

ZUŻYCIE EROZYJNO-KOROZYJNE STALIWA Cr-Ni-Mo Z DODATKAMI PIERWIASTKÓW MIĘDZYWĘZŁOWYCH

Zenon PIROWSKI, Andrzej GWIŹDŹ, Jerzy TYBULCZUK
Instytut Odlewnictwa w Krakowie

1. Wstęp

Stale ferrytyczno-austenityczne (FA), tzn. stale o strukturze składającej się zasadniczo z dwóch faz: ferrytycznej i austenitycznej zajmują szczególną pozycję wśród chromowo-niklowych stali odpornych na korozję. Bardzo często nazywane są one stalami austenityczno-ferrytycznymi, półferrytycznymi, dwufazowymi lub dupleksowymi.

Ferrytyczno-austenityczne staliwa znajdują zastosowanie między innymi na korpusy, wirniki, kierownice pomp, a w postaci odkuwek – na wały pomp wtryskowych i pomp wody morskiej. Zdecydowanie wzrasta zainteresowanie tym tworzywem takich gałęzi przemysłu jak: celulozowo papierniczy, koksowniczy, chemiczny, petrochemiczny, spożywczy, wydobywczy ropy naftowej i gazu ziemnego zwłaszcza w rejonach nadmorskich. Tak więc podjęcie badań nad procesem zużycia erozyjno-korozyjnego tych tworzyw jest ze wszech miar celowym.

Wzrastające w ostatnim okresie zainteresowanie stopami ferrytyczno-austenitycznymi jako tworzywami z jednej strony o dobrych właściwościach mechanicznych i odporności na korozję, a z drugiej znajdujących zastosowanie na elementy maszyn i urządzeń narażonych na zużycie erozyjne i erozyjno-korozyjne (wirniki pomp, łopatki turbin, elementy rurociągów), skłoniły autorów pracy do podjęcia badań odporności staliwa FA na ten rodzaj zużycia.

Przedmiotem zainteresowania była rola jaką odgrywają dodatki stopowe staliwa Cr-Ni-Mo tworzące z żelazem roztwory międzywęzłowe (węgiel, azot i bor).

Jako materiał do badań wytypowano staliwo o następującym składzie bazowym: 1,0%Si, 1,7%Mn, 26 %Cr, 5%Ni i 3%Mo.

Skład chemiczny tego staliwa uzupełniano przez wprowadzanie dodatków węgla, azotu i boru. Ilość tych dodatków przewidziano na 3 różnych poziomach. Pierwszy poziom to najniższa możliwa do uzyskania w danych warunkach zawartość. Poziom drugi (średni) to dla węgla – 0,10%, dla azotu – 0,25%, a dla boru – 0,04%. Poziom najwyższy to odpowiednio: 0,20%C, 0,50%N i 0,08%B. Ogółem wykonano 27 wytopów różniących się ilością tych dodatków.

2. Rola węgla, azotu i boru w kształtowaniu się struktury badanych stopów

Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały istotny wpływ pierwiastków międzywęzłowych zarówno na ilość ferrytu w strukturze, jak też na jego morfologię. Zglądy trawiono w odczynniku BII, który w staliwie chromowo-niklowo-molibdenowym barwi ferryt, natomiast austenit pozostawia nie zabarwiony [3].

Gdy w staliwie Cr26Ni5Mo3 zawartość węgla nie przekracza 0,03% struktura stopu składa się głównie z ferrytu (rys. 1). Mimo zastosowania dużej szybkości krzepnięcia obserwuje się tu duże ziarna tej fazy. Niewielka ilość austenitu (ok. 10%) tworzy po ich granicach cienkie łańcuchy złożone z drobnych wydzieleni. Niektóre z nich rozrastają się w głąb ziaren ferrytu tworząc rząd wzajemnie równoległych igieł. Wewnątrz ziaren ferrytu pojawiają się również pojedyncze, drobne, często iglaste wydzielenia austenitu. Wydzielenia węglików obserwuje się tylko sporadycznie.

