

Raziskave intergranularne krhkosti jeklene litine*

F. Vodopivec¹, S. Lenasi², A. Rodič²,
E. Štruč², V. Strahovnik² in M. Kmetič¹

Ploščice alumunijevega nitrida po mejah dendritnih zrn zmanjšujejo plastičnost jeklene litine. Metalografske in kemijske raziskave kažejo, da nastanejo ploščice neposredno iz taline tik pred popolnim strjenjem litine. Krhkosti se je mogoče izogniti z omejitvijo količine aluminijskega dušika v litini in z vezavo aluminijskega dušika s močnejšim nitridotvorcem, kot je aluminij. Zadnja možnost je tehnološko najbolj primerna.

1. UVOD

Pri proizvodnji ogljikove in malolegirane jeklene litine se pojavlja kdaj pa kdaj izmeček zato, ker nima litina zadostne plastičnosti; lom trgalnih, žilavostnih in upogibnih preizkušancev pa ima značilen interkristalen ali mešan potek, v katerem so različni deleži transkristalne, krhke in interkristalne površine ter često manjši otoki žilave površine (sl. 1). Iz videza prelomnih površin, predvsem po smeri zlivanja grebenov, ki združujejo različne ravnine poteka makrorazpoke, je mogoče opredeliti, da se litina preje prelomi tam, kjer je prelom intrakristalen in krhek ter kasneje tam, kjer je prelom interkristalen, in razumljivo, najkasneje tam, kjer je prelom žilav. V literaturi je poznano, da interkristalna krhkost povzroči v jekleni litini najbolj pogosto aluminijev nitrid (ref. 1 do 7), lahko pa tudi vanadijev nitrid (8). Krhkost razumljivo lahko povzroča vsaka faza, ki je krhka in obdaja primarna ali sekundarna zrna, torej tudi

cementit in često niobijev karbonitrid. Ta se kot evtektična komponenta izoblikuje po dendritnih mejah v maloogljičnih mikrolegiranih jeklih (9, 10).

2. Raziskovalno delo

Iz redne proizvodnje železarne Ravne smo izbrali primerne vzorce za identifikacijo krhkosti; njeno poreklo in način odprave pa smo preverili na sintetičnih talinah, ki so bile izdelane v indukcijski peči. Sestave litin, na katerih je bila identificirana krhkost, so prikazane v tabeli 1, v tabeli 2 pa so mehanske lastnosti litin.

Podatki v prvi tabeli kažejo, da imajo litine sestavo, ki je predpisana po JUS standardu za posamične kvalitete in da imajo vse visoko količino aluminijskega dušika in alumunijevega nitrida. Krhkost se pojavlja, kot smo že omenili v uvodu, v zmanjšani deformacijski sposobnosti jeklene litine, nima pa zaznavnega vpliva na mejo plastičnosti in na trdnost.

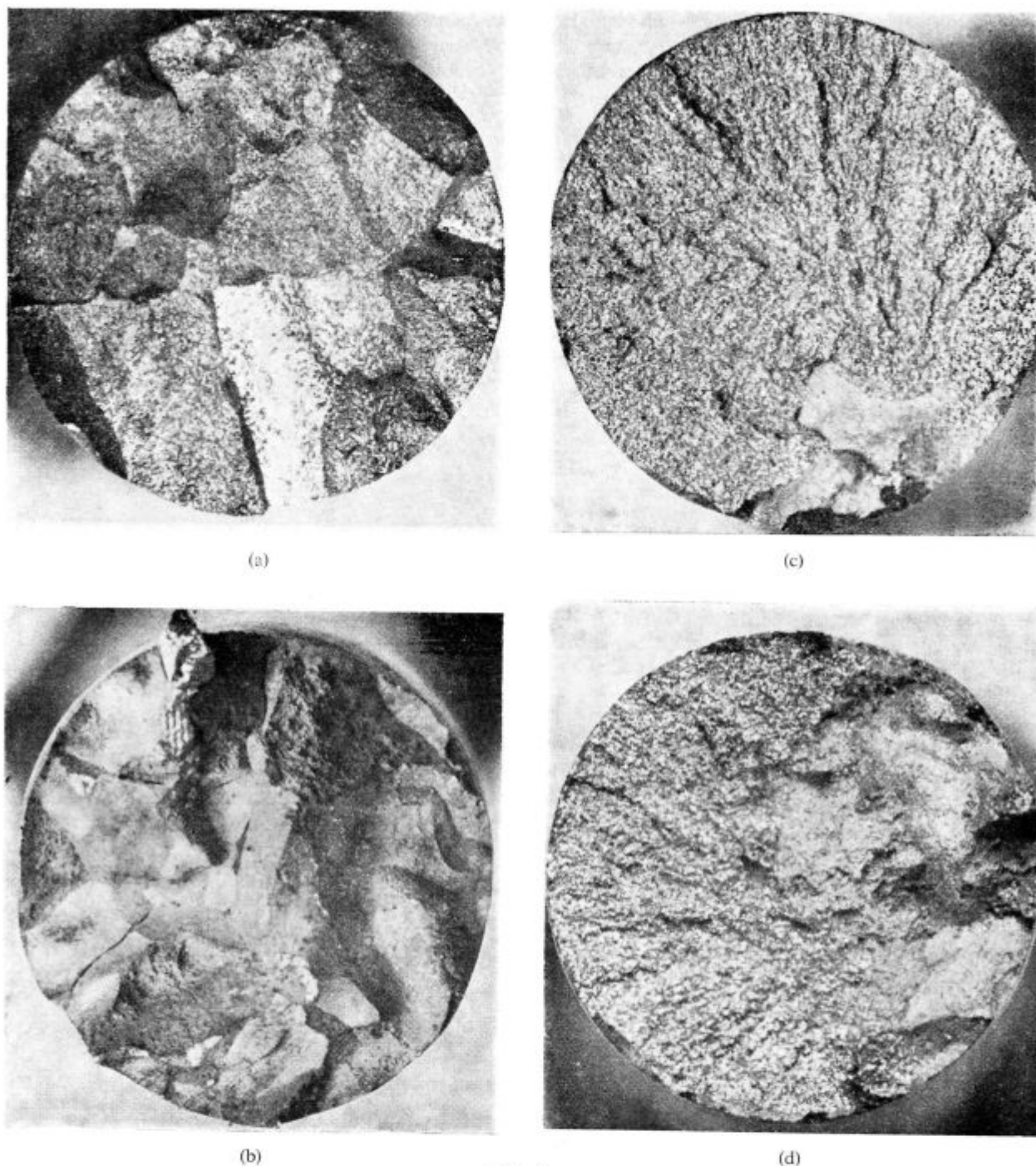
Drugi elementi, ki so tudi prisotni v litini, ne kažejo nobene logične povezave s krhkostjo. Iz podatkov v tabelah 1 in 2 ni mogoče razložiti, pri kateri količini alumunijevega nitrida se krhkost pojavi. Velja le, da je krhka že litina, v kateri je 0,0063 % dušika vezano v aluminijevem nitridu.

