesov v določenem obsegu homogenizi-
rajo in v jeklu dobimo neko ravnotežno stanje.
V odvisnosti od kemične sestave potem zasledimo
v strukturi jekla neko višjo ali nižjo vsebnost delta

faze, ki je poleg količinske spremembe pretrpela
tudi oblikovne spremembe. Na sliki št. 7 in 8 vi-
dimo mikrostrukturo istega vzorca kot na sliki
št. 1, žarjenega pri 1250° C 12 ur, kjer se je vseb-
nost delta faze zmanjšala od prvotnih 21 % na
15 %. Pomembnejše od zmanjšanja vsebnosti pa
je sprememba razporeditve, ki je v novejši obliki
s stališča vroče predelave ugodnejša.



Slika 7
($\times 500$) lito stanje — žarjeno 12 ur pri 1250° C,
ohlajeno v vodi

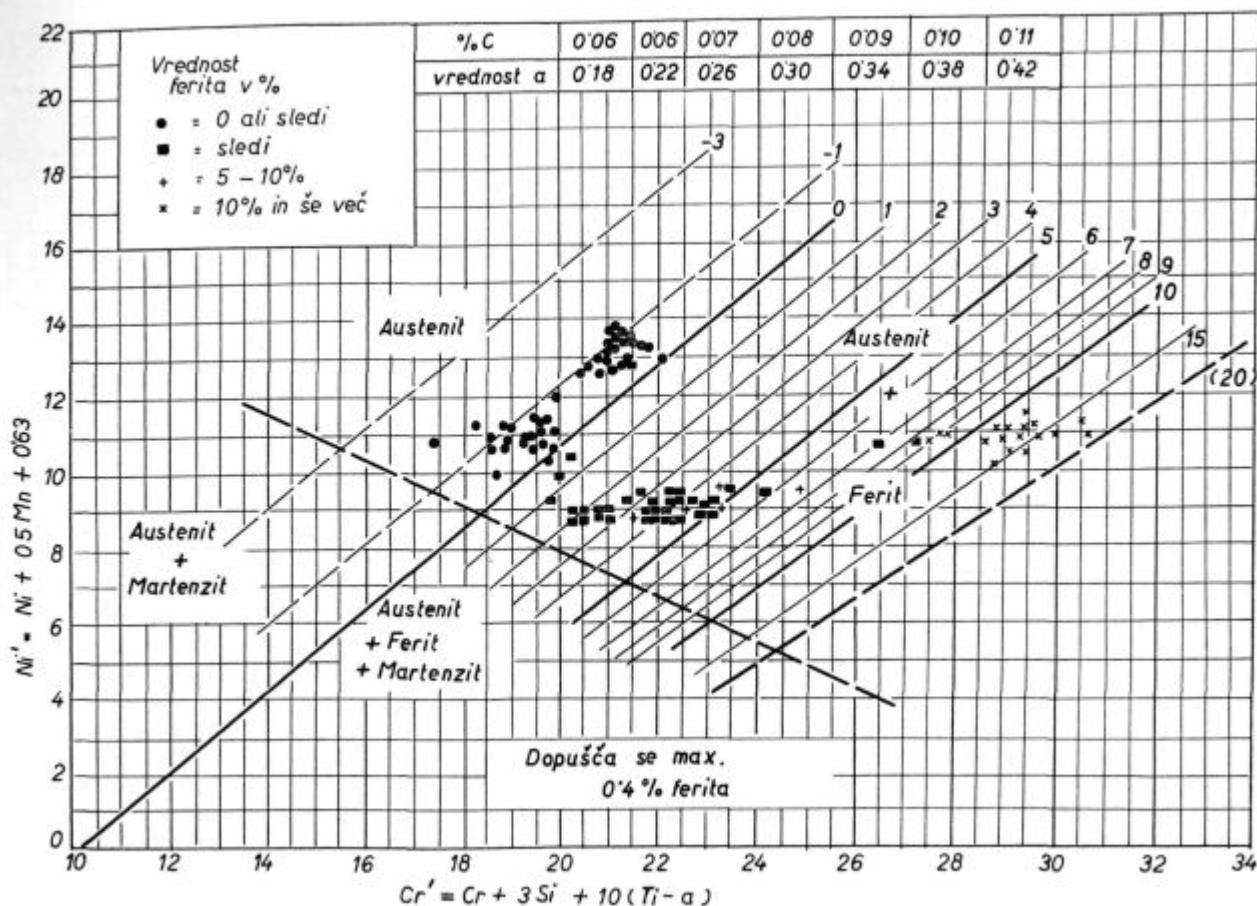


Slika 8
($\times 500$) lito stanje — žarjeno 12 ur pri 1250° C,
ohlajeno v vodi

Ugotovitve preiskav

Za določanje delta faze obstajajo naslednje me-
tode:

- računska s pomočjo ekvivalentov in diagra-
mov,
- metalografska s planimetriranjem mikro-
strukture,
- rentgenografska,



Slika 9
Modificiran fazni diagram po Pryceju

- računsko s pomočjo gostote jekla,
- z merjenjem električne upornosti,
- z merjenjem magnetnih lastnosti.

