

## VPLIV KEMIJSKE SESTAVE IN TOPLOTNE OBDELAVE NA LASTNOSTI FERITNEGA NERJAVNEGA JEKLA ZA MAGNETNE VENTILE

### THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND HEAT TREATMENT ON THE PROPERTIES OF A FERRITIC STAINLESS STEEL FOR MAGNETIC VALVES

**Ferdinand Grešovnik**

SŽ - Metal Ravne, d.o.o., Koroška cesta 14, 2390 Ravne na Koroškem, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 1999-09-07; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-05-29*

Poleg korozijske odpornosti in mehanskih lastnosti so pri jeklih za zaporne elemente magnetnih ventilov najpomembnejše magnetne lastnosti. Zaželena je čim večja permeabilnost in majhna koercitivnost. Slednje še posebej velja za magnetne ventile, ki jih krmilimo z izmeničnim električnim tokom. Pri jeklu s 17% Cr in 0,4% Mo smo z laboratorijskimi talinami preizkušali, kakšna mora biti v okviru predpisane kemijske sestave vsebnost Si in Mn, da bo koercitivnost čim manjša. Določili smo optimalni režim žarjenja za doseganje strme magnetilne krivulje. Ugotovili smo, da je zelo pomemben vrstni red mehanske in toplotne obdelave. Š preizkusom je bila preverjena odpornost jekla proti interkristalni koroziji.

Ključne besede: feritna nerjavna jekla, toplotna obdelava, magnetne lastnosti, mehanske lastnosti, korozijska odpornost

In addition to the corrosion resistance and mechanical properties, the magnetic properties of the steels used for the closing elements of magnetic valves are the most important. Maximum permeability and the minimum coercivity are required. The latter is especially important in the case of magnetic valves controlled by an ac electric current. In the case of steel with 17% Cr and 0.4% Mo we have studied laboratory heats which must have the content of Si and Mn in the correct range to obtain the lowest coercivity. The best method of annealing was determined in order to attain a steep magnetization curve. It was established that the sequence of machining and heat treatment is very important. Resistance against intergranular corrosion was proved.

Key words: ferritic stainless steels, heat treatment, magnetic properties, mechanical properties, corrosion resistance

## 1 UVOD

Pri jeklu W. Nr. 1.4105, ki ima v Metalu Ravne oznako PK331, smo na zahtevo uporabnikov poskušali doseči eno izmed naslednjih kombinacij lastnosti:

- a) - koercitivnost  $H_c \leq 240$  A/m pri remanenci  $B_r = 0,8$  do  $0,9$  T
  - trdoto od 160 do 200 HB oziroma
- b) - koercitivnost  $H_c \leq 320$  A/m pri remanenci  $B_r = 0,8$  do  $0,9$  T
  - trdoto od 130 do 170 HB

PK331 je feritno nerjavno jeklo, ki ima po EN 10088<sup>1</sup> predpisano naslednjo kemijsko sestavo v mas. %:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
od 0	0	0	0	0,15	16,0	0,20
do 0,08	1,50	1,50	0,040	0,35	18,0	0,60

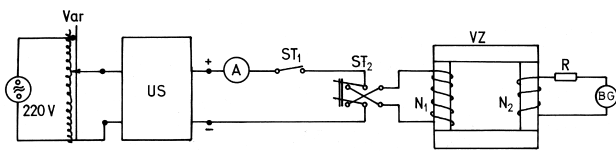
Preliminarna raziskava je pokazala, da pri sedanjem tehnološkem analiznem predpisu ni dosegljiva nobena izmed teh kombinacij lastnosti. Ta predpis je naravnian predvsem na doseganje mehanskih lastnosti, ne pa magnetnih. Ugotavljamo, da zgornji analizni predpis omogoča dokaj široko variacijo vsebnosti Si in Mn, in na tej osnovi smo poskušali doseči zahtevane lastnosti.

