Dr inż. Jarosław SAMOLCZYK Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań

Dr inż. Karol JÓŻWIAK, dr inż. Tomasz KACHLICKI Politechnika Poznańska, Poznań

Martenzytyczne stale odporne na korozję poddane obróbce plastycznej na ciepło

Martensitic corrosion resistant steels subjected to warm forming

Streszczenie

Zależność wielkości naprężeń uplastyczniających od temperatury odkształcania stali X20Cr13 i X40Cr13 wyznaczono podczas spęczania próbek Rastiegajeva. Stwierdzono wyraźne obniżenie oporu plastycznego w temperaturze 800°±20°C. W badanych materiałach obserwowano zachodzące podczas odkształcania plastycznego procesy dynamicznej odbudowy struktury. Otrzymane wyniki pozwalają skutecznie przewidywać końcową strukturę i właściwości wyrobów ze stali odpornych na korozję po obróbce plastycznej na ciepło.

Abstract

Yield stress versus deformation temperature for X20Cr and X40Cr13 steels have been determined during upsetting of Rastigaiev samples. Distinct decrease in resistance plastic deformation have been found in the range of 800 \pm 20 °C.

Dynamic reconstruction of microstructure was observed during plastic deformation of steels. The results obtained in this study permit to predict the final microstructure and properties of products manufactured from warm deformed corrosion resistive steels.

Słowa kluczowe: naprężenie uplastyczniające, spęczanie, obniżenie oporu plastycznego, zdrowienie dynamiczne, rekrystalizacja dynamiczna

Key words: yield stress, upsetting, deformation resistance, dynamic recovery, dynamic recrystallization

1. WSTĘP

Odporność stali na korozję jest związana ze zdolnością stali do pasywacji. Pod nazwą pasywacji rozumiemy zwiększenia odporności metalu na korozję przez utlenienie jego powierzchni. Przyjmuje się, że na powierzchni pasywnego metalu istnieje szczelna i silnie przylegającą warstewka tlenków, która chroni metal przed oddziaływaniem otaczającego środowiska.

Stale nierdzewne zawierające 13% Cr stosuje się na narzędzia chirurgiczne, protetyczne oraz nakrycia stołowe. Kształtowane są kuciem matrycowym na gorąco w zakresie temperatur 900°÷1050°C. Po kuciu podczas chłodzenia na powietrzu odkuwki hartują się. Konieczne jest zatem stosowanie wyżarzania zmiękczającego przed obcinaniem wypływki i obróbką skrawaniem. Odkuwki narzędzi chirurgicznych i nakryć stołowych muszą być bardzo dokładnie wykonane. Konieczność otrzymania dokładnych odkuwek wymaga zastosowania odpowiedniego procesu technologicznego. Polega on na poddaniu materiału wyjściowego kuciu swobodnemu, a następnie podwójnemu kuciu matrycowemu. Taki sposób kształtowania powoduje, że często otrzymujemy wyroby o zróżnicowanych własnościach.

Celem niniejszej pracy było określenie optymalnych warunków kształtowania na ciepło martenzytycznych stali nierdzewnych X20Cr13 i X40Cr13.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przeprowadzono badania stali X20Cr13 i X40Cr13. Skład chemiczny badanych stali podano w tablicy 1.

Do badań stosowano pręty walcowane o średnicy 16 mm z wytopów przemysłowych wyżarzonych zmiękczająco.

Obserwację struktur stanu wyjściowego próbek stali X20Cr13 i X40Cr13 przeprowadzono przy pomocy mikroskopu świetlnego ECLIPSE L150 (Nikon). Zgłady metalograficzne wykonano w płaszczyźnie równoległej do osi odkształconych próbek. Zgłady trawiono w wodnym roztworze kwasu solnego i chlorku żelazawego. Czas trawienia dobierano indywidualnie dla każdej próbki.

Temperatury przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ stali X20Cr13 i X40Cr13 określono za pomocą dylatometru LK02 ADAMEL LHOMARGY.

