Raziskava vpliva aluminija in dušika na strjevalno strukturo in začetno plastičnost konti litih gredic

F. Vodopivec*, M. Torkar* in N. Smajić*

UDK: 621.74.047:539.214:669.786 ASM/SLA: D9q, M28h, Q23q, 4—52, 2—60, AI, EGp

Rezultati preiskave izcej in nekovinskih vključkov na preseku gredic 140× 140 mm iz jekla z 0,14 % C in 0,004 do 0,076 % Al.

Predloženo je več hipotez o mehanizmu vpliva aluminija na stjevalno strukturo jekla.

UVOD

Slovenske železarne, v njihovem imenu pa Metalurški inštitut, sodelujejo v skupnem evropskem raziskovalnem projektu »Casting and Solidification« že četrto leto s temo: Raziskava vpliva aluminija in dušika na strjevalo strukturo in začetno plastičnost jekel z ogljikom v razponu peritektika. Ideja je bila najprej razvita v tezi za doktorat (1), nato pa je bil izvršen industrijski poizkus vlivanja jekla z 0,14 % C na kontinuirni napravi v Štorah. Aluminij smo dodajali v eno od žil z injekcijo žice. Dosedaj smo na sestankih mednarodnega tima, ki se ukvarja s projektom, poročali že trikrat; enkrat o programu, drugič o laboratorijskih poizkusih in tretjič o industrijskem poizkusu. Prvi del rezultatov dela smo tudi predstavili na mednarodni konferenci: Residuals in Iron and Steel (2), in je bil kasneje v dopolnjenem obsegu objavljen (3).

V tem sestavku na kratko povzemamo značilnosti strjevalne strukture jekla in njegove začetne plastičnosti, ki so povezane z naraščanjem količine aluminija v jeklu 0,004 % na 0,076 %, ter predstavljamo rezultate raziskav izcenjanja in vključkov v teh jeklih.

1. IZHODIŠČE

Na slikah 1 in 2 je prikazana strjevalna struktura jekla z 0,004 in z 0,04 % Al, kontinuirno vlitega v gredico s presekom 140 × 140 mm, ki je bila po strjenju ohlajena na zraku. Na sliki 3 vidimo makrostrukturo jekla, ki je bilo po strjenju na zraku ohlajeno do temperature ambienta, segreto na 1050 °C, držano 1 uro in ohlajeno na zraku.

Primerjava slik pokaže, da povečanje količine aluminija od 0,014 % na 0,04 %, kar je blizu vsebnosti aluminija v mnogih konstrukcijskih jeklih, bistveno spremeni strjevalno sturkturo jekla. Pri matičnem aluminiju najdemo na preseku gredice tri značilne zone: globulitično drobnozrnato skorjo, področje stebrastih zrn in v sredini znova globulitično polje, vendar so zrna tu večja, kot so v globulitični skorji gredice. Pri 0,04 % Al najdemo na vsem preseku gredice le stebrasta zrna, ki so nekoliko manjša tik ob površini kot v notranjosti gredice. Po segrevanju ohlajenih gredic na 1050 °C, ki ustreza segrevanju pred valjanjem, je makrostruktura po celem drugačna od strjevalne. Zrna so drobna, enake oblike in velikosti po vsem preseku in nič, ne v velikosti in ne v obliki zrn, ne spominja na bazaltno strukturo po strjeva-

Metalurški inštitut Ljubljana.

*** Rokopis prejet: oktober 1988

nju. Velja torej, da ohladitev po strjenju in ponovno segrevanje pred valjanjem popolnoma spremeni morfologijo strjevalne strukture.

Razlika v strjevalni strukturi se izraža tudi v številu površinskih napak na površini lamel 26 × 70 mm, ki so bile iz gredic izvaljane v strjevalni vročini (slika 4). Napak je tem več, čim bolj je bila strjevalna struktura bazaltna in čim večja so bila strjevalna zrna ob površini gredice. Jeklo, izvaljano po ponovnem segrevanju, torej jeklo z makrostrukturo pred začetkom valjanja podobno tisti na sliki 3, se je izvaljalo praktično brez površinskih napak. To je očiten znak, da ohlajanje gredic po kontinuirnem litju in ponovno segrevanje na temperaturo valjanja, ki spremeni obliko in velikost zrn, odpravi krhkost površine, katere poreklo je v obliki strjevalne strukture jekla.

Literaturni viri često navajajo kot možen vzrok za vročo krhkost pri povišanem aluminiju oblogo aluminijevega nitrida po kristalnih mejah. S hladnim upogibom smo pri jeklu z 0,004 % Al, ki je bilo po valjanju praktično brez napak, in pri jeklu z 0,04 % Al, ki je imelo po valjanju največ napak, odprli interkristalno površino v podaljšku vročih interkristalnih razpok. Površina je bila po morfologiji v obeh jeklih identična in brez obloge AIN, ki bi lahko toliko zmanjšala trdnost zveze med zrni, da bi se pri vroči deformaciji odprle interkristalne razpoke. To in dejstvo, da je bilo v povprečju po rezultatih mokre kemične analize največ AIN v jeklu, ki je bilo izvaljano po ponovnem segrevanju, ko površinskih napak praktično ni bilo, sta zadosten dokaz za sklep, da krhkost in površinske napake niso povezane z vplivom AIN na vročo preoblikovalnost jekla.



^{**} Originalno publicirano: ZZB 23 (1989) 1





Slika 4

Število površinskih napak na lamelah, ki so bile izvaljane v strjevalni vročini v odvisnosti od količine aluminija.

Fig. 4

Number of surface defects on the lamellae rolled in solidification heat in relation to the amount of aluminium.

Slika 1 in 2

Strjevalna struktura gredic iz jekla z 0,014 in 0,04 % aluminija. Gredici sta bili po strjenju ohlajeni na zraku.

Fig. 1 and 2

Solidification structure in billets made of steel with 0.014 and 0.04 % aluminium. After solidification the billets were cooled in air.

