PRACE INSTYTUTU ODLEWNICTWA

Tom XLIX

Rok 2009

Zeszyt 3

OCENA WPŁYWU ZAWARTOŚCI AZOTU NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE STALIWA MARTENZYTYCZNEGO

AN ASSESSMENT OF NITROGEN CONTENT EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF MARTENSITIC CAST STEEL

Mieczysław Kuder

Instytut Odlewnictwa, Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Przeprowadzono wytopy staliwa martenzytycznego GX5CrNiCu16-4 ze stopniowaną zawartością azotu w granicach 0,064–0,12%; oznaczono skład chemiczny łącznie z zawartością tlenu i azotu. Wlewki próbne poddano dwuwariantowej obróbce cieplnej. Wykonano badania metalograficzne struktury, badania przełomów udarnościowych, oznaczono skład chemiczny niektórych wtrąceń niemetalowych, właściwości wytrzymałościowe i odporność na zużycie erozyjne. Stwierdzono, że zwiększenie zawartości azotu powoduje podwyższenie twardości i wytrzymałości (R_{m}) staliwa po obu wariantach obróbki cieplnej; odporność na zużycie erozyjne wzrasta jedynie po odpuszczaniu w temperaturze 500°C. Udarność staliwa po obu wariantach obróbki cieplnej wykazuje maksimum przy zawartości około 0,09% N.

<u>Słowa kluczowe:</u> staliwo martenzytyczne, azot, wytrzymałość na rozciąganie, udarność, zużycie erozyjne

Abstract

The GX5CrNiCu16-4 martensitic cast steel with graded nitrogen content comprised in a range of 0,064–0,12% was melted; the chemical composition, including oxygen and nitrogen content, was determined. Test bars were subjected to two variants of the heat treatment. Metallographic examinations of the structure were made, impact fractures were examined, the chemical composition of some non-metallic inclusions was determined, and the mechanical properties as well as the erosive wear resistance were tested. It has been stated that increased nitrogen content raises the hardness and tensile strength (R_m) of cast steel after both variants of the heat treatment; the erosive wear resistance increases only after tempering at 500°C. The impact resistance of cast steel after both variants of the heat treatment has its maximum at a content of about 0,09% N.

Keywords: martensitic cast steel, nitrogen, tensile strength, impact resistance, erosive wear

Wprowadzenie

Wysokostopowe staliwa martenzytyczne łączą wysoką wytrzymałość na rozciąganie, twardość, udarność, charakterystyczną dla materiałów martenzytycznych z wysoką odpornością korozyjną, na poziomie gatunków austenitycznych typu 18-8. Wykazują one dobrą odporność na erozyjne oddziaływanie mediów zawierających jony chlorkowe i siarczanowe, zanieczyszczonych cząstkami stałymi. Znajdują one szerokie zastosowanie w produkcji odlewów - elementów instalacji przemysłowych; typu pompy, zawory, kształtki w systemach odwadniania kopalń węgla, medzi, siarki, jak również w środowisku wody morskiej [1].

Staliwo tego typu poddawane jest najczęściej dwustopniowej obróbce cieplnej. Po pierwszym etapie obróbki cieplnej, przesycaniu, uzyskuje się strukturę martenzytyczną o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie lecz niskiej udarności i czułą na korozję naprężeniową. Drugi etap, odpuszczanie, powoduje "zmiękczenie" martenzytu i równoczesne pojawienie się wydzieleń międzymetalicznych m.in. fazy ε, bogatej w Cu, jak też Nb(C,N) wzmacniających stop. Ze wzrostem temperatury odpuszczania do 620°C, spada wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności, lecz zwiększa się wydłużenie, udarność i odporność na korozję szczelinową i wżerową.

Gatunkiem martenzytycznego staliwa wysokostopowego, utwardzanego wydzieleniowo, ujętego w aktualnej polskiej normie PN-EN 10283:2002 Odlewy ze staliwa odpornego na korozję, jest gatunek GX5CrNiCu16-4 (nr 1.4525). Wymagania ww. normy dotyczą składu chemicznego i właściwości wytrzymałościowych po dwuwariantowej obróbce cieplnej.

