

Коррозионные свойства мартенситно-стареющих сталей с различным типом упрочнения после двойного старения

03, март 2014

DOI: 10.7463/0314.0699856

Тарасенко Л. В., Унчикова М. В.

УДК 669.14.018.8

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

lt1959@rambler.ruuncikova_mv@mail.ru**Введение**

В настоящее время в различных отраслях промышленности находят широкое применение тензометрические электронные весы, метрологические характеристики которых определяются свойствами силоизмерительного упругого элемента (СУЭ). С учетом условий эксплуатации материал СУЭ должен обладать высоким сопротивлением малым пластическим деформациям в сочетании с необходимым уровнем ударной вязкости при климатических колебаниях температуры и стойкостью к атмосферной коррозии. Надежность и долговечность упругого элемента определяются составом сплава и микроструктурой, формирующейся в процессе изготовления детали. Таким образом, достижение высоких рабочих характеристик СУЭ возможно благодаря комплексному решению задачи: выбору материала и разработке технологического процесса.

Для повышения надежности и долговечности СУЭ было предложено [1] для их изготовления взамен углеродистых сталей с покрытием использовать высокопрочные мартенситно-стареющие хромоникелевые стали систем легирования Fe-Cr-Ni-Mo-Ti (ЭП678) и Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb (ЭП817), разработанные для авиационной промышленности [2]. Для достижения оптимального сочетания прочности, ударной вязкости и коррозионной стойкости после закалки применяют старение в области перестаривания, когда наряду с образованием упрочняющих фаз происходит обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение. Наличие аустенита, с одной стороны, увеличивает надежность детали, повышает трещиностойкость [3, 4], но, с другой стороны, вызывает снижение релаксационной стойкости и увеличивает неупругие эффекты [5], поэтому в структуре сталей для СУЭ присутствие аустенита недопустимо. В связи с этим старение необходимо проводить при

более низких температурах и режим термической обработки должен соответствовать области недостаривания, исключающей образование ревертированного аустенита.

Для улучшения комплекса механических и коррозионных свойств в данной работе по аналогии с дисперсионно-твердеющими сплавами на основе алюминия, никеля, титана предлагается использовать двойное старение, включающее основное старение и дополнительное, более низкотемпературное.

Цель настоящей работы – изучение влияние двойного старения на структуру и свойства сталей 06X14H6Д2МБТ (ЭП817) и 03X11H10M2T (ЭП678).

Материал и методика исследований. Исследования проводили на сталях промышленных плавок, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сталей

Марка стали	Содержание элементов, %						
	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Nb
06X14H6Д2МБТ	0,06	13,5	5,2	1,4	2,2	0,08	0,3
03X11H10M2T	0,02	10,8	9,78	2,08	-	0,84	-

Образцы изготавливали из горячекатаных прутков. Термическая обработка стали ЭП678 включала следующие операции: закалка от 830 °С, основное старение при 530 °С в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе, дополнительное старение при 500 °С. Для стали ЭП817 после закалки от 1000 °С и обработки холодом при -70 °С в течение 2 ч для уменьшения остаточного аустенита [4] проводили основное (450 °С и 475 °С) и дополнительное (400 °С) старение в течение 2 ч с охлаждением на воздухе.

Измерение твердости металлов по Роквеллу HRC₃ проведено на приборе ТК-2М в соответствии с ГОСТ 9013-59.

Контроль количества аустенита на разных этапах проведения термообработки осуществляли с помощью рентгеноструктурного анализа образцов на компьютеризированном аппарате ДРОН-4 в кобальтовом K_α-излучении. Дифракционные отражения фиксировались в интервале углов 2θ=50-54 °, в диапазоне которых находятся отражения от плоскости (110) мартенсита и (111) аустенита. Рентгеноструктурные исследования включали также определение параметра кристаллической решетки, измерение ширины и изучение профиля линии (220)_α.

Металлографический анализ образцов проводили на микроскопе Leitz Metallovert с

передачей изображения на монитор компьютера. Образцы предварительно подвергали электролитическому травлению в 5 % растворе HF с плотностью тока 0,5 А/см². Продолжительность травления составляла 20 с.