Natančnejše opazovanje je dalje pokazalo, da je oblika razpok na jeklu, ki nastanejo pri vročem nategu površine gredic, drugačna na jeklu z 0,004 % Al, kot na jeklu z 0,04 % Al. V prvem primeru so razpoke številne in imajo topo dno, v drugem pa so globoke in ostre (slika 5 in 6). Oboje razpoke so interkristalne, zato je mehanizem



Slika 3 Makrostruktura jekla s slike 2. Gredica je bila segreta 1 uro pri 1050 °C in ohlajena na zraku.

Fig. 3

Macrostructure of steel from Fig. 2. The billet was annealed 1 hour at 1050 °C and cooled in air.



Slika 5, pov. 100 × . Vzdolžni presek od reza upognjene površine gredice iz jekla z 0,004 Al.

Fig. 5

Magn. 100 × . Longitudinal section on the bent surface where billet of steel with 0.004 AI was cut.



Slika 6, pov. 50 × . Podobno kot sl. 5 na gredici iz jekla z 0,04 Al.

Fig. 6 Magn. 50 × . Like in Fig. 5, on the billet of steel with 0.04 % Al.

iniciacije identičen, pač pa so pogoji propagacije odvisni od velikosti zrn ob površini jekla. Razpoke se odprejo na zrnih, katerih meje ob površini so pokončne na smer podaljška jekla pri valjanju in ne prenesejo deformacije. Ko naleti razpoka na naslednjo mejo zrna, se napredovanje ustavi, če je lega nove meje taka, da lahko prenese deformacijo. V tem primeru se vrh razpoke otopi. Če pa je zrno veliko, razpoka napreduje v notranjost gredice, na površini pa se povezujejo z drugimi manjšimi v daljše razpoke. Plitve razpoke se v nadaljevanju valjanja zagladijo, globlje in daljše razpoke pa se preoblikujejo v površinske napake. V jeklu z makrostrukturo iz velikih zrn se napredovanje razpoke ustavi le, če se struktura spremeni zaradi rekristalizacije med deformacijo. Tudi v tem primeru so drobnozrnata jekla v prednosti pred jeklom z večjimi zrni. Statična rekristalizacija pri vročem valjanju se začne namreč pri drobnozrnatem avstenitu že pri manjši deformaciji kot v grobozrnatem avstenitu (4). Torej se struktura spremeni na boljše hitreje v jeklu, ki ima že po naravi boljšo predelovalnost. Izkušnje kažejo, da se izboljšanje preoblikovalnosti zaradi rekristalizacije pokaže šele v drugem valjalniškem vtiku, če je bila stopnja deformacije pri prvem vtiku zadostna za statično rekristalizacijo avstenita, torej najmanj okoli 12 % (4).

Meritve na industrijskem jeklu so pokazale zvezo med količino aluminija v jeklu in debelino drobnozrnate skorje ob površini na **sliki 7**. Podobne rezultate so pokazali preizkusi na jeklih, ki so bila ulita v laboratoriju v pesek v bloke s presekom do 60 × 60 mm (1). S povečanjem kolišine aluminija postaja drobnozrnata skorja tanjša in pri 0,04 % aluminija te skorje ni več zaznati na prevladujočem delu površine gredice s presekom 140 × 140 mm. Količina aluminija vpliva tudi na velikost bazaltnih zrn. Ta so v gredicah 140 × 140 mm največja pri 0,014 % aluminija.



Vpliv vsebnosti aluminija na debelino skorje drobnih zrn ter na širino in dolžino stebrastih zrn kontinuirno ulite gredice ohlajene na zraku.

Fig. 7

Influence of aluminium content on the thickness of globulitic shell, and on the width and length of columnar crystals in continuous cast billet cooled in air. Na osnovi podatkov v viru 1 je pričakovati, da bo zmanjšanje začetne plastičnosti zaradi povečane vsebnosti aluminija izrazitejše pri višjem dušiku. To potrjujejo tudi industrijske izkušnje (5). Pri visokem aluminiju (nad ca. 0,025 %) je vroča krhkost mnogo močnejša v elektrojeklih kot v jeklih, izdelanih v Siemens Martinovi peči. V prvih najdemo blizu 0,01 % dušika, v drugih pa le nekaj nad polovico te vrednosti.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Raziskava je bila izvršena na industrijskem jeklu, ki je bilo uporabljeno za oceno strjevalne makrostrukture in začetne plastičnosti in o katerem govorijo ugotovitve, ki so bile pravkar povzete. Sestava jekla je bila naslednja: 0,14 C, 0,6 Mn, 0,25 Si, 0,0095 N in od 0,004 do 0,076 Al. Jeklo je bilo vlito v gredico s presekom 140 x 140 mm v železarni Štore, aluminij pa dodan z injekcijo žice v eno od žil v razponu od matične vrednosti 0,004 % do 0,0076 %. Iz gredic, ki so bile po strjenju ohlajene na zraku, so bili pripravljeni vzorci za mikroskopske preiskave in vzorce za kemične analize. Za preiskave smo izbrali tri tipična mesta, ki se dobro razločijo na preseku gredic iz jekla z 0,004 % Al, torej iz globulitične skorje, iz sredine bazaltnega področja in iz globulitične sredine gredice. Iz gredice iz jekel z 0,04 in 0,076 % aluminija smo preizkušance izrezali na ustreznih mestih.

Avtomatična naprava za analizo slike, ki je na voljo, ne dovoljuje, da bi razločili med sulfidnimi in silikatnimi oz. oksidnimi krogličastimi vključki, ker se taki vključki razlikujejo samo po barvi v optičnem mikroskopu. Zato je bil premer krogličastih sulfidnih vključkov izmerjen ročno v optičnem mikroskopu pri povečavi 1000×. Na vsakem vzorcu je bilo izmerjeno preko 500 vključkov, zato so rezultati statistično zanesljivi (6). Vsebnost najvažnejših legirnih elementov na vseh treh mestih je bila določena po standardnih postopkih mokre kemične analize. Žveplo, ki ni bilo vezano v sulfidnih vključkih, ki se razločijo v optičnem mikroskopu, zato predpostavljamo, da je bilo v trenutku strjenja jekla v trdni raztopini v avstenitu (2,3), je bilo določeno z analizo v elektronskem mikroanalizatorju po metodi, ki zagotavlja sprejemljivo natančnost tudi pri količinah par deset ppm (7).

