

11

ANALIZA I DOSKONALENIE SKŁADU CHEMICZNEGO STOPU W CELU POPRAWY CECH EKSPLOATACYJNYCH TŁUMIKÓW SAMOCHODOWYCH

11.1 WPROWADZENIE

Część tłumików produkowanych przez Tenneco Automotive ulega szybko postępującej korozji. Elementy do budowy tłumików dostarczane są w postaci rur wykonanych ze stali ferrytycznej X2CrTi12 (1.4512). Rury pochodzą z dwóch źródeł. Przeprowadzone badania składu chemicznego wykazały różnice składu stopów użytych do wykonania rur.

W artykule przedstawiono proces analizy składu chemicznego stopu blachy dla potrzeb poprawy cech eksploatacyjnych części samochodowych, jakimi są tłumiki. Zbadano również wpływ pierwiastka stopowego – tytanu na występowanie i przebieg procesu korozyjnego w stalach wysokostopowych – nierdzewnych, w których występują łącza spawane.

11.2 BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO STOPÓW

Badania przeprowadzone zostały na próbkach dwóch materiałów z których produkowane są elementy układów wydechowych. Próbki stanowiły rury wykonane ze stali ferrytycznej X2CrTi12 (1.4512) o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 11.1. Próbki opisane zostały jako „rura 1” i „rura 2”.

Tabela 11.1 Skład chemiczny stali wykorzystanych w badaniach

Opis próbki	Materiał	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Ti [%]	N [%]	Fe [%]
Rura 1	1.4512	0,012	0,38	0,26	0,022	0,001	11,70	0,01	0,20	0,011	
Rura 2	1.4512	0,012	0,64	0,30	0,026	0,004	11,90	0,01	0,09	0,011	
Zawartość wzorcowa	1.4512	max 0,030	max 1,00	max 1,00	max 0,040	max 0,015	od 10,50 do 12,50	-	od 6x(C+N) do 0,65	max 0,030	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2, 3, 8]

Zawartość wszystkich pierwiastków w badanych rurach za wyjątkiem tytanu

w rurze oznaczonej nr 2, spełnia wymagania normy EN 10088-1: 2014-12 dla tego gatunku materiału. Zawartość tytanu jako pierwiastka węglilotwórczego, przyczyniającego się do związania atomów węgla i azotu w trwałe węglikoazotki/azotki typu TiX powinna w badanym wypadku wynosić zgodnie z zależnością $Ti = 6 \times (C + N) = 6 \times (0,012 + 0,011) = 0,138$ [2]. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż zawartość tytanu w rurze oznaczonej nr 2 jest co najmniej o około 40% niższa od wymaganego minimum.

11.3 BADANIE WPŁYWU ZAWARTOŚCI TYTANU NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ I TRWAŁOŚĆ ŁĄCZA SPAWANEGO

W celu dokładnego określenia wpływu zawartości tytanu na odporność korozyjną i trwałość łącza spawanego zakres badań obejmował badanie materiału w stanie wyjściowym, tzn. przed procesem spawania oraz badanie własności łącza spawanego w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych.

11.3.1 Przygotowanie do badań

Na przygotowanie próbek do badań złożyły się następujące etapy:

1. Potwierdzenie składu chemicznego rury,
2. Mycie rury w myjce ultradźwiękowej,
3. Kalibracja rury zgodnie z oryginalną częścią,
4. Spawanie rury z kolejnym elementem tłumika – puszką.

Przed procesem spawania rury umyte zostały w myjce ultradźwiękowej, a następnie podano je procesowi kalibracji. Przy procesie spawania metodą MIG/MAG, która jest metodą wykorzystującą elektrodę topliwą [4], przeprowadzoną na robocie przemysłowym, jako gazu osłonowego użyto mieszanki 69%Ar + 4%O₂.

Parametry spawania podano w tabeli 11.2.

