

## Vpliv antimona, arzena, bakra in kositra na tvorbo obogatene plasti pri oksidaciji mehkega jekla

Z metalografsko analizo smo ugotavljali morfološke značilnosti obogatenih plasti nastalih pri površinski oksidaciji mehkega jekla. Na osnovi teh opazovanj in z rezultati analize na mikrosondi, ki nam pokaže absolutne in relativne obogatitve posameznih oligoelementov v kovini pod oksidom, si lahko zgradimo predstavo o škodljivem vplivu oligoelementov na toplo preoblikovanje mehkega jekla. Problem sam je zanimiv tudi zato, ker pokaže, da se takšen kompleksen tehnološki pojav kot je razpokanje v vročem, da obrazložiti le s sintezo več »elementarnih« procesov.

### 1. UVOD

Analiza večine masovnih jekel pokaže, da vsebujejo širši ali ožji spekter elementov, ki so posledica nečistega vložka in katerih z današnjo tehnologijo izdelave jekla ni moč odstraniti. Teh elementov, ki so dobili skupno ime oligoelementi ali pa rezidualni elementi, vsebuje jeklo od nekaj tisočink do nekaj desetink procenta. Spoznanja o ponašanju in vplivu posameznih oligoelementov so se zadnja leta zelo razširila, (1) tako da so danes poznane obširne študije o njihovem vplivu na lastnosti jekel v različnih delovnih pogojih.

Največ raziskav je bilo doslej usmerjenih na baker, kositer, arzen in antimon. Vzrok tega zanimanja je prav enostaven, saj je že dokaj dolgo znano, da vplivata posebno baker in kositer neugodno na preoblikovanje takega jekla v vročem (2). Metalurgi so že pred časom ugotovili, da je vzrok občutljivosti jekla na razpokanje v vročem predvsem v sestavi trdnega jekla. Pri segrevanju takega jekla v oksidativni atmosferi pride do znane pojave selektivne oksidacije. Le-ta je posledica heterogene elementarne sestave jekla in dokaj različnih fizikalno-kemijskih lastnosti posameznih elementov v jeklu.

Aktivnost železa je na mejni ploskvi z atmosfero in kasneje z oksidom, mnogo večja od aktivnosti oligoelementov. Zato se prioritetno oksidira železo, oligoelementi pa se v množini, ki ustreza masi oksidirane železa, zbirajo v ozkem pasu kovine pod oksidom.

Sestava te obogatene plasti je odvisna predvsem od sestave jekla in pogojev oksidacije. Pod

oksidom nastaja praktično nova zlitina, katere lastnosti določajo tudi lastnosti površine jekla med toplim preoblikovanjem.

Vsebinsko zelo bogate ugotovitve je objavil že Born (2), pa tudi mnogi drugi raziskovalci so potrdili škodljiv vpliv površinske oksidacije trdnega jekla. (3, 4, 5). Zelo natančno so bile raziskane obogatitve z arzenom (6, 7, 8, 9, 10). Možnosti, ki jih je na tem področju odprla uporaba mikrosonde, sta v svojih raziskavah izkoristila Melford (11, 12) in Salter (13). Melford je preučeval ponašanje različnih elementov med površinsko oksidacijo jekla. Svoje raziskave na jeklih je dopolnil še s študijami modelov obogatenih plasti, to je zlitin, katerih sestava je enaka povprečni sestavi obogatenih plasti. Na podoben način je študiral Salter sestavo različnih faz, ki nastajajo med segrevanjem ternarnih zlitin železa, bakra ter antimona, arzena, kositra, niklja in mangana, v temperaturnem intervalu med 900 in 1250° C. Zasladoval je porazdelitev elementov med posameznimi fazami in določil nekatere fizikalne lastnosti teh faz (npr. površinske napetosti).

Namen našega dela je bil razširiti poznavanje fenomena površinske oksidacije mehkih jekel, ki vsebujejo baker, arzen, kositer ter antimon. Hoteli smo določiti vpliv teh elementov samih ali pa v medsebojnih kombinacijah na morfologijo obogatene plasti in na stopnjo obogatitve med selektivno oksidacijo. Zanimala nas je tudi primerjava ugotovitev, ki jih je dobil Salter na »statičnih« modelih v ravnotežju z interakcijo naštetih elementov, med potekom kompleksnega in neprekinjenega pojava površinske oksidacije.

Opisati smo poskušali tudi mehanizem rasti obogatene plasti in zaporedje faznih transformacij, do katerih prihaja v času oksidacije, kot nujna posledica transporta snovi v dveh nasprotnih smereh.

### 2. POSKUSNA TEHNIKA

Sestavo jekel, ki smo jih uporabili za večino poskusov, prikazuje tabela št. 1. Nekatere poskuse smo napravili tudi na jeklih, katerih sestava v tej tabeli ni podana.

Tabela 1

Sestava jekel

| Jeklo | As    | Sb    | Količina v % |       |      |      |      |
|-------|-------|-------|--------------|-------|------|------|------|
|       |       |       | Sn           | Cu    | C    | Mn   | Si   |
| 1     | —     | 0,088 | —            | 0,017 | 0,16 | 0,11 | 0,21 |
| 2     | —     | 0,10  | —            | 0,22  | 0,16 | 0,11 | 0,21 |
| 3     | —     | sledi | 0,12         | 0,02  | 0,25 | 0,15 | 0,23 |
| 4     | —     | sledi | 0,093        | 0,25  | 0,25 | 0,15 | 0,23 |
| 5     | 0,024 | —     | 0,002        | 0,28  | 0,18 | 0,42 | 0,23 |
| 6     | 0,165 | 0,018 | 0,002        | 0,23  | 0,17 | 0,49 | 0,27 |
| 7     | 0,024 | 0,058 | 0,005        | 0,29  | 0,10 | 0,33 | 0,22 |
| 8     | —     | 0,057 | 0,15         | 0,28  | 0,1  | 0,09 | 0,04 |
| 9     | 0,69  | 0,080 | 0,14         | 0,27  | 0,1  | 0,06 | 0,06 |
| 10    | 0,69  | 0,080 | 0,14         | 0,27  | 0,1  | 0,06 | 0,06 |

Večino talin smo izdelali v indukcijski peči na Metalurškem inštitutu. Nekaj pa jih je bilo izdelanih v Železarni Jesenice z namenom, da ugotovijo nekatere tehnološke lastnosti jekel pri toplen preoblikovanju in vpliv oligoelementov na žilavost ob zarezi (3).

Osnova nam je bilo zelo čisto švedsko železo za releje, baker smo dodali v obliki katodnega bakra, ostale tri elemente pa v ustreznih ferozlitinah. Le-te smo izdelali iz železovega prahu in iz tehnično čistega antimona in kositra ter zelo čistega arzena. Koncentracije oligoelementov so v večini primerov višje od normalnih količin v večini masovnih jekel.

Ingote smo skovali v palice premera 14 mm, jih normalizirali in iz njih pripravili poskusne valjčke s premerom 12 mm in višine približno 10 mm. Vse vzorce smo oksidirali na temperaturi nad  $A_{c_3}$ , premeno med 955 in 1140° C, koder je bila struktura jekla povsem monofazna (avstenit). Oksidacijska atmosfera je bila sestavljena iz dušika, vodika in vodne pare (32 : 8 : 60). Iz literature<sup>(14)</sup> je znano, da pri oksidaciji v atmosferah z nizkim parcialnim tlakom kisika, nastaja nad določeno temperaturo samo wüstit. Ta je zelo plastičen, se trdno drži kovine in omogoča nemoten proces oksidacije. Njegova kristalna zgradba pa omogoča zelo intenziven transport železovih ionov na površino, kar močno poveča hitrost oksidacije. Pri oksidaciji na zraku se tvorijo na površini v zaporednih plasteh vsi trije železovi oksidi (wüstit, magnetit in hematit), njihova kombinacija pa nima več takih plastičnih lastnosti. Zato so pogosto polni mehanskih napak: razpok in mehurjev.

Taki sekundarni efekti vplivajo tako, da se pogoji oksidacije spremenijo in povzročajo motnje v zveznosti procesov oksidacije in obogatitve.

Oksidna plast, nastala v opisanih pogojih, je bila debela od 0,6 do 1,5 mm. Skoraj povsem enako debele plasti dobimo z oksidacijo v identičnih pogojih časa in temperature na zraku. Kinetika rasti oksidne plasti je sledila paraboličnemu zako-

nu, kar kaže, da proces oksidacije ni bil moten. Pri metalografski preiskavi prečnih prerezov oksidnih plasti nismo opazili magnetita, kar je jasen dokaz, da ni bil tok železovih ionov na površino prekinjen z razpokami v adherenci ali z razpokami v oksidu (15). Oksidni sloj je bil na strani atmosfere sestavljen povsem iz wüstita, v notranjem delu pa še iz kompleksnih oksidov silicija, fosforja in kroma.

Po oksidaciji smo vzorce hitro ohladili, da bi čimbolj verno ohranili obliko in sestavo obogatene plasti kovine.

Vzorce za mikroskopsko preiskavo smo pripravili po postopkih primernih za kombinacije oksidkovina. Jedkali smo z znanimi jedkali po Dickensonu, po Steadu, Carapelli in z različnimi raztopinami solne, solitrne in pikrinske kisline. Najbolj učinkovito je jedkanje po Dickensonu. Vzorec za analizo na mikrosondi smo pripravili tako kot zahteva posamezen tip aparature.

### 3. REZULTATI PREIZKUSOV

#### 3.1. Morfologija in sestava obogatene plasti

##### 3.1.1 Splošne značilnosti

Izoblikovanje obogatene plasti je odvisno od temperature, oksidacije in vsebnosti bakra, arzena, antimona in kositra. Največji vpliv ima prisotnost bakra. Od njegove množine in od kombinacije z ostalimi tremi oligoelementi je odvisno ali se tvori obogatena plast, ki je lahko povsem zvezna in enakomerna ali pa neenakomerna in ločena v posamezne otoke. Na osnovi opazovanj številnih vzorcev lahko ločimo naslednje tipične oblike obogatene plasti kovine:

— zvezna obogatena plast enakomerne debeline, ki ima redke in plitve penetracije vzdolž kristalnih mej osnovne kovine,

— zvezna plast, katere debelina se spreminja iz enega kristalnega zrna v drugo in ki ima številne razvejane penetracije vzdolž kristalnih mej osnovne kovine,

— nezvezna obogatena plast z mnogimi globokimi penetracijami vzdolž kristalnih mej,

— obogatena plast, sestavljena iz penetracij vzdolž kristalnih mej, ki ima samo na manjših delih mejne površine kovina-oxid obliko plasti,

— obogatena plast s številnimi nakopičenji obogatene kovine in penetracijami vzdolž kristalnih mej,

— obogatena cona sestavljena iz ločenih otokov obogatene kovine.

Prvi dve obliki obogatene plasti se pojavljata pri jeklih, ki vsebujejo arzen, kositer in antimon posamično ali v različnih medsebojnih kombinacijah brez bakra.

Ta tip smo opazili tudi pri jeklih, ki so vsebovala nad 0,05 % arzena, pa čeprav je bil prisoten baker in če temperatura oksidacije ni preseгла tališča bakra.

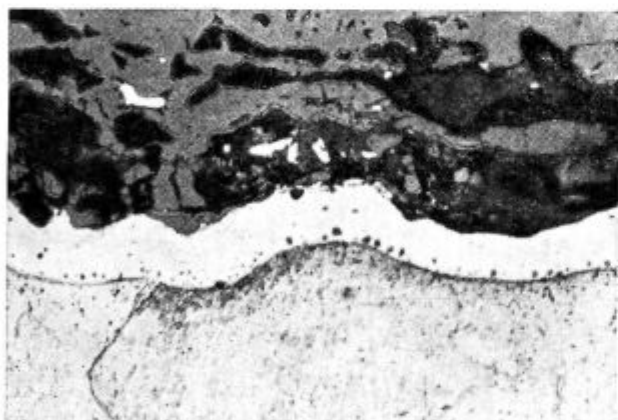
Druge oblike se pojavljajo kot rezultat vpliva bakra v kombinacijah z antimonom in kositrom ter delno arzenom. Važno vlogo pa igra vseskozi tudi temperatura oksidacije.

Penetracije sledijo ali mejam feritnih zrn, če so slednja rasla tako, da je iz enega avstenitnega zrna nastalo eno feritno, sledijo pa lahko mejam avstenitnih in feritnih zrn, ali pa samo mejam avstenitnih zrn. Menja se tudi njihova oblika ter fazni sestav.

Pri jeklih z arzenom, kositrom in antimonom je bila pri zadostnem trajanju oksidacije obogatena plast sestavljena iz dveh podslojev: iz feritnega ob oksidu in iz avstenitnega v stiku z osnovno kovino. V jeklih, ki so vsebovala baker, je bila obogatena plast eno, dvo ali trofazna. Opazili smo tudi, da arzen zmanjšuje število in globino penetracij vzdolž kristalnih mej in izgleda, da je prisotnost tega elementa ugodna za nastanek enakomerne in zvezne obogatene plasti. Taka plast raste v debelino po kinetiki, ki je podobna kinetiki rasti oksida. Med splošne značilnosti lahko štejemo tudi pojav notranje oksidacije obogatene plasti, ki se kaže s prisotnostjo kompleksnih oksidov v tem delu kovine.

### 3.1.2 Jeklo z antimonom ter antimonom in bakrom

Po oksidaciji mehkega jekla legiranega z 0,088 % Sb na temperaturah 1050° C in 1125° C smo opazili, da je obogatena plast zvezna in da se njena debelina le malo menja od enega kristalnega zrna do drugega (sl. 1, 2).



Slika 1

Jeklo z 0,088 % Sb, 0,017 % Cu, oksidirano 8°, 1050° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

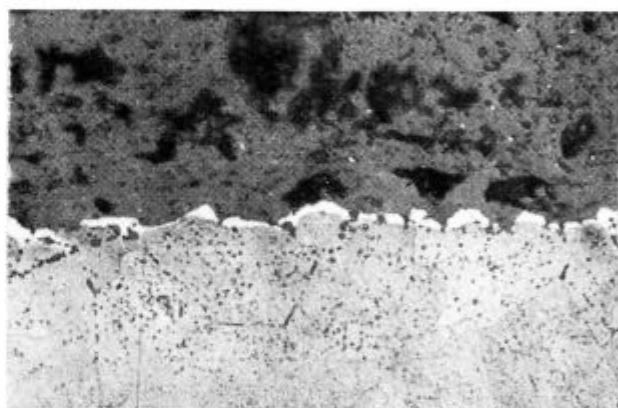
Penetracije vzdolž kristalnih mej so zelo redke. Kljub zelo nizkemu bakru, smo na nekaterih krajih ob meji z oksidom opazili fazo bogato z bakrom. Močno jedkanje je pokazalo tudi meje stebrastih kristalov, kar kaže, da je že na temperaturi oksidacije prišlo do  $\gamma \rightarrow \alpha$  premene v delu na strani oksida, kjer je obogatitev preseгла topnost antimona v avstenitu (16, 10).



Slika 2

Jeklo z 0,088 % Sb, 0,017 % Cu, oksidirano 7°, 1125° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

V jeklu, legiranem z antimonom in bakrom, smo po oksidaciji pod 1000° C opazili fazo bogato z bakrom izločeno na mejni površini z oksidom. Faza je bila izločena v številnih zrnih tako, da je sestavljala skoro zvezan sloj. (sl. 3)



Slika 3

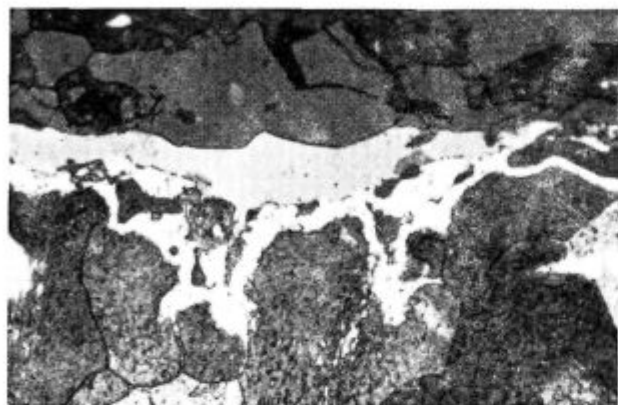
Jeklo z 0,10 % Sb, 0,22 % Cu, oksidirano 20°, 970° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

Videz obogatene cone kaže, da se baker in antimon zbirata na istem kraju, saj s pomočjo jedkanja nismo mogli ugotoviti nobene obogatitve antimona v okolišnem feritu. Obogatitev je vse-kakor pod mejo občutljivosti jedkala (0,2...0,3 % legiranega elementa v feritu).

