

**WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE WYSOKOSTOPOWEGO,
UTWARDZANEGO DISPERSYJNIE STALIWA
MARTENZYTYCZNEGO, PODDANEGO WIELOSTOPNIOWEJ
OBRÓBCE CIEPLNEJ**

**MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-ALLOYED,
DISPERSION-HARDENED, MARTENSITIC CAST STEEL AFTER
MULTI-STAGE HEAT TREATMENT**

Mieczysław Kuder

Instytut Odlewnictwa, Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Wykonano wytop staliwa wysokostopowego Cr-Ni-Cu zawierającego dodatki Mo i Nb oraz podwyższoną zawartość azotu. Odlane wlewki próbne poddano obróbce cieplnej. Wykonano badania metalograficzne przy użyciu mikroskopu optycznego i oznaczenia właściwości mechanicznych.

Stwierdzono, że najefektywniejszymi cyklami obróbki cieplnej badanego staliwa są: dla uzyskania najwyższych twardości - przesycanie z temperatury 1060°C i odpuszczanie w 500°C, dla uzyskania najwyższych wytrzymałości - przesycanie i podwójne odpuszczanie w temperaturze 600°C. Dla uzyskania maksymalnego wydłużenia i udarności można zastosować hartowanie z temperatury 950°C z odpuszczaniem w temperaturze 600°C.

Słowa kluczowe: *staliwo martenzytyczne, azot, obróbka cieplna, wytrzymałość, udarność*

Abstract

High-alloyed Cr-Ni-Cu cast steel with additions of Mo and Nb and high nitrogen content was melted. The cast test ingots were subjected to a heat treatment. Metallographic examinations were made under an optical microscope and mechanical properties were determined. The most effective heat treatment cycles applied to the examined cast steel have proved to be the following ones: to obtain maximum hardness - solution heat treatment from 1060°C and tempering at 500°C, to obtain maximum strength - solution heat treatment and double tempering at 600°C. To obtain maximum elongation and impact resistance - quenching from 950°C followed by tempering at 600°C.

Keywords: *martensitic cast steel, nitrogen, heat treatment, strength, impact resistance*

Wprowadzenie

Wysokostopowe martenzytyczne staliwo Cr-Ni-Cu, utwardzane wydzieleniowo, to specyficzny stop, którego skład chemiczny umożliwia na drodze obróbki cieplnej uzyskać wysokie właściwości wytrzymałościowe i dobrą odporność korozyjną w roztworach wodnych zawierających jony Cl^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-} . Dzięki czemu znajduje on zastosowanie w produkcji elementów przepływowych instalacji, takich jak zawory, korpusy pomp pracujących w systemach odwadniania kopalń węgla, miedzi i w środowisku wody morskiej, narażonych na działanie zanieczyszczonych cząstkami stałymi roztworów soli [1, 2, 3].

Miedź, jako składnik wysokostopowego staliwa Cr-Ni podwyższa jego odporność na działanie kwasów nieorganicznych oraz wodoru pod wysokim ciśnieniem. Obecność molibdenu w tym staliwie intensyfikuje antykorozyjne oddziaływanie miedzi. W składnikach osnowy stopów żelaza, miedź rozpuszcza się w zróżnicowany sposób: w austenicie rozpuszcza się w dużej ilości, natomiast w ferrycie w ilości zaledwie około 0,2%. Dlatego też, przy większej zawartości tego pierwiastka w staliwie (do 4%), podczas stygnięcia odlewu, w momencie przemiany austenitu w ferryt, wydzieli się w postaci fazy ϵ (zawierającej 96% Cu), o dyspersji zależnej od szybkości zmian temperatury. W celu uzyskania wydzielań fazy ϵ w najbardziej pożądanej postaci, tj. o dużej dyspersji, najczęściej stosuje się dwustopniową obróbkę cieplną, polegającą na austenitowaniu w wysokiej temperaturze (1040–1070°C) celem rozpuszczenia wydzielań w austenicie i szybkim chłodzeniu (najczęściej w oleju) z następnym odpuszczaniem w temperaturze 460–620°C [4, 5].

