

Vplyv precipitačného vytvrdzovania na mechanické vlastnosti nehrdzavejúcich ocelí

Elena Kantoriková, Ing. PhD.

Katedra technologického inžinierstva, Strojnícka fakulta,
Žilinská univerzita v Žiline,
Univerzitná 1, 010 26 Žilina.
E-mail: elena.kantorikova@fstroj.uniza.sk, Tel.: + 421 41 513 2763

The effect of precipitation hardening on the mechanical properties of stainless steels

Abstract: The article aims to highlight the impact of heat treatment - precipitation hardening on stainless steels. Precipitation hardening allows to achieve very high mechanical properties (tensile strength and yield strength), often significantly higher than in classical austenitic or ferritic steels. The aim is to compare the theoretical conditions of heat treatment and thus increase awareness of its advantages.

Keywords: Heat treatment, precipitation hardening, mechanical properties.

ÚVOD

Ocele odolné voči korózii predstavujú dôležitú triedu materiálov v priemysle, ktoré majú schopnosť odolávať agresívnemu prostrediu a zachovávať svoje mechanické vlastnosti aj pri dlhodobom kontakte s vlhkosťou a chemickými látkami.

Nehrdzavejúce ocele sa široko používajú vo väčšine priemyselných odvetví vrátane stavebníctva, námorníctva, leteckého a kozmického priemyslu, automobilového priemyslu a spotrebného tovaru. Tento materiál poskytuje vysokú pevnosť, trvanlivosť a odolnosť voči korózii, vďaka čomu je ideálny pre mnohé kozmetické komponenty a komponenty do otvoreného prostredia.

Nehrdzavejúca oceľ sa dodáva v triedach rozdelených podľa obsahu zliatiny. Trieda zvolená pre danú aplikáciu závisí od faktorov, ako je prostredie, v ktorom sa bude používať, požadovaná pevnosť a odolnosť a požadovaný estetický štandard. Nehrdzavejúca oceľ sa vyrába predovšetkým zo stredne a nízkouhlíkovej ocele. Na zmenu výsledných vlastností sa legujú rôznymi kovmi. Napríklad *chróm* a *nikel* dodávajú odolnosť proti korózii a tvrdosť.

Iné kovy zvyšujú kujnosť, húževnatosť, ťažnosť, pevnosť v ťahu a šmyku a ďalšie vlastnosti. Sú tiež odolné proti korózii, s výnimočnými vlastnosťami v konkrétnych prostrediach podľa triedy/typu zliatiny.

Okrem toho sú nehrdzavejúce ocele schopné pracovať pri vysokých a nízkych teplotách, od kryogénnych teplôt až po 2000°C, v závislosti od triedy [1].

1 OCELE

1.1 Austenitické ocele

Austenitické ocele sú nemagnetické nehrdzavejúce ocele, ktoré obsahujú vysoký obsah *chrómu* a *niklu* s nízkym obsahom *uhlíka*. Austenitické ocele sú najpoužívanejšou triedou nehrdzavejúcej ocele. Najbežnejšie zloženie je 18 % *Cr* a 8 % *Ni*. Všeobecne sa klasifikujú do dvoch skupín - typ *chróm-nikel* série AISI 300 a typ *chróm-nikel-mangán* série 200. Oceľ s lepšou odolnosťou proti korózii sa vytvára pridaním 2 až 3 % *molybdénu*, ktorá sa často nazýva „*kyselinovzdorná oceľ*“. Trieda 304 je najbežnejšou triedou tohto typu, ktorá zvyčajne obsahuje 18 % *Cr* a 8 % *Ni*. Dajú sa kaliť na vysokú úroveň pevnosti, pričom si zachovávajú užitočnú úroveň ťažnosti a húževnatosti. Triedy radu 300 majú aj podtriedy typu "L" a typu "H". Triedy typu L sú určené na zvýšenú odolnosť proti korózii. Písmeno L označuje nízky obsah *uhlíka* (ako v prípade 304L, 316L), ktorý je približne 0,03 %. Používajú sa výlučne na zvarovanie. Trieda "H" obsahuje minimálne 0,04 % *uhlíka* a maximálne 0,10 % *uhlíka*. Odporúča sa, keď sa materiál používa pri extrémnych teplotách. Typ 316 je najbežnejšia trieda po triede 304. Pozostáva zo 16 % až 18 % *Cr* a 11 % až 14 % *Ni*. Z hľadiska použitia pokrývajú triedy radu 300 rôzne oblasti, ako sú zariadenia v chemickom priemysle, potravinárskom priemysle, leteckom priemysle, výstavba závodov na spracovanie jadrovej energie, domáce spotrebiče atď.