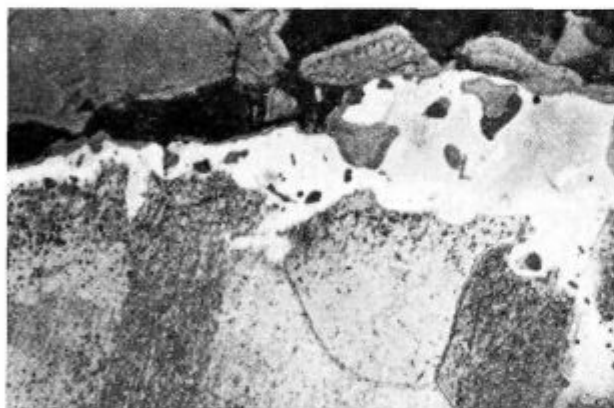
Po oksidaciji na 1050° C je bila obogatena plast neenakomerna, večkrat prekinjena, ponekod pa smo opazili tudi lokalna nakopičenja obogatene kovine (sl. 4).

Penetracije vzdolž kristalnih mej v osnovno kovino so številne in globoke. V mnogih primerih smo opazili v osi penetracij tanko žilo faze bogate z bakrom. Obogatena plast, nastala nad 1100° C, ima enake značilnosti. Opazili smo pojave močne nehomogenosti na področju faz bogatih z bakrom ter velika lokalna nakopičenja obogatene kovine (sl. 5, 6).

Scanning analiza na vzorcu oksidiranem na 1050° C je pokazala, da sta baker in antimon obogatena na istem kraju: na meji z oksidom (sl. 7) in v penetracijah vzdolž kristalnih mej (sl. 8, 9). Na osnovi tega lahko sklepamo, da je skoraj ves antimon zbran v kovini obogateni z bakrom ter da vsebnost teh dveh elementov skokoma pade na količino, ki se ne razlikuje mnogo od količine v osnovni kovini.



Slika 4  
Jeklo z 0,10 % Sb, 0,22 % Cu, oksidirano 5<sup>h</sup>, 1050° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



Slika 5  
Jeklo z 0,10 % Sb, 0,22 % Cu, oksidirano 5<sup>h</sup>, 1110° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



Slika 6  
enako kot slika 5

### 3.1.3 Jeklo s kositrom in bakrom

Pri jeklu legiranem s kositrom je obogatena plast nastala na 1050° C precej enakomerna, po večini zvezna in le na nekaj krajih prekinjena s penetracijami vzdolž kristalnih mej (sl. 10, 11). Nad 1100° C je nastala skoraj povsem enakomerna zvezna plast brez izrazitih penetracij v osnovno kovino. Tudi tu smo opazili na ozkem področju obogatene kovine pod oksidom stebraste kristale, ki kažejo, da je v tem delu kovine že na temperaturi oksidacije prišlo do fазne premene  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Dodatek bakra povzroči že pod 1000° C nastanek nezvezne in neenakomerne obogatene plasti, s številnimi globokimi penetracijami vzdolž kristalnih mej (sl. 12). Pri oksidaciji na 1050° C in na 1100° C smo opazili številna nakopičenja obogatene kovine ter globoke penetracije vzdolž kristalnih mej (sl. 13, 14, 15).

Analiza z mikrosondo je pokazala, da je razdelitev elementov v obogateni plasti vzorca oksidiranega pri 1040° C enaka oni na vzorcu oksidiranem na 1110° C (sl. 16, 17, 18, 19).

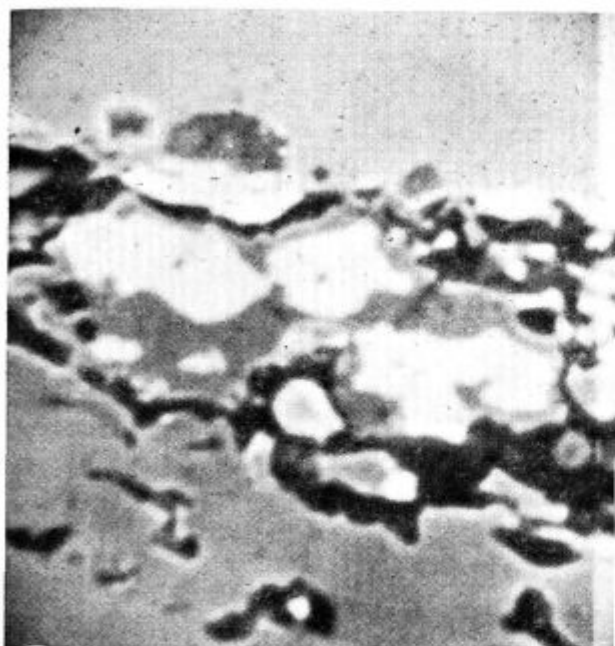
Baker in kositer se koncentrirata na istem kraju, kjer je tudi manjše nakopičenje antimona, čeprav so v jeklu le sledovi tega elementa. Na meji obogatenih con pade vsebnost bakra in kositra skokovito na količine (sl. 17, 19), ki se ne razlikujejo bistveno od količin teh elementov v osnovni kovini. Spremembe koncentracij teh elementov v obogateni plasti pa niso velike.

### 3.1.4 Jeklo z arzenom in bakrom

Pri oksidaciji na 950° C je v jeklu z nizkim arzenom (0,024 % As) in relativno visokim deležem bakra (0,3 % Cu) nastala obogatena plast (mrežastega) aligatorskega videza z globokimi penetracijami vzdolž kristalnih mej (sl. 20). Če smo povečali temperaturo oksidacije ali pa vzeli jeklo z višjim odstotkom arzena, je dobila obogatena plast bolj regularno obliko (sl. 21, 22, 23).

Debelina obogatene plasti je pri istih pogojih oksidacije naraščala s količino arzena v jeklu. Pri temperaturi 1050° C se je v jeklih, ki so vsebovala nad 0,05 % As izoblikoval enakomeren, zvezan, širok obogateni pas, ki kaže na nekaterih krajih tendenco penetracij po kristalnih mejah. (sl. 24, 25.) Zrna z bakrom bogate faze so bila ločena med sabo na mejni površini kovina-oxid in redkeje v notranjosti kovine obogatene z arzenom. Samo na redkih krajih je kovina bogata z bakrom prodrla preko sloja obogatene z arzenom in po kristalni meji segla v osnovno kovino (sl. 26).

Pri oksidaciji na 1110° C je nastala zvezna, nekoliko neenakomerna in večfazna obogatena plast (sl. 27). Videz obogatene plasti kaže, da je bila kovina bogata z bakrom ob meji z oksidom tekoča na temperaturi oksidacije. Tekoča faza je bila ločena z dokaj širokim pasom z arzenom obogatenega ferita in avstenita od osnovne kovine. Penetracije vzdolž kristalnih mej so bile zelo redke in plitve.

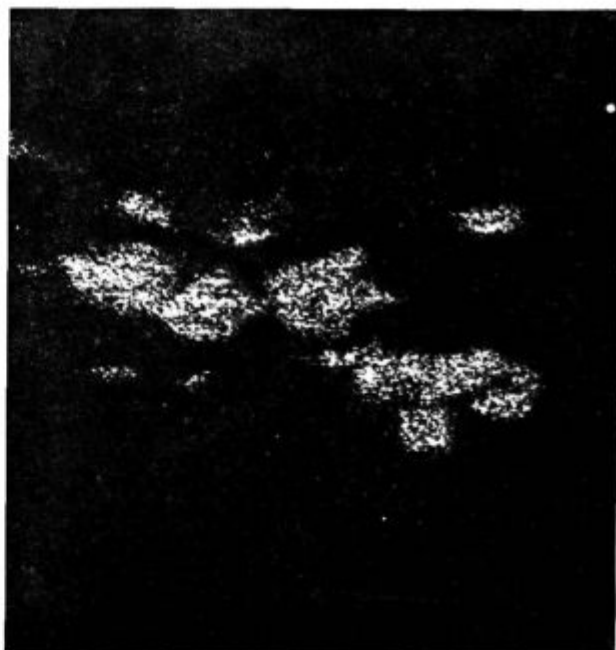


a) elektronska slika

b) Fe, K $\alpha$



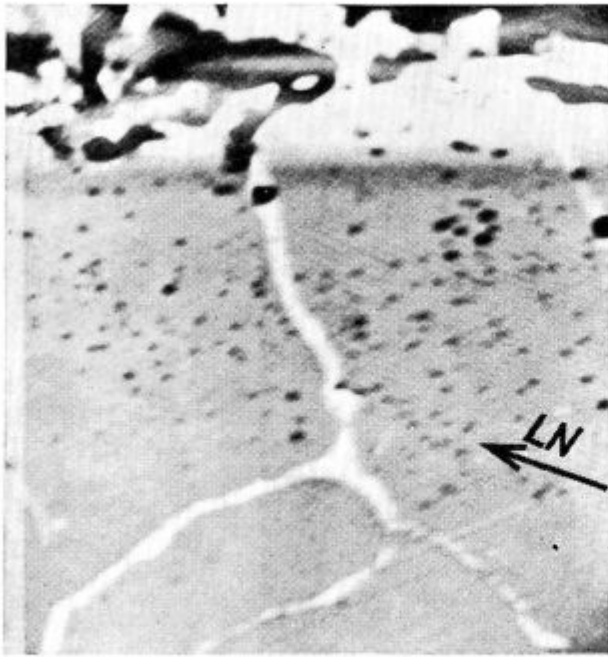
c) Cu, K $\alpha$



d) Sb, L $\alpha$

Slika 7

Scanning slike obogatenege sloja vzorca jekla z 0,10 % Sb,  
0,22 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C; 600 $\times$  povečano



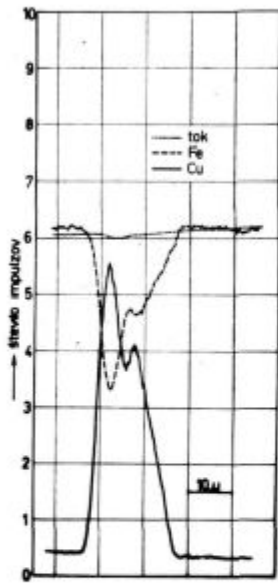
a) elektronska slika

Slika 8

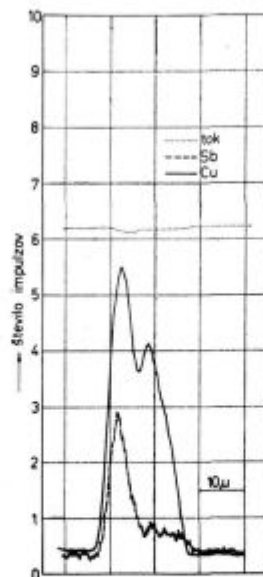
Scanning sliki penetracije in obogatenega sloja vzorca jekla z 0,10 % Sb, 0,22 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C, 1200× povečano; (LN — smer linijske analize)



b) Cu, K $\alpha$



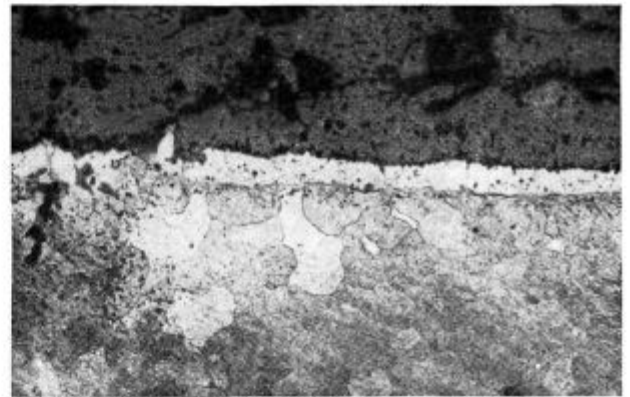
a) profil železa in bakra



b) profil bakra in antimona

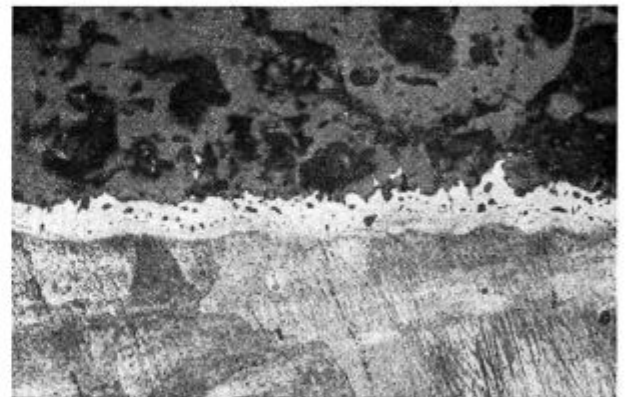
Slika 9

Profil koncentracij železa in oligoelementov v obogateni coni vzorca jekla z 0,10 % Sb, 0,22 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C



Slika 10

Jeklo z 0,12 % Sn, 0,02 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1045° C, jedkano po Dickensonu; 200× povečano



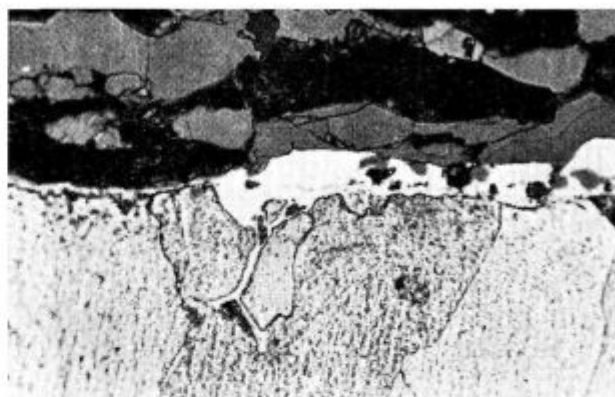
Slika 11

Jeklo z 0,12 % Sn, 0,02 % Cu, oksidirano 6,5<sup>h</sup>, 1125° C, jedkano po Dickensonu; 200× povečano



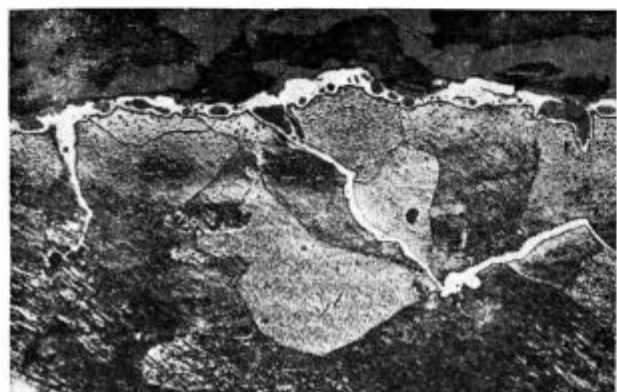
Slika 12

Jeklo z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, oksidirano 20<sup>h</sup>, 970° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



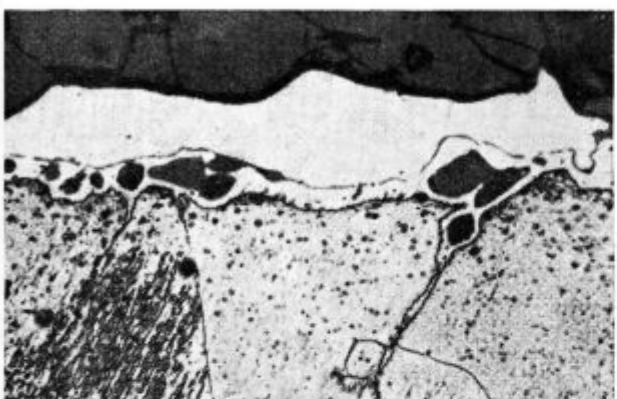
Slika 15

Jeklo z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, oksidirano 7<sup>h</sup>, 1110° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano



Slika 14

Jeklo z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, oksidirano 8<sup>h</sup>, 1050° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano



Slika 13

Jeklo z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, oksidirano 8<sup>h</sup>, 1050° C, jedkano po Dickensonu in z nitalom; 500 × povečano

Analiza z mikrosondo je pokazala, da je bila obogatena plast na vzorcu oksidiranem pri 1130° C sestavljena iz dveh delov (sl. 28, 29): dela na strani z oksidom, kjer je zbran baker ter dela, ki prehaja v osnovno kovino, kjer je zbran arzen. Kljub zelo majhni količini kositra in antimona v osnovni kovini, je njuno nakopičenje na področju koncentracije bakra precejšnje.

Količina antimona, kositra in bakra se na področju njihove obogatitve zelo malo spreminja (nazobčane krivulje so verjetno posledica normalnih variacij pri merjenju na mikrosondi in posledica mikrosegregacij nastalih med strjevanjem teh zlitin).

Količina arzena je na tem področju zelo majhna v primerjavi s količino ostalih treh oligoelementov. Največja koncentracija arzena se pojavlja na meji obeh plasti, od tu naprej se postopoma zmanjšuje proti osnovni kovini, proti bogati bakrovi fazi pa je ta sprememba mnogo bolj skokovita. Podobne informacije je posredovala tudi analiza vzorca istega jekla, ki je bil oksidiran pri 1025° C (sl. 30).