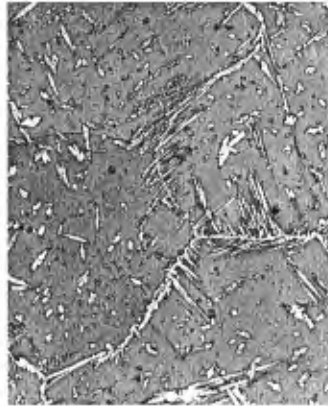


Figure 1. Microstructure of the cast steel Cr26Ni5Mo3 (0,03%C, 0,08%N, 0,004%B), 100 x

Dodatek boru powoduje wzrost ilości austenitu i zdecydowane zmniejszenie wielkości ziaren ferrytu praktycznie pozbawionych wewnątrz wydzieleni austenitu,

którego łańcuchy po granicach ziaren ferrytu stają się coraz grubsze, ale tworzące je pojedyncze wydzielenia nie zmieniają swego charakteru i wielkości, chociaż przy zawartości ok. 0,1%B pojawiają się też duże wydzielenia płytkowe. Dodatek boru sprzyja wydzieleniu się na granicach ferryt/austenit nieco większej ilości drobnych wydzieleni węglkowych.

Azot wprowadzony do staliwa Cr26Ni5Mo3 zdecydowanie zwiększa ilość austenitu, nawet do 70% przy zawartości ok. 0,5%N i 0,03%C. Gdy ilość azotu w stopie nie przekracza 0,3% to charakter wydzieleni austenitu nie ulega zmianom. Zwiększa się natomiast ilość i wielkość igieł austenitu. Zajmują one coraz większy obszar kosztem pół ferrytu. Jednak, gdy zawartość azotu wynosi ok. 0,5%, to austenit rozrasta się tak bardzo, że poszczególne wydzielenia łączą się ze sobą pozostawiając dla ferrytu jedynie niewielkie, równomiernie rozmieszczone pola o bardzo nieregularnych kształtach.

Z punktu widzenia struktury badanego staliwa podobny skutek jak zwiększenie zawartości azotu do ok. 0,5% powoduje dodanie boru (już od 0,04%) przy zawartości ok. 0,25%N. Zwiększenie wówczas zawartości azotu do 0,5% nie wpływa już w istotny sposób na charakter struktury, a jedynie jeszcze bardziej zmniejsza ilość ferrytu. Dodatki boru w tym przypadku powodują jednak zwiększenie ilości węglków.

Dodatek 0,1% węgla do staliwa Cr26Ni5Mo3 wpływa podobnie jak dodatek ok. 0,04% boru lub ok. 0,25% azotu, z tym, że mniej sprzyja krystalizacji austenitu niż azot i nie rozdrabnia struktury tak jak bor. Dopiero dodatkowe wprowadzenie boru powyżej 0,04% i/lub ok. 0,25% azotu zdecydowanie tę strukturę rozdrabnia.

Wzrost natomiast zawartości azotu do ok. 0,5% ogranicza ilość ferrytu poniżej 20%.

Zwiększenie ilości węgla do ok. 0,2% spowodowało znaczne zwiększenie ilości ferrytu (do 78%) w porównaniu ze staliwem o zawartości ok. 0,1%C. Zdecydowanie zwiększyła się też ilość wydzieleni węglików. Zwiększenie zawartości boru w tym przypadku nie wprowadziła zauważalnych istotnych zmian struktury. Natomiast azot zdecydowanie sprzyja krystalizacji austenitu i ogranicza ilość węglików (rys. 2).

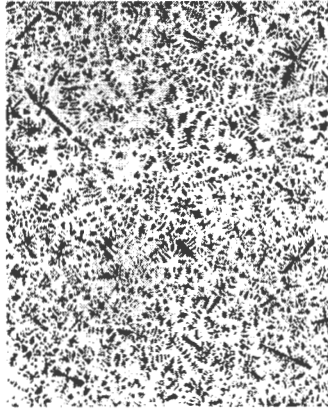


Figure 2. Microstructure of the cast steel Cr26Ni5Mo3 (0,20%C, 0,54%N, 0,075%B) 100 x

