



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - COMMITTEE OF MATERIALS SCIENCE
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Odporność na pękanie korozyjne blach walcowanych metodą obróbki cieplno-mechanicznej ze stali mikrostopowej do ulepszania cieplnego

J. Adamczyk, W. Krukiewicz, M. Kremzer

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
Ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy zbadano wpływ naprężeń w próbie zginania na mechanizm pękania korozyjnego w środowisku utleniającym blach ze stali mikrostopowej walcowanych metodą obróbki cieplno-mechanicznej, hartowanych bezpośrednio z temperatury końca walcowania oraz po następnym odpuszczaniu w temperaturze 550 i 650°C. Stwierdzono, że głównym mechanizmem pękania korozyjnego, zwłaszcza blach hartowanych bezpośrednio z temperatury końca walcowania jest pękanie wodorowe, propagujące wzdłuż granic ziarn austenitu pierwotnego zdrowionego statycznie oraz zrekrytalizowanego. Odpuszczanie, zwłaszcza w temperaturze 650°C nie powoduje pękania korozyjnego stali w temperaturze wrzenia 4n roztworu wodnego NH_4NO_3 , nawet przy naprężeniu wydatnie przekraczającym granicę plastyczności.

1. WSTĘP

Obróbka cieplno-mechaniczna, integrująca obróbkę plastyczną na gorąco z obróbką cieplną, jest ekonomicznym rozwiązaniem produkcji wyrobów stalowych o wysokiej wytrzymałości i odporności na pękanie. Szczególną podatnością na realizację tej technologii cechują się drobnoziarniste stale konstrukcyjne do ulepszania cieplnego z mikrododatkami Nb, Ti i V w ilości do około 0,1%. Wymienione mikrododatki w prawidłowo dobranym zakresie temperatury obróbki plastycznej stali na gorąco tworzą dyspersyjne cząstki faz międzywęzłowych MX (M – Nb, Ti i N, X – N i C), ograniczające rozrost ziarn austenitu zrekrytalizowanego. Wymaganą hartowność stali drobnoziarnistych uzyskuje się przez wprowadzenie do 0,005% B przy racjonalnie dobranym stężeniu Cr, Ni i Mo [1].

Mikrododatki metaliczne oraz bor mają duże powinowactwo do tlenu i azotu, a Ti także do siarki, przez co stal przed ich wprowadzeniem wymaga należytego odtlenienia i odsiarczenia w procesie metalurgii wtórnej, łącznie z modyfikacją wtrąceń niemetalicznych i odgazowaniem próżniowym kąpieli metalowej. Ponadto, w celu przeciwdziałania tworzeniu się azotku BN do stali należy wprowadzić Ti w ilości niezbędnej do związania w niej azotu w TiN. Ciekłą stal odlewa się systemem ciągłym, a wlewki po zakrzepnięciu, cięciu na określoną długość i dograniu w piecu przelotowym do właściwej temperatury poddaje się bezpośrednio walcowaniu. Proces walcowania prowadzi się w warunkach zapewniających przebieg pełnej rekrytalizacji austenitu odkształconego plastycznie w przerwach między kolejnymi przepustami oraz zastosowaniu wygrzewania izotermicznego blach w temperaturze końca walcowania przez czas potrzebny do utworzenia 50% frakcji zrekrytalizowanej fazy γ .

Drobnoziarnista struktura tej fazy zapewnia utworzenie drobnoziarnistych produktów przemiany austenitu podczas chłodzenia i decyduje o wysokich własnościach wytrzymałościowych i odporności na pękanie blach w stanie ulepszonym cieplnie, także w temperaturze obniżonej [2].