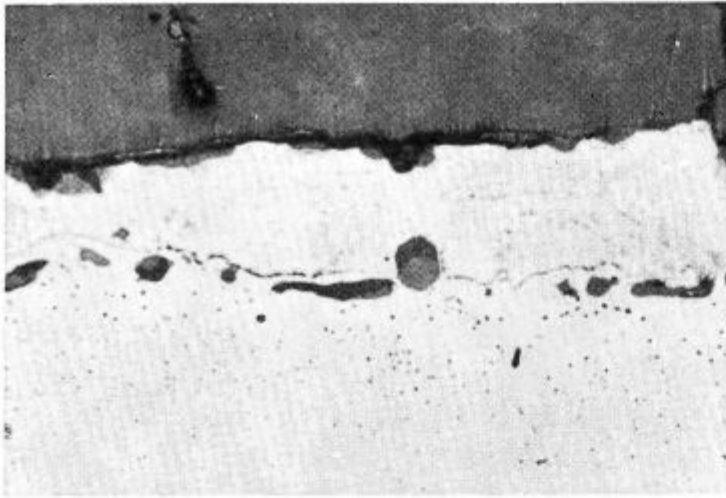
### 3.1.5 Jeklo legirano z arzenom, antimonom in bakrom

V teh jeklih je bila skupna koncentracija arzena in antimona dokaj nizka in je bila njihova vsota precej pod 0,1%. Zaradi tega tudi nismo opazili nastanka širokih obogatenih plasti.

Le-te so bile pri temperaturi oksidacije 1030° C, po večini zvezne, vendar z močnimi penetracijami vzdolž avstenitnih in feritnih kristalnih mej. (sl. 31, 32, 33). Ob oksidu so se pojavljala ločena zrnca bogata bakrove faze. Izgleda, da so v teh pogojih nastale obogatene plasti dokaj krhke, saj so se pri merjenju mikrotrdote pojavile v njih številne drobne razpoke.

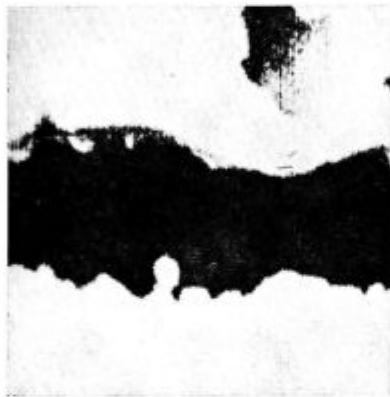
### 3.1.6 Jeklo legirano z antimonom, kositrom in bakrom

Pri jeklu legiranim z antimonom, kositrom in bakrom se je že pri oksidaciji na 955° C pojavila večfazna obogatena plast. Videz faz bogatih z bakrom kaže, da so bile tekoče že na temperaturi oksidacije. Obogatena plast je zvezna, značilna zanjo pa so velika nakopičenja bogate bakrove faze, ki dosežejo tudi čez 30 μ v debelino ter globoke penetracije vzdolž kristalnih mej, v katerih smo v sredini opazili žile bogate bakrove faze (sl. 34, 35).

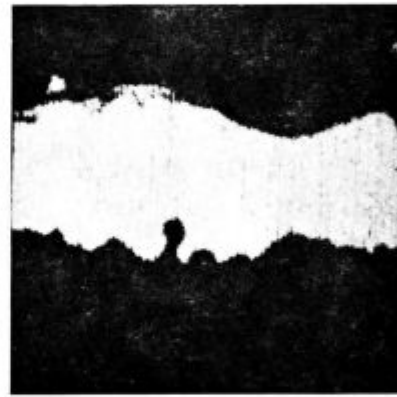


a) optična mikrografija, polirano

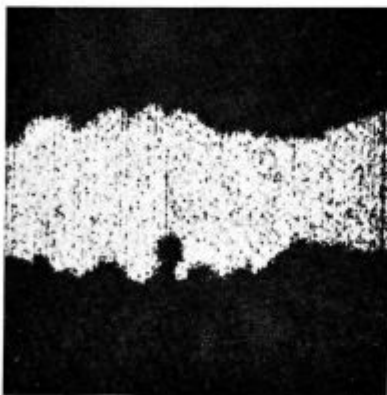
b) elektronska slika



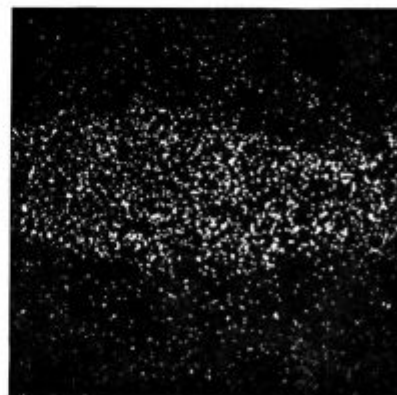
c) Fe,  $K\alpha_1$



d) Cu,  $K\alpha_1$



e) Sn,  $L\alpha$

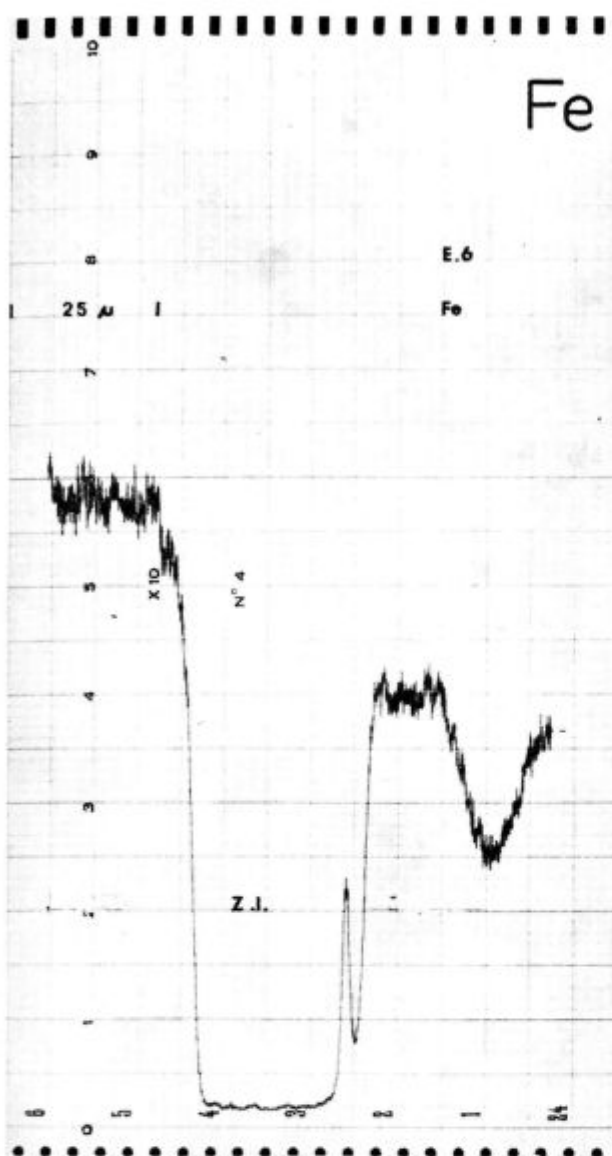


f) Sb,  $L\alpha$

Slika 16

Mikrografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla  
z 0,093 % Sn in 0,25 % Cu, sledovi Sb; oksidirano 8",  
1040° C; 500 × povečano



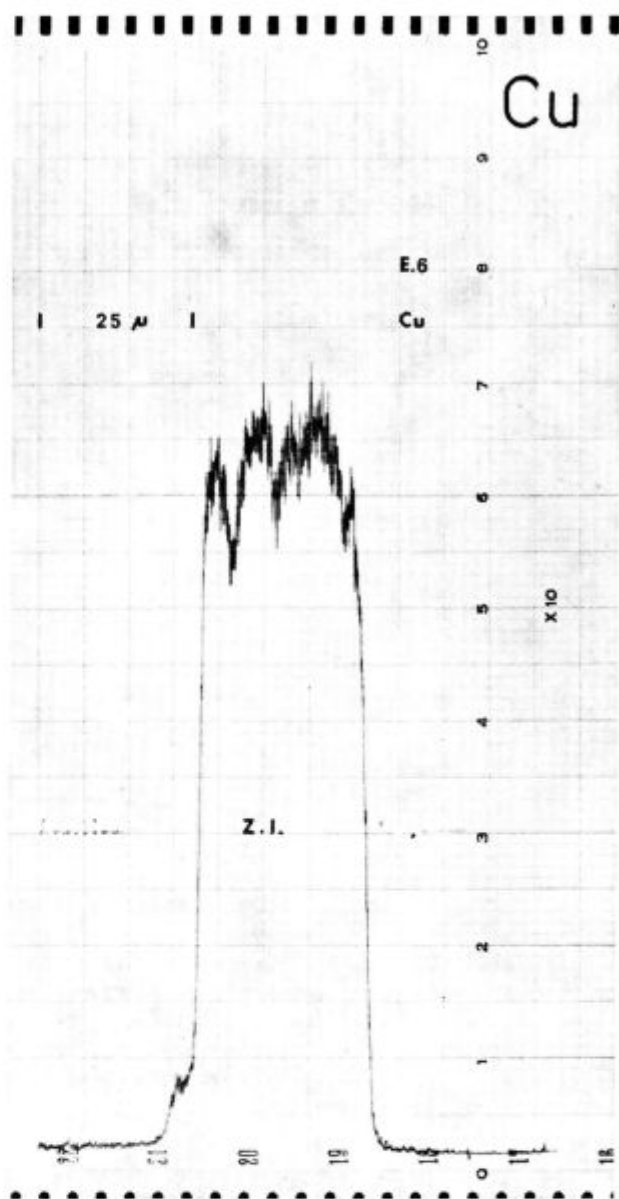


a) profil železa

Po oksidaciji na 1050° C smo opazili, da je delež faze bogate z bakrom zelo velik; delež obogatene ferita (avstenita) pa je relativno zelo majhen in se kot ozek pas razprostira med bakrovo fazo in osnovno kovino. Tega sloja na nekaterih krajih nismo opazili; tu je kovina bogata z bakrom tvorila lokalna nakopičenja, ki so bila v direktnem dotiku z osnovno kovino. Penetracije v osnovno kovino so številne in v večini primerov imajo v sredini fazo bogato z bakrom.

Videz obogatene plasti na vzorcih oksidiranih pri temperaturi 1110° C ima enake značilnosti (sl. 36, 37, 38).

Scanning analizo smo napravili na vzorcu oksidiranem pri 1045° C na kraju velikega lokalnega nakopičenja bogate bakrove faze, ki je bila v direktnem stiku z osnovno kovino. Analiza kaže, da se v kombinaciji Cu-Sb-Sn ponašajo ti elementi



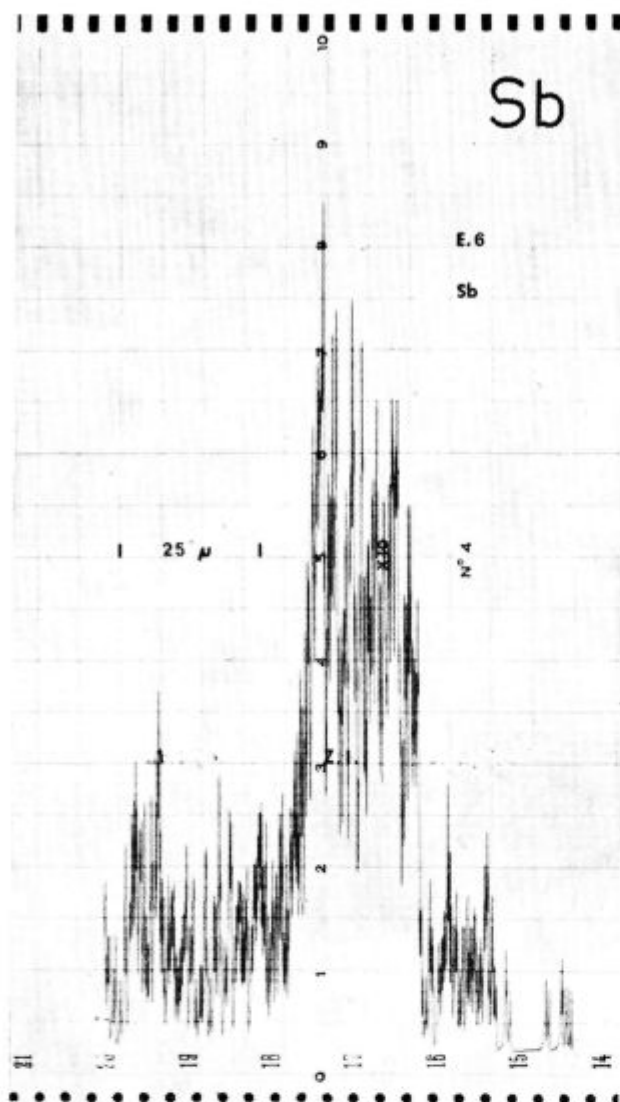
b) profil bakra

prav tako kot v kombinaciji Cu-Sb ali pa Cu-Sn: vsi trije se koncentrirajo na istem kraju (sl. 39). Njihova vsebnost se skokoma menja ob meji z oksidom in na meji z osnovno kovino; malo pa se spreminja po preseku obogatene plasti (sl. 40).

### 3.1.7 Jeklo legirano z arzenom, antimonom in kositrom ter njihovo kombinacijo z bakrom

Na jeklu brez bakra je bil obogateni sloj enakomeren in zvezen, z redkimi mejnimi penetracijami. Z jedkanjem smo odkrili stebraste kristale, kar pomeni, da je vsebnost teh treh elementov tako narasla, da je prekoračila mejo topnosti teh elementov v avstenitu že na temperaturi oksidacije.

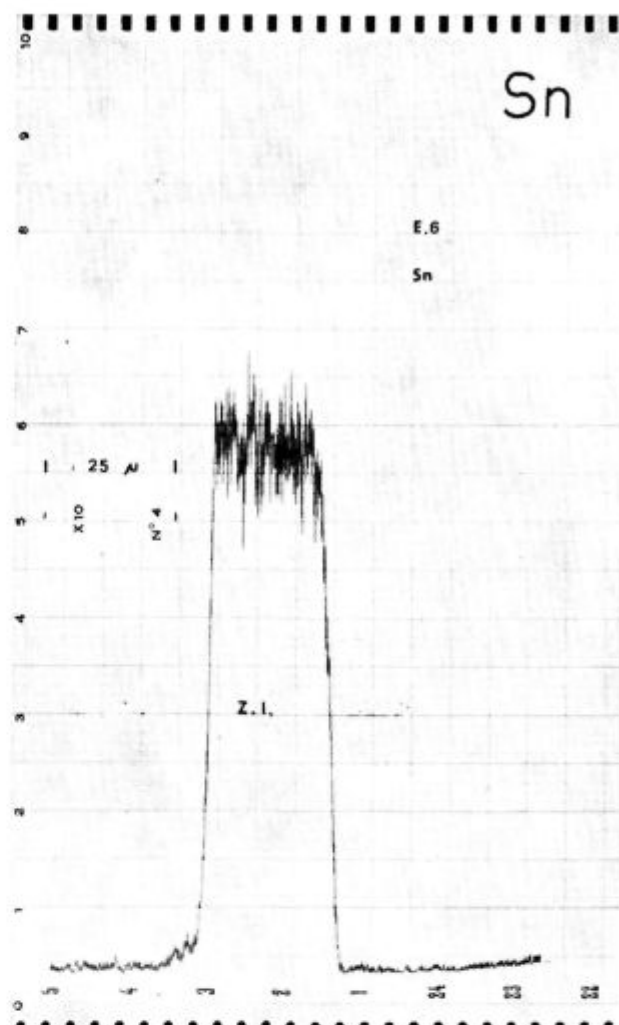
Dodatek bakra je vzrok nastanka nove faze bogate z bakrom. Pojavlja se že pri oksidaciji na



c) profil antimona

955° C (sl. 41), vendar v tem primeru večina obogatene plasti sestavlja obogateni ferit. Pri 1050° C opazimo jasne pojave tekoče faze. Obogateni sloj je heterogen, nezvezen z mnogimi lokalnimi nakopičenji, vendar brez majhnih penetracij v osnovno kovino (sl. 42). Videz obogatene plasti po oksidaciji pri 1110° C in 1059° C je zelo podoben prejšnjemu. (sl. 43, 44). Tudi v jeklu v katerem je bilo le 0,03 % Cu je prišlo do take obogatitve s tem elementom, da je nastala obogatena plast s podobnim videzom.

