

INSTITUTTET FOR METALLÆRE

DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

BYGNING 204 - 2800 LYNGBY

OKSYDATION AF STÅL MED RESIDUALELEMENTER.

E.W.Langer

OXYDATION AF STÅL MED RESIDUALELEMENTER

Ved oxydation af stål ved høj temperatur dannes glødeskal på overfladen bestående af FeO , wüstit, nærmest metallet, dernæst Fe_3O_4 , magnetit, og endelig yderst mod atmosfæren Fe_2O_3 , hæmatit.

Lagenes tykkelse forholder sig almindeligvis som 95 : 4 : 1. Vækstmekanismerne og detaljerne i dannelsesprocesserne er godt kendte for det rene jern, og de genfindes i grove træk ved oxydation af legeringer, hvor der foruden jern findes legeringsstoffer, der kan være enten mere ædle eller mindre ædle end jernet selv.

Som typiske repræsentanter for den mere ædle gruppe skal nævnes Cu, Ni og Sn, der netop findes i stålet, fordi de ikke bortoxideres under stålets fremstilling, og derfor kaldes **residualelementer**; blandt de vigtigste eksempler på de mindre ædle legeringsstoffer kan C, Si og Cr nævnes.

Selvom selektiv oxydation af C og Si er særdeles teknisk vigtige processer (afkulning, dannelse af glasfaser i glødeskallen), så skal dette indlæg dreje sig om effekten af Cu, Ni og Sn. Da de ikke omdannes til oxider under glødeskalsdannelsen, opkoncentreres de i metaloverfladen umiddelbart under glødeskallen, trænger eventuelt særlig hurtigt ind langs med korngrenserne i austenitten, og kan, hvis de danner **smeltefase**, forårsage revnedannelse og dårlig overfladekvalitet i forbindelse med varmdeformation af materialet.

Det er derfor af betydning nærmere at undersøge, hvad der sker med de nævnte tre stoffer under oxydationen, hvorledes de fordeler sig i de ydre lag af stålet, og under hvilke vilkår de er tilbøjelige til at fremkalde korngrensebrud under påvirkning af ydre spændinger. (Dette fænomen

kaldes ofte for "Löfbrüchigkeit", idet det blev iagttaget i forbindelse med slaglodning med messingslaglod af ståledele med indre spændinger for ca. 60 år siden).

Vore undersøgelser kan foreløbig deles op i tre del-projekter:

1. Simulering af oxydations- og diffusionsforløbet på PC computer, (Pawel Malecki, Universitetet i Poznan, Polen)
2. Diffusionseksperimenter i fast fase mellem forud fremstillede legeringer på Cu-basis med Ni og Sn og jern, (Zou Yifan, Universitetet i Guizhou, PRC)
3. Oxydationshastighedsmålinger ved 1100° C i luft for at bestemme, om den parabolske vækstlov følges i praksis, (Søren Rasmussen, Instituttet for Metallære)

Beregninger.

Udgangspunktet her er, at hastigheden af glødeskalsdannelsen følger en parabolsk vækstlov, hvilket stemmer med de fleste eksperimentelle bestemmelser. Der anvendes i beregningerne en værdi for oxydationskonstanten k , hvori der er taget hensyn til de tre forskellige oxiders dannelse.

k er defineret ved:

$$w^2 = 2 \cdot k \cdot t$$

hvor w er tykkelsen af oxidlaget til tiden t , den numeriske værdi er:

$$k = 6.1 \cdot \exp(-40500/RT) \text{ cm}^2/\text{sek}$$

Foran grænsefladen mellem oxid og metal ophobes det i stålet opløste Cu, indtil koncentrationen er steget til mætning, hvilket svarer til fra ca. 6 til 13 %, afhængigt af temperaturen i intervallet ca. 1000° til 1300°C.