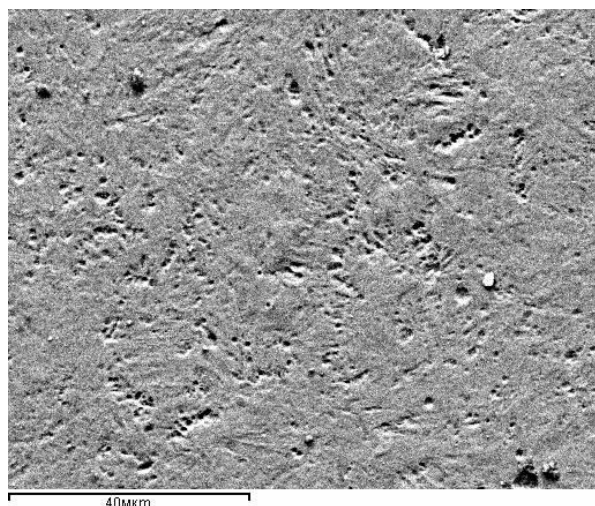
Локальный химический состав после основного и дополнительного старения определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе CamScan 4DV.

Коррозионную стойкость оценивали по критическим точкам анодной поляризационной кривой. Потенциодинамические испытания проводили в хлорсодержащем электролите 0,01н. NaCl. Анодные поляризационные кривые снимали с рабочей поверхности площадью в 1 см² на потенциостате П-5848 в режиме автоматической развертки потенциала со скоростью 0,25 мВ/с. Остальную поверхность образца изолировали лаком, устойчивым к ионам хлора. Анодные поляризационные кривые последовательно снимали на трех гранях каждого образца. Подготовка поверхности образцов для исследований коррозионной стойкости включала механическое шлифование, электролитическое травление для удаления наклепанного слоя, промывку этиловым спиртом.

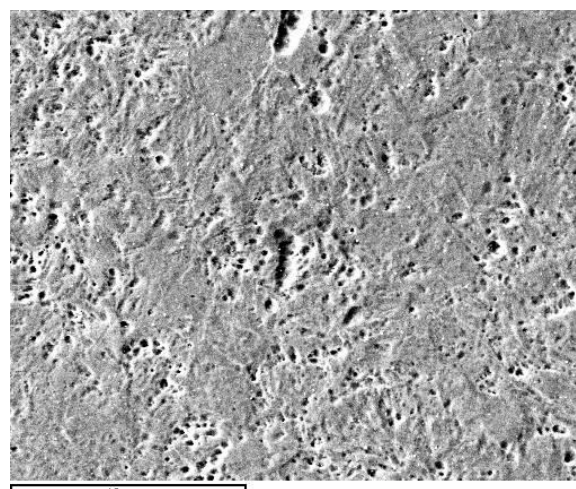
Результаты исследований и их обсуждение. Твердость образцов стали ЭП678 после двойного старения по режиму 530 °С + 500 °С повысилась от 39,5 до 40,5 HRC₃. На образцах стали ЭП817 в результате проведения двойного старения по режиму 450 °С + 400 °С наблюдался прирост твердости от 40 до 42 HRC₃, а после старения 475 °С + 400 °С – от 38,5 до 40,5 HRC₃. Таким образом, двойное старение привело к дополнительному упрочнению как стали ЭП678, так и стали ЭП817.

Причиной упрочнения при двойном старении согласно результатам рентгеноструктурных и микроструктурных исследований является дополнительный распад мартенсита и образование дисперсных частиц ε-Cu в стали ЭП817 и Ni₃Ti – в стали ЭП678.

С помощью растровой электронной микроскопии на стали ЭП817 после основного старения были обнаружены в мартенситной матрице округлые частицы, предположительно ε-Cu, количество которых после двойного старения значительно увеличилось (рис.1). Микрорентгеноспектральные исследования позволили также оценить равномерность распределения меди в поверхностном слое после основного и двойного старения. Была применена специальная методика определения точечного химического состава поверхностного слоя образцов. Полученные результаты показывают, что концентрация меди в поверхностном слое после основного старения изменяется в пределах 1,96 – 2,83 %. После двойного старения распределение меди становится более равномерным, и ее концентрация изменяется от 2,07 до 2,26 %.



