

Študij metodike določevanja karbonitridov v mikrolegiranih jeklih

UDK: 66g.14.018,2:66g — 153.65
ASM/SLA: AY — n, J23, Nb, Eg — d35

A. Osojnik, T. Lavrič, F. Vodopivec



Študij določevanja karbonitridov niobija in vanadija v mikrolegiranih konstrukcijskih jeklih različnih toplotnih obdelav. Sistematične raziskave kemične in elektrokemične izolacije. Analiza vzrokov delnih izgub delcev manjših dimenzij pri različnih postopkih izolacije. Primerjava in ocena posameznih postopkov. Določitev deleža vezanega niobija in vanadija pri temperaturah izločilnega žarjenja jekel od 500° do 1200° C.

UVOD

Sistematičen študij določevanja karbonitridov v mikrolegiranih jeklih se je pokazal kot nujnost, saj so za učinkovito delovanje mikroelementov odločujoči velikost, porazdelitev in količina izločenih karbonitridov. Ti parametri so odvisni od toplotne obdelave in predelave mikrolegiranih jekel in so nujno potrebni pri študiju in raziskavah v zvezi z mehanizmom utrditve in izločanja v določenem temperaturnem območju ter za doseg optimalnih mehansko-tehnoloških lastnosti mikrolegiranih jekel.

Ločitev izločenih faz od osnovne mase lahko izvršimo na več načinov. Želja je, da pri postopku izolacije izločki ne utrpijo sprememb ne v sestavi in ne v količini. V glavnem poznamo tri metode izolacije faz od osnovnega materiala:

- izolacija z mineralnimi kislinami,
- izolacija z raztopino halogena v organskem topilu,
- elektrokemična izolacija.

Uspešnost ugotavljanja faz s posameznimi postopki je zelo odvisna od velikosti delcev, sestave in kemične stabilnosti posamezne izločene faze ter od sestave in toplotne obdelave jekla.

Problematična je predvsem kvantitativna izolacija delcev manjših dimenzij, ki nastajajo pri

nižjih temperaturah izločilnega žarjenja jekel, zaradi manjše kemične stabilnosti drobnih delcev z relativno veliko površino v različnih kemičnih reagentih in zaradi izgub pri filtraciji po raztapljanju osnovne mase železa. Slednje ne pride v poštev pri postopku elektrokemične izolacije, kjer filtracija ni potrebna, ker ostane izolat v večini primerov na vzorcu in ga z vzorca odstranimo z ultrazvokom. Le v posameznih primerih je del izolata fino dispergiran v celotnem elektrolitu in je lahko vzrok delnih izgub.

Vzporedno z razvojem in uporabo mikrolegiranih konstrukcijskih jekel je postala tudi omenjena problematika metodike predmet raziskav številnih avtorjev^{1 do 9}. Glede na veliko odvisnost dobljenih rezultatov od pogojev dela, sestave in toplotne obdelave vzorcev ter odvisno od razvoja aparativne tehnike in možnosti identifikacije posameznih faz, so razumljive tudi deloma nasprotujoče si ugotovitve posameznih avtorjev. Vendar dajejo rezultati raziskav v glavnem ugodne rešitve omenjene problematike.

NAČIN RAZISKOVANJA IN PREISKOVANI MATERIALI

Eksperimentalno delo smo izvršili na seriji različno toplotno obdelanih vzorcev mikrolegiranih jekel, vrste Niobal 43 in Nioval 47. Jeklo je bilo izvaljano v plošče, debeline 14 mm. Od vsake vrste jekla smo pripravili 20 vzorcev, dolžine 100 mm. Vzorce smo najprej topilno žarili 1 uro pri 1300° C v toku argona, da bi čimbolj zmanjšali škajanje in razogljčenje vzorcev, ter jih nato ohladili v vodi. Zatem smo po dva vzorca hkrati izločilno žarili 1 uro pri temperaturah od 500° C do 1200° C. Enega od dveh enako toplotno obdelanih vzorcev smo uporabili za elektrokemično izolacijo izločenih faz (valj Ø = 10 mm), iz drugega pa smo pripravili ostružke za študij kemične izolacije. Zaradi primerjave rezultatov smo zavrgli zunanjo plast do debeline valja Ø = 10 mm in uporabljali za poskuse samo ostružke notranje plasti.

Kemična analiza preiskovanih jekel je prikazana v tabeli 1.