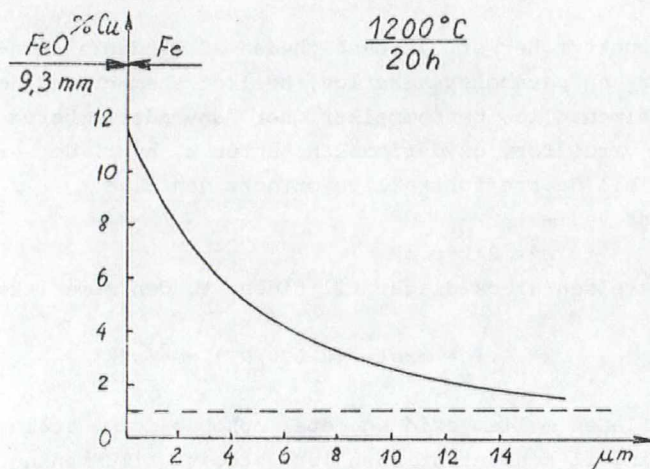
Er oxydationshastigheden nu meget større end diffusionshastigheden, bliver materialet nærmest opslugt, førend der kan nå at ske nogen videre diffusion af Cu indad, og det viser sig da også, at beregningerne resulterer i meget små indtrængninger. Typisk giver en behandling på 20 h ved 1200°C et glødeskalslag på 9,3 mm tykkelse, og det Cu-berigede lag

findes at være 15 μm tykt. Se figur 1.

En massebalance viser, at kun en ringe brøkdel, ca. 1%, af det totale Cu-indhold findes i fast opløsning i stålet. Resten foreligger enten som metalliske indeslutninger med højt Cu-indhold (ca. 95%) i glødeskallen eller som en smeltet film med ca. 95% Cu i grænsefladen mellem metal og oxid.

Den udviklede model tager ikke hensyn til tilstedeværelsen af en smeltefase, og er yderligere baseret på den antagelse, at glødeskallen er fasthæftende til metaloverfladen gennem hele procesforløbet og at den derfor vokser i tykkelse med tiden efter en parabolisk lov.

Modellen bør derfor forbedres i hvert fald på disse punkter.



Figur 1. Beregnet Cu-fordeling i metaloverfladen efter oxydation ved 1200°C / 20 h. Oxidet er 9,3 mm tykt.

Det væsentligste nye, der er fremkommet ved disse beregninger, er:

1. Oxydationen skrider under de valgte forudsætninger meget hurtigere frem end inddiffusionen af Cu i stålet. Der kan af denne grund næppe blive tale om, at varmvævneproblemet kan undgås ved, at Cu forsvinder ind i stålet, førend det kan give en smeltefase i grænsefladen.

2. Stålet er konstant mættet med Cu i grænsefladen metal-/oxid, d.v.s. lokalt er Cu-koncentrationen oppe på fra 6 til 13 %. Tykkelsen af dette lag er dog mindre end 5-10 μm .

Diffusionsforsøg.

Her var grundtanken at forfølge residualelementernes opførsel i overfladen af stålet ved at fremstille Cu-legeringer med fastlagte tilsætninger af Ni og Sn. Det er kendt fra litteraturen, at herved påvirkes både opløseligheden for Cu i austenitten og smeltepunktet for en eventuelt tilstedeværende smeltefase.

Derfor fremstilledes Cu-legeringer med følgende sammensætninger ud fra rene råmaterialer, se tabel 1.

Efter sammensmeltning af legeringerne ud fra rene råmaterialer blev de homogeniseret ved langtidsudglødning, og der blev fremstillet rektangulære prøvestykker ca. 10x10x5 mm

Tabel 1. Cu-legeringer til diffusionspar med Fe.

	Cu w/o	Ni w/o	Sn w/o
Cu	100	-	-
Cu - Sn	97.5	-	2.5
Cu - Sn	95	-	5
Cu - Ni	95	5	-
Cu - Ni - Sn	92	5	3

store. Disse blev sammenspændt med lignende stykker af rent Fe og anbragt i fintpulveriseret aluminiumoxid i tilsvejste stålbeholdere. Diffusionsglødning fandt sted ved temperaturer fra 1000 til 700°C i tidsrum fra 1/2 til 48 timer. Figur 2.



Figur 2. Sammenspændt diffusionspar med åbnet stålbeholder efter diffusionsglødning.

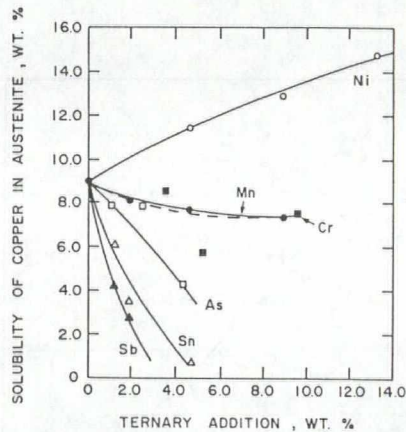
Efter diffusionsglødningen blev stålbeholderne åbnet og de blanke, helt uanløbne prøver gennemskåret til mikroskopundersøgelse.

