P 3353/83

ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

HUTNICTWO

Z. 25
GLIWICE
1983

P 3353/83

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 766

MAREK HETMAŃCZYK

STRUKTURALNE PODSTAWY DOBORU SKŁADU CHEMICZNEGO I TECHNOLOGII ORAZ KSZTAŁTOWANIA WŁASNOŚCI STALI Cr-Mn

GLIWICE 1983

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Steininger
Prof. dr inż. Roman Wusatowski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), *Izabella Hyla* (redaktor działu),
Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd 6 Ark. druk. 6,375 Papier drukowy kl. V 70x100, 70 g
Oddano do druku 19.04.1983 Podpis. do druku 10.05.1983 Druk ukończ. w czerwcu 1983
Zamówienie 613/83 Z-24 Cena zł 60,–

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP	5
2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	9
2.1. Struktura stopów Fe-Cr-Mn w warunkach równowagi	9
2.2. Proces wydzielania węglika $M_{23}C_6$ z austenitu	12
2.3. Przemiana martenzytyczna $\gamma \rightarrow \varepsilon$	16
2.4. Wpływ odkształcenia plastycznego i starzenia na strukturę i własności stali Cr-Mn	19
2.5. Oddziaływanie składników stopowych na własności stali Cr-Mn	21
2.6. Zastosowanie stali Cr-Mn	23
3. ZAŁOŻENIA, TEZA I ZAKRES PRACY	25
4. USTALENIE SKŁADU CHEMICZNEGO AUSTENITYCZNYCH STALI Cr-Mn	27
5. DOBÓR TECHNOLOGII WYTWARZANIA STALI Cr-Mn	42
6. PRZEMIANY FAZOWE W AUSTENITYCZNYCH STALACH Cr-Mn	43
6.1. Materiał do badań	43
6.2. Metodyka badań	46
6.3. Wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ w stalach Cr-Mn	50
6.4. Przemiana martenzytyczna $\gamma \rightarrow \varepsilon$ w stali 5H17G17	65
6.5. Własności mechaniczne stali Cr-Mn	76
7. DYSKUSJA WYNIKÓW	88
8. WNIOSKI	93
9. LITERATURA	95
STRESZCZENIA	99

1. WSTĘP

Zainteresowanie stopami Fe-Mn zostało zapoczątkowane opracowaniem i rozwojem stali Hadfielda oraz badaniami nad tworzeniem się fazy o strukturze heksagonalnej, określanej jako martenzyt ε. Jako pierwszy obecność fazy ε w stopach Fe-Mn stwierdził w 1929 roku Schmidt [1]. Prace w tym zakresie prowadziło później wielu badaczy, między innymi Parr [2], Christian [3], Otto [4], Cina [5], Kelly [6], Venables [7], Schumann [8], Łysak [9], Seeger [10] i inni.

W Polsce problematykę tę podjął w latach sześćdziesiątych Gorczyca [11], wyjaśniając mechanizm przemiany $\varepsilon \rightarrow \delta$ poprzedzającej rekrystalizację zgniecionej stali austenitycznej Cr-Mn. Dokonał również krytycznego przeglądu prac nad przemianą $\delta \rightleftarrows \varepsilon$.

Konsekwencją prowadzonych badań poznawczych było opracowanie nowych gatunków stali o wysokiej zawartości manganu [12, 13]. Stale te uważane były początkowo za ekonomiczny zamiennik austenitycznych stali Cr-Mn, a podstawowym kryterium ich oceny była odporność korozyjna. Szersze zastosowanie techniczne znalazły tzw. stale oszczędnościowe, w których tylko część niklu zastąpiona została manganem [14, 15].

Stale o wysokiej zawartości manganu wykorzystywane były na elementy konstrukcyjne silników elektrycznych, przewyższając stale Cr-Ni własnościami mechanicznymi [16]. Znana jest dobra odporność na zużycie erozyjne i kawitacyjne stopów o strukturze niestabilnego austenitu [17]. Bannych [18] prowadził badania nad stalami Cr-Mn przeznaczonymi do pracy w podwyższonych temperaturach.

Zainteresowanie stalami Cr-Mn zwiększało się w okresie ograniczonej podaży niklu na rynkach światowych, co wynikało ze strategicznego znaczenia tego metalu oraz wzrastającego jego zużycia w produkcji stopów o szczególnych własnościach fizykochemicznych.

Porównując zakres badań poznawczych prowadzonych na stopach o strukturze austenitu manganowego z zestawem produkowanych i wykorzystywanych w technice stali Cr-Mn można stwierdzić, że materiały te nie znalazły dotychczas należnego im miejsca wśród przemysłowych stopów żelaza. Wynika to z jednej strony z pewnego konserwatyzmu wytwórców i użytkowników preferujących stale Cr-Ni w wielu zastosowaniach nie wymagających wysokiej odporności korozyjnej, z drugiej zaś strony - z problemów technologicznych występujących podczas wytwarzania i przetwarzania stali Cr-Mn.

Należy oczekiwać, że znaczenie stali Cr-Mn będzie wzrastać w wyniku występujących trudności surowcowych oraz wobec konieczności opracowania

Tablica 1

Zestawienie patentów dotyczących stali Cr-Mn

Lp.	Skład chemiczny stali w %										Własności	Patent	Autorzy
	C	Mn	Cr	Ni	Al	Si	Mo	V	Ti	Inne			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1,1-1,5	16-23	0-4	-	-	-	-	-	0,1-0,5	-	Stal austenityczna odporna na ścieranie i obciążenia udarowe	Nr 1546282 kl. C7A opubl. 23.05.1976 W. Brytania	
2	do 0,20	2-18	12-18	4-8	-	1,5-5	-	-	-	N < 0,2 Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Th, Nb ⩾1% wskazane Ta < 1,0% wprow.	Wysoka odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach, odporność na pełzanie	Nr 53-125217 kl.10.J.172 (C22C38/58) opubl. 1.11.1978 Japonia	Sudzuki T. Kawabete N.
3	do 0,15	7-18	15-26	0,5-6	-	0,1-2	0,5-4	-	-	N 0,2-0,6 Nb 0,03-0,3 Cu 0,1-2 Jeden lub więcej składników z grupy Zr, V, Ti, Al Ta < 0,3 (w sumie)	Wysoka odporność korozyjna, żarodporność odkształcalna i spawalna. Stosowana na wirniki	Nr 53-125925 kl. 10.J.172 (C22C 38/44) opubl. 2.11.1978 Japonia	Fukase Ju. Tidzawa K. Nemoto R. Czuda M.
4	0,001-0,15	5-14	14,5-18	1-4	-	0,7-2,5	0,1-0,5	-	-	N-0,01-0,3 Cu 0,1-3,5 może zawierać 0,01-0,1% jednego ze składników Ti, Nb, Al, Zr	Podwyższona odporność na korozję	Nr 53-106620 kl. 10J.172 opubl. 16.09.1978 Japonia	Fukase Ju. Nemoto R. i inni
5	0,001-0,1	4-8	16÷17,5	0,1-3,5	-	do 0,7	0,1-0,3	-	-	Cu 0,1-3,5 N 0,01-0,15 Zr,Al,Ti (0,01-0,2) ale nie więcej niż 1%	łatwoodkształcalna, nierdzewna; dla przemysłu elektromaszynowego, samochodowego, gospodarstwa domowego. Odporna na korozję atmosferyczną	Nr 54-45616 kl. 10 J.172 opubl. 28.08.1971 Japonia	Murao S. Tokota K. Tukase Ju. ENemido K.

cd. tablicy 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
6	do 0,1	14-20	16-20	-	-	0,1-1,2	0,1-1,2	-	-	Cu 0,1-1,2	Oprzyrządowanie pracujące w ośrodkach utleniających i innych, wywołuje skłonność do korozji międzykrystalicznej	Nr 507089 kl. C22C opubl. 7.02.1972 Nr 1747158 opubl. 30.11.1978 ZSRR	Sotniczenko A.T.
7	0,2-0,3	12-16	6-8	-	1,6-3	0,7-1	-	0,5-3	-	N 0,15-0,25 P.Z.RZ 0,05-0,1	Odporna na pękanie w H_2S	Nr 624950 uj. 5.03.1971 Nr 2462816 opubl. 9.08.1978 ZSRR	Kowal W.P. Pietrow W.A.
8	0,04-0,07	11-17	16-20	-	-	0,3-0,5	1-3	-	-	N 0,2-0,35 Nb 0,2-1 Ca 0,05-0,15 Zr 0,05-0,15	Dla przemysłu celulozowo-papierniczego oraz środowisk o średniej i słabej agresywności w przemyśle chemicznym	Nr 667607 uj. 5.03.1978 Nr 2576929 opubl. 18.06.1979 ZSRR	Alekaandrowa N.P. Barienko Ł.K. Gawrykuli W.P.
9	0,4-0,5	13-15	1,0	7-12	-	0,2-0,6	-	1,0-1,5	-		Wysokowytrzymała, niemagnetyczna stal	Nr 258606 ZSRR	Kowniariatyj Ju.K. i inni
10	0,50	14-16	18-20	-	-	max. 0,7	-	-	-	N 0,4-0,6 P 0,15-0,35 B 0,005	Wysokowytrzymała, niemagnetyczna stal	Nr 3153589 z 1964 r. USA	

ekonomicznych stali łączących w sobie wysokie własności wytrzymałościowe, antykorozyjne, odporność na ścieranie i żaroodporność, a zatem zespół własności nie osiąganych w materiałach konwencjonalnych. Pewnym potwierdzeniem tych przewidywań może być duża ilość publikacji dotyczęca stali Cr-Mn, jakie ukazują się w Związku Radzieckim i w innych krajach wysoko uprzemysłowionych. Niektóre patenty dotyczące stali Cr-Mn zestawiono w tablicy 1.

W Polsce stalom Cr-Mn nie poświęcono większej uwagi. Oprócz wspomnianej już pracy Gorczycy [11], w Akademii Górniczo-Hutniczej przedstawiono rozprawę doktorskę dotyczęcą oceny wpływu węgla, manganu i chromu na strukturę i własności austenitycznych stali manganowo-chromowych [19]. Przemiana martenzytyczna, realizowana w warunkach zmiennych szybkości nagrzewania i jej wpływ na własności stali Cr-Mn-Ni-N stanowiły przedmiot badań St. Tkaczyka [121].

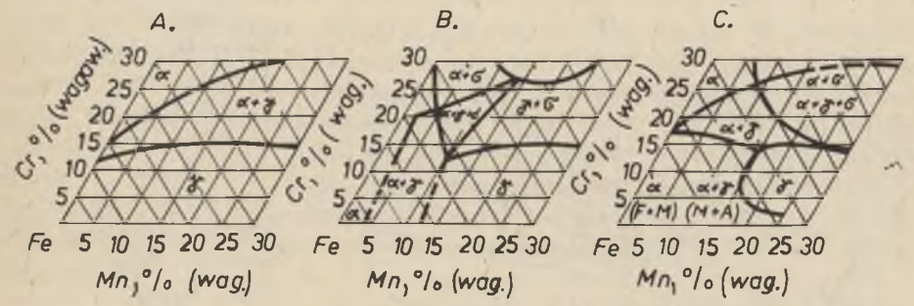
Obszerny program badań o charakterze podstawowym oraz technologicznym, mających na celu stworzenie racjonalnych podstaw dla doboru składu chemicznego i fazowego oraz technologii krajowych stali Cr-Mn oraz Mn-Al, podjęto w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w ramach Międzyresortowego Problemu Badań Podstawowych MR-I-22 "Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne do pracy w podwyższonych temperaturach", realizowanego w latach 1976-1980 [20].

Próbę uogólnienia wyników tych badań jest przedstawiona praca, koncentrująca się na analizie zjawisk strukturalnych i fizykochemicznych w stalach Cr-Mn w celu stworzenia podstawy dla optymalizacji ich składu chemicznego, struktury i własności.

2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

2.1. Struktura stopów Fe-Cr-Mn w warunkach równowagi

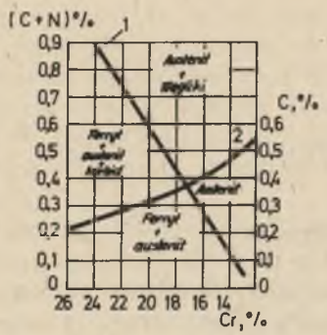
Zgodnie z przedstawionymi na rysunku 1 izotermicznymi przekrojami układu równowagi Fe-Cr-Mn, w strukturze tych stopów w zależności od ich składu chemicznego i temperatury mogą występować: austenit, ferryt oraz faza σ [21, 22].



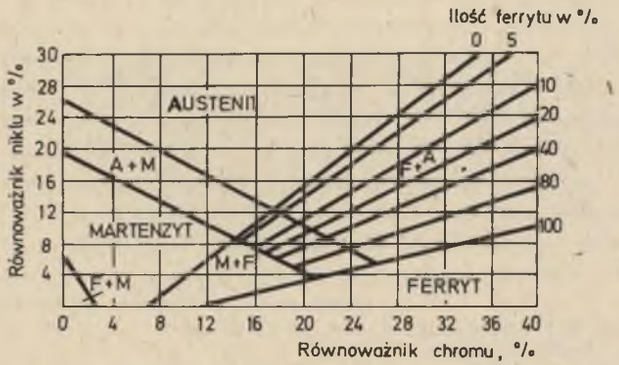
Rys. 1. Izotermiczne przekroje układu Fe-Cr-Mn o zawartości Cr i Mn od 0-30% w temperaturach
A. 1000°C, B. 700°C, C. 20°C [21, 22]

W temperaturze 20°C jednofazową strukturę austenityczną posiadają stopy zawierające powyżej 15% Mn i do 15% Cr. Z podwyższeniem temperatury austenit występuje przy niższych zawartościach manganu; utrzymana zostaje natomiast graniczna koncentracja chromu.

Stopy zawierające poniżej 15% Mn posiadają w temperaturze 20°C dwufazową strukturę $\alpha + \gamma$. Mangan przyspiesza proces tworzenia się fazy σ. W temperaturze 20°C faza σ występuje w strukturze stopów zawierających ponad 10% Mn i około 25% Cr, przy czym ze zwiększeniem zawartości manganu w stopie faza σ pojawia się przy coraz niższych koncentracjach chromu. Wobec tego zawartość manganu nie powinna przekraczać ilości niezbędnej dla uzyskania stabilnego austenitu. Wprowadzenie do stopu węgla, azotu lub niklu pozwala utrzymać jednofazową strukturę austenitu przy większej zawartości chromu. Wpływ węgla, azotu oraz chromu na skład fazowy stali zawierającej 10-18% Mn w temperaturze 1150°C ilustruje rysunek 2. Obserwuje się liniową zależność pomiędzy ilością chromu w stopie a sumaryczną za-



Rys. 2. Fazowe relacje w układzie Fe-Cr-Mn--C-N w temperaturze 1150°C (10-18% Mn)
1 - zmiana sumarycznej zawartości (C+N) wymaganej dla uzyskania stabilnego austenitu, 2 - zmiana zawartości węgla w austenicie [23]



Rys. 3. Wykres stanu strukturalnego stali nierdzewnych (schemat) w temperaturze otoczenia [15]

wartością węgla i azotu, zapewniającą utrzymanie jednofazowej struktury austenitycznej.

W strukturze stopów Fe-Cr-Mn, zawierających węgiel i azot, występują węgliki lub azotki, przy czym podstawową fazę jest węglik $M_{23}C_6$.

Wpływ poszczególnych pierwiastków na strukturę stopów Fe-Cr-Mn można prześledzić na podstawie wykresu Schaefflere (rys. 3) [15]. Oddziaływanie składników austenitotwórczych charakteryzowane jest za pomocą równoważnika niklu R_{Ni}, natomiast ferrytotwórczych - za pomocą równoważnika chromu R_{Cr}. Przy założeniu, że wszystkie składniki stopowe znajdują się w roztworze stałym, równoważniki te określone są następującymi zależnościami [24]:

$$R_{Ni} = (Ni\ \%) + 30(C\ \%) + 0{,}5(Mn\ \%) + 26(N\ \%) \qquad (1)$$

$$R_{Cr} = (Cr\ \%) + (Mo\ \%) + 1{,}5(Si\ \%) + 0{,}5(Nb\ \%) \qquad (2)$$

Podane wartości liczbowe współczynników określają intensywność oddziaływania poszczególnych pierwiastków. Należy traktować je orientacyjnie, ulegają one bowiem zmianie w zależności od składu chemicznego i fazowego stopu, a ponadto należy pamiętać, że wykres Schaefflera został opracowany dla

potrzeb spawalniczych, a więc przedstawia stany nierównowagowe, uzyskiwane podczas studzenia spoin. W pracy [15] podano wartości równoważników chromu i niklu dla stali walcowanych:

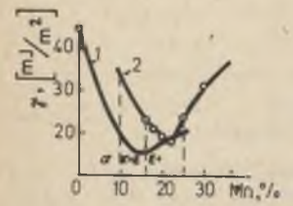
$$R_{Cr} = (Cr\ \%) + (Mo\ \%) + 3(Si\ \%) \qquad (3)$$

$$R_{Ni} = (Ni\ \%) + 0{,}5(Mn\ \%) + 21(C\ \%) + 11{,}5(N\ \%) \qquad (4)$$

Podano również wartości równoważników dla stali stabilizowanych tytanem lub niobem. Na wykresie Schaefflera można wyodrębnić 3 grupy stali (rys. 3):

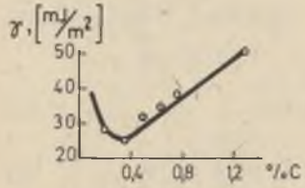
- z lewej strony występują niestabilne stale austenityczne ulegające przemianie martenzytycznej,
- w części środkowej - jednofazowe stale austenityczne,
- z prawej strony - stale dwufazowe austenityczno-ferrytyczne.

Za miarę stabilności fazy A1 w stosunku do fazy o sieci A3 można uznać zmiany energii błędu ułożenia (EBU) austenitu [25, 26]. Austenit w stalach Cr-Mn posiada niższą energię błędu ułożenia od austenitu w stalach Cr-Ni. Coulomb [27] podaje, że EBU dla stali Cr-Ni typu 18-8 wynosi około 20 mJ/m^2. Gorczyca [11] dla stali Cr-Mn typu OH17AG15 wyznaczył EBU równą 7,5 $\pm$ 1,5 mJ/m^2. Bezwzględne wartości EBU zależą w dużym stopniu od zastosowanej przy jej wyznaczaniu metody badawczej. Przeglądu metod oceny EBU dokonali między innymi Gorczyca i Malkiewicz [28], Coulomb [27] i Pietrow [26].



Rys. 4. Zależność EBU austenitu w stopie Fe-Mn od zawartości manganu - krzywa 1 wg [30], krzywa 2 wg [31]

EBU żelaza δ, zawierającego 0,005% C, wynosi około 80 mJ/m^2 [29]. Wprowadzenie do żelaza manganu powoduje niemonotoniczne zmiany EBU (rys. 4) [30, 31]. Dla stopów Fe + 20% Mn EBU była niższa od 20 mJ/m^2 [30], dalszy wzrost koncentracji manganu prowadził do podwyższenia EBU. Po wprowadzeniu do stopu Fe + 20% Mn około 12% Cr wartość EBU wynosiła około 32 mJ/m^2 [32]. Obserwowany charakter zmian EBU austenitu w stalach Cr-Mn jest zgodny z wynikami pracy Gorczycy i Schwarza [33], którzy stwierdzili, że w stalach zawierających od 15 do 25% Mn, 4-10% Cr oraz 0,2-0,4% C mangan obniża EBU, natomiast chrom - słabo, a węgiel silnie ją podwyższa. Należy zwrócić uwagę na wyniki wcześniejszych prac dotyczących oddziaływania węgla na EBU austenitu w stalach Cr-Mn. Wołosewicz [34] oraz Charnock i Nutting [29] wykazali, że przy małych koncentracjach (poniżej 0,25%) węgiel obniża EBU austenitu manganowego (rys. 5) [34]. Cechą charakterystyczną zmian EBU austenitu w zależności od koncentracji składników stopowych jest podobieństwo kształtu krzywej dla różnych stopów żelaza. Obser-

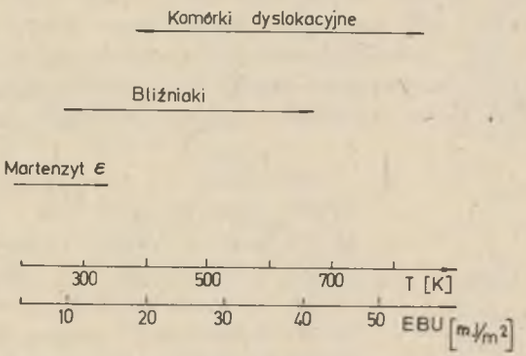


Rys. 5. Zależność EBU stopów Fe - 12-14% Mn od zawartości węgla w austenicie przy temperaturze 20°C [34]

wowane na krzywej minimum odpowiada zawartości składnika, przy której następuje nasycenie atmosfer Suzuki [26].

Wyniki badań EBU austenitu w stali Cr-Mn, zawierającej poniżej 0,1% C, około 19% Cr, 12% Mn oraz od 0,126 do 0,817% N, wskazują na stopniowy wzrost koncentracji EBU w strukturze ze zwiększeniem ilości azotu do 0,6% [35].

Wraz z obniżeniem się EBU austenitu zmienia się substruktura odkształconej stali - od komórkowych układów dyslokacyjnych, poprzez spiętrzenie dyslokacji i bliźniaki odkształcenia, aż po pasma błędów ułożenia i płytki fazy heksagonalnej [36]. Potwierdza to wykres zamieszczony na rysunku 6. Stopy o niskiej EBU umacniają się intensywniej od stopów o wyższej EBU [37, 38] i trudniej zachodzą w nich procesy rekrystalizacji [26].



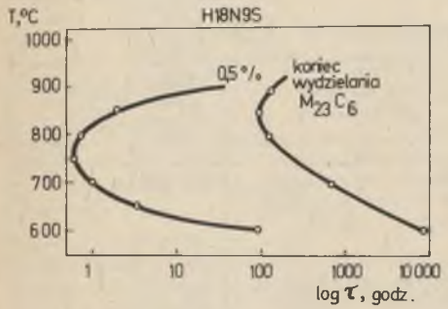
Rys. 6. Struktura stopu Fe-20Mn-4Q-0,5C w zależności od temperatury odkształcenia wg Remy i Pineau [36]

2.2. Proces wydzielania węglika $M_{23}C_6$ z austenitu

Problematyka zarodkowania, wydzielania oraz morfologii węglików $M_{23}C_6$, szczególnie w stalach Cr-Ni, stanowiła przedmiot bardzo licznych prac badawczych i posiada obecnie obszerną bibliografię. Aktualne poglądy na to zagadnienie przedstawiono między innymi w pracach [39, 40, 41], przy czym większość badaczy nawiązuje do dwóch podstawowych prac Levisa i Hetersleya [42] oraz Beckitta i Clarke [43].

Węglik $M_{23}C_6$ krystalizuje w złożonej, płaskocentrycznej sieci układu regularnego, której parametr w zależności od składu węglika waha się od 10,515 do 10,729 ± 0,003 Å [44]. Podstawowymi atomami wchodzącymi w skład węglika są chrom i mangan, następnie żelazo, a w mniejszym stopniu nikiel,

molibden i wolfram [45]. Węgiel może być zastępiony przez azot lub bor [45]. Według Goldschmidta [46] maksymalna zawartość żelaza w węgliku $M_{23}C_6$ wynosi 35%, a stosunek $\frac{Cr}{Fe}$ nie może być mniejszy od 1,7. Philibert [47] podaje, że ilość żelaza w węgliku $M_{23}C_6$ może dochodzić do 50%. Stosunek atomów węgla do boru $\frac{C}{B}$ przy temperaturze 800°C może wynosić od 0,5 do 2 [48].



Rys. 7. Wykres CTWi węglika $M_{23}C_6$ w stali H18N9S wyżarzonej w zakresie temperatur 600-900°C [41]

Skład chemiczny węglika $M_{23}C_6$ zależy od warunków obróbki cieplnej. W pierwszej fazie wydzielania węgliki zawierają więcej atomów żelaza, przy dłuższych czasach wyżarzania stosunek $\frac{Cr}{Fe}$ ulega podwyższeniu [39, 41].

Wydzielanie węglika $M_{23}C_6$ z przesyconego austenitu następuje po przekroczeniu temperatury 500°C. Prędkość tego procesu zależy od temperatury oraz czasu wyżarzania (rys. 7).

Zarodkowanie węglików $M_{23}C_6$ następuje najłatwiej na defektach sieci austenitu. Określono następującą kolejność wydzielania węglika $M_{23}C_6$ [42, 43]:

a) na granicach ziarn - węgliki zachowują wspólną orientację z jednym z przyległych ziarn $\langle 100\rangle_\gamma \parallel \langle 100\rangle_w$ oraz $\{100\}_\gamma \parallel \{100\}_w$ [42]. Granicę rozdziału stanowi płaszczyzna $\langle 111\rangle_\gamma$, węglik wzrasta w kierunku $\langle 110\rangle_\gamma$ ziarna o odmiennej orientacji. W warunkach izotermicznego wyżarzania obserwowano następujące zmiany kształtu węglików [49]: drobne płytkowe węgliki i dendryty → duże dendryty → rozdrobnione dendryty → małe płytki tworzące wydzielenia ciągłe;
b) na niekoherentnych granicach bliźniaczych - węgliki zarodkują na dyslokacjach częstkowych typu Schockleya o wektorze Burgersa $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$. Granicę rozdziału stanowi płaszczyzna $\{111\}$, wzrost węglików tworzących charakterystyczne listwy następuje w kierunku $\langle 110\rangle_\gamma$;
c) na koherentnych granicach bliźniaczych - węgliki zarodkują również na dyslokacjach, w początkowej fazie mają przeważnie kształt trójkątów równobocznych, w miarę przedłużania czasu starzenia węgliki rosną wzdłuż płaszczyzny bliźniaka, tworząc wydłużone płytki [50];
d) na dyslokacjach - zarodkowanie następuje głównie na dyslokacjach krawędziowych o wektorze Burgersa $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$, leżących w kierunku $\langle 112\rangle_\gamma$. Węgliki mają kształt zbliżony do sześcianu i posiadają orientację zgodną z osnową. Z przedłużeniem czasu starzenia węgliki o kształcie prostokątów, rombów lub kwadratów stykają się ze sobą tworząc sznury wydzieleń oraz nieregularne bryły otoczone splotami dyslokacji [43].

a) w osnowie - węgliki wydzielone w osnowie miały kształt listew wydłużonych w kierunku <110> o zaokrąglonych końcach i zachowały zgodność orientacji z osnową [51, 52].

Charakterystyczne cechy wydzielania węglików $M_{23}C_6$ zestawiono w tablicy 2 [50].

Tablica 2

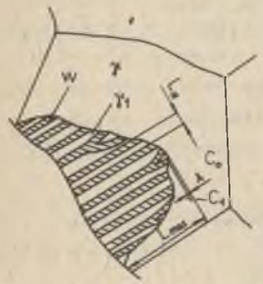
Charakterystyka wydzielanie węglika $M_{23}C_6$

Miejsce zarodkowania	Rodzaj wydzielenia	Morfologia węglików	Defekty sieci ułatwiające zarodkowanie
1	2	3	4
Osnowa	wydzielenia punktowe rosnące wzdłuż kierunku <110>	listwy ograniczone przez 4 płaszczyzny {111}	wakancje
Granice bliźniacze koherentne	wydzielenia zarodkują na dyslokacjach i rosną wzdłuż płaszczyzny zbliźniaczenia	płytki na płaszczyźnie {111} równoległej do kohherentnej granicy bliźniaczej	spiętrzone dyslokecje
Granice bliźniacze niekoherentne	cienkie płytki rosnące od granicy w głąb ziarna	jak wyżej	dyslokacje częstkowe typu Schockley'a
Granice ziarn	wydzielenia towarzyszące migracji granic	węgliki o kształcie zębów piły	ruchliwe granice ziarn
Obszary blisko granicy ziarna	sznur wydzieleń	pojedyncze wydzielenia ograniczone przez 4 płaszczyzny {111} i 2 płaszczyzny {110}	dyslokacje pryzmatyczne

Wpływ azotu na proces wydzielania węglików $M_{23}C_6$ w stalach Cr-Mn

W austenitycznych stalach Cr-Mn z dodatkiem azotu proces wydzielania węglików $M_{23}C_6$ może następować w wyniku tzw. rozpadu komórkowego (wg określenia stosowanego w literaturze radzieckiej) [53] lub reakcji na granicach ziarn (GBR) (wg określenia przyjętego w literaturze anglosaskiej) [54, 55, 56]. Proces polega na zarodkowaniu i wzroście na granicy ziarn płytkowych wydzieleń w układzie podobnym do eutektycznego (rys. 8). Komórka składa się z naprzemianległych wydzieleń i zubożonego w składnik przesycający roztworu stałego, o różnej orientacji krystalograficznej względem roztworu przesyconego. Przebieg reakcji może być ujęty schematycznie w następujący sposób:

$$\gamma \rightarrow \gamma_1 + (\gamma_2 + M_{23}C_6), \qquad (5)$$



Rys. 8. Schemat komórki [53]

γ - osnowa, roztwór przesycony, γ_1 - roztwór zubożony, w - faza wydzielona, C - koncentracja wyjściowa, roztwór przesycony, C_1 - koncentracja w roztworze zubożonym, - grubość międzyfazowej granicy, L_{max} - max. rozmiar komórki w kierunku wzrostu, L - odległość między płytkami

gdzie:

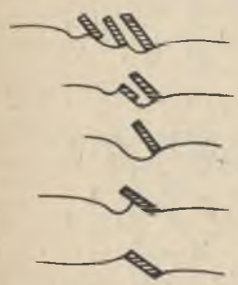
γ - roztwór przesycony,

γ_1 - roztwór zubożony o składnik wydzielony,

$\gamma_2 + M_{23}C_6$ - produkt reakcji.