Jeklo PK331 se med drugim veliko uporablja za zaporne elemente elektromagnetnih ventilov, recimo pri pralnih strojih in zavornih sistemih ABS. Če tuljavo takega ventila napajamo z izmeničnim tokom, je zelo pomembno, da ima material zapornega elementa majhno koercitivnost, ker s tem dosežemo, da imata magnetni polji tuljave in zapornega elementa čim večji del časa ene periode isto smer in se zato privlačita. Pri napajanju tuljave z enosmernim tokom je problem manjši, a je taka izvedba v nekaterih primerih dražja.

Pomembna je tudi korozijska obstojnost materiala, iz katerega je narejen zaporni element, saj le-ta pride v direkten stik z medijem, katerega pretok upravljamo z elektromagnetnim ventilom.

## 2 MERJENJE MAGNETNIH LASTNOSTI FERITNIH JEKEL

Za merjenje magnetnih lastnosti feritnih jekel uporabljamo vezje, ki je prikazano na **sliki 1** po zahtevi standarda DIN 17405<sup>2</sup>. Preizkušanece ima obliko kvadratnega okvira s srednjo dolžino stranice 100 mm. Povprečna dolžina  $l$  sklenjenih magnetnih silnic je tako 0,4 m in magnetna poljska jakost  $H$  v preizkusnem materialu je dana z enačbo:



$N_1 = 1000$  ovojev,  $N_2 = 500$  ovojev  
 Var = variak  
 US = usmernik  
 A = A-meter,  $I_0 = 500$  mA ali 5A,  $r = 2,5$   
 ST<sub>1</sub> = stikalo  
 ST<sub>2</sub> = križno stikalo  
 VZ = vzorec preizkušanelega jekla v obliki sklenjenega jedra  
 R = upor  
 BG = balistični galvanometer,  $D = 0,593 \cdot 10^{-6} \frac{As}{sk.del}$ ,  $R_n = 25 \Omega/mV$

**Slika 1:** Načrt vezja za merjenje magnetnih lastnosti  
**Figure 1:** Plan of a circuit for the measurement of magnetic properties

$$H = I_1 N_1 / l \quad (1)$$

$I_1$  je tok skozi primarno tuljavo z  $N_1$  ovoji.

Magnetno poljsko gostoto  $B$  v posameznih točkah magnetilne krivulje ali histerezne krivulje (slika 2)

dobimo z merjenjem napetostnega oziroma tokovnega sunka z balističnim galvanometrom (BG), ko se magnetna poljska gostota spremeni:

$$\int_0^{\tau} U_i dt = R \int_0^{\tau} I_i dt = N_2 S \Delta B \quad (2)$$

$R$  je celoten upor sekundarnega tokokroga, v katerega je vključena tuljava z  $N_2$  ovoji.  $S$  je ploščina prečnega preseka sestavnih delov kvadratnega okvira iz preizkusnega materiala (10 mm x 10 mm).

Pri uporabi enačbe (2) upoštevamo centralno simetričnost magnetilne krivulje in histerezne zanke. Večinoma so eksperimentalne razmere take, da lahko privzamemo sorazmernost med tokovnim sunkom in amplitudo odklona balističnega galvanometra.

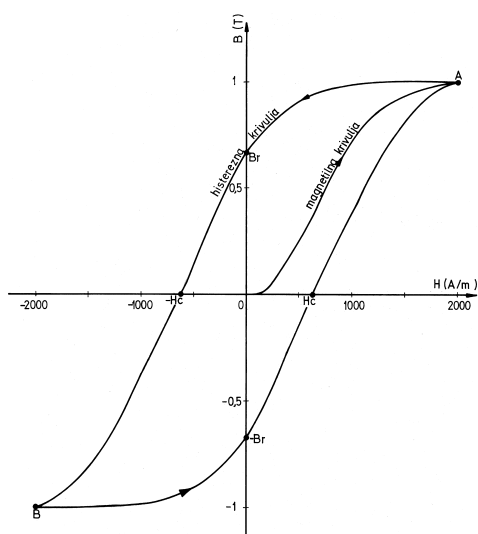
### 3 IZDELAVA PREIZKUSNIH ŠARŽ IN REZULTATI MERITEV

Na magnetne lastnosti jekla zelo vpliva vsebnost silicija. Jeklo PK331 ima povečano vsebnost žvepla