Cu - Fe.

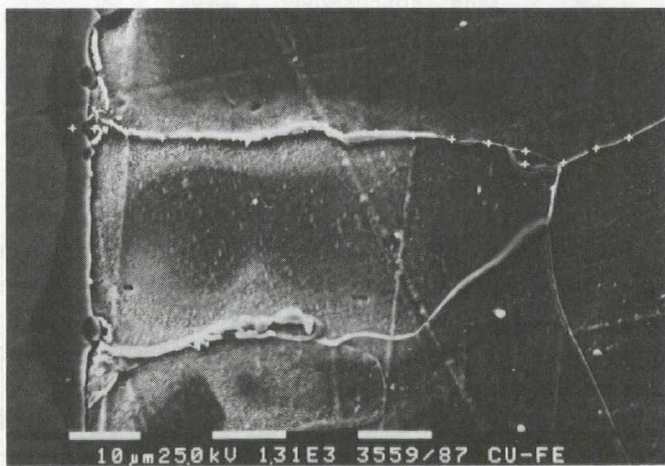
Typiske mikrostrukturer viser kraftig diffusionsindtrængen langs austenitkorngrensene, se fig 4.

For at følge dette, er der foretaget EDAX-analyse ind langs en udvalgt korngrense, og til sammenligning er Cu-indtrængen ind i et korn blevet målt. Se figur 5.

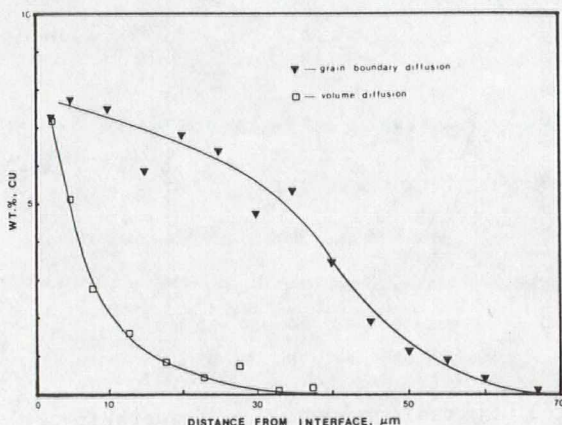
Der er ikke ved 1000°C fundet tegn på optræden af en smeltefase.



Figur 3. Opløseligheden af Cu i austenit ved 1250°C som funktion af tilsatte mængder af et tredje legeringsstof.



Figur 4. Cu - Fe diffusionspar. Yderst t.v. ses Cu-legeringen. Indtrængning langs austenit-korngrænserne. "+" er analyserede steder. 1000°C/14 h SEM

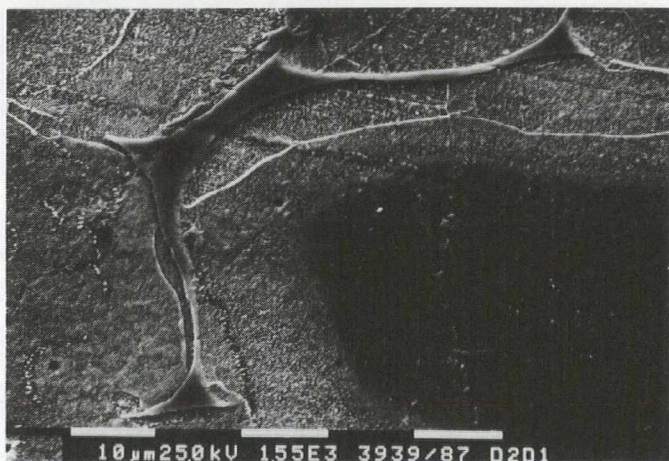


Figur 5. EDAX-målinger af Cu-indhold ind langs korngrænsen i figur 4 og ind igennem et austenitkorn. 1000°C / 14 h.

Cu - Sn.

Tilstedeværelsen af Sn ændrer smeltepunktet for Cu-legeringen, og i overensstemmelse hermed sker der under ca. 930°C korngrænsediffusion ind i austenitten ligesom for rent Cu, medens der for temperaturer over 930°C ses et kraftigt angreb fra smeltefasen.