Z analizo na mikrosondi smo ugotovili, da je večina bakra, antimona in kositra zbrana na istih krajih ter da je tu količina arzena le malo večja od količine v osnovni kovini. Arzen se po večini koncentrira v feritni plasti, na meji proti osnovni kovini. Obratno je tu količina ostalih treh elementov zelo nizka. V coni bogati z bakrom so tudi posamezni otoki faze bogate z arzenom, kar je vzrok nazobčani obliki porazdelitvene krivulje za As (sl. 45 in 46).

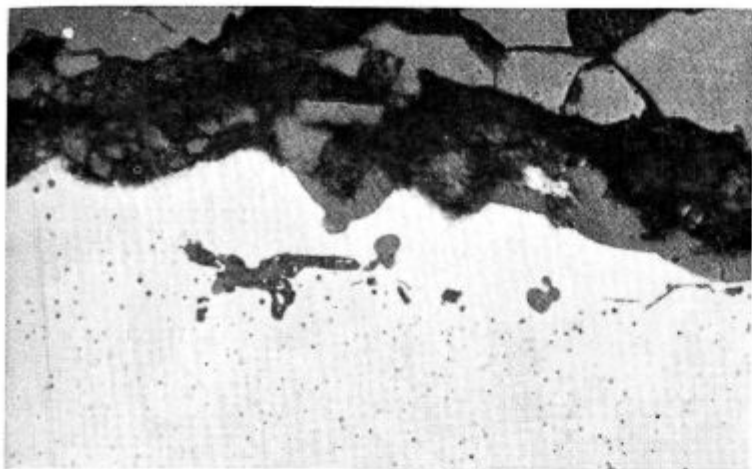


d) profil kositra

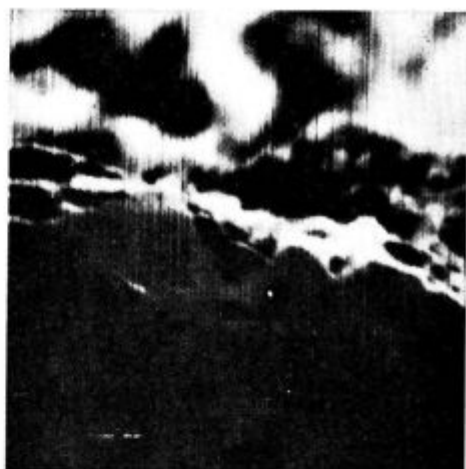
Slika 17  
 Profil koncentracij železa in oligoelementov v obogateni coni jekla z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, sledovi Sb; oksidirano 8°, 1040° C

### 3.2 Stopnja obogatitve in ugotovitve na »modelih« obogatene plasti

Faktor obogatitve je definiral Melford<sup>(11)</sup> kot razmerje med povprečno koncentracijo oligoelementov v obogateni plasti ter količinami v osnovni kovini. S pomočjo te vrednosti je določal tudi sestavo poskusnih »modelov« obogatenih plasti. Za te namene je bila takšna definicija obogatitve primerna. Ne pokaže pa dejanske slike, saj je iz prejšnjega jasno, da je porazdelitev oligoelementov v obogateni plasti povsem heterogena. Sestava jekla in pogoji oksidacije odločajo o faznem sestavu obogatene plasti. Analiza z mikrosondo je pokazala v kateri fazi se prioritarno zbirajo posamezni elementi. Zaradi take nehomogene porazdelitve je prikladnejše računati stopnjo obogatitve kot razmerje med povprečno vsebnostjo oligoelementa v določeni fazi, kjer je njegova koncentracija največja in pa vsebnostjo v osnovni kovini.



a) optična mikrografija, polirano



b) elektronska slika



c) Fe, K $\alpha_1$



d) Cu, K $\alpha_1$



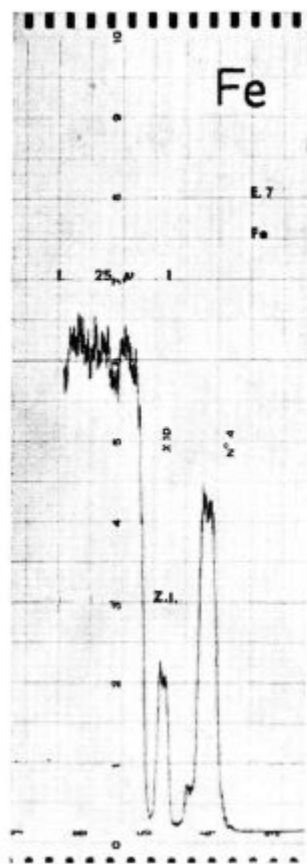
e) Sn, L $\alpha$



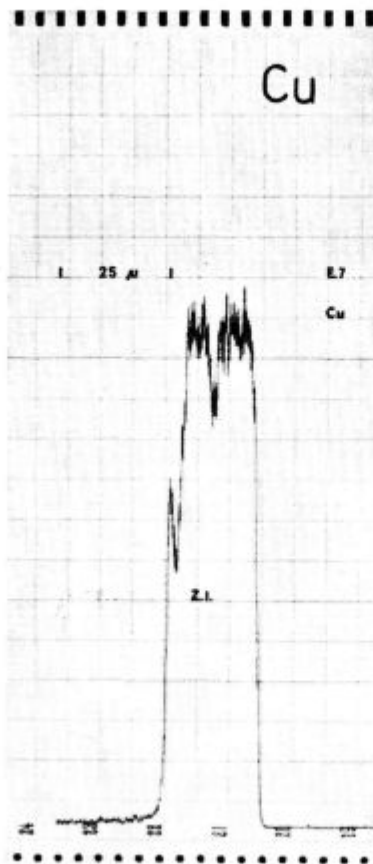
f) Sb, L $\alpha$

Slika 18

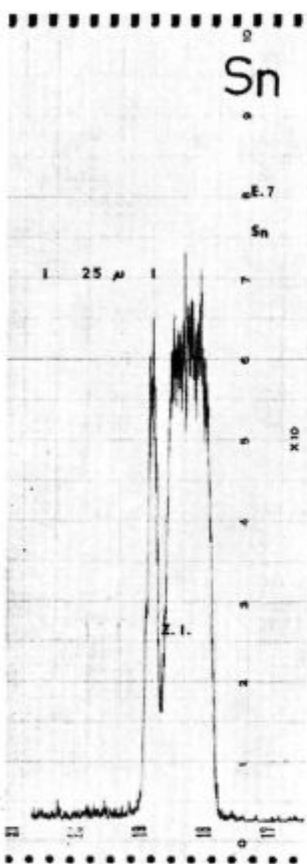
Mikrografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, sledovi Sb; oksidirano 6,5°, 1110° C; 500 $\times$  povečano



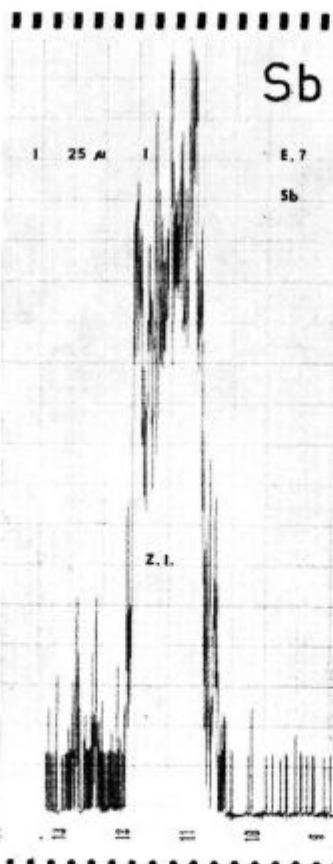
a) profil železa



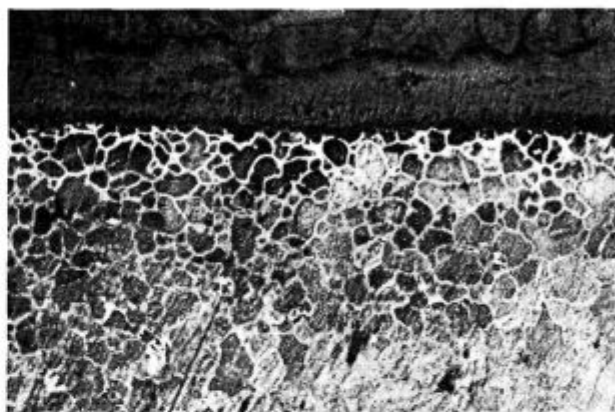
b) profil bakra



c) profil antimona

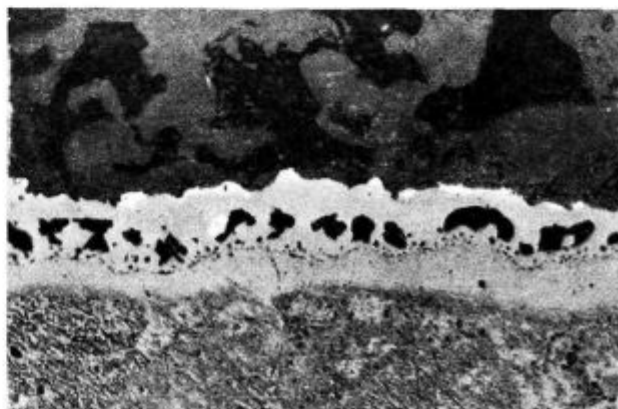


d) profil kositra



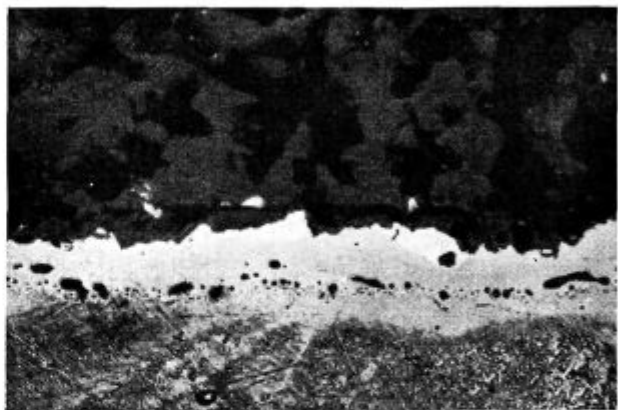
Slika 20

Jeklo z 0,024 % As, 0,002 % Sn, 0,28 % Cu, oksidirano 6', 950° C, jedkano po Steadu; 200 × povečano



Slika 21

Jeklo z 0,054 % As, 0,006 % Sn, 0,36 % Cu, oksidirano 6', 1030° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

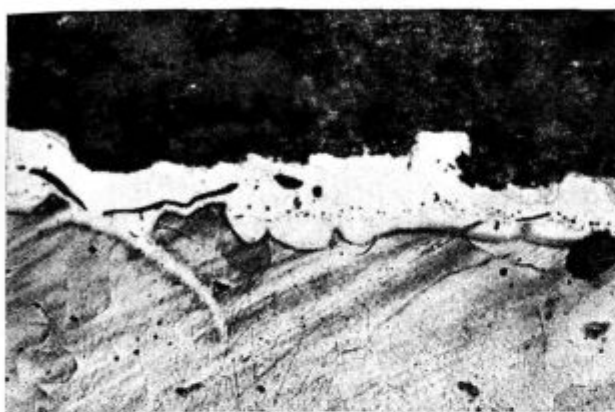


Slika 22

Jeklo z 0,54 % As, 0,006 % Sn, 0,036 % Cu, oksidirano 6', 1030° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

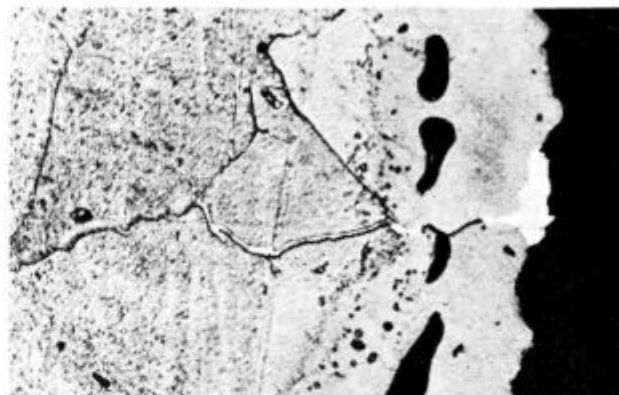
Slika 19

Profil koncentracij železa in oligoelementov v obogateni coni jekla z 0,093 % Sn, 0,25 % Cu, sledovi Sb; oksidirano 6,5', 1110° C



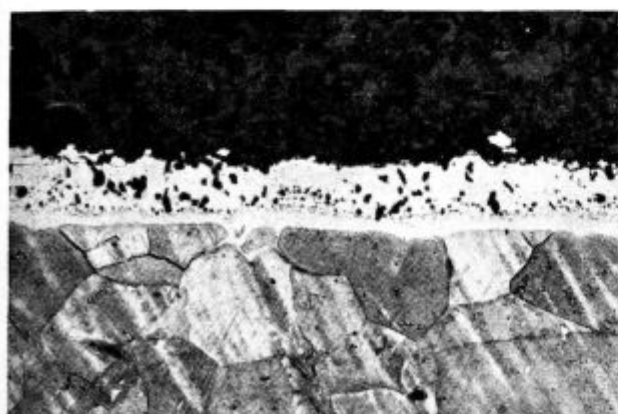
Slika 23

Jeklo z 0,124 % As, 0,014 % Sb, 0,003 % Sn, 0,34 % Cu, oksidirano 3<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano po Steadu; 500 × povečano



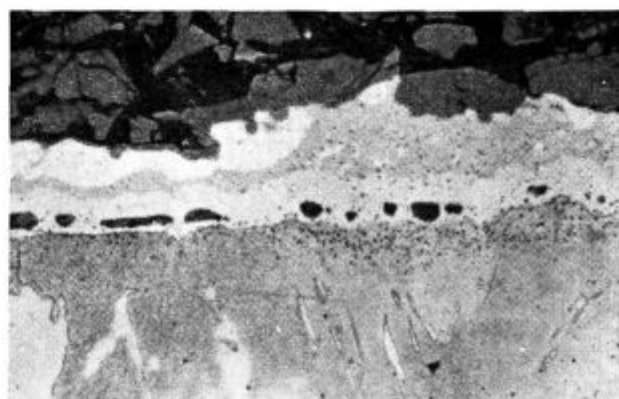
Slika 26

Jeklo z 0,165 % As, 0,018 % Sb, 0,002 % Sn, 0,23 % Cu, oksidirano 3<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano z nitalom; 1000 × povečano



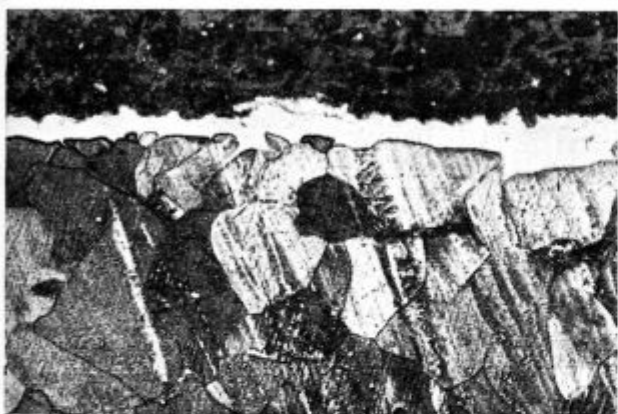
Slika 24

Jeklo z 0,165 % As, 0,018 % Sb, 0,002 % Sn, 0,23 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano



Slika 27

Jeklo z 0,165 % As, 0,018 % Sb, 0,002 % Sn, 0,23 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1110° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



Slika 25

Jeklo z 0,116 % As, 0,004 % Sn, 0,22 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano

Posamezni ali pa več oligoelementov vplivajo na lastnosti površine jekla neposredno preko faz, v katerih je njihova koncentracija največja.

Maksimalne koncentracije oligoelementov v obogateni plasti smo določili iz porazdelitvenih

krivulj za baker, antimon in kositer v delu poleg oksida, kjer se je koncentrirala večina teh elementov. Maksimalna koncentracija arzena pa se je redno pojavljala na meji med bogato bakrovo fazo in feritom obogatenim z arsenom.

Rezultate teh meritev smo zbrali v tabeli št. 2.

Razmerja med maksimalno količino vseh štirih oligoelementov v obogateni plasti in njihovo količino v osnovni kovini smo označili z maksimalno stopnjo obogatitve.

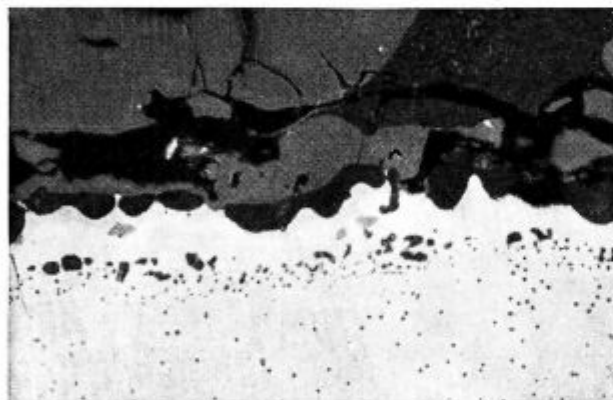
Maksimalna stopnja obogatitve je za antimon, baker in kositer nebstveno večja od prej omenjene in še to je verjetno posledica nehomogenosti, ki so se pojavljale zaradi strjevanja. Pri arzenu pa je zaradi njegove značilne porazdelitve v železovi osnovi ta razlika občutnejša.

