

Jerzy BIELANIK, Cezary RAKOWSKI, Piotr ZIÓŁKOWSKI
Politechnika Warszawska, WBMiP w Płocku

WPLYW TEMPERATURY WYŻARZANIA NA STRUKTURĘ I ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STALI DUPLEX X2CrNiMoN22-5-3

Słowa kluczowe

Stal duplex, wyżarzanie, struktura, twardość, odporność korozyjna.

Streszczenie

Dwufazowe stale duplex przesycone z właściwej temperatury charakteryzują się strukturą zawierającą ok. 50% ferrytu i ok. 50% austenitu, wysokimi właściwościami mechanicznymi oraz bardzo dobrą odpornością na korozję ogólną, międzykryształiczną i wżerową.

Wygrzewanie przesyconej stali duplex lub powolne jej chłodzenie w zakresie temperatur 600÷900°C zmniejsza udział ferrytu w strukturze, który ulega rozpadowi na międzymetaliczną fazę σ i austenit. Pojawienie się fazy σ w ferrytyce wywołuje kruchość stali oraz zmniejsza jej odporność na korozję wżerową obniżając krytyczną temperaturę korozji wżerowej CPT z 60 do 30°C. Wygrzewanie lub powolne chłodzenie przesyconej stali duplex w zakresie temperatur 300÷500°C wywołuje tzw. kruchość 475, której nie towarzyszy obniżenie odporności stali na korozję wżerową.

Wprowadzenie

Współczesne stale duplex zawierają: 22÷27%Cr, 3÷7%Ni, 0,08÷0,35%N do 4,5%Mo, do 2%Cu i do 0,7%W i do 0,03%C. W stanie przesyconym wykazują one strukturę ferrytyczno-austenityczną, w której zawartość każdej z faz

powinna mieścić się w przedziale od 40 do 60%. Przy zbyt małym udziale ferrytu w strukturze, $\alpha < 30\%$, obniża się granica plastyczności i odporność na korozję naprężeniową, natomiast przy zbyt dużym udziale ferrytu, $\alpha > 75\%$, maleje udarność i odporność na korozję wżerową stali [3]. Wysoką odporność na ten rodzaj korozji stalom duplex zapewnia odpowiedni udział austenitu w strukturze oraz odpowiednie nasycenie ferrytu i austenitu chromem, molibdenem i azotem. Stopień tego nasycenia określa wskaźnik PRE (Pitting Resistance Equivalent), który jest równoważnikiem chromu w stopie, wyznaczanym z zależności: $PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 163 \times \%N$. Wskaźnik ten dla ferrytu i austenitu powinien przyjmować wartości zbliżone [5].

Podczas grzania stali duplex w zakresie temperatur 300–500°C ferryt ulega rozpadowi spinodalnemu na roztwór stały o niskim stężeniu chromu, izomorficzną fazę α' [7]. Dyspersyjne cząstki fazy α' oraz faz międzywęzłowych wydzielone na płaszczyznach $\{100\}$ sieci ferrytu zmniejszają ciągliwość i udarność stali, co określa się mianem kruchości 475. W zakresie temperatur 600–950°C, w ferrycie przebiegają procesy wydzieleniowe faz międzywęzłowych i międzymetalicznych [2, 3, 4, 6]. Wydzielone fazy, a zwłaszcza fazy międzymetaliczne obniżają plastyczność i udarność stali.

1. Badania eksperymentalne

Badaniom eksperymentalnym poddano próbki pobrane z blachy o grubości 12 mm w gatunku X2CrNiMoN22-5-3. Próbki płaskie 40 x 25 x 10 mm przeznaczone do badań magnetycznych, mikroskopowych i korozyjnych oraz próbkę cylindryczną $\Phi 8 \times 80$ mm, przeznaczoną do badań potencjostatycznych poddano czterem wariantom obróbki cieplnej (tab. 1). Celem badań było określenie wpływu parametrów grzania i chłodzenia na: skład fazowy, twardość, odporność na korozję ogólną, międzykrystaliczną i wżerową stali oraz odporność warstw pasywnych na czynniki elektrochemiczne.