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура стали 06X14N6Д2МБТ после основного старения при 475 °С (а) и после двойного старения по режиму (475 °С+ 400 °С (б))

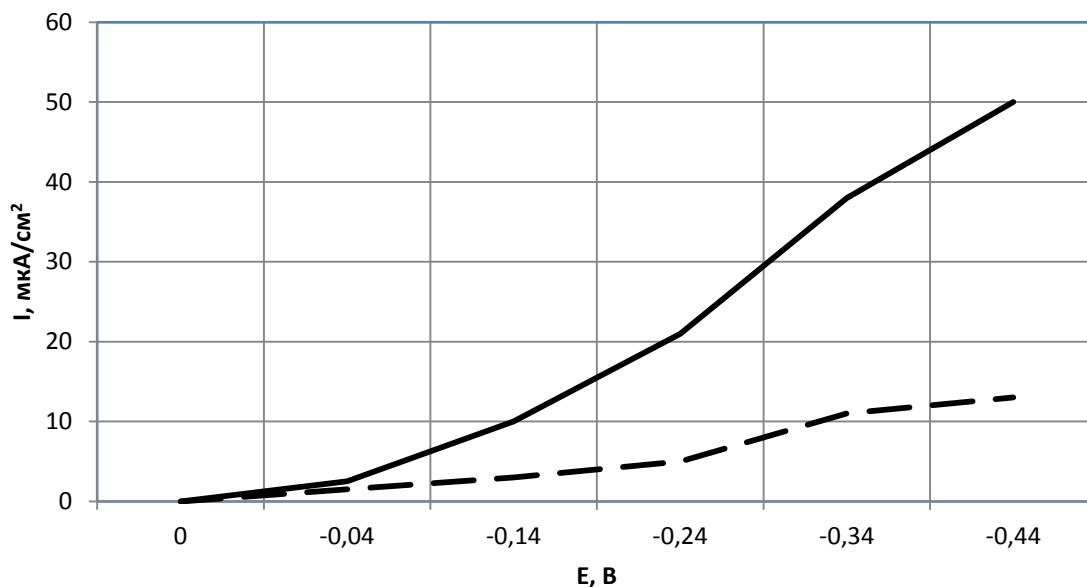
С помощью рентгеноструктурных исследований стали ЭП817 установлено изменение профиля рентгеновской линии $(220)_\alpha$: после основного старения профиль линии однородный, с малой асимметрией, после двойного старения профиль линии усложняется – появляется асимметрия на малых углах, что также свидетельствует о дополнительном распаде мартенсита.

Микроструктура стали ЭП678 после основного и двойного старения практически идентична, однако с помощью рентгеноструктурного анализа установлено уменьшение параметра кристаллической решетки мартенсита. Если после основного старения при 530 °С параметр решетки составлял 0,287 нм, то после двойного старения 530 °С + 500 °С - 0,265 нм, что, очевидно, связано с уменьшением содержания титана в мартенситной матрице и дополнительным образованием интерметаллида Ni_3Ti .