Oznaczając odpowiednio: stężenie składnika przesycającego w roztworze γ-literę "c", literę "c_1" - stężenie składnika przesycającego w roztworze γ_1 oraz "c_2" - w roztworze γ_2, zostaje spełniona następująca zależność:

$$c > c_1 > c_2 \qquad (6)$$



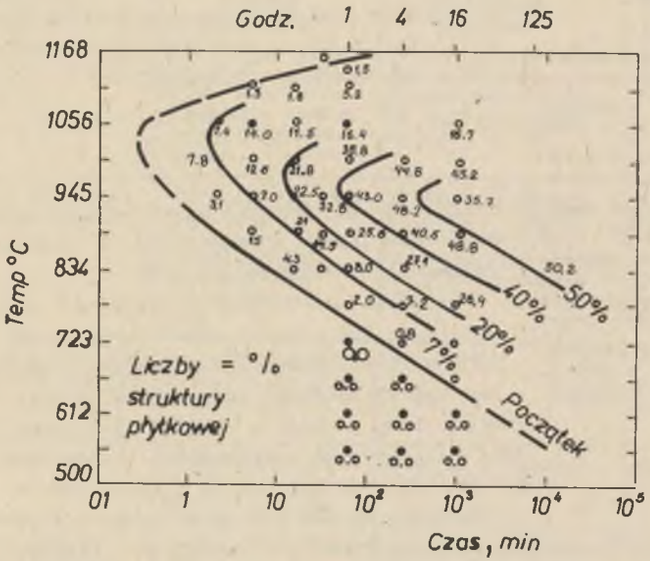
Rys. 9. Schemat tworzenia komórek [53]

Tworzenie się obszarów płytkowych w wyniku rozpadu komórkowego wyjaśnia się w oparciu o tzw. "mechanizm zmarszczenia" [57].

Przyjęto, że zarodek o kształcie anizotropowym (dysk lub płytka) tworzy się przy granicy ziarna. Jeśli płaszczyzna "habitus" zarodka leży pod pewnym kątem do płaszczyzny granicy, to wkład energetyczny granicy w pracę tworzenia zarodka jest mniejszy niż w przypadku, kiedy płaszczyzna habitus jest równoległa do granicy ziarna. Zgodnie z "mechanizmem zmarszczenia" granica ziarna wygina się w ten sposób, że płaszczyzna habitus zarodka staje się do niej równoległa (rys. 9). Następnie granica przemieszcza się wzdłuż drugiej, niestykającej się z nią szerokiej strony zarodka-płytki, w wyniku czego obie strony płytki są półkoherentne [57].

Siłą napędową tego procesu jest obniżenie energii międzyfazowej, wywołane przejściem płytki z położenia styku z obszarem nieuporządkowanym do położenia półkoherentnego. Jeżeli tworzenie pierwszej płytki wiązało się z ekstensywnym marszczeniem granicy ziarna, to następna płytka tworzy się już w bardziej korzystnych warunkach, o ile powierzchnia granicy, na której następuje zarodkowanie, jest zorientowana równolegle do płaszczyzny habitus pierwszej płytki (rys. 9). Atomy z wygiętej części granicy przechodzą do płytki i stymulują jej wzrost. Równocześnie ze wzrostem płytek następuje przemieszczanie się granicy. Dla określonej temperatury starzenia i składu chemicznego stopu zachowane zostają stałe odległości międzypłytkowe w obszarze rozpadu komórkowego.

Hsiao i Dulis [54, 55, 56] badali rozpad komórkowy w stalach typu 40H17G17 oraz 40H23G13, zawierających 0,18-0,46% azotu. Stwierdzili, że wydzielenia płytkowe można opisać wzorem: $Cr_{17}Fe_4Mn_2C_{5,7}N_{0,3}$. Energia aktywacji w początkowym stadium reakcji wynosiła 238,8 kJ/mol i w dalszym stadium rosła do 284,82 kJ/mol. Wyznaczono krzywą reakcji dla stali 40H23AG14 (rys. 10). Ma ona kształt krzywej "C" typowy dla procesów zarodkowania i wzrostu. Wraz ze wzrostem temperatury starzenia zwiększały się odległości pomiędzy płytkami w obszarach rozpadu komórkowego [54, 55, 56].



Rys. 10. Wpływ czasu starzenia i temperatury na przebieg reakcji na granicy ziarn w stali C, przesycanie z temperatury 1168°C 40H23G14 + 0,46% N [54]

2.3. Przemiana martenzytyczna $\gamma \rightarrow \varepsilon$

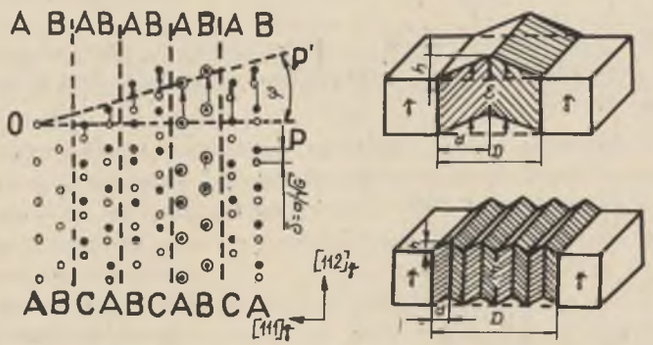
Martenzyt ε powstaje w metalach o niskiej EBU w następstwie poślizgu na co drugiej płaszczyźnie $\{111\}_\gamma$ w kierunku $\langle\bar{2}11\rangle_\gamma$ na odległość $\frac{a}{6}$ [7, 9, 10, 58]. Poślizg realizowany jest przez ruch dyslokacji częstkowych typu Schockley'a $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ i $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$, powstałych w wyniku rozszczepienia pełnej dyslokacji $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$. Pomiędzy fazami γ i ε zachowane zostają następujące zależności krystalograficzne [59, 60]: $(111)_\gamma \parallel (0001)_\varepsilon$ oraz $[10\bar{1}]_\gamma \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_\varepsilon$.

Parametry komórki elementarnej fazy ε wynoszą a = 2.531 Å, c = 4.059 Å, stosunek $\frac{c}{a}$ = 1.604. Wielkości te zmieniają się zależnie od zawartości manganu w stopie wg relacji [61]:

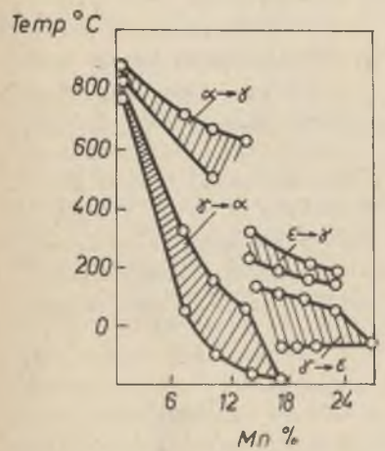
$$a = 2{,}531 + 0{,}00059\ (Mn\ \%), \tag{7}$$

$$c = 4{,}059 + 0{,}00108\ (Mn\ \%). \tag{8}$$

Na powierzchni kryształu tworzy się relief zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 11 [62].



Rys. 11. Schemat powstawania reliefu przy przemianie $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (jasne punkty określają położenie atomów w austenicie, ciemne w fazie ε [62]



Rys. 12. Zmiana składu fazowego stopu Fe-Mn w zależności od zawartości Mn [64]

Krystality fazy ε składają się z bardzo cienkich płytek o grubości około 40 Å [63]; wewnętrz płytek tworzą się BU [9].

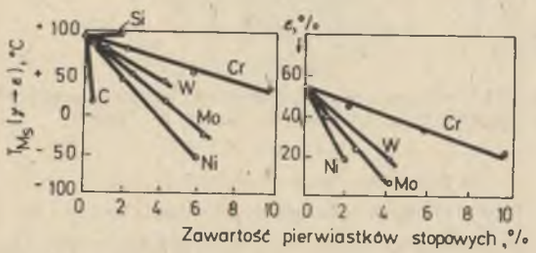
W stopach Fe-Mn faza ε występuje w zakresie koncentracji manganu od 10 do 27% [12]. Ilość fazy ε zależy od zawartości manganu oraz od temperatury do jakiej przechłodzono roztwór γ [64] (rys. 12). W stopie zawierającym od około 16 do 20% Mn stwierdzono po hartowaniu około 50% martenzytu ε. Dalszy wzrost jego zawartości do około 75% możliwy jest po ochłodzeniu do temperatury poniżej 0°C [64]. Z rysunku 12 wynika, że w podwójnych stopach Fe-Mn przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ rozpoczyna się poniżej temperatury 150°C, przy czym temperatura M_s obniża się ze wzrostem koncentracji manganu. Temperatu-

ra końca przemiany leży poniżej temperatury otoczenia i praktycznie nie zależy od zawartości manganu. Nieznaczny jest wpływ szybkości chłodzenia na temperaturę Ms [9].

Przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ może zachodzić również w wyniku izotermicznego wytrzymania poniżej temperatury Ms [65]. Przemiana $\gamma\varepsilon$ uznawana jest za stadium pośrednie przemiany $\gamma \rightarrow \alpha'_M$ [11, 12]. Tworzeniu martenzytu towarzyszy zmiana szeregu własności fizycznych stopu, w tym między innymi [9]:

- zmniejszenie objętości właściwej, przy czym efekt ten zależy od składu chemicznego stopu; dla stali G20 zmiana objętości właściwej $\frac{\Delta V}{V}$ (przy założeniu, że w wyniku przemiany powstało 100% fazy ε) wynosi około 1,7%, dla stali H16N12 - 0,87%, a dla stopów Co - około 0,3%,
- wydzielenie ciepła; przykładowo dla stali G20 ciepło przemiany ΔH = = -46,9 J/g,
- zmniejszenie oporności właściwej i przenikalności magnetycznej; niezależnie od zawartości manganu, przy temperaturze 50°C faza ε ulega przemianie magnetycznej.

Podczas nagrzewania stopu, w którego strukturze występuje martenzyt ε, następuje jego bezdyfuzyjna przemiana w fazę γ, polegające na takim przemieszczeniu dyslokacji $\frac{a}{6}$ <112>, że zachowany zostaje płytkowy charakter struktury, ale zamiast cienkich płytek fazy ε występują płytki bliźniaków austenitu [10, 11]. Temperatura początku przemiany $\varepsilon \rightarrow \gamma$ (As) jest o około 100° wyższe od temperatury Ms.



Rys. 13. Wpływ dodatków stopowych na a) położenie punktu przemiany martenzytycznej M_s, b) na ilość fazy ε [12]

Istotny wpływ na przemianę martenzytyczną $\gamma \rightarrow \varepsilon$ wywierają składniki stopowe oraz odkształcenie plastyczne stali. Wszystkie składniki stopowe stosowane w stalach Cr-Mn powodują obniżenie temperatury Ms (rys. 13) [12]. Stabilizacja fazy γ przez składniki stopowe jest w stalach Cr-Mn związana głównie z podwyższeniem EBU austenitu oraz obserwowaną podczas niskotemperaturowego starzenia segregację atomów węgla i azotu do dyslokacji, co utrudnia ich rozszczepienie i poślizg [66].

2.4. Wpływ odkształcenie plastycznego i starzenia na strukturę i własności stali Cr-Mn

Warunki odkształcenia plastycznego - temperatura i wielkość gniotu - w istotny sposób oddziałują na substrukturę austenitu oraz przemianę $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Po odkształceniu stali Cr-Mn w temperaturze bliskiej Md w roztworze γ występowały pojedyncze BU, bliźniaki odkształcenia i płytki martenzytu ε lub α' (w zależności od składu chemicznego stali). Odkształcenie w temperaturze znacznie wyższej od Md prowadziło do powstania komórkowej struktury dyslokacyjnej [36]. Ze wzrostem stopnia odkształcenie zmniejsza się średnica komórek. W stali, której skład chemiczny odpowiada oznaczeniu 0H10AG8MD2F, odkształconej w temperaturze 480°C gniotem 10% i 40%, wielkość komórek wynosiła odpowiednio 3 μm i 0,3 μm [67]. Dyslokacyjna struktura komórkowa hamuje przemianę martenzytyczną $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Efekt stabilizacji zwiększa się przy utwierdzeniu dyslokacji atomami międzywęzłowymi, co zmniejsza ruchliwość ścianek komórek [68].

W niestabilnych, austenitycznych stalach Cr-Mn przemiany $\gamma \rightarrow \varepsilon$ i $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ są ze sobą ściśle związane. Odkształcenie w temperaturach podwyższonych szczególnie silnie hamuje przemianę $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ [9]. Przemianie $\gamma \rightarrow \alpha'$ sprzyja zastosowanie dużych gniotów oraz odkształcenie w temperaturze poniżej 0°C [9].

Na przemianę martenzytyczną $\gamma \rightarrow \varepsilon$ w stalach Cr-Mn można wpływać również przez dobór temperatur starzenia [66]. Starzenie niskotemperaturowe (250-450°C) powodowało stabilizację fazy γ. Z podwyższaniem temperatury starzenia ponad 450°C następuje destabilizacja austenitu.

Zgniot fazowy wywołany naprężeniami powstałymi w wyniku wielokrotnej przemiany $\gamma \rightleftharpoons \varepsilon$ powoduje w pierwszym etapie destabilizację austenitu, a następnie hamuje przemianę $\gamma \rightarrow \varepsilon$ [69]. Podczas obróbki cyklicznej w stopach Fe-Mn występują dwa zjawiska [69, 70, 71]:

- powstają naprężenie wewnętrzne ułatwiające przemianę $\sqrt{\gamma \rightarrow \varepsilon}$
- następuje fragmentacja ziarn hamująca powstanie martenzytu $\sqrt{\varepsilon}$.

Ze wzrostem liczby cykli następowało obniżenie temperatury początku przemiany. Uzyskany podczas obróbki cyklicznej efekt stabilizacji austenitu nie jest trwały. Nagrzanie do temperatury powyżej 600°C powoduje destabilizację fazy γ [72].

Opisanym zmianom struktury towarzyszą zmiany własności mechanicznych stali. Potwierdzają to zamieszczone w tablicy 3 wyniki badań własności mechanicznych stali Cr-Mn z dodatkiem azotu, molibdenu, miedzi i wanadu, poddanych różnym zabiegom obróbki cieplno-plastycznej [73].

Po odkształceniu gniotem 10% w temperaturze 20°C stali 0H13AG12MDF, 15H13AG12MD2F oraz 30H10AG6M3D2F efekt umocnienia zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości węgla w stali. Wzrost własności wytrzymałościowych uzyskano również po zastosowaniu starzenia w temperaturze 500°C/15 godzin po gniocie 34% w temperaturze 20°C. W wyniku zastosowanie obróbki ciepl-

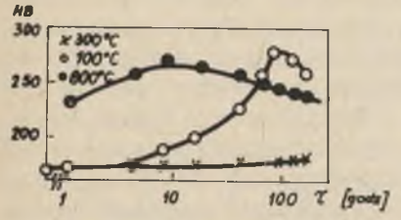
Tablica 3

Wpływ obróbki cieplno-plastycznej na własności mechaniczne stali Cr-Mn

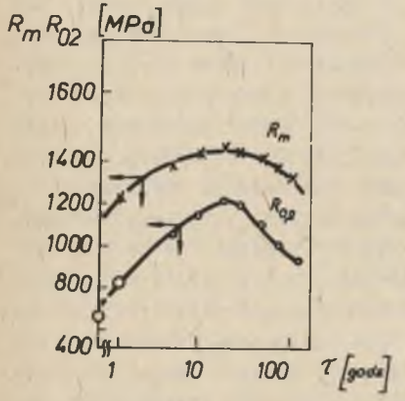
Gatunek stali	Zabiegi technologiczne	R_{02} MPa	R_m MPa	A %	Z %
1	2	3	4	5	6
OH10AG8MD2F	przesycanie	400	1170	10	28,5
	odkształcenie gniotem 40% w temperaturze 480°C	600	1380	19	38
	odkształcenie jw. + odkształcanie gniotem 10% w temperaturze 20°C	1100	1150	18	32
OH13AG12MDF	odkształcenie gniotem 10% w temperaturze 20°C	900	950	26	63
15H13AG12MD2F	jak wyżej	980	1020	19	57
3OH10AG8M3D2F	jak wyżej	1330	1400	4,3	13
OH13AG12MDF	odkształcenie gniotem 34% w temperaturze 20°C + starzenie w temperaturze 500°C/5 h	1270	1320	12	52
15H13AG12MD2F	jak wyżej	1240	1560	16	50

no-plastycznej w strukturze stali pojawia się martenzyt ε. Ponieważ jednak przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ nie zachodzi do końca, towarzyszą jej również inne zjawiska strukturalne, wpływające na umocnienie stali (np. wzrost gęstości dyslokacji). Można więc jedynie określić kierunek wpływu fazy ε na własności mechaniczne stali. Martenzyt ε w niewielkim stopniu wpływa na wzrost własności wytrzymałościowych, natomiast obniża własności plastyczne [74].

Skuteczność oddziaływania zabiegów obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej na własności stali Cr-Mn zależy w dużym stopniu od ich składu chemicznego. W stalach zawierających jedynie chrom i mangan w czasie wyżarzania wydziela się węglik $M_{23}C_6$, który w niewielkim stopniu wpływa na umocnienie stali. Przykładowo w stali typu H14G14, zawierającej od 0,05 do 0,5% C, przesyconej w temperaturze 1120°C i starzonej w temperaturze 630°C w czasie od 10 do 100 godzin, stwierdzono niewielki wzrost własności wytrzymałościowych oraz spadek własności plastycznych, szczególnie w stalach o podwyższonej zawartości węgla [75]. Lepsze efekty utwardzania



Rys. 14. Zmiana twardości w czasie starzenia stali 4OH13N8G8F [120]



Rys. 15. Zmiana charakterystyk wytrzymałościowych stali 4OH13N8G8F po starzeniu w 700°C [120]

dyspersyjnego uzyskano w stalach [76-80] zawierających dodatki wanadu, molibdenu, tytanu lub niobu. W większości analizowanych prac temperatura przesycania stali Cr-Mn wynosiła około 1150°C, natomiast starzenie prowadzono w zakresie temperatur 600-700°C w czasie od kilku do kilkuset godzin. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość stali 4OH13N8G8F ilustruje rysunek 14, a zmiany wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności tej stali w zależności od czasu starzenia w temperaturze 700°C przedstawiono na rysunku 15. Charakterystyczny jest wzrost własności wytrzymałościowych w pierwszej fazie wyżarzania (do 10 godzin) [81].

2.5. Oddziaływanie składników stopowych na własności stali Cr-Mn

Dla uzyskania określonych własności stali Cr-Mn wprowadza się do nich składniki stopowe. Wpływ składników stopowych na strukturę stali omówiono w rozdziałach 2.1 i 2.3. Stwierdzono, że dla otrzymania jednofazowej, stabilnej struktury austenitycznej zawartość manganu i chromu nie powinna przekraczać 15%.

W niektórych zastosowaniach celowe jest jednak podwyższenie zawartości wymienionych składników. W stalach przeznaczonych do pracy w spalinach zawierających siarkę oraz w stalach narażonych na działanie strumienia neutronów (szczególnie neutronów wysokoenergetycznych pochodzących z syntezy termojądrowej) uzasadniona jest stosowanie większych ilości manganu [18]. W praktyce, w stalach Cr-Mn zawartość manganu zawiera się w przedziale od 10 do 20% [9, 12, 13, 18, 82].

Podwyższenie zawartości manganu ponad 20% i chromu ponad 16% prowadzi do obniżenia "technologicznej plastyczności" stopu [83]. Wyższa zawartość chromu uzasadniona jest w stalach narażonych na działanie środowiska korozyjnego [13, 14] oraz w stalach przeznaczonych do pracy w temperaturach podwyższonych [18].

Ograniczenie zawartości węgla w stalach Cr-Mn odpornych na korozję może być rekompensowane przez dodatek azotu. Według Demestre [84] rozpuszczalność azotu w stali zawierającej 18% Cr wynosi 0,2% i zwiększa się ze wzrostem zawartości manganu. Azot silnie umacnia stal. Hoshino [85] podaje, że 1% azotu zwiększa granicę plastyczności o 750 MPa, wytrzymałość na rozciąganie o około 600 MPa i twardość o około 225 HV. Następuje jednak obniżenie własności plastycznych i udarności. Spadek ciągliwości obserwowano w stalach zawierających powyżej 0,25% azotu. Stale Cr-Mn z azotem wykazywały podczas starzenia w zakresie temperatur 600-1100°C skłonność do korozji międzykrystalicznej, związanej z wydzieleniem fazy bogatej w azot [86]. Względnie dobrą odporność korozyjną uzyskano w stalach, w których zawartość azotu nie przekraczała 0,6%, a po wprowadzeniu do stali 2-3% Ni zwiększono ilość azotu do 0,8%. W pracy [86] badano stale zawierające do 1,18% azotu, uzyskane metodą odlewania w przeciwprądzie. Wydaje się jednak, że podana przez autorów dopuszczalna koncentracja azotu jest za wysoka. Względy technologiczne przemawiają za ograniczeniem ilości azotu w stalach Cr-Mn do 0,4% [83, 84]. Przy większej ilości należy liczyć się z pogorszeniem plastyczności, niestabilnością struktury austenitycznej, skłonnością roztworu δ do rozpadu i utworzenia "pseudoperlitu" [83]. Bannych dla poprawy własności technologicznych zaleca wprowadzenie do stali Cr-Mn mikrododatku boru [18]. Yoshida i Koike [87] stwierdzili, że dodatek 0,01-0,08% boru wprowadzony do stali typu 10Mn-6Ni-20Cr-0,6N-0,2C-2W-2Mo spowodował: zahamowanie wydzieleń na granicach ziarn, zmniejszenie rozpuszczalności azotu, poprawę plastyczności w temperaturach podwyższonych oraz odporności na pełzanie, natomiast obniżenie udarności i odporności na utlenianie.

Wymienieni autorzy zalecają, aby w stalach Cr-Mn dodatek boru nie przekraczał 0,01%. Bor opóźnia wydzielanie fazy σ w stalach Cr-Mn [70]. Morozow uzyskał przez dodatek boru [88] wzrost własności mechanicznych w temperaturach podwyższonych w stali H14G14N3T. Wzrost żaroodporności stali Cr-Mn uzyskano przez dodanie aluminium i krzemu. Według Bannycha [18] aluminium zamienia część trójwartościowych jonów Fe lub Mn w tlenkach o strukturze spineli, zmniejszając przez to parametr ich sieci oraz współczynniki dyfuzji tlenu i pierwiastków różnowęzłowych. Ponadto przeciwdziała odpryskiwaniu zgorzeliny przy zmianach temperatury. Zaleca, aby zawartość aluminium w stalach Cr-Mn nie przekraczała 2%. Spostrzeżenia Bannycha potwierdziły prace wykonane w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej [89, 90, 91], z tym że najlepszą żaroodporność uzyskano w stalach zawierających ponad 2,7% Al, o strukturze austenitycznej z niewielką ilością ferrytu. Aluminium wpływa również na własności mechaniczne stali, a podwyższając EBU zmniejsza współczynnik umocnienia stali o stabilnej strukturze austenitu [92].

Krzem tworzy w pobliżu granicy rozdziału "metal-zgorzelina" warstwę tlenku SiO_2 lub bogatych w krzem złożonych tlenków, które charakteryzuje się niskim współczynnikiem dyfuzji atomów tlenu [18]. Warstwa ta słabo przylega do metalu i w warunkach zmiennych temperatur obserwowano pękanie zgorzeliny. Trwałą i zwartą zgorzelinę uzyskano na stali 05H10AG14, zawierającej powyżej 1,5% Si. Krzem zmniejsza rozpuszczalność węgla i azotu w austenicie, przyspiesza proces tworzenia węglików oraz azotków i sprzyja ich wydzielaniu po granicach ziarn austenitu. Dlatego maksymalna zawartość krzemu w żaroodpornych stalach Cr-Mn nie powinna przekraczać 3% [18]. Stal H18AG14S2, zawierająca 2-3% Si, posiadała dobrą żaroodporność w temperaturach 700-1000°C [93].

Poprawę żaroodporności stali Cr-Mn typu 4H16G14S2 uzyskano po wprowadzeniu dodatku 1,5% tytanu [77]. Powstanie węglika TiC ograniczyło ilość węglika $M_{23}C_6$. Dodatek tytanu korzystnie wpłynął na żarowytrzymałość stali H18N6G8 [94]. Wzrost żarowytrzymałości zapewniały stalom Cr-Mn wolfram, molibden i wanad [18, 95, 96]. Ze względu na silne działanie ferrytotwórcze ilość tych składników jest ograniczona. W stalach z wanadem, molibdenem i tytanem wydzielają się podczas starzenia węgliki typu MC lub M_2C, wpływające skutecznie na umocnienie [80, 95, 97, 98].
W stali OH19AG10N7, zawierającej powyżej 2% Mo, ujawniono fazę σ [82]. Zjawisku temu towarzyszyło obniżenie ciągliwości. Korzystnie wpływa na własności stali Cr-Mn w temperaturach podwyższonych dodatek niobu [80].

Rozbieżne są opinie odnośnie do wprowadzania do stali Cr-Mn miedzi. Pomimo korzystnego wpływu tego składnika stopowego na odporność korozyjną [14] wydaje się, że względy metalurgiczne oraz skłonność do wydzielania miedzi po granicach ziarn przemawiają za ograniczeniem stosowania miedzi w stalach Cr-Mn. Hoshino podaje [85], że wprowadzenie do stali Cr-Mn 1% Cu spowodowało obniżenie granicy plastyczności o około 20 MPa, wytrzymałości na rozciąganie o około 150 MPa, a twardości o 20 HV.

Przeprowadzono również próby wykorzystania w stalach Cr-Mn dodatku 0,15-0,35% fosforu [99, 100]. Stwierdzono, że fosfor podnosi energię odkształcenia sieci krystalicznej austenitu, przyspiesza zarodkowanie węglików oraz sprzyja utwardzeniu dyspersyjnemu. Zastosowanie stali z fosforem ograniczone jest ich niską udarnością.

2.6. Zastosowanie stali Cr-Mn

Praktyczne wykorzystanie stali Cr-Mn w technice uzależnione jest od zespołu własności nadanych im przez odpowiedni dobór składników stopowych oraz parametrów procesów technologicznych. Ponieważ stale Cr-Mn opracowane zostały jako ekonomiczny zamiennik stali Cr-Ni, były i są stosowane jako materiał odporny na korozję. Porównanie odporności korozyjnej stali Cr-Ni i Cr-Mn najczęściej wypada na niekorzyść tych drugich. Są jednak środowiska, w których odporność korozyjna obu typów stali jest porównywalna, a w niektórych przypadkach stale Cr-Mn przewyższają swymi własnościami stale Cr-Ni. Przykładowo, radziecka stal AS-34 (H17AG16N2

ma zbliżoną do stali H18N9T odporność na korozję w 45% HNO_3 [101]. Stal AS-34 posiadała po przesycaniu następujące własności mechaniczne:
R_m = 780-850 MPa; $R_{0,2}$ = 450-550 MPa; A_5 = 50-60%; Z = 50-60%; K = 2-2,5 MJ/m^2.
Własności wytrzymałościowe były 1,5 do 2 razy wyższe od uzyskiwanych w stalach 18-8 po przesycaniu przy podobnej plastyczności. Zamiana 1 tony stali H18N10T stalą AS-34 obniża zużycie niklu o około 100 kg [101].

Podobną ocenę odporności korozyjnej stali Cr-Mn przedstawił Berger [14]. Odporność korozyjną stali Cr-Mn można polepszyć przez dodatek miedzi, o czym wspomniano już w rozdziale 2.5 oraz niklu. Stale Cr-Mn wykazują taką samą jak stale typu 18-8 odporność na działanie mgły solnej [14]; mogą więc być wykorzystywane np. w warunkach atmosfery morskiej. Berger [14] podsumowując wyniki różnych prac nad odpornością korozyjną stali Cr-Mn i Cr-Mn-Ni stwierdza, że ich odporność na działanie silnie utleniających środowisk nie jest mniejsza niż stali Cr-Ni typu 18-8, jeżeli zawierają ponad 17% chromu.

Stal OH15AG15 [102] zastosowana została z powodzeniem na urządzenia do produkcji siarczanu amonu, w przemyśle spożywczym oraz w gospodarstwach domowych (np. parowniki urządzeń chłodniczych). Autorzy patentów zestawionych w tablicy 1 zalecają stale Cr-Mn do pracy w przemyśle celulozowym, a Bannych [18] w reaktorach jądrowych.

Stale Cr-Mn wykazują dobre własności mechaniczne w temperaturach podwyższonych, szczególnie w zakresie 650-700°C [103]. Stale Cr-Mn znalazły między innymi zastosowanie na rury przegrzewaczy pary [104], zawory silników spalinowych [105] oraz na urządzenia pracujące w temperaturach kriogenicznych [106, 107]; np. na elementy aparatury ciśnieniowej pracujące w temperaturach do -196°C zastosowano z bardzo dobrym wynikiem stal H14G14N3T [108].

W porównaniu ze stalami Cr-Ni austenityczne stale Cr-Mn posiadają znacznie wyższą odporność na zniszczenie kawitacyjne [12, 109].

Jak już wspomniano wcześniej, stale Cr-Mn znajdują również zastosowanie jako materiały konstrukcyjne w elektrotechnice [79].

3. ZAŁOŻENIA, TEZA I ZAKRES PRACY

Dokonany przegląd aktualnego stanu wiedzy o wysokostopowych stalach Cr-Mn wskazuje, że stopy te należą do grupy tworzyw o zespole własności fizykochemicznych mogących stanowić przedmiot zainteresowań konstruktorów. W zależności od składu chemicznego charakteryzują się one wysoką wytrzymałością, odpornością na korozję, żaroodpornością, odpornością na zużycie erozyjne i ścierne oraz własnościami paramagnetycznymi. Stwarza to możliwość stosowania stali Cr-Mn na elementy urządzeń i konstrukcji pracujących w złożonych warunkach eksploatacyjnych, powodujących szybkie i nadmierne zużywanie się konwencjonalnych tworzyw konstrukcyjnych.

