

STALE STOPOWE

Stal stopowa - stop żelaza z węglem, zawierający do ok. 2 % węgla i pierwiastki (dodatki stopowe) wprowadzone celowo dla nadania stali wymaganych właściwości, otrzymany w procesach stalowniczych, przeznaczony na półwyroby i wyroby przerabiane plastycznie, obrabialny cieplnie.

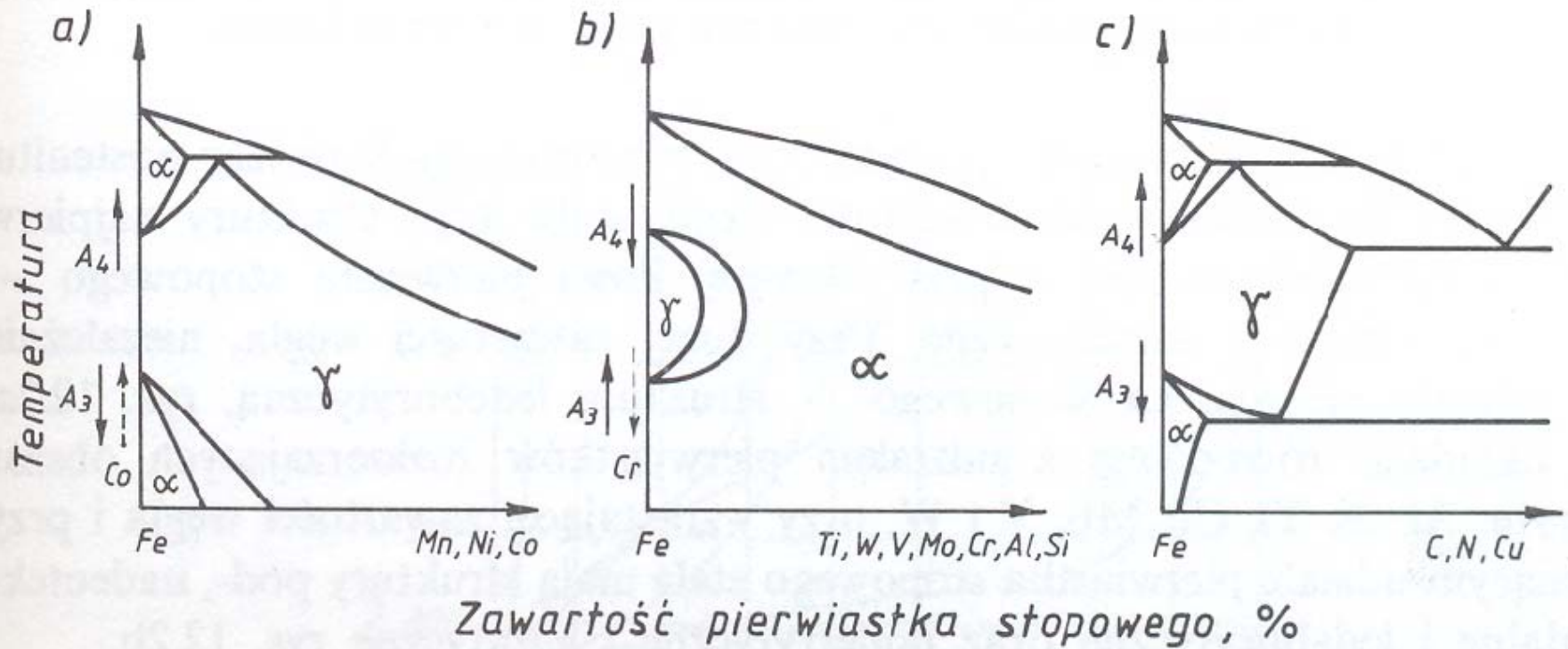
Dodatki stopowe – pierwiastki dodane do stali w ilości przekraczającej minimalne stężenie, przy którym nie ma wyraźnego wpływu na strukturę i właściwości stali.