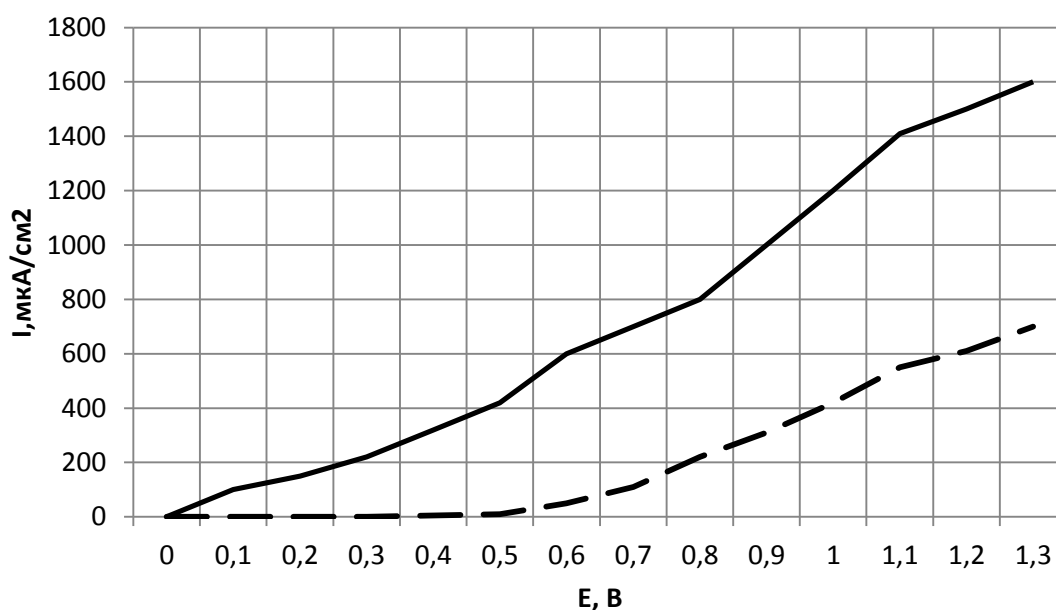
Двойное старение привело к упрочнению исследуемых сталей, однако оно по-разному повлияло на коррозионные свойства, что было установлено при проведении потенциодинамических исследований.

Для стали ЭП678 были построены катодные (КПК) и анодные поляризационные кривые (АПК) после основного и двойного старения (рис.2). Сравнение КПК (рис.2,а) позволяет установить, что после двойного старения ток коррозии при потенциале – 0,44 В почти в четыре раза больше, чем после основного старения. Подобная зависимость увеличения скорости растворения после двойного старения наблюдается и при построении АПК (рис.2,б): при

потенциале 1,3 В величина тока коррозии в 2,5 раза больше, чем после основного старения. Причиной подобного ухудшения свойств после двойного старения в стали ЭП678, очевидно, является увеличение степени гетерогенности структуры за счет образования дополнительного количества частиц Ni_3Ti .



а)



б)

Рис.2. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые ЭП678 после основного — (530 °С) и двойного (530 °С + 500 °С) старения

Противоположным образом влияет двойное старение на коррозионную стойкость стали ЭП817. Построение АПК (рис.3) показало существенное уменьшение скорости анодного

растворения: стадия начала интенсивного увеличения тока коррозии смещена в сторону более высоких потенциалов, нарастание тока коррозии с повышением напряжения происходит более плавно, отсутствует стадия катастрофического растворения, которая имеет место после основного старения при напряжениях до 100 мВ. Увеличение коррозионной стойкости проявляется не только при построении АПК, но и при электролитическом травлении микрошлифов: время травления после двойного старения почти в два раза больше, чем после основного старения.