Celem pracy jest zbadanie odporności na pękanie korozyjne przy różnych wartościach naprężenia blach ze stali mikrostopowej do ulepszania cieplnego, walcowanych metodą obróbki cieplno-mechanicznej w stanie bezpośrednio po hartowaniu oraz po następnym wysokim odpuszczaniu.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na importowanej stali mikrostopowej do ulepszania cieplnego Weldox 900 o składzie chemicznym podanym w tabelicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny badanej stali

Skład chemiczny, % wag.														
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Al	B	Cu	N
0,17	0,26	1,37	0,012	0,001	0,24	0,25	0,48	0,019	0,004	0,025	0,06	0,002	0,02	0,004

Stale Weldox są stosowane do produkcji blach grubych przeznaczonych do budowy silnie obciążonych konstrukcji spawanych, zwłaszcza samojezdnych żurawi i maszyn drogowych, pojazdów transportu ciężkiego i innych. Dostarczony odcinek blachy z tej stali o grubości 40mm poddano walcowaniu na blachę o grubość 15mm metodą obróbki cieplno-mechanicznej w zakresie temperatury od 1100 do 900°C w kilku przepustach. Po zakończeniu obróbki plastycznej blachę wygrzewano w temperaturze końca walcowania przez czas potrzebny do utworzenia 50% frakcji austenitu zrekrystalizowanego i bezpośrednio hartowano w wodzie [3]. Badaniom odporności na pękanie korozyjne poddano próbki pobrane z blachy w stanie obrobionym cieplno-mechanicznie oraz po ich odpuszczaniu w temperaturze 550 i 650°C.

Badania odporności na pękanie korozyjne blach przeprowadzono metodą stałego odkształcenia próbek w próbie zginania trójpunktowego w środowisku utleniającym, tj. we wrzącym 4n roztworze wodnym azotanu amonu NH_4NO_3 . Próbki płaskie o przekroju 15x3mm i długości 100mm zostały pobrane z blach w kierunku walcowania. Odległość między podporami wynosiła 90mm. Pożądane naprężenie realizowano przez zmianę strzałki ugięcia próbek po wpływem obciążenia punktowego, działającego symetrycznie względem punktów podparcia próbki. Stosowano obciążenia powodujące wystąpienie w próbkach naprężenia o wartości 0,8; 1,0 i 1,4 $R_{p0,2}$

Strzałkę ugięcia, przy której w próbce występuje założone naprężenie wyznaczono z zależności:

$$f = \sigma \cdot l^2 / 6 \cdot E \cdot h \quad (1)$$

gdzie: σ – naprężenie, l – odległość między podporami próbki, E – moduł sprężystości wzdłużnej, h – grubość próbki.

Moduł sprężystości wzdłużnej E wyznaczono metodą statycznego zginania, a własności mechaniczne w próbie statycznego rozciągania próbek przy zastosowaniu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron 1195 w zakresie obciążenia do 2kN. Własności sprężyste i mechaniczne stali w badanych stanach zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Własności sprężyste i mechaniczne blach z badanej stali w różnych stanach

Lp.	Obróbka cieplna	E , MPa	R_m , MPa	$R_{p0,2}$, MPa	A , %
1	Stan po obróbce cieplno-mechanicznej	$2,14 \cdot 10^5$	1041	998	13,8
2	Stan po obróbce cieplno-mechanicznej i odpuszczaniu w - 550°C/1h	$2,11 \cdot 10^5$	995	946	16,7
3	Stan po obróbce cieplno-mechanicznej i odpuszczaniu w - 650°C/1h	$2,10 \cdot 10^5$	992	938	17,4