**Tabela 1:** Trdota in mikrostruktura šarž jekla PK331 v odvisnosti od toplotne obdelave

Šarža	Temp. žarjenja (°C)	Čas žarjenja (h)	Trdota (HB)	Mikrostruktura*
00759	- (surov)	-	207	ferit z velikostjo zrn 3 do 8 + 30% martenzita
"	850	1	158	ferit z velikostjo zrn 3 do 8 + karbidi M23C6 velikosti 0,5 do 1 mm po mejah zrn
"	850	4	156	ferit z velikostjo zrn 3 do 8 + karbidi velikosti 0,5 do 2 mm po mejah zrn
"	900	1	193	ferit z velikostjo zrn 1 do 5 + karbidi velikosti 0,5 do 1 mm po mejah zrn + 25% martenzita
"	1100	1	192	ferit z velikostjo zrn 0 do 4 + 30% martenzita
00854	- (surov)	-	156	ferit z velikostjo zrn 1 do 10 + nekaj karbidov velikosti < 2 mm po mejah zrn
"	850	1	150	ferit z velikostjo zrn 1 do 8 + nekaj karbidov velikosti < 2 mm po mejah zrn
"	850	4	150	ferit z velikostjo zrn 1 do 8 + nekaj karbidov velikosti < 2 mm po mejah zrn
"	900	1	154	ferit z velikostjo zrn 1 do 8 + nekaj karbidov velikosti < 2 mm po mejah zrn
"	1100	1	175	ferit z velikostjo zrn 0 do 4 + 20% martenzita
00859	- (surov)	-	198	ferit z velikostjo zrn 2 do 6 + 15% martenzita + karbidi velikosti 0,5 do 3 mm, ki so izločeni v martenzitu
"	850	1	176	ferit z velikostjo zrn 3 do 6 + karbidi velikosti 1 do 2 mm po mejah zrn
"	850	4	176	ferit z velikostjo zrn 1 do 6 + karbidi velikosti 1 do 2 mm po mejah zrn
"	900	1	175	ferit z velikostjo zrn 0 do 6, posamezna do 550 mm + karbidi velikosti 1 do 2 mm po mejah zrn
"	1100	1	197	ferit z velikostjo zrn 350 mm do 5 + 15% martenzita

\*Ocene velikosti zrn brez enote so po standardu ASTM E112 - tabela 1.



**Slika 2:** Magnetilna krivulja in histerezna zanka  
**Figure 2:** Magnetization curve and hysteresis loop

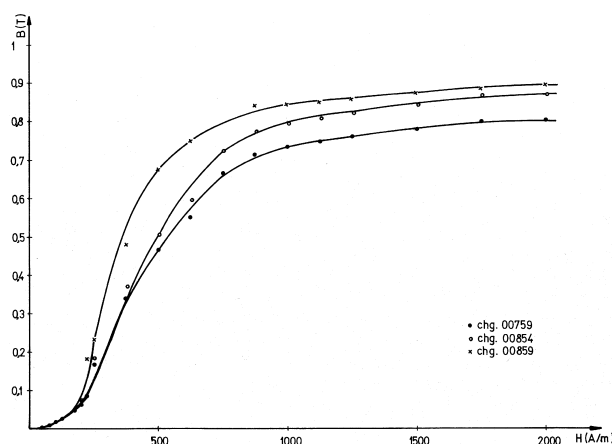
zaradi izboljšane obdelovalnosti. Hkrati ta element povišuje temperaturno območje obstojnosti faze  $\alpha$ . Mangan pa nasprotno znižuje temperaturo prehoda iz faze  $\alpha$  v fazo  $\gamma$ . Te vplive smo upoštevali pri načrtovanju sestave treh poskusnih šarž. Prva izmed njih (00759) je imela sestavo v okviru sedanjega tehnološkega analizega predpisa. Pri drugih dveh šaržah smo povečali vsebnost Si in S, v enem primeru celo izven komercialnega analizega predpisa. Vsebnost mangana smo pri drugi in tretji šarži močno zmanjšali. Kemijske analize 30-kilogramskih poskusnih šarž v mas. % so naslednje:

Šarža	C	S	Si	Cr	Mn	Mo	P	Ni	Cu	Al
759	0,04	0,22	0,43	17,0	1,37	0,39	0,018	0,05	0,06	0,008
854	0,04	0,30	0,85	17,5	0,30	0,35	0,021	0,11	0,05	0,006
859	0,05	0,42	1,55	17,4	0,32	0,37	0,018	0,11	0,04	0,006

V vseh treh primerih so bili uliti enaki ingoti s srednjim presekom kv. 100 mm. Ti so bili v toplem stanju zbrušeni in pred kovanjem ogreti na 1150 °C. Po dveh ogrevanjih so bili skovani v profile kv. 20 mm. Končna temperatura kovanja v nobenem primeru ni padla pod 900 °C. Palice so bile po kovanju ohlajene v pesku.

Pri šarži 00759 smo preizkusili tri temperature žarjenja: 750, 800 in 850 °C. Žarjenje je trajalo 1 uro, po njem pa so bili vzorci ohlajeni v vodi ali na zraku. Pokazalo se je, da je za doseganje najmanjše trdote in najboljše plastičnosti pri sobni temperaturi optimalna temperatura žarjenja 850 °C, medtem ko način ohlajanja po njem nima bistvenega vpliva. Za temperature žarjenja vseh treh šarž smo izbrali 850, 900 in 1100 °C, čas žarjenja 1 uro, pri 850 °C tudi 4 ure. Po žarjenju je bilo ohlajanje opravljeno na zraku. Rezultati merjenja trdote in pregleda struktur so zbrani v **tabeli 1**.

Pri vseh treh šaržah so bili določeni še nekovinski vključki. Zdaleč največ je bilo sulfidov, večina med