1.2 Feritické ocele

Feritické nehrdzavejúce ocele sú magnetické, tepelne nespracovateľné ocele, ktoré obsahujú 11 až 30 % *chrómu*, minimum *Ni*, resp. 0 % *Ni*. Majú kryštalovú štruktúru s priestorovo centrovanou mriežkou (*FCC*). Zvyčajne sa používajú na nekonštrukčné aplikácie, kde sa vyžaduje dobrá všeobecná odolnosť proti korózii alebo dobrá odolnosť proti korózii pod napätím, ako napríklad pri styku s morskou vodou, a môžu byť užitočné na vnútorné a dekoratívne využitie, kde je hlavným hľadiskom estetika [1, 2]. *Feritické* nehrdzavejúce ocele majú dobrú tepelnú a koróznou odolnosť, najmä sú vysoko odolné voči *chloridovému* koróznemu praskaniu pod napätím, hoci ich mechanické vlastnosti, ako napríklad húževnatosť pri nízkych teplotách, sú vo všeobecnosti horšie ako u *austenitických* nehrdzavejúcich ocelí. Korózne vlastnosti sú tiež horšie ako pri *austenitických* nehrdzavejúcich ocelí. Horšie sa zvarujú s väčším rizikom senzibilizácie zvarov, pokiaľ nie sú stabilizované prídavkami zliatiny. S maximálnym obsahom *niklu* 0,5 % sú výrazne lacnejšie ako *austenitické* nehrdzavejúce ocele [2].

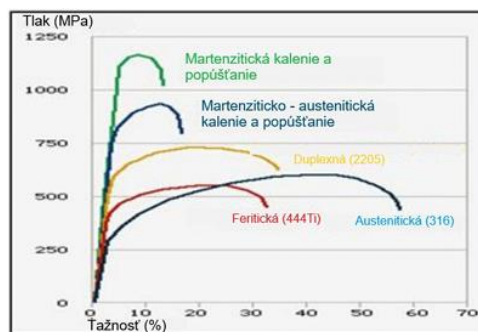
1.3 Martenzitické ocele

Martenzitické nehrdzavejúce ocele sú podobné nízkolegovaným alebo *uhlíkovým* oceliam a majú podobnú štruktúru ako *feritické* ocele. Vďaka prídavku *uhlíka* ich však možno tepelným spracovaním vytvrdiť a spevniť podobne ako *uhlíkové* ocele. Hlavným legujúcim prvkom je *chróm*, zvyčajne 12 až 15 %, *molybdén* (0,2 až 1 %), žiadny *nikel*, s výnimkou dvoch tried, a 0,1 až 1,2 % *uhlíka*. Ich štruktúra je "telocentrická tetragonálna" (*BCT*) a zaraďujú sa medzi "tvrdé" *feromagnetické* skupiny. V žíhanom stave majú medze klzu v ťahu približne 275 MPa, a preto sa v tomto stave zvyčajne obrábajú, tvárnia za studena alebo spracúvajú za studena. Pevnosť získaná tepelným spracovaním závisí od obsahu *uhlíka* v zliatine. Zvyšovaním obsahu *uhlíka* sa zvyšuje pevnosť a tvrdosť, ale znižuje sa ťažnosť a húževnatosť. Triedy s vyšším obsahom *uhlíka* je možné tepelne spracovať na tvrdosť 60 HRC. Optimálna odolnosť proti korózii sa dosahuje v tepelne spracovanom, t. j. kalenom a popúšťanom stave. V porovnaní s *austenitickými* a *feritickými* druhmi nehrdzavejúcich ocelí sú *martenzitické* nehrdzavejúce ocele menej odolné voči korózii. *Martenzitické* triedy nehrdzavejúcich ocelí sa môžu vyvíjať s prídavkami *dusíka* a *niklu*, ale s nižším obsahom *uhlíka* ako tradičné triedy [2, 3].