Pazljivo opazovanje pri nekajkratni povečavi pokaže, da je interkristalna prelomna površina oblikovana iz drobnih ravnih teras, ki s stopničastimi prehodi iz ene v drugo oblikujejo razmera zaobljene izbokline posameznih kristalnih zrn.

¹ SZ Metalurški inštitut Ljubljana

² SZ Železarna Ravne

* Predavanje na 5. kongresu livarjev Jugoslavije, Split, 1977.



Slika 1

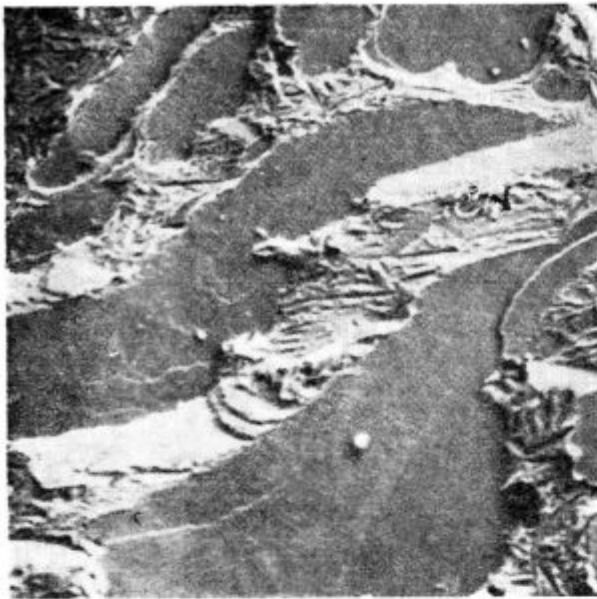
Pov. 5 ×. Posnetki prelomov preizkušancev iz jeklene litine z interkristalnim prelomom (a), z žilavim in interkristalnim prelomom (b), s krhkim in interkristalnim prelomom (c) in z vsemi tremi oblikami preloma (d)

Fig. 1

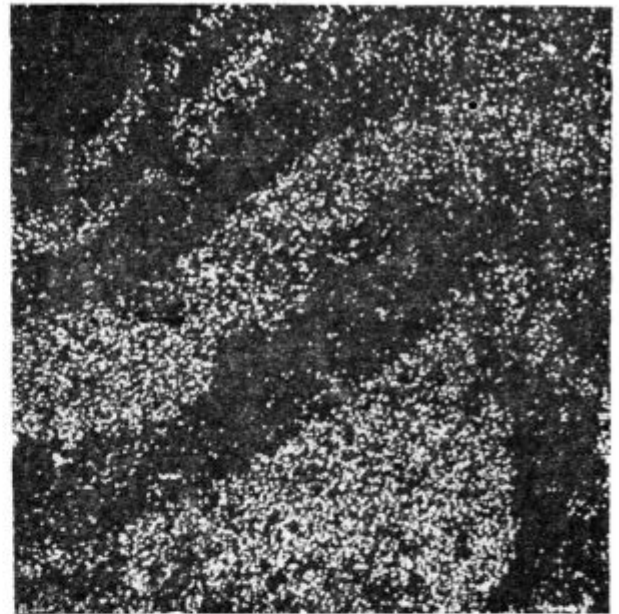
Mag. 5 ×. Pictures of fractures of cast steel samples with intercrystalline fracture (a), tough and intercrystalline fracture (b), brittle and intercrystalline fracture (c), and with all the three forms of fracture (d)

Ce opazujemo pri večji povečavi, se ta terasasta oblika pokaže zelo jasno (sl. 2), vidi pa se tudi, da nastane v stopničkah, ki terase združujejo, prelom žilavega značaja. To je razlaga, zakaj ima interkristalna prelomna površina večjo žilavost kot krhka transkristalna površina, kljub temu da ploščice aluminijevega nitrída, ki pokrivajo posa-

mezne terase, nimajo pravzaprav nobene deformacijske sposobnosti. Analiza v elektronskem mikroanalizatorju pokaže, da je na površini nekaterih teras mnogo aluminija, mnogo več, kot ustreza povprečni sestavi jekla. Vendar pa ni mogoče določiti tudi v mikroanalizatorju lokalne koncentracije aluminija, ker so ploščice zelo tanke in jih snop



(a)



(b)

Slika 2

Pov. 150 \times . Interkristalna površina v litini 15; a) topografija in b) porazdelitev Al na površini

Fig. 2

Mag. 150 \times . Intercrystalline surface of sample 15; (a) topography, and (b) distribution of Al on the surface



(a)



(b)

Slika 3

Interkristalna površina v litini 15; a) topografija, b) porazdelitev Al na površini

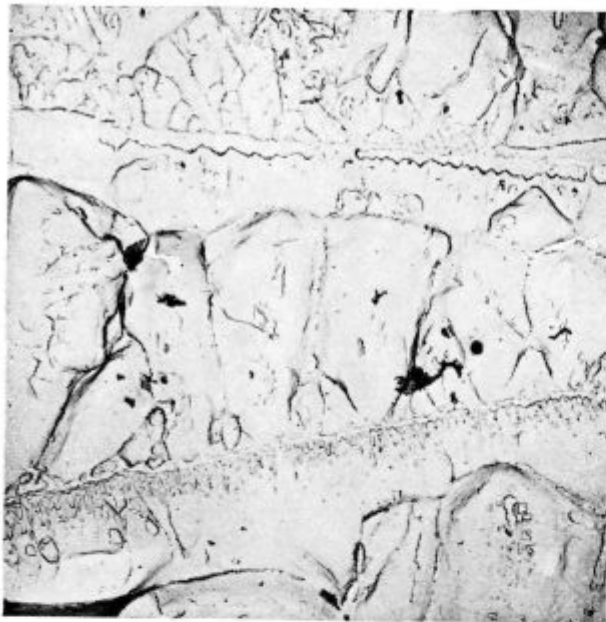
Fig. 3

Intercrystalline surface of sample 15; (a) topography, (b) distribution of Al on the surface

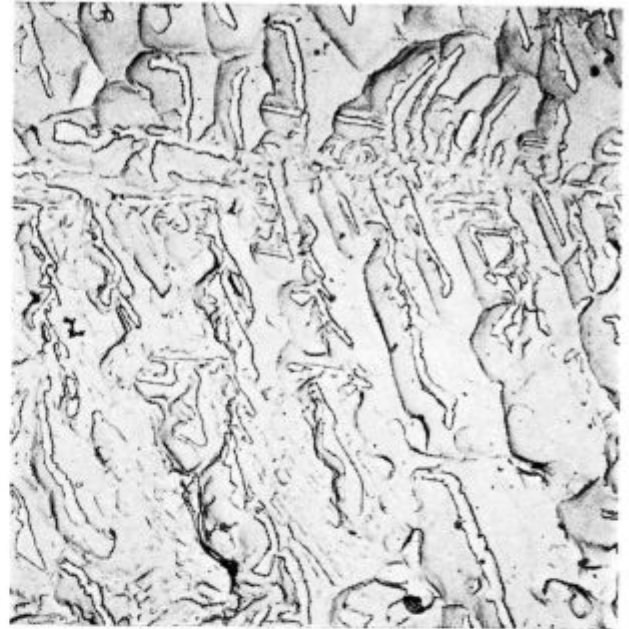
elektronov, s katerimi v mikroanalizatorju poteka analiza, prebije in vzbuja osnovo pod njimi.