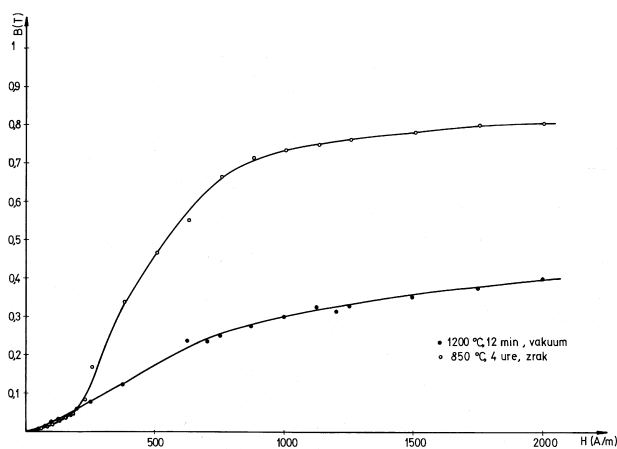


**Slika 3:** Magnetilne krivulje jekla PK331 s tremi različnimi kemijskimi sestavami

**Figure 3:** Magnetization curves of steel PK331 with three different chemical compositions

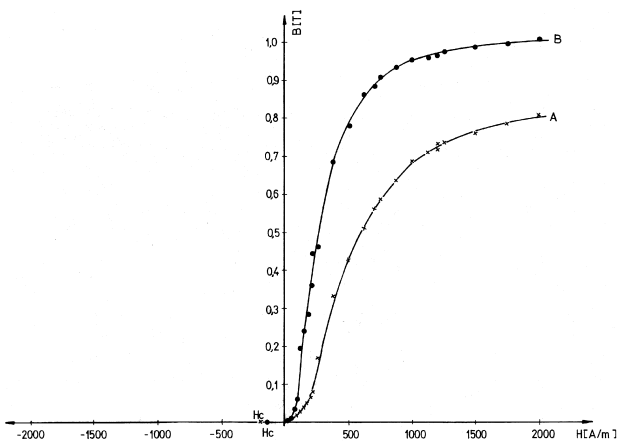
njimi pa spada v tanko serijo po tabeli JK. Najdebelejši sulfidi so bili v sredini kovanih profilov, najdaljši pa na četrtini preseka, blizu površine pa so bili ti vključki tanki in kratki. Pri šarži 00859, ki je vsebovala največ žvepla, so se pojavljali najdaljši (do 200  $\mu\text{m}$ ) in najdebelejši (do 8  $\mu\text{m}$ ) sulfidni vključki.

Magnetilne krivulje smo posneli pri preizkušancih, ki so bili izdelani iz žarjenih profilov kv. 20 mm. Ker je bila trdota pri vseh šaržah v povprečju najnižja po 4-urnem žarjenju pri 850 °C, smo izbrali ta režim toplotne obdelave. Magnetilne krivulje so prikazane na **sliki 3**. Najbolj strma je tista, ki pripada šarži 00859 z največjo vsebnostjo silicija. Da bi ugotovili vpliv toplotne obdelave, smo pri tej šarži še enkrat posneli magnetilno krivuljo pri preizkušancu, ki je bil ponovno toplotno obdelan v vakuumski peči po režimu: 1200 °C - 12 minut na temperaturi - ohlajanje s hitrostjo 200 °C/h. Rezultat merjenja je prikazan na **sliki 4**. Pri dani magnetni poljski jakosti je magnetna poljska gostota

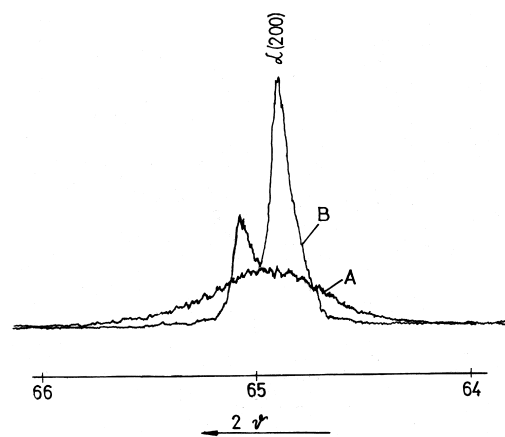


**Slika 4:** Vpliv postopka toplotne obdelave jekla PK331, šarža 00759, na obliko magnetilne krivulje

**Figure 4:** The influence of heat treatment of steel PK331, heat 00759, on form of magnetization curve



**Slika 5:** Vpliv vrstnega reda toplotne obdelave in mehanske izdelave preizkušanca na magnetilno krivuljo in koercitivnost jekla PK331, šarža 00854: A) mehanska izdelava je bila izvršena po toplotni obdelavi B) toplotna obdelava je bila izvršena po mehanski izdelavi  
**Figure 5:** The influence of a sequence of performing heat treatment and machining of a test piece on the magnetization curve and coercitivity of steel PK331, heat 00854: A) machining was performed after heat treatment B) heat treatment was performed after machining



**Slika 6:** Vpliv vrstnega reda toplotne obdelave in mehanske izdelave preizkušanca na obliko rentgenske uklonske črte  $\alpha(200)$ : A) mehanska izdelava je bila izvršena po toplotni obdelavi B) toplotna obdelava je bila izvršena po mehanski izdelavi  
**Figure 6:** The influence of a sequence of performing heat treatment and machining of a test piece on the form of X-ray diffraction line  $\alpha(200)$ : A) machining was performed after heat treatment B) heat treatment was performed after machining

znatno večja pri vzorcu, ki je bil žarjen pri temperaturi 850 °C. Razlog je predvsem v mikrostrukturi. Iz **tabele 1** je razvidno, da smo dobili po žarjenju pri 850 °C v strukturi samo ferit in karbide, medtem ko smo dobili po žarjenju pri višji temperaturi poleg ferita še martenzit.