1.4 Duplexné ocele

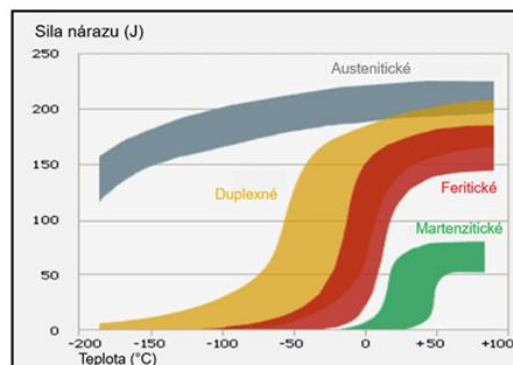
Duplexné ocele odolné voči korózii obsahujú viac ako 19 % *Cr* a majú viac ako 30 % *feritu* aj *austenitu*. Moderné *duplexné* ocele odolné voči korózii obsahujú vo svojej mikroštruktúre približne 50 % *austenitu*

a 50 % *feritu* a kombinujú vysokú pevnosť *feritu* s ťažnosťou a húževnatosťou *austenitu*. Bežne používané *duplexné* ocele odolné voči korózii majú dobrú koróznou odolnosť v širokom rozsahu prostredí a vynikajúcu odolnosť voči koróznemu praskaniu pod napätím. Ich vysoká pevnosť a tvrdosť im poskytujú dobrú odolnosť voči eróznej korózii, kavitácii a koróznemu únavu. *Duplexné* ocele odolné voči korózii majú tiež dobrú odolnosť voči atmosférickej korózii a používajú sa na celý rad aplikácií namiesto *uhlíkovej* ocele, pretože nepotrebujú nátery ani významnú údržbu v agresívnej atmosfére [3].



Obr. 1. Porovnanie pevnostných vlastností *duplexných* ocelí s inými oceľami odolnými voči korózii.

Duplexné ocele odolné voči korózii majú vynikajúce mechanické vlastnosti (obr. 1). Pevnosť ťahu pri izbovej teplote je viac ako dvojnásobná oproti štandardným *austenitickým* oceliam odolným voči korózii. Avšak, ťažnosť a húževnatosť *duplexných* ocelí odolných voči korózii sú vo všeobecnosti nižšie ako u *austenitických*. V porovnaní s *uhlíkovou* oceľou alebo *feritickými* oceľami odolnými voči korózii je prechod od ťažnej krehkosti u *duplexných* ocelí odolnejších voči korózii plynulejší (obr. 2).



Obr. 2. Porovnanie nehrdzavejúcich ocelí - teploty prechodu z tvárnej na krehkú

Duplexné ocele odolné voči korózii si zachovávajú dobrú tvrdosť aj pri nízkych okolitých teplotách (-40°C). Všetky štyri typy *duplexných* ocelí odolných voči korózii majú dobrú razovú pevnosť vďaka ich optimalizovanej mikroštruktúre.

2 PRECIPITAČNÉ VYTVRDZOVANIE

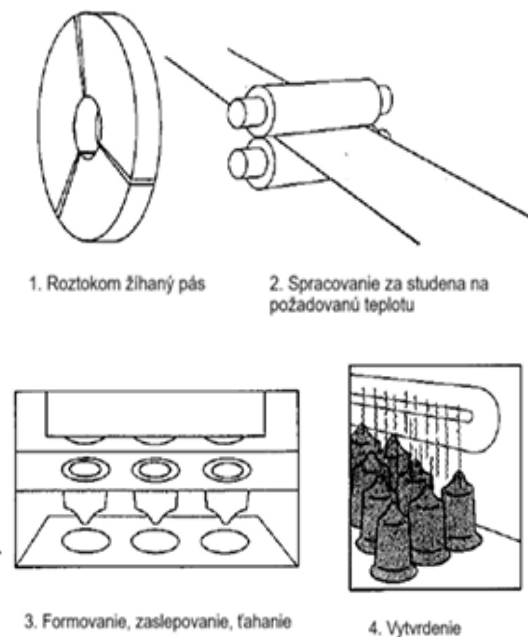
Precipitačné vytvrdzovanie ocelí odolných voči korózii vytvára skupinu zliatin, ktoré obsahujú *železo*,