3. REZULTATI

3.1 Kemična homogenost jekla

Na sliki 8 je prikazana količina mangana, dušika in žvepla na treh značilnih mestih preseka gredic iz jekel z 0,004 in 0,04 % aluminija. V razponu analitske natančnosti je vsebnost vseh elementov na preseku gredic povsod enaka, torej v gredici ni izcejanja teh elementov. Zgornji del slike kaže količino žvepla, ki je bila zadržana v trdni raztopini pri strjenju jekla, torej žvepla, ki ni vezano v sulfidne vključke, ki jih razločimo v optičnem mikroskopu. Tega žvepla je nekoliko več na mestu, ki ustreza sredini bazaltne plasti v jeklu z 0,004 % aluminija. Količina tega žvepla je enaka v obeh jeklih, ne glede na to, ali ima globulitično skorjo ali je nima, zato razlika ni povezana s strjevalno strukturo jekla.

Na sliki 9a je prikazana vsebnost ogljika na treh značilnih mestih preseka gredice v jeklih z naraščujočim aluminijem. Največ ogljika najdemo v jeklu z matičnim aluminijem, v vseh drugih precej manj, pri čemer pa je razlika med jekloma z 0,014 in 0,04 % aluminija majhna, vendar sistematična v prid prvega. Jeklo je bilo izlito iz peči z 0,14 % C in zadosti predesoksidirano s silicijem (0,25 %) in aluminijem, da ni bilo več reakcije FeO+C = =Fe+CO, zato se zdi upravičena domneva, da izvira ogljik iz olja za mazanje kokile. Da je reakcija med tem oljem in talino včasih zelo močna, je dokaz slika 9b, na



Slika 8

Vsebnost topnega žvepla, mangana in dušika na preseku gredic s presekom 140 × 140 mm iz jekel z 0,004 in z 0,04 % aluminija.

Fig. 8

Amount of soluble sulphur, manganese, and nitrogen on the gross section of 140 × 140 mm billets made of steels with 0.004 and 0.04 % aluminium.



Slika 9a

Vsebnost ogljika na preseku gredic iz 4 jekel z različno vsebnostjo topnega aluminija.

Fig. 9a

Carbon content on the cross section of billets of 4 steels with various contents of soluble aluminium.



Slika 9b, pov. 100 × . Jeklo z 0,014 % Al. Naogljičena plast ob površini gredice.

Fig. 9b Magn. 100 × . Steel with 0.014 % Al. Carburised layer at the billet surface.



Slika 9c.

Celokupna vsebnost kisika na preseku gredic iz 4 jekel enake sestave in različno vsebnostjo topnega aluminija.

Fig. 9c

Total oxygen content on the cross section of billets of 4 steels of the same composition and with various contents of soluble aluminium.

kateri vidimo, da je tik ob površini nastal zvezen sloj z mikrostrukturo iz čistega lamelarnega perlita, v katerem je najmanj 0,6 % ogljika. Kaže, da se sposobnost taline, da absorbira ogljik, med vlivanjem zmanjšuje, ko raste količina aluminija do določene meje.

Na sliki 9c je prikazana vsebnost kisika na treh značilnih mestih v gredicah iz vseh 4 jekel. V treh jeklih, v katera je bil aluminij dodan z injekcijo žice v kokilo, najdemo nekoliko več kot polovico kisika, kot v matičnem jeklu. To razliko lahko razlagamo na tri načine. Eden predpostavlja da pri daljšem zadržanju izplava iz jekla več oksidnih vključkov, zato je manj kisika v gredicah, ki so bile ulite kasneje. Te razlage ne potrjuje dejstvo, da ni razlike med jekli s povečanim aluminijem, ki so bila ulita z večjim časovnim razponom od tistega med jekloma z 0,004 in 0,014 % aluminija. Realnejša se nam zdi razlaga, da med odprtim vlivanjem jeklo posrka nekaj silikatne žlindre s površine taline v tundishu ali v kokili. Vključki te žlindre in silikatni vključki, ki jih je talina prinesla od izdelave, se med strjevanjem slabše izločajo iz taline, zato je

matično jeklo bogato z vključki. Ko se poveča količina aluminija v talini, se silikatni vključki pretvorijo v vključke aluminijevega oksida, ki iz taline izplavajo v večjem obsegu, zato imajo jekla s povečanim aluminijem manj kisika. Isto razlago bi lahko uporabili tudi za pojasnilo, zakaj najdemo v vseh jeklih v sredini gredice manj kisika kot ob površini in v coni bazaltnih zrn. Tretja razlaga izhaja iz različne temperature taline. Pri nižji temperaturi je desoksidacija popolnejša, zato ima jeklo manj kisika, čim nižja je bila temperatura vlivanja. Velja še omeniti, da je razlika med količino kisika v centru gredic mnogo manjša v jeklih z dodatkom aluminija kot v matičnem. Razpravo na tem mestu lahko prekinemo z ugotovitvijo, da ni razlike med vsebnostjo kisika in ogljika v različnih jeklih in na različnih mestih preseka gredic, ki bi jo lahko povezali s strjevalno strukturo.

3.2 Količina in oblika nekovinskih vključkov

Tik ob površini gredic je oblika sulfidnih vključkov praktično enaka v vseh jeklih. So krogličaste oblike in dokaj enakomerno porazdeljeni v jeklu (slika 10). Na od-



Slika 11, pov. 100 × . Sulfidni vključki v notranjosti gredice iz jekla z 0,04 % Al.







