

Jerzy BIELANIK, Bogdan KOŁODZIEJ
Politechnika Warszawska WBMiP w Płocku

**WPŁYW OBRÓBKİ CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ,
WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I ODPORNOŚĆ
KOROZYJNĄ STALI MARTENZYTYCZNEJ
X5CrNiCuNb16-4**

Słowa kluczowe

Stal martenzytyczna, obróbka cieplna, struktura, właściwości mechaniczne, odporność korozyjna.

Streszczenie

Podczas grzania i chłodzenia stali martenzytycznych zachodzą przemiany fazowe umożliwiające kształtowanie ich struktury i właściwości użytkowych. Znajomość temperatury przemian: $(\alpha' \rightarrow \gamma)_p$, $(\alpha' \rightarrow \gamma)_k$, M_s , i M_f , a także wpływu procesów cieplnych na skład fazowy i strukturę stali stanowi podstawę przy opracowywaniu technologii wytwarzania części maszyn. Celem badań było wyznaczenie temperatury przemian zachodzących podczas grzania i chłodzenia stali martenzytycznej X5CrNiCuNb16-4 oraz określenie wpływu parametrów grzania na jej skład fazowy, właściwości mechaniczne i odporność korozyjną. W zależności od temperatury grzania zmienia się udział austenitu w strukturze w zakresie 30–50%, granica plastyczności $R_{0,2}$ w przedziale 680–1120 MPa, udarność KU2 od 15 do 180 J oraz znacząca skłonność do korozji ogólnej w roztworach kwasu siarkowego i korozji wżerowej w roztworach zawierających chlorki.

Wprowadzenie

Podstawowym pierwiastkiem stopowym stali odpornych na korozję jest chrom, który przy stężeniach przekraczających 13% podwyższa zdolność stali do przechodzenia w stan pasywny. W zależności od warunków środowiskowych uzyskanie zadowalającej odporności korozyjnej wymaga wprowadzenia do stali oprócz chromu również innych pierwiastków stopowych, jak np. niklu, manganu, molibdenu, azotu. W zależności od stężenia wymienionych pierwiastków stopowych stale odporne na korozję mogą uzyskiwać strukturę: ferrytyczną (α), austenityczną (γ), martenzytyczną (α') lub mieszaną. Stale martenzytyczne zawierają: 0,03÷1% C, 13÷19% Cr, do 6% Ni, do 2,5% Mo, do 5% Cu oraz do 1% Nb. Spośród wszystkich grup strukturalnych stali wykazują one najwyższe właściwości wytrzymałościowe (tab. 1).

Tabela 1. Orientacyjne właściwości wytrzymałościowe stali odpornych na korozję

| Stal | R _m [MPa] | R _{0,2} [MPa] | A ₅ [%] |
|----------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| ferrytyczna | ~ 550 | ~ 400 | ~ 20 |
| austenityczna | ~ 500 | ~ 200 | ~ 40 |
| martenzytyczna | 780÷1150 | 600÷1100 | 10÷20 |
| duplex | ~ 750 | ~ 550 | ~ 25 |

Podczas grzania i chłodzenia stali martenzytycznych, w określonej temperaturze zachodzą przemiany fazowe: ($\alpha' \rightarrow \gamma$)_p, ($\alpha' \rightarrow \gamma$)_k, M_s, i M_f, wywołujące zmiany objętościowe materiału [1, 2]. Znajomość temperatury przemian oraz składu fazowego materiału stanowią podstawę przy opracowywaniu operacji i zabiegów cieplnych w procesach wytwarzania części maszyn. Pozytywny wynik niektórych procesów technologicznych, np. lutowania próżniowego w temp. ok. 1000°C, uwarunkowany jest zachowaniem w wysokich temperaturach niskich odkształceń, natomiast podczas chłodzenia niedopuszczeniem do powstania wysokich naprężeń własnych. Na wielkość odkształceń podczas grzania wywierają wpływ naprężenia własne w materiale, gradient temperatury oraz niejednorodność składu fazowego materiału. O wartości naprężeń generowanych podczas chłodzenia w głównej mierze decyduje gradient temperatury oraz stopień przemiany austenitu w martenzyt. Po operacji hartowania wyroby najczęściej uzyskują strukturę martenzytyczno-austenityczną [1, 2, 3]. Końcowa obróbka cieplna winna zapewnić wyrobom ze stali martenzytycznych pożądane właściwości mechaniczne przy zachowaniu niskiego poziomu naprężeń własnych i wymaganej odporności korozyjnej.