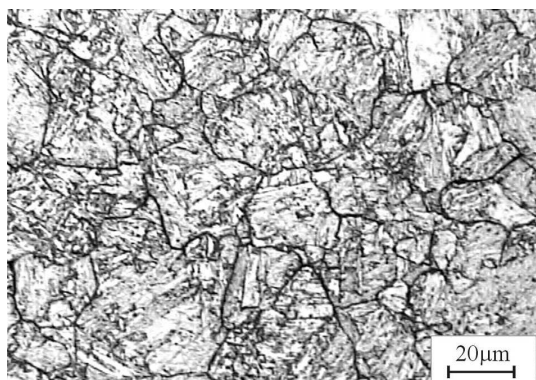
Badania struktury stali w różnych stanach oraz uszkodzeń w próbkach poddanych działaniu naprężeń o różnej wartości w środowisku korozyjnym przeprowadzono na zglądach metalograficznych nietrawionych, w celu określenia udziału, wielkości i morfologii wtrąceń niemetalicznych, oraz trawionych, umożliwiających ujawnienie granic ziarn austenitu pierwotnego przed hartowaniem blach oraz struktury stali w stanie zahartowanym i ulepszonym cieplnie. Trawienie zglądów w celu ujawnienia struktury pierwotnej austenitu przeprowadzono w temperaturze 70°C w nasyconym roztworze wodnym kwasu pikrynowego z dodatkiem $CuCl_2$, a struktury stali w 4% roztworze HNO_3 w alkoholu etylowym. Obserwacji struktury stali oraz uszkodzeń korozyjnych próbek dokonano przy zastosowaniu mikroskopu świetlnego Leica MEF4A. Ten sam mikroskop zastosowano do określenia udziału, wielkości i morfologii wtrąceń niemetalicznych z wykorzystaniem komputerowego analizatora obrazu typu QWin.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzone badania wykazały, że odporność na pękanie korozyjne blach walcowanych metodą obróbki cieplno-mechanicznej zależy istotnie od ich stanu strukturalnego oraz w mniejszym stopniu od wielkości działających naprężeń. Największą wrażliwością na pękanie korozyjne w badanych warunkach wykazują blachy zahartowane bezpośrednio z temperatury końca walcowania po uprzednim ich wytrzymaniu w tej temperaturze przez czas potrzebny do utworzenia 50% frakcji austenitu zrekrystalizowanego. Stal w tym stanie ma strukturę austenitu zdrowionego statycznie o znacznym udziale płaskich granic ziarn oraz drobnych ziarn tej fazy zrekrystalizowanych statycznie o dużym udziale wypukłych granic ziarn (rys. 1).

Jak wynika z tego rysunku ziarna zrekrystalizowane wzrastały od granic ziarn w głąb ziarn zdrowionych statycznie. Skład chemiczny stali oraz niewielki udział drobnych wtrąceń niemetalicznych o postaci równoosiowej wskazują na jej wykończenie metalurgiczne w procesie kadziowym z zastosowaniem modyfikacji wtrąceń niemetalicznych wraz z odgazowaniem próżniowym i ciągłym odlewaniem wlewków.

Udział powierzchniowy wtrąceń niemetalicznych wynosi 0,11%, maksymalna ich wielkość 4,6µm, a stosunek długości do szerokości 1,13.



Rys. 1. Struktura austenitu pierwotnego stali obrobionej cieplno-mechanicznie: ziarna duże – austenit zdrowiony statycznie, ziarna drobne o wypukłych granicach – zrekrytalizowane statycznie.

Oddziaływanie środowiska korozyjnego rozpoczyna się od absorpcji jego atomów przez powierzchnię metaliczną i wytworzenia na niej pasywnej warstwy ochronnej [4]. Uszkodzenia tej warstwy są przyczyną tworzenia się na powierzchni metalu mikroobszarów korozyjnych, a w nich lokalnych ogniw korozyjnych. Funkcję katody w tych ogniwach spełnia uszkodzona warstwa pasywna, a anody odsłonięty metal. W obecności roztworu azotanu amonu w wodzie destylowanej, spełniającego funkcję elektrolitu zachodzi reakcja katodowa [4, 5]:



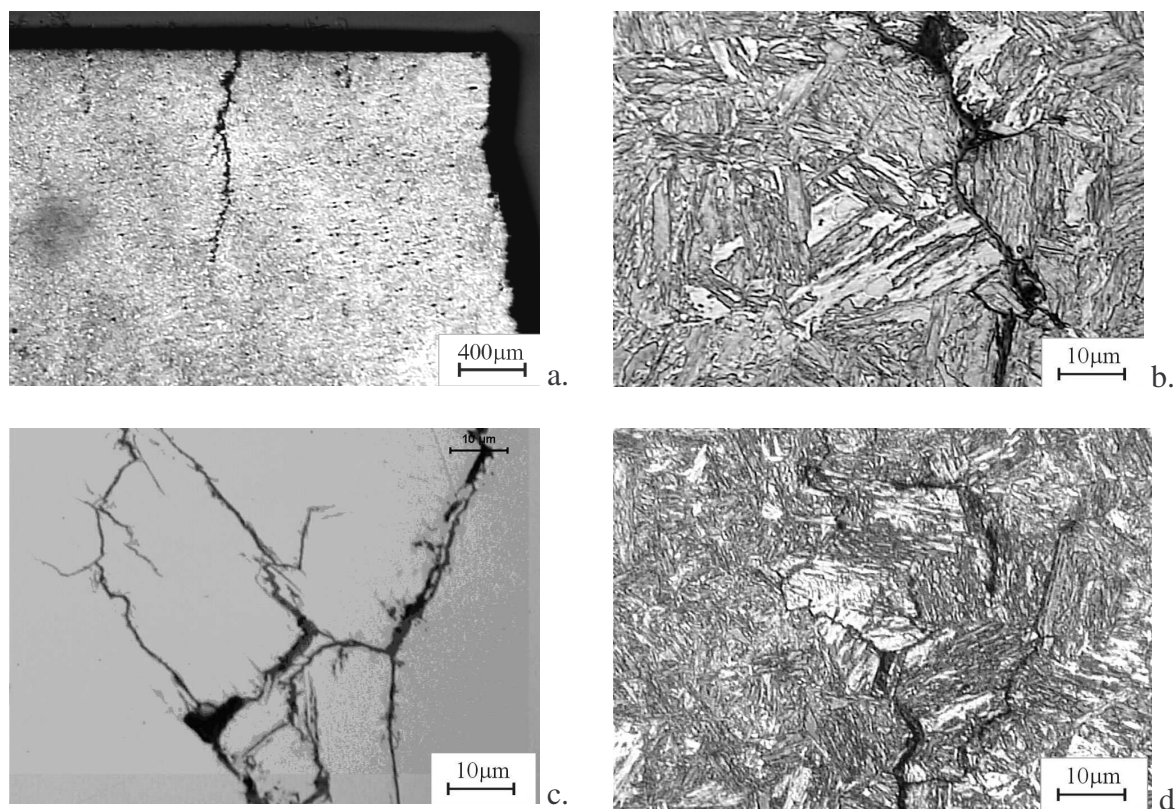
oraz reakcja anodowa:



Tworzące się w tej reakcji jony wodoru w otoczeniu wierzchołka rozwijającego się mikropęknięcia dyfundują w głąb stali i gromadzą się na granicach ziarn, gdzie następuje ich rekombinacja do postaci cząsteczkowej H_2 zgodnie z reakcją:

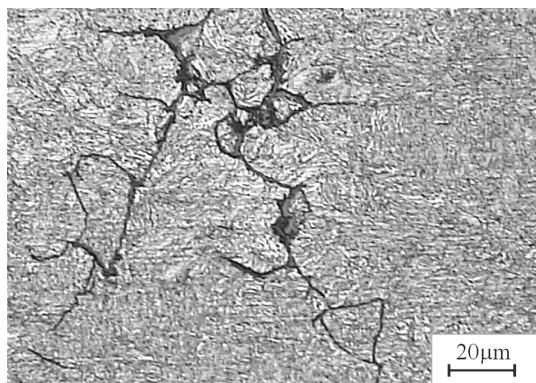


Wydzielające się w tej reakcji ciepło Q powoduje wydatny wzrost ciśnienia tworzącego się gazu, które sumując się z działającym w próbkach naprężeniem prowadzi do dekohezji stali wzdłuż granic ziarn. Rozwój tego procesu ułatwiają granice ziarn austenitu o dużej dyfuzyjności, zwłaszcza zrekrytalizowanego statycznie oraz wytworzone w przygranicznych obszarach ziarn naprężenia i defekty związane z przemianą martenzytyczną. Model pęknięcia wodorowego stali w tym stanie potwierdza duża prędkość rozwoju pęknięć rozgałęzionych wzdłuż granic ziarn austenitu pierwotnego zdrowionego statycznie oraz zrekrytalizowanego, zarówno pod działaniem naprężeń o wartości mniejszej, jak i większej od granicy plastyczności (rys. 2). Na korzyść tego modelu przemawia także fakt, że propagacja pęknięć zachodzi przy naprężeniu mniejszym od granicy plastyczności, a duża twardość stali utrudnia rozwieranie pęknięć i niszczenie warstwy pasywnej w otoczeniu jego wierzchołka przez odkształcenie plastyczne, jak to ma miejsce w klasycznym modelu procesu korozji naprężeniowej.