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 wydzielań fazy międzymetalicznej ϵ o dużej dyspersji, jak też innych związków jak np. Nb(C,N) wzmacniających stop. Ze wzrostem temperatury odpuszczania, zmniejszają się R_m i $R_{p0,2}$, wzrasta plastyczność, udarność oraz odporność na korozję szczelinową i wżerową. Dalsze podwyższanie temperatury odpuszczania, wskutek wzrostu ilości i wielkości wydzielań, powoduje szybki spadek właściwości plastycznych i wytrzymałościowych bez pozytywnego wpływu na odporność korozyjną. Istotne jest więc opracowanie takiego cyklu obróbki cieplnej, który zapewni uzyskanie zespołu różnych właściwości użytkowych tworzywa na optymalnym poziomie, dla odlewu (elementu) pracującego w konkretnych warunkach obciążenia mechanicznego i zagrożenia korozyjnego.

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

Skład chemiczny (% wag., wartości maksymalne) tego staliwa kształtuje się następująco: 0,07% C, 1,00% Mn, 0,80% Si, 0,035% P, 0,025% S, 3,50–5,50% Ni, 15,00–17,00% Cr, 0,80% Mo, 2,50–4,00% Cu, 0,35%Nb, 0,05% N. Minimalne właściwości wytrzymałościowe, zależnie od temperatury odpuszczania po hartowaniu posiadają wartości:

- QT1: $R_{p0,2} = 750$ MPa, $R_m = 900$ MPa, A5 = 12%, KV = 20 J
- QT2: $R_{p0,2} = 1000$ MPa, $R_m = 1100$ MPa, A5 = 5%.

Amerykańska norma ASTM A 747/A 747M-93 ujmuje 2 gatunki tego typu staliwa CB7Cu-1 oraz CB7Cu-2, różniące się zawartością chromu i niklu. Wymagania właściwo-

ści wytrzymałościowe (dla sześciu odmian obróbki cieplnej) są jednakowe dla obu gatunków. W odróżnieniu od normy europejskiej, norma amerykańska nie podaje udarności lecz twardość.

Jak wynika z wykresu równowagi fazowej stopów Fe-Cu, przy podgrzewaniu, faza ϵ ulega rozpuszczaniu w osnowie już od temperatury 850°C. W przypadku rozpatrywanych gatunków staliwa, przy zawartości 2,5–4,0% Cu, w temperaturze ok. 900°C, faza ϵ powinna całkowicie zaniknąć. Dotyczy to warunków równowagowych, jednakże i w rzeczywistych warunkach (2 godz. wytrzymywania w założonej temperaturze) efekty, w postaci rozpuszczenia małych i zmniejszenia wymiarów dużych wydzielań, winny być widoczne i ostatecznie pozytywnie wpłynąć na właściwości plastyczne i antykorozyjne staliwa. Efektem szybkiego chłodzenia po austenitacji w wysokiej temperaturze oprócz przesylenia roztworu (ferrytu) niektórymi pierwiastkami, może być pojawienie się w strukturze udziału austenitu szczątkowego. Podczas odpuszczania w stosunkowo niskiej temperaturze, nie-trwały austenit szczątkowy może ulec przemianie w martenzyt, powodując zwiększenie twardości i wytrzymałości staliwa.

Celem podjętych badań było opracowanie cykli obróbki cieplnej martenzytycznego, utwardzanego wydzieleniowo staliwa Cr-Ni-Cu prowadzących do uzyskania:

- maksymalnych właściwości wytrzymałościowych,
- maksymalnego wydłużenia i udarności.

Wytop i obróbka cieplna staliwa

Wytop staliwa zrealizowano w piecu indukcyjnym tyglowym średniej częstotliwości o wyłożeniu obojętnym i pojemności 70 kg. Wsad zestawiono ze złomu stalownego stopowego, metali czystych (Ni, Cr, Si, Cu), żelazostopów (FeMn, FeNb). Kąpiel odtleniono za pomocą Al i SiCa. Wlewki próbne o grubości 30 mm odlano w formach bentonitowych, na wilgotno.

Analizę chemiczną staliwa przeprowadzono przy użyciu spektrometru emisyjnego Metal Analyser produkcji ARL. Oznaczenia zawartości tlenu i azotu wykonano przy użyciu analizatora LECO TC-336.