1. Badania eksperymentalne

Badaniom poddano próbki ze stali X5CrNiCuNb16-4, pobrane z odkuwki przeznaczonej na elementy koła wirnika sprężarki (tab. 2). Celem badań było wyznaczenie temperatury przemian zachodzących podczas nagrzewania i chłodzenia stali, określenie wpływu parametrów grzania na jej skład fazowy, strukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną.

Tabela 2. Skład chemiczny badanej stali 17-4 PH (X5CrNiCuNb16-4)

| Zawartość pierwiastka [%] | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|-------|------|-----|------|------|------|
| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu | Nb |
| 0,041 | 0,59 | 0,60 | 0,018 | 0,001 | 15,4 | 4,6 | 0,25 | 3,40 | 0,31 |

Udział objętościowy faz ferromagnetycznych (martensytu α' i ferrytu α) w strukturze badanej stali określono metodą magnetyczną, za pomocą aparatu Feritoscope MP30 firmy Fischer, na próbkach płaskich o wymiarach 40 x 25 x 10 mm obrobionych cieplnie w piecu laboratoryjnym. Wszystkie próbki hartowano z temperatury 1050°C w powietrzu, a następnie poszczególne zestawy próbek grzano ponownie do temperatury w przedziale 400÷950°C. Obecność ferrytu w strukturze lub jego brak określano metodą metalograficzną.

Temperaturę przemian: $(\alpha' \rightarrow \gamma)_p$, $(\alpha' \rightarrow \gamma)_k$, M_s , i M_f wyznaczono na podstawie zarejestrowanych zmian długości próbek dylatometrycznych ϕ 4 mm x 22 mm nagrzewanych do temp. 950°C z szybkością 2°C/min, a następnie chłodzonych do temperatury otoczenia i dochładzanych do temp. -50°C.

Właściwości wytrzymałościowe badanej stali określono na próbkach z główkami gwintowanymi o średnicy pomiarowej $d_0 = 6$ mm, udarność materiału określano na próbkach z karbem „U” 2 mm.

Odporność na korozję ogólną stali X5CrNiCuNb16-4 oceniano na podstawie ubytku masy próbek o wymiarach 40 x 25 x 10 mm zanurzonych przez okres 24, 48 i 72 godzin w 10% wodnym roztworze kwasu siarkowego o temperaturze 20±1°C.

Odporność na korozję wżerową określono wg normy ASTM G48A wyznaczając krytyczną temperaturę powstawania wżerów (CPT) na próbkach zanurzonych w 6% roztworze wodnym FeCl₃ przez 24-godziny. W przypadku braku wżerów podwyższano temperaturę roztworu o 5°C i próbki ponownie poddawano działaniu środowiska testowego.

Dla oceny wpływu parametrów procesów cieplnych na właściwości elektrochemiczne warstwy pasywnej przeprowadzono badania potencjostatyczne próbek zanurzonych w 1% roztworze wodnym NaCl. Wyznaczono potencjały: depastywacji (E_d) i repastywacji (E_r) warstwy pasywnej.