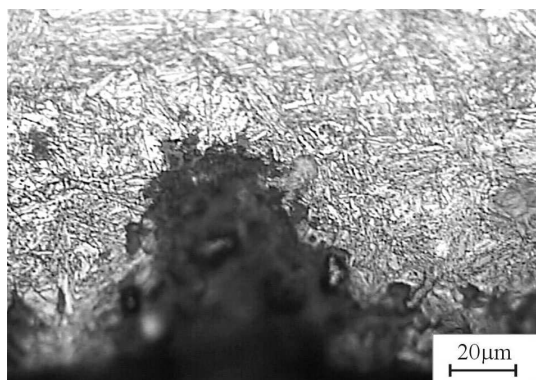
Rys. 2. Pęknięcia korozyjne w stali obrobionej cieplno-mechanicznie: a i b pod działaniem naprężenia o wartości $0,8R_{p0,2}$, c i d pod działaniem naprężenia o wartości $1,4R_{p0,2}$

Odpuszczanie blach w temperaturze 550°C ogranicza rozwój pęknięć korozyjnych przy naprężeniu mniejszym i równym granicy plastyczności stali w wyniku relaksacji naprężeń spowodowanej przebiegiem procesów dyfuzyjnych po granicach ziarn. Pęknięcia korozyjne w tym stanie stali ujawniono jedynie przy naprężeniu przekraczającym znacznie granicę plastyczności (rys. 3), prawdopodobnie w skutek tworzenia się mikropęknięć w spiętrzeniach dyslokacji przed granicami ziarn.



Rys. 3. Pęknięcia korozyjne w stali odpuszczonej po obróbce cieplno-mechanicznej w temp. 550°C utworzone pod działaniem naprężenia o wartości $1,4R_{p0,2}$

Podwyższenie temperatury odpuszczania blach do 650°C nie dopuszcza do rozwoju pęknięć korozyjnych. W tych warunkach badania na powierzchni próbek ujawniono tylko nieliczne wżery korozyjne (rys. 4).



Rys. 4. Wzór korozyjny w stali odpuszczonej po obróbce cieplno-mechanicznej w temp. 650°C, utworzony w warunkach działania naprężenia o wartości $1,4R_{p0,2}$

4. WNIOSKI

Analiza wyników przeprowadzonych badań pozwoliła na sformułowanie następujących stwierdzeń:

- pękanie korozyjne badanej stali pod obciążeniem w temperaturze wrzenia 4n roztworu wodnego NH_4NO_3 następuje z udziałem jonów H^+ tworzących się w reakcji anodowej, dyfundujących do granic ziarn austenitu pierwotnego, gdzie następuje ich rekombinacja do H_2 z wydzielaniem ciepła, powodującego wzrost ciśnienia tworzącego się gazu i dekohezję metalu wzdłuż granic ziarn,
- największą skłonność do pęknięcia wodorowego, nawet przy naprężeniu znacznie mniejszym od granicy plastyczności, wykazuje stal obrobiona cieplno-mechanicznie zahartowana po uprzednim wygrzaniu w temperaturze końca walcowania przez czas potrzebny do utworzenia 50% frakcji austenitu zrekrytalizowanego, cechująca się dużą dyfuzyjnością granic ziarn austenitu zdrowionego statycznie i zrekrytalizowanego oraz występującymi w przygranicznych obszarach ziarn naprężeniami i defektami związanymi z przemianą martenzytyczną,
- zachodząca podczas odpuszczania relaksacja naprężeń z udziałem dyfuzji wzdłuż granic ziarn austenitu pierwotnego polepsza wydatnie odporność stali na pękanie wodorowe, zwłaszcza po wysokim odpuszczaniu w temperaturze 650°C.

LITERATURA

1. Gladman A., The Physical Metallurgy of microalloyed steels, Univ. Press, Cambridge, 1997.
2. Adamczyk J., Inżynieria Wyrobów Stalowych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.
3. Adamczyk J., Opiela M., Inżynieria materiałowa, nr 6 (2000) s.717; Journal of Materials Processing Technology (w druku).
4. Flis J., Ochrona przed korozją nr 10 (1994), s. 219.
5. Pauling L., Pauling P., Chemia, PWN, Warszawa, 1997.