Azot, w temperaturze 1600°C, rozpuszcza się w ciekłym żelazie w ilości ok. 0,04%; w temperaturze otoczenia (stan stały) - w ilości 0,002–0,008%. W staliwie, znajduje się on w postaci azotków i częściowo w roztworze stałym. Z żelazem, azot tworzy nietrwałe azotki, jednak z wieloma innym pierwiastkami stosowanymi w stalownictwie tworzy związki trwałe. Mikrododatki pierwiastków takich, jak: Ti, Zr, Nb, V, Ce są często stosowane jako modyfikatory dla uzyskania rozdrobnienia ziarna, najczęściej po końcowym odtlenieniu staliwa przy użyciu Al i/lub Ca. Zwiększenie zawartości azotu w stali, szczególnie przy odtlenianiu kąpieli przy pomocy aluminium, zwiększa R_m i R_{p0,2} oraz twardość, lecz równocześnie silnie obniża wydłużenie stopu i podwyższa temperaturę przejścia plastyczno-kruchego [2].

Maksymalna rozpuszczalność azotu w staliwie jest zależna od ilości składników stopowych [3, 4]; dla staliwa węglowego wynosi około 0,033%, niskostopowego Ni-Cr-Mo – 0,038%, zaś wysokostopowego Cr-Ni – nawet 0,21%. Jednak przy wyższej zawartości C i Si silnie zmniejszających rozpuszczalność azotu w żelazie, zwykle występujących w stopach żelaza i z uwagi na zjawisko segregacji, w grubszych ściankach odlewu może dojść do wydzielenia azotków żelaza lub nawet gazu cząsteczkowego, utworzenia pęcherzy i innych wad pochodzenia gazowego. Dodatkowym zagadnieniem jest użycie azotu jako pierwiastka stopowego w staliwie nierdzewnym. Jest on coraz częściej stosowany wprzypadku gatunków "duplex" i "superaustenitycznych" o wysokiej zawartości Cr (powyżej 20%) i Ni. W "oszczędnościowych" gatunkach staliwa częściowo zastępuje nikiel. W przypadku, gdy występuje on w roztworze jako pierwiastek międzywęzłowy w sieci krystalicznej, tworzy liczne dyslokacje wywołując efekt utwardzający; korzystnie oddziaływując na właściwości mechaniczne; podnosi on również w sposób zauważalny odporność staliwa na korozję wżerową. Prace IO 3/2009

Stosunkowo bogata jest literatura dotycząca gatunków stali (po przeróbce plastycznej) o analogicznym składzie chemicznym, jednak takie dane nie mogą być bezpośrednio przenoszone na staliwo, lecz mogą być pomocne w planowaniu badań. Informacje o badaniach nad zastosowaniem azotu w stalach o niższej zawartości składników stopowych są nieliczne. Masson [4] wspomina o zastosowaniu azotu w staliwie martenzytycznym o zawartości 12-13% Cr jako modyfikatora przez wytworzenie azotków i węgliko-azotków o dużej dyspersji, co powoduje rozdrobnienie struktury, podwyższenie właściwości mechanicznych, ich stabilizację do temperatury 600°C i nieco lepszą odporność na korozję. Celowe jest więc zbadanie możliwości podwyższenia odporności na zużycie erozyjne, świadczące o odporności na ścieranie i korozję staliwa martenzytycznego, utwardzanego dyspersyjnie, na drodze wprowadzenia kontrolowanej ilości azotu i zastosowanie optymalnych parametrów obróbki cieplnej. Właściwa dla tego typu staliwa, pozwalającą na uzyskanie wysokich właściwości mechanicznych i użytkowych jest obróbka cieplna złożona z przesycania w cieczy (wodzie lub oleju) i odpuszczania. Z analizy literatury można wywnioskować, że najwłaściwszym zakresem temperatury odpuszczania (utwardzania wydzieleniowego) jest 450-600°C. Uzyskuje się tutaj wysoką wytrzymałość przy dobrej plastyczności stopu [5].