Skład fazowy próbek obrobionych cieplnie określano metodą magnetyczną oraz metodą metalograficzną [1] z wykorzystaniem komputerowego programu „MeT-ilo”. Badania mikrostruktury próbek przeprowadzono na mikroskopie świetlnym wyposażonym w obiektyw Hannemana i kamerę moticam 2300.

Odporność na korozję ogólną stali oceniano na podstawie ubytku masy próbek o wymiarach 40 x 25 x 10 mm zanurzonych przez okres 72 i 216 godzin w 10% wodnym roztworze kwasu siarkowego o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Do ważenia próbek użyto wagi elektronicznej o dokładności pomiaru 0,0001g.

Odporność na korozję wżerową określono według normy ASTM G48A, wyznaczając krytyczną temperaturę powstawania wżerów (CPT) na próbkach zanurzonych w 6% roztworze wodnym FeCl_3 przez 24 godziny. W przypadku

braku wżerów podwyższano temperaturę roztworu o 5°C i próbki ponownie poddawano działaniu środowiska.

Dla oceny wpływu parametrów procesów cieplnych na właściwości elektrochemiczne warstwy pasywnej przeprowadzono badania potencjostatyczne próbek zanurzonych w 3% roztworze wodnym NaCl. Wyznaczono potencjały: depasywacji (E_d) i repasywacji (E_r) warstwy pasywnej.

Tabela 1. Obróbka cieplna próbek

Oznaczenie	Parametry obróbki cieplnej
P1	1050°C / 30 min / chłodzenie – woda
S	P1 + 450°C / 300 min / chłodzenie – powietrze
W	P1 + 750°C / 300 min / chłodzenie – powietrze
P2	1050°C / 30 min / z piecem do 950°C / chłodzenie – powietrze

2. Wyniki badań

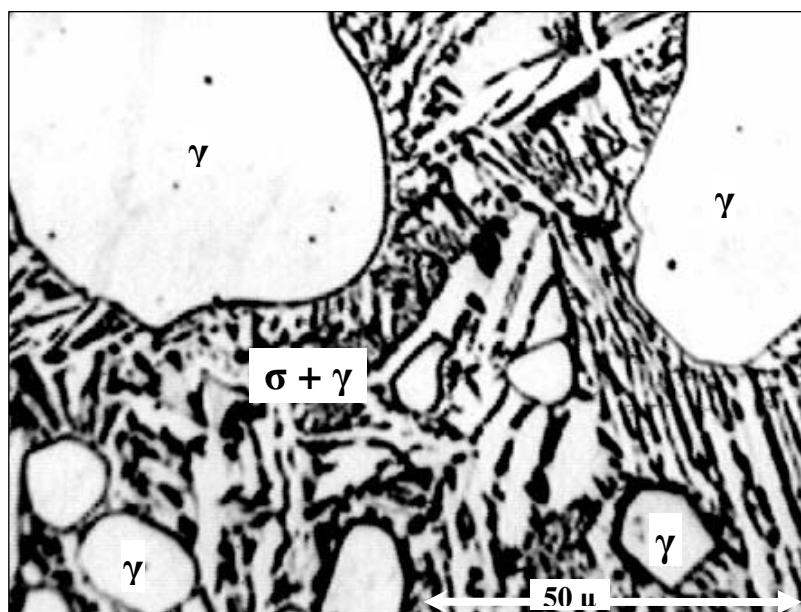
Stal duplex X2CrNiMoN22-5-3 po przesyleniu z temp. 1050°C w wodzie uzyskuje strukturę ferrytyczno-austenityczną o zawartości ferrytu 43,6% i twardości 22,5 HRC (tab. 2). Starzenie w temperaturze 450°C wywołuje wzrost twardości stali do ok. 25 HRC bez widocznych zmian w jej strukturze oraz istotnych zmian w składzie fazowym. Radykalne zmiany w mikrostrukturze, składzie fazowym i twardości stali duplex zachodzą podczas jej wygrzewania w temp. 750°C. Stal wyżarzana w temp. 750°C w czasie 300 min uzyskuje strukturę składającą się z ziaren austenitu i obszarów byłego ferrytu wypełnionych dyspersyjną mieszaniną austenitu i międzymetalicznej fazy σ (rys. 1). W wyniku przemiany ferrytu w międzymetaliczną fazę σ i austenit wzrasta twardość stali z 22,5 do 34 HRC.