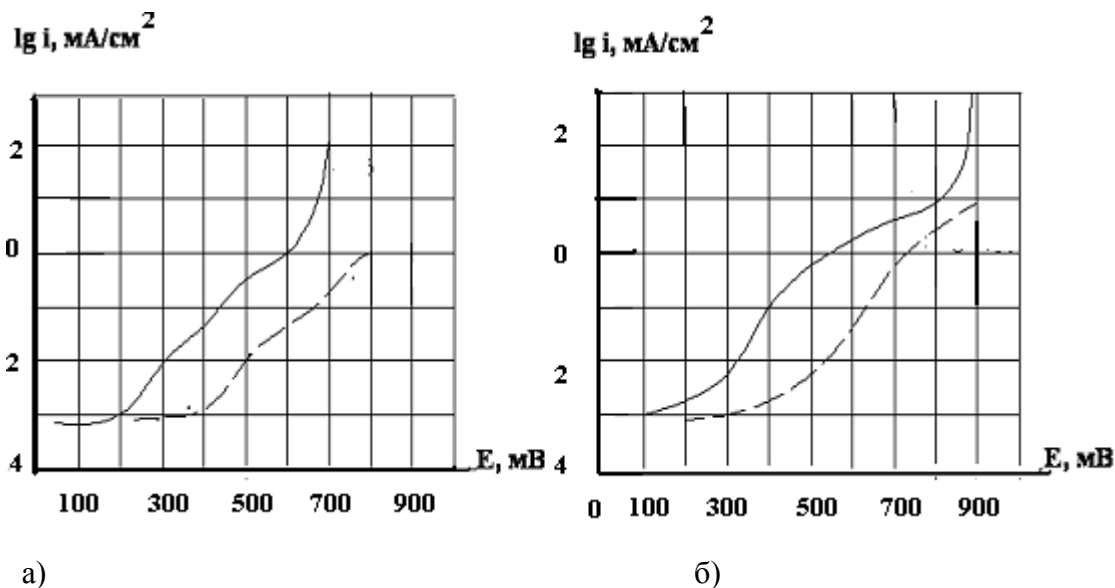


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые стали ЭП817 после основного (—) старения при 425 °С (а) и 475 °С (б) и после двойного (- - -) старения со вторым нагревом при 400 °С

Повышение коррозионной стойкости стали ЭП817 может быть связано с двумя причинами: во-первых, с увеличением потенциала поверхности за счет образования частиц ϵ -Cu, являющихся катодами по отношению к хромоникелевой матрице, во-вторых, увеличением однородности распределения частиц упрочняющей фазы ϵ -Cu, что приводит к образованию равномерной пассивной пленки [6].

Выводы.

- 1) В мартенситно-старяющихся сталях Fe-Cr-Ni-Mo-Ti (ЭП678) и Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb (ЭП817) в результате двойного старения происходит упрочнение, обусловленное дополнительным распадом мартенсита.
- 2) Влияние двойного старения на коррозионные свойства мартенситно-старяющихся сталей определяется природой упрочняющих фаз.
- 3) Повышение коррозионной стойкости в результате двойного старения установлено только для стали ЭП817, содержащей медь.

4) Увеличение количества и равномерности распределения частиц ϵ -Cu, являющихся катодами по отношению к мартенситной матрице в стали ЭП817, приводит к повышению коррозионной стойкости.

5) Уменьшение коррозионной стойкости после двойного старения в стали ЭП678 связано с увеличением гетерогенности структуры при образовании дополнительного количества дисперсных частиц Ni_3Ti .

Список литературы

1. Потак Я.М. Высокопрочные стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
2. Тарасенко Л.В., Красов Т.А., Унчикова М.В. Термическая обработка коррозионно-стойкой стали для изготовления силоизмерительных упругих элементов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2007. № 2. С. 82-88.
3. Высокопрочные коррозионно-стойкие стали современной авиации / А.Г. Братухин, О.Ф. Демченко, Н.Н. Долженков, Г.С. Кривоногов; под общ. ред. А.Г. Братухина М.: МАИ, 2006. 656 с.
4. Братухин А.Г., Гурвич Л.Я. Коррозионная стойкость высокопрочных нержавеющей сталей. М.: Авиатехинформ, 1999. 288 с.
5. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1982. 400 с.
6. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 416 с.

The maraging steel corrosion properties with hardening of different kinds after double aging

03, March 2014

DOI: 10.7463/0314.0699856

L.V. Tarasenko, M.V. Unchikova

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation

lt1959@rambler.ruuncikova_mv@mail.ru

The paper proposes to use high-strength corrosion-resistant maraging steels, which were developed for aircraft industry instead of carbon steel with coating to improve operation properties of the force-measuring resilient member in electronic strain-gauge balance.

It examines the possibility to apply the martensitic-aging steels of Fe-Cr-Ni-Mo-Ti (ЭП678) and Fe-Cr-Ni-Mo-Cu-Nb (ЭП817) alloying systems. It was shown, that a traditional heat strain-hardening treatment including hardening and overageing of this steels provides combination of durability viscosity and corrosion- resistance, but at the same time it increases nonelastic effects and lowers the limit of elasticity because of reversing austenite formation. In this connection, it was proposed to use hardening with double aging i.e. main and low-temperature aging with no austenite formation as heat strain-hardening treatment of steels for force-measuring resilient member. The goal of this work was to study the influence of double aging on the structure and properties of ЭП678 (06X14H6Д2МБТ) and ЭП817 (03X111H10M2T) steels.