Naprężenia uplastyczniające stali X20Cr13 i X40Cr13 wyznaczono w statycznej próbie ściskania. Pomiar wykonany był z zachowaniem jednoosiowego stanu naprężenia ściskanej próbki z wytoczeniami wypełnionymi smarem.

Warstwa smaru oddziela podstawy próbki od ściskających ją kowadełek, redukuje wpływ tarcia pomiędzy ich powierzchniami i zapewnia równomierne odkształcenie próbki na jej wysokości.

Do wyznaczania w próbie spęczania krzywych umocnienia w zakresie temperatur 20°-1000 °C zastosowano układ pomiarowy [1] pokazany na rys. 1. Próbę ściskania wykonywano na maszynie wytrzymałościowej ZD – 100, zapewniającej pomiar siły ściskania z dokładnością nie mniejszą niż $\pm 1\%$.

Badania plastometryczne w próbie spęczania uważane są za najlepszą metodę oceny plastyczności materiałów. Zaletą metody jest możliwość uzyskania:

- jednoosiowego stanu naprężenia,
- jednorodności odkształcenia,
- łatwego pomiaru parametrów odkształcenia.



Rys. 1. Schemat blokowy układu pomiarowego: 1 - termos z próbką, 2 - indukcyjny czujnik drogi typ W-50 firmy Hottinger (do pomiaru siły), 3 - indukcyjny czujnik drogi typ Wa-100 firmy Hottinger (do pomiaru drogi), 4 - wzmacniacz tensometryczny firmy Hottinger typ MGC (dwukanałowy), 5 - komputer z monitorem 6 - mechanizm napędu maszyny wytrzymałościowej ZD-100

Fig. 1. Block diagram of the measurement system: 1 - a vacuum bottle with a sample, 2 - induction path sensor typeWa-100 made by Hottinger (for measuring force), 3 - induction path sensor type Wa-100 made by Hottinger type (for measuring path), 4 - tensometric amplifier made by Hottinger type MGC (Two-channel), 5 - a computer with a monitor, 6 - testing machine driving mechanism

 Tablica 1. Skład chemiczny stali X20Cr13 i X40Cr13

 Table 1. Chemical composition of the X20Cr13 and X40Cr13 steels used for investigation

Znak stali	Zawartość pierwiastków,%										
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Cu	Мо	Ni	Al.	
X20Cr13	0,20	0,42	0,37	0,006	0,004	12,40	0,20	0,02	0,16	0,03	
X40Cr13	0,44	0,41	0,41	0,026	0,024	12,57	0,19	0,03	0,15	0,02	

Do podstawowych wad tej próby zalicza się:

- trudność "zamrożenia" struktury po odkształceniu w podwyższonej temperaturze,
- możliwość wyznaczania charakterystyk materiałowych w zakresie małych odkształceń.

Dla każdej stosowanej temperatury i predkości odkształcenia próbę powtarzano czterokrotnie. Czas chłodzenia materiału z temperatury odkształcania ma istotny wpływ na interpretację wyników badań strukturalnych i z tego powodu powinien być jak najkrótszy. W czasie chłodzenia mogą zajść istotne zmiany nie tylko w rozkładzie dyslokacji, (co jest nie uniknione), lecz również może wystąpić migracja granic ziaren (rekrystalizacja statyczna), co w krańcowych przypadkach może całkowicie zmienić strukturę charakterystyczną dla materiału odkształconego w temperaturze badania. Aby uniknąć zmian strukturalnych zachodzących w próbkach zbyt wolno chłodzonych, próbki po odkształceniu plastycznym na ciepło chłodzono w wodzie.

Badania metalograficzne prowadzono na zgładach wyciętych z próbek spęczanych do maksymalnego odkształcenia logarytmicznego $\varepsilon = 0.7$ z prędkością odkształcenia $\dot{\varepsilon} = 0.21$ s⁻¹. Obserwację substruktury stali X20Cr13 i 2H14 prowadzono na mikroskopie elektronowym Philips EN 300 przy napięciu 100 kV stosując metodę cienkich folii. Cienkie folie wykonano w taki sposób, by płaszczyzna folii była równoległa do kierunku ściskania. Folie przygotowano w następujący sposób:

- plasterki otrzymane na pile diamentowej tarczowej wolnoobrotowej Isomet firmy Buehler szlifowano na papierach ściernych,
- wycinano krążki o średnicy φ =3 mm,
- polerowano na elektropolerce dwustrumieniowej Tenpol 3 firmy Struers, stosując jako elektrolit 10% roztwór kwasu nadchlorowego w kwasie octowym.