Obróbka cieplna próbek (P2), naśladująca proces cieplny lutowania twardego części maszyn ze stali duplex w piecu próżniowym, polegająca na powolnym grzaniu próbek do temp. 1050°C, powolnym ich podchładzaniu do temp. 950°C i dochłodzeniu w spokojnym powietrzu do temperatury otoczenia, nie wywołała wyraźnej zmiany struktury w porównaniu ze strukturą próbek przesyconych (P1). Zmiana sposobu chłodzenia stali duplex z temperatury 1050°C wpłynęła jednak na zmniejszenie udziału ferrytu w strukturze stali z 43,6 do 40,5% oraz na obniżenie twardości o 1 HRC (tab. 2).

Tabela 2. Wpływ procesów cieplnych na skład fazowy i twardość stali duplex

Stan obr. cieplnej	Skład fazowy [%]			Twardość HRC
	α	γ	$(\sigma + \gamma + \alpha)$	
P1	43,6±0,9	56,4±0,9	–	22,5
S	44,2±1,15	55,8±1,15	–	25
W	6,9±0,45 *	~ 56 **	~ 44	34
P2	40,5±0,45	59,5±0,45	–	21,5

*% α – określono ferrytometrem, ** udział γ określono metodą metalograficzną



Rys. 1. Obszar byłego ferrytu po przemianie w fazę σ i austenit po wywarzeniu stali duplex w temp 750°C przez 300 min (traw. Mi16Fe)

3. Odporność korozyjna

Stal X2CrNiMoN22-5-3 niezależnie od stanu obróbki cieplnej wykazuje całkowitą odporność na korozję międzykrystaliczną we wrzącym roztworze wodnym kwasu siarkowego z dodatkiem siarczynu miedzi oraz odporność na korozję ogólną w 10% roztworze wodnym kwasu siarkowego (tab. 3). Podczas testu na korozję ogólną w początkowym okresie (72 godzin) próbki w stanie: S, W i P2 wykazują bardzo małe ubytki masy: 8×10^{-4} g, 6×10^{-4} g do 5×10^{-4} g. Przedłużenie testu do 216 godzin nie spowodowało zwiększenia ubytku masy próbek, co wskazuje, że w 10% roztworze wodnym kwasu siarkowego badana stal

w stanie S, W, P2 początkowo ulegała nieznacznej korozji, a następnie pasywacji, w wyniku której zostaje zahamowany proces korozyjny. Określana na podstawie ubytku masy badanych próbek jednostkowa prędkość korozji ogólnej stali duplex wykazuje tendencję malejącą w miarę wydłużania czasu próby. Próbka w stanie przesyconym (P1), po upływie 72-godzinnej ekspozycji w środowisku testowym nie uległa korozji, dopiero w teście 216-godzinnym odnotowano ubytek masy próbki wynoszący 0,0003 g. Wynik ten wskazuje, że proces korozyjny poprzedzający utworzenie warstewki pasywnej przebiega najwolniej na próbkach w stanie przesyconym, a jednocześnie czas osiągnięcia przez powierzchnię stanu pasywnego ulega wydłużeniu. Po 48-godzinnym teście we wrzącym roztworze wodnym kwasu siarkowego z dodatkiem siarczanu miedzi na żadnej z badanych próbek (P1, S, W, P2) nie wystąpiła korozja międzykrystaliczna.

Tabela 3. Wyniki badań odporności stali X2CrNiMoN22-5-3 na korozję ogólną i międzykrystaliczną

Stan obr. cieplnej	Korozja ogólna			
	test 72-godzinny		test 216-godzinny	
	Δm [g]	[g/m ² ×doba]	Δm [g]	[g/m ² ×doba]
P1	0,0000	0,00	0,0003	0,010
S	0,0008	0,08	0,0008	0,027
W	0,0006	0,06	0,0006	0,020
P2	0,0005	0,05	0,0005	0,017