A. Osojnik, dipl. ing. kemije, samostojna raziskovalka na Metalurškem inštitutu

T. Lavrič, dipl. ing. kemije, samostojna raziskovalka na Metalurškem inštitutu

Dr. F. Vodopivec, dipl. ing. metalurgije, samostojni raziskovalec na Metalurškem inštitutu

Tabela 1: Kemična sestava preiskovanih jekel

Element v %	Niobal 43	Nioval 47
Vrsta jekla		
C	0,19	0,19
Si	0,52	0,44
Mn	1,52	1,46
Cu	0,20	0,16
Al	0,075	0,039
Nb	0,061	0,062
V	—	0,059
N	0,012	0,012

Študirali smo različne metode kemične in elektrokemične izolacije z različnimi reagenti v različnih pogojih raztapljanja in preverjali izgube, predvsem delcev manjših dimenzij, v različnih reagentih in z različnimi filtrirnimi sredstvi.

Količino vezanih elementov v izolatu smo določali fotometrično. Za orientacijo smo z elektronskim mikroskopom določili tudi velikost izločenih delcev, oziroma njihovo procentualno porazdelitev.

Na osnovi rezultatov številnih predhodnih poskusov smo opustili sistematičen študij tistih postopkov izolacije, ki že v začetni fazi niso imeli perspektiv za ugodno rešitev.

Od metod kemične izolacije z mineralnimi kislinami smo preskusili izolacijo s 6N klorovodikovo kislino⁵ in fosforno kislino (2 + 1)^{6,7,8}. Prvi način smo opustili predvsem zaradi dolgotrajnega raztapljanja vzorcev brez mešanja pri nižjih temperaturah.

Od metod kemične izolacije s halogeni v organskih topilih smo študirali:

- izolacijo z raztopino broma v metilacetatu,
- izolacijo z raztopino broma v metanolu,
- izolacijo z raztopino joda v metanolu.

V okviru poskusov smo varirali pogoje raztapljanja, pri čemer smo spreminjali zatehto vzorca, volumen in koncentracijo topila, temperaturo in čas raztapljanja ter študirali vpliv vode, atmosfere in mešanja raztopine na obstojnost izločenih faz pri čimbolj učinkovitem raztapljanju osnove.

Vzporedno smo pri enakem načinu in pogojih izolacije (jod — metanol) preskušali kvantitativnost filtracije izoliranih delcev z uporabo membranskih filtrov različnih velikosti por (membranski filter iz regenerirane celuloze, velikost por 200 nm, 35—20 nm, 20—10 nm, 10—5 nm, pod 5 nm) ter ugotavljali eventualne izgube delcev manjših dimenzij pri filtraciji različnih količin in velikosti delcev izločenih karbonitridov niobija in vanadija.

Študij elektrokemične izolacije smo pričeli s snemanjem polarizacijskih krivulj osnovne mase obeh vrst mikrolegiranih jekel v dveh različnih elektrolitih, katerih sestavo kaže tabela 2.

Tabela 2: Sestava elektrolitov za izolacijo V — in Nb — karbonitridov

Elektrolit	Sestava	pH
KBr ¹⁰	3 % KBr, 1 % askorbinska kislina	2,5
KCl-Na-citrat-HCl ¹¹	10 % KCl, 2,5 % Na-citrat, 10 % HCl	0,6

Najprej smo izolirali vse vzorce v elektrolitu KBr, ki je kemično bolj nevtralen in zato ugodnejši za kvantitativno izolacijo izločenih faz. Naknadno pa smo zaradi slabih rezultatov pri izolaciji Nb — karbonitridov uporabili še elektrolit KCl—Na-citrat—HCl.

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali model elektrolitske celice po Koch-Sundermannu in potenciostat firme Wenking. Povprečni anodni potencial elektrokemičnega raztapljanja jekel je bil v KBr-elektrolitu — 380 mV, v KCl-Na-citrat-HCl-elektrolitu pa — 320 mV. Povprečna gostota toka je znašala v obeh elektrolitih 23 mA/cm².

Na osnovi ocene velikosti delcev pri različnih temperaturah izločilnega žarjenja smo velik del poskusov izvršili predvsem z vzorci, ki so bili žarjeni pri temperaturah od 500° do 700°, kjer sta zaradi večjega deleža delcev manjših dimenzij kvantitativna filtracija in obstojnost izločenih faz v kemičnih reagentih najbolj problematični.