Fig. 10

Magn. 200 × . Sulphide and silicate inclusions close at the surface of billet of steel with 0.004 % Al.

daljenosti nad 10 mm od površine gredice postaja vidna razlika v porazdelitvi sulfidnih vključkov med jeklom z 0,004 % in jekli z več aluminija. V prvem ostaja v bazaltni coni še mnogo vključkov enakomerno porazdeljenih in se najdejo le posamične skupine v stičiščih treh strjevalnih zrn. V jeklih z 0,014 % in več aluminija pa so zgostitve pogoste. V sredini gredice pa je v vseh jeklih večina sulfidnih vključkov v skupinah ali nizih po mejah strjevalnih zrn (slika 11). V notranjosti gredice oblika vključkov ni več krogličasta, temveč elipsoidna ali nepravilna (slika 12). Včasih se vidi, da v delu večjih vključkov prevladuje manganov, v delu pa železov sulfid, zato je ta del značilne rumenkaste barve in na mikroposnetku svetlejši od dela, bogatega z manganovim sulfidom. Te vrste zraščene sulfidne vključke smo našli le v jeklu z 0.004 % aluminija. Razlaga je, da je v teh jeklih več mangana vezano s kisikom, zato ga je manj za vezavo vsega žvepla. V jeklih z 0,14 % in več aluminija nismo našli silikatnih vključkov, temveč le vključke aluminijevega oksida. Po večini so bili nepravilne oblike in včasih zbrani v grozde (slika 13).







Slika 13, pov. 100 × . Grozd vključkov Al₂O₃ v notranjosti gredice iz jekla z 0,04 % Al. Fig. 13

Magn. 100 × . Cluster of Al₂O₃ inclusions in the center of billet of steel with 0.04 % Al. kljub temu da je v obeh jeklih enaka količina žvepla, enako pa tudi količina žvepla, ki je bilo ob strjenju zadržano v trdni raztopini v avstenitu. Razlaga razlike je enostav-



Slika 14

Število sulfidnih vključkov (gostota) na enoto površine obruska na treh značilnih mestih gredic iz jekel z 0,004 in 0,04 % Al.





Slika 15

Velikostna porazdelitev sulfidnih vključkov na treh značilnih mestih preseka gredic iz jekla z 0,004 in 0,04 % Al.

Fig. 15

Size distribution of sulphide inclusions on the three characteristic points on the cross section of billets of steel with 0.004 and 0.04 % Al. na: v jeklu z nizkim aluminijem najdemo del sulfida tudi v silikatnih vključkih, ki pri meritvah niso bili upoštevani. Gostota vključkov je v obeh jeklih večja ob površini kot v bazaltni plasti in v sredini, med tema mestoma pa praktično ni razlike.

Na sliki 15 je prikazana porazdelitev sulfidnih vključkov po velikosti v jeklih z 0,004 in z 0,04 % aluminija. V obeh jeklih so vključki v središču in v bazaltnem področju zelo podobni. Razlika je le v tem, da so drobni vključki nekoliko bolj pogosti v jeklu z matičnim aluminijem. V obeh jeklih, posebno pa v jeklu z nizkim aluminijem, so sulfidni vključki mnogo bolj drobni ob površini kot v notranjosti gredice, posebno so majhni v jeklu z nizkim aluminijem. V notranjosti skoraj ni razlike, zato sklepamo, da so vključki ob površini manjši zaradi hitrejšega strjenja jekla, ne pa zaradi nižjega aluminija. Bolj drobni vključki so poleg globulitične strukture dodaten dokaz, da je bilo ob površini gredic hitrejše strjevanje jekla z 0,004 % Al.

Poleg sulfidnih vključkov smo našli v jeklu z 0,004 % Al še številne krogličaste silikatne vključke (slika 10), v jeklih z 0,014 % aluminija in več pa vključke aluminijevega oksida, pogosto v grozdih (slika 13). Silikatni vključki so bili drobnejši ob površini kot v notranjosti gredice, oksidni vključki pa so bili podobne velikosti po celem preseku gredic in v vseh jeklih z 0,014 % in več



s – poprečna velikost oks. vključkov (µm²); d – gostota oks. vključkov (mm²); Oz – vsebnost kisika, ppm

Slika 16

Velikostna porazdelitev oksidnih vključkov na treh značilnih mestih preseka gredic na sliki 1: ob površini, na mestu največjih stebrastih zrn in v sredini.

Fig. 16

Size distribution of oxide inclusions on the three characteristic points on the cross section of billets in Fig. 1: at the surface, in the area of the biggest columnar crystals, and in the center. aluminija. Tik ob površini smo našli tudi v jeklu z 0,04 % aluminija krogličaste vključke aluminijevega oksida, ki so značilni za jeklo, ki je bilo strjeno zelo hitro po dodatku aluminija (8).

Na sliki 16 so prikazani rezultati analize velikosti oksidnih vključkov v treh jeklih z naraščajočim aluminijem. Upoštevani so vključki v grozdih in posamični vključki. V jeklih z 0,014 in 0,04 % Al so le vključki aluminijevega oksida, v jeklu z 0,004 % Al pa tudi vključki silikatne narave. V vseh vzorcih je porazdelitev vključkov log. normalna. V jeklu z nizkim Al se veča povprečna velikost od površine proti sredini preseka gredice, v jeklu z 0,014 % Al ni med tremi točkami preseka razlike, ki bi presegala metodološko napako. V jeklu z 0,04% Al pa so vključki aluminijevega oksida najbolj drobni ob površini in v sredini ter nekoliko večji na mestu preseka gredice, ki ustreza največjim stebrastim zrnom na preseku gredice z 0.004 % Al. Strjevalna struktura je na preseku gredice iz jekla z 0,04 % Al bolj drobna tik ob površini, vključki pa so praktično enaki kot dalje v notranjosti, kjer so stebrasta zrna mnogo večja. Upravičen je torej sklep, da strjevalne strukture jekla ni mogoče povezati z neke vrste heterogeno nukleacijo, ki bi bila v zvezi z velikostjo in gostoto nekovinskih vključkov. Zato v nadaljevanju te razprave razlike v strjevalni strukturi ne povezujemo s heterogeno nukleacijo pri strjenju jekla.