Z analizo podatkov, ki so zbrani v tej tabeli in razdelitvenih krivulj pridemo do naslednjih splošnih ugotovitev:

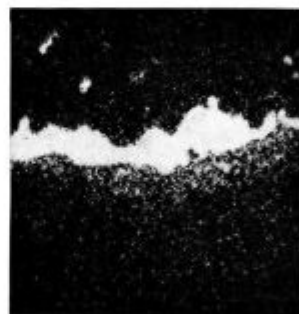
Tabela št 2

|    | % oligoelementov v jeklu |         |       |      | Pogoji oksidacije          | Največje izmerjene koncentracije oligoelementov v obogateni plasti in indeksi obogatitve |                |                      |                      |                     |      |
|----|--------------------------|---------|-------|------|----------------------------|--|----------------|----------------------|----------------------|---------------------|------|
|    | As                       | Sb      | Sn    | Cu   |                            | As v feritu  | As v Cu-fazi** | Sb                   | Sn                   | Cu                  | Fe   |
| a  | —                        | sledovi | 0,093 | 0,25 | 8 <sup>h</sup> , 1040° C   | —  | —              | 0,56                 | $\frac{31,92}{293}$  | $\frac{59,83}{239}$ | 0,85 |
| b  | —                        | sledovi | 0,093 | 0,25 | 6,5 <sup>h</sup> , 1110° C | —  | —              | 0,72                 | $\frac{27,83}{299}$  | $\frac{59,16}{237}$ | 5,01 |
| c  | —                        | 0,057   | 0,15  | 0,28 | 8 <sup>h</sup> , 1045° C   | —  | —              | $\frac{21,26}{373}$  | $\frac{18,55}{124}$  | $\frac{45,48}{162}$ | 7,70 |
| d  | 0,165                    | 0,018   | 0,002 | 0,23 | 9 <sup>h</sup> , 1025° C   | $\frac{5,73}{35}$  | 0,13           | $\frac{2,74}{152}$   | $\frac{5,09}{2545}$  | $\frac{90}{390}$    | 3,92 |
| e  | 0,165                    | 0,018   | 0,002 | 0,23 | 5 <sup>h</sup> , 1130° C   | $\frac{4,87}{29}$  | 0,15           | $\frac{22,34}{1240}$ | $\frac{13,40}{6700}$ | $\frac{56,46}{241}$ | 1,97 |
| f* | 0,067                    | 0,063   | 0,081 | 0,26 | 8 <sup>h</sup> , 1025° C   | $\frac{1,6}{24}$   | 0,19           | $\frac{9,46}{150}$   | $\frac{19,45}{240}$  | $\frac{54,96}{212}$ | 16   |
| g  | 0,069                    | 0,080   | 0,14  | 0,27 | 8 <sup>h</sup> , 1045° C   | $\frac{6,72}{97}$  | 0,16           | $\frac{23,2}{290}$   | $\frac{23,1}{164}$   | $\frac{47,24}{175}$ | 6    |

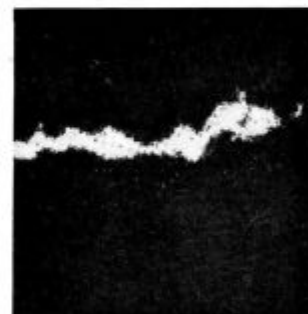
\* 1,32 %Si, \*\* izmerjeno na kraju maksimalne konc. Cu, Sb in Sn



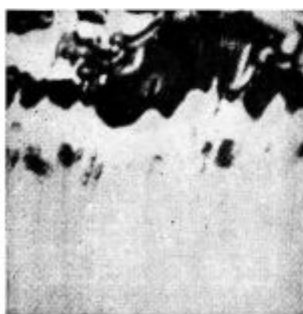
a) optična mikrofografija polirano



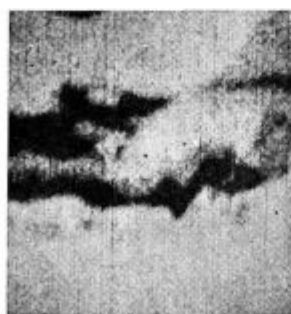
d) Cu, K $\alpha_1$



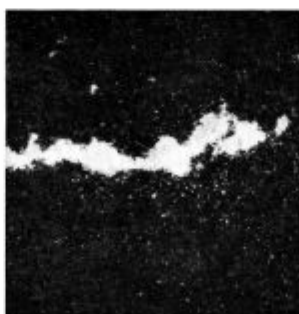
e) Sb, L $\alpha$



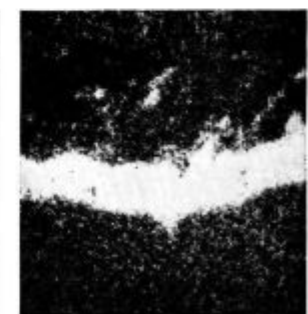
b) elektronska slika



c) Fe, K $\alpha_1$



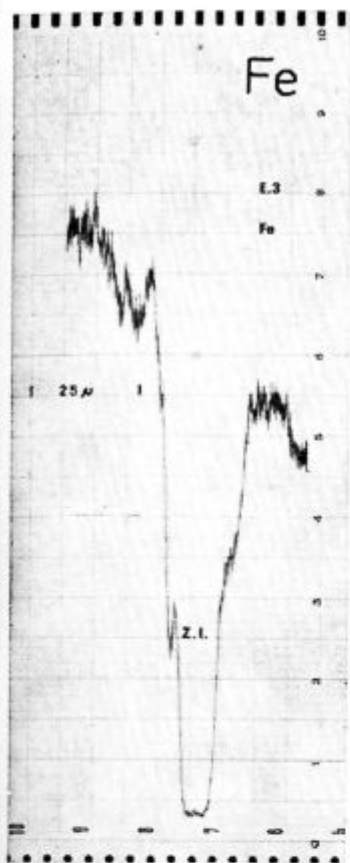
f) Sn, L $\alpha$



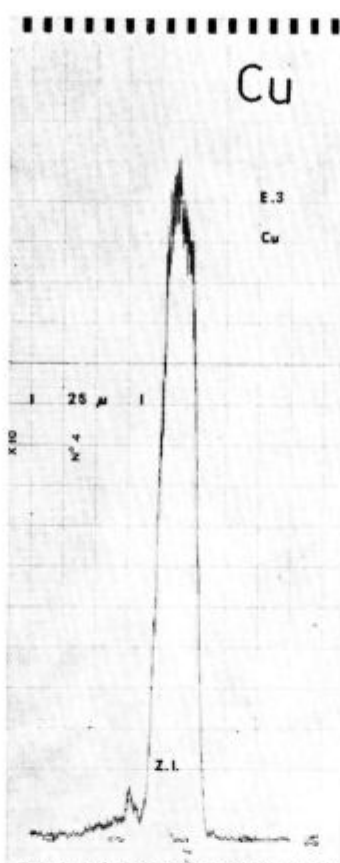
d) As, K $\alpha_1$

Slika 28

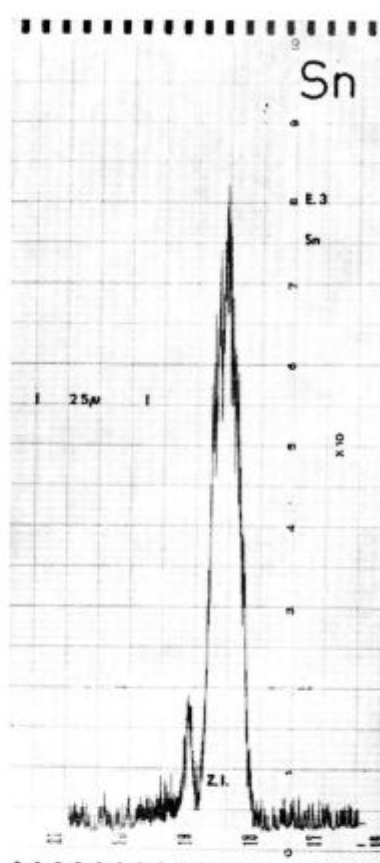
Mikrofografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla z 0,165 % As, 0,018 % Sb, 0,002 % Sn in 0,23 % Cu, oksidirano 5<sup>h</sup>, 1130° C; 500 × povečano



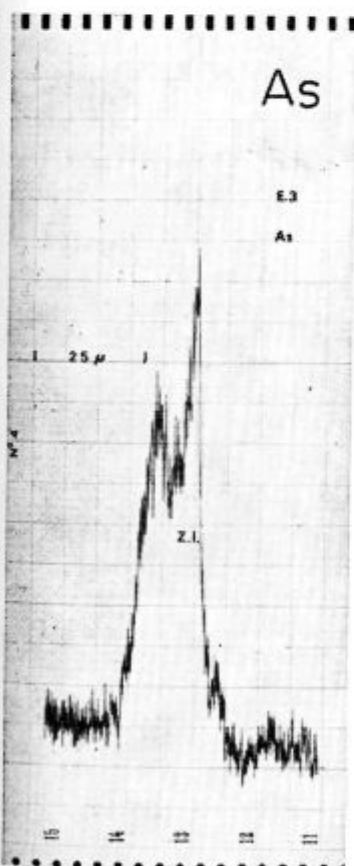
a) profil železa



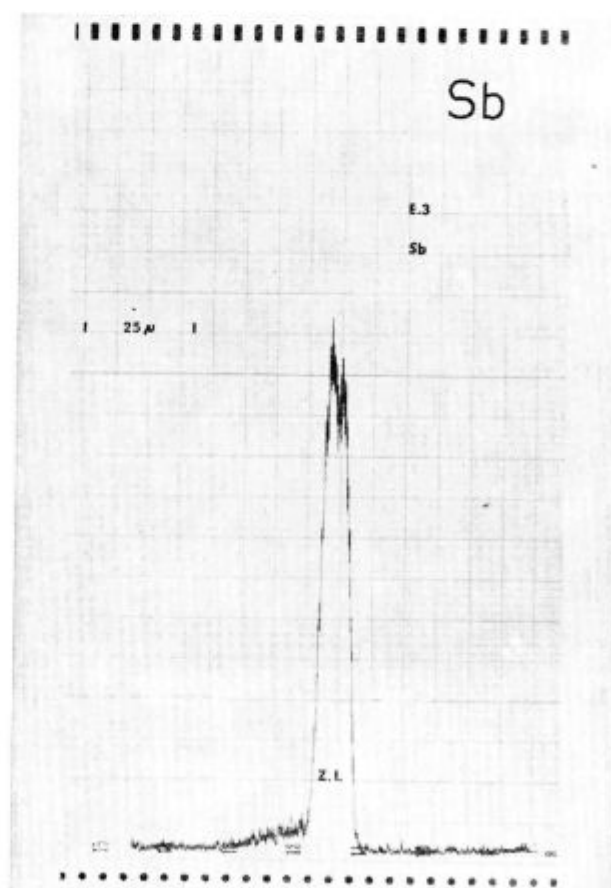
b) profil bakra



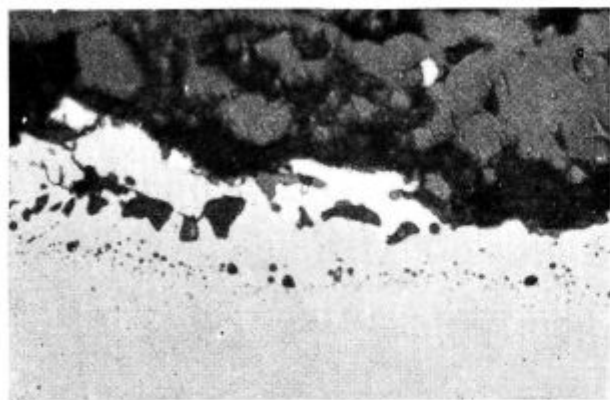
c) profil kositra



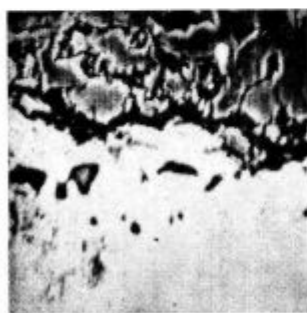
d) profil arzena



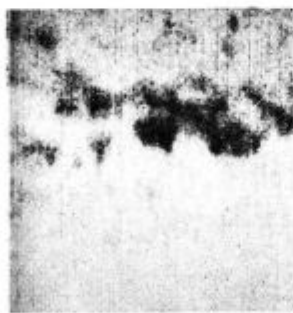
e) profil antimona



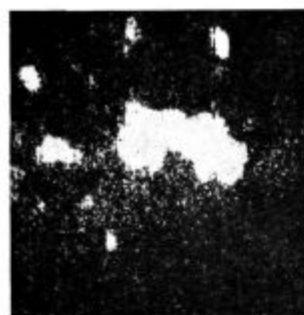
a) optična mikrofotografija, polirano



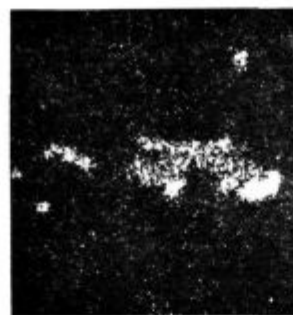
b) elektronska slika



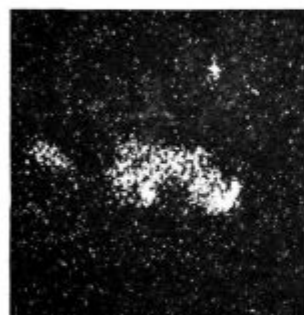
c) Fe,  $K\alpha_1$



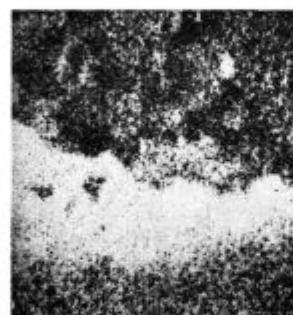
d) Cu,  $K\alpha_1$



e) Sb,  $L\alpha$



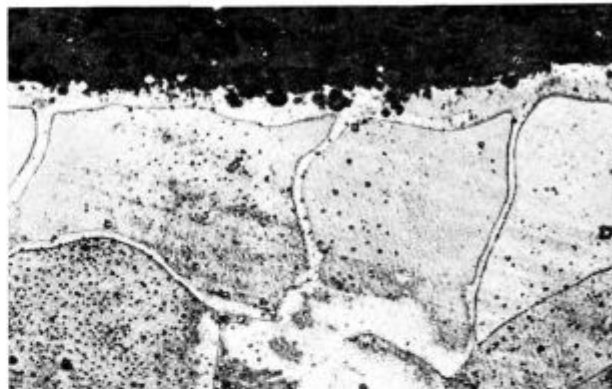
f) Sn,  $L\alpha$



g) As,  $K\alpha_1$

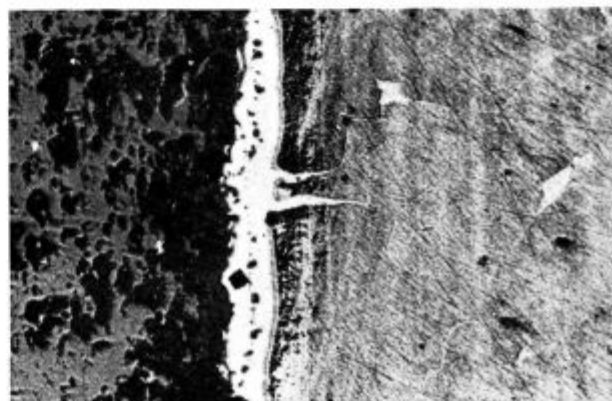
Slika 30

Mikrofotografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla z 0,165 % As, 0,018 % Sb, 0,002 % Sn in 0,23 % Cu, oksidirano 9<sup>h</sup>, 1025° C; 500 × povečano



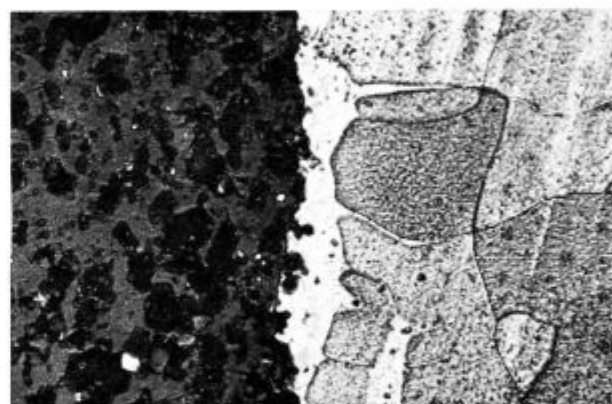
Slika 31

Jeklo z 0,024 % As, 0,058 % Sb, 0,005 % Sn, 0,29 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano po Dickensonu in z nitalom; 500 × povečano