3. WYNIKI BADAŃ

Struktury stanu wyjściowego próbek są uwidocznione na rysunkach 2 i 3.

Wykresy dylatometryczne pokazano na rys. 4÷5, a wyznaczone punkty przełomowe zamieszczono w tablicy 2.



Rys. 2. Stal X20Cr13 o strukturze ferrytycznej z wydzielonymi węglikami chromu w osnowie i na granicach ziaren

Fig. 2. X20Cr13 steel with ferritic structure and with separated chromium carbides in the matrix and at the grain boundaries



Rys. 3. Stal X40Cr13 o strukturze ferrytycznej z wydzielonymi węglikami chromu w osnowie i na granicach ziaren









Rys. 5. Krzywa dylatometryczna stali X40Cr13 *Fig. 5. Dilatometric diagram of X40Cr13 steel*

 Tablica 2. Wyznaczone punkty przełomowe

 Table 2. Determined fracture points

Materiał	Vgrz [°C/s]	Ac ₁ [°C]	Ac ₃ [°C]	Vch [°C/s]	M _s [°C]	M _f [°C]
X20Cr13	0.46	826	889	120	333	183
X40Cr13	0.47	820	855	128	331	169

3.1. Wpływ temperatury odkształcenia na naprężenia uplastyczniające stali X20Cr13 i X40Cr13

W badaniach wyznaczono własności plastyczne stali X20Cr13 i X40Cr13 w zakresie temperatur 20°÷1000°C. Każda krzywa jest wynikiem uśrednienia pomiarów z 4 próbek i obejmuje zakres odkształceń do wartości $\varepsilon = 0.7$. Interpretację przebiegu procesów zdrowienia i rekrystalizacji dynamicznej oparto na analizie kształtu charakterystyk odkształcenia.

W przypadku stali X20Cr13 i X40Cr13 w przedziale temperatur 20°÷500°C na krzywych płynięcia plastycznego nie zaobserwowano zakresu ustalonego płynięcia, który można przypisać procesom zdrowienia dynamicznego. Natomiast w temperaturach od 600°C przebieg krzywych płynięcia stali X20Cr13 i X40Cr13 wskazuje, że materiał ten ulega wyłącznie zdrowieniu dynamicznemu. W początkowym zakresie odkształcenia (rys. 6) zaobserwować można wyraźną tendencję do umocnienia się materiału, przed osiągnięciem zakresu ustalonego płynięcia plastycznego (płaski przebieg krzywej $\sigma(\varepsilon)$).

Natomiast w temperaturach od 750°C krzywe płynięcia tych stali mają przebieg umocnienia i mięknięcia materiału z mało uwidocznionym pojedynczym maksimum naprężenia uplastyczniającego (rys. 7). Ustalone płynięcie plastyczne świadczy o zrównoważeniu intensywności umocnienia odkształceniowego i intensywności zmian strukturalnych spowodowanych usuwaniem skutków odkształcenia. Natomiast, ze wzrostem temperatury zaczynają się pojawiać efekty charakterystyczne dla rekrystalizacji dynamicznej.



Rys. 6. Przebieg krzywych płynięcia stali X20Cr13 i X40Cr13 w temperaturze 600°C *Fig. 6. The shape of the flow curves of steels X20Cr13 and X40Cr13 at 600°C*



Rys. 7. Przebieg krzywych płynięcia stali X20Cr13 i X40Cr13 w temperaturze 750°C *Fig. 7. The shape of the flow curves of steels X20Cr13 and X40Cr13 at 750°C*

Widoczne zmniejszanie się naprężenia ze wzrostem odkształcenia można przypisać zmianie struktury początkowej tych materiałów związanej z procesami przebudowy struktury, zdrowienia dynamicznego (ferrytu) i rekrystalizacji dynamicznej.