Ker smo po štiriurnem žarjenju pri 850 °C dosegli najnižjo trdoto, kar je bila osnovna zahteva, smo meritve remanence in koercitivnosti opravili pri takih vzorcih. V **tabeli 2** so zbrani rezultati za dva primera predhodnega namagnetenja: z magnetno poljsko jakostjo 2000 A/m in z magnetno poljsko jakostjo 20000 A/m, ko smo praktično dosegli nasičenje, to je, da je odvod dB/dH na magnetilni krivulji enak indukcijski konstanti  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am.

Šarža 00854 ustreza kupčevi zahtevi tako glede trdote kot tudi magnetnih lastnosti. Šarža 00859 ustreza glede magnetnih lastnosti, trdota pa je nekoliko previsoka. Domnevamo, da bi z dolgotrajnim žarjenjem trdota še malo padla, vendar kemijska sestava ne bi ustrezala splošnemu komercialnemu predpisu za jeklo PK331.

Iz teh razlogov smo samo pri šarži 00854 določili še mehanske lastnosti z nateznim preizkusom. Izhodni profil kv. 20 mm smo prav tako žarili 4 ure pri 850 °C in ohlajali na zraku. Meja plastičnosti, natezna trdnost, razteznost in kontrakcija pri sobni temperaturi so:

$$R_{p0,2} = 401 \text{ N/mm}^2, R_m = 532 \text{ N/mm}^2, A_5 = 28\%, Z = 63\%$$

Preizkusili smo še, kako vpliva vrstni red mehanske izdelave in toplotne obdelave preizkušancev za določitev magnetnih lastnosti na merilne rezultate. Profil kv.20 mm, ki pripada šarži 00854, smo v surovem stanju narezali na ustrezno dolge kose. V prvem primeru smo s teh kosov očistili škajo in jih žarili v vakuumski peči po

režimu 850 °C - 30 minut na temperaturi - ohlajanje s hitrostjo 200 °C/h. Sledila je izdelava sestavnih delov kvadratnega okvira. Površina je bila brušena. V drugem primeru pa so bili sestavni deli okvira izdelani v surovem stanju in nato žarjeni v vakuumski peči po istem režimu kot v prvem primeru. Posneti magnetilni krivulji sta na **sliki 5**. Razlika je opazna in se izraža tudi v izmerjeni koercitivnosti po namagnetenju z 2000 A/m. V prvem primeru dobimo

$$H_c = 192 \text{ A/m}, \text{ v drugem primeru pa } H_c = 180 \text{ A/m}.$$

Iz sestavnih delov obeh okvirov smo odrezali 30 mm dolga kosa in naredili rentgensko uklonsko analizo. V obeh primerih so seveda izražene le uklonske črte faze  $\alpha$ , očitne pa so razlike pri širini teh črt (**slika 6**). Če je bila zadnja operacija pri izdelavi magnetnega preizkušanca mehanska obdelava (brušenje), so uklonske črte široke, če pa je bila zadnja operacija žarjenje v vakuumski peči, pa so uklonske črte tako ozke, da se vidi razcepitev karakterističnega sevanja  $K\alpha$  na  $K\alpha_1$  in  $K\alpha_2$ .