Tabela 1. Skład chemiczny staliwa z wytopu doświadczalnego

Table 1. Chemical composition of the cast steel from test melt

Zawartość pierwiastka, % wag.							
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
0,055	0,75	0,01	0,01	0,85	4,65	15,6	0,63
Cu	Nb	Al	Ti	N	O	Ni _{eq}	Cr _{eq}
3,7	0,22	0,042	0,015	0,053	0,026	10,1	17,6

Parametry poszczególnych cykli obróbki cieplnej opracowano na podstawie literatury. Oznaczenie zrealizowanych zabiegów obróbki cieplnej:

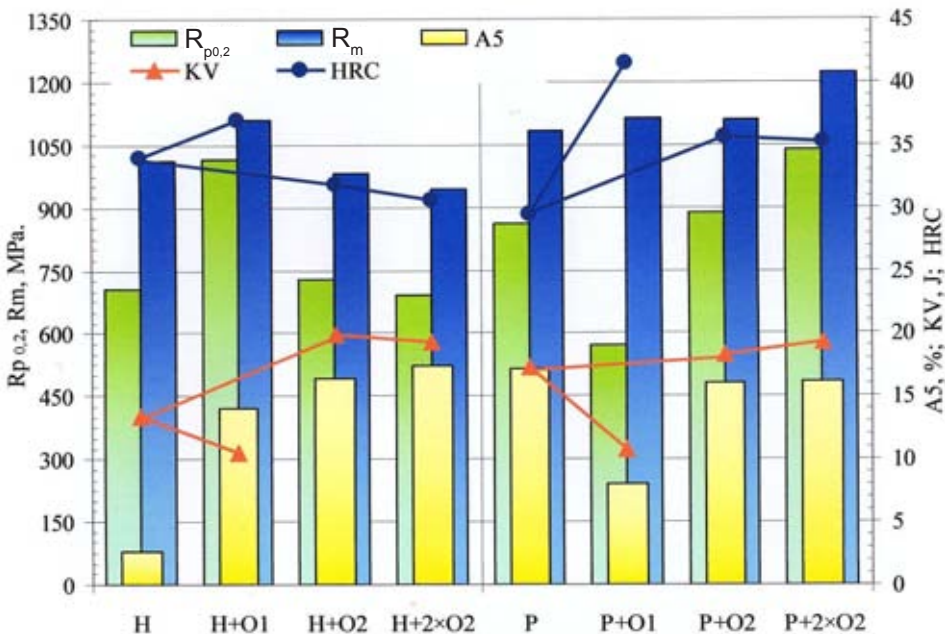
- hartowanie 950°C H
- hartowanie 950°C + odpuszczanie 500°C H+O1
- hartowanie 950°C + odpuszczenie 600°C H+O2
- hartowanie 950°C + 2x odpuszczanie 600°C H+2xO2
- przesycanie 1060°C P

- przesycanie 1060°C + odpuszczanie 500°C P+O1
 - przesycanie 1060°C + odpuszczanie 600°C P+O2
 - przesycanie 1060°C + 2x odpuszczanie 600°C P+2xO2
- Austenityzacja w temperaturze 950 i 1060°C (2 godz.); chłodzenie w oleju.
Odpuszczanie (4 godz.); chłodzenie w spokojnym powietrzu.

Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono graficznie wyniki oznaczeń właściwości wytrzymałościowych z próby rozciągania, uderności KV metodą Charpy'ego i twardości HRC staliwa doświadczalnego po wariantowej obróbce cieplnej.

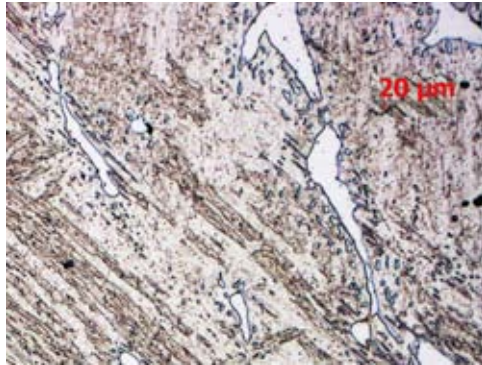
Obserwowana przy użyciu mikroskopu optycznego, mikrostruktura staliwa po analogicznych zabiegach obróbki cieplnej była podobna i składała się z obszarów ferrytu pierwotnego na tle martenzytu skrytowłóknistego. Wtrącenia niemetalowe, zidentyfikowane na podstawie atlasów metalograficznych to: azotki niobu i tytanu, tlenkosiarczki manganu i żelaza, chromity.