Tabela 11.2 Parametry spawania

Prędkość posuwu	Napięcie nominalne	Prąd
8m/min	19,8 V	158 A

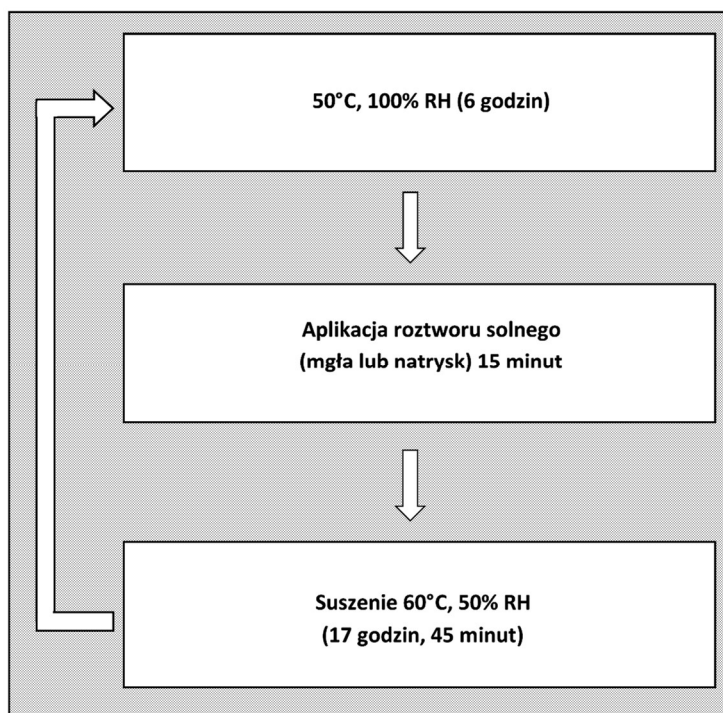
11.3.2 Testy korozyjne

Testy w komorze klimatycznej (rys. 11.1) przeprowadzono zgodnie z normą SAE J2334 [7].



Rys. 11.1 Komora klimatyczna

Pojedynczy cykl korozyjny opisujący test przedstawiono na rysunku 11.2. Test w komorze klimatycznej obejmował 90 cykli.



Rys. 11.2 Cykl korozyjny

Skład medium korozyjnego, wykorzystanego do testów korozyjnych przedstawia tabela 11.3.

Tabela 11.3 Parametry spawania

Objętość medium korozyjnego	Skład medium korozyjnego
1000 ml	100g CuSO ₄ *5H ₂ O 100ml H ₂ SO ₄ H ₂ O 5g kulek miedziowych

11.3.3 Badania mikrostrukturalne

Materiał w stanie wyjściowym oraz łącze spawane poddano badaniom metalograficznym. Przeprowadzone były one na mikroskopie metalograficznym Nikon SMZ 800N, Nikon LV150 oraz skaningowym mikroskopie elektronowym Tescan Vega3.

Badania przeprowadzono na zglądach nietrawionych oraz trawionych. Analiza zglądów nietrawionych pozwala określić [6]:

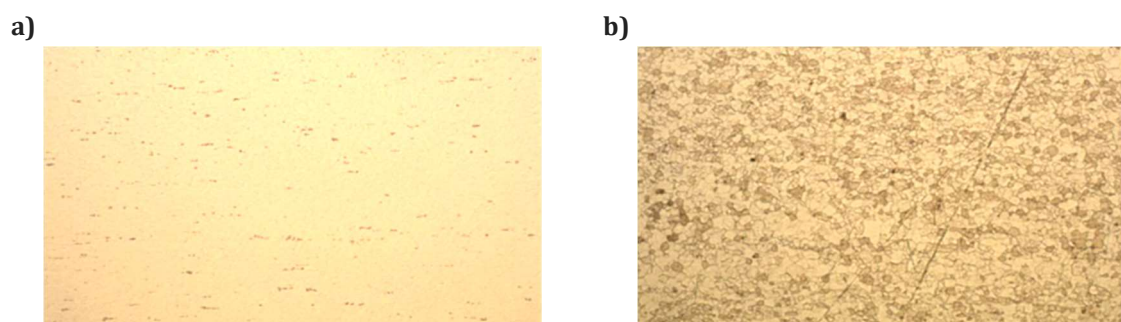
- rodzaj wtrąceń i stopień zanieczyszczenia stopu wtrąceniami,
- niemetalicznymi, a także kształtu, wielkości i rozmieszczenia wydzieleni,
- grafitu w żeliwie,
- obecności mikroporów, mikropęknięć i innych nieciągłości materiału.