Širina rentgenskih uklonskih črt je odvisna od koherenčne dolžine (velikosti kristalnih zrn) in od mrežne popačitve<sup>3</sup>. Ta dva vpliva imata različen prispevek k širini uklonskih črt na mrežnih ravninah z različnimi Millerjevimi indeksi, zato ju je mogoče posamezno določiti z upoštevanjem širine več uklonskih črt. V našem primeru se je pokazalo, da je koherenčna dolžina skoraj enaka pri obeh načinih priprave magnetnih preizkušancev in je povprečno 6  $\mu\text{m}$ . Očitna pa je razlika pri mrežnih popačitvah, h katerim največ prispevajo dislokacije. Mrežne popačitve izražamo s koeficientom variacije (razmerjem med standardno deviacijo in aritmetično sredino) mrežnega parametra. Pri preizkušancu, ki je bil nazadnje mehansko obdelan, je ta koeficient variacije 0,0018. Pri tistem, ki je bil

nazadnje žarjen, pa je koeficient variacije mrežnega parametra približno 20-krat manjši, kar pomeni, da je tudi gostota dislokacij 20-krat manjša.

Z elektrolitskim odtapljanjem smo ugotovili, da povečanje mrežnih popačitev zaradi brušenja sega le do globine okrog 15  $\mu\text{m}$ , kljub temu pa ima zaznaven vpliv na izmerjene magnetne lastnosti.

Pri feritnih in martenzitnih nerjavnih jeklih je korozijska obstojnost najslabša v žarjenem stanju<sup>4</sup>. Takrat je namreč izločeno največ karbidov, ki odtegnejo osnovni masi krom. Nerjavna jekla za elektromagnetne ventile pa se uporabljajo prav v tem stanju toplotne obdelave. Šaržo 00854 smo zato preizkusili na obstojnost proti interkristalni koroziji po standardu DIN 50914<sup>5</sup>, saj smo videli, da je bila večina karbidov izločena prav po mejah zrn. Pokazalo se je, da je jeklo kljub temu obstojno proti temu tipu korozije.

**Tabela 2:** Remanentna magnetna poljska gostota  $B_r$  in koercitivna magnetna poljska jakost  $H_c$  po namagnetenju z magnetno poljsko jakostjo 2000 A/m in 20000 A/m

Šarža	H = 2000 A/m		H = 20000 A/m	
	$B_r$ (T)	$H_c$ (A/m)	$B_r$ (T)	$H_c$ (A/m)
00759	0,51	400	0,86	620
00854	0,53	190	0,84	300
00859	0,66	270	0,84	310

#### 4 SKLEPI

- Pri povečani vsebnosti silicija v jeklu PK331 se poveča magnetenje pri dani magnetni poljski jakosti. V skladu s tem se poveča tudi remanenca.
- Koercitivnost ima najmanjšo vrednost pri vsebnosti silicija okrog 1%.
- Pri taki vsebnosti silicija dosežemo tudi najnižjo trdoto po žarjenju pri 850 °C.
- Jeklo PK331 s sestavo, ki omogoča doseganje zahtevane kombinacije magnetnih in mehanskih lastnosti, je v žarjenem stanju odporno proti interkristalni koroziji.
- Optimalne magnetne lastnosti dosežemo, če izvršimo žarjenje v vakuumski peči po mehanski obdelavi.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> EN 10088 - 1995: Stainless steels - Part 3: Technical delivery conditions for semi-finished products, bars, rods and sections for general purposes
- <sup>2</sup> DIN 17405 - 1979: Weichmagnetische Werkstoffe fuer Gleichstromrelais; Technische Lieferbedingungen
- <sup>3</sup> F. Sturm: Breite der Roentgenbeugungslinien, *Zeitschrift fuer angewandte Physik*, 27 (1969) 100 - 105
- <sup>4</sup> R. Godec, V. Doleček: Influence of different heat treatments on corrosion resistance of martensitic stainless steels, *Werkstoffe und Korrosion*, 45 (1994) 517 - 522
- <sup>5</sup> DIN 50914 - 1996: Pruefung nichtrostender Staehle auf Bestaendigkeit gegen interkristalline Korrosion; Kupfersulfat-Schwefelsaeure-Verfahren