chróm a nikel. Pridaním jedného alebo viacerých prvkov *Al, Cu, Mo, Ti* a *Nb* a tepelným spracovaním sa vytvorí *precipitačne* vytvrdená oceľ. Vďaka tepelnému spracovaniu tieto ocele ponúkajú ideálnu kombináciu vlastností, ktoré sa nachádzajú v *martenzitických* aj *austenitických* oceliach. Podobne ako *martenzitické* ocele môžu tepelným spracovaním dosiahnuť značnú pevnosť, pričom majú aj odolnosť proti korózii, ktorá je vlastná *austenitickým* oceliam odolným voči korózii. *Precipitačne* vytvrdené ocele odolné voči korózii majú pevnosť v ťahu od 850 MPa do 1 700 MPa a medzu klzu od 520 MPa do viac ako 1 500 MPa. Na dosiahnutie ešte vyšších pevností je možné použiť možnosť spracovania za studena pred starnutím. Zliatiny z *precipitačne* vytvrdenej ocele sa ponúkajú v dvoch hlavných stavoch: žihavý stav a popúšťanie.

V žihavom stave sú tieto zliatiny relatívne mäkké a kujné, s tvrdosťou podľa *Rockwella* od B75 do C20. Po tvarovaní môžu byť diely podrobené vytvrdzovaniu starnutím, aby sa dosiahli vyššie hodnoty *Rockwellovej* tvrdosti, zvyčajne od C35 do C49. Hlavným účelom *precipitačne* vytvrdených ocelí odolných voči korózii je ponúknuť materiál, ktorý kombinuje pevnosti *austenitických* a *martenzitických* ocelí odolných voči korózii. Ich cieľom je poskytnúť výnimočnú pevnosť, prispôbené vlastnosti a odolnosť proti korózii pre náročné aplikácie. Prostredníctvom riadeného procesu tepelného spracovania dosahujú *precipitačné* ocele odolné voči korózii zvýšenú pevnosť tvorbou jemných zrazenín vo svojej mikroštruktúre. Využíva sa v rôznych priemyselných odvetviach, napríklad v leteckom, námornom, lekárskom a automobilovom priemysle. *Precipitačné* vytvrdzovanie ocele odolnej voči korózii prebieha prostredníctvom riadeného procesu tepelného spracovania. Začína sa úpravou roztokom, pri ktorej sa zliatina zahrieva, aby sa vytvoril rovnomerný pevný roztok. Nasleduje rýchle ochladenie alebo kalenie, pri ktorom sa legujúce prvky zachytia v kryštálovej štruktúre. Počas starnutia opätovný ohrev spôsobí, že sa tieto prvky vyzrážajú ako jemné častice, čím sa zabrzdí pohyb dislokácií a zvýši sa pevnosť. Voliteľné spracovanie za studena pred starnutím môže zlepšiť vlastnosti. Výsledkom sú lepšie mechanické vlastnosti, ako napríklad vyššia pevnosť a tvrdosť, dosiahnuté interakciou medzi zrazeninami a dislokáciami [4, 5].

Kľúčovou vlastnosťou *precipitačne* vytvrdených ocelí odolných voči korózii je ich schopnosť prejsť počas procesu tepelného spracovania sériou metalurgických zmien. Proces sa začína roztokom žihavým pásom ktorý sa pri izbovej teplote spracuje za studena na požadovanú teplotu. Potom sa diel formuje, zaslepuje a ťahá. Posledným krokom je vytvrdenie vytvarovaných dielov, ktoré majú požadovanú pevnosť a tvrdosť.