Badania przeprowadzone na zgładach wytrawionych umożliwiają określenie [6]:

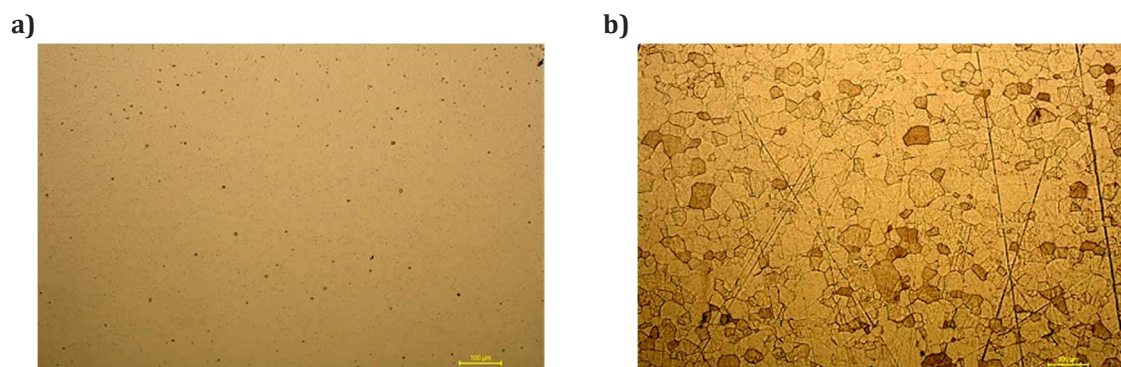
- rodzaju struktury materiału,
- przybliżonego składu chemicznego,
- kształtu i wielkości ziaren,
- rodzaju procesu technologicznego, obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej,
- dokładnej grubości stref elementu o różnej strukturze oraz powłok,
- przebiegu nieciągłości.

11.3.4 Wyniki badań

Strukturę materiału w stanie dostawy dla rury charakteryzującej się właściwym składem chemicznym (rura 1) przedstawiono na rysunku 11.3, a dla rury z obniżoną zawartością tytanu (rura 2) na rysunku 11.4.



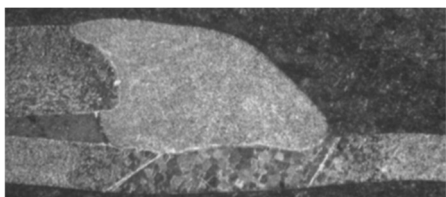
Rys. 11.3 Rura 1 – struktura materiału w stanie dostawy:
a) próbka nie trawiona, b) próbka trawiona



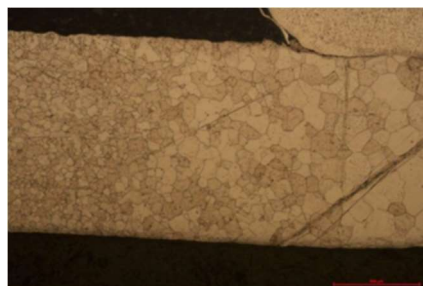
Rys. 11.4 Rura 2 – struktura materiału w stanie dostawy:
a) próbka nie trawiona, b) próbka trawiona