The modes of double aging for ЭП817 steel were conformed to $450^{\circ}\text{C} + 400^{\circ}\text{C}$ and $475^{\circ}\text{C} + 400^{\circ}\text{C}$, for ЭП678 steel – $530^{\circ}\text{C} + 500^{\circ}\text{C}$. The structure and properties of hardened steels after main and double aging were compared.

Metallographic analysis of samples after electrolytic etching was conducted with Leitz Metallovert microscope while the CamScan 4DV raster electronic microscope was used for Microrentgen-spectral analysis. The quantity of austenite was controlled with computerized setting DRON-4, the hardness was measured with TK-2M instrument, corrosion-resistance was estimated with polarized curves, which were taken using a П-5848 potentiostat.

The conducted research has shown, that double aging causes the additional hardening of steels due to disintegration of martensite and formation of dispersed Cu – corpuscles in ЭП817 steel and of Ni₃Ti in ЭП678 steel. At the same time, it was established that additional disintegration of martensite influences on the corrosive properties of steels in a variety of ways. The experiments have proved that double aging deteriorates the corrosion-resistance of ЭП678 steel, leads to the sharp increase of corrosion current on cathode and anode polarization curves due to formation of nonuniform structure.

According to experimentally obtained data, the corrosion-resistance of ЭП817 steel after double aging, on the contrary, was improved i.e. the corrosion current was essentially reduced and there was no phase of disastrous dissolution on polarization curves.

It was proved that there are two reasons for enhancement of corrosion-resistance, namely a surface "refinement" owing to a cathode formation of Cu – corpuscles with respect to the chrome-nickel matrix and their more uniform allocation, thus facilitating to formation of uniform protective passive skin on the surface.

Thus, the results of conducted research have shown that the double aging due to additional disintegration of martensite is an effective way to hardening of maraging steels, which are used for making the force-measuring resilient member.

It was established, that the effect of double aging on corrosion properties is determined with the nature of strain-hardening stages: the corrosion-resistance is improved if the formation stage is the cathode in respect to matrix. Conversely, the corrosion-resistance is worsened because of increased extent of structure heterogeneity.

Obtained data can be used with a complex approach to the choice of the material and modes of heat strain-hardening treatment of maraging steels for force-measuring resilient member to provide the required values of elasticity and corrosion-resistance limit. It was proved, that maraging ЭП817 steel has an advantage over ЭП678 steel in corrosion-resistance and may be recommended for making a force-measuring resilient member.

Publications with keywords: [strengthening](#), [maraging steels](#), [double ageing](#), [additional disintegration of martensite](#)

Publications with words: [strengthening](#), [maraging steels](#), [double ageing](#), [additional disintegration of martensite](#)

References

1. Potak Ya.M. *Vysokoprochnye stali* [High-strength steels]. Moscow, Metallurgiya, 1972. 208 p. (in Russian).
2. Tarasenko L.V., Krasov T.A., Unchikova M.V. [Heat Treatment of Corrosion-resistant Steel for Manufacturing Force-metering Elastic Elements]. *Vestnik MGTU im. Baumana. Ser. Mashinostroenie - Herald of the Bauman MSTU. Ser. Mechanical Engineering*, 2007, no. 2, pp. 82-88. (in Russian).
3. Bratukhin A.G., Demchenko O.F., Dolzhenkov N.N., Krivonogov G.S. *Vysokoprochnye korroзионно-stoykie stali sovremennoy aviatsii* [High-strength corrosion-resistant steels for modern aircraft industry]. Moscow, MAI Publ., 2006. 656 p. (in Russian).
4. Bratukhin A.G., Gurvich L.Ya. *Korroзионnaya stoykost' vysokoprochnykh nerzhaveyushchikh staley* [Corrosion-resistance of force-measuring stainless steel]. Moscow, Aviatekhninform, 1999. 288 p. (in Russian).
5. Rakhshadt A.G. *Pruzhinnye stali i splavy* [Spring steels and alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1982. 400 p. (in Russian).
6. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Teoriya korrozii i korroзионно-stoykie konstruktsionnye splavy* [Theory of corrosion and force-measuring constructional alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1993. 416 p. (in Russian).