4. PREDLOG ZA RAZLAGO VPLIVA MEHANIZMA ALUMINIJA NA STRJEVALNO STRUKTURO

4.1. Strjevanje pri konti litju jekla, kratek pregled literature

Povečanje količine aluminija v jekleni talini, ki se strjuje, spremlja zmanjšanje in končno kompletno eliminiranje drobnozrnate skorje ob površini in globulitične cone v centru konti gredic s presekom 140 x 140 mm, Podobnost vpliva aluminija v obeh primerih navaja na sklep, da je v obeh primerih posredi podoben ali enak vplivni dejavnik, ki je povezan z aluminijem, raztopljenim v jekleni talini. Mehanizem nastanka globulitične skorje se razlikuje od mehanizma nastanka centralne globulitične cone. Globulitična in drobnozrnata skorja nastane s strjenjem v sloju kovine ob površini gredice, ki je podhlajen zaradi intenzivnega odvajanja toplote v hladno steno kokile, s katero je talina v kontaktu. Globulitično strjevanje je mogoče zato, ker postanejo v podhlajeni talini učinkovite številne kali, predvsem homogene, in je mogoče odvajanje toplote v vseh smereh, čeprav je seveda zelo močno tudi ohlajanje proti steni kokile. Ko končno prevlada vpliv gradienta temperature od taline proti kokili in postane odvajanje toplote praktično enosmerno, se začne ne bazaltna rast strjevalnih zrn.

Globulitično strjevanje se lahko nadaljuje, dokler se temperatura podhlajenega jekla ne dvigne do tališča zaradi sproščanja strjevalne toplote (zaradi te bi se teoretično lahko dvignila temperatura jekla za ca. 365 °C) in dotoka toplote iz pregrete taline. Če je podhladitev premajhna ali je premajhno odvajanje toplote v steno kokile, se lahko del nastale skorje znova raztali.

Literatura navaja tri razlage nastanka centralne globulitične cone (9). Po eni (10) je rezultat konstitucijske podhladitve; nastane torej na podoben način kot globulitična skorja ob površini gredic. Pogoj je, da je podhladitev zadostna, da se proces globulitičnega strjevanja ne ustavi zaradi dviga temperature zaradi sproščanja strjevalne toplote in se tako znova nadaljuje bazaltna rast.

V raziskanih gredicah nismo našli izcejanja, ki bi ga pričakovali v nazadnje strjeni talini, ne poroča se tudi, da bi ga našli v podobnih konti gredicah (11). Zato kaže, da ta razlaga v našem primeru ne drži. Po drugi razlagi (12) nastane centralna globulitična cona s sedimentacijo vrhov bazaltnih zrn, ki so se odlomili ali kako drugače ločili, mogoče zaradi tokov v talini. Trdni delci imajo večio specifično težo, zato se usedajo. Dva argumenta govorita v prid tej razlagi. Eden je že omenjena odsotnost segregacij v notranjosti gredic. Drugi argument v prid tej razlagi je dejstvo, da se centralna globulitična cona poveča, če v talino vnesemo mehansko gibanje, na primer če med strjevanjem talino elektromagnetno mešamo ali tresemo (13, 14). Tretja razlaga predpostavlja heterogeno nukleacijo, pri čemer naj bi bile kali oksidni vključki. Po viru 9 raste nukleacijski potencial vključkov od silikatov preko aluminijevega oksida do oksidov redkih zemelj. Poglejmo, ali lahko naša opazovanja uskladimo s heterogeno nukleacijo v centralni globulitični zoni. Ta cona je nastala v jeklih z 0,004 in 0,014 % aluminija in je ni v jeklih z 0,040 in 0,076 % aluminija. V jeklu z 0,004 % aluminija so vključki silikatni po celem preseku gredice. v vseh ostalih jeklih pa iz aluminijevega oksida. V jeklu z 0,014 % aluminija je velikost vključkov aluminijevega oksida v merah natančnosti določanja v optičnem mikroskopu enaka kot v jeklu z 0,04 % aluminija. V obeh primerih najdemo v jeklu zelo podobno količino kisika. To pove, da je zelo podobna tudi količina oksidne mase in podobna gostota oksidnih vključkov. Kljub temu je strjevalna struktura drugačna, finozrnata pri 0,014 % aluminija in bazaltna pri 0.04 % aluminija. To seveda ne potrjuje razlage različnosti strjevalne strukture na osnovi heterogene nukleacije, Zato bomo v nadaljevanju razpravljali, kot da je centralna globulitična plast nastala s sedimentacijo.

Strjevalna struktura je odvisna tudi od temperature pregretja jekla. Vir 15 prinaša diagram, kjer se vidi, da se zmanjšuje debelina globulitične skorje, ko temperatura pregretja taline raste do 15 °C, nad to temperaturo pa postane debelina skorie neodvisna od temperature taline v tundishu. Poglejmo, ali sprememba temperature med vlivanjem ni imela tudi pri naših preizkusih nekontroliranega vpliva na strjevalno strukturo. Likvidus temperature jekla, ki je bilo uporabljeno za preizkus, znaša okoli 1520 °C, temperatura taline v tundishu na začetku vlivanja je znašala 1588 °C, ob koncu pa 1560 °C. Pregretje je bilo 40 do 68 °C, kar je nad nivojem, kjer bi po diagramu v viru 15 lahko pričakovali pomemben vpliv temperature taline na debelino globulitične skorje. Poleg tega so bila jekla z aluminijem vlita proti koncu preizkusa, kar seveda pomeni, da bi lahko pričakovali le nasproten vpliv temperature taline na debelino globulitične skorje. Strjevalna struktura je tudi odvisna od sestave jekla. Podatki o vplivu ogljika so nekoliko protislovni. Vira 14 in 16 navajata, da se z rastjo vsebnosti ogljika od 0.1 na 0.25 % poveča debelina globulitične skorje ob površini jekla. Diagram v viru 17 pa kaže, da se povečuje bazaltno strjevanje, ko količina ogljika raste od 0,1 naca. 0,6 %. Izsledki v viru 14 kažejo, da pri povečanju vsebnosti aluminija od 0,001 na 0,01 % širina bazaltne plasti zraste na dvojno pri strjenju močno pregretega jekla z 0,17 % ogljika. Nasprotno pa pri 0,35 % ogljika ni bilo opaziti vpliva aluminija na strjevalno strukturo. Avtorji so mnenja, da je vpliv aluminija težko razložiti. Talina pri njihovih preizkusih je bila dobro desoksidirana na okoli 20 ppm kisika. Zato se ta element ni mnogo znižal z dodatkom aluminija, s tem pa se tudi ni znižala površinska napetost med talino in trdno fazo, ki po teoriji močno vpliva na morfologijo strjevanja.