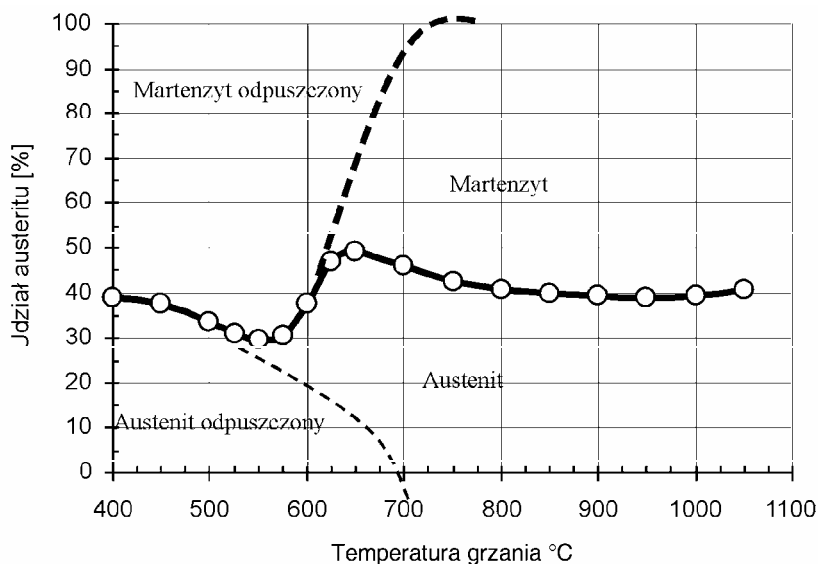
2. Wyniki badań

Podczas nagrzewania próbek ze stali X5CrNiCuNb16-4 z szybkością $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w temperaturze 600°C rozpoczyna się przemiana martenzytu w austenit ($\alpha' \rightarrow \gamma$)_p i kończy się po osiągnięciu temperatury 750°C . Dalsze nagrzewanie próbek sprzyja ujednorodnieniu austenitu. Chłodzenie próbki od temperatury 950°C z szybkością $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ powoduje jej zahartowanie. Przemiana austenitu w martenzyt (M_S) rozpoczyna się po osiągnięciu temperatury 100°C i kończy się w temperaturze ok. -30°C (tab. 3).

Tabela 3. Temperatura przemian i skład fazowy stali X5CrNiCuNb16-4 [2, 3]

| Temperatura przemiany [$^{\circ}\text{C}$] | | | | Temperatura grzania | Skład fazowy [%] | |
|--|----------------------------------|-------|-------|------------------------|------------------|----------|
| $(\alpha' \rightarrow \gamma)_p$ | $(\alpha' \rightarrow \gamma)_k$ | M_S | M_f | [$^{\circ}\text{C}$] | α' | γ |
| 600 | 750 | 100 | -30 | 1050 | 59,5 | 40,5 |
| | | | | 850 | 60,2 | 39,8 |
| | | | | 550 | 70,2 | 29,8 |
| | | | | 650 | 51,1 | 48,9 |

Badana stal w stanie hartowanym z temperatury 1050°C wykazuje strukturę martenzytu listwowego z udziałem $40,5\%$ austenitu (rys. 1). Obniżenie temperatury hartowania do 850°C wywiera istotny wpływ na zwiększenie dyspersji struktury, natomiast nie zmienia udziału austenitu w strukturze. Odpuszczanie stali zahartowanej z temperatury 1050°C wywołuje istotne zmiany zarówno w jej składzie fazowym, jak i strukturze. Podczas odpuszczania w zakresie temperatur $400\div 550^{\circ}\text{C}$ w wyniku procesów wydzieleniowych oraz rekrystalizacji martenzytu zachodzi częściowa przemiana austenitu odpuszczonego w martenzyt odpuszczony (sorbit). W efekcie tych zmian w strukturze odpuszczonej stali wzrasta zawartość fazy ferromagnetycznej z 60 do 70% . Podwyższenie temperatury odpuszczania do 650°C powoduje częściową przemianę odpuszczonego martenzytu w silnie nasycony składnikami stopowymi austenit, który po ochłodzeniu do temperatury otoczenia tylko w niewielkim stopniu ulega przemianie w nowy martenzyt. Struktura stali nagrzanej do temperatury 650°C składa się w ok. 51% z martenzytu odpuszczonego (sorbitu) i martenzytu nowo utworzonego oraz z ok. 49% z austenitu odpuszczonego i austenitu nowego (rys. 1, tab. 3). Charakterystyczną cechą struktury stali odpuszczonej w temperaturze 650°C są wyraźnie wytrawione granice ziaren mieszaniny sorbityczno-austenitycznej.



Rys. 1. Wpływ temperatury grzania na skład fazowy stali X5CrNiCuNb16-4

Uzyskanie pożądanych właściwości wytrzymałościowych i zadowalającej uduerności materiału wymaga przeprowadzenia po hartowaniu odpuszczania w zakresie temperaturowym 500÷600°C. Zastosowanie niższej temperatury odpuszczania zapewnia częściom maszyn wyższą granicę plastyczności, kosztem jednak znacznego obniżenia ciągliwości i uduerności materiału (tab. 4). Odpuszczanie w temperaturze przekraczającej 600°C znacząco obniża wskaźniki wytrzymałościowe bez zwiększenia ciągliwości i uduerności stali.