Cel i zakres badań

Celem pracy było określenie wpływu zawartości azotu i parametrów obróbki cieplnej na strukturę, właściwości mechaniczne i odporność erozyjną staliwa martenzytycznego, utwardzanego dyspersyjnie. Zakres prac obejmował wykonanie wytopów staliwa ze zróżnicowaną ilością azotu, odlanie wlewków próbnych i dwuwariantową obróbkę cieplną, której cykl złożony jest z przesycania oraz odpuszczania jednokrotnego lub dwukrotnego oraz badania laboratoryjne.

Realizacja pracy

Wytopy staliwa zrealizowano w piecu indukcyjnym tyglowym średniej częstotliwości o wyłożeniu obojętnym i pojemności 70 kg. Wsad zestawiono z: żelaza armco, złomu stalowego niestopowego, metali czystych (Ni, Cr, Cu), żelazostopów (FeMn, FeSi, FeNb). Kąpiel odtleniono za pomocą Al i Ca. Azot do kąpieli wprowadzano używając azotowanego żelazochromu niskowęglowego zawierającego około 9% azotu. Przy czym porcję FeCrN dobierano tak, by uzyskać stopniowany wzrost azotu w staliwie co 100–150 ppm. Wlewki do oznaczeń składu chemicznego odlewano do kokilki miedzianej. Wlewki próbne typu Y o grubości 30 mm odlano w formach klasycznych, bentonitowych, na wilgotno, po odcięciu nadlewów poddano obróbce cieplnej - przesycaniu w oleju: po austenityzacji w temperaturze 1060°C/3 godz. oraz

- odpuszczaniu w temperaturze 500°C/4 godz. z chłodzeniem w spokojnym powietrzu; po jednym wlewku z każdego wytopu – o.c. wariant 1., oznaczenie próbek: 1.1, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1 i 6.1;
- podwójnemu odpuszczaniu w temperaturze:
 - 760°C/2 godz. chłodzenie w powietrzu oraz
 - 620°C/4 godz. chłodzenie w powietrzu
 - o. c. wariant 2., oznaczenie próbek: 1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2. Badania laboratoryjne obejmowały:
- badania metalograficzne przy użyciu mikroskopu optycznego,
- oznaczenie właściwości wytrzymałościowych z próby rozciągania,

- badanie udarności,
- badania przełomów udarnościowych przy użyciu mikroskopu skaningowego,
- · identyfikację wydzieleń niemetalowych przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej,
- badania porównawcze zużycia erozyjnego.

Wyniki oznaczeń i badań

Skład chemiczny staliwa z wytopu doświadczalnego (tab.1) przeprowadzono przy użyciu spektrometru emisyjnego Metal Analyser produkcji ARL. Oznaczenia zawartości tlenu i azotu wykonano przy użyciu analizatora LECO TC-336 na wiórkach uzyskanych przez wiercenie wlewka do oznaczenia składu chemicznego.

	Zawartość, % wag.											
Nr	С	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Мо	Nb	N	0	AI	Ti
1	0,050	0,71	0,88	16,20	4,35	3,40	0,56	0,29	0,064	0,040	0,021	0,026
2	0,050	0,70	0,86	16,20	4,35	3,40	0,55	0,30	0,079	0,028	0,006	0,019
3	0,050	0,70	0,83	16,20	4,30	3,35	0,55	0,29	0,089	0,030	0,005	0,013
4	0,050	0,70	0,82	16,05	4,25	3,30	0,54	0,29	0,103	0,034	0,004	0,010
5	0,050	0,67	0,78	15,80	4,15	3,25	0,53	0,28	0,114	0,042	0,004	0,007
6	0,050	0,74	0,65	15,60	4,10	3,20	0,52	0,28	0,120	0,040	0,004	0,005

Tabela 1. Skład chemiczny staliwa z wytopów doświadczalnych Table 1. Chemical composition of the cast steel from test melts

P, S – po 0,01%

Badania metalograficzne przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego na zgładach nietrawionych (dla oceny postaci i rozłożenia wtrąceń niemetalowych) i trawionych (dla oceny osnowy metalowej). Wykonano mikrofotografie typowych obrazów osnowy i wtrąceń niemetalowych.