Vir 14 navaja, da je bila strjevalna struktura laboratorijskih blokov s presekom 140 × 140 mm pri 0,032 % cerija popolnoma bazaltna. V viru 10, ki prinaša ugotovitve o strjevalni strukturi slabov z debelino 250 mm iz jekla, pomirjenega z aluminijem, najdemo diagram, ki kaže, da raste centralna globulitična cona, ko raste količina redkih zemelj do ca. 0,04 %. Še večja vsebnost redkih zemelj je brez vpliva. Razliko s podatkom iz vira 14 razlagamo z razliko v pogojih vlivanja in strjevanja jekla.

Lahko na tem mestu razpravo zaključimo z ugotovitvijo, da se naša ugotovitev o vplivu aluminija na strjevalno strukturo potrjuje s podatki iz literature. Odlika našega dognanja je, da je vpliv aluminija nedvoumno potrjen in ovrednoten na kontinuirno vlitem industrijskem jeklu.

4.2 Mehanizem vpliva aluminija na globulitično strjevanje jekla

Na osnovi podatkov iz te raziskave in podatkov iz literature lahko za razlago vpliva aluminija na strjevalno strukturo, še posebej pa na izoblikovanje globulitične skorje, postavimo 4 hipoteze:

a) zaradi dodatka aluminija se poveča reža med žilo in kokilo, zmanjša se hitrost prehoda toplote in ni pogojev za podhladitev taline. Ta hipoteza ni sprejemljiva. Z dodatkom aluminija se lahko samo poveča količina δ ferita, pri strjenju v to fazo pa je skrček taline manjši, kot pri strjenju v avstenit. Torej je lahko reža le manjša, ohlajanje hitrejše in zato večja verjetnost, da bi ob zagotovljenih drugih pogojih prišlo do nastanka globulitične skorje.

b) S povečanjem količine aluminija se zmanjša količina kisika, ki je v raztopini v jekleni talini med strjevanjem in to se odraža na podhladitvi, ki je potrebna za nastanek globulitične skorje. Jeklo z 0,004 % aluminija ima pri 1600 °C 10 ppm kisika v raztopini, ustrezni vrednosti za jekli z 0,014 in 0,04 % aluminija sta 5 in 2,5 ppm (18). V teoretičnem modelu homogene nukleacije je hitrost tvorbe kali I = f(exp-Ko³) s σ površinsko napetostjo (19). Kisik zmanjšuje površinsko napetost taline. Med talino z 10 in 2,5 ppm kisika je razlika v površinski energiji pod 5 % (20). To je pod vrednostjo, od katere lahko pričakujemo, da bo povzročila bistveno spremembo strjevalne strukture.

Tudi oblika zrn v obpovršinski plasti na jeklu z 0,04 % aluminija indirektno kaže, da vpliva aluminija ni mogoče razložiti z vplivom kisika, ki je raztopljen v talini v trenutku strjenja. V tem jeklu ne najdemo skorje oziroma diskontinuitete v procesu strjevanja na meji ev. podhlajene plasti. Bazaltna zrna segajo praktično do površine, njihova velikost pa postopoma raste od površine proti notranjosti gredice. To pomeni, da ni bilo pogojev za nukleacijo v podhlajeni talini ali da je bila podhladitev omejena na zelo ozek sloj ob površini gredice, ki ga ni mogoče natančno opredeliti, oz. da je bila podhladitev majhna in se je ev. nastala globulitična plast raztalila zaradi sproščanja strjevalne toplote.

Zato lahko razpravo v tej točki zaključimo s sklepom, da ni znakov, da je do spremembe strjevalne strukture prišlo zaradi spremembe v količini kisika, ki je bil v raztopini v jekleni talini v trenutku strjenja.

c) Za pojav globulitičnega strjevanja ob površini gredic je odločilna rast v podhlajeni talini, za globulitično strjevanje v sredini gredic pa viskoznost taline. Diagram v viru 19 kaže, da se podhladitev taline iz čistega železa zmanjša več kot 10 krat po dodatku aluminija. Podoben, vendar manjši je vpliv silicija in večji je vpliv redkih zemelj. Po podatkih v viru 21 povečanje koncentracije ele-



Shema spremembe peritektičnega kota v linearnem diagramu Fe-C pri dodatku aluminija in strjevanje jekla brez in z dodatkom aluminija.

Fig. 17

Scheme of the change of peritectic corner in the linear Fe-C diagram with addition of aluminium, and slidification of steel with and without addition of aluminium.

mentov, ki imajo alfagen učinek (X), znižuje peritektično temperaturo in širi obstojnost δ ferita v sitemu Fe-C-X. Od alfagenih elementov, ki so v substitucijski raztopini, se obravnavajo silicij, krom, molibden in titan, ni pa podatkov za aluminij. Tudi ta element povečuje stabilnost ferita; zato pričakujemo, da ima podoben vpliv na peritektičen del sistema Fe-C, kot preje našteti elementi. Lahko predvidevamo, da se proces strjevanja pri povečani količini aluminija spremeni podobno, kot je prikazano na sliki 17. Temperatura strjenja je nižja in večja je tendenca k tvorbi δ ferita, kot prve trdne faze. To bi poleg homogene nukleacije lahko razložilo manjšo sposobnost za podhladitev pri talini, ki vsebuje aluminij. Manjša podhladitev pa zmanjša možnost nastanka globulitične finozrnate skorje oz. jo napravi manj obstojno proti segrevanju zaradi sproščanja strjevalne toplote. Če sprejmemo razlago, da je centralna globulitična cona produkt sedimentacije, lahko zmanjšanje te cone pri naraščanju količine aluminija v talini razlagamo s tem, da je viskoznost taline večja pri nižji temperaturi, zato tudi manjše gibanje v njej in manj lomljenja vrhov bazaltnih zrn, zato postane mogoča njihova rast do simetralne gredice.