POTEK RAZISKAV IN REZULTATI

Rezultati eksperimentalnih poskusov določanja velikosti delcev izločenih faz pri različnih temperaturah izločilnega žarjenja so pokazali, da se ta giblje v območju od približno 10 nm do 250 nm, pri čemer je delež delcev manjših dimenzij, kot je splošno znano, večji pri vzorcih, ki so bili žarjeni pri nižjih temperaturah.

Najprej smo ugotavljali vpliv membranskih filtrov različnih velikosti por na kvantitativnost in čas trajanja filtracije izoliranih delcev pod sicer enakimi pogoji kemične izolacije. Z uporabo gostejših membranskih filtrov se podaljša čas filtracije, kot je razvidno iz tabele 3. Zadnja filtra za stalno delo nista primerna in sta služila le za to, da smo ugotovili, ali je vzrok izgub delcev nekvantitativna filtracija ali neobstojnost delcev manjših dimenzij v reagentu za raztapljanje osnovne mase jekla.

Rezultati za vezani niobij so pri uporabi membranskega filtra velikosti por 20—10 nm za približno 10 % višji kot pri uporabi membranskega

Tabela 3: Čas trajanja filtracije skozi membranske filtre različnih velikosti por

Velikost por v nm	Čas filtracije v h
200	0,1
35—20	0,4
20—10	1
10—5	3
< 5	8

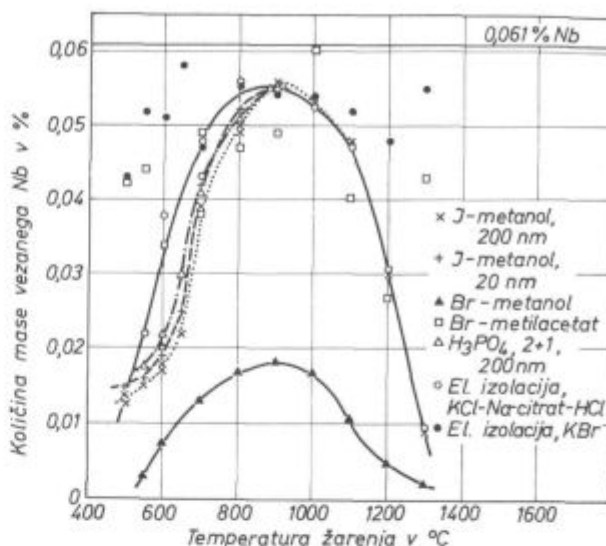
filtra velikosti por 200 nm, in to pri vzorcih, ki so bili izločilno žarjeni pri temperaturah pod 800°C. Uporaba filtrov še manjših velikosti por ni pokazala bistvenega zvišanja rezultatov, zato je njihova uporaba zaradi dolgega časa filtracije brez smisla. Dobljeni rezultati so grafično prikazani na sliki 1.

Pri določevanju vanadijevih izločkov smo dobili pri uporabi vseh membranskih filtrov pri vseh vzorcih, žarjenih v celotnem temperaturnem območju, enake rezultate v okviru eksperimentalne napake. To kaže na razkroj manjših delcev izločenega vanadijevega karbonitrída v raztopini jod-metanol. Uporaba specialnih membranskih filtrov manjših velikosti por nima več nobenega vpliva na zmanjšanje izgub izločenih delcev manjših dimenzij in le podaljšuje čas analize.

Naslednji poskusi naj bi prikazali obstojnost izločenih faz v različnih kemičnih reagentih. Ker smo pri vseh poskusih uporabljali enak način filtracije, lahko pripišemo razlike v rezultatih le razkroju posameznih izločkov v različnih kemičnih reagentih, oziroma napakam zaradi nepopolnega raztapljanja osnove ali izpadanja v osnovni masi sicer raztopljenih elementov zaradi hidrolize in drugih stranskih reakcij. Izjema je postopek elektrokemične izolacije, kjer izolata ne filtriramo, pač pa ga odstranimo z vzorca z ultrazvokom.

Na sliki 1 so grafično prikazani rezultati za vezani niobij, ki smo ga določili v izolatu z različnimi postopki izolacije mikrolegiranega jekla vrste Niobal 43 v temperaturnem območju izločilnega žarjenja od 500°C do 1200°C.