V mikroskopu je bilo na nekaterih delih interkristalne površine, oz. mikroterasah lepo razločiti drobne dendrite, katerih površina je bila bogatejša z aluminijem kot okolica (sl. 3). Obstoje takih

dendritnih tvorb in dele duktilnega preloma med njimi je pokazalo tudi opazovanje v transmisijem elektronskem mikroskopu (sl. 4). Moremotaorej sklepati, da se izloča aluminijev nitrid, ki krhkost povzroča, lahko tudi v obliki dendritnih tvorb ali pa tako obliko privzema pri nastanku.



(a)



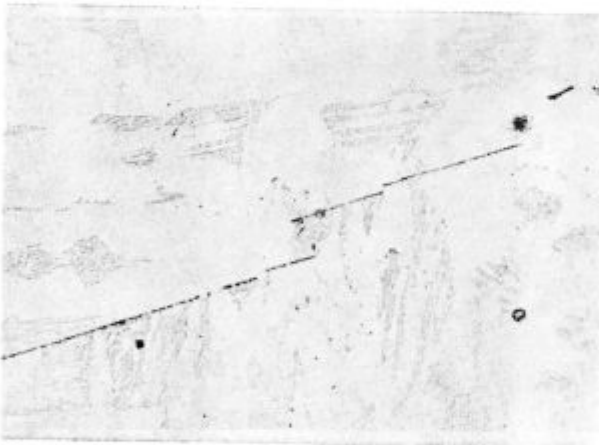
(b)

Slika 4

Pov. 5800 ×. Indirektne replike vzorcev 7 in 15; a) žilavi pasovi med interkristalnimi področji, b) dendriška razporeditev lamel AlN

Fig. 4

Mag. 5800 ×. Indirect replicas of samples 7 and 15; (a) tough belts between intercrystalline regions, (b) dendritic distribution of AlN lamellae

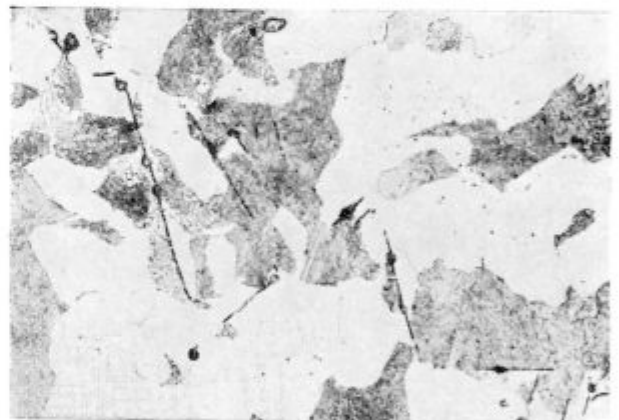


Slika 5

Pov. 500 ×, jedkano z nitalom. Terasasta porazdelitev ploščic AlN, ki so vzporedne s primarno kristalno mejo

Fig. 5

Mag. 500 ×, etched with Nital. Distribution of AlN plates in cascades parallel with primary grain boundary



Slika 6

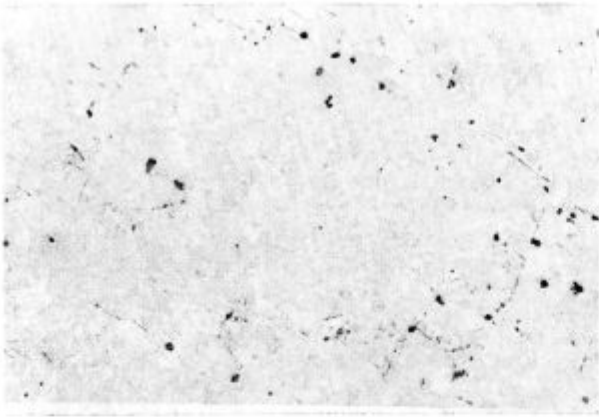
Pov. 500 ×, jedkano z nitalom. Ploščice AlN so pod različnimi koti na kristalno mejo

Fig. 6

Mag. 500 ×, etched with Nital. AlN plates are oriented under various angles to the grain boundary

V optičnem mikroskopu je bilo razločiti tri značilne oblike razporeditve lamel krhke faze po primarnih mejah. Ena je bila zaporedje ravnih tankih ploščic, ki so stopničasto prehajale iz terase v teraso (sl. 5) in tako sledile zaobljeni primarni kristalni meji. Drugi tip pa je bila razdelitev ploščic po kristalnih mejah tako, da je bila dolga os ploščic pod večjim ali manjšim kotom glede na ravnino primarne kristalne meje (sl. 6). V po-

samičnih primerih smo opazili velike kolonije takih izločkov (sl. 7), med njimi pa bolj goste nekovinske vključke kot drugod. Očitno gre za zadnje strjene meddendritne prostore. V obeh primerih je bila debelina ploščic približno enaka in je bila vedno približno 0,5 mikrona, dolžina pa je dosegla do 60 mikronov. Prva oblika lege ploščic krhke faze daje prelome take oblike, kot jih kaže sl. 3, druga in tretja oblika pa prelomno površino

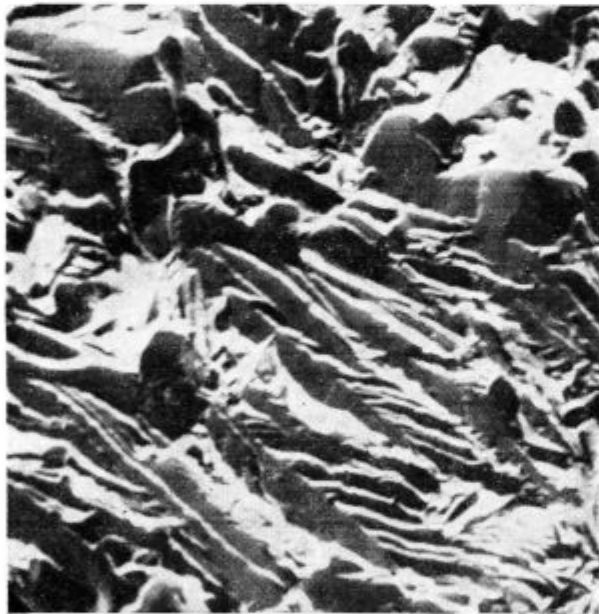


Slika 7

Pov. 100 ×. Porazdelitev ploščic AlN okoli manjšega primarnega avstenitnega zrna

Fig. 7

Mag. 100 ×. Distribution of AlN plates around a small primary austenitic grain



Slika 8

Pov. 150 ×. Razčlenjen prelom na mestih, kjer dekohezijska razpoka poteka po primarnih mejah, na katerih so lamelle AlN postavljene kot na sl. 6 in 7