Korzystną cechą stali Cr-Mn są wysokie własności wytrzymałościowe, znacznie przewyższające własności stali Cr-Ni. W stanie przesyconym wytrzymałość na rozciąganie stali Cr-Mn zawiera się w przedziale od 600 do 800 MPa, a po obróbce cieplno-plastycznej może wzrosnąć do 1500 MPa bez nadmiernej utraty własności plastycznych. Dla poprawy wytrzymałości stali Cr-Mn wykorzystuje się wszystkie znane obecnie możliwości strukturalnego umocnienia metali.

Odpowiednia koncentracja chromu, aluminium i krzemu w roztworze stałym zapewnia stalom Cr-Mn zwiększoną odporność korozyjną oraz żaroodporność.

W stalach narażonych na działanie korozji zaleca się zwiększenie zawartości chromu do 17%, a w przypadku pracy w środowiskach zawierających związki siarki lub w materiałach narażonych na działanie neutronów - zawartość manganu winna ulec zwiększeniu nawet do 20%.

Przyjęto, że stale Cr-Mn, stanowiące przedmiot pracy, powinny mieć stabilną strukturę austenityczną, wysokie własności wytrzymałościowe, podwyższoną odporność korozyjną i żaroodporność. Przewiduje się wykorzystanie tych stali na elementy urządzeń technologicznych nagrzewanych okresowo do kilkuset stopni, narażonych na działanie czynnika wywołującego korozję lub ścierania. Warunki takie panują w niektórych urządzeniach technologicznych stosowanych w procesach przeróbki węgla, np. w suszarkach flotokoncentratu węglowego i w reaktorach do chemicznej przeróbki węgla.

Na podstawie analizy danych piśmiennictwa oraz wyników badań własnych [20, 89, 90] wysunięto tezę, że decydujący wpływ na własności mechaniczne stali Cr-Mn wywiera zawartość w nich pierwiastków międzywęzłowych węgla i azotu, oddziałujących na umocnienie nie tylko przez rozpuszczenie w roztworze stałym, lecz również - i to w stopniu znacznie intensywniejszym niż dotąd przypuszczano, poprzez zmianę przebiegu procesów wydzieleniowych i przemian fazowych austenitu manganowego. Założono, że poprzez zespolenie

oddziaływania składu chemicznego oraz procesów obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej można uzyskać w stalach Cr-Mn znaczne zróżnicowanie stopnia przebiegu i charakteru przemian strukturalnych, a tym samym odpowiadających temu zespołów własności mechanicznych i fizykochemicznych, stanowiących podstawę rozszerzenia zakresu stosowania stali Cr-Mn.

Zrealizowanie podjętego zadania wymagało równoległego prowadzenia prób technologicznych w warunkach przemysłowych i badań laboratoryjnych. Ostatecznym bowiem celem pracy było szerokie wykorzystanie wyników badań strukturalnych: mikroskopii świetlnej i elektronowej, rentgenowskiej analizy fazowej oraz badań własności mechanicznych i fizykochemicznych dla ustalenia związku pomiędzy składem chemicznym, strukturę i własnościami w konsekwencji wykazanie możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanych danych dla opracowania krajowych austenitycznych stali Cr-Mn o niekonwencjonalnym zespole własności użytkowych.

Próby technologiczne obejmowały wykonanie 3 serii wytopów stali Cr-Mn oraz przeróbkę plastyczną wlewków w celu uzyskania różnych wyrobów hutniczych. Badania strukturalne dotyczyły oceny zmian struktury stali po różnych zabiegach technologicznych, analizy procesu wydzielania węglików $M_{23}C_6$ z przesyconego austenitu i przemiany martenzytycznej $\gamma \rightarrow \acute{\alpha}$. Określono podstawowe własności mechaniczne i fizykochemiczne badanych stali. Przeprowadzono również ocenę zachowania się stali Cr-Mn w próbach eksploatacyjnych.

Można przyjąć, że gruntowniejsze poznanie zjawisk strukturalnych i fizykochemicznych występujących w stalach Cr-Mn w zależności od ich składu chemicznego i technologii wskaże na nowe możliwości ich praktycznego zastosowania i wykorzystania. W tym aspekcie podjęto badania objęte tematem niniejszej rozprawy.

4. USTALENIE SKŁADU CHEMICZNEGO AUSTENITYCZNYCH STALI Cr-Mn

Opracowanie składu chemicznego austenitycznych stali Cr-Mn, które zgodnie z założeniami pracy powinny charakteryzować się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi, odpornością na korozję oraz żaroodpornością, poprzedziły badania wpływu dodatków stopowych na strukturę i własności stali realizowane w 3 etapach - przechodząc od skali laboratoryjnej do wytopu przemysłowego.

I etap - wytopy laboratoryjne

W celu zminimalizowania ilości prób niezbędnych dla uzyskania informacji o wpływie poszczególnych składników na własności doświadczenia przeprowadzono przy wykorzystaniu metody "największego spadku", polegającej na sekwencyjnym sposobie badania powierzchni odpowiedzi [110, 111, 112]. Taka procedura optymalizacji eksperymentalnej umożliwia jednoczesne próbowanie wszystkich zmiennych sterownych. Pełna optymalizacja wymaga przeprowadzenia kilku serii pomiarów zbliżających do najkorzystniejszego rozwiązania. Względy ekonomiczne zadecydowały o ograniczeniu się do jednej serii wytopów. Wobec tego w pracy wnioski wynikające z metody "największego spadku" traktowano jako informacje o kierunku i intensywności oddziaływania składników, uwzględniano je przy planowaniu składów w następnym etapie, ale bez odtwarzania składów ustalonych jako optymalne - dla danej serii wytopów.

W eksperymencie wykorzystano przybliżenie liniowe. Równanie ogólne regresji miało postać:

$$Y = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_7x_7 \tag{9}$$

Współczynniki regresji dla poszczególnych zmiennych (zawartość składników stopowych) wyznaczono z zależności:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^{N} x_{iu}Y_u \tag{10}$$

a współczynnik b_o z zależności:

$$b_o = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^{N} Y_u, \tag{11}$$

gdzie:

i = 1,2,...,7 N = 8.

Za cechy wynikowe (Y) przyjęto: wytrzymałość na rozciąganie, żaroodporność w temperaturze 900°C oraz odporność na korozję w 23% HNO_3.

Przed przystąpieniem do wykonywania doświadczeń należało ustalić poziom podstawowy składników stopowych oraz przedziały zmian ich koncentracji.

Dla chromu i manganu za poziom podstawowy przyjęto wartości uznawane za maksymalne w austenitycznych stalach Cr-Mn: 17% Cr i 20,5% Mn. Przedział zmian dla chromu wynosił 3%, na poziomie niższym uzyskano więc koncentrację najczęściej stosowaną w austenitycznych stalach Cr-Mn. Dla manganu przyjęto przedział zmian równy 2,5%.

Zawartość węgla mieściła się w przedziale 0,20-0,50%, natomiast azotu - 0,15-0,25%. Powyższe zawartości tych składników wynikały z dążenia do uzyskania stabilnej struktury austenitycznej oraz ich korzystnego oddziaływania na własności wytrzymałościowe.

Ze względu na wysoką zawartość chromu ograniczono ilość aluminium do 0,9% (poziom podstawowy 0,55%) oraz krzemu do 1,8% (poziom podstawowy 1,35%). Dla miedzi przyjęto poziom podstawowy i przedział zmian równe 0,45%.

Obliczone dla składu podstawowego z zależności Schaefflera równoważniki niklu i chromu wynosiły odpowiednio R_{Ni} = 30% i R_{Cr} = 19%. Zgodnie z wykresem przedstawionym na rysunku 3 stal powinna posiadać jednofazową strukturę austenityczną.

Plan eksperymentu przedstawiono w tablicy 4. W wierszach 1-5 podano przedziały zmian oraz kodowe symbole zmiennych, a w wierszach 6-13 odpowiednią macierz planowania. Składy chemiczne planowane i rzeczywiste (wytopowe) przedstawiono w tablicy 5, natomiast wyniki badań w tablicach 6, 7 i 8.

Tablica 4

Plan eksperymentu dla metody "największego spadku"

Lp.	Badane czynniki zmienności	Mn	Cr	C	Al	N	Si	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Poziom podstawowy	20,5	17,0	0,35	0,55	0,20	1,35	0,45
2	Przedział zmian	2,5	3	0,15	0,45	0,05	0,45	0,45
3	Poziom wyższy +	23	20	0,5	1,0	0,25	1,8	0,9
4	Poziom niższy -	18	14	0,2	0,1	0,15	0,9	0,0
5	Kodowe symbole zmienności	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
6	Wytop 1	18^-	14^-	$0,2^-$	$0,1^-$	$0,15^-$	0,9	$0,0^-$
7	Wytop 2	23^+	20^+	$0,2^-$	$0,1^-$	$0,25^+$	$1,8^+$	$0,9^+$

cd. tablicy 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Wytop 3	23^+	14^-	$0,5^+$	$0,1^-$	$0,25^+$	$0,9^-$	$0,9^+$
9	Wytop 4	18^-	20^+	$0,5^+$	$0,1^-$	$0,15^-$	$1,8^+$	$0,9^+$
10	Wytop 5	23^+	14^-	$0,2^-$	$1,0^+$	$0,15^-$	$1,8^+$	$0,9^+$
11	Wytop 6	18^-	20^+	$0,2^-$	$1,0^+$	$0,25^+$	$0,9^-$	$0,9^+$
12	Wytop 7	18^-	14^-	$0,5^+$	$1,0^+$	$0,25^+$	$1,8^+$	$0,0^-$
13	Wytop 8	23^+	20^+	$0,5^+$	$1,0^+$	$0,15^-$	$0,9^-$	$0,0^-$

Przeprowadzone obserwacje metalograficzne ujawniły w próbkach nr 2, 4, 6 i 8 dwufazową strukturę austenityczno-ferrytyczną. Dla wymienionych wytopów równoważnik chromu był większy od 20%. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków w odniesieniu do wpływu składników stopowych na własności stali Cr-Mn:

- najsilniejszy wpływ na wzrost wytrzymałości na rozciąganie wywierają węgiel i azot, słabiej oddziałują mangan i krzem, natomiast chrom i aluminium obniżają wytrzymałość na rozciąganie (tablica 6). Wysoką wytrzymałość na rozciąganie powinna posiadać stal zawierająca około 0,5% C, około 20% Mn, 12-14% Cr, 0,25% N, około 1,5% Si;
- poprawę żaroodporności w temperaturze 900°C zapewniają aluminium, chrom i krzem, niekorzystnie oddziaływały mangan i azot (tablica 7). Dobrą żaroodpornością powinna charakteryzować się stal o następującym składzie: do 0,35% C, około 18% Mn, 18-20% Cr, około 1,0% Al i 1,5-2,0% Si;
- poprawę odporności korozyjnej w 23% HNO_3 zapewniają chrom, węgiel, aluminium i krzem. Program badań korozyjnych obejmował ocenę materiału w kwasach azotowym, siarkowym i solnym [20]. Dla porównania oceniono odporność korozyjną stali 1H18N9. Badane stale Cr-Mn tylko w kwasie azotowym posiadały odporność korozyjną porównywalną, a nawet lepszą od stali 18-8.

Przykładowo: Odporność korozyjna stali 1H18N9 w 23% kwasie azotowym wynosiła 0,123 g/m^2.24 h. Dla stali Cr-Mn oznaczonej numerem 4, badanej w tym samym ośrodku, odporność korozyjna wynosiła 0,0124 g/m^2.24 h (był to najlepszy uzyskany wynik), a dla stali Cr-Mn oznaczonej numerem 3 odporność korozyjna w 23% HNO_3 wynosiła 0,111 g/m^2.24 h (najmniejsza odporność korozyjna badanych stali Cr-Mn).

W kwasach siarkowym i solnym odporność korozyjna stali Cr-Mn była zdecydowanie niższa od odporności stali Cr-Ni i dlatego nie analizowano tych przypadków. Przyjęty poziom podstawowy (wysoka zawartość manganu i węgla) nie zapewniał żądanych własności antykorozyjnych.

Jak wspomniano, w I etapie przeprowadzono tylko jedną serię badań, których wyniki wskazują jedynie kierunek i "siłę" oddziaływania, natomiast

Tablica 5

Składy chemiczne planowane i wytopowe stali wytworzonych w I etapie

Numer wytopu		Skład chemiczny, %							R_{Ni} %	R_{Cr} %
		Mn	Cr	C	Al	N_2	Si	Cu		
Poziom podstawowy		20,5	17	0,35	0,55	0,20	1,35	0,45	30,5	19,0
Przedział zmian		2,5	3	0,15	0,45	0,05	0,45	0,45		
1	Pl	18,0	14,0	0,20	0,10	0,15	0,90	0,00	21,0	15,3
	Rz	16,9	12,8	0,18	0,10	0,13	0,65	0,04	20,85	13,8
2	Pl	23,0	20,0	0,20	0,10	0,25	1,80	0,00	27,5	22,7
	Rz	23,7	20,6	0,20	0,10	0,26	1,80	0,07	30,25	23,3
3	Pl	23,0	14,0	0,50	0,10	0,25	0,90	0,90	42,0	15,3
	Rz	21,7	13,0	0,45	0,01	0,25	0,70	0,90	39,3	14,0
4	Pl	18,0	20,0	0,50	0,10	0,15	1,80	0,90	39,5	22,7
	Rz	20,1	20,2	0,60	0,12	0,11	0,76	0,85	38,9	21,3
5	Pl	23,0	14,0	0,20	1,00	0,15	1,80	0,90	24,0	16,7
	Rz	21,8	12,7	0,18	0,90	0,08	1,90	0,90	21,7	15,5
6	Pl	18,0	20,0	0,20	1,00	0,25	0,90	0,90	25,5	21,3
	Rz	18,0	18,6	0,18	0,76	0,135	0,97	0,90	22,1	20,0
7	Pl	18,0	14,0	0,50	1,00	0,25	1,80	0,00	39,0	16,7
	Rz	17,6	13,2	0,44	1,00	0,14	1,67	0,07	33,2	15,7
8	Pl	23,0	20,0	0,50	1,00	0,15	0,90	0,00	37,5	21,3
	Rz	23,7	20,1	0,42	1,43	0,09	1,08	0,05	32,2	21,7

Równoważniki wyznaczono z następujących zależności:

$R_{Ni} = 0,5 \times \%\ Mn + 40 \times (\%\ C + \%\ N_2)$

$R_{Cr} = \%\ Cr + 1,5 \times \%\ Si$

Tablica 6

Tabela metody największego spadku dla cechy wynikowej:
wytrzymałość na rozciąganie R_m w temp. otoczenia

Nr poz.	Badane czynniki	Mn	Cr	C	Al	N_2	Si	Cu	Wyniki pomiarów
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Poziom podstawowy %	20,5	17	0,35	0,55	0,2	1,35	0,45	R_m MPa . 10^{-2}
2	Przedział zmian	2,5	3	0,15	0,45	0,05	0,45	0,45	
3	Poziom wyższy +	23	20	0,5	1,0	0,25	1,8	0,9	
4	Poziom niższy -	18	14	0,2	0,1	0,15	0,9	0	
5	Kodowe symbole zmiennych	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	
6	Wytop 1	-	-	-	-	-	-	-	9,07
7	Wytop 2	+	+	-	-	+	+	-	8,6
8	Wytop 3	+	-	+	-	+	-	+	10,48
9	Wytop 4	-	+	+	-	-	+	+	8,3
10	Wytop 5	+	-	-	+	-	+	+	8,51
11	Wytop 6	-	+	-	+	+	-	+	7,5
12	Wytop 7	-	-	+	+	+	+	-	9,82
13	Wytop 8	+	+	+	+	-	-	-	8,0
14	b_j	0,11	-0,685	0,365	-0,327	0,316	0,0225	-0,0875	
15	b_jx przedz. zm.	0,275	-2,05	0,055	-0,27	0,031	0,01	-0,039	
16	Skok	0,3	-2,2	0,06	-0,29	0,034	0,01	-0,04	
17	Proponowany skład 1	20,8	14,8	0,4	0,66	0,234	1,36	0,4	
18	Proponowany skład 2	21,1	12,6	0,46	0,35	0,27	1,37	0,36	
19	Proponowany skład 3	21,4	10,4	0,52	0,06	0,3	1,38	0,32	
20	Proponowany skład 4	21,7	8,2	0,58	0	0,38	1,39	0,28	

Tablice 7

Tabela metody największego spadku dla cechy wynikowej:
żaroodporność w temperaturze 900°C/12 godz.

Nr poz.	Badane czynniki	Mn	Cr	C	Al	N_2	Si	Cu	Wyniki pomiarów
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Poziom podstawowy, %	20,5	17	0,35	0,55	0,2	1,35	0,45	$\frac{g}{m^2} \cdot 10^2$
2	Przedział zmian	2,5	3	0,15	0,45	0,05	0,45	0,45	
3	Poziom wyższy +	23	20	0,5	1,0	0,25	1,8	0,9	
4	Poziom niższy -	18	14	0,2	0,1	0,15	0,9	0	
5	Kodowe symbole zmiennych	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	
6	Wytop 1	-	-	-	-	-	-	-	1,588
7	Wytop 2	+	+	-	-	+	+	-	0,776
8	Wytop 3	+	-	+	-	+	-	+	1,928
9	Wytop 4	-	+	+	-	-	+	+	0,278
10	Wytop 5	+	-	-	+	-	+	+	0,464
11	Wytop 6	-	+	-	+	+	-	+	0,323
12	Wytop 7	-	-	+	+	+	+	-	0,339
13	Wytop 8	+	+	+	+	-	-	-	0,354
14	b_i	0,12	-0,323	-0,08	-0,386	0,085	-0,292	-0,008	
15	b_i x skok x -1	-0,34	+1	0,04	0,18	-0,004	0,13	0,0036	
16	Skok	-0,34	1	0,004	0,18	-0,004	0,135	0,0037	
17	Proponowany skład 1	20,2	18	0,35	0,73	0,2	1,48	0,45	
18	Proponowany skład 2	18,8	19	0,34	0,91	0,19	1,61	0,45	
19	Proponowany skład 3	18,5	20	0,34	1,1	0,19	1,75	0,45	
20	Proponowany skład 4	18,1	21	0,33	1,28	0,18	1,88	0,46	

Tablica 8

Tabela metody największego spadku dla cechy wynikowej:
kwasoodporność w 23% HNO_3/24 godz.

Nr poz.	Badane czynniki	Mn	Cr	C	Al	N_2	Si	Cu	Wyniki pomiarów
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Kodowe symbole zmiennych	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	$\frac{g}{m^2 \cdot 24h} \cdot 10$
2	Poziom podstawowy %	20,5	17	0,35	0,55	0,2	1,35	0,45	
3	Przedział zmian	2,5	3	0,15	0,45	0,05	0,45	0,45	
4	Poziom wyższy +	23	20	0,5	1,0	0,25	1,8	0.9	
5	Poziom niższy -	18	14	0,2	0,1	0,15	0,9	0.0	
6	Wytop 1	-	-	-	-	-	-	-	0,93
7	Wytop 2	+	+	-	-	+	+	-	0,75
8	Wytop 3	+	-	+	-	+	-	+	1,11
9	Wytop 4	-	+	+	-	-	+	+	0,124
10	Wytop 5	+	-	-	+	-	+	+	1,013
11	Wytop 6	-	+	-	+	+	-	+	0,840
12	Wytop 7	-	-	+	+	+	+	-	0,620
13	Wytop 8	+	+	+	+	-	-	-	0,140
14	b_i	0,06	-0,22	-0,19	-0,038	0,138	-0,06	0,08	
15	b_i x przedz. zmien x(-1)	-0,15	0,66	0,028	0,019	-0,006	0,027	-0,036	
16	Skok	-0.2	0,9	0,03	0,02	-0,01	0,03	-0,04	
17	Proponowany skład 1	20,3	17,7	0,38	0,57	0,199	1,38	0,41	
18	Proponowany skład 2	20,1	18,4	0,41	0,59	0,198	1.41	0,37	
19	Proponowany skład 3	19,9	19,1	0,44	0,61	0,197	1,44	0,33	
20	Proponowany skład 4	19,7	19,8	0,37	0,63	0,196	1,47	0,29	

nie dają wystarczających podstaw do pełnej optymalizacji składu chemicznego stali.

W dalszej części pracy nie analizowano również zagadnień żaroodporności stali Cr-Mn. Wyniki przeprowadzonych badań w tym zakresie zamieszczono w pracach [20, 89, 90, 91].

II e t a p

Wykorzystując zalecenia z I etapu badań oraz wnioski z przeglądu piśmiennictwa, opracowano propozycje składu chemicznego czterech stali Cr-Mn (tablica 9). Stal oznaczona symbolem 1/II powinna charakteryzować się wysoką wytrzymałością, stal 2/II - dobrą żaroodpornością. Ograniczenie ilości chromu wynikało z dążenia do uzyskania jednofazowej struktury austenitycznej osnowy. Natomiast w stalach 3/II i 4/II dla zapewnienia odporności korozyjnej ograniczono zawartość węgla do około 0,05%. Stabilizację austenitu miało zapewnić podwyższenie koncentracji azotu do około 0,3%. Dla poprawy własności technologicznych wprowadzono do stali 3/II i 4/II mikrododatek boru.

Własności mechaniczne stali uzyskanych w II serii wytopów przedstawiono w tablicy 10. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie 1283 MPa uzyskano w stali oznaczonej symbolem 1/II. Niestety, towarzyszyło temu wyraźne obniżenie własności plastycznych (A_5 = 12,5%). Połączenie dobrych własności wytrzymałościowych i plastycznych osiągnięto w stalach oznaczonych symbolami 3/II i 4/II.

Badania odporności korozyjnej wykazały, że wszystkie cztery stale można zaliczyć do grupy stali nierdzewnych (zgodnie z wymaganiami: PN-71/2-54003 oraz PN-70/M-77960).

Stale nr 3 i 4 były odporne na działanie korozji międzykrystalicznej (ocena według metody Straussa). Potwierdzono, że stale Cr-Mn nie są odporne na działanie kwasu siarkowego. Średnia szybkość korozji badanych stali w 15% H_2SO_4 o temperaturze 25°C wynosiła 130 mm/rok.

Stale nr 2, 3, 4 w stanie przesyconym były odporne na korozję w 50% CH_3COOH. Po starzeniu zadowalającą odporność na korozję w kwasie octowym wykazała jedynie stal nr 4. Stale z wytopów nr 3 i 4 były również odporne na działanie kwasu azotowego o temperaturze około 20°C i stężeniach od 10 do 60%, przy czym, podobnie jak w przypadku kwasu octowego, stal nr 3 dawała zadowalające wyniki jedynie w stanie przesyconym.

III e t a p - w y t o p p r z e m y s ł o w y

Dla sprawdzenia przyjętych założeń technologicznych oraz potwierdzenia technicznych możliwości wytwarzania półwyrobów hutniczych z austenitycznych stali Cr-Mn wykonano wytop przemysłowy w elektrycznym piecu łukowym o pojemności nominalnej 8 T. Skład chemiczny wytopu podany w tablicy 11 dobrany został w oparciu o wyniki uzyskane w poprzednich etapach badań. Postanowiono obniżyć o około 2% zawartość manganu, natomiast zwięk-

Tablica 9

Składy chemiczne stali wykonanych w II serii wytopów

Numer stali		Skład chemiczny, %									R_{Ni}	R_{Cr}
		C	Mn	Si	P	S	Cr	N_2	B	Al		
1/II	Pl	0,50-0,60	18-20	1,5-2	max 0,020	max 0,01	14-16	0,20-0,25				
	Rz	0,55	19,2	1,53	0,008	0,007	15,3	0,24			41,2	17,6
2/II	Pl	0,30-0,40	18-20	1,5-2	max 0,020	max 0,01	14-16	0,20-0,25		0,5-1,0		
	Rz	0,36	20,6	1,75	0,019	0,007	15,2	0,24		0,68	34,3	17,8
3/II	Pl	max 0,06	18-20	do 0,3	max 0,020	max 0,01	14-16	0,30-0,35	max 0,01			
	Rz	0,05	19,6	0,18	0,019	0,006	15,2	0,31	0,0025		24,2	15,5
4/II	Pl	max 0,06	18-20	do 0,3	max 0,020	max 0,01	14-16	0,30-0,25	max 0,01			
	Rz	0,04	19,1	0,3	0,021	0,006	15,2	0,31	0,0031		23,5	16,7

Tablica 10

Własności mechaniczne stali wytworzonych w II etapie, określone na próbkach po walcowaniu na gorąco

Numer stali	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	Z %	KV MJ/m^2	HV	$\frac{R_{02}}{R_m}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1/II	1283	1034	12,5	14,4	0,16	372	0,80
2/II	835	358	20,0	25,6	1,20	330	0,41
3/II	1154	696	30,6	54,4	1,12	360	0,60
4/II	1010	836	37,5	61,7	1,32	336	0,83

Tablica 11

Planowane oraz uzyskane zawartości składników stopowych w stali 5H17G17

Skład chemiczny w %	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B	R_{Ni}	R_{Cr}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Planowany	0,45 0,55	0,15 0,35	16 18	max 0,040	max 0,020	16 18	max 0,2	0,003 0,005		
Według analizy chemicznej	0,50	0,57	17,08	0,035	0,012	16,62	0,22	0,0014	27,2%	17,5%

szyć zawartość chromu do wartości ustalonej dla wytopu podstawowego w I etapie. Ze względów technicznych do wytopu nie wprowadzono azotu; wymagało to zwiększenia do około 0,5% ilości węgla. Dla otrzymanej stali przyjęto oznaczenie 5H17G17.

Po przeróbce plastycznej stal 5H17G17 posiadała strukturę austenityczną z wydzieleniami węglika $M_{23}C_6$. W statycznej próbie rozciągania próbek wykonanych z prętów ϕ 15 mm, walcowanych na gorąco, stwierdzono następujące własności:

- wytrzymałość na rozciąganie R_m = 980 MPa,
- umowna granica plastyczności $R_{0,2}$ = 660 MPa,
- wydłużenie względne A_5 = 16%,
- udarność K = 0,24 MJ/m^2,
- twardość 330 HV.

Przewidując, zgodnie z przyjętymi założeniami, możliwość wykorzystania stali 5H17G17 na elementy pracujące w podwyższonych temperaturach oraz na elementy narażone na ścieranie przeprowadzono statyczną próbę rozciągania w temperaturach 500°, 600°, 800° i 1000°C oraz próby ścieralności. Wyniki statycznej próby rozciągania w temperaturach podwyższonych zamieszczono w tablicy 12. Bardzo wyraźny spadek wartości doraźnej wytrzymałości na rozciąganie nastąpił po przekroczeniu temperatury 600°C. Nie obserwowano istotnego wpływu obróbki cieplnej na badane własności przy temperaturze 500°C. Przy wyższych temperaturach próby rozciągania przesycenie spowodowało przyrost wartości doraźnej wytrzymałości na rozciąganie o około 30 MPa w stosunku do stanu po walcowaniu, natomiast po starzeniu przyrost ten wynosił około 60 MPa.

Tablica 12

Własności wytrzymałościowe stali 5H17G17 w temperaturach podwyższonych

Stan materiału	T = 500°C			T = 600°C			T = 800°C			T = 1000°C		
	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Walcowany na gorąco	551	298	25	455	266	33	156	142	43	58	46	75
Przesycony 1150°C (30) woda	540	204	34	470	191	19	186	158	25	83	72	43
Przesycony jw. starzony 650°C (8h) pow.	582	255	28	502	246	21	220	192	16	109	96	21

Odporność na ścieranie wyznaczono dla próbek po walcowaniu na gorąco, po przesycaniu w temperaturze 1150°C w wodzie oraz próbek przesyconych z tej samej temperatury i starzonych w temperaturze 850°C przez 8 godzin. Przeprowadzono badania ścieralności w warunkach tarcia ślizgowego i tocznego z poślizgiem. Wyniki badań zamieszczono w tablicy 13.

Tablica 13

Charakterystyka odporności na ścieranie stali 5H17G17

Lp.	Rodzaj próbki	Rodzaj tarcia	Wartość wskaźników R_w [m/g] przy obciążeniu			
			250 N	500 N	750 N	1000 N
1	2	3	4	5	6	7
1	Po walcowaniu na gorąco	T_s	981,2	644,3	453,9	378,0
		T_t	583,6	396,3	172,2	127,1
2	Przesycanie 1150°C (1h) woda	T_s	2340,4	2076,6	1630,1	1200,0
		T_t	3962,1	2624,1	2347,7	1545,8
3	Przesycanie 1150°C (1h) woda - starzenie 850°C/8 godz.	T_s	2679,9	1439,5	1603,0	1180,6
		T_t	7974,6	3640,6	2545,1	1961,0

T_s - tarcie ślizgowe, czas próby 30 minut, droga tarcia 753,6 m
T_t - tarcie toczone z poślizgiem, czas próby 10 minut, droga tarcia 251 m.

Stwierdzono, że najsilniej ulegały ścieraniu próbki po walcowaniu na gorąco. Jest to prawdopodobnie związane z wykruszeniem się z osnowy węglików $M_{23}C_6$. Próbki po przesyceniu oraz starzeniu wykazywały prawie 3-krotnie wyższą odporność na ścieranie w warunkach tarcia ślizgowego w porównaniu do próbek po walcowaniu.

Najmniejsze zużycie stali 5H17G17 stwierdzono dla tarcia tocznego, próbek przesyconych i starzonych. Nie stwierdzono zależności pomiędzy twardością wyjściową materiału a jego odpornością na ścieranie.

Analiza statystyczna wpływu składników stopowych na własności mechaniczne stali Cr-Mn

Dla lepszego poznania wpływu składników stopowych na własności mechaniczne stali Cr-Mn przeanalizowano dane zawarte w literaturze [14, 82, 85, 92, 113].

Analizą objęto 89 gatunków stali Cr-Mn o różnej zawartości składników stopowych. Ocenę przeprowadzono metodą regresji wielokrotnej. Ze względu na prostotę obliczeń przyjęto liniową postać funkcji regresji. Parame-

try funkcji regresji wielokrotnej wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów. Metodę regresji wielokrotnej stosuje się zazwyczaj wtedy, gdy wartości przyjmowane przez podstawową zmienną (cechę wynikową) próbuje się wyjaśnić za pomocą jej związku z wieloma naraz innymi zmiennymi (wejściowymi) [110, 111, 112]. Po wyznaczeniu współczynników regresji przeprowadzono statystyczną ocenę istotności wpływu poszczególnych składników, wykorzystując do tego celu test t Studenta. Zmienne wejściowe, przy których współczynniki regresji uznano za nieróżniące się istotnie od zera, usunięto z rozważanej funkcji, ograniczając ją do tych zmiennych, które odgrywają istotną rolę w przybieraniu wartości zmiennej zależnej.