Rezultati kažejo, da sta elektrolitska izolacija z elektrolitom KBr in kemična izolacija z raztopino broma v metilacetatu neprimerni za določitev Nb — karbonitrída v mikrolegiranih jeklih. Rezultati za vezani niobij so visoki in ne kažejo nobenega logičnega zaporedja glede na toplotno obdelavo jekel. Nenavadno je visoka količina mase vezanega niobija v vzorcu, ki je bil samo topilno ogrevan 1^h pri 1300°C in ohlajen v vodi. Verjetno je temu vzrok hidroliza, zaradi česar dobimo del niobija, ki je sicer raztopljen v jeklu, kot produkt hidrolize v ostanku po izolaciji. Pri raztapljanju jekla z brom-metilacetatom se verjetno tvori zaradi burne začetne reakcije voda kot produkt



Slika 1

Primerjava različnih postopkov izolacije karbonitridov niobija

Fig. 1

Comparison of various isolation methods for niobium carbonitrides.

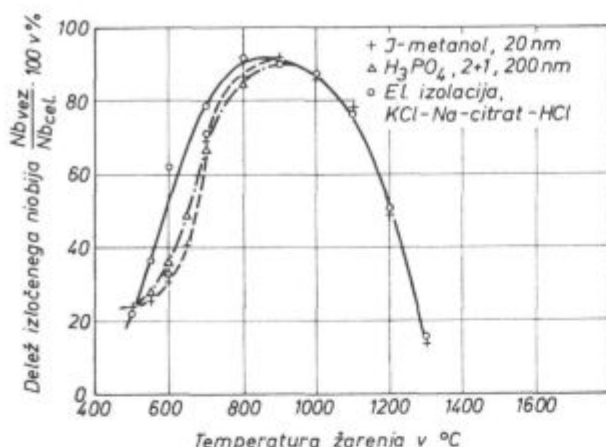
stranskih reakcij¹² in hidrolizira iz elektrolita anodno raztopljen niobij, ki je sicer v vzorcu v trdni raztopini.

Prav tako so nepravilni rezultati, ki smo jih dobili z izolacijo z raztopino broma v metanolu. Rezultati kažejo sicer logično zaporedje glede na toplotno obdelavo vzorcev, vendar so v primerjavi z ostalimi postopki izolacije znatno preniški zaradi delnega razkroja niobijevega karbonitrída v raztopini brom-metanol.

Ostali postopki izolacije, tj. elektrolitska izolacija z elektrolitom KCl-Na-citrat-HCl, izolacija z raztopino jod-metanola in kemična izolacija s fosforno kislino dajejo približno enake rezultate za vezani niobij pri vzorcih, ki so bili žarjeni pri temperaturah nad 800°C. Večja odstopanja opazujemo le v temperaturnem območju izločilnega žarjenja med 600°C in 700°C, zaradi delnega razkroja najmanjših delcev niobijevega karbonitrída v fosforni kislini, oziroma jod-metanolu.

Na sliki 2 prikazujemo delež vezanega niobija v temperaturnem območju izločilnega žarjenja od 500°C do 1200°C za vse tri postopke izolacije, ki so se pokazali kot primerni za izolacijo niobijevih karbonitridov v mikrolegiranih jeklih. Maksimalni delež izločenega niobija znaša 90 % celotnega niobija v jeklu pri temperaturi izločilnega žarjenja jekla 800°C.

Na sliki 3 prikazujemo rezultate za vezani vanadij, ki smo ga določili v izolatu z različnimi postopki izolacije mikrolegiranega jekla Nioval 47 v temperaturnem območju izločilnega žarjenja od 500°C do 1200°C.

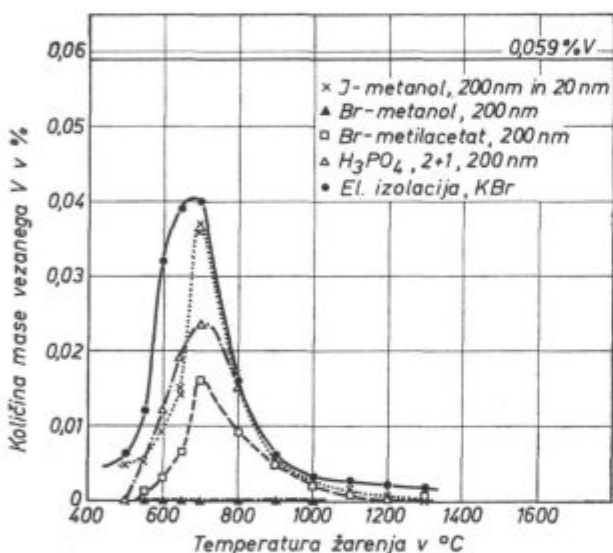


Slika 2

Delež izločenega niobija v odvisnosti od temperature žarjenja

Fig. 2

Portion of precipitated niobium depending on the annealing temperature.