Fig. 8

Mag. 150 ×. Branched fracture on the spots where decohesion crack passes along primary boundaries with precipitated AlN lamellae as in Figs. 6 and 7

z obliko, kot jo vidimo na sliki 8. Lega ploščic krhke faze glede na ravnino primarne kristalne meje vpliva na plastičnost litine ter razlaga, zakaj imajo nekateri vzorci litine večji raztezek in kontrakcijo kljub večji količini aluminijevega nitrida.

V normalizirani litini ležijo ploščice aluminijevega nitrda neodvisno od komponent sekundarne

mikrostrukture. Najdemo jih na meji med perlitnimi in feritnimi zrnji ter v notranjosti zrn ene in druge faze. To pomeni, da nimajo intergranularne ploščice nobenega vpliva na dogajanja v mikrostrukturi pri normalizaciji litine.

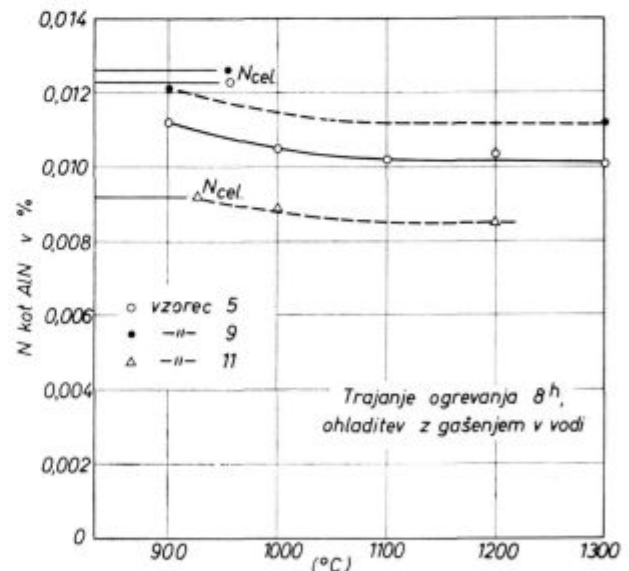
3. Stabilnost aluminijevega nitrda pri ogrevanju litine in mehanizem nastanka krhkosti

Izmed litin v tabeli 1 smo izbrali tri vzorce in jih 8 ur ogrevali pri temperaturah 900, 1000, 1100, 1200 in 1300 °C. Na sliki 9 vidimo, da ostaja koncentracija aluminijevega nitrda stalna v vsem temperaturnem intervalu po rahlem padcu med temperaturama 900 in 1000 °C. Topnostni produkt za AlN v avstenitu ima obliko

$$\log(\text{Al}) \times (\text{N}) = \frac{A}{T} + B \quad (11).$$

V izrazu so: (Al) in (N) masne koncentracije obeh elementov v trdni raztopini v avstenitu, T absolutna temperatura in A in B konstanti. Sprememba količine AlN v litini, ki jo kaže slika 9, tej odvisnosti ne ustreza, saj ne opazimo nobenega zmanjšanja količine AlN z naraščanjem temperature ogrevanja litine.

Mikroskopska opazovanja so pokazala, da prihaja pri ogrevanju pri visoki temperaturi nad 1100 °C do delne koagulacije ploščic AlN po mejah, zato se ploščice razdelijo v zaporedje podolgovatih

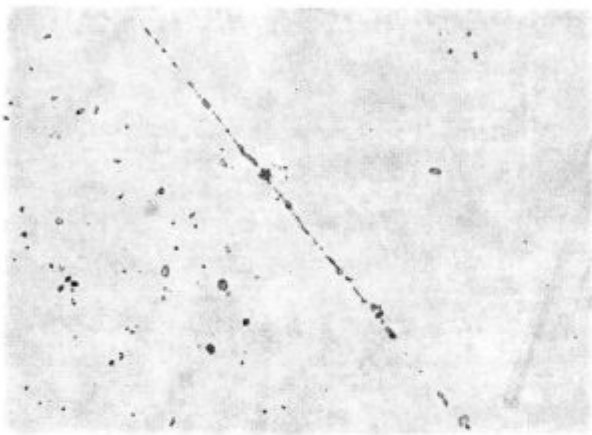


Slika 9

Vpliv temperature 8-urnega ogrevanja različnih litin na količino AlN v njih

Fig. 9

Temperature influence of 8-hour annealing of various cast steel on the amount of AlN



Slika 10

Pov. 500 \times , jedkano z nitalom, AlN po primarnih mejah po 8-urnem žarjenju litine pri 1300 °C

Fig. 10

Mag. 500 \times , etched with Nital. AlN on primary boundaries after 8-hour annealing at 1300 °C

zaobljenih delov (sl. 10). Ni mogoče pričakovati, da bi lahko ta sprememba oblike krhke faze pomembno vplivala na plastičnost litine, zato je razumljivo, da krhkosti z ogrevanjem ni mogoče odpraviti. Enako ugotovitev najdemo tudi v nekaterih citiranih virih.

Preiskava na ekstrakcijskih replikah v elektronskem mikroskopu je pokazala, da so v litini poleg ploščic AlN, ki jih je mogoče razločiti v optičnem mikroskopu, še drobnejši poliedrični, večinoma kockasti izločki (sl. 11), katerih velikost



Slika 11

Pov. 4400 \times , ekstrakcijska replika. Perlit in drobni AlN izločki po primarnih mejah in v notranjosti avstenitnih zrn

Fig. 11

Mag. 4400 \times , extraction replica. Pearlite and fine AlN precipitates on primary boundaries and in the interior of austenite grains

je v intervalu med 0,03 in 0,1 mikrona. Te velikosti so izločki AlN, ki jih dobimo v jeklih, pomirjenih z aluminijem in katerim pripisujemo zadrževanje rasti kristalnih zrn in doseganje drobnorzne feritno perlitne mikrostrukture pri normalizaciji. Lahko rečemo, da je v njih zbran aluminijev nitrid, ki ima pozitiven vpliv na jeklo. Pri ogrevanju nad 1100 °C so nekateri drobni izločki zrastle v večje, termodinamično bolj stabilne delce, ki se razločijo v optičnem mikroskopu.