Analizując wpływ składu chemicznego na własności mechaniczne stali Cr-Mn uzyskano następujące rozwiązania:

a) wytrzymałość na rozciąganie:

$$R_m = 1097,8 + 363,4\ (C\%) - 20,5\ (\%Mn) - 56,2\ (\%Al) - 38,8\ (\%Ni) - 509,5\ (\%Ti) - 349,2\ (\%Nb) - 137,5\ (\%Mo) \quad [MPa] \qquad (12)$$

$$\hat{R} = 0,865$$

Istotność:

Al ——— - 9,32
C ——— 7,94
Ni ——— - 6,19
Mn ——— - 5,85
Ti ——— - 4,23
Nb ——— - 3,71
Mo ——— - 2,20

b) granica plastyczności:

$$Re = 114,1 + 230,5\ (\%C) + 22,3\ (\%Cr) - 8,61\ (\%Mn) + 143,0\ (\%Si) - 12,7\ (\%Ni) \quad [MPa] \qquad (13)$$

$$\hat{R} = 0,921$$

Istotność:

Cr ——— 14,26
C ——— 8,42
Si ——— 4,56
Mn ——— - 2,74
Ni ——— - 1,998

c) wydłużenie względne:

$$A_5 = 34,57 + 3,29\ (\%Mn) - 1,39\ (\%Cr) - 21,95\ (\%Si) - 47,22\ (\%Ti) - 27,98\ (\%Nb) \quad [\%] \qquad (14)$$

$$\hat{R} = 0,683$$

Istotność:

Mn ⟶ 7,12
Cr ⟶ - 4,47
Si ⟶ - 3,27
Ti ⟶ - 3,09
Nb ⟶ - 2,34

d) przewężenie względne:

$$Z = 66,08 + 6,61\ (\%Al) - 36,28\ (\%C) - 19,56\ (\%Si) \quad [\%] \qquad (15)$$

$$\hat{R} = 0,651$$

Istotność:

C ⟶ - 6,01
Al ⟶ 5,68
Si ⟶ - 2,99

e) udarność

$$KM = 3,67 + 0,37\ (\%Cr) - 0,46\ (\%Mn) - 0,29\ (\%Ti) - 1,79\ (\%Nb) - 0,58\ (\%Mo) - 0,61\ (\%Cu) \quad \left[\frac{MJ}{m^2}\right] \qquad (16)$$

$$\hat{R} = 0,964$$

Istotność:

Ti ⟶ - 10,26
Nb ⟶ - 7,96
Mn ⟶ - 5,18
Cr ⟶ 4,09
Cu ⟶ - 3,56
Mo ⟶ - 2,96

Wysokie wartości współczynnika korelacji wielokrotnej $\hat{R}$ uzyskano dla równań opisujących udarność, granicę plastyczności oraz wytrzymałość. Nieco niższe wartości miał współczynnik $\hat{R}$ dla równań charakteryzujących wydłużenie i przewężenie względne.

Na podstawie wyznaczonych wartości statystyki t dla poszczególnych zmiennych można stwierdzić, że wzrost wytrzymałości na rozciąganie zapewnia dodatek węgla, wpływ chromu i krzemu był nieistotny (stąd brak tych składników w równaniu), natomiast pozostałe pierwiastki powodują obniżenie wartości R_m.

Umowną granicę plastyczności zwiększają chrom, węgiel i krzem, a obniżają mangan i nikiel. Chrom korzystnie wpłynął na udarność, mangan zwiększał wartość przewężenia względnego, a aluminium - wydłużenie.

Ze względu na małą ilość gatunków stali zawierających azot nie określono wpływu tego składnika na analizowane własności.

5. DOBÓR TECHNOLOGII WYTWARZANIA STALI Cr-Mn

W literaturze technicznej brak jest pełnych informacji dotyczących procesów stalowniczych oraz przeróbki plastycznej austenitycznych stali Cr-Mn. Przy opracowaniu parametrów procesów technologicznych wytwarzania stali Cr-Mn wykorzystano doświadczenie technologów z Huty Baildon i Huty Batory [114] oraz wyniki badań wykonanych w Instytucie Inżynierii Materiałowej [115].

I serię wytopów wykonano w laboratorium Instytutu Metalurgii Politechniki Śląskiej, wykorzystując do tego celu piec firmy Balzers o pojemności 65 kg. Wsad, w kolejności wprowadzania do tygla, stanowiły: żelazo armco, żelazo-chrom, żelazo-mangan Mn 75, żelazo-krzem Si 75, technicznie czyste aluminium, mangan metaliczny azotowany. Temperatura spustu wynosiła około 1550°C, metal zalewano od góry do kokili metalowej. Wlewki o masie około 60 kg przekuto na pręty o średnicy 20 mm. Zakres temperatur kucia mieścił się w przedziale od 1150 do 950°C. Wlewki z wytopów, dla których równoważnik chromu był większy od 20, odkształcały się trudniej, zaś wlewki z wytopów 2 i 8 popękały podczas kucia.

II serię wytopów wykoneno w Hucie Baildon, w piecu indukcyjnym. Stal odlewano do wlewnicy Q250, otrzymując wlewki o masie 250 kg. Temperatura spustu wynosiła od 1510 do 1550°C. Temperatura przeróbki plastycznej zawierała się w przedziale 1150° do 950°C.

Stosowano następujące operacje technologiczne:

- kucie wlewków na prasie 630 ton na kęsiska kwadratowe o boku 140 mm, stosując w pierwszej fazie gnioty po 5 mm, następnie 3 gnioty po 10 mm i gnioty końcowe 20 mm,
- kęsiska 140 mm przekuto na pręty Φ 75 mm, które stanowiły wsad dla walcowni taśm, gdzie uzyskano bednarkę o wymiarach 35 x 3,5 mm.

Wytop przemysłowy wykonano w Hucie Batory w piecu elektrycznym łukowym o pojemności nominalnej 8 ton, z trzonem dolomitowym i ścianami z kształtek magnezytowych. Zastosowano metodę opartą na odzysku chromu ze złomu z uzupełnieniem żelazochromem wysoko- lub średniowęglowym oraz dodawaniem żelazo-manganu niskowęglowego.

Szczegółową informację dotyczącą procesu metalurgicznego oraz procesów przeróbki plastycznej zamieszczono w pracy [114].

Uzyskano następujące wyroby hutnicze: pręty stalowe o średnicy 15 mm, blachy o grubości 7 mm i 4 mm oraz rury Φ 146 x 8 mm.

Z prętów wykonano próbki do badań struktury i własności mechanicznych, natomiast blachy i rury przekazano do prób eksploatacyjnych.

6. PRZEMIANY FAZOWE W AUSTENITYCZNYCH STALACH Cr-Mn

Prawidłowe stosowanie stali Cr-Mn, szczególnie w temperaturach podwyższonych, wymaga poznania zachodzących w nich zjawisk strukturalnych pod wpływem zmian temperatury, naprężeń oraz działania czasu. Dotyczy to zwłaszcza procesów wydzielania węglików z przesyconego roztworu stałego oraz stabilności austenitu względem przemiany martenzytycznej. Znajomość kinetyki i mechanizmu przemian fazowych jest nieodzownym warunkiem prawidłowego określenia parametrów technologicznych przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej oraz możliwości przewidywania zachowanie się stali w warunkach eksploatacyjnych.

6.1. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na 3 gatunkach stali Cr-Mn opracowanych i wykonanych jak podano w rozdziałach 4 i 5. Za podstawowy materiał do badań przyjęto stal 5H17G17, wytworzoną na skalę przemysłową i poddaną próbom eksploatacyjnym. Dla prześledzenia wpływu węgla i azotu na przebieg zmian struktury wykoneno również badania na stalach wytworzonych w II etapie i oznaczonych w tablicy 9 numerami 1 i 3. W dalszym ciągu pracy przyjęto dla nich następujące oznaczenia: stal 1 - 5H15AG19, stal 3 - H15AG19.

Badane stale posiadały po walcowaniu na gorąco strukturę austenityczną z wydzieleniami węglika $M_{23}C_6$ (rys. 16 i 17). Udział wagowy węglika w stali 5H17G17 po walcowaniu, określony na podstawie elektrolitycznej ekstrakcji izolatu, wynosił 6,2%. Ilość węglików w stali 5H15AG19 była zbliżona do stwierdzonej dla stali 5H17G17.

Temperaturę przesycania stali 5H17G17 określono na podstawie danych literaturowych i analizy wyników pomiarów wielkości ziarna, ilości węglików oraz twardości, dokonanych na próbkach przesyconych w wodzie z temperatur 1100°, 1150°, 1200° i 1250°C po uprzednim wygrzewaniu przez 30 minut. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 14.

Przyjęto, że temperatura przesycania powinna wynosić około 1150°C. Wielkość ziarna austenitu po przesycaniu z tej temperatury jest zbliżona do wzorca nr 3 stali ASTM - rys. 18. Dalsze podwyższanie temperatury przesycania zapewnia pełniejsze rozpuszczenie węglików $M_{23}C_6$ w osnowie, jednak towarzyszy temu znaczny rozrost ziarna austenitu. Po przesycaniu zaobserwowano zmiany zachodzące w substrukturze austenitu; skupianie się dyslokacji wokół nierozpuszczonych wydzieleń, zwiększenie się udziału ob-

Rys. 16. Struktura stali 5H17G17 po gorącym walcowaniu. Austenit o zróżnicowanej wielkości ziarna z węglikami

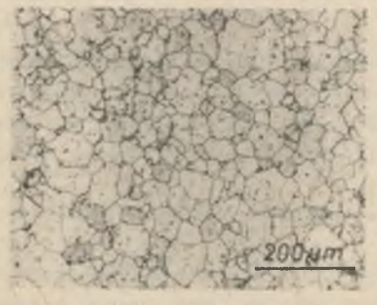
Rys. 17. Struktura stali 5H17G17 po gorącym walcowaniu. Wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ w osnowie austenitu o dużej gęstości dyslokacji

a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawiony na rysunku 17.
b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu rysunku 17a

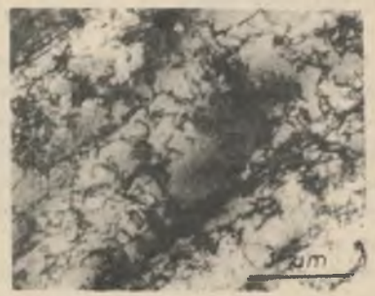
Tablica 14

Wpływ temperatury przesycania na strukturę stali 5H17G17

Analizowana wielkość	Oznaczenie	Wymiar	1100°	1150°	1200°	1250°
1	2	3	4	5	6	7
Liczba ziarn przypadających na 1 mm^2 powierzchni próbki	N_A	mm^{-2}	86,2	52,3	34,7	25,2
Średnia średnica ziarna	$\bar{d}$	μm	11,6	19,1	28,8	39,7
Objętościowy udział węglików w strukturze	V_v	%	5,6	4,6	2,9	2,0
Twardość	HV		239	231	223	211



Rys. 18. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. Austenit o zróżnicowanej wielkości ziarn z zaznaczonymi efektami zbliźniaczenia. Drobna nierozpuszczone węgliki



Rys. 19. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. Skupiska dyslokacji tworzące układy liniowe wokół wydzieleń

Rys. 20. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. Austenit z błędami ułożenia

szarów o zmniejszonej gęstości dyslokacji (rys. 19) oraz występowanie błędów ułożenia (rys. 20).

Dla stali 5H15AG19 i H15AG19 zmiany analizowanych wielkości w zależności od temperatury przesycania były zbliżone do obserwowanych na próbkach ze stali 5H17G17 i dlatego przyjęto dla nich identyczne parametry przesycania.

Własności mechaniczne badanych stali po przesycaniu z temperatury 1150°C/30' w wodzie ujmuje tablica 15.

Jak wynika z tablicy 15, w stosunku do wartości określonych na próbkach pobranych z prętów walcowanych na go-

Tablica 15

Gatunek stali	Twardość HV	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	Z %	K MJ/m^2
1	2	3	4	5	6	7
5H17G17	231	857	446	62,3	59,3	2,43
5H15AG19	245	1015	567	60,0	50,1	1,16
H15AG19	236	821	517	55,6	67,6	2,94

ręco po przesycaniu stwierdzono obniżenie własności wytrzymałościowych i znaczny wzrost własności plastycznych (szczególnie w stalach zawierających około 0,5% C).

6.2. Metodyka badań

Analizę przemian fazowych zachodzących w stalach Cr-Mn w procesach obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej przeprowadzono w oparciu o badania struktury na mikroskopie świetlnym i elektronowym, rentgenowską analizę fazową oraz badania składu chemicznego izolatów. Dokonano również oceny własności mechanicznych wytworzonych stali.

Badania metalograficzne mikrostruktury wykonano na zgładach trawionych w odczynniku Vilella.

Wielkość ziarna austenitu określono metodą Jeffriesa z poprawką Sałtykowa, wyznaczając liczbę ziarn przypadających na 1 mm^2 powierzchni próbki N_A oraz średnią średnicę ziarna $\bar{d}$. Objętościowy udział węglików V_v w strukturze próbki przesyconej wyznaczono metodą przecięć [116].

Obserwacje substruktury prowadzono na elektronowym mikroskopie transmisyjnym JEM-100B, przy napięciu przyspieszającym 100 kV techniką cienkich folii.

Rentgenowską analizę fazową wykonano przy użyciu dyfraktometru JDX-7S firmy JEOL. Źródłem promieniowania była lampa kobaltowa z filtrem żelaznym, zasilana napięciem 40 kV, przy natężeniu prądu 20-24 mA. Detekcji promieniowania dokonano przy użyciu licznika scentylacyjnego zasilanego napięciem 1050 V z ciągłą rejestrację intensywności na taśmie rejestratora.

Ilość martenzytu ε określono na podstawie bezpośredniego porównania intensywności linii $(200)_\gamma$ i $(10.1)_\varepsilon$, korzystając z zależności podanej przez Łysaka [9].

$$V_\varepsilon = \frac{0{,}53\,\frac{I_{(10.1)\varepsilon}}{I_{(200)\gamma}}(1 - V_w)}{1 + 0{,}53\,\frac{I_{(10.1)_\varepsilon}}{I_{(200)\gamma}}}, \qquad (17)$$

gdzie:

V_ε - objętościowy udział martenzytu,

I - całkowita intensywność promieniowania ugiętego na określonych płaszczyznach krystalograficznych badanej fazy, równa polu powierzchni pod krzywą między linią dyfrakcyjną fazy a poziomem tła,

V_w - objętościowy udział węglików w strukturze.

Ocenę dokładności pomiarów przedstawiono w pracy [20].

Identyfikację węglików wykonano na izolatach uzyskanych po elektrolitycznym rozpuszczeniu osnowy w 5% HCl, przy gęstości prądu 20 mA/cm^2. Analizę chemiczną izolatów wykonano metodą absorbcyjnej spektrometrii atomowej na spektrofotometrze Perkin-Elmer model 503. Oznaczano zawartość chromu, manganu i żelaza.

Obliczenia stechiometryczne składu chemicznego węglików oraz osnowy stali 5H17G17 po starzeniu przeprowadzono wykorzystując następujące zależności:

1. Maksymalna zawartość węglików $M_{23}C_6$ w stali - (%) $M_{23}C_6$

$$(\%)M_{23}C_6 = \frac{(\%)CM_w}{72}, \qquad (18)$$

gdzie:

(%)C - zawartość węgla w stali,

M_w - masa węglika,

$$M_w = 6{,}12 + (a \,.\, 55 + b \,.\, 52 + c \,.\, 56) \,.\, 23, \qquad (19)$$

gdzie:

a - zawartość manganu w izolacie w % wagowych,

b - zawartość chromu w izolacie w % wagowych,

c - zawartość żelaza w izolacie w % wagowych.

2. Zawartość węgla w węgliku $M_{23}C_6$ - $(\%C)_w$

$$(\%\,C)_w = \frac{72}{M_w}\,100\% \qquad (20)$$

3. Zawartość węgla w osnowie po wydzieleniu x % węglika $M_{23}C_6$ - $(\%\,C)_o$

$$(\%\,C)_o = (\%\,C) - \frac{(\%C)_w \,.\, x}{100} \qquad (21)$$

4. Zawartość chromu w węgliku $M_{23}C_6$ - $(\%\,Cr)_w$

$$(\%\,Cr)_w = \frac{b \,.\, 52 \,.\, 23}{M_w}\,100\% \qquad (22)$$

5. Zawartość chromu w osnowie po wydzieleniu x % węglika $M_{23}C_6$ - $(\%Cr)_o$

$$(\%\ Cr)_o = (\%\ Cr) - \frac{(\%\ Cr)_w \cdot x}{100} \qquad (23)$$

(% Cr) - zawartość chromu w stali.

6. Zawartość manganu w węgliku $M_{23}C_6$ - $(\%\ Mn)_w$

$$(\%\ Mn)_w = \frac{a \cdot 55 \cdot 23}{M_w}\ 100\% \qquad (24)$$

7. Zawartość manganu w osnowie po wydzieleniu x % węglika $M_{23}C_6$-$(\%Mn)_o$

$$(\%\ Mn)_o = (\%\ Mn) - \frac{(\%\ Mn)_w \cdot x}{100} \qquad (25)$$

(% Mn) - zawartość manganu w stali.

Badania dylatometryczne wykonano na dylatometrze elektronicznym DL 10-2 firmy Adamel Lomargy, stosując szybkości grzania i chłodzenia 300°C/godz., powiększenie 1000 i 2000 x. Badania prowadzono w próżni.

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZD 10/90 f VEB Werkstoffprufmaschinen (NRD) zgodnie z PN-71/H-04310.

Pomiary własności mechanicznych w temperaturach podwyższonych przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej typu TTD 1115 firmy Instron z zainstalowanym piecykiem grzewczym, przy szybkości rozciągania 3 mm/min.

Ocenę twardości wykonano metodą Vickersa na twardościomierzu typu GGG produkcji ZSRR, przy obciążeniu 10 kG. Wyniki dla poszczególnych stanów uśredniono z 10 pomiarów.

Badania udarności przeprowadzono na próbkach udarnościowych Charpy V wg PN-69/H-04370. Zastosowano młot udarnościowy Charpy o energii około 300 J produkcji VEB Werkstoffprüfmaschinen.

Jako parametr charakteryzujący odporność na ścieranie przyjęto tzw. wskaźnik zużycia R_w określony wzorem:

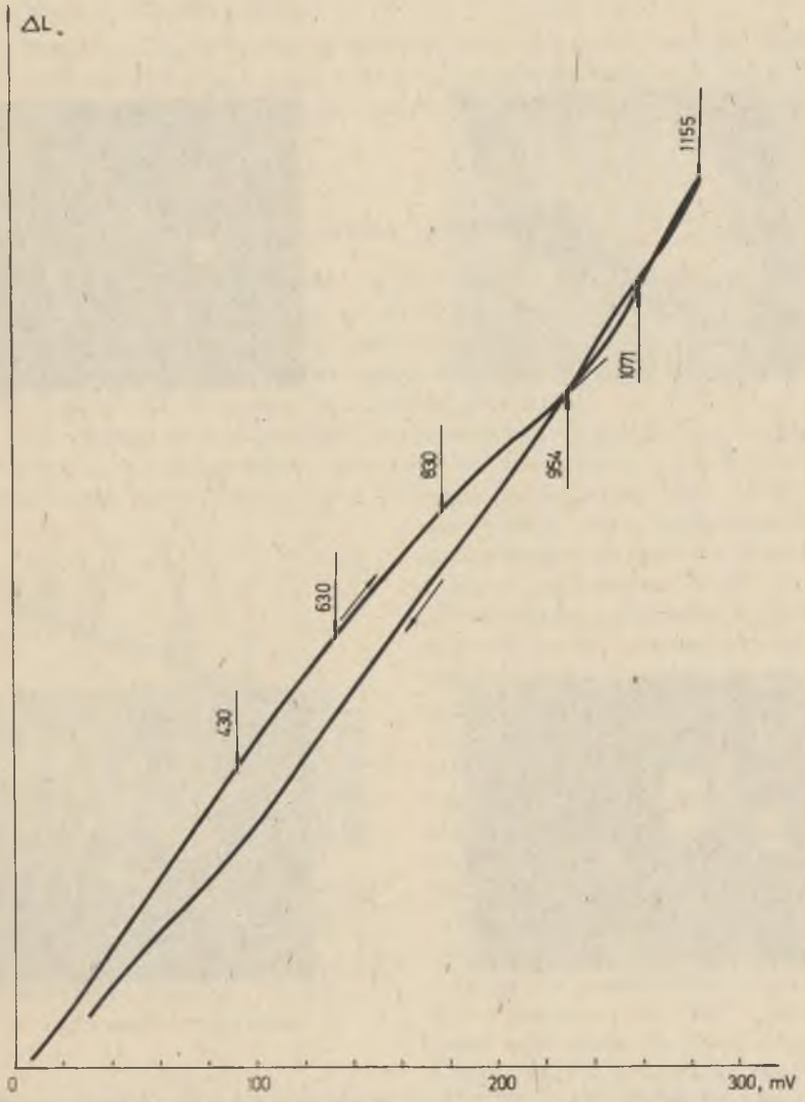
$$R_w = \frac{S}{Z_w}, \qquad (26)$$

gdzie:

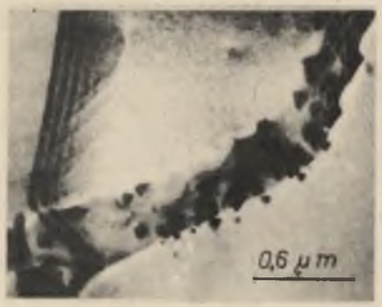
S - droga tarcia,

Z_w - zużycie wagowe będące różnicą masy próbki przed i po ścieraniu.

Badania odporności na ścieranie wykonano na maszynie firmy Amsler typ A-135. Stosowano układ "krążek-krążek" z przeciwpróbką wykonaną ze stali SW18 o twardości 64 HRC.



Rys. 21. Dylatogram stali 5H17G17 nagrzewanej do temperetury 1150°C i chłodzonej z piecem szybkością 300°C/godz.



Rys. 22. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 450°C/250 godz. Wydzielenia węglika $M_{23}C_6$ na szerokokątowej granicy austenitu

a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawiony na rys. 22. b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu rys. 22a. c. Pole ciemne z refleksu A na obrazie dyfrakcyjnym przedstawionym na rysunku 22a

Analizowano następujące warunki tarcia:

- ślizgowe przy obciążeniu 250, 500, 750, 1000 i 1250 N,
- toczne (próbka badana toczy się swobodnie po napędzanej przeciwpróbce),
- toczne z 10% poślizgiem.

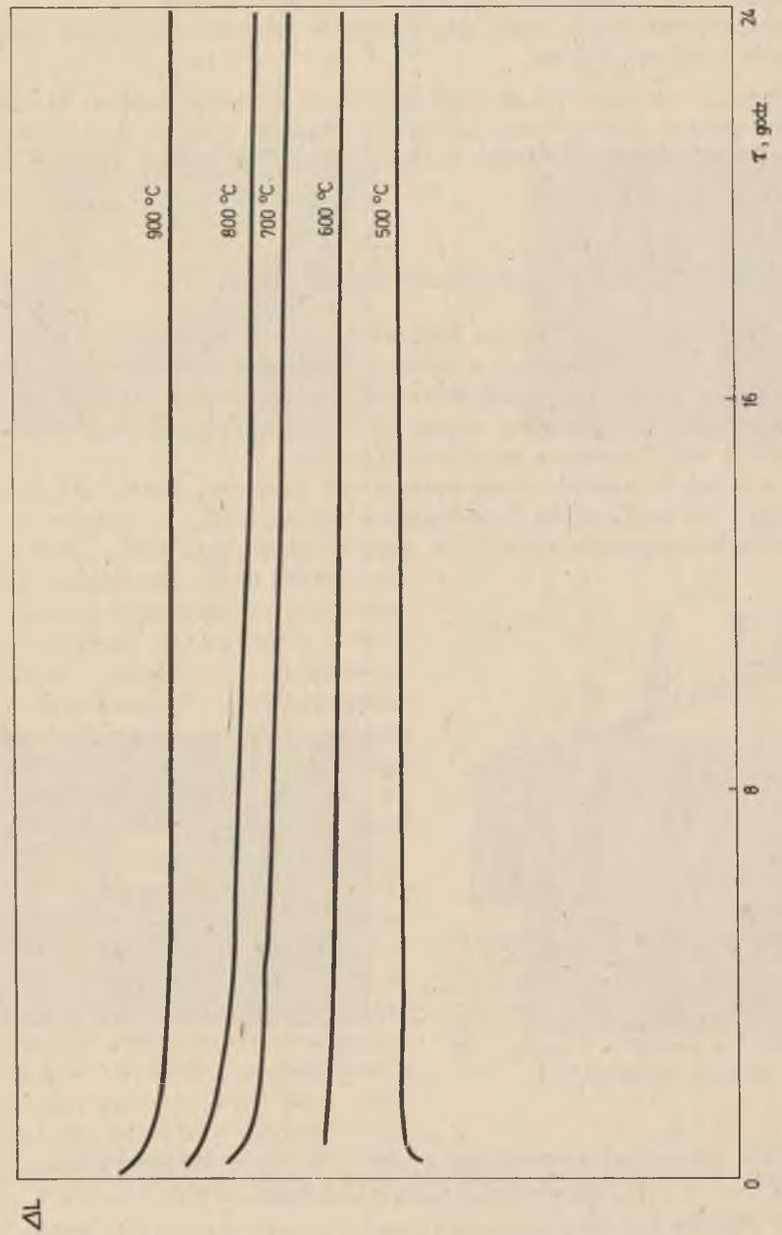
Pomiary przeprowadzono po 6000 obrotów w przypadku tarcia ślizgowego, po 2000 obrotów przy tarciu tocznym z poślizgiem oraz po 1, 2, 3 i 4 cyklach po 250 000 obrotów próbki badanej, każdy przy tarciu tocznym z poślizgiem.

6.3. Wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ w stalach Cr-Mn

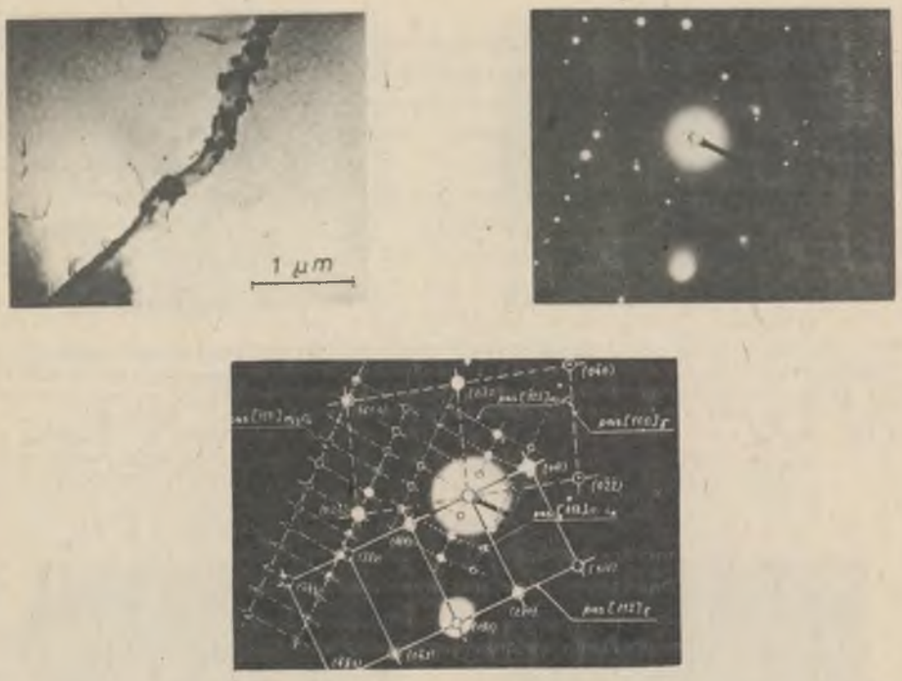
Analizę procesu wydzielania węglika $M_{23}C_6$ z przesyconego austenitu stali 5H17G17 przeprowadzono w oparciu o wyniki badań dylatometrycznych strukturalnych na mikroskopie świetlnym i elektronowym oraz ocenę zmian składu chemicznego izolatów. Próbki wyżarzano w temperaturach 500, 600, 700, 800 i 900°C w czasie od 0,25-500 godzin.

Na krzywej dylatometrycznej wyznaczonej dla stali 5H17G17 po przesycaniu (rys. 21) stwierdzono 4 charakterystyczne punkty, w których następowała zmiana nachylenia krzywej. W temperaturach około 430°, 630° i 830°C obserwowano efekt świadczący o spadku intensywności wydłużania próbki, natomiast w temperaturze 954°C - wzrost intensywności wydłużenia. Zmiany wydłużenia próbki w temperaturze 430°C związane były z rozpoczęciem procesu wydzielania węglika $M_{23}C_6$ z austenitu. Jest to początkowe stadium, przebiegające bardzo wolno, głównie po granicach ziarn (rys. 22). Ujawniono również wydzielenia na granicach bliźniaczych (rys. 23). Proces wydzielania węglika $M_{23}C_6$ z austenitu intensyfikuje się ze wzrostem temperatury starzenia. Potwierdzają to krzywe kinetyczne wydzielania zamieszczone na rysunku 24. W analizowanym zakresie temperatur i czasu wyżarzania izotermicznego krzywa kinetyczna dla starzenia w temperaturze 500°C jest praktycznie linią prostą, natomiast po wygrzewaniu w temperaturze 900°C nie obserwuje się zmian długości próbki już po 5 godzinach starzenia.