Badania odporności stali X2CrNiMoN22-5-3 na korozję wżerową w 6% roztworze wodnym FeCl₃ przeprowadzono w zakresie temperatur 20–60°C. Próbka wyżarzona (750°C/300 min) uległa korozji wżerowej w roztworze nagrzanym do temperatury 30°C. Na powierzchni próbki występowały liczne wżery o średnicy od 0,2÷4 mm, które wywołały ubytek masy 0,6974 g (tab. 4). Pozostałe próbki poddane innym zabiegom cieplnym: P1, S, P2 – uległy korozji wżerowej w środowisku testowym nagrzanym do temperatury 60°C. Stan skorodowania próbek był nieznacznie zróżnicowany, na co wskazywała ilość i średnica wżerów, a także ubytek masy próbek. Uzyskane wyniki badań (tab. 4) świadczą, że stal duplex jest najbardziej odporna na korozję wżerową w stanie przesyconym (P1). Wyznaczona w badaniach krytyczna temperatura inicjacji wżerów (Critical Pitting Temperature) CPT = 60°C dla stali X2CrNiMoN22-5-3 w stanach: P1, S i P2 jest wyższa niż wykazywana przez J. Nichollsa i B. Waldena CPT = 30°C [5].

Tabela 4. Charakterystyka odporności stali X2CrNiMoN22-5-3 na korozję wżerową w 6% wodnym roztworze FeCl₃

Stan obróbki cieplnej	CPT [°C]	Liczba wżerów o średnicy [mm]		Ubytek masy g	E _d mV	E _r mV
		≤ 0,8	≤ 4			
P1: (1050°C/woda)	60	14	-	0,0740	1256	1000
S: (450°C/300 min)	60	15	-	0,0980	1276	950
W: (750°C/300 min)	30	46	6	0,6974	215	130
P2: (1050/950°C/pow.)	60	11	-	0,0929	1320	1005

Przeprowadzone badania potencjostatyczne wykazały bardzo wysokie wartości potencjałów depasywacji E_d ~ 1250 mV i repasywacji E_r ~ 1000 mV próbki ze stali duplex w stanie przesyconym (tab. 4), świadczące o dużej odporności warstwy pasywnej na czynniki elektrochemiczne oraz wysokiej zdolności do regeneracji po uszkodzeniu. Zbliżone wartości potencjałów E_d i E_r wykazywała próbka poddana starzeniu w temperaturze 450°C oraz próbka, która po nagraniu do temperatury 1050°C podlegała studzeniu do 950°C, a następnie chłodzeniu w powietrzu. Wysokim i zbliżonym wartościom potencjałów E_d i E_r próbek odpowiada wysoka ich odporność na korozję wżerową określona temperaturą PRE 60°C i ubytkiem masy poniżej 0,1 g (tab. 4). Bardzo niekorzystny wpływ na właściwości warstwy pasywnej stali duplex odgrywa proces wydzieleniowy międzymetalicznej fazy σ w ferrycie. Próbka wyżarzona w temperaturze 750°C uległa depasywacji przy potencjale 215 mV, a repasywacji po obniżeniu potencjału do 130 mV. Obniżenie właściwości ochronnych warstwy pasywnej prawdopodobnie zostało wywołane zjawiskiem epitaksji, tj. dziedziczeniem przez powierzchnię wadliwej struktury metalu w miejscach styku faz (σ i γ) o bardzo zróżnicowanych parametrach komórek sieciowych.

Podsumowanie

Stale duplex przesycone z właściwej temperatury charakteryzują się strukturą zawierającą ok. 50% ferrytu i ok. 50% austenitu, wysokimi właściwościami mechanicznymi (R_m: 700÷900 MPa; R_{0,2}: 400÷600 MPa; A₅ > 25%; KV > 100J) oraz bardzo dobrą odpornością na korozję ogólną, międzykrystaliczną i wżerową. Podczas wytwarzania części maszyn, a także aparatury przemysłowej ze stali duplex z zastosowaniem technologii gorących (obróbki plastycznej, spawania, zgrzewania, lutowania twardego) występuje ryzyko wystąpienia zmian strukturalnych i składu fazowego wywołujących kruchość materiału, obniżenie wytrzymałości i odporności na korozję wżerową.