Analiza v elektronskem mikroanalizatorju je pokazala, da v normalizirani litini ni gradienta koncentracije Al ob ploščicah AlN, ki bi bil dokaz za zaznaven difuzijski prenos aluminija iz notranjosti kristalnih zrn na meje. Koncentracija AlN ostaja konstantna do kristalne meje, tu pa zraste na količino, ki ustreza količini aluminija v AlN.

Do nastanka ploščic AlN po kristalnih mejah lahko pride na dva načina: eden je tvorba neposredno iz taline, drugi pa je tvorba iz prenasičenega avstenita pri počasnem ohlajanju ulitkov v peščenih formah.

Sodeč po produktih topnosti se kaže popolnoma logična možnost, da ploščice AlN nastanejo z izločanjem iz prenasičenega avstenita. Ta način pojava krhkosti litine zagovarjajo avtorji v virih 2, 5 in 7. S to razlago pa se ne ujemajo naslednje empirične ugotovitve:

— do tvorbe meje prihaja le po mejah nekaterih od mnogih primarnih zrn;

— ploščice ležijo lahko v ravnini kristalne meje, torej tako, kot bi pričakovali, če so nastale iz prenasičenega avstenita; često pa ležijo pod velikim kotom na to mejo in v vzporednih snopih ali skupinah;

— ob ploščicah AlN ni opaziti skoraj nobenega difuzijskega gradienta za aluminij;

— v nekaterih primerih je lega ploščic izrazito interdendritna;

— med zrnji AlN v notranjosti kristalnih zrn, ki so nastala z izločanjem iz prenasičenega avstenita, in ploščicami po mejah je velika razlika v linearni velikosti. Še večja razlika je v prostornini, saj dosega nekaj redov velikosti. V notranjosti kristalnih zrn zrastejo izločki na primerljivo velikost šele po nekajurnem ogrevanju pri 1300 °C. Takih pogojev za rast izločkov, kot so med tem ogrevanjem, ni med normalnim ohlajanjem prilitih preizkušancev.

Torej je bolj verjetno, da se lamele AlN izoblikujejo že v talini in se nato odlagajo v meddendritne prostore, kar razlaga njihovo specifično porazdelitev na nekaterih vzorcih. Pri naših raziskavah nismo našli nobenega znaka, ki bi zanikal možnost nastanka iz taline, pač pa preje našete ugotovitve lahko razlagamo le, če sprejmemo, da so ploščice AlN nastale iz taline.

Pri peritektični reakciji in pri nastanku avstenita se talina bogati z aluminijem in dušikom zato, ker je topnost obeh elementov v avstenitu in v

Tabela 1 — Kemijske sestavine litin z intergranularno krhkostjo

Ozna-ka	Kvali-teta	Sarža	Št. pre-izku-šanca	C	Si	Mn	P	S	Al topni %	N celo-kupni %	N kot AlN %	N v razto-pini %	Delež ¹ N vezan v AlN %
5	Cl. 0501		0771	0,23	0,43	0,70	0,017	0,026	0,20	0,0125	0,0098	0,0027	78
6	Cl. 4730	62959	0893	0,22	0,46	0,69	0,015	0,023	0,22	0,0102	0,0088	0,0014	86
7	Cl. 1330	48767	R-156	0,21	0,44	0,75	0,018	0,022	0,13	0,0105	0,0086	0,0019	82
8	Cl. 4730	62976	0900	0,22	0,42	0,71	0,019	0,026	0,23	0,0128	0,0108	0,0020	84
9	Cl. 0600	61859	0459	0,30	0,40	0,76	0,021	0,028	0,21	0,0123	0,0088	0,0035	72
10	Cl. 0501	61946	0478/1	0,22	0,60	0,65	0,019	0,021	0,22	0,0109	0,0091	0,0018	83
11	Cl. 0501	54442	0609	0,27	0,36	0,94	0,023	0,020	0,29	0,0092	0,0063	0,0029	61
12	Cl. 0501	61947	0479	0,29	0,39	0,82	0,021	0,029	0,19	0,0098	0,0079	0,0019	80
13	Cl. 0501	61937	0470/1	0,23	0,47	0,67	0,017	0,021	0,20	0,0117	0,0106	0,0011	91
14	Cl. 0500	19118	0491	0,30	0,48	0,74	0,008	0,017	0,12	0,0099	0,0086	0,0013	86
15	Cl. 0600	61859	0459	0,30	0,40	0,76	0,021	0,028	0,21	0,0100	0,0066	0,0034	66

¹ V razmerju s celotno količino N v jeklu, oz. s teoretično možno količino AlN

Tabela 2 — Mehanske lastnosti litin z intergranularno krhkostjo

Ozna-ka	Kvaliteta	Sarža št.	Štev. preizku-šanca	Vrsta preizku-šanca	Meja plastič-nosti kp/mm ²	Trdnost	Raztezek %	Kontrak-cija %
5	Cl. 0501					ni podatkov		
6	Cl. 4730	62959	0893	"	51,0	74,5	11,7	17,8
7	Cl. 1330	48767	R-156	"	35,1	53,6	16,0	20,2
8	Cl. 4730	62976	0900	"	51,5	68,8	10,0	11,6
9	Cl. 0600	61859	0459	"	40,5	71,9	12,5	12,8
10	Cl. 0501	61946	0478/1	"	34,0	51,3	6,2	7,3
11	Cl. 0501	54442	0609	"	34,0	41,9	2,8	2,4
12	Cl. 0501	61947	0479	"	32,9	59,0	17,3	24,9
13	Cl. 0501	61937	0470/1	"	33,7	53,8	5,8	7,3
14	Cl. 0500	19118	0491	"	31,0	57,5	20,0	24,9
15	Cl. 0600	61859	0459	"	40,3	70,6	10,2	10,5

feritu manjša od topnosti v talini. Istočasno se v talini bogati tudi ogljik. Vse to znižuje tališče preostale taline. V zadnjih ostankih taline doseže koncentracija Al in N tako velikost, da iz nje kristalizirajo neposredno ploščice AlN. Te nato napredujoča kristalizacija potisne na površino kristalov, oz. v meddendritne meje tudi tam, kjer prihaja do izrazite tvorbe dendritov jekla. S tem se ustvari vtis, kot da so kristalizirali dendriti AlN. Vprašljivo je, če ni nastanek AlN po dendritnih mejah, posebno tam, kjer najdemo skupine lamel AlN, ki ležijo pod ostrim kotom na kristalno mejo in pod različnim kotom ena na drugo (sl. 7), povezan z neke vrste eutektično reakcijo, podobno kot velja za nastanek eutektične oblike niobijeva karbonitrida med kristalizacijo mikrolegiranih jekel, ki imajo podobno osnovno sestavo kot jeklena litina, vsebujejo pa še do 0,05 % Nb (9, 10).