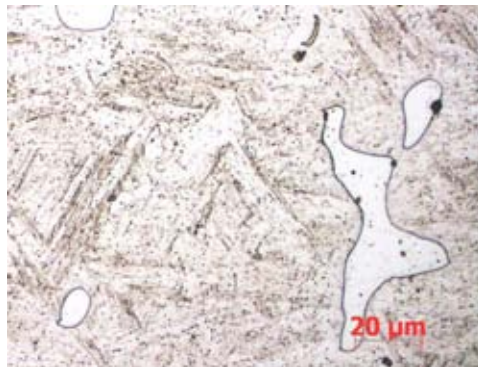
Rys. 1. Właściwości mechaniczne staliwa po zabiegach obróbki cieplnej

Fig. 1. Mechanical properties of the heat-treated cast steel

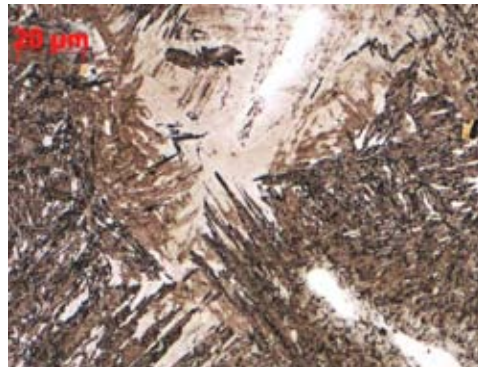
Na rysunkach 2–4 przedstawiono wybrane obrazy mikrostruktury staliwa po różnych zabiegach obróbki cieplnej; zglądy trawiono odczynnikami Vilella. Postaci typowych wtrąceń niemetalowych przedstawiono na rysunku 5.



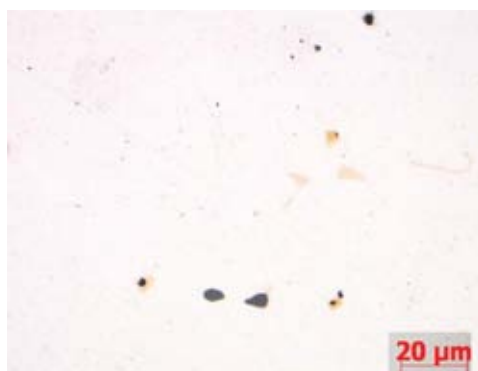
Rys. 2. Próbką po hartowaniu (H), traw. Vilell
Fig. 2. Specimen after quenching (H), Vilell etching



Rys. 3. Próbką po przesycaniu (P), traw. Vilell
Fig. 3. Specimen after solution heat treatment (P), Vilell, etching



Rys. 4. Próbką po trójstopniowej obróbce cieplnej: P+2xO2, traw. Vilell
Fig. 4. Specimen after three-stage heat treatment: P+2xO2, Vilell etching



Rys. 5. Wtrącenia: tlenosiarczki (Mn, Fe), azotki Ti i Nb w próbce P+2xO2
Fig. 5. Inclusions: oxysulphides of Mn and Fe, and nitrides of Ti and Nb in P+2xO2 specimen

Analiza wyników

Struktura staliwa składa się z martenzytu skrytowlóknistego, obszarów ferrytu pierwotnego oraz wtrąceń niemetalowych (siarczków i tlenosiarczków manganu, tlenków chromu, azotków niobu i aluminium). Po przesycaaniu i podwójnym odpuszczaniu w temperaturze 600°C, pojawiły się formy martenzytu grubowlóknistego. Badania metalograficzne przy użyciu mikroskopu optycznego nie wykazały szczególnie dużych zmian w budowie strukturalnej stopu wskutek kolejnych zabiegów obróbki cieplnej. Przyczyn obserwowanych zmian we właściwościach mechanicznych staliwa należy raczej szukać w obecności fazy ϵ , rozpuszczonej w osnowie wskutek przesycaania i wydzielanej podczas odpuszczania, jak również w transformacji austenitu szczątkowego w martenzyt. Największe różnice w strukturze staliwa dostrzec można po pierwszym stopniu obróbki cieplnej; w hartowanym z temperatury 950°C staliwie widoczne są drobne wydzielania ferrytu pierwotnego, które nie zostały podczas austenitizacji rozpuszczone (rys. 2). Struktura po przesycaaniu z 1060°C nie wykazuje takich wydzieleni (rys. 3). Jest też prawdopodobne, że część wydzieleni fazy ϵ nie uległa rozpuszczeniu, pozostając w osnowie metalowej, skutecznie obniżyła wydłużenie stopu.