Slika 32

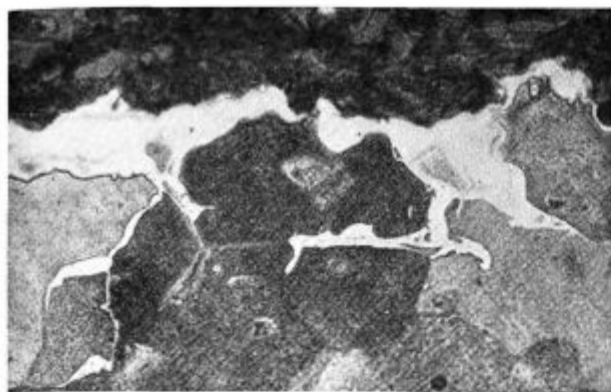
Jeklo z 0,078 % As, 0,049 % Sb, 0,14 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano



Slika 33

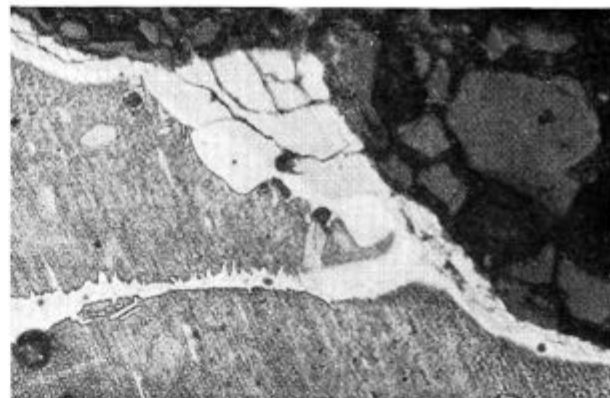
Jeklo z 0,024 % As, 0,058 % Sb, 0,005 % Sn, 0,29 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1030° C, jedkano po Dickensonu in z nitalom; 500 × povečano





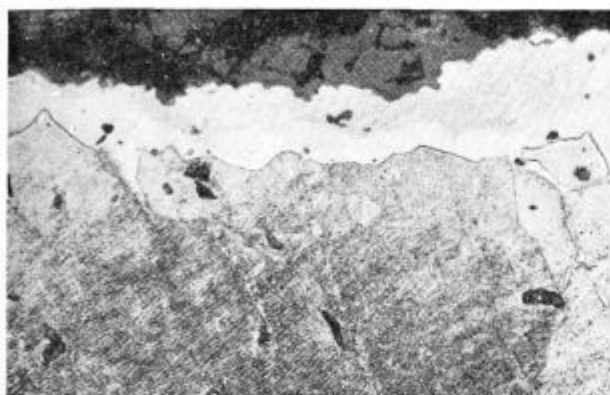
Slika 34

Jeklo z 0,057 % Sb, 0,15 % Sn, 0,28 % Cu, oksidirano 17<sup>h</sup>, 955° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



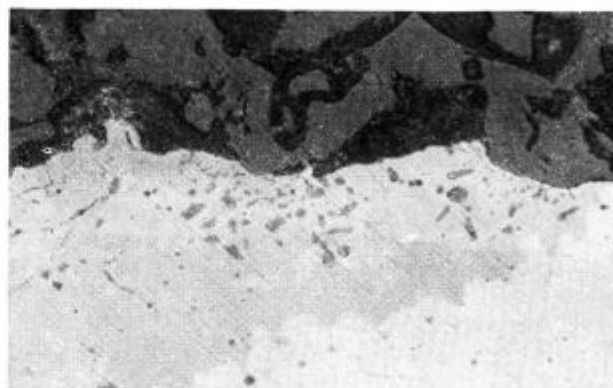
Slika 37

isto kot na sliki 36; 500 × povečano



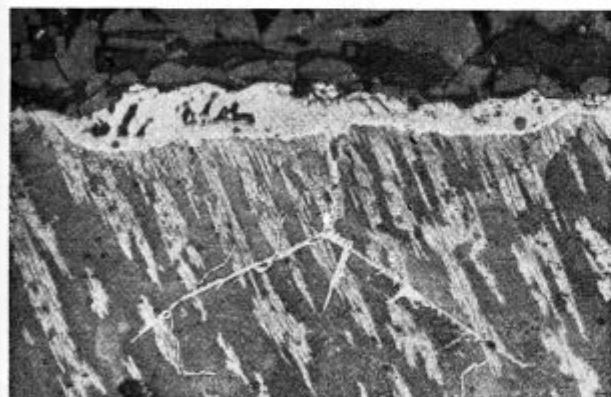
Slika 35

Jeklo z 0,057 % Sb, 0,15 % Sn, 0,28 % Cu, oksidirano 17<sup>h</sup>, 955° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano



Slika 38

isto kot na sliki 37



Slika 36

Jeklo z 0,057 % Sb, 0,15 % Sn, 0,28 % Cu, oksidirano 6<sup>h</sup>, 1110° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano

a) stopnja obogatitve arzena je za red velikosti manjša od obogatitve bakra, antimona in kositra (v primerih zelo majhne vsebnosti teh treh v jeklu celo za dva reda velikosti). Maksimalna obogatitev z arzenom je precej večja od njegove topnosti v avstenitu na temperaturi oksidacije in privede v določenem delu obogatene plasti do fazne pre-

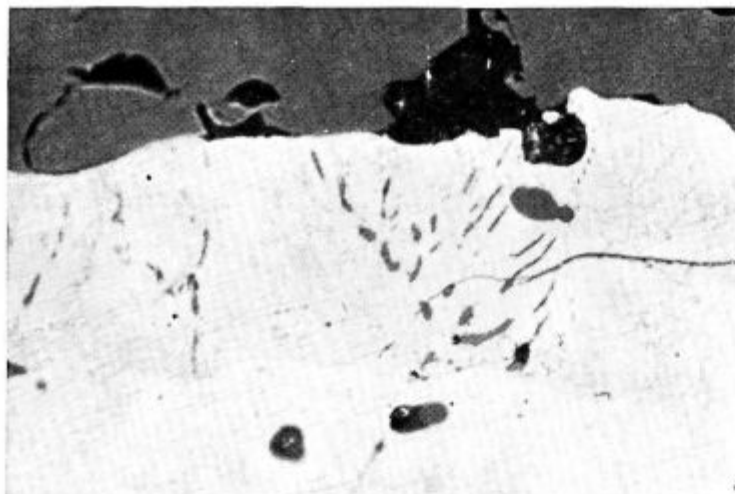
mene  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Visoka koncentracija arzena v nekaterih primerih se zelo približuje oni, ko se v sistemu železo-arzen pojavi na temperaturi oksidacije tekoča faza. Obogatitve z arzenom so velikostnega reda 10. V nekaterih točkah smo izmerili maksimalne obogatitve blizu 100.

b) Stopnje obogatitve antimona, kositra in bakra so velikostnega reda 100. V primeru, ko so bile količine antimona in kositra v jeklu zelo majhne, so bile stopnje obogatitve nad 1000.

c) Vsebnost železa v kovini obogateni z bakrom, antimonom in kositrom je sorazmerno nizka. V jeklu, ki je vsebovalo precej silicija (1,32 % Si) smo opazili, da je vsebnost železa v bogati bakrovi fazi mnogo večja. Mikroskopske preiskave kažejo, da prisotnost silicija v jeklu neposredno zavira nastanek bogate bakrove faze (16).

d) Vsebnost arzena je v kovini obogateni z bakrom, antimonom in kositrom le malo večja od one v osnovni kovini. Podobna ugotovitev velja tudi za delež bakra, antimona in kositra v kovini bogati z arzenom.

e) S primerjavo poskusnih ugotovitev pridemo lahko do sklepa, da ima temperatura oksidacije bolj močan vpliv na sestavo faz bogatih z antimonom, bakrom in kositrom kot njihova vsebnost



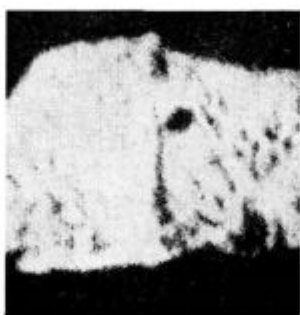
a) optična mikrografija, polirano



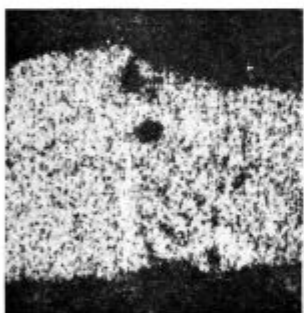
b) elektronska slika



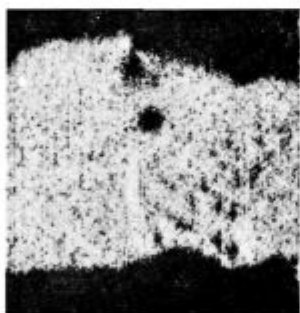
c) Fe,  $K\alpha_1$



d) Cu,  $K\alpha_1$



e) Sb,  $L\alpha$



f) Sn,  $L\alpha$

Slika 39

Mikrografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla z 0,057 % Sb, 0,15 % Sn in 0,28 % Cu, oksidirano 8<sup>h</sup>, 1045° C; 500× povečano

v jeklu. Le-ta pa določa volumen teh faz. Pri arzenu je opaziti, da raste obogatitev predvsem z vsebnostjo v jeklu. Opaziti je tudi, da povečanje temperature oksidacije privede do relativnega zmanjšanja vsebnosti bakra v obogateni coni na račun relativnega povečanja vsebnosti kositra in antimona.

Kvantitativen popis pojava na osnovi danes zbranih podatkov še ni zanesljiv, čeprav smo lahko predvsem v primeru arzena in bakra postavili nekaj enostavnih odnosov.

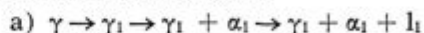
Iz tabele 2 smo izbrali tri karakteristične sestave: a, f, g faz bogatih z antimonom, bakrom in kositrom ter sestavili podobne zlitine — »modele«. S termično in diferencialno termično analizo smo ugotovili, da je tališče sestave a) približno 735° C; zlitina f) se tali približno pri 690° C, zlitina g) pa je pokazala reakciji taljenja pri temperaturah 450° C in 650° C.

Čeprav obstajajo razlike med procesom nastajanja teh sestav v obogateni plasti med procesom oksidacije in med »statičnim modelom«, lahko iz teh podatkov sklepamo, da so tališča posameznih faz obogatene kovine mnogo pod temperaturo toplega preoblikovanja jekla. Z višanjem relativne vsebnosti kositra in antimona se znižuje tudi tališče nastalih faz, kar je povsem v skladu z razmerami, ki jih opisuje ternarni sistem Cu-Sb-Sn.

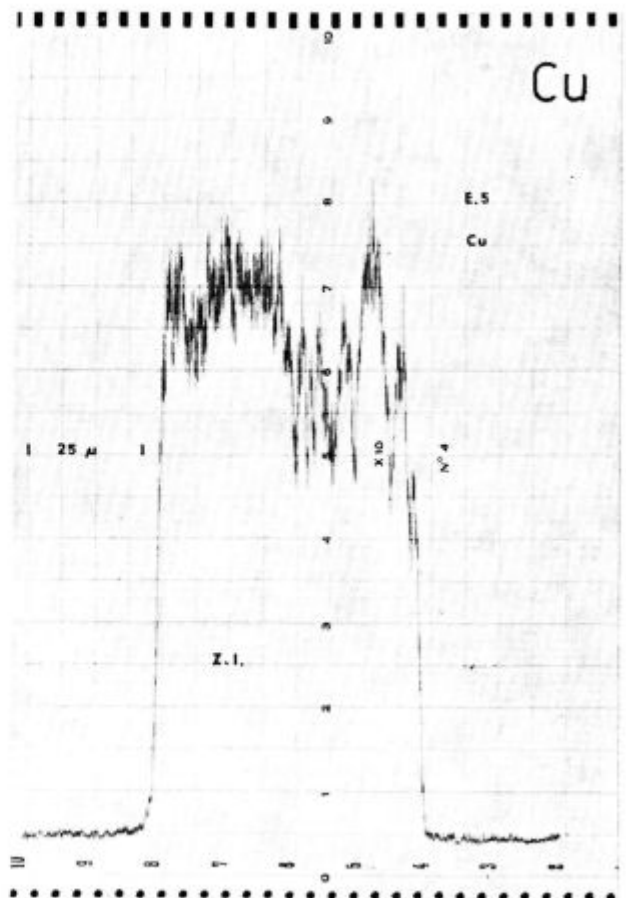
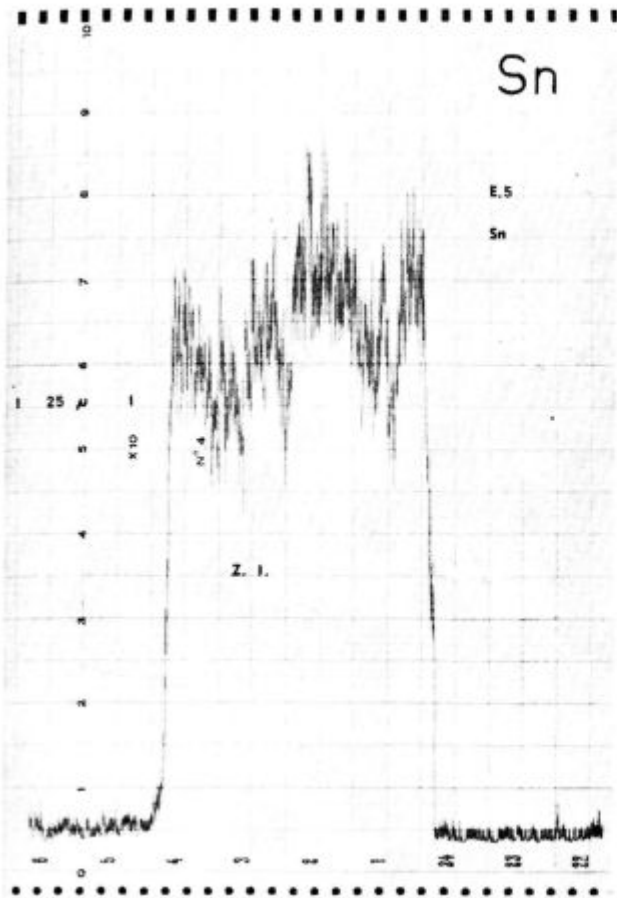
Interakcije med bakrom in arzenom v obsegu kot je to primer z antimonom in kositrom ni. Verjetno pa je, da v sestavah, ki vsebujejo baker in arzen, nastaja tekoča kovina na osnovi bakra samo na temperaturah blizu tališča bakra.