Rys. 1. Przeciętny obraz wtrąceń niemetalowych, pow. 360x

Fig. 1. Standard image of non-metallic inclusions, 360x (left)



Rys. 2. Mikrostruktura próbki 1.1, zgład traw. Mi5Fe, pow. 360x
Fig. 2. Microstructure of specimen 1.1, polished section etched with Mi5Fe, 360x (right)



Rys. 3. Mikrostruktura próbki 3.1, zgład traw. Mi5Fe, pow. 360x Fig. 3. Microstructure of specimen 3.1, polished section etched with Mi5Fe, 360x (left)



Rys. 4. Mikrostruktura próbki 3.2, zgład traw. Mi5Fe, pow. 360x Fig. 4. Microstructure of specimen 3.2, polished section etched with Mi5Fe, 360x (right)

Badanie udarności staliwa przeprowadzono metodą Charpy'ego na próbkach z karbem V w temperaturze pokojowej; po 3 próbki z każdego wytopu. Graficzną interpretacje zależności udarności badanego rodzaju staliwa od zawartości azotu przedstawiono na rysunku 5. Na rysunku 6 pokazano zbiorczą makrofotografię przełomów udarnościowych.



Rys. 5. Wpływ azotu na udarność staliwa doświadczalnego Fig. 5. Nitrogen content effect on the cast steel impact resistance



Rys. 6. Przełomy próbek po badaniu udarności staliwa z wszystkich wytopów Fig. 6. Impact test fractures of cast steel from all melts

W celu oceny morfologii przełomów udarnościowych dokonano obserwacji próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego. Określono skład chemiczny w mikroobszarach metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Na rysunkach 7 i 8 pokazano przykładowe obrazy powierzchni próbek wykonanych metodą SEM z zaznaczonymi obiektami poddawanymi analizie EDS oraz wybrane widma EDS niektórych wydzieleń.



Rys. 7. Próbka nr 1.1: a) morfologia powierzchni SEM, b) widmo EDS oznaczonego wydzielenia Fig. 7. Specimen 1.1: a) SEM morphology of the examined surface, b) EDS spectrum of the examined precipitate



Rys. 8. Próbka nr. 6.2: a) morfologia badanej powierzchni SEM, b) widmo EDS w oznaczonym punkcie





Rys. 9. Wpływ zawartości azotu na twardość staliwa po dwóch wariantach o. c. Fig. 9. Nitrogen content effect on cast steel hardness after two variants of the heat treatment

Wyniki wyznaczenia twardości HRC staliwa po dwóch wariantach obróbki cieplnej przedstawiono na rysunku 9. Właściwości mechaniczne staliwa po różnych wariantach obróbki cieplnej przedstawiono na rysunkach 10 i 11.



Rys. 10. Właściwości mechaniczne staliwa po 1. wariancie o. c. Fig. 10. Mechanical properties of cast steel after heat treatment variant 1



Rys. 11. Właściwości mechaniczne staliwa po 2. wariancie o. c. Fig. 11. Mechanical properties of cast steel after heat treatment variant 2

Badania erozyjne przeprowadzono przy użyciu urządzenia własnej konstrukcji, które umożliwia jednoczesne badanie 30 próbek. Do badań wykorzystano próbki o średnicy 8 mm i długości 50 mm. Jako medium niszczące zastosowano wodną zawiesinę piasku kwarcowego o ziarnistości frakcji głównej 0,20/0,32/0,40 i jednorodności 84%. Próby zużycia erozyjnego prowadzono przez 40 godzin. Badano równocześnie próbki staliwa ze wszystkich wytopów, co zapewniło jednakowe warunki przeprowadzenia doświadczeń i możliwość oceny porównawczej pomiędzy poszczególnymi próbkami. Jako miarę odporności na zużycie erozyjne przyjęto intensywność zużycia Iż = Δ m/h [mg/godz.] określającą ubytek masy w jednostce czasu.