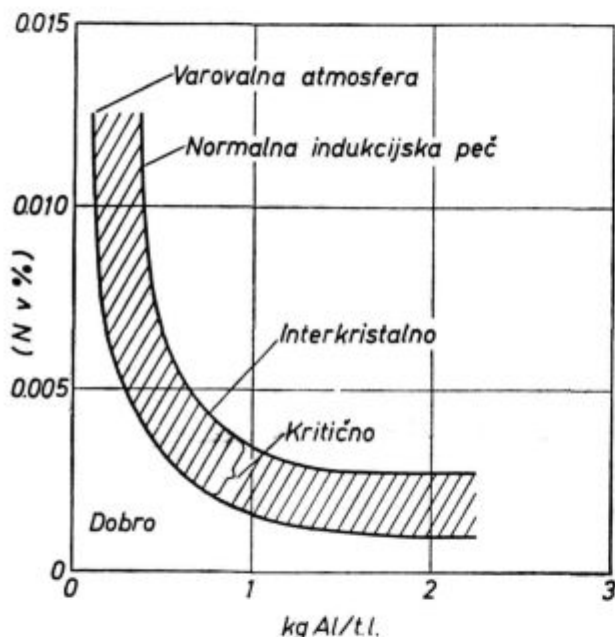
Pri ohlajanju jeklenih ulitkov se na ploščice, nastale iz taline, odlaga AlN, ki nastane s precipitacijo iz prenasičenega avstenita. To se dogaja le, če je ohlajanje litine primerno počasno, da se more izvršiti prenos dušika in predvsem prenos aluminija z difuzijo na površino kristalnih zrn. Ta dvojni način nastanka AlN po mejah bi lahko razložil, zakaj so razni avtorji uporabili tako različne načine za povzročitev krhkosti, na primer: izotermno zadržanje na visoki temperaturi po ohladitvi s temperature vlivanja (2, 3), zelo počasno ohlajanje litine v peči (5) in vlivanje v vroče forme (4). Takih pogojev ni pri ohlajanju jeklene litine, še posebej jih ni pri ohlajanju prilitih preizkušancev, na katerih smo krhkost zasledili mi. Ne more veljati trditev, da pride do krhkosti pri ponovnem ogrevanju litine pri 900 °C (3). Pri tem ogrevanju pride, kot tudi sicer pri normalizaciji,

do tvorbe drobnih izločkov, ki imajo afinacijski učinek na kristalna zrna. Do takega izločanja pride tudi v valjanih in kovanih jeklih s podobno sestavo, kot jo imajo jeklene litine v tabeli 1.

4. Vpliv sestave litine na krhkost

Pri isti količini Al in N je litina tem bolj nagnjena k interkristalni krhkosti, čim bolj je trda (3), zato krhkost narašča z naraščanjem količine mangana v litini. Fosfor je brez zaznavnega vpliva, naraščanje žvepla pa krhkost zmanjšuje zaradi vpliva porazdelitve sulfidnih vključkov na začetek in potek interkristalnega preloma.

V tehničnih jeklenih litinah pride do krhkosti pri približno 0,1 % Al in 0,01 % N (4), priporočljivo pa je, naj pri 0,006 do 0,01 % N, količina Al ne prekorači 0,07 %, da ostaja neka varnostna rezerva (7). V vzorcih, ki so bili počasi ohlajeni v peči, je do krhkosti prišlo že pri 0,06 Al in 0,004 N (5).



Slika 12

Vpliv razmerja med količino Al in N v jekleni litini na pojav interkristalnega preloma (po viru 5)

Fig. 12

Influence of the Al/N ratio in the cast steel on the intercrystalline fracture (ref. 5)

V tem delu pa niso bile opravljene nobene preiskave mikrostrukture, zato je do krhkosti lahko prišlo tudi iz drugih razlogov, na primer zaradi tvorbe cementita po mejah. Pač pa je ta avtor potrdil že preje poznano hiperbolično odvisnost med količino Al in N ter pojavom krhkosti (sl. 12).

5. Ukrepi za preprečitev nastanka krhkosti

Viri 2 do 7 soglašajo v mnenju, ki ga potrjujejo tudi naša opazovanja, da z žarjenjem ulitkov krhkosti ni mogoče odpraviti.

Aluminij se dodaja v talino zaradi dezoksidacije, afinacije kristalnih zrn, za preprečitev staranja in končno za preprečitev nastanka mehurčkov v jeklenih ulitkih. Krhkosti se lahko izognemo z majhnim dodatkom aluminija v talino, z zmanjšanjem količine dušika v talini in končno s tem, da se prepreči vezava dušika z aluminijem.

Vsebnost 0,05 % Al zadostuje, da se prepreči mehurčavost ulitka, problematična pa postane stvar, če mora litina ostati v ponovci dalj časa. Pri tem zadržanju lahko aluminij iz litine odgori in znova postane mogoč nastanek mehurčkov. Strah pred to nevarnostjo je glavni razlog, da najdemo v litini preveliko količino aluminija.

Pri izpiranju jeklene taline z argonom se količina dušika v talini ne spremeni (12, 13), pri vakuumiranju pa pade količina dušika za 60 do 80 % (14). To je zadosti, da se prepreči nevarnost tvorbe AlN po mejah primarnih zrn, vendar prihaja vakuumiranje v poštev le v posebnih primerih. Intenzivno kuhanje taline v žilavilni periodi zmanjša količino dušika v talini, vendar je težko doseči vsebnost pod 0,01 % (7). Jeklena talina, ki je bogata z aluminijem, pa absorbira dušik in je zato težko ohraniti nizko vsebnost tega elementa pri daljšem stanju.

Tako torej ni enostavne možnosti, da se zmanjša količina N v talini, zato ostaja kot najbolj primerna možnost, da se veže dušik z elementom, ki je močnejši nitridotvorec od aluminija. Najprimernejši tak element je titan (3, 4, 5). Titan pobere iz taline najprej dušik, nato se veže s kisikom in končno se veže tudi z žveplom, medtem ko nastaja titanov karbid le s precipitacijo iz avstenita. Dodatek titana nekoliko zmanjša mehanske lastnosti litine, podoben učinek ima tudi cirkonij (4). Isti vir navaja, da imajo pozitiven vpliv tudi cer in mišmetal, vendar ju je potrebno zelo pazljivo dozirati. V večji množini lahko povzročita drugo obliko interkristalne krhkosti. Njun nedostatek je tudi v tem, da se zelo energično vežeta s kisikom in žveplom, zato je težje precizno doziranje.