3.2. Zmiana naprężenia uplastyczniającego w funkcji temperatury

Próba spęczania została zastosowana do określenia krzywych umocnienia (krzywych płynięcia) stali X20Cr13 i X40Cr13. Badania pozwoliły na wyznaczenie temperatury obniżonego oporu plastycznego stali X20Cr13 i X40Cr13 za pomocą wykresów zależności $\sigma_p = f(T)$ (dla odkształceń logarytmicznych $\varepsilon = 0,7$) w zakresie temperatury odkształcenia 20÷900°C (rys. 8).

Analizując uzyskane wykresy dla poszczególnych stali można stwierdzić, że w badanym zakresie temperatury występuje bardzo duże zróżnicowanie wartości naprężenia uplastyczniającego.

Widoczne jest wyraźne zmniejszenie się wartości naprężenia uplastyczniającego, przy czym intensywność spadku σ_p wzrasta ze wzrostem temperatury . Po osiągnięciu mini-

mum naprężenia uplastyczniającego w temperaturze 800°C dla badanych stali, następuje wzrost odkształcenia.



Rys. 8. Wpływ temperatury i odkształcenia logarytmicznego na wartość naprężenia uplastyczniającego σ_p stali X20Cr13 i X40Cr13

Fig. 8. The influence of temperature and logarithmic deformation on on the value of the flow stress, σ_{p} , of steels X20Cr13 and X40Cr13

3.3. Badania mikroskopowe zmian mikrostruktury zachodzące podczas odkształcenia i po odkształceniu na ciepło

Wszelkie informacje o zmianach strukturalnych zachodzących podczas odkształcenia na ciepło pochodzą z obserwacji struktury "zamrożonej" przez szybkie ochłodzenie próbki po odkształceniu. "Zamrożenie" układu granic ziaren w materiale odkształcanym z niezbyt dużą prędkością nie stanowi w praktyce większej trudności.

Badania zmian strukturalnych zachodzących podczas odkształcenia nas ciepło prowadzono przy stałej prędkości odkształcenia $\dot{\varepsilon} = 0.21s^{-1}$.

3.3.1. Stal X20Cr13 i X40Cr13 – wpływ temperatury odkształcenia na mikrostrukturę

Z obserwacji strukturalnych przeprowadzonych za pomocą mikroskopu świetlnego po odkształceniu w temperaturze 600°C stali X20Cr13 i X40Cr13 wynika, że "ząbkowanie" granic ziaren (rys. 9) tworzy się w wyniku oddziaływania pomiędzy granicami ziaren i granicami podziaren. Wewnątrz niektórych ziaren ferrytu można zaobserwować ujawniające się podgranice i stopniowo ujawniającą się strukturę podziarnową.

Badania elektronomikroskopowe stali X20Cr13 i X40Cr13 odkształconej w temperaturze 700°C i chłodzonej w wodzie pokazują niejednorodną strukturę ferrytu z dużą ilością węglików chromu. Widoczne są wyraźne efekty zdefektowania ziaren ferrytu badanej stali przy jednoczesnym tworzeniu się dyslokacyjnej struktury komórkowej i podziaren z małą gęstością dyslokacji (rys. 10).

Podwyższenie temperatury odkształcania do 800°C prowadzi do rekrystalizacji stali X20Cr13 i X40Cr13 (rys. 11). Mikrostruktura składa się z równoosiowych ziaren ferrytu (w większości obserwowanych obszarów) o zróżnicowanej wielkości. Na granicach ziaren jak i wewnątrz widoczne są wydzielenia węglików chromu.

Odkształcenie w temperaturze 900°C i chłodzenie w wodzie stali X20Cr13 i X40Cr13 powoduje powstanie osnowy martenzytycznej. Widać strukturę węglików chromu w osnowie martenzytu dyslokacyjnego (rys. 12).