Rys. 12. Intensywność zużycia staliwa w zależności od wariantu obróbki cieplnej Fig. 12. Cast steel wear rate vs heat treatment variant

Analiza wyników

W wyniku wytopów doświadczalnych uzyskano zdrowe wlewki próbne, bez śladów porowatości gazowej. Zawartość azotu w staliwie kształtowała się w granicach: od 0,064% do 0,12%. Azot pozostał w roztworze oraz w postaci złożonych azotków i wegloazotków z takimi składnikami jak: Nb, Ti, Al, Cr. Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej wydzieleń oraz faz, w postaci pików odpowiadających odpowiednim pierwiastkom uwidocznionych w widmach EDS, można wywnioskować, że w staliwie obok azotków typu MN, M_0N , Z-fazy, siarczków i tlenkosiarczków, są obecne takie fazy jak: β (NiAl), δ (Ni₂Nb), μ (Cr,Fe)₇Mo₂, (Cr,Fe,Mo)₄, x (Fe,Ni)₃₆Cr₁₈Mo₄, η (Laves'a) (Fe₂Mo, Fe₂Nb) [6], ε (Cu) [7]. Przewidywana na podstawie wykresu Schaffer'a-de Long'a dla stali nierdzewnych struktura, to kompozycja faz: martenzytu, ferrytu i austenitu. Przy czym, jeżeli odpuszczanie stali przeprowadzone zostało bezpośrednio po zabiegu przesycania, austenit szczątkowy nie uległ stabilizacji lecz przekształcił się w martenzyt, dlatego może nie być obecny w strukturze badanych wytopów staliwa. Badania metalograficzne ujawniły, że struktura staliwa doświadczalnego, w całym zakresie ilości wprowadzonego azotu była zależna od wariantu przeprowadzonej obróbki cieplnej. Po odpuszczaniu w stosunkowo niskiej temperaturze, 500°C (wariant 1), osnowa stopu składała się z martenzytu odpuszczonego, częściowo globularnego a częściowo zachowujacego postać włókien oraz jasnych wydzieleń ferrytu. Po podwójnym odpuszczaniu (wariant 2), otrzymano strukturę całkowicie odpuszczonego martenzytu (sorbit) i ferryt. Przy czym na tych 2 fazach widoczne są duże ilości wydzieleń faz węglikowych; również granice ziaren są wskutek wydzieleń tych faz silniej widoczne. Wydzielenia fazy ϵ (Cu) nie są widoczne w strukturze przy stosowanych powiększeniach - gdyż do ich identyfikacji niezbędne jest zastosowanie mikroskopu transmisyjnego i powiększenia rzędu 15 000x; a o obecności tego pierwiastka świadczy pik Cu występujący w większości linii widma EDS.

Wtrącenia niemetalowe mają bardzo zróżnicowaną postać i wielkość; przy czym większość stanowią drobne (do 10 µm) wydzielenia kuliste lub o zaokrąglonych kształtach, o przypadkowym rozłożeniu w całej osnowie. Nie powinny one w sposób znaczący wpływać na właściwości plastyczne i udarność staliwa.

Przełomy udarnościowe (rys. 6) mają charakter częściowo kruchy i częściowo plastyczny; po obróbce cieplnej w wariancie 2, charakter plastyczny wyraźnie przeważa (ciemniejszy przełom).

Właściwości mechaniczne staliwa z wytopów doświadczalnych zależą przede wszystkim od przeprowadzonej obróbki cieplnej, dlatego też, wpływ zawartości azotu w staliwie musi być odrębnie analizowany dla obu wariantów obróbki cieplnej.

Ze zwiększeniem zawartości azotu w badanym staliwie, dla obu wariantów obróbki cieplnej, zwiększa się wytrzymałość na rozciąganie (R_m) i twardość. Granica plastyczności ($R_{P_{0,2}}$) w staliwie po wariancie 1. obróbki cieplnej posiada wyraźne minimum przy zawartości 0,1% N (próbka 4.1) z maksymalnym wartościami przy najniższej i najwyższej zawartości azotu (1107,6 MPa). Po obróbce cieplnej w wariancie 2, $R_{p0,2}$ staliwa posiada bardzo słabą tendencję wzrostową. Wydłużenie po wariancie 1 o. c. ma wyraźne maksimum przy zawartości ok. 0,09% N (13,5%). Po obróbce cieplnej w wariancie 2, wydłużenie ze zwiększeniem zawartości azotu, wyraźnie spada.

Twardość staliwa po obu wariantach o. c. zwiększa się ze wzrostem zawartości azotu (rys. 9), praktycznie w identycznym stopniu.