Tabela 3 — Količine nekaterih sestavin v preizkusnih litinah (%)

Vzorec	Al _i	N _{tot}	Ti _{tot}	O	N kot AlN	Delež N, vezan v AlN
1A	0,16	0,012	—	0,0068	0,0109	90
1B	0,17	0,0124	—	0,0082	0,0093	75
2A	0,30	0,0126	—	0,0064	0,0108	85
2B	0,33	0,0127	—	0,0061	0,0099	72
3A	0,26	0,0154	0,065	0,0070	0,0017	11
3B	0,27	0,0152	0,075	n. d.	0,0011	7
4A	0,078	0,0158	0,030	0,057	0,0045	28
4B	0,032	0,0196	0,028	0,023	0,0056	28

n. d. — ni določen

Tabela 4 — Mehanske lastnosti preizkusnih litin

Vzorec	Meja plastičnosti kp/mm ²	Trdnost kp/mm ²	Raztezek %	Kontrakcija %	Žilavost ¹ kp/cm ²	Upogib
1A	32,9	56,1	13,7	15,6	3,7	90°
1B	32,9	57,2	16,5	16,7	5,1	80°
2A	32,8	56,3	10,8	10,5	4,4	80°
2B	31,7	55,8	12,4	14,2	4,4	90°
3A	34,5	56,3	20,8	30,8	3,7	180°
3B	33,4	57,1	19,7	27,2	2,9	180°
4A	34,1	56,2	22,0	33,8	5,1	180°
4B	30,6	47,6	25,2	35,8	7,2	180°

¹ Žilavost je aritmetično povprečje treh preizkušancev

V viru 2 najdemo trditev, da je cirkonij brez vpliva na interkristalno krhkost, drugod so podatki, da dodatek cirkonija povzra žilavost (15), vendar dosegamo najboljši učinek z obdelavo jeklene litine s kompleksnim dezoksidantom, ki ugodno vpliva tudi na obliko in porazdelitev oksidnih in sulfidnih vključkov.

Če rezimiramo vse te podatke, pridemo do sklepa, da je pričakovati največji uspeh od obdelave taline s titanom. Zato smo učinek titana tudi praktično preverili. Pripravili smo 4 vzorce jeklene litine, kvalitete C. 0501. Količina aluminija, dušika, titana in AlN je navedena v tabeli 3, v tabeli 4 pa mehanske lastnosti litin. Pri trdnosti in plastičnosti ni razlike, ki bi bila lahko v zvezi z različno količino aluminija. To potrjuje podatke iz industrijskih talin in podatke iz literature. Povečani aluminij nekoliko zmanjša raztezek in kontrakcijo, četudi ne povzroči pomembnih razlik v količini AlN. To je znak, da gre za učinek utrditve ferita z raztopljenim aluminijem. Z dodatkom titana samega ali v kombinaciji s CaSi pa dosežemo povečanje kontrakcije za več od 100 %, povečanje raztezka za tretjino do dveh tretjin in zagotovimo upogib 180°. Zanimivo je, da dodatek titana žilavost nekoliko zmanjša, v kombinaciji s CaSi pa žilavost poveča. Mogoče je to posledica spremembe oblike ali porazdelitve vključkov. To ugotovitev, ki je lahko obetajoča s stališča žilavosti, bi bilo potrebno preveriti.

Pri mikroskopski preiskavi smo v vzorcih 1 in 2 opazili značilne ploščice AlN po kristalnih mejah, v vzorcih 3 in 4 pa značilna, večinoma kockasta zrna titanovega nitrida rožnate barve.

Če iz tega poizkusa povzamemo ugotovitve, ki so pomembne za tehnološko prakso, lahko ugotovimo, da s čakanjem v ponovci raste količina dušika v litini, istočasno pa pada količina aluminija. Vezavo dušika v titanov nitrid lahko dosežemo le pri dodatku, ki presega teoretično potrebnega. Ker je v industrijskih jeklenih litinah največ približno 0,013 % N, se je mogoče izogniti interkri-

stalni krhkosti z dodatkom 0,05 do 0,06 % Ti, vendar je kljub temu potrebno litino dezoksidirati z aluminijem.

ZAKLJUČEK

Z metalografsko in kemijsko preiskavo preizkušancev, ki so imeli interkristalni prelom, smo ugotovili, da imajo litine nezadostno plastičnost zaradi prisotnosti aluminijevega nitrida po mejah dendritnih zrn. Iz porazdelitve ploščic AlN v litini, iz njihove lege na dendritnih mejah in iz velikosti sklepamo, da nastajajo neposredno iz taline. Trdno jeklo je vedno siromašnejše z dušikom in aluminijem kot preostala talina. Bogatenje taline doseže med strjevanjem litine tako stopnjo, da je preokračena topnost v talini in neposredno iz nje nastajajo ploščice AlN. Te se odlagajo v ugodnih pogojih v meddendritne prostore, zato imajo včasih na prelomih dendritno porazdelitev.

Pri dolgotrajnem ogrevanju litine pri temperaturi do 1300 °C prihaja do koagulacije ploščic aluminijevega nitrida po mejah zrn. Koagulacija pa je v tehnoloških pogojih žarjenja premajhna, da bi se krhkost odpravila.

Interkristalna krhkost se da preprečiti z zmanjšanjem količine dušika in aluminija v litini ali pa z vezavo dušika z močnejšim nitridotvorncem, kot je aluminij. Količino dušika je mogoče zmanjšati le z vakuumiranjem litine, kar pride v poštev le v posebnih primerih. Zaradi nevarnosti poroznosti je težko doseči, da bo v litini največ 0,05 % Al, pri čemer ni nevarnosti za pojav interkristalne krhkosti. Zato je najprimernejša vezava dušika z nitridotvorncem, močnejšim od aluminija. Preizkusi so pokazali, da se da interkristalna krhkost preprečiti z dodatkom 0,05 do 0,06 titana v litino, ki je bila pred tem zadostno dezoksidirana z aluminijem.

Literatura:

1. C. H. Lorig in A. R. Ewans: Trans. Am. FS 55, 1947, 160 do 174, Loc. cit. ref. 5
2. B. C. Woodfine in A. G. Quarrell: Effect of Aluminum and nitrogen on the occurrence of intergranular fracture in steel castings containing aluminum and nitrogen; Journal of ISI 195, 1960, 400—414
3. J. A. Wright in A. G. Quarrell: Effect of chemical composition on the occurrence of intergranular fracture in plain carbon steel castings; Journal of ISI 200, 1962, 299—307
4. F. K. Nauman in K. Engler: Muschliger Bruch beim Stahl, seine Ursachen und Bildungsbedingungen; Stahl und Eisen 82, 1962, 610—621
5. V. Cristina: Muschelbruchbildung beim vergüteten Chrom-Nickel Molybden Stahlguss; Giesserei 50, 1962, 802—807
6. M. T. Leger: Diagnostic et remede de la fragilisation par precipitation de nitride d'aluminium dans une piece en acier; Fonderie 359, 1976, 107—108
7. V. G. Fedorov: Pričini pojavljenja mrežkristaličeskikh treščin v stalnih otlivkah; Litejnoje Proizvodstvo, 1972, št. 7, 7—10