#### 4. MEHANIZEM NASTANKA IN RASTI OBOGATENE PLASTI

Z analizo zbranih podatkov smo ugotovili, da lahko vse primere nastanka in rasti obogatenih plasti opišemo s shemami, ki odgovarjajo trem različnim mehanizmom:



Ta shema velja za nastanek in rast obogatene plasti v jeklih legiranih z alfa-genimi elementi arzenom, antimonom in kositrom, posamično ali pa v medsebojnih kombinacijah v odsotnosti bakra. Sestavlja jo najprej obogatitev v avstenitu ( $\gamma_1$ ), nato transformacija dela obogatene plasti ( $\alpha_1 + \gamma_1$ ), nadaljnja obogatitev privede lahko do nastanka tekoče faze ( $l_1$ ). Končna sestava obogatene plasti v smeri oksida proti osnovni kovini: talina, obogateni ferit, obogateni avstenit. Dočim je sestava taline po vsej verjetnosti homogena, pa



a) profil kositra

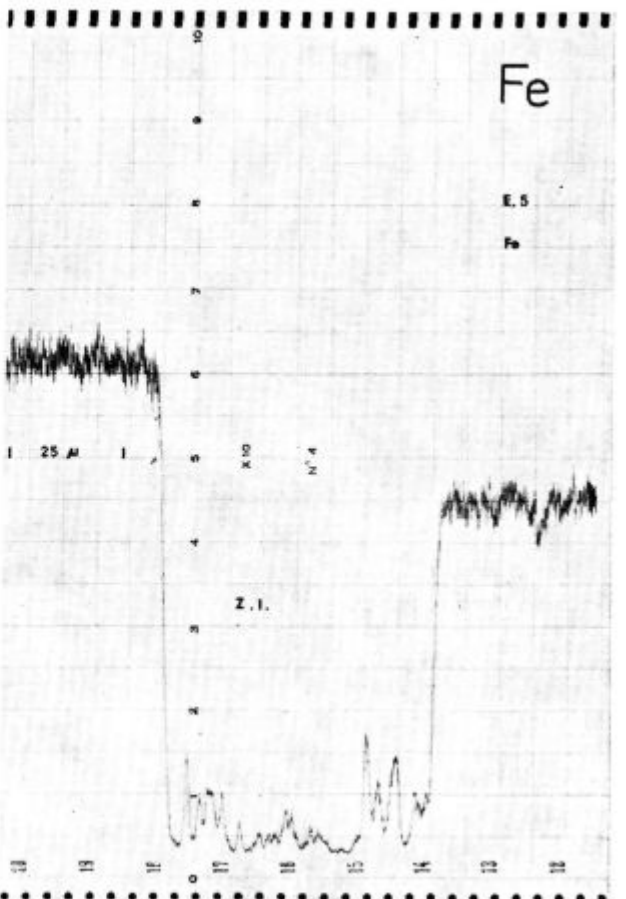
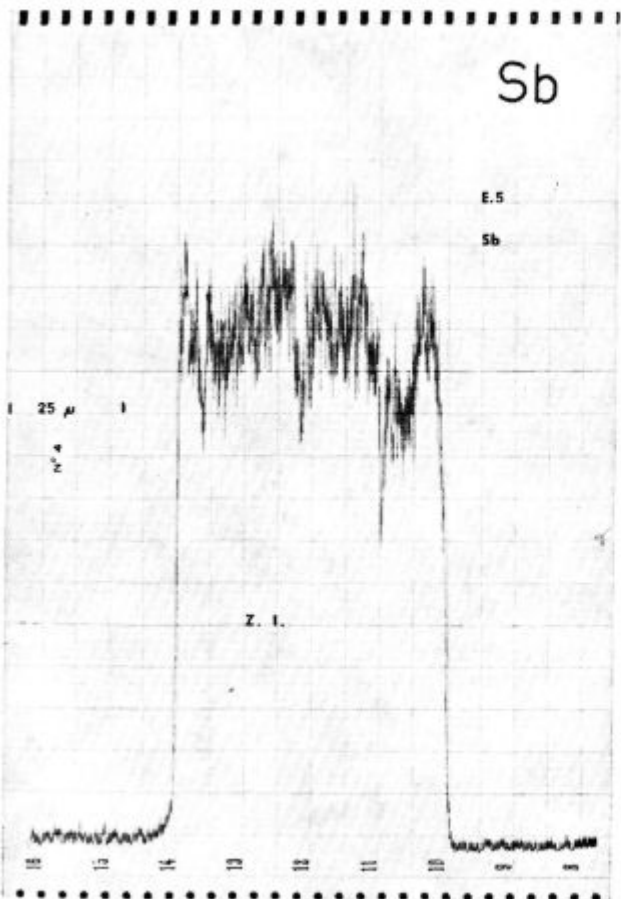
Slika 40

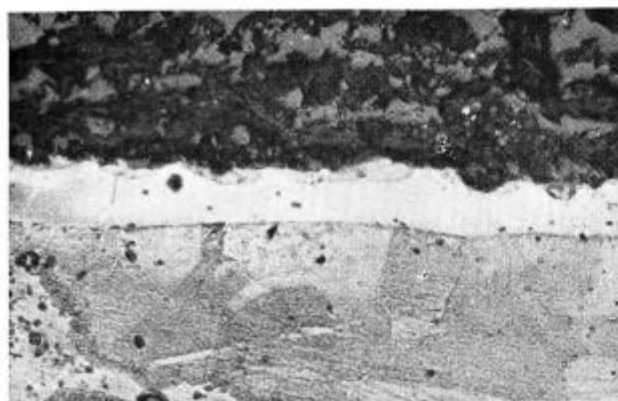
b) profil bakra

Profil koncentracij železa in oligoelementov v obogateni  
 coni jekla z 0,057 % Sb, 0,15 % Sn in 0,28 % Cu, oksidirano  
 8<sup>h</sup>, 1045° C

c) profil antimona

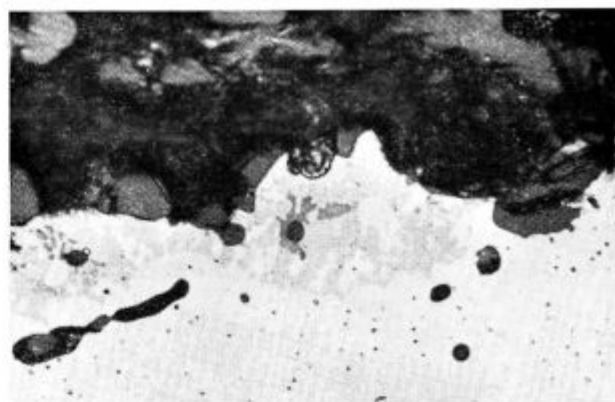
d) profil železa





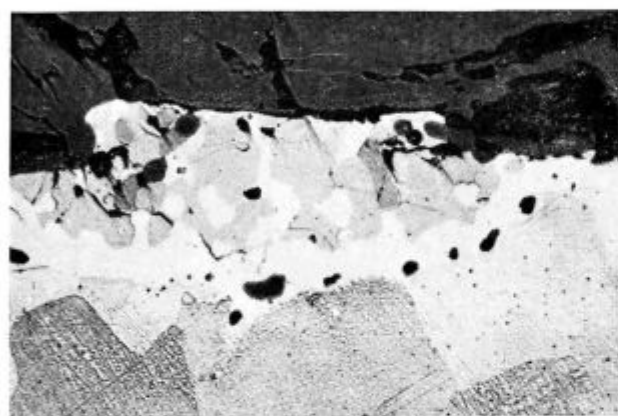
Slika 41

Jeklo z 0,069 % As, 0,080 % Sb, 0,14 % Sn, 0,27 % Cu, oksidirano 18<sup>h</sup>, 955° C, jedkano po Dickensonu; 200 × povečano



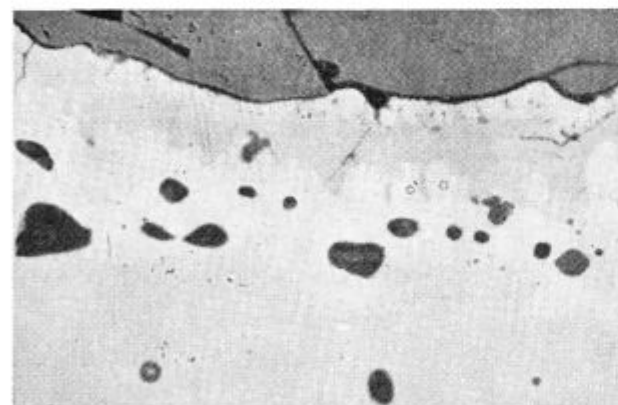
Slika 44

Jeklo z 0,058 % As, 0,065 % Sb, 0,067 % Sn, 0,03 % Cu, oksidirano 7,5<sup>h</sup>, 1095° C, polirano; 500 × povečano



Slika 42

Jeklo z 0,058 % As, 0,065 % Sb, 0,067 % Sn, 0,03 % Cu, oksidirano 8<sup>h</sup>, 1050° C, jedkano po Dickensonu; 500 × povečano

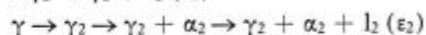


Slika 43

Jeklo z 0,069 % As, 0,080 % Sb, 0,14 % Sn, 0,27 % Cu, oksidirano 7,5<sup>h</sup>, 1110° C, polirano; 500 × povečano

smo v avstenitu in feritu dokazali gradiente v koncentraciji posameznih elementov. Krivulje, ki smo jih dobili z analizo z radioaktivnimi tracerji, kažejo značilno obliko difuzije v ustreznih binarnih sistemih. Z našimi poskusi nismo mogli di-

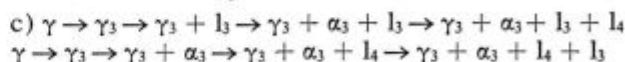
rektno dokazati nastanka tekoče faze tega tipa, čeprav smo registrirali zelo visoke obogatitve z arsenom.



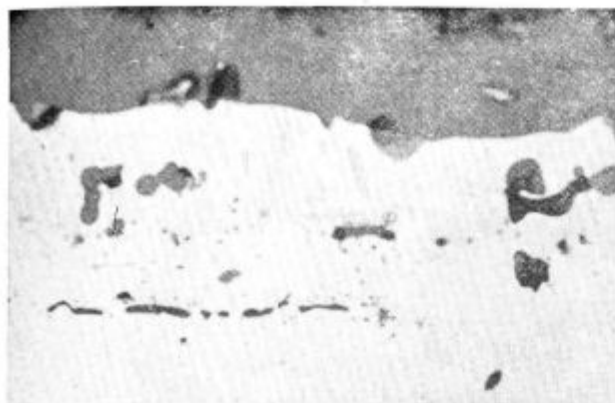
Prvi zapis velja za jeklo s samim bakrom. V primeru, ko je temperatura oksidacije pod tališčem bakra, se izloča baker v trdni fazi  $\epsilon_2$ , nad tališčem pa v obliki tekoče faze  $l_2$ . Enaka shema velja tudi za primer jekla legiranega z bakrom, v dvojni ali trojni kombinaciji z antimonom in kositrom. Sestavlja jo obogatitev v avstenitu, izločanje trdne ( $\epsilon_2$ ) ali tekoče faze ( $l_2$ ), v odvisnosti od temperature oksidacije in sestave jekla.

V tej reakciji narašča množina trdne ( $\epsilon_2$ ) ali staljene faze ( $l_2$ ) s trajanjem oksidacije. Sestava pa je odvisna predvsem od temperature oksidacije. Tekoča (trdna) kovina je v kontaktu z avstenitom, ( $\gamma_2$ ), katerega sestava se malo razlikuje od sestave osnovne kovine.

Druga shema velja za reakcijo v jeklih, v katerih je antimona in kositra preveč glede na količino bakra, da bi nastala pri temperaturi oksidacije le dvofazna obogatena plast. Reakcija pove, da se višek antimona in kositra koncentrira v avstenitem in feritnem delu med osnovno kovino in bogato bakrovo fazo. Ta shema je delno porabna tudi za kombinacijo arsen-baker.



Ta tip reakcije je značilen za jekla, ki vsebujejo arsen in baker ter za jekla z bakrom, arsenom, antimonom in kositrom. Končna sestava obogatene plasti je v smeri od meje z oksidom: tekoča kovina bogata z bakrom, antimonom in kositrom, tekoča faza bogata z arsenom (verjetno nastaja samo iz  $\alpha_3$  in takoj reagira s tekočo fazo  $l_3$ ), obogateni ferit in obogateni avstenit. Do končne sestave pridemo lahko po dveh poteh v odvisnosti od medsebojnega razmerja oligoelementov v jeklu.



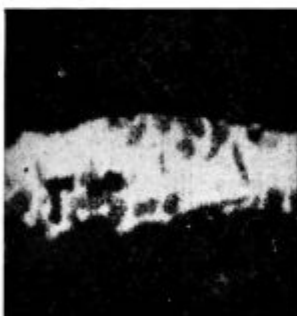
a) optična mikrofografija, polirano



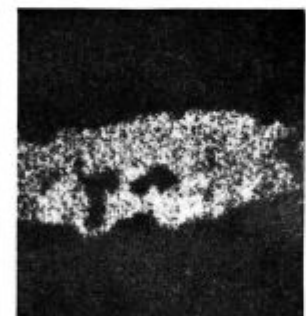
b) Fe, K $\alpha_1$



c) elektronska slika



d) Cu, K $\alpha_1$



e) Sb, L $\alpha$



f) Sn, L $\alpha$



g) As, K $\alpha_1$

Slika 45

Mikrofografija in scanning slike obogatene cone vzorca jekla z 0,069 % As, 0,080 % Sb, 0,14 % Sn in 0,27 % Cu, oksidirano 8<sup>h</sup>, 1045° C; 500 $\times$  povečano

Naše ugotovitve v splošnem potrjujejo Salterjeva dognanja o zmanjšanju topnosti bakra v avstenitu, če so prisotni antimon, kositer ali arzen. Vendar je način, kako ti elementi vplivajo na količino bakra v avstenitu, različen. Arzen se zbira prioritetno v železovi matici, od koder izriva baker; ostala dva pa ga odtegujeta iz železove matice, ker tvorita z njim po sestavi zelo širok interval trdnih ali tekočih zlitin. Prenasičeni avstenit, ki je igral v mehanizmu Melforda pomembno vlogo, se v dejanskih pogojih oksidacije zreducira samo na zelo ozko področje, ki ga ne moremo identificirati. To je ozek pas, v katerem potekajo reakcije tvorbe ferita ( $\alpha_3$ ) ali tekoče faze ( $l_2$ ,  $l_3$ ) med procesom oksidacije trdnega jekla.

## 5. ZAKLJUČKI

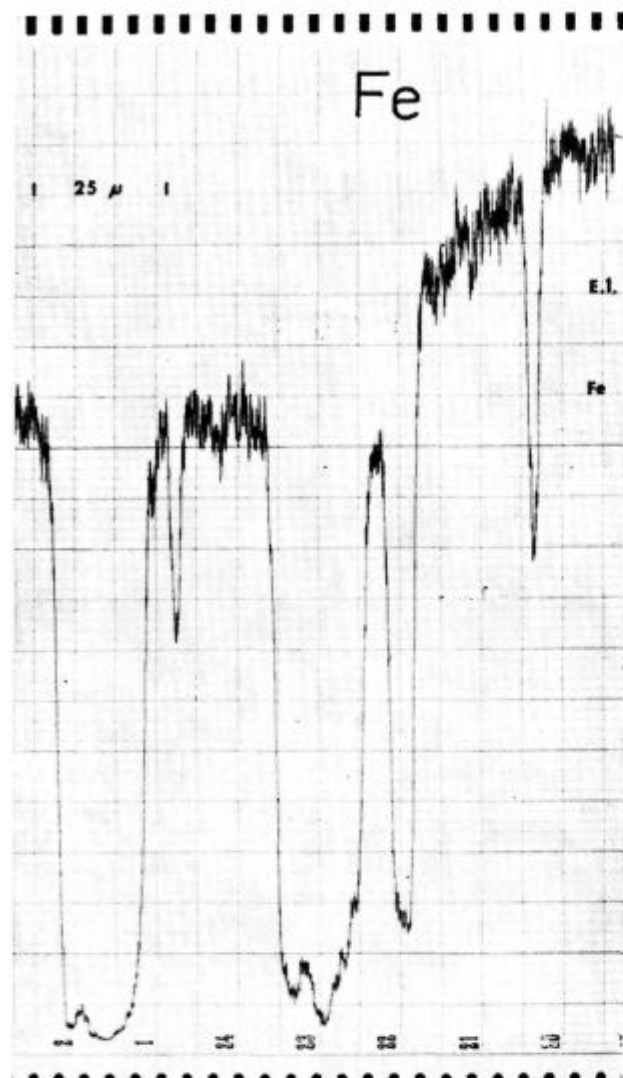
1. Med površinsko oksidacijo trdnega jekla se baker, arzen, antimon in kositer v množini, ki odgovarja masi oksidirane jekla, zbera v ozkem prostoru na meji kovina-oksidi. V pogojih regularne in nemotene oksidacije je njena hitrost mnogo večja od difuzije teh elementov v osnovno kovino. Zato nastane na meji z oksidom zlitina, katere sestava in lastnosti se bistveno ločijo od lastnosti jekla. Baker je element, ki v kombinaciji z ostalimi najbolj vpliva na izoblikovanje površine kovine pod oksidom.

2. Vsi trije alfa geni elementi: As, Sb, Sn se v odsotnosti bakra bogate v železovi matici na podoben način in na istem kraju. V prisotnosti bakra se koncentrirata antimon in kositer v kovini bogati z bakrom na strani oksida. Arzen pa se v večini zbere v železovi matici med bogato bakrovo fazo in osnovno kovino. Antimon in kositer se zbereta (opazno) v železovi matici le, če ju je v jeklu toliko, da je bogata bakrova faza pri dani temperaturi že nasičena z njima.