Wyrzewanie przesyconej stali duplex lub powolne jej chłodzenie w zakresie temperatur 600÷900°C zmniejsza, a w skrajnych przypadkach nawet eliminuje udział ferrytu w strukturze, który ulega rozpadowi na międzymetaliczną fazę σ i austenit. Pojawienie się fazy σ w ferrycie wywołuje katastroficzną kruchość ($KU_2 < 10$ J), a jednocześnie zmniejsza odporność stali duplex na korozję wżerową w wyniku epitaksji. Wyżarzanie w temperaturze 750°C stali X2CrNiMoN22-5-3 wywołało całkowity rozpad ferrytu, obniżając krytyczną temperaturę korozji wżerowej CPT z 60 na 30°C.

Wyrzewanie lub powolne chłodzenie przesyconej stali duplex w zakresie temperatur 300÷500°C wywołuje tzw. kruchość 475 w wyniku spinodalnego rozpadu ferrytu i procesu wydzieleniowego faz międzywęzłowych. Pomimo niewidocznych pod mikroskopem zmian w strukturze i składzie fazowym stali duplex znacząco maleje jej udarność, osiągając poziom 30 J. Kruchości 475 nie towarzyszy obniżenie odporności stali duplex na korozję wżerową.

Badana stal, niezależnie od stanu obróbki cieplnej, w zastosowanych środowiskach testowych wykazuje całkowitą odporność na korozję ogólną i międzykrystaliczną.

Bibliografia

1. Bielanik J.: The komputer analisis of pictures of duplex steel welded joint microstructure, The X prof. Czesław Kanafojski International Symposium, Problems Of Construction And Exploitation Of Agricultural Machinery And Equipment, Plock, Poland, 2006.
2. Chen T.H., Yang J.R.: Effect of solution treatment and continuous cooling on σ phase precipitation in 2505 duplex stainless steel, Mater. Sci. and Eng., 311A, 2001.
3. Lalik S., Cybulski J., Rzychoń T.: Badania wpływu cyklu cieplnego oraz technologii spawania na właściwości i strukturę złącz ze stali duplex, Inżynieria Materiałowa 3/2005.
4. Łabanowski J.: Właściwości i spawalność dwufazowych stali odpornych na korozję typu duplex. Przegląd Spawalnictwa, 10/2007.
5. Nicholls J., Walden B.: Application of duplex stainless steels in the chemical and petrochemical industry. R&D Centre AB Sandvik Steel. 1994.
6. Potapczyk A., Bielanik J.: Zastosowanie technologii lutowania próżniowego w procesie wytwarzania elementów maszyn ze stali duplex, Przegląd Spawalnictwa, 9/2007.
7. Staub F., Adamczyk J., Cieślak Ł., Gubała J., Maciejny A.: Metaloznawstwo, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1979.

Recenzent:
Jerzy JELEŃKOWSKI

The effect of annealing temperature on the structure and corrosion resistance of X2CrNiMoN22-5-3 duplex steel

Key words

Duplex steel, annealing, structure, hardness, corrosion resistance.

Summary

The two-phase ferritic-austenitic duplex steels in an as-quenched condition at the proper temperature is characterised by a two-phase structure including approx. 50% ferrite and approx. 50% austenite, high mechanical proprieties and very good resistance against general and pitting corrosion. A deficiency in duplex steels is their tendency to become brittle in the course of annealing or service in the 300–500°C and 600–900°C temperature ranges. The heating or slow cooling of duplex steels in the range of temperatures 600–900°C reduce, and in extreme cases, even eliminates all contents of the ferrite in the structure, which decomposes in the intermetallic σ phase and austenite. In the σ phase in the ferrite there is a decrease of impact strength $KU_2 < 10$ J of steel and reduction in its resistance to pitting corrosion as the result of epitaxy. After 5 hours of annealing of the X2CrNiMoN22-5-3 duplex steel at a temperature of 750°C, the total contents of the ferrite transformed and had a lower critical pitting temperature (CPT) from 60 to 30°C. The ageing of the X2CrNiMoN22-5-3 steel at the temperature of 450°C for 5 hours is called brittle 475 ($KU_2 \sim 30$ J), which does not accompany the lowering of the resistance to pitting corrosion.