Rys. 23. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 450°C/100 godz. Austenit z błędami ułożenie oraz wydzielenia węglika $M_{23}C_6$ na granicy bliźniaczej

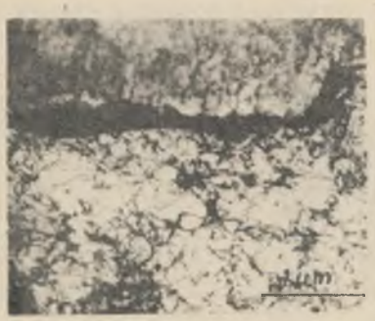


Rys. 24. Dylatogramy stali 5H17G17 wyżarzonej izotermicznie w temperaturze 500-900°C

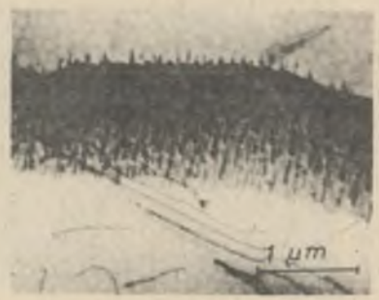


Rys. 25. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/1 godz. Na granicy ziarn austenitu zarodkowanie węglików o charakterystycznych kształtach wieloboków foremnych oraz rozszczepienie dyslokacji

a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawionych na rys. 25. b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu rysunku 25a.



Rys. 26. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/100 godzin. Na granicy ziarn austenitu ciągły "łańcuch" wydzieleń węglików $M_{23}C_6$ oraz dyspersyjne wydzielenia na dyslokacjach, widoczne pojedyncze rozszczepione dyslokacje

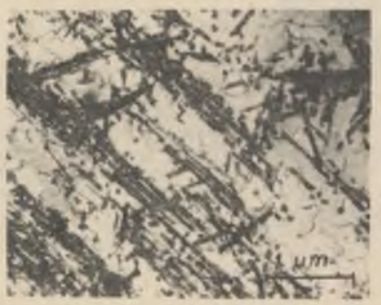


Rys. 27. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/5 godz. Wydzielenia węglika $M_{23}C_6$ w obszarze granicy ziarna

Rys. 28. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C / 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/10 godz. Austenit z wydzieleniami węglików w obszarze o dużej gęstości dyslokacji, widoczna niepełna struktura komórkowe

Rys. 28a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawionych na rysunku 28

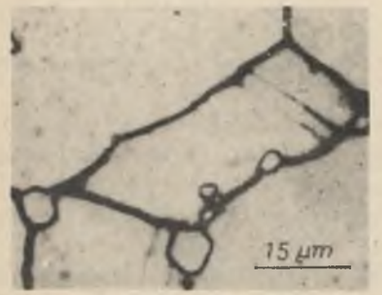
Rys. 28b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu rysunku 28a



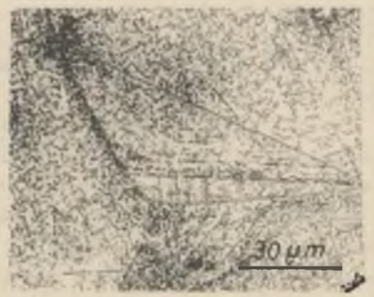
Rys. 29. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C w czasie 100 godz. Austenit z wydzieleniami węglików na dyslokacjach pełnych oraz częściowo zdysocjowanych. Kontrast od BU austenitu

W pierwszym stadium starzenia w temperaturze 500°C ujawniono na granicy ziarna drobne, płytkowe wydzielenia węglików $M_{23}C_6$ (rys. 25). Przedłużenie czasu wygrzewania (do 100 godzin i dłużej) doprowadziło do połączenia płytek węglików w ciągłe pasma; ujawniono również pojedyncze węgliki na dyslokacjach (rys. 26).

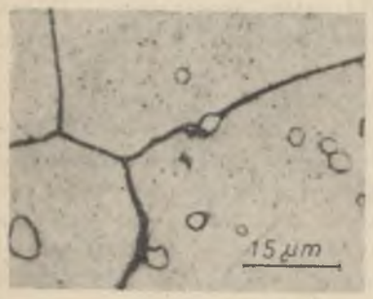
Przedstawiony mechanizm wydzielania węglika $M_{23}C_6$ zostaje zachowany również przy wyższych temperaturach starzenia (rysunki: 27, 28, 29). Na próbkach starzonych w temperaturze 700°C wydzielenia po granicach ziarn ujawniono za pomocą mikroskopu świetlnego (rys.30). Po wygrzewaniu w temperaturze 700°C przez 500 godz. węgliki $M_{23}C_6$ o zbliżonym kształcie i wielkości występują w całej objętości próbki z zachowanym łańcuszkowym układem po granicach ziarn i bliźniaków (rys. 31).



Rys. 30. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/5 godz. Austenit z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$ o zróżnicowanej wielkości na granicach ziarn



Rys. 31. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/ godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/500 godz. Austenit ze sferoidalnymi wydzieleniami węglików



Rys. 32. Struktura stali 5H17G17 po przesyceniu w temperaturze 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 800°C/2 godz. Wydzielenia węglika po granicach ziarn austenitu. Widoczne duże pojedyncze węgliki

Podobny charakter wydzieleń obserwowano po starzeniu w temperaturze 800°C (rys. 32). Załamanie na krzywej dylatometrycznej w temperaturze 830°C spowodowane zostało procesami koagulacji wydzieleń węglików, co potwierdzają efekty strukturalne obserwowane podczas starzenia w temperaturze 900°C. W początkowym okresie starzenia w temperaturze 900°C występuje wydzielanie w całej objętości ziarna (rys. 33), a następnie przy dłuższych czasach zaobserwowano efekty strukturalne

Rys. 33. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 900°C/2 godz. Austenit ze sferoidalnymi wydzieleniami węglików

Rys. 34. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 900°C/500 godz. W austenicie efekty wskazujące na rozpuszczanie węglików

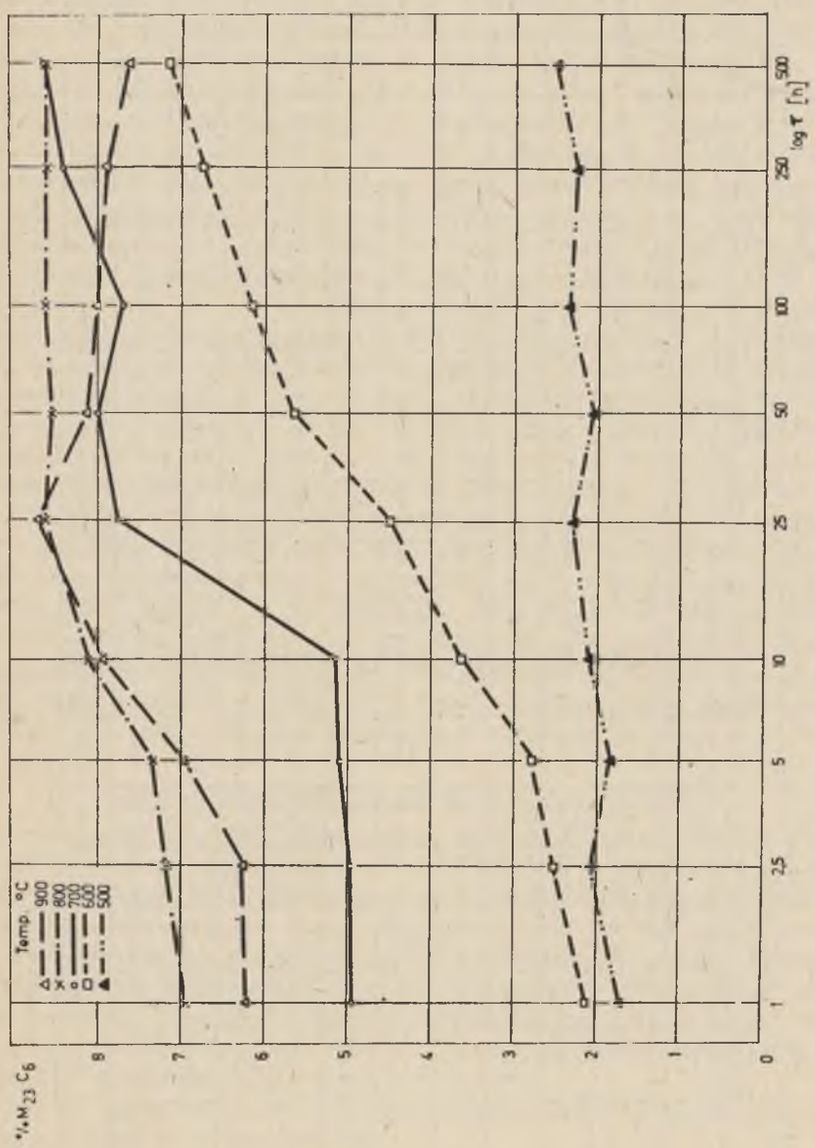
świadczęce o stopniowym rozpuszczaniu się węglików w osnowie (rysunek 34).

Ilość i skład chemiczny wydzielonych węglików określono w oparciu o badania izolatów. Uzyskane wyniki zamieszczono w tablicy 16 oraz na rysunku 35.

Udział wagowy węglików w próbce przesyconej wynosił około 1%. Węglik zawierał około 60% Cr, 24,5% Fe oraz około 10% Mn. Podczas starzenia w temperaturze 500°C po wyżarzeniu przez 500 godzin przyrost ilości węglików wynosił około 1,4% w stosunku do stanu początkowego. Średni skład chemiczny węglika wyznaczony po starzeniu w temperaturze 500°C przez 50 godzin był następujący: około 59,0% Cr, 11,7% Mn i 23,8% Fe.

Równomierny przyrost ilości węglików obserwowano podczas wyżarzania w temperaturze 600°C, od około 2% po jednej godzinie do około 7% po 500 godzinach. Węgliki wydzielone w pierwszej fazie starzenia (po 1 godzinie) zawierały około 60% Cr, 11% Mn i 23,5% Fe. Z przedłużaniem czasu wyżarzania następował wzrost koncentracji chromu i spadek koncentracji żelaza - po 500 godz. starzenia węglik $M_{23}C_6$ wykazał następujący skład chemiczny: 67,58% Cr, 12,26% Mn i 14,68% Fe.

W pierwszej fazie starzenia w temperaturze 700°C, w czasie 15' i 30' udział wagowy węglika zawierającego około 60,5% Cr, 13,5% Mn i 21% Fe wynosił około 2%. Po wyżarzeniu w czasie od 1 do 10 godz. stwierdzono około 5% węglików, a po 25 godz. około 8%. Z dalszym przedłużaniem czasu starzenia przyrost ilości węglików był niewielki i po 500 godz. wyżarzania stwierdzono 8,6% węglika $M_{23}C_6$. Zmiany składu chemicznego węglika były zbliżone do obserwowanych podczas starzenia w temperaturze 600°C; po 500 godz. węglik posiadał następujący skład chemiczny: 69,62% Cr, 10,7% Mn, 14,1% Fe.



Rys. 35. Wpływ temperatury i czasu starzenia na ilość węglików $M_{23}C_6$ w stali 5H17G17

Tablica 16

Zmiany składu chemicznego węglików wydzielonych podczas wyżarzania stali 5H17G17

Czas wygrzewania h	Temperatura wyżarzania 600°C					Temperatura wyżarzania 700°C					Temperatura wyżarzania 800°C					Temperatura wyżarzania 900°C				
	Ilość węglików %	Skład chemiczny węglika				Ilość węglików %	Skład chemiczny węglika				Ilość węglików %	Skład chemiczny węglika				Ilość węglików %	Skład chemiczny węglika			
		C	Cr	Mn	Fe		C	Cr	Mn	Fe		C	Cr	Mn	Fe		C	Cr	Mn	Fe
0,25	1,01	5,54	58,19	11,69	24,56	1,94	5,55	60,23	12,38	21,83	3,37	5,53	53,78	19,38	21,30	3,76	5,56	60,60	14,97	18,90
0,5	1,19	5,55	59,43	11,31	23,91	2,23	5,55	60,52	13,47	20,47	5,55	5,53	51,30	23,89	19,28	4,35	5,55	59,06	14,63	20,32
1	2,09	5,55	60,12	11,02	23,34	4,90	5,55	60,65	13,64	20,14	6,80	5,52	50,15	22,52	21,82	6,15	5,54	56,85	17,29	20,32
2,5	2,47	5,55	61,16	10,63	22,65	4,91	5,54	58,37	15,29	20,72	7,16	5,55	59,04	15,67	19,73	6,19	5,55	58,84	16,05	19,56
5	2,74	5,56	62,42	10,41	23,50	5,06	5,55	58,10	13,94	22,44	7,30	5,61	59,40	15,44	19,59	6,90	5,56	62,55	15,19	16,70
10	3,57	5,56	63,38	10,07	20,99	5,11	5,55	62,57	13,18	18,68	8,07	5,50	61,29	14,73	18,48	7,90	5,56	62,79	15,32	16,32
25	4,47	5,56	63,19	10,94	20,30	7,73	5,56	63,80	12,62	18,02	8,58	5,56	62,80	14,67	16,97	8,70	5,56	62,46	13,96	15,99
50	5,63	5,53	63,73	12,44	18,31	7,97	5,57	66,31	11,07	17,05	8,52	5,57	63,24	14,47	16,67	8,10	5,56	62,94	15,27	16,24
100	6,12	5,57	65,40	12,37	16,63	7,86	5,54	67,19	12,25	15,27	8,63	5,57	63,69	14,30	16,44	8,00	5,57	63,10	14,77	16,58
250	6,72	5,58	66,74	12,55	14,23	8,42	5,59	69,03	10,79	14,59	8,62	5,57	64,37	14,10	15,97	7,90	5,57	63,32	14,62	16,50
500	7,13	5,58	67,58	12,36	14,68	8,66	5,58	69,62	10,70	14,30	8,65	5,57	65,30	14,01	15,13	7,60	5,57	63,43	14,45	16,54

Bardzo intensywnie przebiegało wydzielanie węglików w temperaturze 800 °C. Już po 1 godz. starzenia w strukturze występowało około 7% węglika $M_{23}C_6$, po 10 godz. stwierdzono 8% tej fazy węglikowej, a po 500 godz. - 8,65%. Podobnie jak podczas starzenia w 700°C, w pierwszym stadium starzenia w 800°C nastąpił spadek koncentracji chromu w węgliku, przy jednoczesnym wzroście koncentracji manganu. Przedłużenie czasu starzenia od 1 do 2,5 godz. spowodowało wzrost udziału chromu w węgliku od 50,15% do 59,04% i spadek manganu od 22,52% do 15,67%. Po 500 godz. starzenia określono następujący skład chemiczny węglika: 65,3% Cr, 14,01% Mn, 15,13% Fe.

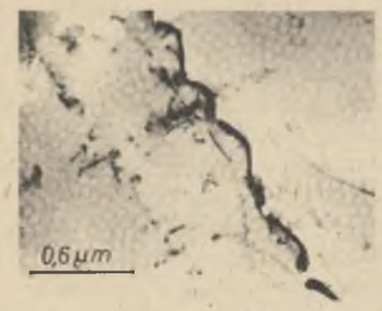
Obserwowane w czasie starzenia w temperaturze 900°C zmiany ilości i składu chemicznego węglików są zbliżone do ujawnionych w temperaturze 800 °C. Maksymalną ilość węglika $M_{23}C_6$ osiągnięto po 25 godz. wyżarzania. Z dalszym przedłużaniem czasu starzenia następował stopniowy spadek udziału węglika w strukturze, po 500 godz. stwierdzono około 7,6% węglika $M_{23}C_6$ o następującym składzie chemicznym: 63,4%, 14,5% Mn, 16,5% Fe.

Z przedstawionych zmian składu chemicznego węglika $M_{23}C_6$ wynika, że wydzielone w pierwszym stadium starzenia węgliki zawierały około 60% chromu i od 23% Fe po wyżarzaniu w temperaturze 600°C do 19% Fe po wyżarzaniu w temperaturze 900°C. W końcowej fazie starzenia (po 500 godz.) wydzielały się węgliki bogatsze w chrom (prawie do 70%), o zawartości 14-15% Fe. Potwierdzają to wnioski z prac [39, 41]. Charakterystyczne jest, że zmiany te były wyraźniejsze podczas starzenia w temperaturze 600 i 700°C, natomiast z uwagi na ułatwioną dyfuzję pierwiastków różnowęzłowych po starzeniu w temperaturach 800 i 900°C skład chemiczny węglików wydzielonych w początkowej i końcowej fazie starzenia był mniej zróżnicowany. Koncentracja manganu w węgliku $M_{23}C_6$ zawierała się w przedziale od ok. 11% po starzeniu w temp. 600°C do około 15% po starzeniu w temp. 900°C. Stwierdzono pojedyncze przypadki, kiedy ilość manganu była większa, np. w pierwszej fazie starzenia w temp. 800°C (do 1 godz.) zawartość manganu dochodziła do 24%, przy obniżeniu koncentracji chromu do ok. 50%.

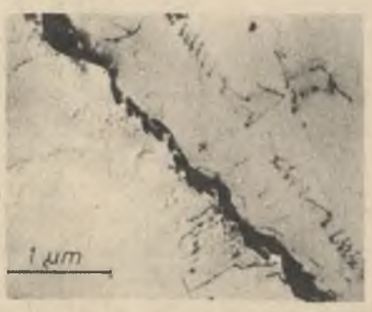
Oddziaływanie azotu na przebieg procesu starzenia

Wprowadzenie do stali Cr-Mn azotu zmienia mechanizm rozpadu przesyconego roztworu stałego. W badanej stali 5H15AG19 o zawartości ok. 0,25% azotu w pierwszej fazie starzenia w temperaturze 500°C zaobserwowano płytkowe wydzielenia węglika $M_{23}C_6$ po granicach ziarn (rys. 36), tworzące się analogicznie jak w stali 5H17G17. Z przedłużaniem czasu wyżarzania płytki węglików stopniowo odchylają się od kierunku równoległego do granicy (rys. 37), miejscami występują pakiedy złożone z kilku płytek równoległych do siebie (rys. 38). W osnowie występują płaskie spiętrzenia dyslokacji przy granicach bliźniaczych (rys. 39).

Zaobserwowany mechanizm wydzielania stanowi pierwsze stadium procesu określanego jako rozpad komórkowy.



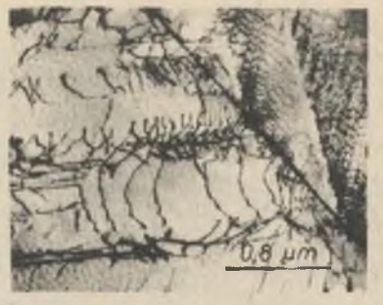
Rys. 36. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu w temperaturze 1150°C/0,5 godzinę i starzeniu w temperaturze 500°C/2 godz. Austenit z wydzieleniami węglików po granicach ziarn. Widoczne wyginanie i migracja granic przy oddziaływaniu z wydzieleniami



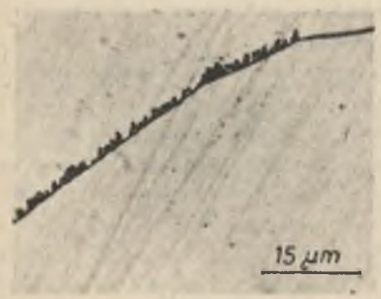
Rys. 37. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/5 godz. W austenicie widoczne płytkowe wydzielenia powstałe na granicy ziarna

a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawionych na rysunku 37.
b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu z rysunku 37a

Rys. 38. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/5 godz. Wydzielenia na granicy ziarn oraz płaskie układy dyslokacji w austenicie



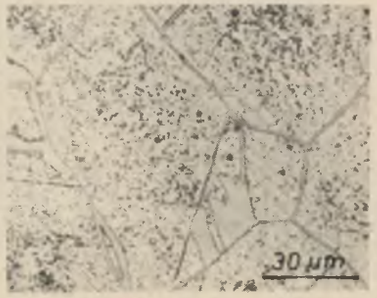
Rys. 39. Struktura stali 5H15AG19 po przesyceniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/5 godz. Austenit z efektem przejścia szeregowych układów dyslokacji przez granicę bliźniaczą, widoczne tworzenie się siatki dyslokacji



Rys. 40. Struktura stali 5H15AG19 po przesyceniu z temperatury 1150°C/ godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/500 godz. Austenit z wydzieleniami węglikoazotków na granicach ziarn

Rys. 41. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/1 godz. Austenit z wydzieleniami węglikoazotków $M_{23}(CN)_6$ w obszarze potrójnej granicy ziarn

Po wyżarzaniu w temperaturze 500°C przez 500 godzin efekty strukturalne związane z rozpadem komórkowym można było już zaobserwować na mikroskopie świetlnym (rys. 40). Proces rozpadu przesyconego według mechanizmu komórkowego intensyfikuje się z podwyższeniem temperatury starzenia. Po wyżarzeniu w temperaturze 600°C skupiska wydzieleń o charakterystycznych układach płytkowych tworzą się w obszarze przygranicznym już po 1 godzinie wygrzewania (rys. 41). Starzenie w temperaturze 600°C przez 50 godzin prowadzi do utworzenia obszarów typowych dla rozpadu komórkowego oraz wydzielania wewnątrz ziarn (rys. 42). W sąsiedztwie obszarów objętych rozpadem komórkowym nastąpiło znaczne zmniejszenie gęstości dyslokacji osno-



Rys. 42. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/50 godz. Austenit z wydzieleniami węglikoazotków po granicach ziarn oraz w osnowie

Rys. 43. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/50 godz. Austenit z wydzieleniami węglikoazotków oraz obszary o zróżnicowanej gęstości dyslokacji

wy (rys. 43). Intensywność rozrostu obszarów komórkowych zmniejsza się w momencie rozpoczęcia procesu wydzielania węglików w osnowie.

Przebieg procesu starzenia stali 5H15AG19 w temperaturach 700°, 800°, 900°C ilustrują rysunki od 44 do 50. Występują tu podobne zjawiska strukturalne jak podczas starzenia w temperaturze 600°C. Ujawniono płytkową budowę obszarów objętych rozpadem komórkowym, które wykazują wyraźną granicę rozdziału z pozostałą częścią ziarna austenitu (rys. 44, 45, 47). Z przedłużaniem czasu starzenia następuje proces koagulacji wydzieleń w całej objętości ziarna oraz zanik obszarów typowych dla rozpadu komórkowego. Efekty te ujawniono bardzo wyraźnie podczas starzenia w temperaturze 700°C po 500 godz. (rys. 46), w temperaturze 800°C już po 25 godz. (rys. 48), a w temperaturze 900°C po 5 godz. Po starzeniu w temperaturze 900°C przez 250 godz. następuje stopniowe rozpuszczanie się wydzieleń w strefach przygranicznych (rys. 49).

Dla bliższego poznania budowy obszarów objętych rozpadem komórkowym zastosowano przesycanie z temperatury 1250°C, dzięki czemu uzyskano pełniejsze nasycenie roztworu stałego składnikami stopowymi. Po starzeniu w temperaturze 700°C ujawniono płytkową budowę obszarów, w których nastąpił rozpad komórkowy (rys. 50). W stali H15AG19 ilość wydzieleń jest znacznie mniejsza niż w stalach 5H17G17 i 5H15AG19 (rys. 51). Ujawniono niewielkie obszary rozpadu komórkowego (rys. 52); ich wielkość zwiększyła się po starzeniu próbek przesyconych w temperaturze 1250°C (rys. 53). Efektów tych nie obserwowano już po starzeniu w temperaturach 800° i 900°C.

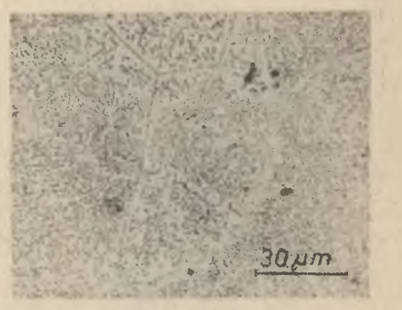
Rys. 44. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/25 godz. Obszar rozpadu komórkowego, widoczne blokowanie wzrostu komórki przez granicę ziarn i bliźniaków

Rys. 45. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/50 godz. Austenit z obszarami rozpadu komórkowego oraz węglikoazotki o budowie Widmanstettena

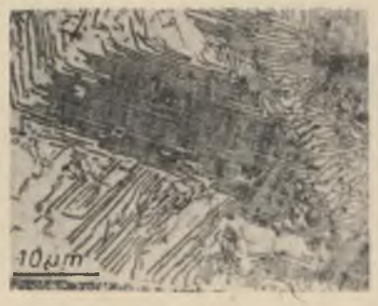
Rys. 46. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/500 godz. W osnowie austenitu sferoidalne i skoagulowane węglikoazotki

Rys. 47. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 800°C/10 godz. W obszarze austenitu płytkowe wydzielenia z wyraźną granicą rozdziału oraz wydzielenia w układzie Widmanstettena

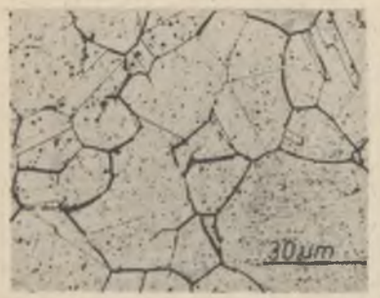
Rys. 48. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 800°C/25 godz. Sferoidalne wydzielenia węglikoazotków w obszarach rozpadu komórkowego i osnowie



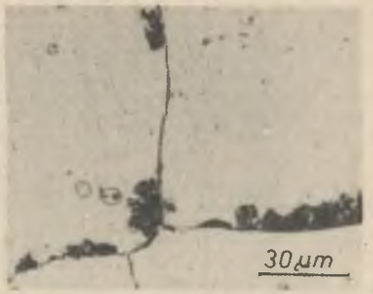
Rys. 49. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 900°C/250 godz. Sferoidalne wydzielenia węglikoazotków o zróżnicowanej wielkości



Rys. 50. Struktura stali 5H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1250°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/10 godz. Morfologia i rozkład wydzieleń węglikoazotków w obszarze rozpadu komórkowego; widoczne kolejne stadia narastania frontu przemiany



Rys. 51. Struktura stali H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 500°C/500 godz. Austenit z wydzieleniami węglikoazotków



Rys. 52. Struktura stali H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/500 godz. Przy granicach ziarn austenitu obszary objęte rozpadem komórkowym

Rys. 53. Struktura stali H15AG19 po przesycaniu z temperatury 1250°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 700°C/10 godz. Morfologia i rozkład wydzieleń węglikoazotków w obszarze rozpadu komórkowego. Widoczne kolejne stadia narastania frontu przemiany

6.4. Przemiana martenzytyczne $\gamma \rightarrow \varepsilon$ w stali 5H17G17

W strukturze przesyconej stali 5H17G17 nie ujawniono faz martenzytycznych. Zgodnie z przewidywaniami stal należy do grupy stali o stabilnej strukturze austenitycznej.

Wydzielenie węglików $M_{23}C_6$ podczas starzenie spowodowało zmiany składu chemicznego osnowy (tablica 17). Nastąpiło zmniejszenie w roztworze γ koncentracji węgla (do 0,01%) oraz chromu (do ok. 10%). Zawartość manganu utrzymywała się na poziomie 16%. Zmiany te były szczególnie wyraźne po starzeniu w temperaturach 700° i 800°C. W konsekwencji nastąpiła destabilizacja austenitu względem przemiany martenzytycznej. Obniżyły się liczbowe wartości równoważników niklu i chromu obliczonych dla osnowy (tabl. 18); stal "przemieszcza się" na wykresie Schaefflera w lewo, w obszar dwufazowy $\gamma + \varepsilon$ (rys. 3).

Tablica 17

Skład chemiczny osnowy oraz ilość martenzytu w stali 5H17G17

Czas wyżarzania [godz.]	Temperatura wyżarzania 600°C				Temperatura wyżarzania 700°C				Temperatura wyżarzania 800°C				Temperatura wyżarzania 900°C			
	Ilość fazy %	Skład chemiczny, %			Ilość fazy %	Skład chemiczny, %			Ilość fazy %	Skład chemiczny, %			Ilość fazy %	Skład chemiczny, %		
		C	Cr	Mn		C	Cr	Mn		C	Cr	Mn		C	Cr	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0,25	-	0,44	16,02	16,96	-	0,39	15,45	16,84	-	0,31	14,81	16,43	-	0,39	14,34	16,52
0,5	-	0,43	15,95	16,95	-	0,38	15,27	16,78	-	0,19	13,77	15,75	8,0	0,26	14,05	16,44
1	-	0,38	15,36	16,85	10,0	0,23	13,65	16,41	-	0,13	13,21	15,57	8,0	0,16	13,12	16,02
2,5	-	0,36	15,11	16,81	10,8	0,23	13,75	16,33	8,0	0,10	12,39	15,96	8,0	0,16	12,98	16,08
5	-	0,35	14,91	16,79	16,3	0,22	13,68	16,38	10,0	0,09	12,38	15,95	17,0	0,12	12,30	16,03
10	-	0,30	14,36	16,72	18,8	0,22	13,42	16,41	30,0	0,06	11,67	15,89	36,0	0,06	11,66	15,87
25	-	0,25	14,80	16,59	50,3	0,07	11,69	16,11	32,4	0,02	11,23	15,82	42,0	0,02	11,18	15,69
50	8,6	0,19	13,05	16,38	75,0	0,06	11,34	16,20	37,6	0,02	11,23	15,85	33,9	0,05	11,52	15,84
100	26,4	0,16	12,62	16,33	69,3	0,07	11,47	16,14	49,9	0,02	11,12	15,85	33,7	0,06	11,57	15,90
250	41,8	0,12	12,11	16,23	76,3	0,03	10,81	16,17	61,5	0,02	11,07	15,86	37,0	0,06	11,62	15,93
500	42,8	0,10	11,80	16,21	79,5	0,01	10,59	16,15	66,3	0,02	10,97	15,87	25,0	0,08	11,60	15,98

Tablica 18

Wartości równoważników niklu i chromu dla osnowy stali 5H17G17 w zależności od temperatury i czasu starzenia

Temperatura \ Czas [godz.]		1	2,5	5	10	25	50	100	250	500
900°C	R_{Ni}	14,4	14,4	12,8	10,4	9,6	9,9	10,3	10,4	11,2
	R_{Cr}	13,77	13,63	13,95	13,3	11,8	12,2	12,2	12,3	12,4
800°C	R_{Ni}	11,0	12,9	12,5	11,3	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
	R_{Cr}	13,86	13,05	12,9	12,3	11,9	11,9	11,8	11,7	11,6
700°C	R_{Ni}	17,4	17,4	17,0	17,0	10,8	10,5	10,8	9,3	8,4
	R_{Cr}	14,3	14,4	14,3	14,1	12,3	12,0	12,1	11,5	11,2
600°C	R_{Ni}	23,6	22,8	22,4	20,4	18,3	15,8	14,5	12,9	12,1
	R_{Cr}	16,0	15,8	15,6	15,0	15,4	13,7	13,5	12,8	12,5

Rys. 54. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu z temperatury 1150°C/ 0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/50 godz. Austenit z wydzieleniami węglików na dyslokacjach oraz pojedyncze płytki fazy ε

Pojedyncze płytki fazy ε ujawniono po starzeniu w temperaturze 600°C w czasie 50 godz. (rys. 54, 55). Występowały one w sąsiedztwie obszarów o zwiększonej ilości wydzieleń węglika $M_{23}C_6$. Rentgenograficznie stwierdzono około 9% fazy ε. Przedłużenie czasu starzenia do 100 godz. sprzyjało przemianie martenzytycznej (rys. 56), w stali stwierdzono około 26% martenzytu ε. Natomiast po starzeniu w temperaturze 600°C przez 250 i 500 godzin stal zawierała około 42% fazy ε. Dla tych przypadków równoważniki chromu i niklu dla osnowy wynosiły około 12,5%. Najintensywniej przebiegała przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ w próbkach starzonych w temperaturze 700°C. Około 10% fazy ε stwierdzono już po 1 godzinie starzenia, po wyżarzaniu przez 25 godz. ilość fazy ε wzrosła do ok. 55%, a po wyżarzaniu w czasie 50 godz. i dłuższym w stali stwierdzono rentgenograficznie około 80% fazy ε. Wartości równoważnika chromu wynosiły wtedy około 12%, a niklu około 10%.