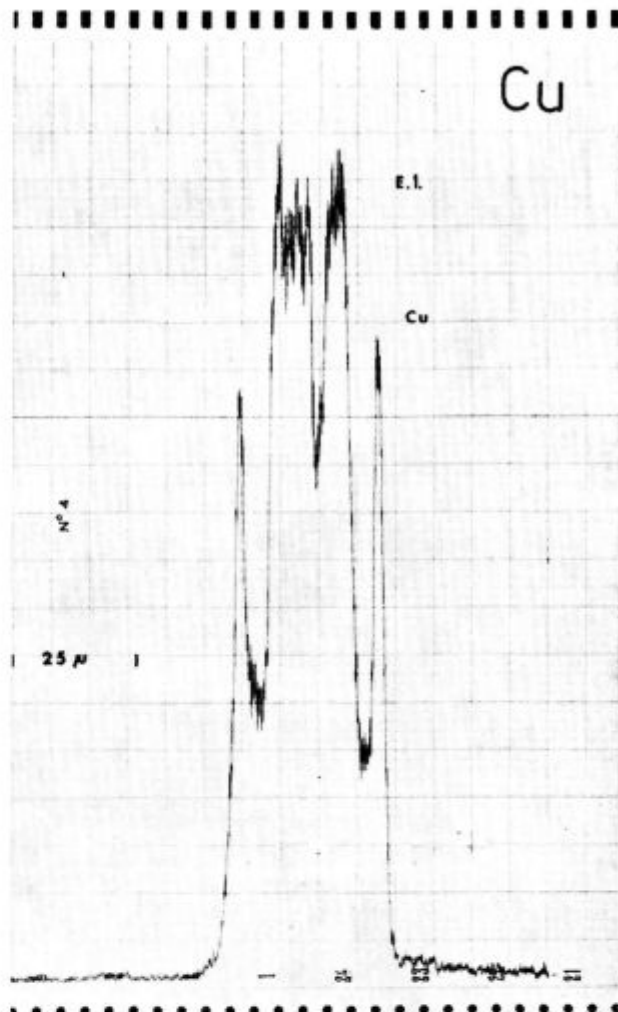
3. Stopnja obogatitve je pri arzenu velikostnega reda 10, pri ostalih pa 100 in lahko doseže celo 1000, če je njihova vsebnost v jeklu zelo majhna (nekaj 0,001 %). Maksimalne vsebnosti arzena nastopajo na meji med bogato bakrovo fazo in z arzenom obogateno železno matico. Dočim je vsebnost arzena v obogateni plasti v vseh primerih izrazita funkcija oddaljenosti od meje z oksidom, oziroma z bogato bakrovo fazo, pa je to primer pri antimonu in kositru le, če ni prisotnega bakra.

V skupni kombinaciji se vsebnost antimona, kositra in bakra zelo malo spreminja z oddaljenostjo od oksida. Skokoma pa pade na meji z avstenitom oziroma feritom.

4. Nastanek in rast obogatene plasti lahko opišemo v obliki reakcij, ki ponazorjujejo tri različne mehanizme v odvisnosti od sestave jekla in temperature oksidacije. Poznavanje faznih diagramov ter podatkov o difuzijah v teh večkomponentnih sistemih je eden od predpogojev za vsak še bolj enostaven matematičen popis pojavnosti.



a) profil železa



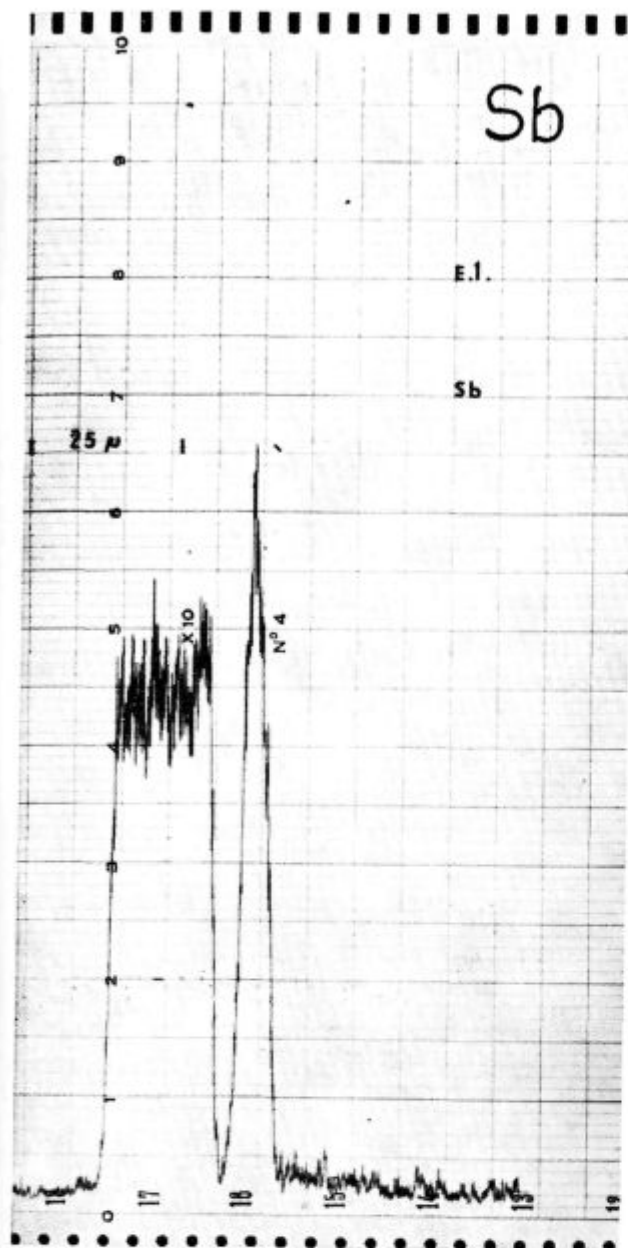
b) profil bakra

5. V številnih statističnih analizah oligoelementov v rudah, grodljih in jeklih sta pogosto podana arzen in antimon v skupni vsoti. Morda je s stališča skupnega nastopanja v nekaterih rudah ali pa s stališča kemične analize taka informacija praktična. Za oceno posledic, ki jih lahko povzročijo v tehnološki praksi zgoraj opisani pojavi, pa je za metalurga mnogo pomembnejša vsota  $Sb + Sn$ . Zato bi bilo priporočljivo doslej ustaljeni zapis vsote  $As + Sb$  ločiti na posamezna elementa. To tem bolj, ker je baker stalno prisoten.

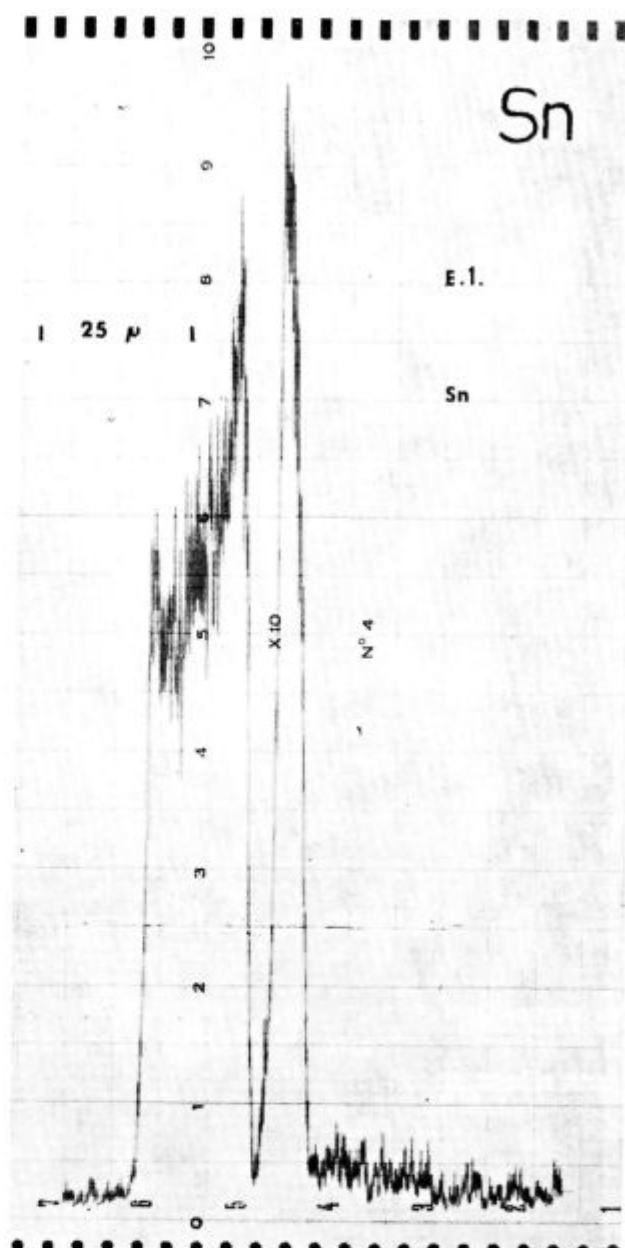
Zahvaljujemo se dipl. ing. P. Kraljiču iz TH Hannover za nekatere analize na mikrosondi.

#### Literatura

- Kolokvij o oligoelementih Portorož, junij 1967, v tisku
- K. Born: »Die Entstehung von Oberflächenfehlern bei der Warmverarbeitung von Stahl durch Kupfer und Zinnverunreinigungen; Stahl und Eisen, 73, 1953
- C. Rekar, R. Brifah: Baker, arzen in antimon v rudah, železu in jeklu, RMZ, 4, 1958, 3, 1959
- S. L. Gertsman, H. P. Tardif: Iron Age 169, N. 7, 1952
- H. Bucholtz in R. Pusch: Stahl und Eisen, 73, 1953
- V. N. Svečnikov, V. N. Gridnev: O polimorfnyh prevračeniyah železa v splavah železa s myšjakom i surmoj, Metallurg, N. 1, 1938
- J. I. Čajka: O vlijanii uslovij okislenija na kinetiku rosta sloja myšjakovistogo ferrita v uglerodistoj stali s primesju myšjaka, FMM, t. 7, vyp. 3, 1959
- N. I. Sandler, E. A. Levikov, M. A. Kotkis: Vlijaniye primesi myšjaka na okisljaenost stali i železa, FMM, t. 1, vyp. 3, 1955
- D. S. Kanarkovsky, T. M. Ravickaja: Diffuzionye processa v stali soderžaščej myšjak. IAN, SSSR, OTN, Metallurgija i topivo, N. 4, 1959
- F. Vodopivec: Disertacija na univerzi v Parizu, 1962
- D. A. Melford: Surface Hot Shortness in Mild Steel, JISI, vol. 200, april 1962
- D. A. Melford: Influence of antimony and arsenic on surface hot shortness in Copper containing mild steel, JISI, 1966, vol. 204, N. 5
- W. J. M. Salter: Effects of alloying elements on solubility and surface energy of copper in mild steel, JISI, may 1966, vol. 204, N. 5
- O. Kubaschewski, B. E. Hopkins; Oxidation of Metals and Alloys, London, 1962
- J. Moreau, M. Cagnet: The Scaling of Billets: Metal treatment and Drop Forging, september 1957.
- A. R. Cox, I. M. Winn: Scaling of plain and complex copper steels, JISI, 1965, vol. 203, Nr. 2

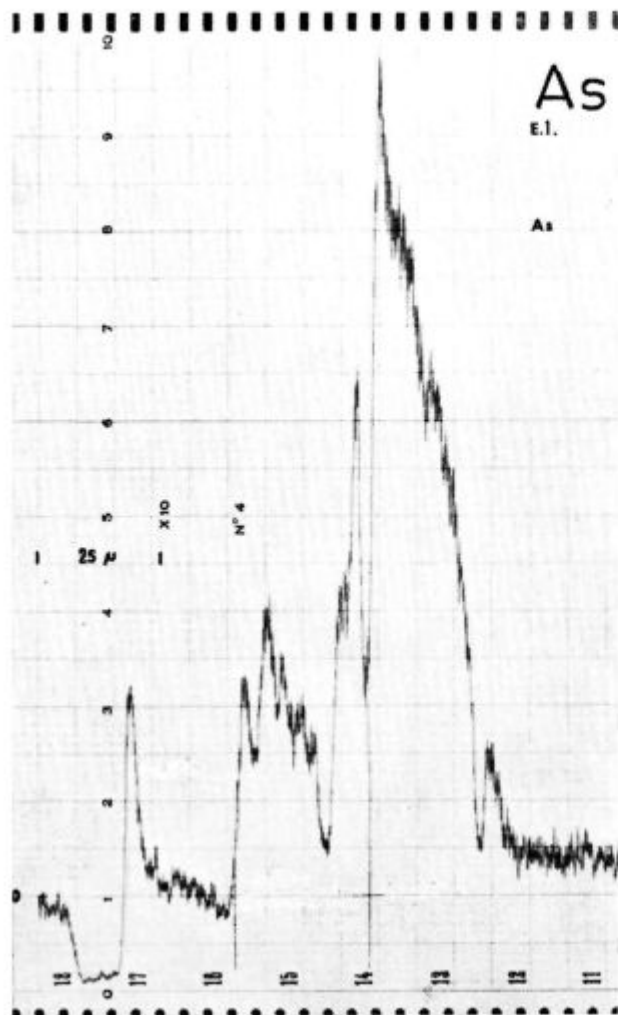


c) profil antimona



d) profil kositra

Slika 46  
 Profil koncentracij železa in oligoelementov v obogateni  
 coni jekla z 0,069 % As, 0,080 % Sb, 0,14 % Sn in 0,27 % Cu,  
 oksidirano 8<sup>h</sup>, 1045° C



e) profil arzena.

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss von Sb, As, Cu und Sn auf die Bildung der angereicherten Schichte bei der Oxidation von Weicheisen.

In dieser Arbeit werden die morfologischen und topologischen Charakteristiken der angereicherten Schichte, welche bei der oberflächiger Oxidation von Weicheisen, legiert mit As, Sb, Cu und Sn, entstanden ist beschrieben. Von den Zusammensetzungen mit nur einem Oligoelement sind wir zu denen mit mehreren Kombinationen dieser Elemente übergegangen. Die gesamten Versuche wurden in einer Wasserdampfatmosfera durchgeführt die eine normale Oxidation ermöglichte.

Bei der Anwesenheit vom Kupfer im Stahl konzentrieren sich Sb und Sn in der Metallschichte gleich neben dem Oxid. Arsen sammelt sich hauptsächlich in der Eisenrundmasse zwischen der an Kupfer reichen Fase und dem Grundmetall.

Die Anreicherungsstufe ist am grössten bei Kupfer, Zinn und Antimon (Reihengrösse 100) während bei Arsen für eine ganze Reihengrösse kleiner ist. Wir stellten auch

fest, dass die Zusammensetzung der einzelnen Phasen welche in der Angereicherten Schichte entstanden sind vor allem von der Temperatur abhängig ist, ihr Volumen aber von der Stahlzusammensetzung und der Oxydationsbedingungen. Die Entstehung und das Wachsen der angereicherten Schichte beschrieben wir mit den Reaktionen welche auch die verschiedenen Mechanismen, abhängig von der Stahlzusammensetzung und der Oxydationstemperatur darstellen.

Die physikalisch chemischen Studien welche Salter (13) an verschiedenen Legierungen verfertigt hat, können erfolgreich an die dynamischen Prozesse welches auch die selektive Oxydation des Weicheisens darstellt, appliziert werden.

## SUMMARY

Article is describing morphological and topological characteristics of enriched layers formed at the surface oxidation of low carbon steel alloyed with arsenic, antimony, copper and tin. At the beginning we took steels with only one trace element and gradually switched to the steels with various combinations of trace elements. Tests were carried out in steam, which enables the regular oxidation. It was found out that alphasgenic elements (Sn, Sb, As) in absence of copper get enriched in iron matrix in a similar way and on the same spot. When copper is present the tin and antimony are concentrated in the metal rich on copper and along the oxide. In majority of cases arsenic is concentrated between phase rich on copper and basic metal. The degree of enriching is the highest when working with copper, tin and antimony (range of size 100) while when working with arsenic it is approximately ten times smaller. It was also found out that the composition of phases formed in enriched layer depends on temperature mainly while the volume of the phase depends on composition and conditions of oxidation. Formation and growth of enriched layer were described by reactions which illustrate different mechanisms depending on composition of steel and temperature of oxidation. Studies made on different alloys by Salter ( ) can be successfully applied on dynamic process which is represented by selective oxidation of low carbon steel.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны морфологические и топологические особенности обогащенных слоев образованных при окислении поверхности мягкой стали легированной с As, Sb, Sn и Cu. Исследования образцов стали с содержанием с одним и в комбинации этих элементов проведены в водяном паре обеспечивая регулярный ход окисления. Обогащение As, Sb и Sn в основной массе Fe происходит почти одинаково в присутствии и без присутствия Cu. As концентрируется главным образом между богатой фазы Cu и основным металлом. Sb и Sn отлагаются в богатом Cu металле при окислении. Степень обогащения сильнее при Cu, Sn и Sb а слабее при As. Установлено что состав фаз в обогащенном слое зависит от температуры а ихний объем от состава стали и условий окисления. Образование и рост обогащенного слоя описаны при помощи реакций которые указывают на различные механизмы в зависимости от состава стали и температуры окисления. Физико-химические исследования которые провезел Salter (13) с различными сплавами можно успешно применить при этом селективном окислении мягкой стали.