Slika 3

Primerjava različnih postopkov izolacije karbonitridov vanadija

Fig. 3

Comparison of various isolation methods for vanadium carbonitrides.

Iz rezultatov je razvidno, da se vanadijevi izločki v raztopinah broma v metanolu popolnoma razkroje, neobstoječi so tudi v raztopinah broma v metilacetatu in fosfori kislini. Izolacija z jod-metanolom daje enake rezultate kot elektrolitska izolacija v elektrolitu KBr za vzorce, ki so bili žarjeni pri temperaturah nad 700°C, medtem ko so rezultati za vezani vanadij, izločen pri nižjih temperaturah, znatno nižji. Maksimalni delež izločenega vanadija dobimo pri temperaturi izločilnega žarjenja 700°C in znaša po enournem žarjenju jekla le 68 % celotnega vanadija v jeklu. Z izolacijo z jod-metanolom je ta delež še manjši

in znaša 63 %, s fosfori kislini 40 % in z izolacijo z brom-metilacetatom le 27 % celotnega vanadija v jeklu.

Dobljeni rezultati kažejo, da je stabilnost vanadijevih izločkov v kemičnih reagentih znatno manjša od niobijevih ter da je elektrolitska izolacija v nevtralnem elektrolitu KBr najprimernejša metoda izolacije za določevanje vezanega vanadija.

SKLEPI

V okviru raziskave smo s sistematičnim študijem metodike kemične in elektrokemične izolacije prispevali k reševanju problematike določanja izločenih vanadijevih in niobijevih faz v mikrolegiranih jeklih različnih toplotnih obdelav.

Problematično je predvsem določanje delcev manjših dimenzij, ki nastajajo pri nižjih temperaturah žarjenja jekel, zaradi manjše stabilnosti teh v različnih kemičnih reagentih in zaradi izgub pri filtraciji. To velja predvsem za vanadijeve izločke, ki so kemično manj stabilni kot niobijevi. Pri izolaciji niobijevih izločkov pa je problematična tudi hidroliza tistega dela niobija, ki je v jeklu v trdni raztopini in ga zaradi hidrolize anodno raztopljenega niobija določimo v izolatu.

Ugotovili smo, da nastanejo izgube majhnih delcev vanadijevega karbonitrida že pri raztapljanju osnovne mase jekla v kemičnih reagentih, zato dodatni ukrep za zmanjšanje izgub pri filtraciji z uporabo membranskih filtrov manjših velikosti por nima nobenega smisla in le podaljšuje čas analize. Pri izolaciji niobijevga karbonitrida, ki je kemično bolj stabilen, pa je uporaba gostejšega membranskega filtra upravičena.

Z metodo elektrokemične izolacije v primer nem elektrolitu ne opažamo izgub delcev manjših dimenzij v celotnem temperaturnem območju izločilnega žarjenja jekel. Je pa ta metoda izolacije aparativno bolj zahtevna in časovno daljša ter jo uporabljamo predvsem v primerih, kjer ostale metode ne dajejo pravilnih rezultatov.

Literatura

1. P. König, W. Scholz, H. Ulmer: Wechselwirkung von Aluminium, Vanadin und Stickstoff in aluminium-beruhigten mit Vanadin und Stickstofflegierten schweißbaren Baustählen mit rd. 0,2 % C und 1,5 % Mn, Archiv für das Eisenhüttenwesen 32, 8, 1961, 541-556.
2. L. Brhaček, V. Mayer, H. Tuma: Karbide a intermetallické fáze v ocelích, Statni nakladatelství technické literatury, Praha, 1964.
3. R. Grimaldi, S. Maneschi, N. Vantini: Elektrolytische Isolierung und Identifizierung durch Röntgen-beugung von Niobkarbid und Niobnitrid in Stählen mit geringer Niobgehalten, Archiv für das Eisenhüttenwesen 38, 5, 1967, 401-406.
4. K. Narita, A. Miyamoto, H. Matumoto: Fundamental Study on Isolation and Determination of Carbide in Steel, Tetsu to Hagane 57, 1, 1971, 68-85.