Mekanismen heri er, at Cu-legeringen fortrinsvis afgiver Cu-atomer til austenitten på begge sider af korngrænsen, og der kan følgelig måles høje koncentrationer af Sn i den resterende smelte. Fra en oprindelig sammensætning af Cu-legeringen på 2,5%Sn kan Sn-procenten stige lokalt til ca.



Figur 6. (Cu-Sn)-Fe diffusionspar. Cu-rig restsmelte trængt ind mellem austenitkornene. Analyse: 11% Sn - 83% Cu - 6% Fe. 1000°C/ 14 h
SEM

12% , se fig.6

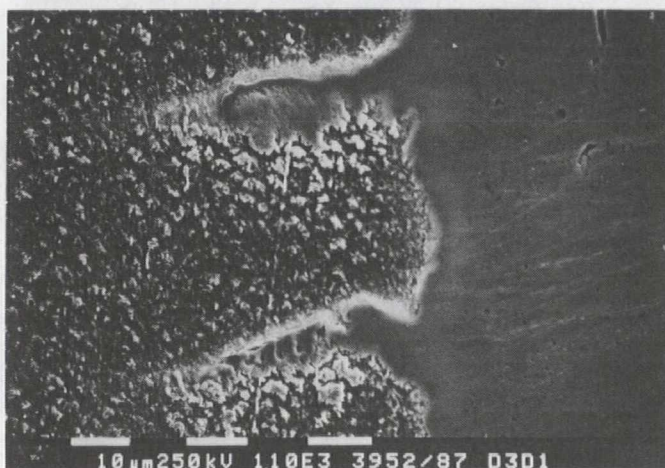
Denne berigning af smeltefasen med Sn sænker smeltepunktet stærkt og bidrager således til risikoen for revnedannelse langs korngrænserne, hvis de udsættes for trækspændinger.

Cu - Ni.

I overensstemmelse med Ni's indvirkning på Cu's opløselighed i austenit og hævnning af smeltepunktet for den Cu-rige fase ses her ingen tegn på smeltefase, men kun en kraftig fastfase-korngrænsediffusion. Se fig.7.

Det er karakteristisk, at der i alle de Ni-holdige prøver observeres en Ni-rig søm mellem Cu-legeringen og Fe. Dennes sammensætning er typisk: 11% Ni - 8% Cu - rest Fe.

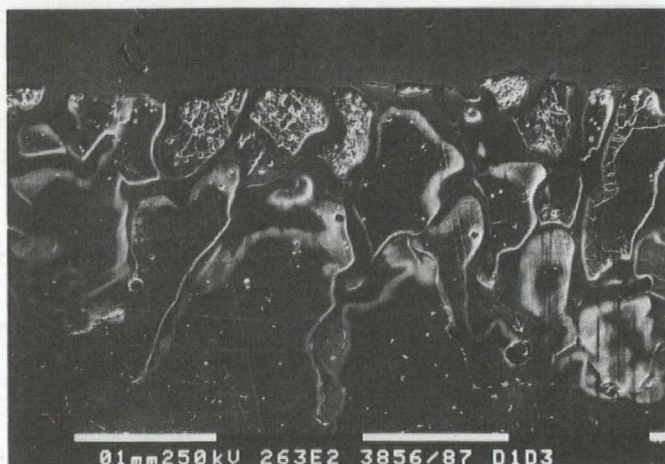
Her sker altså ligesom ovenfor omtalt en fortrinsvis inddiffusion af Cu-atomer i austenitten, således at Ni-atomerne bliver temmelig kraftigt opkoncentrerede lige udenfor.