Udarność staliwa wykazuje maksimum przy zawartości 0,095% N, po przeprowadzonych obu wariantach obróbki cieplnej.

Badanie odporności na zużycie erozyjne przyniosło najbardziej niespodziewane wyniki. Po obróbce cieplnej w wariancie 2, wraz ze zwiększeniem zawartości azotu, rośnie intensywność zużycia, co wskazuje na spadek odporności staliwa na ten rodzaj zużycia. Przyczyną tego zjawiska może być wzrost liczby i wielkości wydzieleń faz zarówno na granicy ziaren, jak i w ich wnętrzu. Twarde ale zarazem kruche wydzielenia, szczególnie rozłożone na granicy ziaren podstawowych składników osnowy stopu, powodują zmniejszenie sił spoistości materiału i skłonność do nadmiernego zużycia, mimo wyraźnie większej twardości. W przypadku staliwa po obróbce cieplnej wg wariantu 1, stwierdzono wyraźną poprawę odporności na zużycie erozyjne praktycznie w całym zakresie zawartości azotu. Niespodzianką jest fakt, że przy zawartości 0,064% N, staliwo po o. c. wg wariantu 1, posiadające stosunkowo wysoką twardość, odznacza się niższą odpornością na zużycie erozyjne niż to samo staliwo po obróbce cieplnej wg wariantu 2, posiadające najniższą twardość ze wszystkich przebadanych.

Wnioski

W oparciu o uzyskane wyniki badań, można wskazać następujące wnioski:

- 1. W zależności od zastosowanej obróbki cieplnej, staliwo pozwala na uzyskanie bardzo szerokiego zakresu właściwości wytrzymałościowych.
- 2. Zwiększenie zawartości azotu powoduje wzrost twardości tego tworzywa, niezależnie od zastosowanego wariantu obróbki cieplnej.
- 3. Udarność badanego gatunku staliwa wykazuje maksymalną wartość dla zawartości azotu około 0,095%.
- 4. Najwyższą udarność wykazuje staliwo poddane dwustopniowemu odpuszczaniu w wysokiej temperaturze, przy zawartości 0,08% N.
- 5. Wytrzymałość staliwa zwiększa się w miare zwiększenia zawartości azotu, przy czym przy zastosowaniu wyższych wartości temperatury odpuszczania (po przesycaniu) wzrost ten jest niewielki.
- 6. Odporność na zużycie erozyjne uzależniona jest zarówno od zawartości azotu, jak też od parametrów przeprowadzonej obróbki cieplnej.
- Ze zwiększeniem zawartości azotu, staliwo odpuszczone w wyższej temperaturze wykazuje spadek, natomiast odpuszczone w niższej temperaturze wykazuje wzrost odporności na zużycie erozyjne.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa pt.: "Zbadanie wpływu zawartości azotu na strukturę i właściwości mechaniczne wybranych stopów żelaza" (zlec. nr 7006/00).

Literatura

- 1. Gajewski M.: Role of Copper in Precipitation Hardening of High-Alloy Cr-Ni Cast Steels, Journal of Materials Engineering and Performance, 2006, Vol. 15(1), pp. 95–101
- 2. Trotter D., Varcoe D., Reeves R., Hornby Anderson S.: Use of HBI and DRI for Nitrogen Control in Steel Products (publikacja internetowa)
- Baliktay S., Honer K.E.: Beitrag zur Desoxidation von Stahlguss, Giesserei 73, 1986, nr 23, pp. 684–690
- Masson J.M.: Acieres Moules Allies a L'Azote, Fonderie Fondeur D'Aujourd'Hui 163, 1997, pp. 1842
- 5. Heat Treating. Heat Treating of Stainless Steels, ASM Handbook, 1991, Vol. 4, pp. 767–792
- Totten G.E. (editor): Steel Heat Treatment. Metallurgy and Technologies, Taylor & Francis Group, 2006, pp. 702–735
- 7. Durand-Charre M.: Microstructure of Steels and Cast Irons, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2004, p. 505, ISBN 3-540-20963-8

Recenzent: prof. dr hab. inż. Edward Guzik