Tabela 4. Wpływ odpuszczania na właściwości wytrzymałościowe, uduerność i twardość stali X5CrNiCuNb16-4 [3]

| Temp. hart. | Temp. odp. | R _m (śr) | R _{0,2} (śr) | A ₅ (śr) | KU 2 _(śr) | HRC _(śr) |
|-------------|------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| °C | °C | MPa | MPa | % | J | |
| 1050 | - | 1163 | 753 | 12 | 84 | 33 |
| | 450 | 1190 | 1120 | 8 | 15 | 39 |
| | 550 | 1140 | 1007 | 18 | 83 | 37 |
| | 650 | 1045 | 680 | 15 | 76 | 33 |
| 750 | 600 | 933 | 682 | 23 | 183 | 29,5 |

Badania odporności na korozję przeprowadzono na próbkach:

- hartowanych z temperatury 1050°C,
- hartowanych z temperatury 850°C,
- odpuszczonych w temp. 550°C po hartowaniu z 1050°C,
- odpuszczonych w temp. 650°C po hartowaniu z 1050°C.

Stal X5CrNiCuNb16-4 wykazuje najwyższą odporność na korozję ogólną (KO) w stanie hartowanym z temperatury 1050°C. Obniżenie temperatury hartowania do 850°C dwukrotnie zwiększa szybkość korozji stali w 10% roztworze wodnym H₂SO₄. W jeszcze większym stopniu wzrasta szybkość korozji stali po jej odpuszczeniu, zwłaszcza w temperaturze 650°C (tab. 5).

Tablica 5. Zestawienie wyników badań potencjostatycznych i odporności na korozję ogólną (KO) i wżerową (KW) stali X5CrNiCuNb16-4

| Stan obróbki cieplnej | KO | KW | *KW | E _d | E _r | ΔE |
|-----------------------|-------------------------|---------|--------|----------------|----------------|-----|
| | g/m ² × doba | CPT, °C | g | mV | mV | mV |
| H: 1050°C | 21,9 | 5 | 0,2708 | 40 | -10 | 50 |
| O: 550°C | 65,1 | 5 | 0,2937 | 80 | 30 | 50 |
| O: 650°C | 80,7 | 5 | 0,3475 | 100 | 10 | 90 |
| H: 850°C | 40,3 | 5 | 0,4018 | 180 | 70 | 110 |

* KW – test przeprowadzono w 6% roztworze FeCl₃, temp. 15°C, czas 24 h.

Badana stal zanurzona w 6% wodnym roztworze FeCl₃ o temperaturze 5°C ulega korozji wżerowej (KW) niezależnie od stanu obróbki cieplnej. Wyznaczona w teście krytyczna temperatura inicjacji wżerów CPT = 5°C świadczy o małej odporności badanej stali na korozję wżerową w porównaniu ze stałą duplex 2205 (CPT = 30°C), a także ze stałą austenityczną 316L (CPT = 20°C) [4]. Ubytek masy określony na próbkach testowanych w roztworze FeCl₃ o temperaturze 15°C wskazuje na związek pomiędzy stanem obróbki cieplnej a podatnością stali do korozji wżerowej (tab. 5). Przeprowadzone badania potencjostatyczne wykazały związek pomiędzy wartościami potencjałów E_d (depasywacji) i E_r (repasywacji) a strukturą i składem fazowym stali X5CrNiCuNb 16-4. Szybkość korozji wżerowej stali X5CrNiCuNb16-4 jest tym większa, im większa jest różnica wartości potencjałów ΔE = E_d - E_r.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że operacje cieplne stosowane w procesie wytwarzania części maszyn ze stali X5CrNiCuNb16-4 mogą w znaczący sposób zmieniać strukturę, skład fazowy, właściwości mechaniczne i odporność korozyjną wyrobów. Grzanie stali w stanie hartowanym do temperatury 450°C wywołuje silny efekt umocnienia w wyniku wydzielenia się w martenzycie dyspersyjnych faz o dużym stężeniu miedzi. Granica plastyczności stali wzrasta z poziomu 750 do 1120 MPa, a jednocześnie obniża się jej ciągliwość A_5 z 12 do 8% i udarność KU2 z 84 do 15 J. W miarę podwyższania temperatury grzania do 550°C w strukturze stali zmniejsza się udział austenitu z ok. 40 do 30%, dyspersyjne wydzielenia faz ulegają rozrostowi powodując obniżenie granicy plastyczności materiału do ok. 1000 MPa oraz wzrost wydłużenia A_5 do 18% i udarności KU2 do 83 J. W stosunku do stanu hartowanego, stal nagrzana do temperatury 550°C wykazuje znaczący wzrost granicy plastyczności i wydłużenia A_5 przy niezmienionej udarności. Negatywnym skutkiem operacji grzania do temperatury 550°C jest trzykrotne zwiększenie szybkości korozji ogólnej stali w roztworze kwasu siarkowego. Dalsze grzanie stali do temperatury 650°C wywołuje wzrost zawartości austenitu w strukturze do ok. 50% oraz rozrost wydzieleń fazy bogatej w Cu, co skutkuje zanikiem umocnienia bez istotnych zmian ciągliwości i udarności ($R_{0,2}$: 680 MPa; A_5 : 15%; KC2: 76 J) oraz dalszym pogorszeniem odporności stali na korozję ogólną w roztworze kwasu siarkowego i korozję wżerową w roztworze chlorku żelaza.