Rys. 9. Mikrostruktura próbki stali X20Cr13 i X40Cr13 odkształconej w temperaturze 600°C, pow. x500 *Fig. 9. Microstructure of X20Cr13 and X40Cr13 steel sample deformed at 600°C, magnification x 500*



Rys. 10. Mikrostruktura stali X20Cr13 i X40Cr13 odkształconej w temperaturze 700°C, pow. x10 000 *Fig. 10. Microstructure of X20Cr13 and X40Cr13 steels deformed at 700°C, magnification x 10 000*



Rys. 11. Mikrostruktura stali X20Cr13 i X40Cr13 odkształconej w temperaturze 800°C Fig. 11. Microstructure of X20Cr13 and X40Cr13 steels deformed at 700 °C, magnification x 10000



Rys. 12. Mikrostruktura próbek badanych stali odkształconych w temperaturze 900°C, pow. 22 000 *Fig. 12. Microstructure of the investigated steel samples deformed at 900°C, magnification x 22 000*

4. DYSKUSJA WYNIKÓW

Charakterystyki odkształcania i ich interpretacja

Obrazem graficznym zjawisk zachodzących podczas odkształcania na ciepło stali X20Cr13 i X40Cr13 są prezentowane krzywe $\sigma_p = f(\varepsilon)$. Krzywe płynięcia w temperaturze minimum oporu plastycznego badanych stali (rys. 8) cechuje przebieg umocnienia i mięknięcia z pojedynczym maksimum naprężenia uplastyczniającego σ_p . Początkowy zakres obserwowanego na krzywych umocnienia wiąże się ze wzrostem gęstości dyslokacji i tworzeniem splotów dyslokacyjnych oraz struktury podziarnowej. Wielkość podziaren maleje ze wzrostem odkształcenia.

Ustalone płynięcie stali X20Cr13 i X40Cr13 świadczy o zrównoważeniu intensywności umocnienia odkształceniowego i intensywności zmian strukturalnych spowodowanych usuwaniem skutków odkształcania. W zakresie ustalonego płynięcia plastycznego

 $\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}=0\right)$ wielkość ziaren zależy od warun-

ków odkształcania (prędkości i temperatury) oraz składu chemicznego stali i praktycznie nie zależy od stopnia odkształcenia [2,3,4].

Temperatura odkształcania jest czynnikiem najsilniej zmniejszającym naprężenie uplastyczniające.

Analizując uzyskane zależności $\sigma_p = f(T)$ dla poszczególnych stali (rys. 9) można stwierdzić minima oporu plastycznego. W stali X20Cr13 i X40Cr13 o strukturze ferrytycznej obniżenie oporu plastycznego występuje w temperaturze 800 °C. Naprężenie uplastyczniające σ_p wynosi wówczas dla stali X20Cr13 - około 66 MPa, a dla X40Cr13 około 82 MPa i jest mniejsze w stosunku do σ_p z temperatury 900°C, w której σ_p odpowiednio wynosi 94 MPa i 109 MPa. Po osiągnięciu minimum oporu plastycznego obserwuje się wzrost naprężenia uplastyczniającego σ_{n} , a po przekroczeniu maksimum niewielki spadek.

Zmiany strukturalne zachodzące podczas odkształcania na ciepło

Po odkształceniu w temperaturze 600°C w próbkach ze stali obserwuje się tzw. "ząbkowanie granic" (rys. 9). Większość ziaren wykazuje wydłużenie i ma substrukturę. W procesie zdrowienia dynamicznego obserwuje się lokalną ograniczoną migrację granic ziaren, która prowadzi do "ząbkowanego" kształtu granicy ziaren, co zapewnia zmniejszenie energii granic podziaren [5]. Zdrowienie dynamiczne wywołuje intensywne zmiany strukturalne związane z anihilacją dyslokacji oraz ich przegrupowaniem i tworzeniem doskonale uporządkowanych podgranic.

Odkształcenie plastyczne w stali X20Cr13 i X40Cr13 w temperaturze 700°C spowodowało powstanie rozwiniętej substruktury w ziarnach ferrytu (rys. 10). Wskutek zachodzącej w tej stali repoligonizacji, podziarna w odkształconym na ciepło metalu są prawie równoosiowe o średniej wielkości. W stali X20Cr13 i X40Cr13 po odkształceniu w temperaturze minimum oporu plastycznego i chłodzeniu w wodzie, widoczna mikrostruktura jest częściowo zrekrystalizowana, złożona z bardzo drobnych ziaren ferrytu. Widoczne są także węgliki chromu na granicach i wewnątrz ziaren. (rys. 11).