Badania mikrostruktury następujące po procesie spawania opierały się na obserwacji zmian strukturalnych zachodzących w strefie wpływu ciepła z wykorzystaniem metalograficznych mikroskopów optycznych oraz skaningowego mikroskopu elektronowego i przedstawione zostały na rysunkach 11.5, 11.6 i 11.7. Obserwację i rejestrację obrazów mikrostruktury wykonano na zgładach nietrawionych i trawionych odczynnikiem metalograficznym – chlorkiem żelaza.

a)



b)



Rys. 11.5 Struktura łącza spawanego rury 1: a) powiększenie 10 x, b) powiększenie 50 x

a)



b)

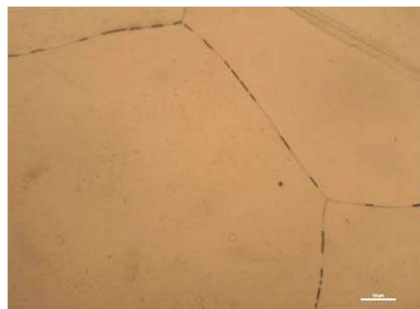


Rys. 11.6 Struktura łącza spawanego rury 2: a) powiększenie 10 x, b) powiększenie 50 x

a)



b)



Rys. 11.7 Obraz granic ziaren w obrębie wpływu ciepła: a) rura 1, b) rura 2.
Powiększenie 1000 x

Badania odporności korozyjnej dla połączeń spawanych przeprowadzono zgodnie z normą SAE J2334 [7], a ich wyniki przedstawiono na rysunkach 11.8 i 11.9.

a)



b)



Rys. 11.8 Łącze spawane rury 1 po pięćdziesięciu cyklach testu korozyjnego

a)



b)



Rys. 11.9 Łącze spawane rury 2 po dziewięćdziesięciu cyklach testu korozyjnego

Badania odporności na korozję międzykrystaliczną dla połączeń spawanych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3651-2:2002, a efekt tych badań przedstawiają rysunki 11.10 oraz 11.11.

Połączenie spawane dla rury z obniżoną zawartością tytanu uległo całkowitemu uszkodzeniu, (rys. 11.10 b).

a)



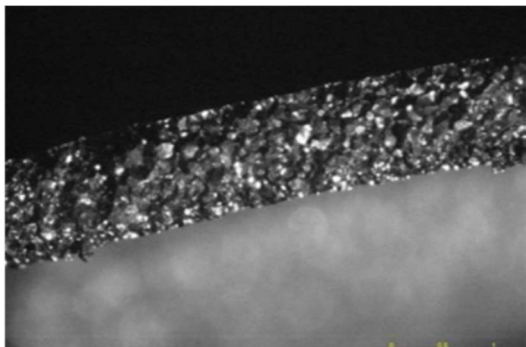
b)



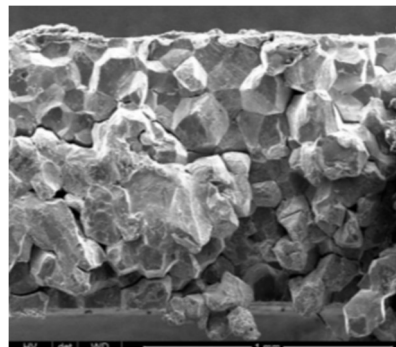
Rys. 11.10 Łącze spawane po teście odporności na korozję międzykrystaliczną: a) rura 1, b) rura 2.

Strukturę przełomu przedstawiono na rysunku 11.11.

a)