Dalsze podwyższanie temperatury starzenia prowadziło do skrócenia okresu poprzedzającego szybki wzrost fazy ε w strukturze, z tym że bezwzględ-

Rys. 55. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/50 godz. W austenicie pojedyncze płytki fazy ε, błędy ułożenia oraz wydzielenia węglików na dyslokacjach

a. Obraz dyfrakcyjny osnowy i wydzieleń przedstawionych na rysunku 55,
b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu z rysunku 55a

Rys. 56. Struktura stali 5H17G17 po przesycaniu z temperatury 1150°C/0,5 godz. i starzeniu w temperaturze 600°C/100 godz. W austenicie drobne wydzielenia węglików z charakterystycznym kontrastem mory. Długie pojedyncze płytki fezy ε oraz duża gęstość BU austenitu

dne wartości liczbowe określające ilość martenzytu były mniejsze (rys. 57).

W przebiegu przemiany $\gamma \rightarrow \varepsilon$ występującej po starzeniu w temperaturach 700°, 800° i 900°C, można wyodrębnić trzy stadia:

I - wstępne, w którym ilość martenzytu ε nie przekracza 10% i zmienia się nieznacznie ze wzrostem temperatury starzenia do około 5 godz. tego zabiegu,

II - zasadnicze, w którym następuje intensywny przyrost fazy ε szczególnie podczas starzenia w temperaturze 700°C,

III - końcowe, w którym przyrost ilości fazy ε jest mniej intensywny, ustala się stan równowagi strukturalnej, a po starzeniu w temperaturze 900°C następuje zmniejszenie ilości fazy ε w strukturze. Jest to związane z ponownym rozpuszczeniem węglika $M_{23}C_6$ w osnowie i wzbogaceniem austenitu w węgiel i chrom.

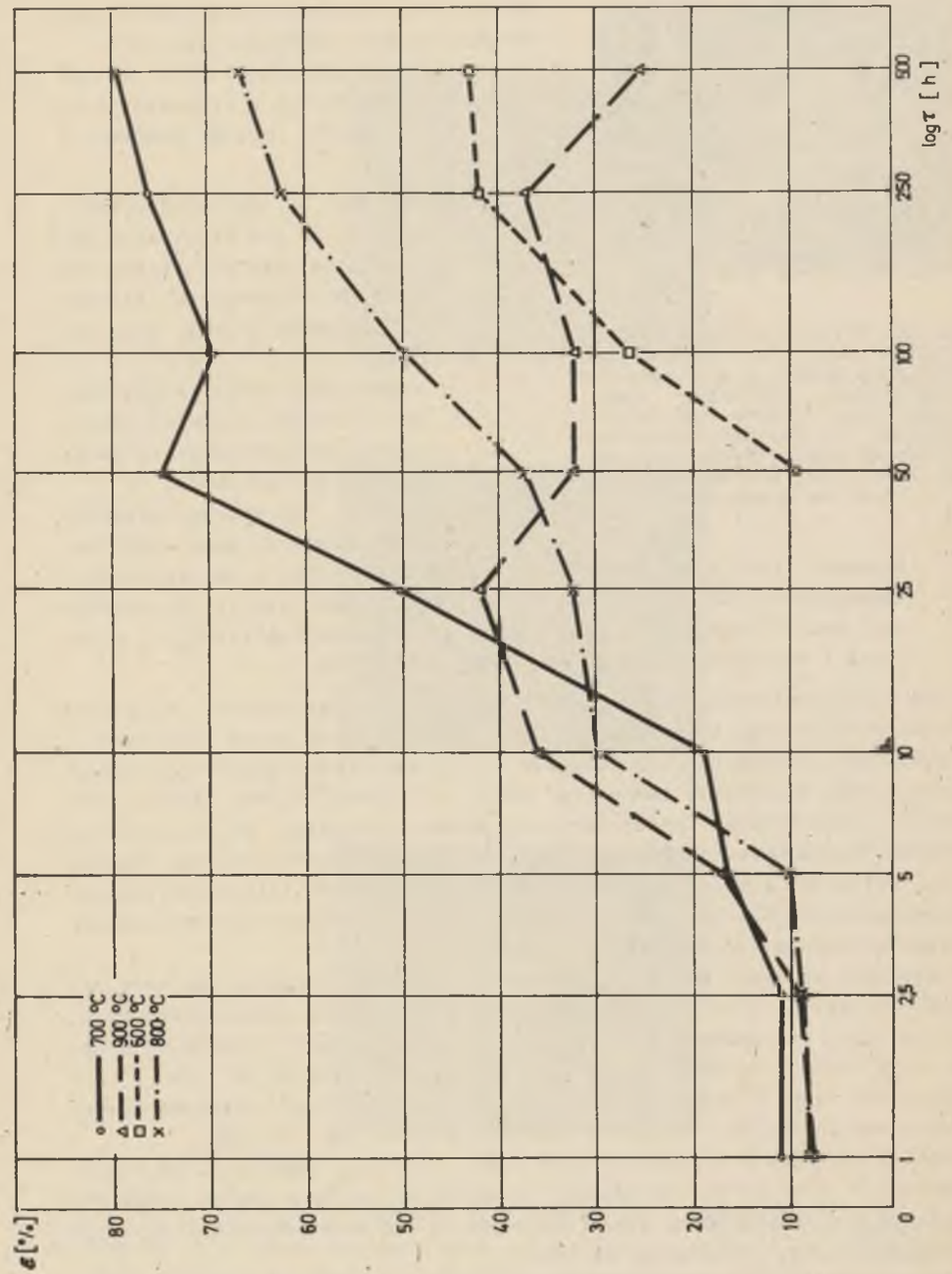
Dla intensywniejszej destabilitacji austenitu zastosowano cykliczną obróbkę cieplną oraz odkształcenie plastyczne na zimno przed starzeniem.

Cykliczna obróbka cieplna polegała na kilkakrotnym nagrzewaniu i ochładzaniu próbek w zakresie temperatur 400°C $\rightleftharpoons$ (-196°C) oraz 850°C $\rightleftharpoons$ (-196°C). Przy doborze temperatury nagrzewania przyjęto, że w pierwszym przypadku temperatura ta będzie niższa od temperatury wydzielania węglika $M_{23}C_6$, natomiast w drugim wariancie będzie następowało intensywne wydzielanie węglika $M_{23}C_6$. Po obróbce cyklicznej wg pierwszego wariantu metodą rentgenograficzną nie stwierdzono w stali fazy ε.

Natomiast podczas obróbki cieplnej cyklicznej wg drugiego wariantu nastąpiła przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Ilość martenzytu ε zależy od liczby cykli (tabl. 19, rys. 58). Stwierdzono przyrost martenzytu po trzech cyklach do około 62%, po 6 cyklach do około 63% i po 9 cyklach do około 67,5%. Po 4 i 7 cyklu ilość fazy ε wynosiła około 46%, następowała więc okresowa stabilizacja austenitu. Jej przyczyny podano w pracach [69, 70, 71].

Zmiany zachodzące w substrukturze stali ilustrują rysunki od 59 do 62. Martenzyt ε tworzył się na błędach ułożenia austenitu w postaci wąskich, miejscami zniekształconych płytek (rysunki 61, 62). W strukturze występowały węgliki $M_{23}C_6$ (rysunki 60, 61).

Połączenie zabiegów odkształcania plastycznego na zimno lub na ciepło oraz starzenia określone jest w literaturze technicznej jako tzw. starzenie zgniotowe [117]. W pracy zastosowano odkształcenie w temperaturze oto-

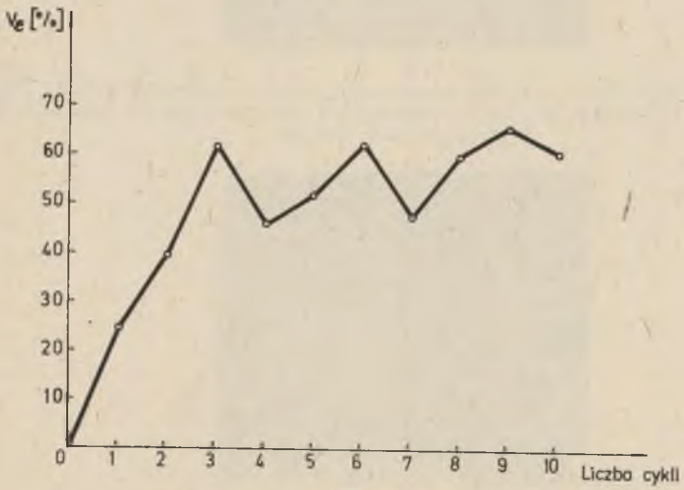


Rys. 57. Wpływ temperatury i czasu starzenia na ilość martenzytu ε w stali 5H17G17

Tablica 19

Ilość martenzytu ε w stali 5H17G17 po obróbce cyklicznej 850°C ⇌ (-196°C)

Liczba cykli	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zawartość ε [%]	25,1	40,0	61,7	46,2	51,3	63,0	46,7	58,9	67,5	59,6



Rys. 58. Wpływ ilości cykli 850°C ⇌ (-196°C) na ilość martenzytu ε steli 5H17G17

czenia gniotami od 2 do 30% oraz starzenie w temperaturach 550° i 700°C. Bezpośrednio po gniocie w ziarnach austenitu zaobserwowano charakterystyczne linie poślizgu (rys. 63). Starzenie w temperaturze 550°C przez 8 godz. nie wykazało widocznych zmian mikrostruktury (rys. 64), dopiero przedłużenie czasu wyżarzania do 32 godz. zapoczątkowało proces wydzielania węglika $M_{23}C_6$ (głównie po granicach ziarn) oraz przemianę $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (rys. 65).

Zwiększenie stopnia gniotu i podwyższenie temperatury starzenia intensyfikuje opisane procesy strukturalne (rysunki 66-69).

W osnowie o dużej gęstości dyslokacji obserwowano miejscami strukturę komórkową (rys. 69), co sugeruje częściową stabilizację austenitu. Przy dłuższych czasach starzenia w temperaturze 700°C (16 i 32 godz.) w próbkach odkształconych gniotem 30% ujawniono zrekrystalizowane ziarna austenitu (rys. 70).

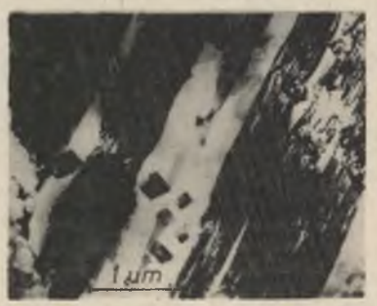
Ilość fazy ε po starzeniu zgniotowym w temperaturze 700°C przez 12 godz. w zależności od stopnia gniotu podano w tablicy 20. Około 70% martenzytu ε uzyskano dla starzenia po gniotach 4-10%. Z dalszym wzrostem

Rys. 59. Struktura stali 5H17G17 po jednym cyklu 850°C ⇌ (-196°C). Austenit z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$ i pojedynczymi płytkami martenzytu ε

a. Obraz dyfrakcyjny struktury przedstawiony na rysunku 59. b. Wskaźnikowanie dyfraktogramu z rysunku 59a

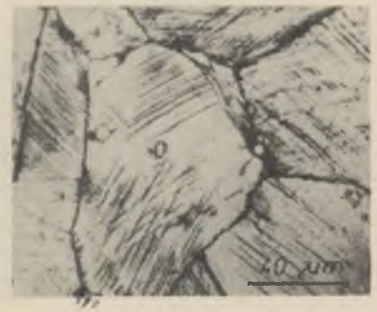
Rys. 60. Struktura stali 5H17G17 po dwóch cyklach 850°C ⇌ (-196°C). Charakterystyczny układ węglików na granicy ziarn. W osnowie widoczne BU oraz płytki martenzytu ε

Rys. 61. Struktura stali 5H17G17 po 10 cyklach 850°C ⇌ (-196°C). W osnowie austenitu wydzielenia węglików w obszarach o dużej gęstości dyslokacji oraz przecinające się układy BU

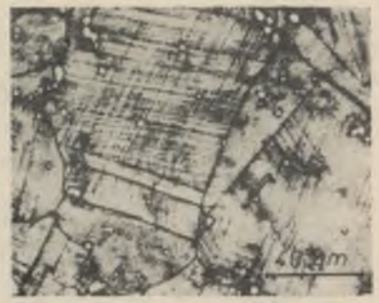


Rys. 62. Struktura stali 5H17G17 po 10 cyklach 850°C ⇌ (-196°C). Martenzyt ε o charakterystycznej budowie płytkowej

Rys. 63. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 10%. Austenit z widocznymi liniami poślizgu oraz pojedynczymi węglikami



Rys. 64. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 6% i starzeniu w temperaturze 550°C/8 godz. Struktura jak na rysunku 63



Rys. 65. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 6% i starzeniu w temperaturze 550°C/32 godz. Austenit z dużą ilością linii poślizgu oraz węglikami $M_{23}C_6$

Rys. 66. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 30% i starzeniu w temperaturze 550°C/32 godz. Austenit z charakterystycznymi efektami struktury świadczącymi o przemianie $\gamma \rightarrow \varepsilon$

Rys. 67. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 30% i starzeniu w temperaturze 550°C/32 godz. Płytki martenzytu ε w osnowie austenitu

Rys. 68. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 30% i starzeniu w temperaturze 700°C/32 godz. Martenzyt ε w osnowie austenitu

Rys. 69. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 15% i starzeniu w temperaturze 700°C/4 godz. W osnowie austenitu o zróżnicowanej gęstości dyslokacji płytki martenzytu ε i wydzielenia węglików

Rys. 70. Struktura stali 5H17G17 po odkształceniu gniotem 30% i starzeniu w temperaturze 700°C/16 godz. W austenicie silnie zdefektowanym płytki martenzytu ε i wydzielenia węglików. Widoczne zrekrykrystalizowane ziarna osnowy

Tablica 20

Ilość fazy δ po starzeniu zgniotowym w temperaturze 700°C/12h

Stopień zgniotu	V ± 4,5%
2%	55,4
4%	73,3
6%	68,2
10%	67,2
20%	51,4

stopnia gniotu następowało zmniejszenie ilości fazy δ w strukturze. Spostrzeżenie to potwierdziło również badania przeprowadzone dla gniotów 30 i 40%.

Efekt ten związany jest ze zmianami w substrukturze austenitu. Tworzące się bliźniaki odkształcenia oraz rozdrobnienie bloków hamują przemianę martenzytyczną.

6.5. Własności mechaniczne stali Cr-Mn

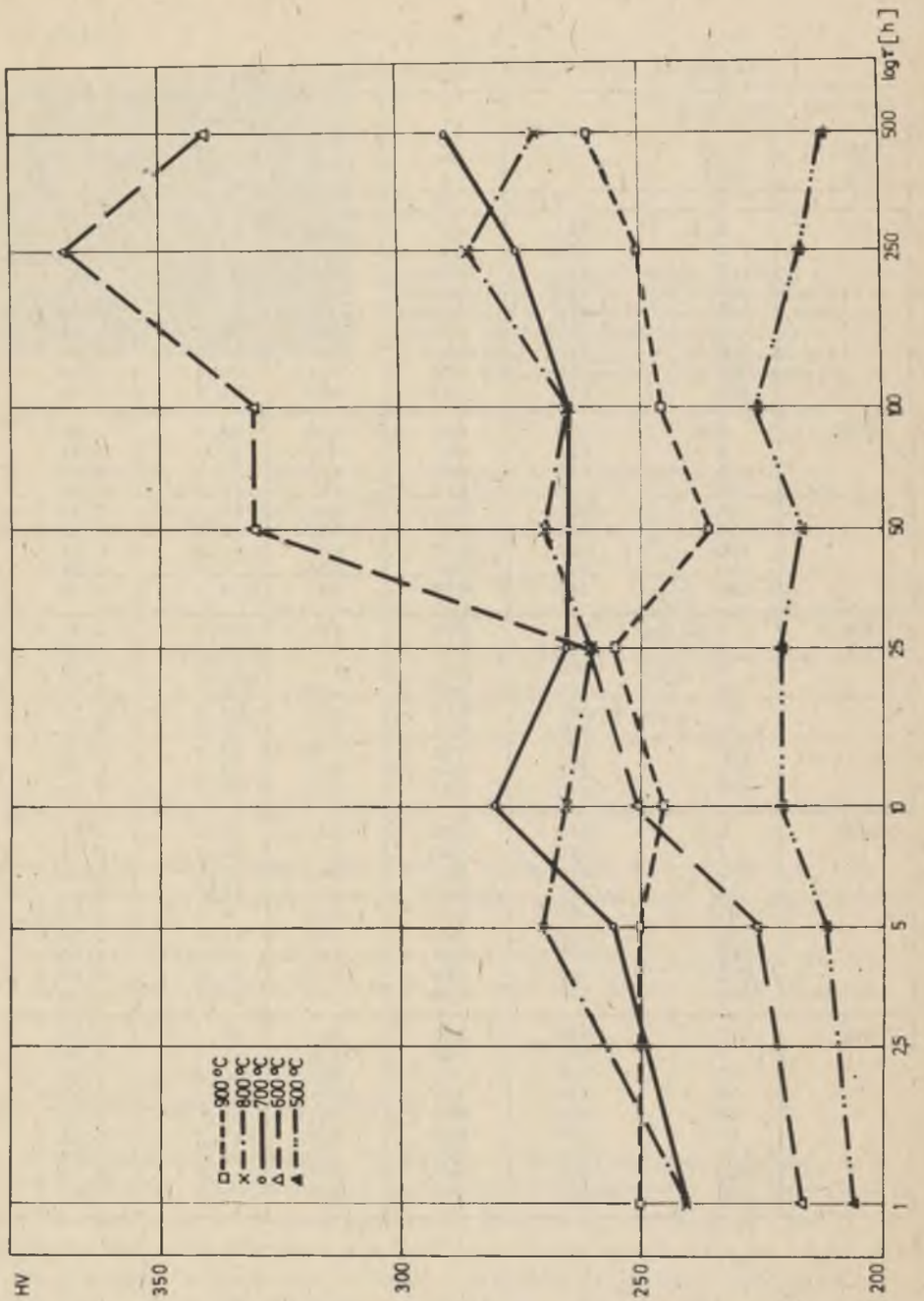
Wyniki pomiarów twardości, statycznej próby rozciągania i próby udarności wykonanych na próbkach ze stali 5H17G17 przesyconych z temperatury 1150°C w wodzie i starzonych w zakresie temperatur od 500° do 900°C w czasie do 500 godz. zestawiono w tablicy 21 oraz na rysunkach od 71 do 75.

Po starzeniu w temperaturze 500°C w stosunku do wartości uzyskanych po przesycaniu zmiany wytrzymałości na rozciąganie umownej granicy plastyczności oraz twardości są niewielkie, natomiast z przedłużeniem czasu wyża-

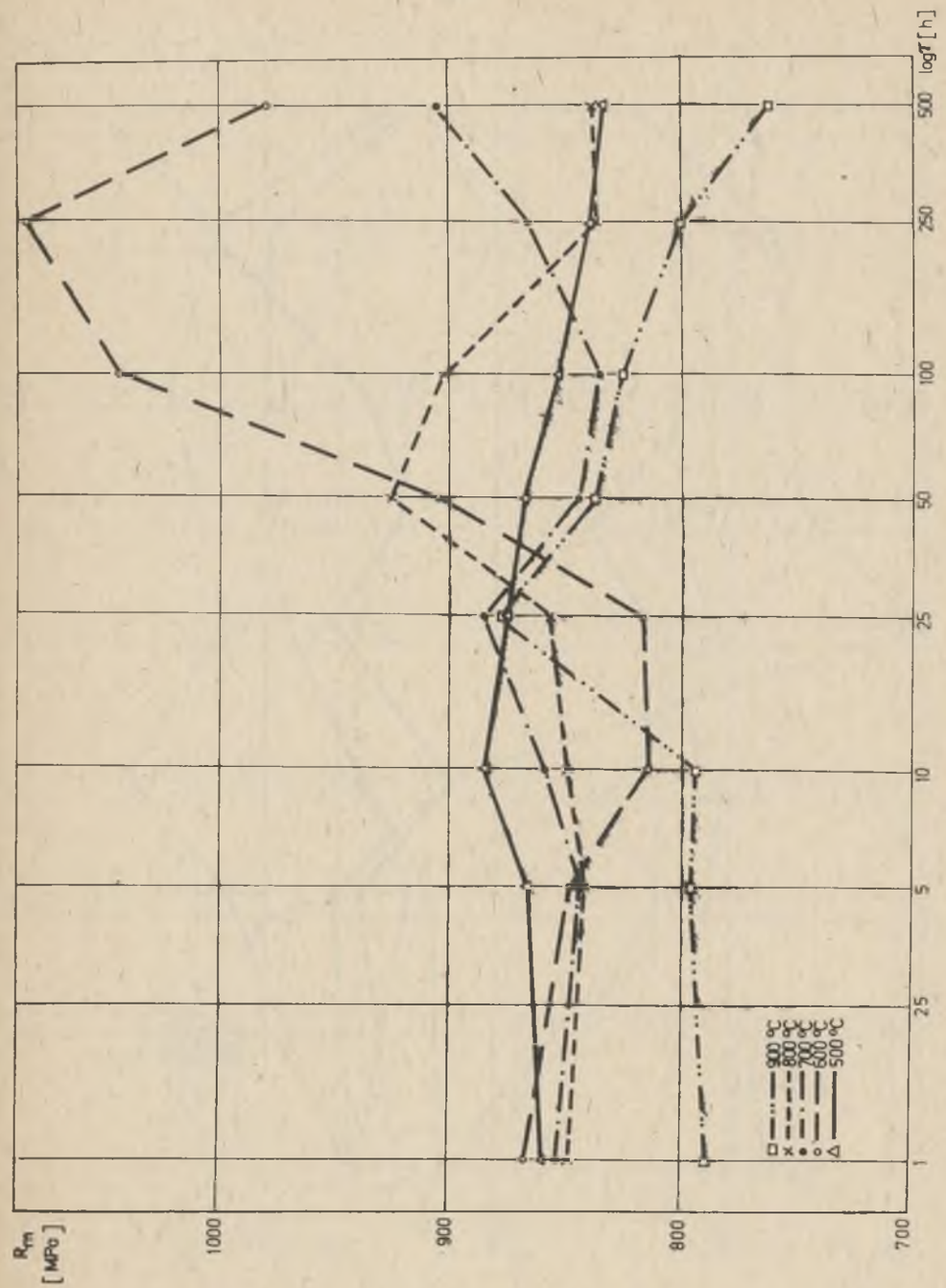
Tablica 21

Własności mechaniczne stali 5H17G17 po starzeniu

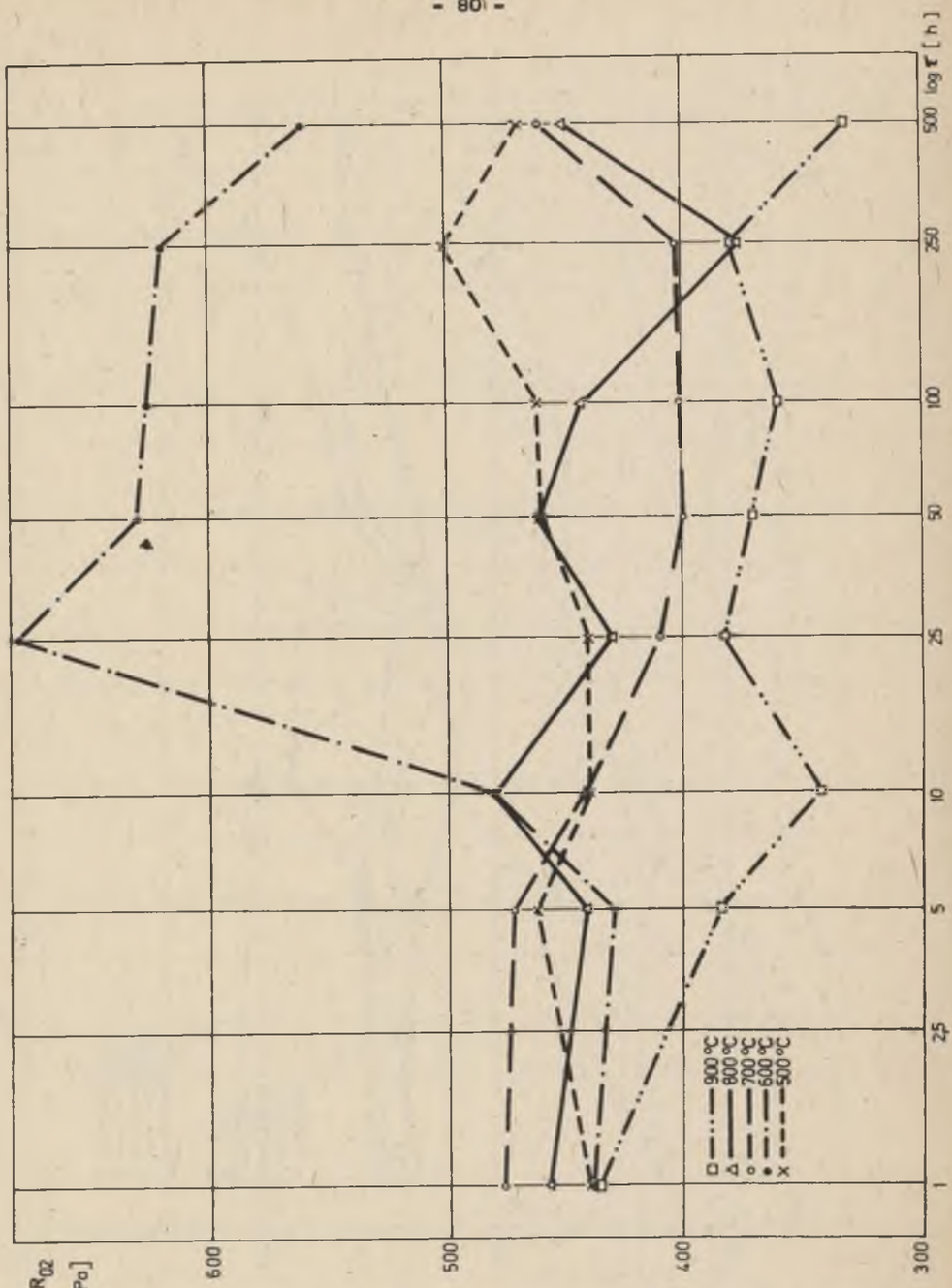
Warunki starzenia		Twardość HV	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	KM MJ/m²
temp. °C	czas godz.					
1	2	3	4	5	6	7
500	0,5	205	867	420	57,1	2,31
	1	205	857	440	55,7	2,29
	5	210	864	462	57,9	1,97
	10	220	882	440	54,3	1,78
	25	220	873	440	52,5	1,60
	50	215	865	460	50,8	1,43
	100	225	850	461	35,4	1,04
	250	215	838	501	30,4	0,90
	500	210	831	469	21,7	0,38
600	0,5	205	966	420	52,1	1,64
	1	215	865	439	50,6	1,41
	5	225	846	429	33,0	0,66
	10	250	812	481	15,0	0,46
	25	220	814	681	10,4	0,39
	50	330	900	630	3,8	0,13
	100	330	1040	625	7,5	0,21
	250	370	1082	620	5,0	0,21
	500	340	975	560	4,4	0,18
700	0,5	225	976	460	35,3	0,74
	1	240	849	476	25,0	0,59
	5	255	841	471	12,9	0,16
	10	280	856	440	12,3	0,19
	25	265	883	409	12,3	0,14
	50	265	842	399	16,3	0,14
	100	265	833	400	10,7	0,20
	250	275	864	401	12,1	0,15
	500	290	901	460	10,3	0,21
800	0,5	235	839	440	29,0	0,74
	1	240	846	456	24,6	0,52
	5	270	840	441	11,3	0,13
	10	265	848	479	15,2	0,11
	25	260	854	429	8,8	0,22
	50	270	923	460	11,9	0,16
	100	265	836	441	9,1	0,13
	250	285	834	375	11,0	0,17
	500	270	836	450	11,3	0,16
900	0,5	240	899	470	16,1	0,51
	1	250	787	436	13,1	0,20
	5	250	793	382	10,0	0,16
	10	245	781	341	9,4	0,22
	25	255	876	381	12,7	0,15
	50	235	835	370	11,9	0,16
	100	240	823	359	11,9	0,13
	250	250	798	379	8,2	0,13
	500	260	760	330	7,1	0,07