Grzanie stali X5CrNiCuNb16-4 do temp. 750°C i wyższej powoduje całkowitą przemianę martenzytu w austenit, który podczas chłodzenia, nawet bardzo powolnego, ulega ponownie częściowej przemianie w martenzyt. Martenzyt uzyskany po hartowaniu z temp. 850°C różni się jednorodnością i morfologią od martenzytu uzyskanego po hartowaniu z 1050°C. Hartowanie z temp. 850°C z następnym odpuszczaniem w temperaturze 600°C zapewnia stali najwyższą ciągliwość i udarność (A_5 23%; KU2 180 J) przy znacząco obniżonej granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie (R_m 930 MPa; $R_{0,2}$ 680 MPa). Obniżenie temperatury hartowania z 1050°C do 850°C prawie dwukrotnie zwiększa szybkość korozji ogólnej w roztworze kwasu siarkowego i o ok. 50% szybkość korozji wżerowej w roztworze chlorku żelaza.

Bibliografia

1. Berezina P.: Martensitische Cr-Ni stähle mit niedrigen C-Gehalt, Harterei Tech. Mitt., t. 32/ 1983, Nr 5.
2. Bielaniak J.: Analiza wpływu przemian fazowych na zmiany objętościowe wybranych stali martenzytycznych, Sprawozdanie z pracy badawczej 503G/7703/2305/001, PW 2001.

3. Bielanik J., Żukowski J.: Obróbka cieplna w procesie lutowania próżniowego kół wirnikowych ze stali martenzytycznych, Przegląd Spawalnictwa 9/2007.
4. Nicholls J., Walden B.: Application of duplex stainless steels in the chemical and petrochemical industry. R&D Centre AB Sandvik Steel. 1994.

Recenzent:

Anna ZIELIŃSKA-LIPIEC

Effect of heat treatment on the structure, mechanical properties, and corrosion resistance of X5CrNiCuNb16-4 martensitic steel

Key words

Martensitic steel, heat treatment, chemical properties, corrosion resistance.

Summary

The heat treatment applied in the process of the production of machine parts from X5CrNiCuNb16-4 martensitic steel can significantly alter structure, phase composition, mechanical properties, and the corrosion resistance of articles. The heating of steel in a hardening state to a temperature 450°C results in consolidation causing an increase in the yield point from 750 to 1120 MPa, and it decreases the KU2 impact strength from 84 to 15 J. Raising the temperature to 550°C decreases the austenite by 40% to 30% in the structure of the steel, and the yield point diminishes to 1000 MPa, and the KU2 impact strength increases to 83 J. In relation to the hardening state, the tempered steel at 550°C shows a significant increase in the yield point, which accompanies a decrease in general corrosion resistance. The tempering of X5CrNiCuNb16-4 martensitic steel at 650°C increases structural austenite to about 50%, lowering the $R_{0.2}$ yield point to 680 MPa and significantly changes its vulnerability to general corrosion in sulphuric acid solutions, and to pitting corrosion in chloride solutions.