W próbkach stali X20Cr13 i X40Cr13 występują wydzielenia węglików chromu, które utrudniają ruch dyslokacji. Gdy pozostają one nie rozpuszczone przy temperaturze odkształcania wtedy stanowią przeszkody ułatwiające powstawanie stabilizację substruktury i (rys. 11). Obserwacje strukturalne wykazały, że zarówno wielkość kolonii, jak też wielkość i wzajemna odległość węglików chromu może oddziaływać na efekt rekrystalizacji dynamicznej. W badanych stalach obecność wydzieleń węglików chromu na granicach ferrytu (rys. 9,10,11), blokuje migrację granic a więc hamuje rekrystalizację dynamiczną nie wpływając istotnie na zdrowienie dynamiczne.

Po przekroczeniu temperatury Ac_1 (tablica 2) w osnowie pojawia się struktura martenzytu dyslokacyjnego (rys. 12).

Można zatem sądzić, że obserwowane obniżenie oporu plastycznego w badanych stalach jest efektem zmian zachodzących w ferrycie. Obserwowane podziarna w strukturze badanych stali świadczą, że podczas odkształcania zachodzi intensywne zdrowienie dynamiczne. Wzrost kąta dezorientacji granic podziaren do kąta dużego, prowadzi do powstania zarodków rekrystalizacji. Rekrystalizacja w badanych stalach przebiega zarówno dynamicznie jak i statycznie w czasie od odciążenia do ochłodzenia. W czasie odkształcania w okolicach temperatur minimów oporu plastycznego konkurują ze sobą procesy umocnienia odkształceniowego oraz procesy zdrowienia i rekrystalizacji dynamicznej.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania stali odpornych na korozję X20Cr13 i X40Cr13 o zróżnicowanej zawartości węgla (0,2% C, 0,4% C) poszerzyły wiedzę o zjawiskach strukturalnych zachodzących podczas i bezpośrednio po odkształceniu na ciepło.

Stwierdzono, że:

- Obniżenie oporu plastycznego podczas odkształcania na ciepło stali X20Cr13 i X40Cr13 jest przede wszystkim efektem procesów odbudowy struktury (zdrowienie dynamiczne i rekrystalizacja dynamiczna). Procesy te zachodzą równocześnie i z różną intensywnością.
- Węgliki chromu w stalach X20Cr13 i X40Cr13 utrudnia rekrystalizację dynamiczną.
- 3. Poznanie zjawisk i zmian strukturalnych zachodzących podczas odkształcania stali w zakresie minimum oporu plastycznego ma istotne znaczenie przy projektowaniu procesów kształtowania wyrobów w podwyższonej temperaturze i pozwala skutecznie przewidywać właściwości wyrobów ze stali odpornych na korozję.
- Stale X20Cr13 i X40Cr13 łatwo odkształcają się po wygrzaniu w temperaturze 800° ±20°C.
- Wąski zakres temperatury odkształcania na ciepło wymaga stabilności parametrów obróbki.

Pracę zrealizowano w ramach działalności statutowej finansowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego: **BM 901 06 000** - Badania wpływu obróbki plastycznej na półgorąco (ciepło) na strukturę i własności stali odpornych na korozję.

LITERATURA

- [1] Samolczyk J.: Wyznaczanie krzywych umocnienia metodą spęczania próbek z czołowymi wytoczeniami. Praca BM 901 01 004 INOP, Poznań, 1998.
- [2] Sellars C. M., McG. Tegart W. J., International Metallurgical Reviews, vol. 17, 1972, p. 1÷24.
- [3] Mc Queen H. J., Metall. Trans., <u>A8</u>, 1977, p. 807÷824
- [4] Mc Queen H. J., Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, <u>5</u>, 1979, p. 421÷470.
- [5] Selars C. M., Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, <u>5</u>, 1979, p. 377÷404.