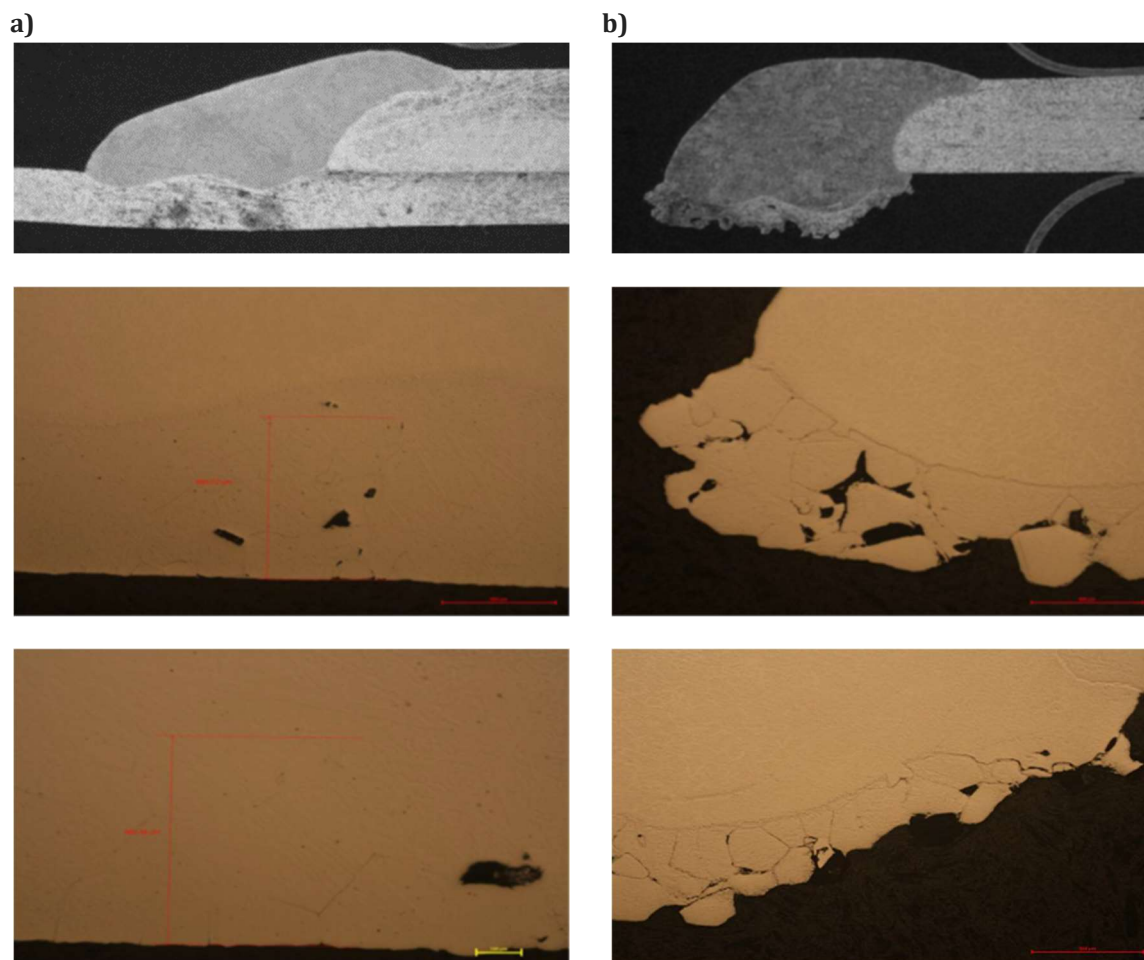


b)



Rys. 11.11 Widok przełomu dla łącza spawanego z rury 2 po teście odporności na korozję międzykrystaliczną: a) mikroskop stereo, b) skaningowy mikroskop elektronowy

W celu określenia wpływu środowiska korozyjnego na strukturę materiału, dla próbek po teście odporności na korozję międzykrystaliczną przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwować można, że w przypadku stopu z obniżoną zawartością tytanu następuje znacznie silniejszy atak korozji międzykrystalicznej w strefie wpływu ciepła (rys. 11.12 b), w porównaniu ze stopem charakteryzującym się właściwym składem chemicznym (rys. 11.12 a).