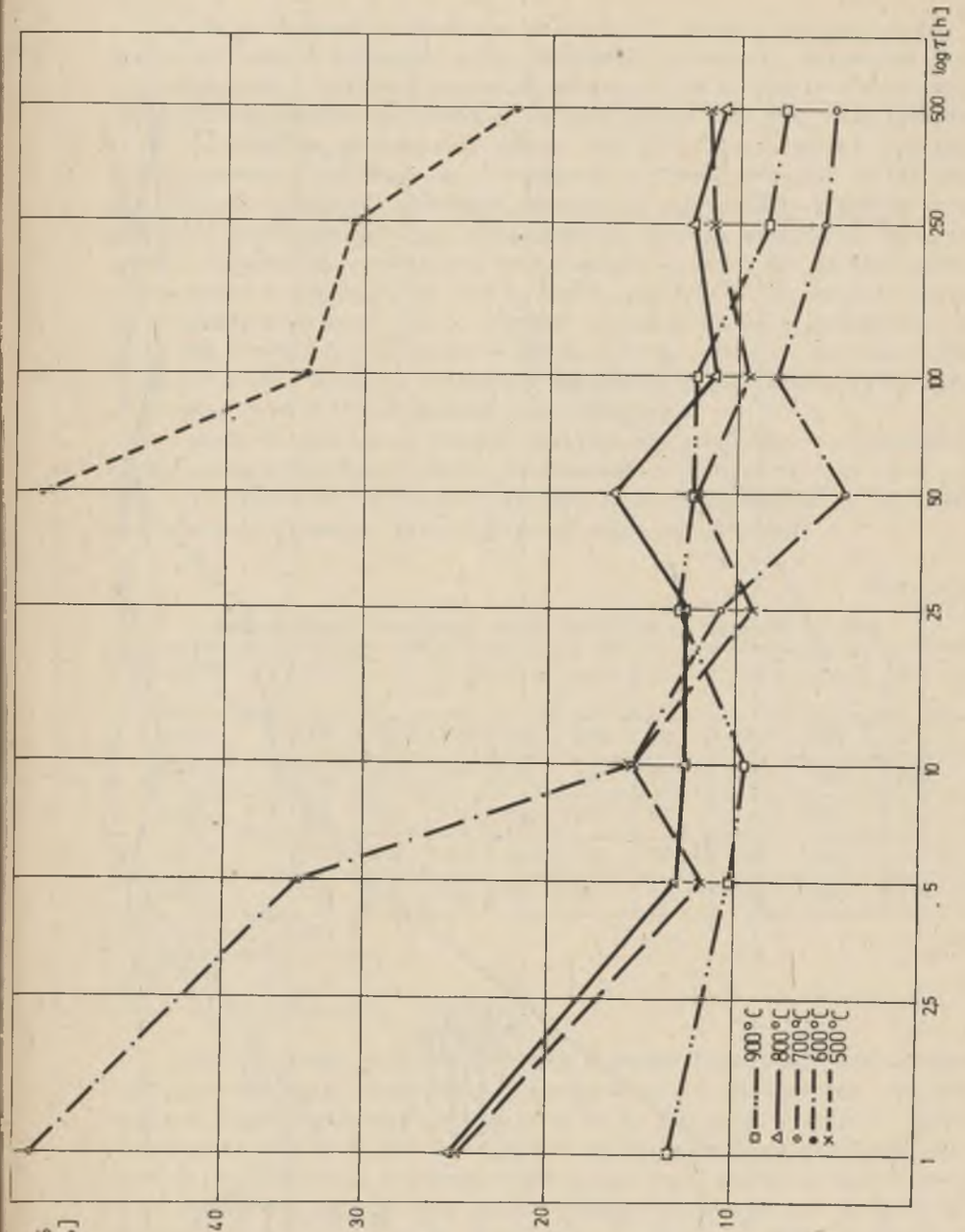
Rys. 71. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość stali 5H17G17



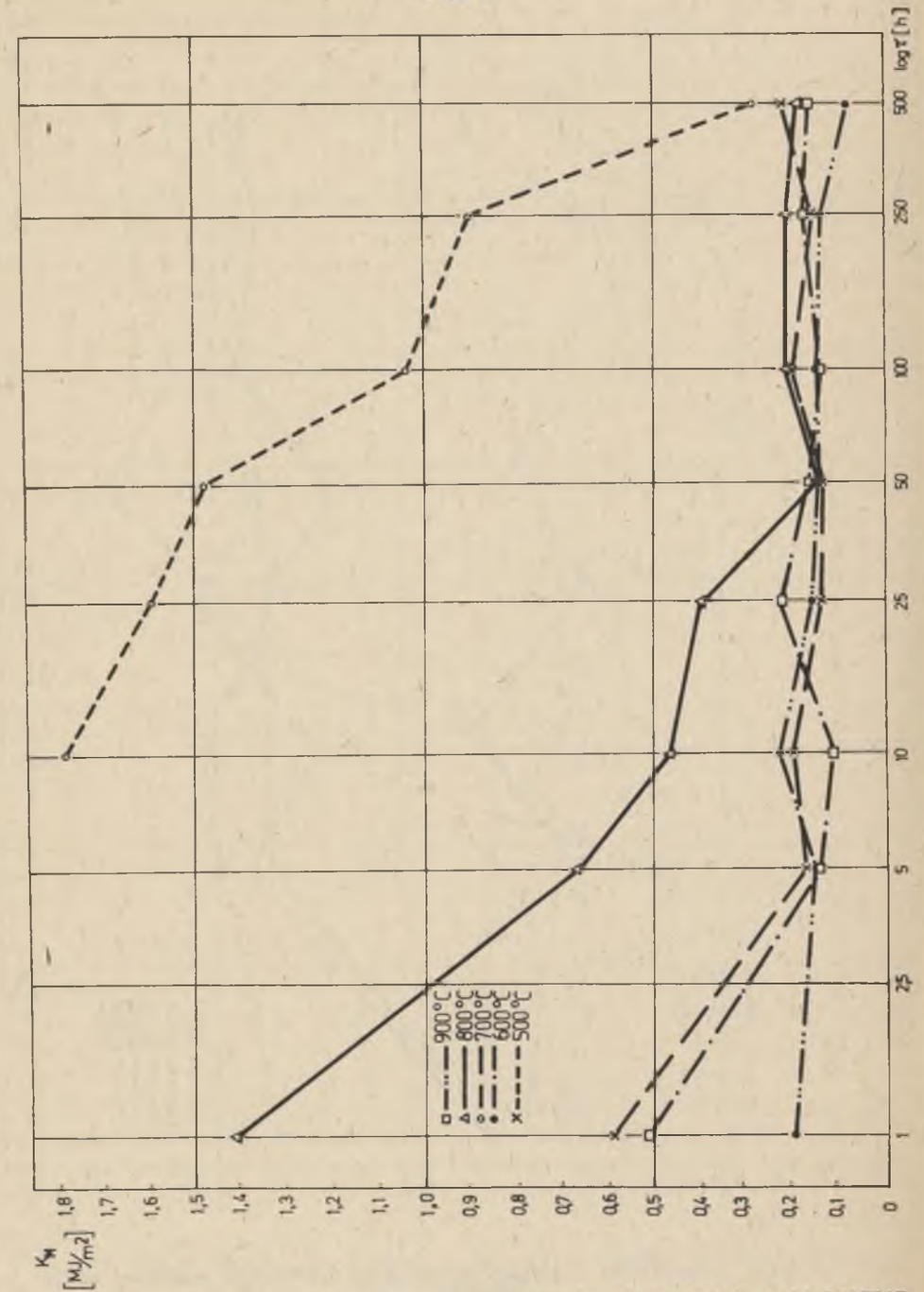
Rys. 72. Wpływ temperatury i czasu starzenia na wytrzymałość na rozciąganie stali 5H17G17



Rys. 73. Wpływ temperatury i czasu starzenia na umowną granicę plastyczności stali 5H17G17



Rys. 74. Wpływ temperatury i czasu starzenia na wydłużenie względne stali 5H17G17



Rys. 75. Wpływ temperatury i czasu starzenia na udarność stali 5H17G17

rzania nastąpił spadek wydłużenia (szczególnie wyraźny po wygrzewaniu w czasie 100 godz. i dłużezym) oraz obniżenie udarności. Najistotniejsze zmiany własności wytrzymałościowych stwierdzono po starzeniu w temperaturze 600°C, maksymalną wytrzymałość na rozciąganie 1082 MPa oraz twardość 370 HV uzyskano po wyżarzeniu w czasie 250 godz. Jednocześnie nastąpił spadek własności plastycznych - wydłużenie względne wynosiło około 5%. Dla wyżezych temperatur starzenia obserwowano nieregularny przebieg zmian własności wytrzymałościowych: w stosunku do wartości stwierdonych po przesycaniu różnice były niewielkie. Przykładowo, wytrzymałość na rozciąganie po starzeniu w temperaturach 700° i 800°C zawiera się w przedziale wartości liczbowych od około 840 do 920 MPa, umowna granica plastyczności od około 400 do 480 MPa, twardość od 230 do 290 HV. Charakterystyczny jest natomiast spadek wartości wydłużenia względnego i udarności wraz ze wzrostem temperatury i przedłużeniem czasu wyżarzania.

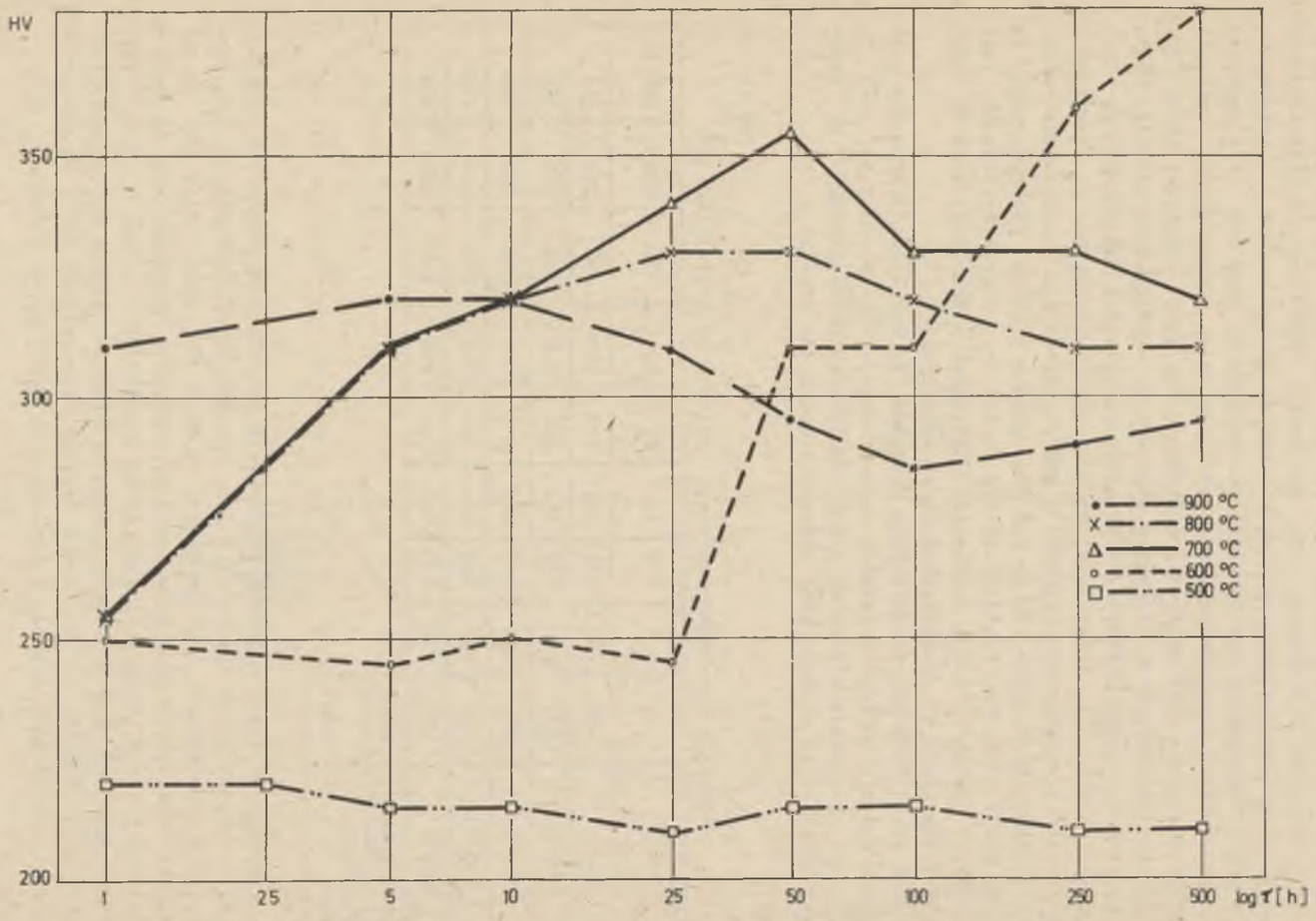
Dla stali 5H15AG19 oraz H15AG19 wykonano dla wszystkich wariantów starzenia pomiary twardości (wyniki zamieszczono w tablicy 22 i 23 oraz na rys. 76), natomiast statyczną próbę rozciągania przeprowadzono na próbkach obrobionych według kilku wybranych wariantów starzenia.

Tablica 22

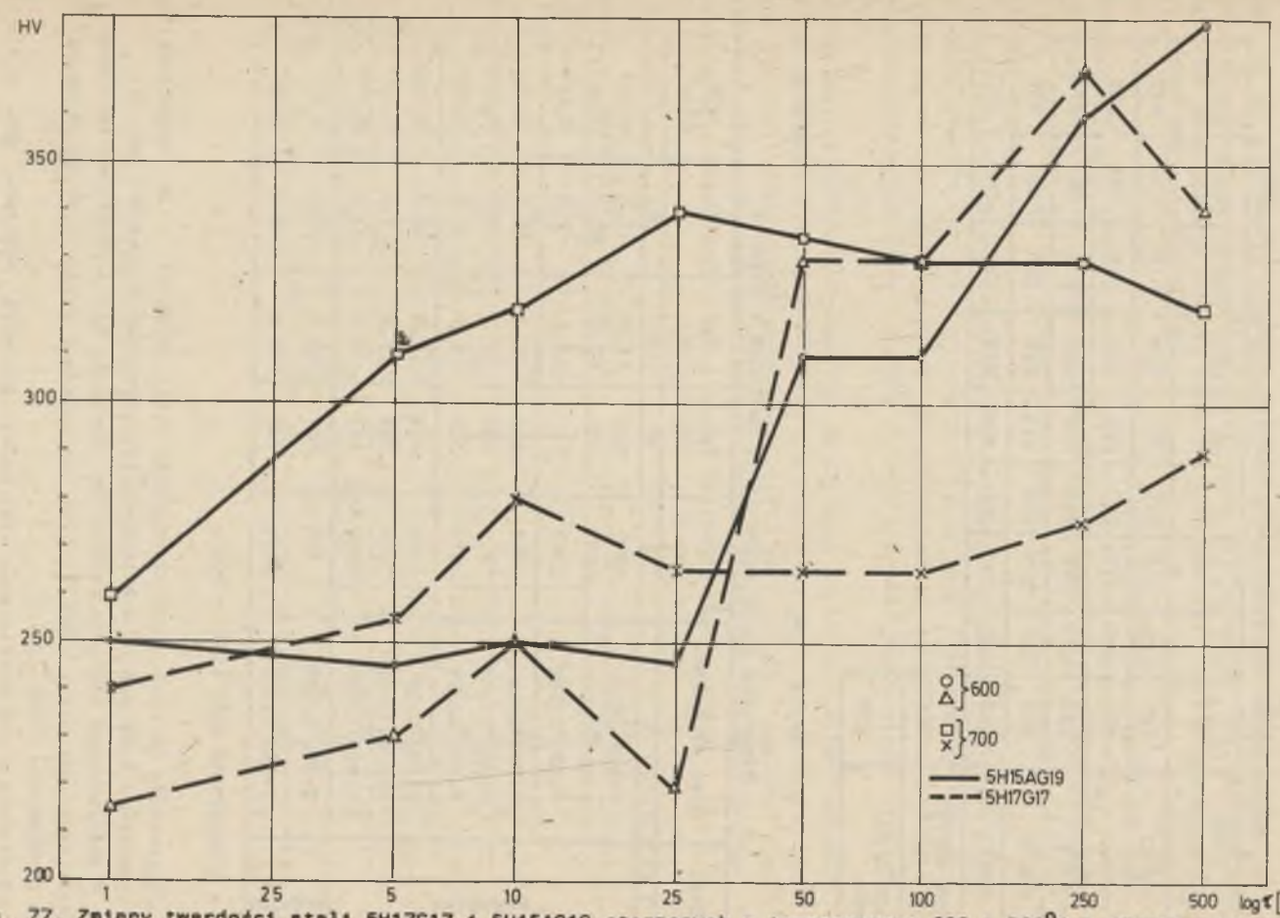
Wyniki badań twardości stali 5H15AG19 po starzeniu [HV]

Czas / Temp.	0,5 h	1 h	5 h	10 h	25 h	50 h	100 h	250 h	500 h
500°C	250	260	245	245	245	250	250	235	245
600°C	245	250	245	250	245	310	310	360	380
700°C	245	255	310	320	340	335	330	350	320
800°C	255	255	310	320	330	330	320	310	310
900°C	275	310	320	320	310	295	285	290	295
Stan dostawy	372								
1150°C/30 woda	245								

W przypadku stali 5H15AG19 starzenie w temperaturze 500°C nie spowodowało istotnych zmian twardości w stosunku do stanu przesyconego. Po starzeniu w temperaturze 600°C w czasie od 50 do 500 godz. nastąpił wzrost twardości od 310 HV do 380 HV. Była to najwyżeza twardość jaką uzyskano w badanych stalach. Wraz z podwyżezeniem temperatury starzenia wzrost twardości uzyskiwano dla krótszych czasów wyżarzania, jednak był on mniej intensywny i wynosił: 340 HV po starzeniu w temperaturze 700°C w czasie 25 godz. i 320 HV po starzeniu w temperaturze 900°C przez 5 godz.



Rys. 76. Wpływ temperatury i czasu starzenia na twardość stali 5H15AG19



Rys. 77. Zmiany twardości stali 5H17G17 i 5H15AG19 starzonych w temperaturze 600 i 700°C w czasie od 1 do 500 godz.

Tablica 23

Wyniki badań twardości stali H15AG19 po starzeniu [HV]

Temp. \ Czas	0,5 h	1 h	5 h	10 h	25 h	50 h	100 h	250 h	500 h
500°C	220	220	215	215	210	215	215	210	210
600°C	210	205	215	210	205	210	210	205	220
700°C	225	225	220	225	220	220	220	215	225
800°C	210	215	205	220	215	215	220	220	215
900°C	210	210	210	205	205	215	210	205	220
Stan dostawy	360								
1150°C/30 woda	236								

Tablica 24

Własności mechaniczne stali 5H15AG19 i A15AG19

Stal	Stan materiału	R_m MPa	R_{02} MPa	A_5 %	Z %	KM MJ/m^2
1	2	3	4	5	6	7
5H15AG19	P+500°C/1h	1000	512	54,8	43,7	0,58
	P+500°C/10h	1030	527	52,5	38,0	0,59
	P+500°C/25h	1015	517	56,8	39,9	0,61
	P+700°C/1h	980	468	44,3	36,0	0,25
	P+700°C/10h	975	368	12,3	14,4	0,038
	P+700°C/25h	970	381	9,3	12,1	0,037
	P+900°C/1h	1010	387	11,8	15,5	0,040
	P+900°C/10h	970	398	15,2	12,1	0,047
	P+900°C/25h	1000	457	9,4	13,2	0,049
H15AG19	P+700°C/10h	796	517	55,7	60,9	1,52
	P+700°C/25h	821	557	58,1	60,9	1,94

P - przesycanie 1150°C/30 - woda.

W stosunku do stali 5H17G17 twardość stali 5H15AG19 - w większości przypadków - była wyższa o kilkadziesiąt jednostek Vickersa (rys. 77).

W analizowanym zakresie parametrów starzenia nie stwierdzono istotnych zmian twardości stali H15AG19, była ona niższa o około 20 HV od uzyskanej po przesycaniu (tabl. 23).

Statyczną próbę rozciągania oraz próbę udarności wykonano dla stali 5H15AG19 na próbkach starzonych w temperaturach 500°, 700° i 900°C w czasie 1, 10 i 25 godz. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 24. Stwierdzono, że po starzeniu w temperaturze 500°C w stosunku do stanu przesyconego wytrzymałość na rozciąganie praktycznie nie zmieniła się, nastąpiło niewielkie zmniejszenie umownej granicy plastyczności oraz przewężenia i wydłużenia, prawie o połowę zmalała udarność. Nie stwierdzono istotnych zmian badanych własności w zależności od czasu wyżarzania. Po starzeniu w temperaturach 700° i 900°C zmiany wytrzymałości na rozciąganie są w dalszym ciągu niewielkie, umowna granica plastyczności obniżyła się do około 370 MPa, natomiast bardzo wyraźny jest spadek własności plastycznych, a szczególnie udarności.

Dla stali H15AG19 statyczną próbę rozciągania wykonano na próbkach starzonych w temperaturze 700°C w czasach 10 i 25 godz. Nie stwierdzono wyraźnych zmian własności w stosunku do uzyskanych po przesycaniu. Próbki starzone posiadały o około 1,0 MJ/m^2 niższą udarność niż w stanie przesyconym.

Własności mechaniczne wyznaczone na próbkach ze stali 5H17G17 po starzeniu zgniotowym w temperaturze 700°C w czasie 12 godz. zestawiono w tablicy 25. Wraz ze zwiększeniem stopnia gniotu od 2 do 20% uzyskano niewielki przyrost własności wytrzymałościowych (szczególnie umownej granicy plastyczności i twardości), przy spadku własności plastycznych.

Tablica 25

Własności mechaniczne po starzeniu zgniotowym w temperaturze 700°C/12h

Stopień zgniotu	R_m MPa	R_{02} MPa	HRC HV	A_5 %	Z %
1	2	3	4	5	6
2%	941	390	300	17	23
4%	961	388	310	12,5	21,3
6%	977	405	310	14,5	22,7
10%	1006	436	320	15,25	16
20%	994,5	504	350	8	13,25

7. DYSKUSJA WYNIKÓW

Przeprowadzone badania wykazały, że przez odpowiedni dobór rodzaju i ilości składników stopowych oraz procesów technologicznych można uzyskać stale Cr-Mn o stabilnej strukturze austenitycznej, charakteryzujące się własnościami wytrzymałościowymi wyższymi od osiągniętych w stalach 18-8 i dobrą odpornością korozyjną na działanie kwasu azotowego. Najsilniej wpływają na wzrost wytrzymałości stali Cr-Mn węgiel i azot. Zwiększenie zawartości węgla w stali pogarsza jednak odporność na korozję. Ocena odporności korozyjnej stali Cr-Mn będzie możliwa dopiero po przeprowadzeniu pełnego cyklu badań w środowiskach o różnej agresywności korozyjnej. Stale Cr-Mn z dodatkiem aluminium i krzemu wykazują ponadto dobre własności żaroodporne [89, 90, 91].

Zagadnienia technologiczne. W większości wytwarzanych stali Cr-Mn zawartość chromu nie przekraczała 14%. Zgodnie bowiem z wykresem równowagi Fe-Cr-Mn po przekroczeniu 15% chromu w strukturze występuje ferryt. Wzrost koncentracji chromu, uzasadniony między innymi poprawą odporności korozyjnej, wymaga dla zachowania struktury austenitycznej zwiększenia ilości węgla lub azotu. Wytwarzanie na skalę przemysłową stali Cr-Mn zawierających do 0,4% azotu jest obecnie w kraju trudne do zrealizowania. Stabilizację austenitu musi zapewniać węgiel. Konsekwencją tego było opracowanie i wytworzenie stali 5H17G17. Dwa gatunki stali o podwyższonej zawartości azotu 5H15AG19 oraz H15AG19 zostały wykonane przy wykorzystaniu specjalnie dobranych materiałów wsadowych.

Jednym z argumentów przemawiających za szerszym wykorzystaniem stali Cr-Mn był ich niższy koszt w porównaniu ze stalami Cr-Ni typu 18-8. Stosowany obecnie żelazo-mangan posiada wysoką zawartość fosforu. Dążąc do obniżenia poziomu zanieczyszczenia w stali wykorzystano mangan metaliczny, co znacznie zwiększało koszt materiału. Rozwiązanie tego problemu możliwe jest przez wytworzenie żelazo-manganu o obniżonej zawartości fosforu lub zwiększenia dopuszczalnej ilości tego składnika w stali. Potwierdzeniem drugiego sposobu są opatentowane w USA gatunki stali Cr-Mn zawierające fosfor jako składnik stopowy. Dla osiągnięcia odpowiedniej czystości metalurgicznej materiału zaleca się stosowanie zabiegów obróbki pozapiecowej.

Druga grupa zagadnień technologicznych związana jest z procesami przeróbki plastycznej. Stale Cr-Mn posiadają wąski zakres temperatur przeróbki plastycznej oraz są skłonne do przegrzania. Na podstawie badań plas-

tometrycznych [115] określono zakres temperatur przeróbki plastycznej na gorąco stali 5H17G17 od 1200° do 1000°C.

Wytworzone w I etapie pracy stale, które posiadały dwufazową strukturę $\gamma + \alpha$, pękały przy odkształcaniu. Dla stali tych równoważnik chromu był większy od 20%. Można więc przyjąć, że równoważnik chromu określa również podatność stali Cr-Mn do przeróbki plastycznej na gorąco.

Przeróbkę plastyczną wlewków ze stali 5H17G17 prowadzono na kowarce SXL-40 z dalszym przeznaczeniem materiałów na kęsiska do produkcji rur i prętów oraz na walcowni blachy grubej. W tym drugim przypadku wystąpiły pewne trudności przy walcowaniu, w tym między innymi rozwarstwianie się materiału. Można zatem przyjąć jako zalecenie technologiczne, że do czasu udoskonalenia technologii walcowania stali Cr-Mn pierwsze operacje przeróbki plastycznej wlewków ze stali 5H17G17 powinny być wykonane na kowarce lub prasie z kowadłami kształtowymi, a dopiero następne na walcowni. Względy ekonomiczne przemawiają za wytwarzaniem blach grubych na jednym wydziale, oprócz analizy sposobu walcowania celowe będzie dokonanie oceny stosowanych rodzajów wlewków. Dla zapewnienia odpowiednich własności blachy powinny zostać przesycone i prostowane.

Odrębnym zagadnieniem jest wytwarzanie rur ze stali 5H17G17. Produkcja może okazać się ekonomiczna po zastosowaniu tulei odlewanych odśrodkowo lub wytapianych elektrożużlowo.

Stale Cr-Mn stwarzają trudności podczas obróbki skrawaniem. Konieczne jest opracowanie odpowiedniej technologii obróbki mechanicznej.

Struktura stali Cr-Mn. Stal 5H17G17 po przesycaniu posiada strukturę austenityczną z niewielką ilością węglików $M_{23}C_6$. Ujawniono liniowe skupiska dyslokacji oraz pojedyncze błędy ułożenia (rys. 19, 20). Jest to struktura występująca w materiałach o niskiej EBU - poniżej 20 mJ/m^2. W pracy nie określono EBU stali 5H17G17, w substrukturze nie obserwowano wyraźnych potrójnych węzłów dyslokacji. Zastosowana w pracy Gorczycy i Schwarza [33] metoda pomiaru częstości bliźniakowania jak sami Autorzy wskazują, ma charakter szacunkowy, gdyż wielkość EBU odczytano z wykresu opracowanego dla stali Cr-Ni. Różny jest jednak wpływ manganu i niklu na wartość EBU. Jak już wspomniano w rozdziale 2, wartości bezwzględne EBU w dużym stopniu zależą od zastosowanej metody badawczej.

Po wygrzaniu w temperaturze 600°C przez 10 godz. ujawniono zarysy komórkowej struktury dyslokacyjnej (rys. 28), co sugeruje - zgodnie z rysunkiem 7 - wzrost EBU austenitu.

Po dłuższych czasach wyżarzania obserwuje się również występowanie błędów ułożenia, co z kolei przemawia za obniżeniem wartości EBU (rys. 29). Różnice EBU austenitu związane są ze zmianami składu chemicznego osnowy i wskazują na niejednorodność rozkładu pierwiastków stopowych. Wzrost ilości EBU obserwowano również po zgniocie fazowym (rys. 60,,61). Po odkształceniu plastycznym na zimno i starzeniu w osnowie przeważały obszary o dużej gęstości dyslokacji z płytkami fazy ε. Zmiany te wskazują na spadek

EBU austenitu po zgniocie fazowym i odkształceniu plastycznym. W strukturze stali poddanej starzeniu zgniotowemu ujawniono ponadto efekty świadczące o procesach rekrystalizacji osnowy (rys. 70). Pojawia się więc bardzo ważny, dla zachowania się stali Cr-Mn w procesach odkształcenia plastycznego, problem rekrystalizacji materiału. Jego poznanie wymaga przeprowadzenia odrębnych badań, które nie zostały objęte programem pracy. Zagadnienie rekrystalizacji stali Cr-Mn stanowiły przedmiot badań między innymi Gorczycy [11] i Schwarza [19].

Podczas nagrzewania stali 5H17G17 po przekroczeniu temperatury 430°C zapoczątkowane zostaje wydzielanie węglika $M_{23}C_6$ z przesyconego austenitu. Mechanizm tego procesu jest zbliżony do opisanego dla stali Cr-Ni (rozdział 2). Wydzielenie rozpoczyna się na granicy ziarn (rys. 22), następnie po granicach bliźniaczych (rys. 23), a później na dyslokacjach (rys. 26).