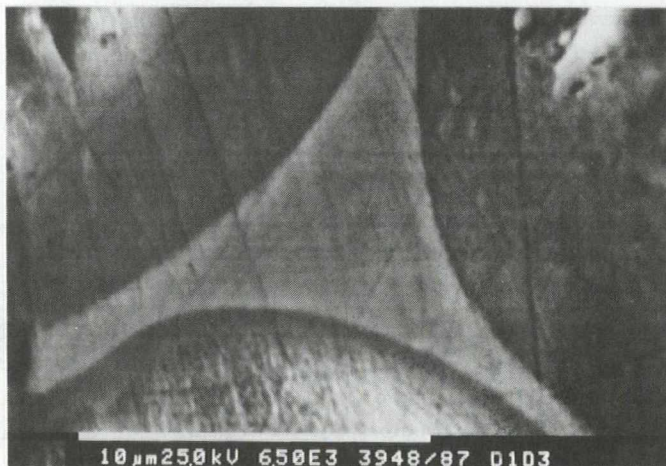
Figur 7. (Cu-Ni)-Fe diffusionspar. Kraftig inddiffusion langs korngrænserne, udskillelser i austenitkornene. En Ni-rig søm ca. 15 μm tyk ses i grænselaget, dens begrænsning mod Cu-legeringen er vist med pile. 1000°C/14 h. SEM

Cu - Ni - Sn.

De første tegn på tilstedeværelse af smeltefase ses for disse sammensætninger over 980 - 1000°C. I alle prøver observeres et kraftigt beriget Ni-holdigt lag med 8 - 13% Ni yderst i grænsefladen mellem Fe og Cu-legeringen, se fig.8 , formentlig hidrørende fra, at der fortrinsvis er gået Cu-atomer i opløsning i austenitten. Dette stemmer med, at små restsmelteområder inde imellem austenitkornene kan iagttages efter diffusion ved 1000°C, se fig.9 , sammensætningen er her målt til: 2% Ni - 13% Sn - 80% Cu - rest Fe.



Figur 8. (Cu-Ni-Sn)-Fe diffusionspar. Cu-legeringen f.o. Kraftig inddiffusion langs korngrænserne, Sn-rig restsmelte langt ind imellem austenitkornene. Se figur 9. 1000°C/14 h SEM



Figur 9. Detail af figur 8. Typisk udseende af smelte, der er trængt ind langs korngrænser. Analyse: 2% Ni-13% Sn-80% Cu- rest Fe. SEM

Sammenfattende viser de indtil nu gennemførte diffusionsundersøgelser:

1. Ved temperaturer, der er for lave til, at der optræder smeltefase, ses kraftig korngrænsediffusion ind i austenitten.
2. Fra Cu-legeringerne med Ni og/eller Sn er det især Cu-atomerne, der opløses i austenitten. Der sker derfor berigning af såvel Ni som Sn i grænsefladen til austenitten.
3. Denne berigning medfører for Sn's vedkommende, at smeltepunktet falder, så at der optræder smeltefase helt ned til ca. 930°C, medens den for Ni's vedkommende ikke fremkalder smeltefase selv ved 1000°C.
4. Når Ni og Sn er til stede samtidigt, kan Ni ikke forhindre, at Sn fremkalder smeltefase. Dette skyldes formentlig, at berigningen af de to stoffer fordeler sig forskelligt: Ni i et lag i grænsefladen, Sn i restsmelten, der trænger ind imellem austenitkornene.

Oxydationsundersøgelser.

Udover at lave modelberegninger, baseret på oxydationskonstanter fra litteraturen, og at undersøge Cu, Ni og Sn's opførsel overfor austenitten, har det betydelig interesse at bestemme oxydationshastigheden for jern under samtidig tilstedeværelse af residualelementer. Det oplyses f. eks. ikke i litteraturen, hvor hurtigt stål oxyderer, når der ligger en film af Cu-rig smeltefase i grænsefladen metal/oxid.

Derfor har vi angrebet dette problem. Til at begynde med må man kunne måle tykkelsen af eller veje oxidet. Begge metoder strander normalt på, at glødeskallen hæfter dårligt til metallet, så at den falder af, enten under selve varmebehandlingen, ved afkølingen til stuetemperatur eller under præparationen til mikroundersøgelse.

I de to første tilfælde sker der en overfladisk videreoxydation af de lavere jernoxider til hæmatit i revner og sprækker, i det sidste kan oxiderne erkendes hver for sig, selv om de ligger anderledes, end da de blev dannet.

Ser man på Pilling-Bedworth forholdet, hvor $P-B > 1$ skulle betyde trykspændinger i oxidet, og hvor $P-B < 1$ svarer til trækspændinger (=revnedannelse), så fås følgende for jernoxiderne:

Tabel 2. Pilling-Bedworth forhold for jernoxider.