Metode določanja ne bi podrobneje opisovali, saj je o njih dovolj podatkov najti v novejši in tekoči literaturi.

V okviru preiskav in pojavov, ki smo jih zasledili, nas je zanimala predvsem metoda določanja s pomočjo računsko ugotovljenih ekvivalentov in diagramov. Zato je tudi v poglavju vpliv elementov na tvorbo delta faze podrobneje opisan. Nekatere firme, oziroma v nekaterih državah so razvili iz že znanih metod, ki slonijo na principu izračuna, ponostavljene diagrame, s pomočjo katerih se da hitro in dokaj točno določiti vsebnost delta faze. Na sliki št. 9 vidimo primer enega takih diagramov ki ga uporabljajo v poljskih jeklnah.

Vzrok za temeljitejšo obravnavanje te računske metode je bila želja, da bi na podlagi kemične analize šarže predvidevali sposobnosti predelave v vročem, z ozirom na vsebnost delta ferita, oziroma, da bi že ob sami kemični sestavi odločili uporabnost šarže za one potrošnike, ki zahtevajo da njihovi finalni izdelki ne bodo podvrženi posledicam vplivov, ki jih magnetno polje povzroča v jeklu.

Pri stalnem zasledovanju in primerjavi rezultatov določanja delta ferita računsko in metalografske metode, smo odkrili bistvene razlike med vsebnostjo delta faze, določeni po eni od obeh omenjenih metod. Skoraj vedno smo ugotovili, da je dejansko v jeklu več delta ferita, kot smo ga določili z računom.

Posebno izrazito je bilo to odstopanje za lito stanje. Iz sestave jekla, ki je na slikah 6, 7 in 8 in ki je bila naslednja:

C	= 0,04 %
Si	= 0,65 %
Mn	= 1,58 %
P	= 0,012 %
S	= 0,031 %
Cr	= 18,90 %
Ni	= 10,12 %
Mo	= 1,97 %
N ₂	= 0,30 %
Nb	= 0,20 %

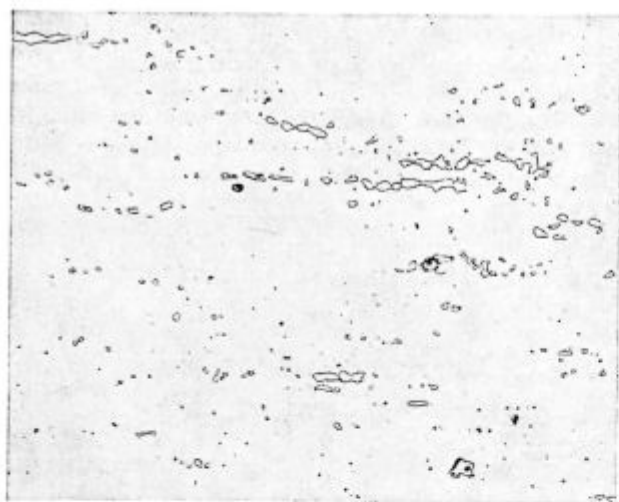
bi računajoč po katerikoli metodi pričakovali okoli 10 % delta ferita. Dejansko smo ga ugotovili 21 %, oziroma 15 % po homogenizaciji. Po valjanju smo ugotovili ca 12 % feritne faze, kar precej odgovarja izračunani vsebnosti (sl. št. 10).



Slika 10
($\times 500$) lito stanje — ohlajeno v kokili

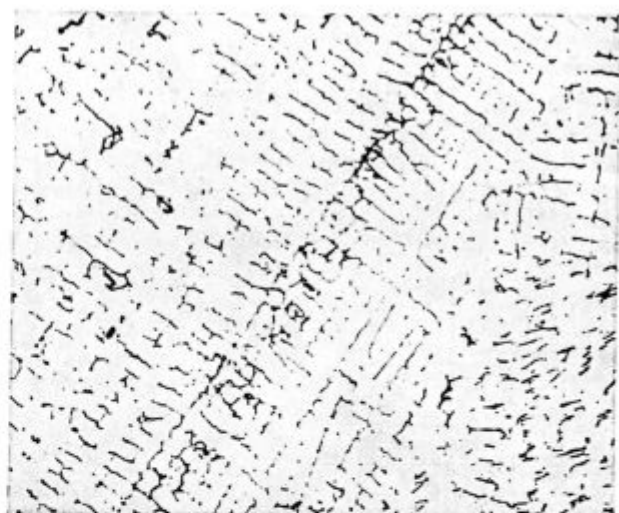
Še večje odstopanje smo zasledili v primeru jekla, sestave