Roypúšťanie, známe aj ako "úprava roztokom", iniciuje proces zrážania a tvrdnutia. Tento krok zahŕňa rozpúšťanie zrazenín a minimalizáciu potenciálnej segregácie zliatiny.



Obr. 3. Proces *precipitačného* vytvrdzovania

Na dosiahnutie tohto cieľa sa materiál zahreje na teplotu rozpúšťania a udržiava sa pri nej, aby sa podporil vývoj rovnomerného tuhého roztoku. Po dosiahnutí tejto rovnomernosti sa materiál odoberie zo zdroja tepla a pripraví sa na ďalšiu fázu. [4] Ďalšia fáza postupu zahŕňa rýchle ochladenie alebo kalenie zliatiny. V tejto fáze je rýchlosť ochladzovania materiálu taká rýchla, že výsledkom je presýtený tuhý roztok obsahujúci prebytočné zložky *medi*. Táto rýchla premena zabraňuje difúzii nukleačných miest. Spôsobuje, že k ochladzovaniu dochádza tak rýchlo, že sa na zliatine nemôžu tvoriť zrazeniny. [5] Fáza starnutia je poslednou fázou procesu zrážania a tvrdnutia. V rámci tohto kroku sa materiál ďalej zahrieva, ale tentoraz pod teplotou rozpúšťania. Tento riadený ohrev spôsobí, že atómy prejdú obmedzenou difúziou na krátke vzdialenosti. Výsledkom je vytvorenie jemne rozptýlených zrážkových vrstiev v materiáli. Tento proces účinne spevňuje zliatinu obmedzením pohybu dislokácií. *Precipitačné* vytvrdzovanie je značne pomalý proces. Proces vyzrážania pevných materiálov sa začína ich vystavením zvýšenej teplote na rozpustenie. Tento proces môže trvať od jednej hodiny až 20 hodín. Výsledná zmes sa môže stať vysoko nasýtenou a ľahko podlieha ďalšej úprave, ako je kalenie, následné starnutie a umelé starnutie. Nasleduje doba namáčania v trvaní 2 až 20 hodín. Kombinácia času namáčania a teploty starnutia sa určuje podľa požadovanej pevnosti konečného výrobku. Presné výpočty času a teploty sú prvoradé. Nadmerné hodnoty môžu viesť k zníženiu zrážok, čo má za následok vyššiu ťažnosť a

nižšiu pevnosť. Alternatívnou metódou na dosiahnutie vytvrdnutia zrazenín je prirodzené starnutie, ktoré si však vyžaduje dlhší časový rámec, od niekoľkých dní až po niekoľko týždňov [4, 5].

3 AUSTENITICKÉ PRECIPITAČNE VYTVRDENÉ OCELE

Austenitické zliatiny si zachovávajú svoju *austenitickú* štruktúru žiňaním a následným kalením prostredníctvom starnutia. Pri teplote žiňania 1095°C až 1120°C sa *precipitačná* kaliaca fáza rozpúšťa a zostáva v roztoku počas rýchleho ochladzovania. Pri opätovnom zahriatí týchto zliatin v rozsahu 650°C až 760°C dochádza k precipitácii, čo vedie k zvýšenej tvrdosti a pevnosti. Najmä tvrdosť *austenitických* zliatin zostáva nižšia ako tvrdosť *martenzitických* alebo *poloaustenitických precipitačne* vytvrdených ocelí odolných voči korózii a tieto zliatiny si zachovávajú nemagnetické vlastnosti [5].