Rys. 11.12 Porównanie struktury łącza spawanego dla:
a) rury 1, b) rury 2, po teście odporności na korozję międzykrystaliczną

Zawartość wszystkich pierwiastków w badanych rurach za wyjątkiem tytanu w rurze 2, spełnia wymagania normy EN 10088-1 dla tego gatunku materiału. Zawartość tytanu jako pierwiastka węglilotwórczego, przyczyniającego się do związania atomów węgla i azotu w trwałe węglikoazotki/ azotki typu TiX powinna w badanym wypadku wynosić zgodnie z zależnością $Ti = 6 \times (C + N) = 6 \times (0,012 + 0,011) = 0,138$ [2]. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż zawartość tytanu w rurze oznaczonej nr 2 jest co najmniej o ok. 40% niższa od wymaganego minimum.

11.4 PODSUMOWANIE

Dodatek tytanu wprowadzany jest do grupy stali odpornych na korozję głównie w celu związania pierwiastków międzywęzłowych, takich jak węgiel i azot w trwałe związki, czego efektem jest wyeliminowanie lub znaczne ograniczenie podatności stopu do korozji międzykrystalicznej [5]. Tytan jest pierwiastkiem węglilotwórczym, o większym od chromu powinowactwie do węgla i azotu. Pierwiastki węglilotwórcze można uszeregować według wzrastającej skłonności do tworzenia wydzielen. Kolejność jest następująca: Fe, Mn, Cr, W, Mo, V, Ti, Zr i Nb [1, 2]. Analiza składu chemicznego badanych materiałów wykazała, że odpowiadają one składowi ferrytycznej stali odpornej na korozję w gatunku X2CrTi12 (1.4512) [B, C].

Badania struktury w stanie dostawy wykazały, że w obu przypadkach materiał charakteryzuje się strukturą ferrytyczną, z równomiernie rozłożonymi w osnowie węglikoazotkami/azotkami typu TiX. Różna zawartość tytanu nie wpłynęła na różnice w wielkości ziarna, którą dla obu badanych materiałów oszacowano na 7/9, co odpowiada średniej średnicy 31,2/15,6 μm .

Analiza strukturalna próbek po procesie spawania wykazała występujący w strefie wpływu ciepła rozrost ziarna ferrytu w porównaniu do materiału rodzimego. Określona za pomocą wzorców rysunkowych wielkość ziarna ferrytu w strefie wpływu ciepła wynosiła 1/3, co odpowiada średniej wartości średnicy 250/125 μm . W materiale rodzimym oszacowana wielkość ziarna ferrytu wynosiła natomiast 7/9, co odpowiada średniej średnicy 31,2/15,6 μm , a zależność tą zaobserwowano dla obu typów materiału. Pozwala to sformułować wniosek, że zawartość pierwiastka tytanu nie wpływa w sposób znaczący na wielkość ziarna w strefie wpływu ciepła po procesie spawania. Badania mikrostrukturalne wykazały jednak, że w strefie wpływu ciepła materiału z obniżoną zawartością tytanu występują na granicach ziaren liczne, drobnodispersyjne wydzielania. Tego rodzaju wydzielania nie pojawiły się w strefie wpływu ciepła materiału o właściwym składzie chemicznym (w rurze 1).

Analiza strukturalna próbek po 90-ciu cyklach testu korozyjnego wykazała, że w strefie wpływu ciepła materiału z obniżoną zawartością tytanu następuje silny atak korozji międzykrystalicznej, która doprowadziła do zniszczenia badanego elementu. Analiza przełomu wykazała, że pęknięcie ma charakter kruchy, z widocznym międzykrystalicznym mechanizmem zniszczenia badanej próbki. Kruche pęknięcie mechanizmem międzykrystalicznym ma miejsce, gdy energia powierzchniowa granic ziaren jest mniejsza od energii powierzchniowej w płaszczyznach łupliwości ziaren. Zmniejszenie spójności materiału na granicach ziaren wynikało z obecności drobnodispersyjnych wydzielen na granicach ziaren i występującej w ich następstwie korozji międzykrystalicznej.