Właściwości mechaniczne badanego staliwa bardzo silnie były związane z wariantem (sekwencją) obróbki cieplnej, jakiej poddano daną próbkę (rys. 1). Po hartowaniu (H) uzyskano przeciętne właściwości wytrzymałościowe i bardzo niską wartość wydłużenia. Po odpuszczeniu w 500°C (H+O1), staliwo wykazało silne zwiększenie granicy plastyczności $R_{p0.2}$ i wydłużenia; nieznacznie wzrosła jego wytrzymałość na rozciąganie i twardość. Bardzo wysoki stosunek $R_{p0.2}/R_m$, równy w przybliżeniu 0,91, wysoka twardość i niska udarność świadczą, że staliwo takie będzie odporne na zużycie ścierne lecz bez działania sił dynamicznych. Odpuszczanie w wyższej temperaturze, jak i podwójne odpuszczanie (H+O2 i H+2xO2) spowodowało wzrost wydłużenia i udarności lecz równocześnie obniżenie wytrzymałości na rozciąganie i twardości. Najwyższe wartości udarności i wydłużenia uzyskano na próbkach po hartowaniu i 2-krotnym odpuszczaniu (H+2xO2).

Po przesycaaniu, badane staliwo (P) wykazywało stosunkowo dobre właściwości mechaniczne. Odpuszczanie w temperaturze 500°C (P+O1) spowodowało znaczące podwyższenie twardości i równocześnie obniżenie granicy plastyczności, wydłużenia i udar-

ności. Prawdopodobną przyczyną była przemiana austenitu szcążkowego w martenzyt i równoczesne wydzielenie się cząstek fazy ϵ . Odpuszczanie w temperaturze 600°C oraz podwójne odpuszczanie poprawiło wszystkie parametry staliwa.

Najwyższą twardość wykazało badane staliwo; po przesycaaniu z temperatury 1060°C i odpuszczaniu w 500°C (P+O1). Najwyższe wartości R_m i $R_{p0,2}$ uzyskano stosując 3-stopniową obróbkę cieplną: po przesycaaniu i dwukrotnym odpuszczaniu w temperaturze 600°C (P+2xO2).

Wnioski

1. Obróbka cieplna wysokostopowego staliwa utwardzanego wydzieleniowo, o właściwie dobranych parametrach, pozwala uzyskać bardzo wysokie właściwości mechaniczne, co prognozuje wysokie właściwości użytkowe wykonanych odlewów.
2. Optymalne właściwości mechaniczne można uzyskać po hartowaniu z temperatury 950°C lub przesycaaniu z temperatury 1060°C i odpuszczaniu w temperaturze 600°C, przy czym w pierwszym przypadku wyższa jest udarność, a w drugim – wytrzymałość na rozciąganie.
3. Najwyższymi parametrami charakteryzowało się staliwo po przesycaaniu z temperatury 1060°C; twardością - po odpuszczaniu w 500°C, - wytrzymałością na rozciąganie po 2-krotnym odpuszczaniu w temperaturze 600°C.
4. Jeżeli od materiału wymaga się parametrów zgodnych z normą materiałową dla gatunku GX5CrNiCu 16-4+QT2, można zastosować oszczędną wersję 2-stopniowej obróbki cieplnej: hartowanie z temperatury 950°C i odpuszczanie w 500°C.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa pt.: „Podwyższenie właściwości plastycznych wysokostopowego, utwardzanego dyspersyjnie staliwa martenzytycznego, na drodze wielostopniowej obróbki cieplnej” (zlec. 6035/00).

Literatura

1. Gajewski M.: Staliwo utwardzane wydzieleniowo odporne na korozję i ścieranie, Przegląd Odlewnictwa, 2000, nr 1, s. 16–21
2. Gajewski M., Kasińska J.: Doświadczenia z przemysłowej produkcji staliw Cr-Ni-Cu utwardzanych wydzieleniowo, Inżynieria Materiałowa, 2006, nr 3, s. 700–703
3. 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), s. 95–101
4. Heat Treating of Stainless Steels, ASM Handbook 1991, Vol. 4, s. 767–792
5. High Alloy Data. Sheets Corrosion Series. Steel Founder's Society of America, Steel Casting Handbook, Supplement 8, 2004

Recenzent: *prof. dr hab. inż. Edward Guzik*