4 POLOAUSTENITICKÉ PRECIPITAČNE VYTVRDENÉ OCELE

Po rýchlom ochladení z teploty žiňania na izbovú teplotu si *poloaustenitické* ocele zachovávajú svoju *austenitickú* štruktúru. Táto vlastnosť im dodáva priaznivú húževnatosť a ťažnosť pre procesy tvárnenia za studena, čím sa uprednostňujú pred *martenzitickými precipitačne* vytvrdenými ocelami, ktoré majú tendenciu byť príliš tvrdé. Na dosiahnutie kalenia a spevnenia je potrebná počiatočná transformácia z *austenitu* na *martenzit*. Tým sa materiál pripraví na následné spracovanie pri teplote starnutia. Zahrievanie *poloaustenitických* ocelí na teplotu 650°C až 870°C vyvoláva vyzrážanie karbidov. Tento proces znižuje prítomnosť prvkov stabilizujúcich *austenit* v matici, čo umožňuje čiastočnú transformáciu na *martenzit* po ochladení na izbovú teplotu. Čiastočnú premenu *martenzitu* možno dosiahnuť aj ochladením pod *Ms* teplotu (začiatok *martenzitickej* premeny) alebo spracovaním za studena. Z toho vyplýva, že vystužovanie *poloaustenitických precipitačne* vytvrdených ocelí odolných voči korózii ocelí zahŕňa dvojfázový alebo dvojstupňový prístup. Po počiatočnom spracovaní, ktoré podporuje tvorbu *martenzitu*, druhá fáza zahŕňa vystavenie teplote starnutia 455°C až 593°C. Toto vystavenie vedie k zrážaniu, výsledkom čoho sú tvrdosť a celkové spevnenie [6].

5 MARTENZITICKÉ PRECIPITAČNE VYTVRDENÉ OCELE

Najmä *martenzitické* zliatiny vykazujú pri teplotách žiňania od približne 1040°C do 1065°C predovšetkým *austenitické* štruktúry. Po ochladení na izbovú teplotu tieto zliatiny podliehajú transformačnému procesu, ktorý mení *austenitovú* štruktúru na *martenzitovú*.

Rýchle ochladenie na vzduchu alebo v oleji po tejto fáze zachováva prítomnosť prísad, ako je *med'* a *kolumbium*, v tuhom roztoku pri teplote okolia. V teplotnom rozpätí približne od 150°C do izbovej teploty dochádza k premene *austenitu* na *martenzit*. Keď sa vysoko presýtený tuhý roztok v *martenzitovej* matici opätovne zahreje na teplotu starnutia 482°C až 593°C, vyzrážajú sa drobné častice, čo vedie k zvýšenej tvrdosti a pevnosti [6].

ZÁVER

Precipitačné vytvrdzovanie umožňuje dosiahnuť veľmi vysoké mechanické vlastnosti (pevnosť v ťahu aj medzi klzu), často výrazne vyššie ako u klasických *austenitických* alebo *feritických* ocelí. Na rozdiel od niektorých vysokopevných uhlíkových alebo legovaných ocelí, *PH* ocele si zachovávajú dobrú koróznú odolnosť. *Precipitačné* vytvrdzovanie prebieha pri relatívne nízkych teplotách (typicky 480°C až 620°C), čo minimalizuje deformácie a zmeny rozmerov počas tepelného spracovania. Oproti klasickým *martenzitickým* nehrdzavejúcim oceliam (ktoré vyžadujú kalenie a následné popúšťanie), *PH* ocele nevyžadujú kalenie vo vode alebo oleji, čím sa znižuje riziko prasklín alebo deformácií.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom KEGA 003ŽU-4/2024 Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky.

LITERATÚRA

- [1] MC CLMENTS, D. (2023): *Learn more about this materials and its different grades available to manufacture.*
<https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-stainless-steel/>
- [2] TUOLIAN (2023): *The Ultimate Guide for Austenitic Stainless Steel.*
<https://tuolianmetal.com/austenitic-stainless-steel/>
- [3] KALADHAR, M. - KAMBAGOWNI, V. et al. (2012): *Machining of austenitic stainless steels.* In: Inderscience Publishers
<https://www.inderscience.com/offers.php?id=48564>
- [4] KHATIB, J., M., 2009. *Sustainability of Construction Materials.* Woodhead Publishing
- [5] DOMÁNKOVÁ, M. - MAREK, P. - MORAVČÍK, R. (2007): *The effect of cold work on the Sensitisation of austenitic stainless steel.* In: Materials and technology.
- [6] PARVATHAVARTINI N. - DAYAL R. K. (2002): *Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on sensitisation characteristics of austenitic stainless steels.* In: Journal of Nuclear Materials.