C	=	0,13	%
Si	=	0,63	%
Mn	=	7,20	%
P	=	0,019	%
S	=	0,006	%
Cr	=	18,80	%
Ni	=	8,45	%
N	=	0,029	%
Ti	=	0,30	%



Slika 11
($\times 500$) lito stanje — žarjeno 12 ur pri 1250° C,
ohlajeno v vodi

V vlitim stanju je jeklo po metalografski določitvi vsebovalo ca. 8 % — 10 % ferita (slika 14). Po valjanju in gašenju pa je bilo ugotovljeno v strukturi ca. 3—5 % feritne faze (sl. št. 12). Računsko bi po kateremkoli od navedenih avtorjev to jeklo moralo biti popolnoma brez feritne faze.



Slika 12
($\times 500$) valjano stanje

Podobne nenormalne primere smo ugotovili še za druga jekla, ki spadajo v grupo stabilnih homogenih avstenitnih jekel.

ZAKLJUČEK

Uporaba računskih metod za določanje vsebnosti delta ferita v avstenitnih in avstenitno-feritnih Cr-Ni in Cr-Ni-Mn jeklih ni zanesljiva. Izračunane in z diagrami določene vsebnosti odstopanja od onih, ki smo jih določili s planimetriranjem mikrostrukture. Vse računsko določene vsebnosti kažejo nižje vrednosti od dejanskih. Predvsem je to odstopanje občutno pri preiskavi jekla v vlitim stanju, kjer so ugotovljene razlike znašale celo 100 %. Pri valjanih, oziroma toplotno že predelanih izdelkih so te razlike manjše, vendar so še vedno do 50 %. Popolnoma pa ta metoda odpove v primeru preiskave CrNiMn jekel.

Na podlagi ugotovljenih razmer menimo, da je to metodo popolnoma neprimerno uporabljati za določevanje vsebnosti delta ferita v vlitim stanju ter da je namesto nje treba sprejeti ekzaktnejše načine. Ker tudi metalografski način ni najpopolnejši, oziroma zahteva za točne določitve precej vzorcev in s tem tudi precej časa, je najprimernejši in po preizkušnjah najtočnejše določevanje s pomočjo merjenja magnetnih lastnosti. Seveda pa se postavlja vprašanje, kako to metodo aplicirati pri določevanju delta ferita na vlitih blokih, ki se vroči zakladajo v globinske peči.

Literatura

1. Strauss B., Maurer E. Kruppsche Monatshefte 8 (1920) str. 129
2. Schaeffler: Welding J. 1947 str. 601
3. Schaeffler: Metal Progress 1949 str. 680
4. Long W. T. de: Metal Progress 1960 str. 98
5. Pryce L., Andrews K. W.: J. Iron and Steel Inst.
6. Guiradeng P.: Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. L XIV (1967) str. 907

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwesenheit von Deltaferit im Gefüge der austenitischen nichtrostenden Stählen verursacht bei der Warmverarbeitung grosse Schwierigkeiten, die noch grösser sind, wenn der Gehalt an dieser Phase nicht kontrolliert wird.

Im Artikel sind die Probleme der Bestimmung von Deltaferit mit einer mathematischen Methode auf Grund der bekannten chemischen Zusammensetzung in den abgegossenen Blöcken erörtert.

Die Ergebnisse der errechneten Gehalte an Deltaferit und die Vergleichung mit den metallographisch bestimmten Werten zeigten ziemliche Unterschiede, auf dessen Grund diese Methode nicht als genügend genau betrachtet werden kann.

Bei den Cr Ni Mn Stählen versagt diese Methode vollkommen.

SUMMARY

In technology of hot processing of austenitic stainless steels the presence of delta ferrite causes troubles which are still greater if the content of this phase is not controlled. The paper treats the problem of determination of delta ferrite using a mathematical method which is nearly the only possible one when delta phase content in cast ingots must be determined by knowing the chemical composition.

Evaluated results were compared with metallographically determined contents, but big differences appeared and therefore this method is supposed to be not accurate enough. When Cr Ni Mn steels are in question this method is completely unusable.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В технологии горячей переработки нержавеющей стали представляет присутствие дельта феррита фактор который причиняет затруднение, тем более когда содержание этой фазы не проверяется.

В статье рассмотрены проблемы определения дельта феррита методом вычисления. На конкретном примере определения содержания дельта феррита в слитках на основании известного хими-

ческого анализа это почти единственный возможный способ определения этой фазы. Не смотря на это вычисленные результаты в сравнении с определением дельта феррита metallographическим способом показали слишком большие разницы и поэтому этот метод вычисления нельзя считать достаточно надёжным. При Cr-Ni-Mn стали этот метод вовсе не применим.