3. Zużycie erozyjno-korozyjne

Istotny wpływ struktury staliwa Cr26Ni5Mo3 na jego zużycie erozyjno-korozyjne w środowisku jonów chlorkowych wykazano wykonując badania laboratoryjne przy użyciu urządzenia własnej konstrukcji [1]. Duża wartość współczynnika korelacji przedstawionej na rysunku 3. zależności szybkości zużycia od ilości ferrytu, determinowanej obecnością pierwiastków międzywęzłowych, świadczy o ich znaczącej roli w ograniczaniu procesu niszczenia erozyjnego. Pierwiastki te, a zwłaszcza azot, zwiększają ilość odporniejszego na zużycie austenitu.

Wyjątek stanowią wyróżnione na wykresie stopy zawierające 0,2% węgla, ale bez dodatku azotu, w których ilość wydzielonych węglików jest znacznie większa niż w innych badanych gatunkach staliwa. Zatem nie można ich traktować już jako stopy dwufazowe (FA), gdyż istotny staje się udział trzeciej fazy (węglkowej). Z tego też względu przeprowadzając analizę ilościową wpływu roztworów stałych na odporność erozyjną staliwa, pominięto dane uzyskane dla tych stopów.

W pracy [2] szeroko omówiono rolę międzywęzłowych dodatków stopowych w procesie kształtowania struktury stopów dwufazowych. Przyjmując odpowiednio współczynniki 21, 16 i 7 dla węgla, azotu i boru wyznaczono wspólny ekwiwalent tych dodatków (Ni^*_{eq}) będący częścią ekwiwalentu (równoważnika) niklu. Ponieważ stała jest zawartość innych dodatków stopowych w badanym staliwie, na wartość równoważników chromu i niklu wpływają tu praktycznie pierwiastki międzywęzłowe. Zatem

struktura odlanych stopów zależy od parametru Ni^{*}_{eq} . Wyznaczona więc zależność szybkości zużycia erozyjnego od tej wielkości określa rolę dodatków międzywęzłowych w zwiększeniu odporności staliwa Cr26Ni5Mo3 w procesie niszczenia erozyjno-korozyjnego w środowisku jonów chlorkowych. Wykres zamieszczony na rysunku 4. oraz przeprowadzona analiza regresyjna potwierdzają silny związek pomiędzy tymi własnościami badanych tworzyw.

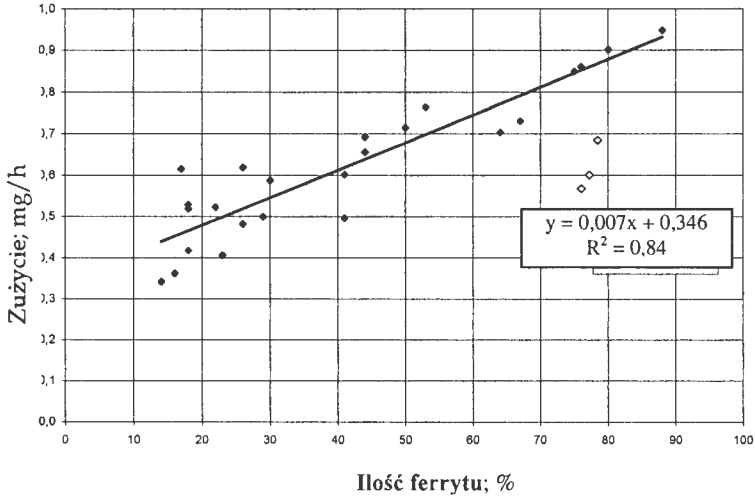


Figure 3. Influence of the structure on erosive-corrosion wear of cast steel Cr26Ni5Mo3