FeO ,wüsttit	1,77
Fe ₃ O ₄ ,magnetit	2,10
Fe ₂ O ₃ ,hæmatit	2,14

På baggrund af disse værdier,hvoraf man kunne forvente gunstigere forhold m. h. til vedhæftning af oxiderne inde i huller etc.,hvor spændingerne ville holde dem plads, har vi undersøgt forskellige geometrier og foretaget oxydationsforsøg med disse.

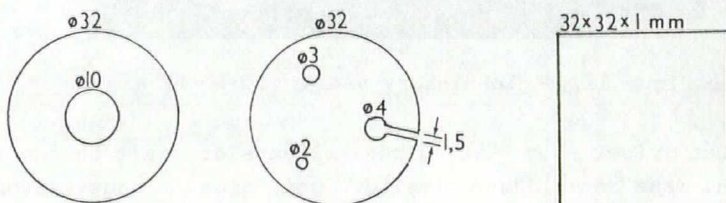
Plader: 32 x 32 x 1 mm

Cylindre: 32φ x 12, hul: 10φ mm

Cylindre m/

nøglehulskærv: 32φ x 12, huller:2φ, 3φ og 4φ med kærv.

Se figur 10.



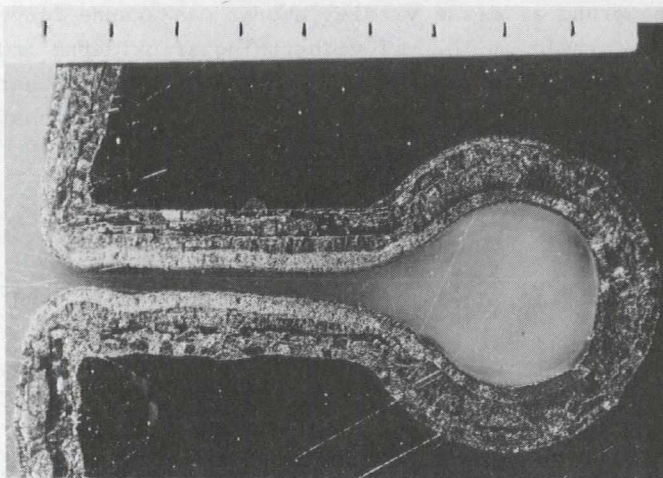
Figur 11. Geometri af prøvestykker.

Varmebehandlinger er sket ved 1100°C i tider på:
for plader: 1/2, 1, 2 og 4 h
for cylindre: 1/2, 1, 4, 8 og 18 h

Efter varmebehandling er der lavet slib af prøverne, og de er undersøgt lysmikroskopisk og i SEM.

Resultaterne viser, at det er meget vanskeligt at bevare vedhæftningen mellem metal og glødeskal, selv i de små huller med 2φ mm. Nøglehulskærvene synes at være den geometri, hvor der er de bedste forhold, men det er ikke hver gang, man opnår det ønskede resultat.

Som et eksempel er vist figur 11, der er varmebehandlet i 4 h.



Figur 11. Nøglehulskærv ved 4mm hul. 12 x

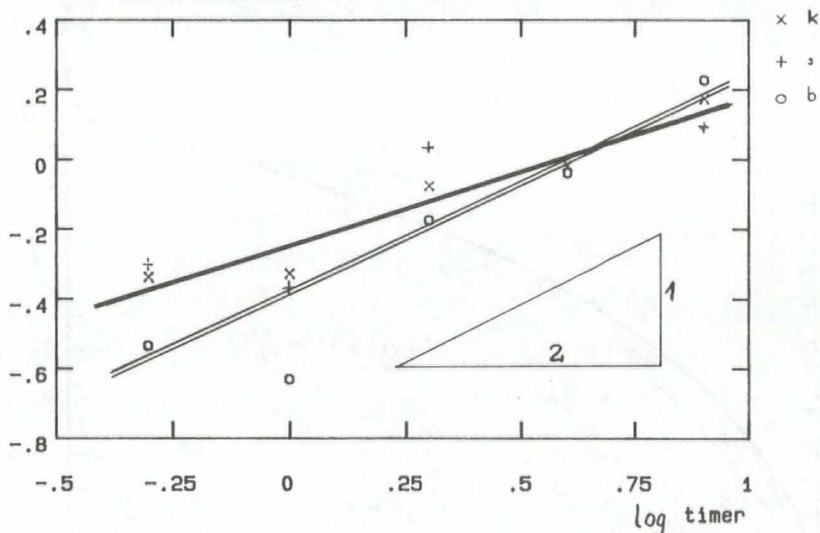
Det viser sig, at glødeskallen slår fra i bunden af kærven, mens den sidder rimeligt godt fast langs kærvens sider.