Przy wyżarzaniu w temperaturze 500°C szybkość wydzielania jest mała; po 500 godz. wygrzewania stwierdzono przyrost ilości węglików o ok. 1,4%. Dopiero po przekroczeniu temperatury 600°C wydzielanie przebiegało intensywniej. Około 8% węglika $M_{23}C_6$ w strukturze uzyskano w próbkach wyżarzonych w temperaturze 700°C przez 50 godz., a w temperaturze 800°C już po 2,5 godz. starzenia. Wraz z przedłużeniem czasu wygrzewania zmienia się skład chemiczny węglika $M_{23}C_6$. Węgliki wydzielone w pierwszym okresie wyżarzania (dla krótkich czasów) zawierały około 60% Cr, 12% Mn i 24% Fe (starzenie w temperaturze 600°C przez 15 minut). Węgliki wydzielone podczas starzenia w tej samej temperaturze przez 500 godz. zawierały około 68% Cr, 12% Mn i 15% Fe. Różnice te były mniejsze dla wyższych temperatur starzenia, przy których łatwiejsza była dyfuzja pierwiastków różnowęzłowych (tablice 16).

Wprowadzenie do stali Cr-Mn azotu powoduje zmianę mechanizmu wydzielania. W stali 5H15AG19 pierwsze stadium wydzielania węglika $M_{23}C_6$ przebiega według reakcji określanej jako rozpad komórkowy (rysunki 40, 44, 45, 47). Po wyżarzaniu w temperaturze 800°C przez 25 godz. i temperaturze 900°C przez 5 godz. mechanizm wydzielania jest podobny do opisanego dla stali bez azotu.

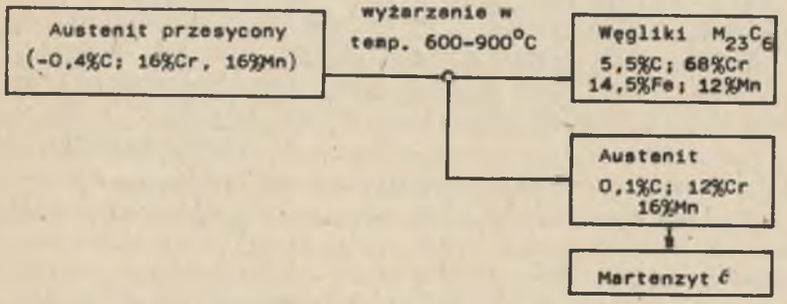
Proces wydzielania węglików $M_{23}C_6$ pociąga za sobą zmianę składu chemicznego osnowy (tabl. 17). W osnowie stali 5H17G17 nastąpiło obniżenie zawartości chromu do około 11% oraz węgla - do kilku setnych procenta. Konsekwencją tego jest utrata stabilności austenitu. W strukturze obok fazy γ i węglików $M_{23}C_6$ pojawia się martenzyt ε. Faza ε tworzy się w obszarach o zwiększonej koncentracji błędów ułożenia austenitu i przyjmuje kształt wąskich, miejscami zniekształconych płytek (rys. 62).

Zachowana zostaje wzajemna orientacja krystalograficzna pomiędzy austenitem i martenzytem:

$$(111)_\gamma \parallel (0001)_\varepsilon \qquad \text{oraz} \qquad [10\bar{1}]_\gamma \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_\varepsilon$$

Przemianę $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ułatwiło odkształcenie plastyczna na zimno oraz zgniot fazowy, jednak i w tych przypadkach była ona poprzedzona wydzielaniem węglika $M_{23}C_6$. Potwierdza to porównanie ilości fazy ε po starzeniu zgniotowym w temperaturach 550°C i 700°C oraz obróbce cyklicznej według wariantu 400°C $\rightleftharpoons$ (-196°C), a także 850°C $\rightleftharpoons$ (-196°C).

Przemiany fazowe zachodzące podczas wyżarzania stali 5H17G17 można ująć następującym schematem:



Własności mechaniczne badanych stali zbliżone są do uzyskiwanych w stopowych stalach konstrukcyjnych. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie około 1300 MPa posiadała stal 5H15AG19 po walcowaniu na gorąco. W tym samym stanie technologicznym wytrzymałość na rozciąganie stali H15AG19 wynosiła około 1150 MPa, a stali 5H17G17 około 1000 MPa (tabl. 10).

Po przesycaniu z temperatury 1150°C w wodzie wytrzymałość na rozciąganie obydwu stali z azotem zmniejszyła się o około 300 MPa, a stali 5H17G17 o około 150 MPa (tablica 15). Występujące różnice wytrzymałości należy powiązać z różną zawartością atomów międzywęzłowych w roztworze stałym. Łączna zawartość węgla i azotu w stali 5H15AG19 wynosiła 0,79%, w stali 5H17G17 - 0,50%, a w stali H15AG19 - 0,36%.

W rozdziale 4 przy analizowaniu wpływu składników stopowych na wytrzymałość za pomocą metody "największego spadku" stwierdzono korzystny wpływ krzemu i manganu. Stal 5H15AG19 zawierała około 1,5% krzemu, można więc również przyjąć, że i ten pierwiastek wpłynął na umocnienie austenitu.

Zmiany własności mechanicznych podczas starzenia przeanalizowano szczegółowo dla stali 5H17G17 (tablica 21). Wzrost wytrzymałości do około 1000 MPa stwierdzono na próbkach starzonych w temperaturze 600°C w czasie 100, 250 i 500 godz. Jest to zakres wydzielania węglików $M_{23}C_6$ na dyslokacjach, przy czym proces ten nie dobiega do końca. Nawet po starzeniu w czasie 100 godz. stwierdzono około 6% węglika, a po 500 godz. - 7,13% węglika $M_{23}C_6$. Jednocześnie w strukturze pojawia się martenzyt δ. Po wygrzewaniu w czasie 100 godz. stwierdzono 26,4% fazy ε, a po 500 godz. około 43%. Umocnienie stali uzyskano w wyniku współdziałania procesu wydzielania węglika $M_{23}C_6$ w osnowie oraz martenzytu δ, przy czym ch rak-

terystyczne jest, że ilość węglików oraz fazy ε w strukturze nie odpowiada maksymalnym wartościom stwierdzonym w badanej stali.

Wytrzymałość na rozciąganie, wynoszącą około 1000 MPa, uzyskano również po starzeniu w temperaturze 700°C w czasie 12 godz., stosując gniot 10% (tablica 25). W strukturze stwierdzono około 67% fazy ε i około 5% węglika $M_{23}C_6$. Ponieważ jednak zbliżona ilość martenzytu występowała w próbkach starzonych w temperaturze 700°C w czasie 100 godz., których wytrzymałość na rozciąganie wynosiła około 830 MPa, umocnienie po starzeniu zgniotowym należy tłumaczyć przede wszystkim zwiększeniem gęstości dyslokacji osnowy a nie obecnością martenzytu ε w strukturze.

Na podstawie przedstawionej analizy można stwierdzić, że w stalach Cr-Mn poprawę wytrzymałości powinno uzyskiwać się przez umocnienie roztworu stałego pierwiastkami międzywęzłowymi oraz wzrost gęstości dyslokacji osnowy. Mało efektywne jest umocnienie wydzieleniami węglika $M_{23}C_6$. Proces ten powoduje zmiany składu chemicznego osnowy prowadzące do destabilizacji austenitu. Podczas chłodzenia może zajść przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Obecność martenzytu ε w strukturze oraz węglików $M_{23}C_6$ powoduje obniżenie własności plastycznych stali Cr-Mn. Potwierdzają to również wyniki wcześniejszych prac [74, 75].

Jak już stwierdzono, w obecnych warunkach technologicznych nie można liczyć na wytworzenie w kraju na skalę przemysłową stali Cr-Mn, zawierających do około 0,4% azotu. Jednocześnie należy uwzględnić fakt, że w stalach Cr-Mn z azotem podczas starzenia mogą tworzyć się płytkowe obszary pseudoperlitu niekorzystnie wpływające na własności mechaniczne.

W tej sytuacji umocnienie roztworu stałego oraz stabilizację austenitu winien zapewnić dodatek węgla. Jest to możliwe w stalach, od których nie wymaga się wysokiej odporności korozyjnej.

W stalach Cr-Mn odpornych na korozję wzrost wytrzymałości powinno uzyskiwać się w wyniku odpowiedniego ukształtowania struktury dyslokacyjnej austenitu w końcowych operacjach przeróbki plastycznej. Wymaga to jednak dokładnego poznania wpływu wielkości gniotu, temperatury odkształcania oraz sposobu chłodzenia na strukturę stali. Ograniczone są w tym zakresie możliwości przeniesienia wyników badań laboratoryjnych na warunki przemysłowe. Z kolei próby przemysłowe będą mogły być prowadzone po rozpoczęciu produkcji stali Cr-Mn na większą skalę.

Przeprowadzone próby eksploatacyjne wykazały przydatność stali 5H17G17 na elementy urządzeń technologicznych narażonych podczas pracy na działanie obciążeń mechanicznych, tarcia, atmosfery zawierającej związki siarki w temperaturach do 500°C.

8. WNIOSKI

1. Austenityczna stal Cr-Mn, dla której zaproponowano oznaczenie 5H17G17, charakteryzuje się dobrymi własnościami mechanicznymi, podwyższoną odpornością na ścieranie oraz spełnia wymagania stawiane stalom nierdzewnym. Austenit jest stabilny do temperatury około 500°C. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się wydzielanie węglika $M_{23}C_6$.

2. W procesie wydzielania węglika $M_{23}C_6$ w stali 5H17G17 można wyróżnić trzy podstawowe stadia:

- zarodkowanie na granicach ziarn płytkowych wydzieleń i łączenie ich w ciągłe pasma, przebiegające w temperaturach starzenia od około 450° do 600°C,
- wydzielanie na dyslokacjach i w całej objętości ziarn obserwowane podczas starzenia w zakresie temperatur od 600° do 800°C,
- koagulacja wydzieleń, a następnie ich stopniowe rozpuszczanie w osnowie γ, zachodzące podczas starzenia w temperaturze powyżej 800°C.

3. Skład chemiczny węglika $M_{23}C_6$ zmienia się w zależności od temperatury i czasu starzenia. Węgliki wydzielone w pierwszym okresie starzenia w temperaturze 600°C zawierały około 60% chromu, 11% manganu i 24% żelaza. Po 500 godz. starzenia stwierdza się wzrost koncentracji chromu w węgliku do około 68%, manganu do 12% i spadek ilości żelaza do około 15%. Dla wyższych temperatur starzenia różnice zawartości chromu i żelaza są mniejsze, zwiększa się natomiast udział manganu w węgliku.

4. Wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ w stali 5H17G17 powoduje obniżenie koncentracji węgla i chromu w osnowie do wartości, przy których podczas chłodzenia następuje przemiana martenzytyczna $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Faza ε tworzy się na błędach ułożenia, ma kształt wąskich, miejscami zniekształconych płytek. W badanej stali można wyodrębnić 3 stadia przemiany $\gamma \rightarrow \varepsilon$:

I - wstępne, w którym ilość fazy ε nie przekracza 10% i zmienia się nieznacznie ze wzrostem temperatury starzenia,

II - zasadnicze, w którym następuje intensywny przyrost fazy ε szczególnie podczas starzenia w temperaturze 700°C,

III - końcowe, w którym przyrost ilości fazy ε jest mniej intensywny, ustala się stan równowagi strukturalnej, a po starzeniu w temperaturze 900°C następuje zmniejszenie ilości fazy ε. Jest to związane z rozpuszczaniem węglika $M_{23}C_6$ w osnowie.

Przemianę martenzytyczną przyspieszała obróbka cykliczna 850°C $\rightleftarrows$ (-196°C) oraz starzenie zgniotowe.

5. Wysoką wytrzymałość zapewnia stali 5H17G17 umocnienie roztworu stałego węglem, azotem, manganem i krzemem, wzrost gęstości dyslokacji austenitu oraz wydzielanie węglików $M_{23}C_6$ na dyslokacjach. Wydzielenie węglików po granicach ziarn oraz występowania ε powoduje przede wszystkim obniżenie własności plastycznych stali.

6. Wprowadzenie do stali Cr-Mn azotu zmienia mechanizm wydzielania węglika $M_{23}C_6$ podczas starzenia. Zarodkujące na granicy ziarn płytkowe wydzielenia odchylają się od granicy, tworząc obszary podobne do perlitu w stalach węglowych. Ten typ reakcji wydzielania z przesyconego roztworu stałego określany jest jako rozpad komórkowy. Obszary objęte rozpadem komórkowym posiadają wyraźną granicę rozdziału od pozostałej części ziarna, zaś odległość pomiędzy płytkami oraz intensywność przemiany zwiększają się wraz z podniesieniem temperatury przesycania. Zapoczątkowania podczas starzenia w temperaturze 700°C wydzielania węglików w całej objętości ziarna hamuje reakcję rozpadu komórkowego i prowadzi do stopniowego zaniku układów płytkowych.

7. Zakres temperatur przeróbki plastycznej na gorąco stali Cr-Mn zawiera się w przedziale od 1200° do 950°C. Dobrze przerabiały się plastycznie stale, dla których równoważnik chromu nie przekraczał 20%.

8. Dalsze badania nad stalami Cr-Mn powinny koncentrować się przede wszystkim na następujących problemach:

a) opracowaniu procesów technologicznych pozwalających wytwarzać w sposób ekonomiczny wyroby hutnicze,
b) opracowaniu charakterystyk odporności korozyjnej i żaroodporności,
c) opracowaniu składu chemicznego i technologii wytwarzania stali Cr-Mn o strukturze wielofazowej np. $\gamma + \varepsilon$ + węgliki; $\gamma + \alpha + \varepsilon$, o własnościach mechanicznych wyższych od uzyskanych w stalach o stabilnej strukturze austenitu.

9. LITERATURA

[1] Schmidt W.: Arch. Eisenhüttenw., 3, 293, 1929/30.
[2] Parr J.G.: J. Iron Steel Inst., 171, 136, 1952.
[3] Christian J.W.: Proc. Roy. Soc. A., 206, 51, 1951.
[4] Otto H.M.: A. Metall., 5, 154, 1957.
[5] Cina B.: A. Metall., 6, 748, 1958.
[6] Kelly P.M.: A. Metall., 13, 635, 1965.
[7] Venables J.A.: Phil. Mag., 7, 35, 1962.
[8] Schumann H.: Neue Hütte, 10, 429, 1965.
[9] Łysak Ł.J., Nikolin B.J.: Fiziczieskije osnowy tiermiczieskoj obrabotki stali, Tiechnika, Kijew 1975.
[10] Seeger A.: Z. Metallkunde, 44, 243, 1953.
[11] Gorczyca S.: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i odlewnictwo, z. 18, Kraków 1967.
[12] Bogaczew J.N., Egolajew W.F.: Struktura i swoistwa żelazomargancewych spławow, Mietałłurgija, Moskwa 1973.
[13] Chimuszin F.F.: Nierżawiejuszczije stali, Mietałłurgizdat, Moskwa 1969.
[14] Berger R.: ATB, Metallurgie, 2, 1974.
[15] Champin B. i inni: Rev. Metall., 5, 1972.
[16] Kalwas W. i inni: Hutnik, 47, 1961.
[17] Malinow L.S. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obrab. Miet., 12, 1971.
[18] Bannych O.A.: Mietałłowied. Tierm. Obrab. Miet., 7, 1980.
[19] Schwarz A.: Struktura i własności austenitycznych stali manganowo-chromowych. Praca doktorska, AGH Kraków 1980.
[20] Hetmańczyk M. i inni: Sprawozdanie z badań w ramach problemu MR-I-22, Katowice 1976, 1977, 1978, 1979 (niepublikowane).
[21] Schmidt W., Legat H.: Arch. Eisenhüttenw., 10, 297, 1936-37.
[22] Schafmeister P., Ergang R.: Arch. Eisenhüttenw., 12, 507, 1939.
[23] Hsiao Chi-Mei, Dulis E.I.: Trans. ASM, 50, 1958.
[24] Binder W.: Trans. ASM, 41, 1301, 1951.
[25] Hull D.: Dyslokacje. PWN, Warszawa 1982.
[26] Pietrow Ju.N.: Diefiekty i bezdiffuzionnoje priewraszczienije stali, Naukowa Dumka, Kijów 1978.
[27] Coulomb P.: Tekstura w metalach o sieci regularnej, PWN, Warszawa 1977.
[28] Gorczyca S., Malkiewicz T.: PAN, Oddział w Krakowie. Prace Komisji Nauk Technicznych Metalurgia, 3, 1967.
[29] Charnock W., Nutting J.: Metall. Sc. Journal, 1, 1967.
[30] Schuman H.: J. Kristall und Techn., 9, 1974.

[31] Wołosewicz P.Ju. i inni: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 42, 2, 1976.
[32] Gridniew W.N. i inni: Wlijanie legirowanija na EBU spławow na osnowie Fe-Mn-Cr. Ogólnozwiązkowe sympozjum nt.: "Stali i spławy kriogiennoj tiechniki", Batumi 1975.
[33] Gorczyca S., Schwarz A.: Hutnik, 8-9, 1981.
[34] Wołosewicz P.Ju. i inni: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 40, 1975.
[35] Banow R.M., Złotewa G.Z.: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 2, 1977.
[36] Remy L.: Acta Metall., 25, 1977.
[37] Gorczyca S., Mazela B.: Arch. Hutnictwa, 12, 1967.
[38] Czajka E., Rossard C.: Arch. Hutnictwa, 15, 1970.
[39] Goldschmidt H.J.: Interstitial alloys, Londyn Butterworths, 1967.
[40] Czyrska-Filemonowicz A., Malkiewicz T.: Arch. Hutnictwa, 22, 4, 1977.
[41] Barcik J., Skuza K.: Arch. Hutnictwa, 26, 2, 1981.
[42] Levis M.H., Hattersley B.: Acta Metall., 13, 1965.
[43] Beckitt F.R., Clark B.R.: Acta Metall., 15, 1967.
[44] Koch W.: Metallkundliche Analyse, Düsseldorf 1965.
[45] Henry G. i inni: Circ. Inf. Techn., 4, 1976.
[46] Goldschmidt H.J.: J. Iron Steel Inst., 160, 1948.
[47] Philibert J.: Memories Scientifiques de la Reve de Metallurgie, 8, 1961, Publication IRSID.
[48] Staclelmaier H.H.: Metall., 5, 1963.
[49] Colombier L., Hochman J.: Aciers inoxydables, asiers refractaires, Paryż 1965.
[50] Singhal L.K.: Met. Trans., 2, 1971.
[51] Singhal L.K., Martin J.W.: Acta Metall, 15, 1968.
[52] Keeg G.R., Silcock J.M.: Metals Science J. 6, 47, 1972.
[53] Łarikow Ł.N., Szmatko O.A.: Jaczeistyj raspad pieriesyszczciennych twiordych rastworow, Izd. Naukowa Dumka, Kijów 1976.
[54] Hsiao Chi-Mei, Dulis E.J.: Trans. ASM, 49, 1957.
[55] Hsiao Chi-Mei, Dulis E.J.: Trans. ASM, 50, 1958.
[56] Hsiao Chi-Mei, Dulis E.J.: Trans. ASM, 52, 1960.
[57] Tu K.N., Turnbull D.: Acta Metall., 15, 2, 1967.
[58] Blanc G. i inni: Mem. Sc. Rew. Metall, 70, 7-8, 1973.
[59] Parr J.G.: Acta Cryst, 5, 6, 1952.
[60] Łysak Ł.J., Nikolin B.J.: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 17, 1, 1964.
[61] Schmidt W.: Arch. Eisenhuttenw., 3, 4, 1929.
[62] Venables J.: J. Iron Steel Inst. 2, 1961.
[63] Bogaczew J.N. i inni: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 25, 1968.
[64] Schumann H.: Arch. Eisenhuttenw., 4, 38, 1967.
[65] Jerszowa Ł.S.: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 15, 1963.
[66] Malinow Ł.S., Konop-Ljaszko W.J.: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 3, 1982.
[67] Malinow Ł.S. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 1, 1970.
[68] Łysak Ł.J., Nikolin B.J.: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied., 1, 1967.
[69] Jerszowa Ł.S., Bogaczew J.N.: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied. 13, 1960.

[70] Makogon Ju.N., Nikolin B.J.: Fiz. Mietałł. i Mietałłowied. 33, 6, 1972.
[71] Schumann H.: Z. Metallkunde, 56, 3, 1965.
[72] Schumann H., Heider F.: Neue Hütte, 8, 7, 1963.
[73] Malinow Ł.S., Konop B.J.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 8, 1978.
[74] Uljanin E.A. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 9, 1976.
[75] Bannych O.A. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 7, 1969.
[76] Kownieristyj Ju.U. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 4, 1971.
[77] Sorokina N.A. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 2, 1974.
[78] Gulajew W.N. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 1, 1974.
[79] Bannych O.A.: Wysokoprocznyje, niemagnitnyje spławy, Nauka, Moskwa 1973.
[80] Yoshida H. i inni: Trans. Iron Steel Inst. Jap., 11, 1971.
[81] Goldsztajn M.J. i inni: Fiz. Mietałł. Mietałłowied., 41, 1, 1976.
[82] Pridancew M.W., Tałow N.P., Lewin F.Ł.: Wysokoprocznyje austenitnyje stali, Izd. Mietałłurgija, Moskwa 1969.
[83] Goldsztajn J.E. i inni: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 3, 1982.
[84] Demestre J. i inni: Rew. Metall, 5, 1970.
[85] Hoshino U.: Steel Furn. Monthly, 9, 5, 1974.
[86] Raszew C.W. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 5, 1981.
[87] Yoshida H., Koike K.: Trans. Iron Steel Inst. Jap., 4, 1970.
[88] Morozow Ju.A. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 4, 1974.
[89] Hetmańczyk M. i inni: Ochrona przed korozją, 6, 1979.
[90] Hetmańczyk M. i inni: Ochrona przed korozją, 7, 1977.
[91] Łaskawiec J.: Wpływ składu chemicznego stali Cr-Mn na przebieg procesów ich utleniania". Praca doktorska, Politechnika Śląska, 1980.
[92] Kartaszowa M.J., Bannych O.A.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 2, 1971.
[93] Bannych O.A.: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 2, 1982.
[94] Kadzuchis J.M., Isao M., Takajukis S.: J. Iron Steel Inst. Jap., 10, 1969.
[95] Boczarow A.N., Borzdyka A.M.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 1, 1971.
[96] Kownieristyj Ju.U. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 4, 1971.
[97] Niżelskij P.E. i inni: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 6, 1974.
[98] Sorokina N.A. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 12, 1974.
[99] Irwin J.J. i inni: J. Iron Steel Inst., 2, 1961
[100] Kusaka K. i inni: J. Iron Steel Inst., 48, 1962.
[101] Sotniczenko A.L., Jarkowoj W.S.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet. 3, 1975.
[102] Tawadze F.N. i inni: Akad. Nauk SSSR, Zaszczita mietałłow, Moskwa 1968.
[103] Kunsay P. i inni: A vasipari kutato intezet eukonyve, 1973.
[104] Pobożil F.: Neue Hütte, 10, 1969.
[105] Werner K.A., Doronina E.W.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 9, 1976.
[106] Yoshimura H. i inni: T. Iron Steel Inst. Jap., 16, 2, 1976.

[107] Pobożil F.: Hutnicke Listy, 6, 1972.

[108] Stiepanow G.A., Burcew E.J.: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 3, 1971.

[109] Malinow L.S. i inni: Mietałłowied. Tierm. Obr. Miet., 12, 1971.

[110] Nalimow W.M., Czernowa W.A.: Statystyczne metody planowania doświadczeń eksperymentalnych. WNT, Warszawa 1967.

[111] Ackoff R.L.: Decyzje optymalne w badaniach stosowanych. PWN, Warszawa 1969.

[112] Mańczak K.: Technika planowanie eksperymentu. WNT, Warszawa 1976.

[113] Grikurow G.H. i inni: Izw. Akad. Nauk SSSR, ser. Mietałły, 1, 1975.

[114] Farnik M. i inni: Sprawozdanie z prácy badawczej, Huta Batory, Chorzów, 1980 (niepublikowane).

[115] Rygulski T.: Badania przy użyciu plastometru skrętnego stali typu ferchroman. Praca dyplomowa magisterska, Wydział Metalurgiczny Politechniki Śląskiej, Katowice, 1977 (niepublikowana).

[116] Ryś J.: Metalografia ilościowa, Skrypt AGH, Kraków 1982.

[117] Babicz B.K. i inni: Dieformacionnoje starienije stali. Izd. Mietałłurgija, Moskwa 1972.

[118] Barcik J.: Proces wydzielania fazy σ w chromowo-niklowych stalach austenitycznych. Prace naukowe Uniwersytetu Śląskiego nr 340, Katowice 1979.

[119] Sims Ch.T., Hagel W.C.: The superalloys, J. Willey, New York, 1972.

[120] Goldsztejn M.I., W.M. Farber: Dispiersjonnoje uprocznienije stali, Metałłurgija, Moskwa 1979.

[121] Tkaczyk St.: Odwrotna przemiana martenzytyczna w warunkach zmiennych szybkości nagrzewania i jej wpływ na własności stali typu Cr-Mn-Ni-N. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Nr 734, Gliwice 1982.

STRESZCZENIE

Przeanalizowano wpływ składu chemicznego oraz technologii na strukturę i własności austenitycznych stali Cr-Mn. Stale te charakteryzują się niekonwencjonalnymi własnościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. Stosowane w wysokoprzemysłowych krajach, nie są wytwarzane dotychczas w Polsce.

W pierwszym etapie wykonano 3 serie wytopów przechodząc od warunków laboratoryjnych do wytopów przemysłowych. Pozwoliło to na ustalenie składów chemicznych austenitycznych stali Cr-Mn oraz zebranie doświadczeń technologicznych. Badania zmian struktury w procesach obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej wykonano na stalach oznaczonych symbolami 5H17G17, 5H15AG19 oraz H15AG19. We wszystkich stalach po przesycaniu stwierdzono strukturę austenityczną z pewną ilością węglików $M_{23}C_6$. Nie ujawniono natomiast faz martenzytycznych.

Proces wydzielania węglika $M_{23}C_6$ przebiega w stali 5H17G17 podobnie jak w stalach Cr-Ni. W stalach 5H15AG19 oraz H15AG19, zawierających dodatek azotu, stwierdzono po starzeniu w temperaturze 500 - 800^{o}C obszary rozpadu komórkowego.

W wyniku wydzielania węglika $M_{23}C_6$ zmniejsza się w roztworze ilość węgla i chromu. Konsekwencją tego jest destabilizacja austenitu prowadząca do przemiany martenzytycznej $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Przemianę tę przyspieszają odkształcenia plastyczne oraz cykliczna obróbka cieplna. Martenzyt ε obniża własności plastyczne stali 5H17G17. Przyrost własności wytrzymałościowych uzyskano w wyniku umocnienia roztworu stałego węglem i azotem oraz zwiększenia gęstości dyslokacji po odkształceniu plastycznym na zimno. Badane stale zaliczyć można do grupy stali nierdzewnych.

РЕЗЮМЕ

В статье проведен анализ влияния химического состава и технологии на структуру и свойства Cr-Mn аустенитических сталей. Эти стали характеризуются неконвенциональными механическими и физико-химическими свойствами применяемые в высокоразвитых странах, но до сих пор в Польше не выпускались.

На первом этапе проведены 3 серии выплавки переходя от лабораторных условий к промышленным выплавкам. Это дало возможность определить химические составы Cr-Mn сталей, а также преобрести технологический опыт. Исследования изменения структуры в процессе термической и термо-пластической обработки произведены на сталях обозначенных симболами 5Х17Г17, 5Х15ЛГ19, Х15АГ19. Во всех сталях после закалки обнаружена аустенитическая структура с некоторым количеством карбидов $M_{23}C_6$. Не обнаружено однако мартензитных фаз.

Процесс выделения карбида $M_{23}C_6$ протекает в стали 5Х17Г17 как в сталях Cr-Ni В сталях 5Х15АГ19 и Х15АГ19 содержащих примесь азота обнаружено после старения в температуре 500–800°С области ячейкового распада.

В результате выделения карбида $M_{23}C_6$ уменшается в растворе количество углерода и хрома. Следствием этого является дестабилизация аустенита ведущего к мартензитному превращению $\gamma \rightarrow \varepsilon$. Это превращение ускоряют пластические деформации а также циклическая термообработка. Мартензит ε понижает пластические свойства стали 5Х17Г17. Увеличение стойкостных свойств получено в результате укрепления постоянного раствора углеродом и азотом а также увеличена плотность дислокации после холодной пластической деформации. Исследуемые стали можно зачислить к группе нержавеющих сталей.

SUMMARY

The influence of chemical composition and technology on the structure and properties of austenitic Cr-Mn steels has been anelysed in the paper. These steels reveals particular mechanical and physic-chemical properties and they are used in advanced countries, but have not been produced in Poland so far.

At the first stage three series of melts have been carried out, starting from laboratory to industrial conditions. A result, the chemical composition of some austenitic Cr-Mn steels could have been selected and technological experience could have been gathared. The analysis of structural changes during heat treatment and thermo-mechanical treatment in steels denoted by symbols: 5H17G17, 5H15AG19 and H15AG19, has been cerried out. After solution heat treatment, the austenitic structure with certain amount of $M_{23}C_6$ carbides has been detected. No martensitic phases have been observed.

The $M_{23}C_6$ carbide precipitation process takes place in 5H17G17 steel similarly to thad observed in Cr-Ni steels. After ageing in 500-800°C temperature range, in 5H15AG19 and H15Ag19 grades containing nitrogen, some areas of grain boundary reaction have been found.

As a result of $M_{23}C_6$ carbide precipitation the concentration of carbon and chromium in solid solution diminishes. That leads to destebilization of austenite and finally, to $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensite transformation. The mentioned transformation can be accelereted by plastic deformation as well as by cyclic heet treatment. The prasence of ε - martensite deteriorate plastic properties of 5H17G17 steel.

The obtained increase of mechanical properties can be explained as an effect of carbon and nitrogen solution strenghteining as well as a result of increaeing of dislocation density by cold working.

The examined steels can be included to the group of stainless steels.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3353/83/25

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.