Wprawdzie badania odporności na korozję międzykrystaliczną wykazały, że w obu przypadkach w strefie wpływu ciepła zaobserwować można atak korozji międzykrystalicznej, niemniej w przypadku materiału charakteryzującego się

poprawnym składem chemiczny (rura 1), połączenie spawane nie uległo uszkodzeniu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań zauważyć można, że właściwa stabilizacja stali ferrytycznych jest kluczowa w celu zapewnienia odporności korozyjnej i trwałości łącza spawanego.

LITERATURA

1. P. Bała, Kinetyka przemian fazowych i jej wpływ na własności stali, praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007
2. Z. Brytan, *Vademecum stali nierdzewnej*, Katowice: Wydawca Stowarzyszenie Stal Nierdzewna, 2014.
3. E. Krzemień, *Materiałoznawstwo*, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1999.
4. J. Pilarczyk.: „*Poradnik inżyniera*” Tom II Spawalnictwo, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2005.
5. B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2002.
6. Praca zbiorowa pod redakcją Joanny Hucińskiej.: „*Metaloznawstwo*” Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1995.
7. Corrosion testing standards, SAE J2334 The Automotive Cyclic Corrosion Test
8. <http://www.saej2334.com/>
9. Stal nierdzewna, normy i ich odpowiedniki. <http://www.alfun.cz/pl/stal-nierdzewna-1>

Data przesłania artykułu do Redakcji: 05.2017

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 06.2017

dr inż. Krzysztof Michalski

Politechnika Śląska
Wydział Organizacji i Zarządzania
Instytut Inżynierii Produkcji
ul. Roosevelta 26, 41-800 Zabrze, Polska
tel.: +4832 277 73 50,
e-mail: Krzysztof.Michalski@polsl.pl

dr inż. Jacek Sitko

Politechnika Śląska
Wydział Organizacji i Zarządzania
Instytut Inżynierii Produkcji
ul. Roosevelta 26, 41-800 Zabrze, Polska
tel.: +4832 277 73 50,
e-mail: Jacek.Sitko@polsl.pl

mgr inż. Damian Konieczny

Tenneco Automotive

ANALIZA I DOSKONALENIE SKŁADU CHEMICZNEGO STOPU W CELU POPRAWY CECH EKSPLOATACYJNYCH TŁUMIKÓW SAMOCHODOWYCH

Streszczenie: Część tłumików produkowanych przez Tenneco Automotive ulega szybko postępującej korozji. Elementy do budowy tłumików dostarczane są w postaci rur wykonanych ze stali ferrytycznej X2CrTi12 (1.4512). Rury pochodzą z dwóch źródeł. Przeprowadzone badania składu chemicznego wykazały różnice składu stopów użytych do wykonania rur. W artykule przedstawiono proces analizy składu chemicznego stopu blachy dla potrzeb poprawy cech eksploatacyjnych części samochodowych, jakimi są tłumiki. Zbadano również wpływ pierwiastka stopowego – tytanu na występowanie i przebieg procesu korozyjnego w stalach wysokostopowych – nierdzewnych, w których występują łącza spawane.

Słowa kluczowe: stal nierdzewna, tytan, mikrostruktura, korozja

ALYSIS AND IMPROVEMENT OF CHEMICAL COMPOSITION OF METAL FOR IMPROVEMENT OF CAR SUPPLY CHARACTERISTICS

Abstract: Some of the fuses produced by Tenneco Automotive undergo rapid corrosion. Muffler components are supplied in the form of pipes made of ferritic steel X2CrTi12 (1.4512). Pipes come from two sources. The chemical composition tests showed differences in the composition of the alloys used to make the pipes. The paper presents the process of analysis of chemical composition of sheet metal for the purpose of improving the performance characteristics of automotive parts, such as silencers. The influence of the alloying element – titanium on the occurrence and the course of the corrosion process in high alloy steels – stainless steel, where welded joints were studied was also investigated.

Key words: stainless steel, titanium, microstructure, corrosion