8. F. K. Nauman: Beitrag zur Frage der Bildung von Muschlicher Bruch in Stallegguss; Archiv Eisenhüttenwesen 35, 1964, 1009—1010
9. F. Vodopivec, M. Gabrovšek in B. Ralič: Solution of eutectic niobium carbonitride in austenite in mild steel; Metall Science 9, 1975, 324—326
10. F. Vodopivec, M. Gabrovšek in M. Kmetič: O vzroku stabilnosti eutektičnega niobijevega karbonitrida pri ogrevanju varivega jekla; Zelezarski zbornik 10, 1976, 193—198
11. P. König, W. Scholz in H. Ulmer: Stickstoff in Aluminium beruhigten mit Vanadin und Stickstoff legierten schweisbaren Baustählen mit rd 0,2 % C und 1,5 % Mn; Archiv Eisenhüttenwesen 32, 1961, 541—556
12. H. Bächtold in W. Waldvogel: Erfahrungen in der Stahlgießerei beim Spülen von Schmelzen mit Argon in der Giesspfanne; Giesserei 56, 1969, 313—318
13. J. Arh: Uvajanje prepihovanja jeklene taline v ponvi s plinastim argonom; Zelezarski zbornik 6, 1972, 1—9
14. A. Prešern: Uvajanje vakuumske metalurgije; Zelezarski zbornik 4, 1970, 247—257
15. G. A. Feljkov, A. A. Šerstjuk in V. A. Feljkov: Kompleksnoje modificirovanie litij stali; Metall. Term. Obrab. Metallov, 1975, št. 12, 49—51

ZUSAMMENFASSUNG

Durch die metallographische und chemische Untersuchungen der Proben mit einem interkristallinen Bruch haben wir festgestellt, dass die ungenügende Plastizität des Stahlgusses der Anwesenheit von Aluminiumnitrid an den Grenzen der dendritischen Körner zuzuschreiben ist. Aus der Verteilung der AlN Plättchen im Stahlguss, aus ihrer Lage an den dendritischen Grenzen und aus der Grösse kann geschlossen werden, dass diese unmittelbar aus der Schmelze entstehen. Der erstarrende Stahl ist immer ärmer an Stickstoff und Aluminium als die verbleibende Schmelze. Die Anreicherung der Schmelze während der Erstarrung des Stahles erreicht einen solchen Grad, dass die Löslichkeit von AlN in der Schmelze überschritten wird und die AlN Plättchen werden unmittelbar aus der Schmelze ausgeschieden. Diese lagern sich bei günstigen Bedingungen in die zwischendendritischen Plätze, so haben diese manchmal auf den Bruchflächen eine ausgeprägte dendritische Verteilung.

Bei der langzeitigen Erwärmung des Stahlgusses auf der Temperatur von 1300 °C koagulieren diese Aluminiumnitridplättchen an den Korngrenzen. Diese Koagulation ist bei den technologischen Glühungsbedingungen zu klein um die Sprödigkeit abzubauen.

Die Interkristalline Sprödigkeit kann durch die Verminderung des Stickstoff- und Aluminiumgehaltes im Stahlguss, oder durch die Bindung von Stickstoff mit einem stärkeren Nitridbildner als Aluminium vermindert werden. Der Stickstoffgehalt ist vom Stahlerzeugungsverfahren abhängig. Wegen der Gefahr der Volumenporosität ist es schwierig einen genügend kleinen Aluminiumgehalt von 0,050 % Al zu halten, womit die Gefahr der interkristallinen Sprödigkeit beseitigt würde. Es ist zweckmässiger den Stickstoff an einen stärkeren Nitridbildner als Aluminium zu binden. Die Untersuchungen zeigten, dass die interkristalline Sprödigkeit mit dem Zusatz von 0,05 bis 0,06 % Titan im Stahlguss, wenn diese mit Aluminium genügend desoxydiert wird, verhindert werden kann.

SUMMARY

Metallographic and chemical investigation of samples with intercrystalline fracture revealed that cast alloys exhibit insufficient plasticity due to the presence of aluminium nitride on the boundaries of dendritic grains. Distribution of AlN plates in the cast steel, their position on the boundaries of dendrites, and their sizes suggest that they are formed directly from the melt. The solidified steel is always poorer on nitrogen and aluminium than the rest melt. Enrichment of these elements in the melt during solidification reaches such a degree that the solubility limit is exceeded and thus AlN plates are precipitated directly from the melt. They precipitate in favourable conditions in the interdendritic spaces therefore they exhibit sometimes pronounced dendritic distribution on the fractures.

Long annealing of cast steel at 1300 °C causes coagula-

tion of aluminium nitride plates on the grain boundaries. Coagulation in technological conditions of annealing is too small to remove the embrittlement.

The intercrystalline embrittlement can be prevented by the reduced amounts of nitrogen and aluminium in the melt or by binding nitrogen to stronger nitride-forming elements than aluminium. The amount of nitrogen can be reduced only by vacuum-treating of the melt which can be used only in special cases. Due to danger of porosity, it is difficult to keep aluminium below 0,05 % which would prevent the intercrystalline embrittlement. Thus only binding nitrogen to stronger nitride-forming elements remains as a suitable measure. Experiments showed that addition of 0,05 to 0,06 % titanium to the melt can prevent the intercrystalline embrittlement. But the melt must be previously sufficiently deoxidized by aluminium.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании химического анализа и металлографического испытания образцов с межкристаллическим изломом установлено, что недостаточную пластичность показали образцы литой стали у которых по границам дендритных зерен обнаружены нитриды алюминия. По распределению пластинок алюминиевых нитридов в литье, расположенно по границам дендритов и по их величине заключили, что эти пластинки образовались непосредственно из расплава стали. Закристаллизованная сталь содержит всегда меньше азота и алюминия чем остаточный расплав. Обогащение расплава достигает во время кристаллизации литья такую степень, что получается превышение степени способности растворимости в расплаве, и из расплава непосредственно выделяются пластинки AlN. Эти пластинки откладываются при благоприятных условиях в промежуточном дендритном пространстве, из-за чего имеют изломы иногда типоводендритное распределение. При продолжительном стальных отливок при т-х до 1300° происходит коагуляция

пластинок алюминиевых нитридов по границам зерен, но для устранения хрупкости эта коагуляция при технологических условиях нагрева недостаточна. Межкристаллическую хрупкость можно избежать с уменьшением количества азота и алюминия в расплаве, или же соединением азота с более сильным нитридообразующим элементом чем алюминий. Количество азота можно уменьшить только вакуумированием литья, но это возможно лишь в отдельных примерах. Из-за опасности пористости литья достижение содержания алюминия не более 0,05 % Al представляет затруднение, хотя при таком содержании алюминия нет опасности появления межкристаллической хрупкости. Поэтому предпочтается связь азота с более сильным нитридообразующим элементом чем алюминий. Исследования показали, что межкристаллическую хрупкость можно также избежать с добавкой 0,05—0,06 % титана в расплав, который был предварительно хорошо раскислен с алюминием.