Ved opmåling af oxidlagenes totale tykkelse fås resultater som vist i figurerne 12 og 13 med hhv. lineær og logaritmisk afbildning. Af den sidste kan bestemmes en oxydationskonstant.

GLØDESKALS TYKKELSE

Log mm

logaritmisk afb.



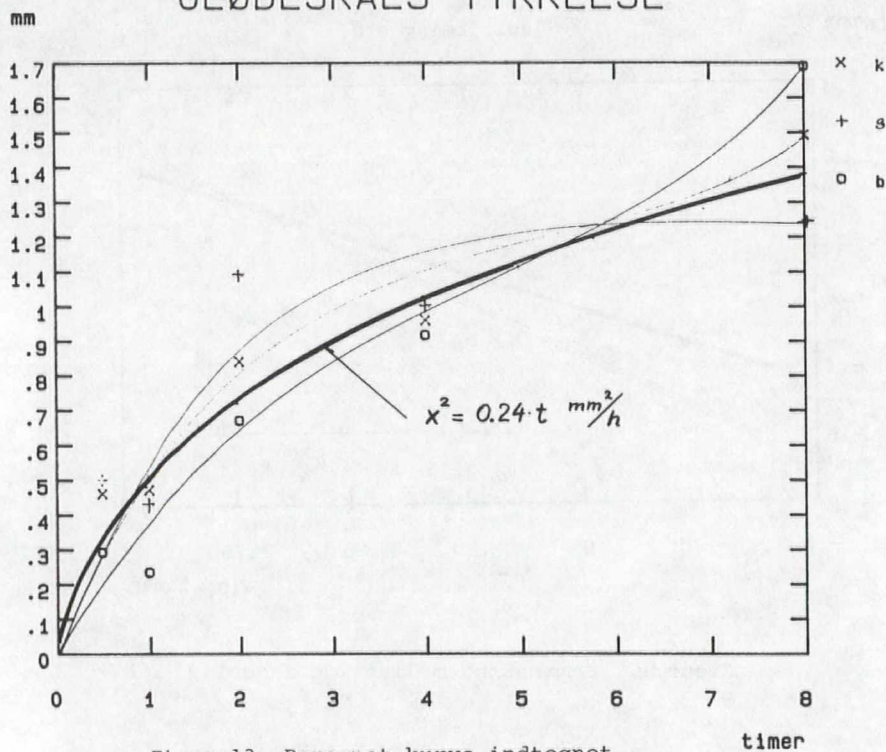
Figur 12. Sammenhæng mellem log x og log t.

Det ses, at der er nogen usikkerhed på målingerne, men den dobbelte linies overensstemmelse med den indtegnede hældning på $1/2$, svarende til en parabolisk sammenhæng mellem tykkelsen x og tiden t , skønnes helt tilfredsstillende.

Heraf er oxydationskonstanten bestemt, den tilsvarende paraboliske sammenhæng er indtegnet i figur 13.

Sammenlignes oxydationskonstanten med værdier, opgivet i litteraturen, er den i udmærket overensstemmelse med almindeligt akcepterede værdier.

GLØDESKALS TYKKELSE



Figur 13. Beregnet kurve indtegnet.

Ved denne indledende oxydationsundersøgelse er det fastslået, at:

1. prøvestykker kan udformes, så rimeligt reproducerbare målinger af oxydationsforløbet kan foretages på dem,
2. oxydationen af Fe ved 1100°C følger et parabolisk forløb,
3. den fundne oxydationskonstant er i god overensstemmelse med almindeligt accepterede værdier.

På den ovenfor beskrevne baggrund er der nu igangsat yderligere oxydationeksperimenter, dels med kommercielle stål med indhold af residualelementer og dels med forkobrede prøvestykker af rent Fe med henblik på at påvise effekten af Cu, Ni og Sn på jernets oxydationshastighed.

Referencer.

Fremskridtsrapport: "Højtemperaturoxydation af stål",
STVF projekt nr. 16-4030.K, Instituttet for Metallære
November 1987