d) Po podatkih v viru 22 so lahko atomi dušika v jekleni talini stabilizirani podobno kot v feritu. Substitucijski legirni elementi, na primer krom in vanadij, so lahko pasti za atome dušika, ki v talini tako niso več svobodni. Takega vpliva nimajo močni nitridotvorci, na primer titan, ker se vežejo v stabilne faze že pri zelo nizkih koncentracijah dušika. Po nitridotvornem potencialu spada aluminij med titan in vanadij oz. krom. Izkušnje iz jeklene litine kažejo, da nastaja AIN iz taline z okoli 0,01 % dušika, šele ko prekorači vsebnost aluminija ca. 0,1 % (23), zato predvidevamo, da nastajajo v jekleni talini metastabilni kompleksi, kjer so dušikovi atomi ujeti na aluminijeve in se tako pojavi neke vrste bližnja ureditev taline. Lahko pričakujemo, da ima taka talina manjšo sposobnost za podhladitev in večjo viskoznost kot talina, v kateri atomi niso povezani v metastablnih kompleksih. Pričakovati je zato, da se bo strjevanje v taki talini začelo pri manjši podhladitvi, torej bo manj možnosti za nastanek globuli-

14

tične skorje in bo manj gibanja v talini v centru gredic, zato tudi manj usedanja odlomljenih delov bazaltnih zrn.

Sodeč po virih 1 in 5 je pri istem aluminiju manj globulitičnega strjenja in je manjša začetna plastičnost, če je v jeklu več dušika. Aluminij in dušik torej učinkujeta sinergistično. To lahko vzamemo kot indirekten dokaz v prid zadnji razlagi vpliva aluminija na strjevalno strukturo jekla.

ZAKLJUČEK

Izvršene so bile preiskave homogenosti in vključkov v jeklih, ki so bila izdelana na isti kontinuirni žili in so imela različno strjevalno strukturo z globulitično skorjo in globulitično centralno cono ali brez njiju. Jeklo z 0,04 % in več aluminija je bilo brez globulitične cone ob površini in notranjosti gredic. Rezultati kažejo, da v jeklih ni izcejanja elementov, ne glede na strjevalno strukturo. Izjema je kisik, ki ga je manj v sredini vseh gredic, ne glede na količino aluminija v jeklu. Velikost sulfidnih vključkov je je kisik, ki ga je manj v sredini vseh gredic, ne glede na količino aluminija v jeklu. Velikost sulfidnih vključkov je identična v notranjosti gredic, ne glede na to, ali je bila strjevalna struktura bazaltna ali blobulitična, pač pa so razlike v porazdelitvi sulfidnih vključkov. Tik ob površini so vključki v vseh jeklih manjši, najmanjši pa prav v jeklih z globulitično skorjo.

Upoštevajoč rezultate preiskav in različne podatke iz literature, predlagamo več razlag, zakaj povečanje količine aluminija v jeklu zmanjšuje najprej debelino globulitične skorje ob površini in jo nato popolnoma odpravi. Razpoložljivi podatki kažejo, da sta dve od predloženih hipotez konsistentni z rezultati dosedanjih raziskav in s podatki iz leterature; ena bazira na povečanju obstojnosti ô ferita in znižanju peritektične temperature, druga pa na strukturi taline, v kateri so atomi dušika ujeti na atome aluminija. Za obe predloženi razlagi je tudi značilno, da bazirata na domnevi, da se z dodatkom aluminija zniža podhladitev taline, kar zmanjša možnost globulitičnega strjevanja ob površini gredic.

LITERATURA

- 1. M. Torkar: Disertacija na Univerzi v Ljubljani, 1987.
- 2. F. Vodopivec in M. Torkar: Zbornik Residuals in Iron and
- Steel, Metalurški Institut v Ljubljani, 1986, 159-173. 3. F. Vodopivec, M. Torkar in M. Jakupovič: Material Science
- and Technology, Jakupovič 3, 1987, 372–377. 4. I. Kozasu, C. Ouchi, T. Sampei in T. Okita. Microalloying 75,
- Union Carbide Corporation, New York, 1977, 120-135.
- J. Arh in F. Vodopivec: Železarski Zbornik 4, 1970, 259-264.
- F. Vodopivec in M. Jakupovič: Železarski Zbornik 13, 1979, 69—76.
- F. Vodopivec: 5. Jugoslovanski simpozij o elektronski mikroskopiji, Plitvice, junij 1986, Zbornik del, 23-29.
- F. Vodopivec, B. Koroušić, J. Arh in B. Rallć: Železarski Zbornik 13, 1979, 19–22.
- Y. Nuri, T. Ohashi, T. Hiromoto in O. Kitamura: Transactions ISIJ 17, 1977, 262—270.
- K. A. Jackson in al. Trans. AIME 236, 1966, 149. Loc. cit. vir 12.
- H. Jakobi in K. Wünnenberg: Stahl und Eisen 97, 1977, 1075–1081.
- N. T. Mills in R. W. Joseph: Iron Making and Steel Making, 1977, št. 3, 181–189.

- H. Iwata, K. Jamada, T. Fujita in K. Hayashi: Transactions of ISIJ 16, 1970, 374-381.
- P. Stadler, K. Hagen, P. Hammerschmid in K. Schwerdfeger: Stahl und Eisen 102, 1982, 451–459.
- K. Wünnenberg in H. Jakobi: Stahl und Eisen 101, 1981, 874-882.
- T. Ohashi in T. Osano: The 2nd Japan-Germany seminar, april 1976, Tokyo, Loc. cit. vir 14.
- D. J. Hurtuk in A. A. Tsavaras: Journal of Metals, 1982, st. 2, 40-45.
- E. T. Turkdogan: Archiv f
 ür das Eisenh
 üttenwesen 54, 1983, 1-10.
- T. Ohashi, H. Fuji, Y. Nuri in K. Osano: Transactions ISIJ 17, 1977, 262-270.
- A. Kasama, A. McLean, W. A. Miller, Z. Morita in M. J. Ward: Canadian Metallurgical Quarteriy 22, 1983, 9–17.
- A. Kagawa in T. Omamoto: Materials Science and Technology 2, 1986, 997-1008.
- N. Shohoji: Materials Science and Technology 3, 1987, 43-48.
- F. Vodopivec, S. Lenasi, A. Rodič, E. Štrucl, V. Strahovnik in D. Kmetič: Železarski Zbornik 12, 1978, 109—118.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich mit der Vergrösserung des Aluminiumgehaltes von 0,014 bis 0,04 % die Erstarrungsstruktur bei dem stranggegossenem Stahl Č1221 und 140 × 140 mm stark ändert, die Anfangsverformungsfähigkeit wird schlechter und die Zahl der Oberflächenfehler am Stahl das bei der Erstarrungstemperatur gewaltzt wurde wird grösser. Aluminium ist ohne Einfluß wen die Knüppel nach der Abkühlung bis zu der Raumtemperatur und Wiederenwärmung gewaltzt werden, wobei der Stahl die Erstarrungsstruktur verliert. Es ist bewiesen worden, daß die Verminderung der Warmverformbarkeit nicht mit der Bildung von AlN verbunden ist sondern nur mit der Form der erstarten Körner die im Stahl mit hohen Aluminiumgehalt bis zu der Oberfläche der Knüppel aus Stengelgefüge bestehen.

