

# Vpliv antimona na razogljichenje zlitine Fe-Si-Al

## Influence of Antimony on the Decarburization of Fe-Si-Al Alloy

D. Steiner Petrovič<sup>1</sup>, M. Jenko, F. Vodopivec, IMT Ljubljana  
H. J. Grabke, Max-Planck-Institut for Iron Research, Düsseldorf, Germany

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Raziskali smo vpliv segregiranega in adsorbiranega antimona na razogljichenje in oksidacijo hladno valjane pločevine iz zlitine Fe-Si-Al. Temperatura razogljichenja je bila 840°C, spreminjali pa smo razmerje parcialnega tlaka vodne pare in vodika  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  oksidativne atmosfere. Kinetiko procesov smo s termogravimetrijo, debelino in morfologijo nastalih oksidnih plasti pa smo ugotavljali z optično in vrstično elektronsko mikroskopijo.

**Ključne besede:** razogljichenje, oksidacija, oksidne plasti

Investigations on the influence of surface segregated and adsorbed antimony on the decarburization and oxidation of Fe-Si-Al alloy were carried out. Thermogravimetric measurements during decarburization at 840°C and at various ratios of water vapour and hydrogen partial pressure  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  were done. Optical microscopy and SEM were applied to study the oxide layers.

**Key words:** decarburization, oxidation, oxide layers

### 1 Uvod

Razogljichenje pločevin iz jekel, legiranih s silicijem in aluminijem (Si + Al > 2%), zavira tanka oksidna plast, ki nastane med procesom razogljichenja, to je žarjenja v plinski mešanici  $\text{H}_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_p$  in  $\text{N}_2$ <sup>(1,2,3)</sup>. Nastala oksidna plast preprečuje difuzijo ogljika na površino. Literaturni podatki kažejo, da je pri 840°C, ki je v praksi ustaljena temperatura razogljichenja, oksidacija površine odvisna od parcialnega tlaka in aktivnosti kisika v atmosferi, morfologija oksidacije pa se z naraščajočim parcialnim tlakom kisika spreminja iz zunanje k notranji oksidaciji<sup>(3)</sup>.

### 2 Eksperimentalno delo

Analize in preiskave smo naredili na vzorcih pločevin iz zlitin Fe-Si-Al dveh kvalitiet, z dodatkom antimona in brez njega, katerih kemijska sestava je podana v **tabeli 1**.

**Tabela 1:** Kemijska sestava preiskovanih pločevin (mas.%)

**Table 1:** Chemical compositions of the investigated steel sheets (wt.%)

|      | % C  | % Si | % Al | % Mn | % Cr   |
|------|------|------|------|------|--------|
| Nr.2 | 0,26 | 1,74 | 1,19 | 0,23 | 0,0031 |
| Nr.6 | 0,28 | 1,94 | 0,80 | 0,17 | 0,0039 |

Na del vzorcev iz pločevine št. 2 smo pri sobni temperaturi naprtili tanko plast antimona v napršelvalni napravi Sputron - Plasma Beam Sputter Apparatus. Hitrost naprševanja je bila 8 nm/min, čas pa 30 sekund. Ocenjena debelina napršene plasti je bila 4 nm.

Termogravimetrično analizo vzorcev dimenzij 20 x 10 x 1,5 (mm<sup>3</sup>) smo izvršili s termotehniko, ki jo sestav-

ljajo: mikrotehnica (Sartorius 4410 MP8), peč za žarjenje vzorcev in sistem za pretok plinov (**slika 1**). Površina vzorcev je bila pred toplotno obdelavo zbrušena, spolirana z diamantno suspenzijo zrnatosti 1 μm ter nato očiščena v acetonu v ultrazvočni kopeli.

Razogljichenje je potekalo pri temperaturi 840°C v atmosferi vlažnega vodika, ki smo ga navlažili v vodnem vlažilcu pri različnih temperaturah, tako da je imel navlaženi plin temperaturo rosišča od 25°C do 70°C (vrednosti  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,03 - 0,3$ ).

Po žarjenju za razogljichenje je bila količina ogljika v vzorcih ugotovljena s sežigom dela vzorcev v toku kisika z IR absorpcijo z napravo LH tip CSA 2003. Iz prežarjenih, razogljichenih vzorcev smo izdelali obruse za metalografsko analizo oksidnih plasti, nastalih na površini.