5. V. di Stefano, P. Marini: Untersuchung von isolierten Carbiden, Nitriden und Carbonitriden in niedriglegierten Stählen, Archiv für das Eisenhüttenwesen 46, 8, 1975, 503—508.
6. K. Narita: Observation, Identification and Determination of Nonmetallic Inclusion and Precipitate in Steel, Transactions of Iron and Steel Institute of Japan 16, 4, 1976, 208—213.
7. K. Narita, A. Miyamoto, H. Iwakiri: The Isolation and the Determination of Carbides in Steel, Transactions of Iron and Steel Institute of Japan 16, 1976, 3, 168—179.
8. K. Narita: Nonmetallic Inclusions Analysis Subcommittee, Transactions of Iron and Steel Institute of Japan 17, 9, 1977, 554—558.
9. G. Preis: Die Ermittlung von Bindungsformen des Stickstoffs in mikrolegierten perlitischen Baustählen mit rd. 0,5 % C, TEW — Technische Berichte 2, 2, 1976, 111—117.
10. W. Koch: Metallkundliche Analyse, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1965.
11. O. Opravil: Erfassung und Gehalt und chemischer Zusammensetzung der δ -Phase in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit rd. 18 % C, 8 % Ni und 2 bis 10 % Mo, Archiv für das Eisenhüttenwesen 45, 4, 1974, 257—261.
12. U. Bohnstedt: Brom — Methanol als Hilfsmittel bei der Oxidisolierung aus Stählen und verwandten Legierungen, Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 199, 2, 1964, 109—117.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird eine systematische Studie der chemischen und elektrolytischen Isolierung und der Bestimmung der Karbonitride von Niobium und Vanadium in mikrolegierten und verschiedenartig wärmebehandelten Stählen behandelt.

Der Schwerpunkt lag vor allem auf der quantitativen Bestimmung der Teilchen kleiner Abmessungen, welche bei niedrigen Temperaturen der Ausscheidungs-glühung entstehen, was sich als problematisch erwiesen hat, gerade wegen der schlechteren Beständigkeit in chemischen Reagenten, und grösserer Verluste beim Filtrieren.

Verschiedene Bedingungen für die Isolierung der Karbonitridphasen in verschiedenen Elektrolyten und

chemischen Reagenten sind studiert worden, die Mengengenauigkeit beim Filtrieren ausgeschiedener Karbonitride mit verschiedenen Filtriermitteln ist überprüft worden, die erhaltenen Ergebnisse sind untereinander verglichen und die optimalen Ausscheidungs- und Bestimmungsbedingungen sind ausgewählt worden.

Auf Grund der umfangreichen experimentellen Arbeit, und der gewonnenen Ergebnisse, ist die Problematik der Isolierung und der Bestimmung der Karbonitridausscheidungen in mit Niobium und Vanadium mikrolegierten Stählen, erklärt worden. Der Anteil des ausgeschiedenen Vanadiums, bzw. Niobiums, bei den Temperaturen der Ausscheidungs-glühung von 500 bis 1200°C ist bestimmt worden.

SUMMARY

The paper presents the systematic study of the chemical and electrolytic isolation and determination of niobium and vanadium carbonitrides in microalloyed structural steel being heat treated in various ways.

The study was concentrated mainly on the quantitative determination of particles of smaller sizes which are formed at lower temperatures of the precipitation annealing of steel which proved to be problematic due to their lower stability in the chemical reagents and due to high losses in the filtration.

Various conditions of the isolation of carbonitride phases in various electrolytes and chemical reagents were

studied, quantitiveness of the filtration of the precipitated carbonitrides with various filtering media was checked, the obtained results were compared, and the optimal conditions for separation and determination were chosen.

Based on extensive experimental work and the obtained results, the problematics of isolation and determination of carbonitride precipitates in microalloyed niobium and vanadium steel was explained, and the portions of precipitated vanadium and niobium were determined in steel which was precipitation annealed between 500 and 1200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено систематическое исследование химической и электролитической изоляции и определения карбонитридов ниобия и ванадия в микросплавных конструкционных сталях при применении различных термических обработок.

Авторы сосредоточили исследование главным образом на количественное определение частиц более мелких размеров, которые образуются при низких температурах дисперсионного отжига сталей, что оказалось проблематично вследствие недостаточной устойчивости мелких частиц в химических реагентах и сравнительно больших потерь при фильтровании.

Авторы работы изучали различные условия изолирования

карбонитридных фаз в различных электролитических и химических реагентах, проверяли количественное состояние фильтрования выделенных карбонитридов с разными средствами для фильтрации, сравнивали полученные результаты и выбрали оптимальные условия для выделения и определения карбонитридов.

На основании обширной экспериментальной работы и полученных результатов, авторы разъяснили проблематику выделения карбонитридов в микросплавных сталях с ниобием и ванадием и определили долю выделенного ванадия, отн. ниобия при температурах дисперсионного отжига сталей между 500° и 1200° C.