Im zweiten Teil der Untersuchungen hat man festgestellt, daß in den Knüppeln unabhängig von der Erstarrungsstruktur keine Seigerungen der Elemente festzustellen sind. Eine Ausnahme ist Sauerstoff. Es gibt weniger Sauerstoff in der Mitte der Knüppel bei allen Aluminiummengen im Stahl. Die Grösse der Sulfideinschlüsse ist in der Mitte der Knüppel gleich bei allen Stählen, unabhängig vom Aluminiumgehalt und von der Erstarrungsstruktur ob die Stengelartig oder globulitisch ist, jedoch gibt es Unterschiede in der Verteilun von Einschlüssen. Nahe der Oberfläche sind Sulfideinschlüsse bei allen Stählen kleiner, amkleinsten sind die Einschlüsse in Stählen die an der Oberfläche der Knüppel eine globulitische Schicht aufweisen.

Mit der Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse und der Literaturangaben werden einige Hypothesen für die Erklärung vorgeschlagen, wozu bei grösser werdender Aluminiumkonzentration die Neigung von Stahl zur Bildung globulitischer Schicht an der Knüppeloberfläche und eines globulitischen Kernes in der Mitte kleiner wird. Von den möglichen Erklärungen sind zwei in Konsistenz mit den Literaturangaben und den Versuchsergebnissen. Die eine Hypothese erklärt den Einflussmechanismus von Aluminium durch die Ausbreitung des Beständigkeitsbereiches von & Ferrit, die Andere durch die Entstehung in der Schmelze assozierten Paaren von Aluminium-Stickstoff Atomen. Für beide Erklärungen ist charakteristich, daß mit dem Zusatz von Aluminium die Fähigkeit von Stahl zur Unterkühlung kleiner wird wodurch auch die Möglichkeit für die Entstehung globulitischer Schicht an der Oberfläche von Knüppeln kleiner wird.

SUMMARY

The first part of investigation showed that the solidification structure of C. 1221 steel being continuously cast into a billet of cross section 140×140 mm is strongly changed with the increased aluminium content from 0.014 % to 0.04 %. Simultaneously the initial workability is reduced, and the number of surface defects in steel being rolled in the solidification heat was increased. Aluminium has no influence if billets are rolled after cooling to room temperature and subsequent heating when the solidification structure of steel disappears. It was proved that reduced hot workability is not connected to the formation of AIN but only to the shape of grains formed in solidification which is columnar up to the surface of billet if aluminium content in steel is high.

In the second part of investigation it was found that there were no segregations in billets regardless to the solidification structure. Only oxygen is an exception. Its concentration in the center was lower regardless to the amount of aluminium in steel. The size of sulphide inclusions in the center of billets is the same in all steels regardless to the aluminium content and irrespective of the solidification structure being columnar or globulitic, but the distribution of inclusions varied. Close to the surface the sulphide inclusions in all steels are finer, and they are the finest in steel where layer of equiaxed crystals is formed at the surface of billets.

Taking in account the results of the investigation and the reference data, some hypotheses on mechanism why the increased aluminium content reduces the susceptibility of steel to form equiaxed crystals in a layer at the surface and in core of billets were proposed. Two of them are consistent with the data in references and the findings of the investigation. The first one suggests that aluminium widens the region of existence of δ ferrite, the second one suggests the formation of association of aluminium and nitrogen atoms in the melt. The characteristic of both explanations is that addition of alumi reduces the ability of steel to undercooling which reduces the possibility of formation of globulitic layer at the surface of billets.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части статьи исследования показали, что с увеличением количества алюминия с 0,014 % до 0,04 % существенно изменяется структура затвердения стали С. 1221, которое было отлито в заготовки сечения 140 × 140 мм, уменьшается первоначальная пластичность и увеличивается число поверхностных пороков в стали, которое было прокатано в тепловом затвердении. Алюминий не оказывает влияние если прокатка заготовог ведётся после охлаждения до комнатной температуре и вторичном согреву, когда сталь теряет структуру затвердения. Доказано, что уменьшение деформирования не находиться в связи с образованием AIN а с формой затвердевших зёрен, которые имеют столбчатую форму до поверхности заготовок в стали с высоким содержанием алюминия.

Во второй части работы мы определили, что в заготовках не обнаружено зейгерование элементов, несмотря на структуру затвердения. Исключение представляет кислород, которого находим при всих количествах содержания алюминия в стали. Величина сульфидных включений в середине заготовки всюду одинакова при всех сталях несмотря на содержание алюминия и несмотря на то структура затвердения базальтная или глобулярная, разница только в распределении включений. Вплоть поверхности все сульфидные включения при всех сталях по велечине малые. Самые малые включения, которые имеют при поверхности заготовок глобулярную корку.

Имея во внимании исследования и данные из литературы предлагается для объяснения несколько гипотез почему с увеличением содержания алюминия уменьшается склонность стали к образовании глобылярной коры при поверхности заготовок. Среди возможных разьяснений более всего существены два с данными из литературы и результатов исследования. Одна гипотеза объясняет механизм влияния алюминия с разширением области присутствия δ феррита, другая же гипотеза с образованием в расплаве ассоциативных паров алюминий — азот атомов. Типично для обоих объяснений, что с добавкой алюминия уменьшается способность стали к переохлаждению, что уменьшает возможность образования гло уменьшает возможность образования при поверхности заготовок.