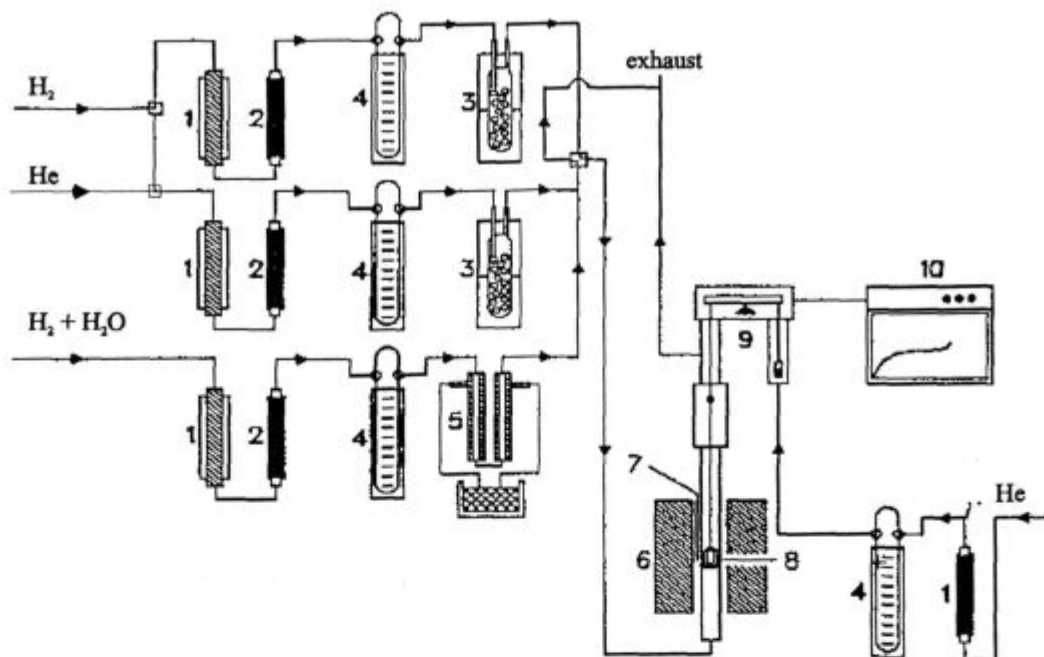
### 3 Rezultati in diskusija

Razogljichenje je povezano z značilnim zmanjševanjem mase vzorca, medtem ko je oksidacija povezana s prirastkom mase.

Termogravimetrične meritve so pokazale, da proces razogljichenja preiskovanih pločevin spremlja oksidacija, ki narašča z naraščajočim časom žarjenja in parcialnim tlakom kisika. Naraščanje mase zaradi oksidacije je bilo večje kot zmanjšanje mase zaradi razogljichenja, zato je na TG krivuljah moč opaziti le prirastek mase. **Slika 2** prikazuje parabolično naraščanje mase preiskovanih vzorcev v odvisnosti od časa žarjenja.

V vzorcih pločevine št. 2, ki ni vsebovala antimona, je potekalo razogljichenje že pri najnižji vrednosti razmerja parcialnih tlakov vodne pare in vodika (0,03) in je kljub oksidirani površini potekalo tudi pri najvišji vrednosti  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ . **Slika 3** prikazuje oksidirano površino pločevine št. 6 z 0,048% Sb po 72-urnem razogljichenju v vlažnem vodiku. Površina je močno ok-

<sup>1</sup> Darja STEINER PETROVIČ, dipl.inž.met.  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana  
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

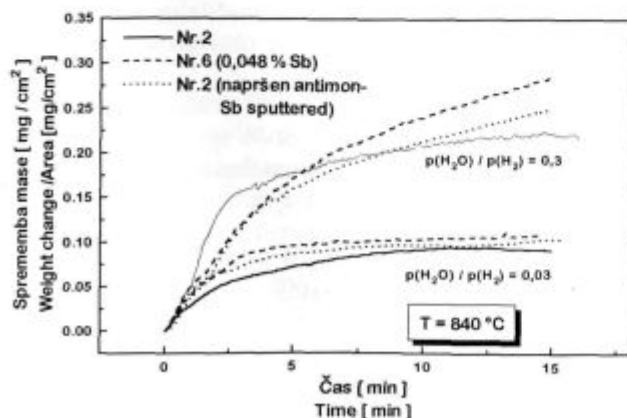


- |  |                              |   |
|--|------------------------------|---|
| 1. aktivni bakrov katalizator                          | 5. vodna kopel               | 9. mikrotehnica                             |
| 2. dehidracijski stolp s P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6. električna uporabna peč   | 10. računalniško zapisovanje spremembe mase |
| 3. silika gel, hlajen s tekočim N <sub>2</sub>         | 7. termoelement Pt-10% Rh/Pt |   |
| 4. kapilarni merilnik pretoka                          | 8. vzorec                    |   |