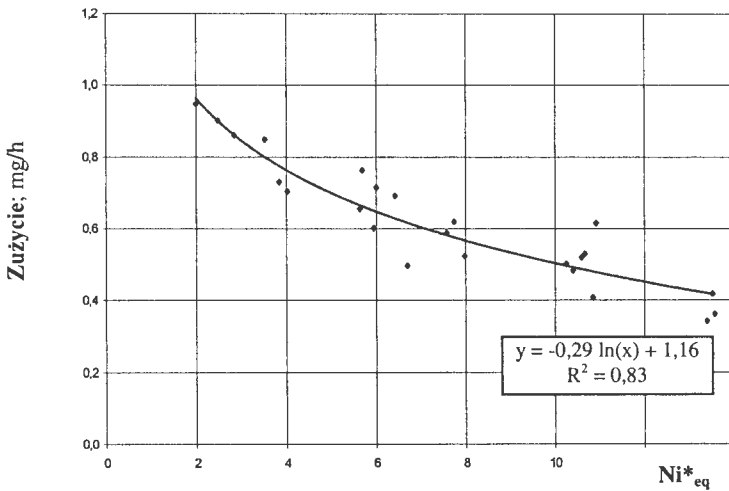


Figure 4. Influence of interstitial elements on the erosive-corrosive wear rate of cast steel Cr26Ni5Mo3 in the chloride ions environment

Wnioski

Szybkość procesu zużycia erozyjno-korozyjnego staliwa dwufazowego zależy z jednej strony od ilości ferrytu, a z drugiej od morfologii jego wydzielen. W stopach FA bardziej odpornych na zużycie erozyjne wydzielenia tej fazy winny być drobne i stosunkowo nieliczne. Najlepiej, gdy są rozmieszczone wewnątrz ziaren austenitu. Niekorzystne natomiast są duże wydzielenia zwłaszcza rozłożone wokół ziaren austenitu. Taka morfologia wydzielen sprzyja podmywaniu, a w konsekwencji wypłukiwaniu bardziej odpornych na erozję ziaren austenitu. Efekt ten przedstawia rysunek 5.

W stanie lanym ograniczeniu ilości ferrytu w badanym staliwie sprzyja, choć w różnym stopniu, wprowadzenie dodatków pierwiastków międzywęzłowych. Największą rolę odgrywa tu azot, a następnie bor. Również działanie węgla jest podobne, ale zbyt duża jego zawartość prowadzi do nadmiernego wydzielenia węglików i zwiększenia ilości ferrytu. Obecność węglików, choć zmniejsza zużycie erozyjne, to jest niekorzystna z punktu widzenia odporności staliwa dwufazowego na korozję wżerową.

Pierwiastki międzywęzłowe powodują znaczne rozdrobnienie struktury. Silne działanie w tym kierunku stwierdzono zwłaszcza przy wprowadzaniu boru. Jednak w żadnym z badanych stopów ferryt, w zasadniczej swej ilości, nie występuje w postaci drobnych wydzielen rozmieszczonych wewnątrz ziaren austenitu. Odpowiednia zawartość pierwiastków międzywęzłowych prowadzi jedynie do krystalizacji wielu drobnych wydzielen ferrytu, ale o rozłożeniu międzyden-drytycznym.

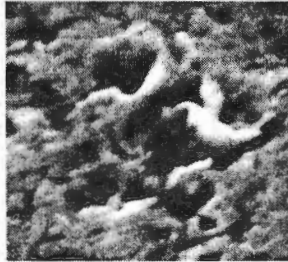


Figure 5. The erosion of the ferrite round a small separates of austenite in alloys with high-ferrite content [4]

Być może korzystny

byłyby tu wpływ obróbki cieplnej, ale przy realizacji niniejszej pracy szerzej nie zajmowano się tym zagadnieniem.

Literatura

1. Pirowski Z. i in., Krajowa Konferencja „Dobór i eksploatacja materiałów inżynierskich”. Jurata 1997, Ref 47, s. 313–318.
2. Pirowski Z., Tybulczuk J. Uhl W., Delta ferrite in the structure of alloy cast steel Cr-Ni-Mo with additions of the interstitial elements; Acta Metallurgica Slovaca, Koszyce, 2/1999, s. 333.
3. Radzikowska J., Raport Nr 48/KBM/99 Zespołu Laboratoriów Badawczych Instytutu Odlewnictwa; Kraków 1999.
4. Kędziński Z. i in., Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej wykonanej w ramach zlecenia Instytutu Odlewnictwa; Kraków 1999.

Recenzował: prof. dr hab. inż. Zbigniew Górny