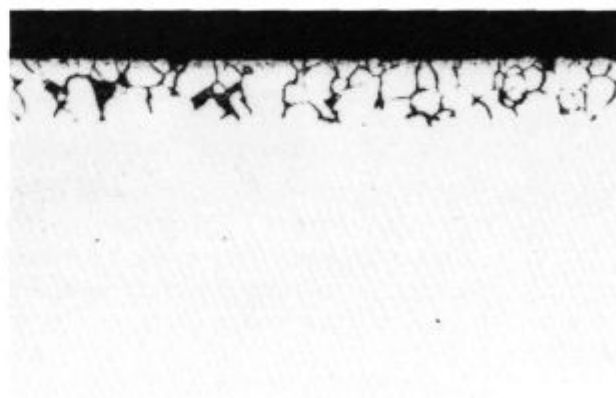
Slika 1: Shematična predstavitev naprave za termogravimetrične meritve  
 Figure 1: Experimental apparatus for thermogravimetric measurements

sidirana, hkrati pa se pojavlja tudi področje notranje oksidacije, ki je izrazito po kristalnih mejah. Pri vrednostih razmerja parcialnih tlakov vodne pare in vodika od 0,03 do 0,3 in temperaturi 840°C nastajajo oksidne plasti SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Fe<sub>x</sub>O<sup>(1,2)</sup>. Oksidna plast na površini vzorcev z 0,048% Sb je bila po razogljčenju vedno debelejša in bolj kompaktna kot pri vzorcih št. 2, ki ni vsebovala antimona. Po žarjenju za razogljčenje pri 840°C in  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,03 - 0,3$  se je tudi po daljših

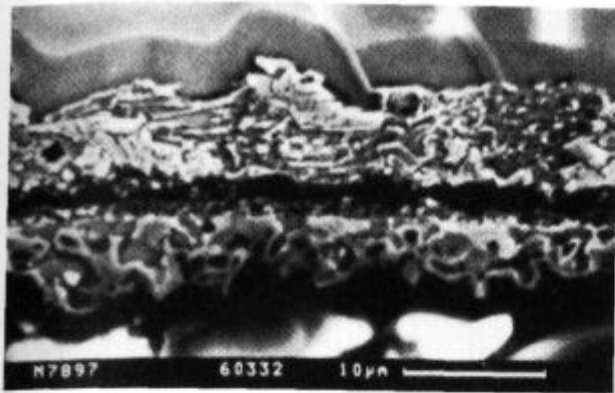
časih žarjenja razogljčil le zunanji rob vzorca. Nastale oksidne plasti na vzorcih, ki so bili žarjeni 4 ure, je moč primerjati na sliki 4. Oksidna plast vzorca št. 2 brez antimona je voluminozna, medtem ko je površina vzorca št. 2, na katerega je bila predhodno napršena plast antimona, po razogljčenju v enakih razmerah kompaktna in koherentna z osnovnim materialom.



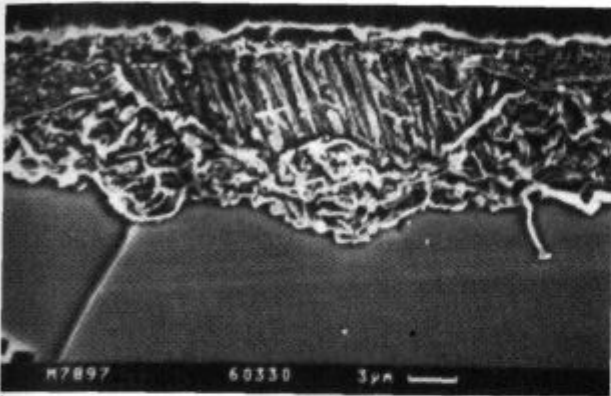
Slika 2: Sprememba mase preiskovanih vzorcev iz zlitine Fe-Si-Al med razogljčenjem pri 840°C v odvisnosti od časa žarjenja  
 Figure 2: Weight change of Fe-Si-Al alloy samples during decarburization process at 840°C as a function of time



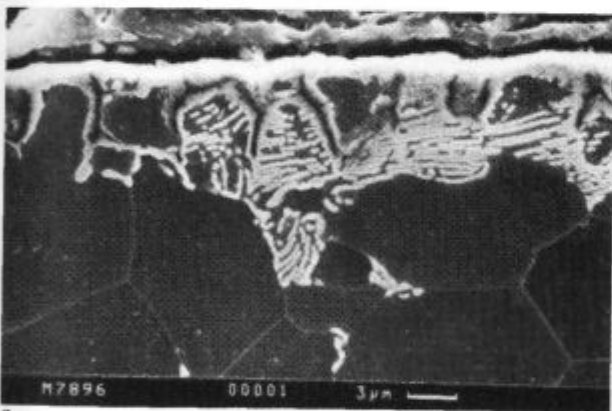
Slika 3: Področje oksidacije in notranje oksidacije pri vzorcih št. 6 z 0,048% Sb. T = 840°C,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ , t = 72 h (nejedkano, 500 x)  
 Figure 3: Oxidation and internal oxidation zone in the sample Nr. 6 containing 0,048% Sb. T = 840°C,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ , t = 72 h (non-etched, 500 x)



a



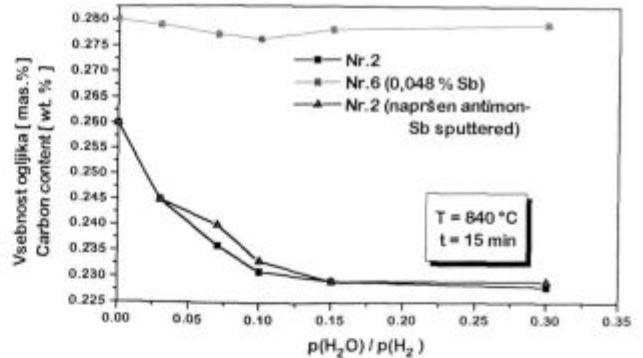
b



c

Slika 4: SEM-posnetki oksidne plasti na površini vzorcev po razogljčenju ( $T = 840^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ): a) vzorec št. 2 brez Sb (Nital, 2500 x) b) vzorec št. 2, napršen z Sb (Nital, 3000 x), c) vzorec št. 6 z 0,048% Sb (Nital, 3000 x)

Figure 4: SEM images of surface oxidation of samples after decarburization ( $T = 840^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = 0,3$ ) a) sample Nr. 2 without Sb (etchant Nital, 2500 x) b) sample Nr. 2 with Sb layer (etchant Nital, 3000 x), c) sample Nr. 6 containing 0,048 wt.% Sb (etchant Nital, 3000 x)



Slika 5: Vsebnost ogljika v odvisnosti od razmerja  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  v vzorcih po razogljčenju

Figure 5: Carbon content in the samples in dependence of  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  ratio after decarburization

Proces razogljčenja je bil v vzorcih, ki so vsebovali 0,048% Sb, močno oviran (slika 5).

Segregacija antimona po mejah kristalnih zrn med razogljčenjem zavira ta proces in s tem rast zrn. Literaturni podatki<sup>(4)</sup> navajajo, da segregacija antimona po kristalnih mejah, ki zavira razogljčenje, ovira tudi rast zrn z orientacijo (222), povprečna velikost rekristaliziranih zrn se manjša, rast kali z Gossovo orientacijo (110)[001] pa postaja manj ovirana in hitrejša.

#### 4 Sklepi

Raziskali smo proces razogljčenja v zlitini Fe-Si-Al pri temperaturi  $840^{\circ}\text{C}$ . Razogljčenje v teh zlitinah spremlja oksidacija površine, ki z naraščajočo vrednostjo kisika v okoljski atmosferi postaja močnejša. Zlitina Fe-Si-Al, ki je vsebovala 0,048% Sb, se je tudi po dolgem času žarjenja razogljčila le ob površini vzorca, oksidna plast na površini je bila kompaktna, po kristalnih mejah pa je bilo moč opaziti tudi področja notranje oksidacije. Tanka plast antimona, ki smo jo napršili na del vzorcev iz zlitine brez antimona, ni bistveno ovirala poteka razogljčenja.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> U. Wiesner, *Neue Hütte*, 31, 1986, 9, 330-333
- <sup>2</sup> Y. N. Chang, *British Corrosion Journal*, 30, 1995, 4, 320-324
- <sup>3</sup> N. Morito, T. Ichida, *Scripta Metallurgica*, 10, 1976, 619-622
- <sup>4</sup> T. Takamiya, M. Komatubara, Y. Hayakawa, T. Kan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 1996, 131-132