Najczęściej stosowane dodatki stopowe: Mn, Si, Ni, W, Mo, V, Ti

Podział stali ze względu na udział pierwiastków stopowych:

- niskostopowe – zawartość 1 pierwiastka $< 2\%$, suma pierwiastków $< 12\%$
- średniostopowe – zawartość 1 pierwiastka $< 8\%$, suma pierwiastków $< 3,5\%$
- wysokostopowe – zawartość 1 pierwiastka $> 8\%$, suma pierwiastków $< 55\%$

Wpływ pierwiastków stopowych na przemiany alotropowe żelaza

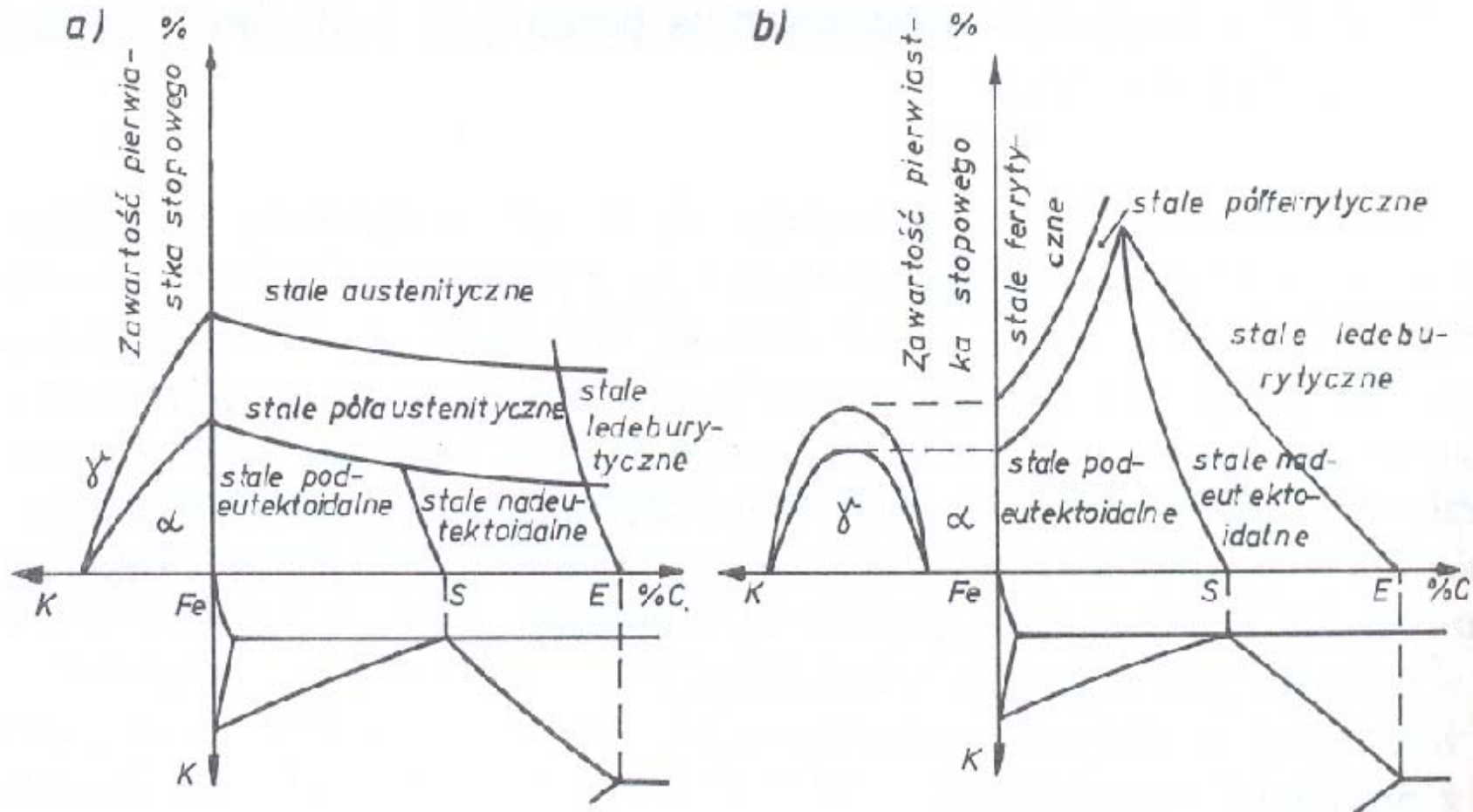


Rys. 12.1. Schematy dwuskładnikowych układów równowagi Fe–M: a) z rozszerzonym obszarem fazy γ , b) z rozszerzonym obszarem fazy α , c) z przemianą eutekoidalną

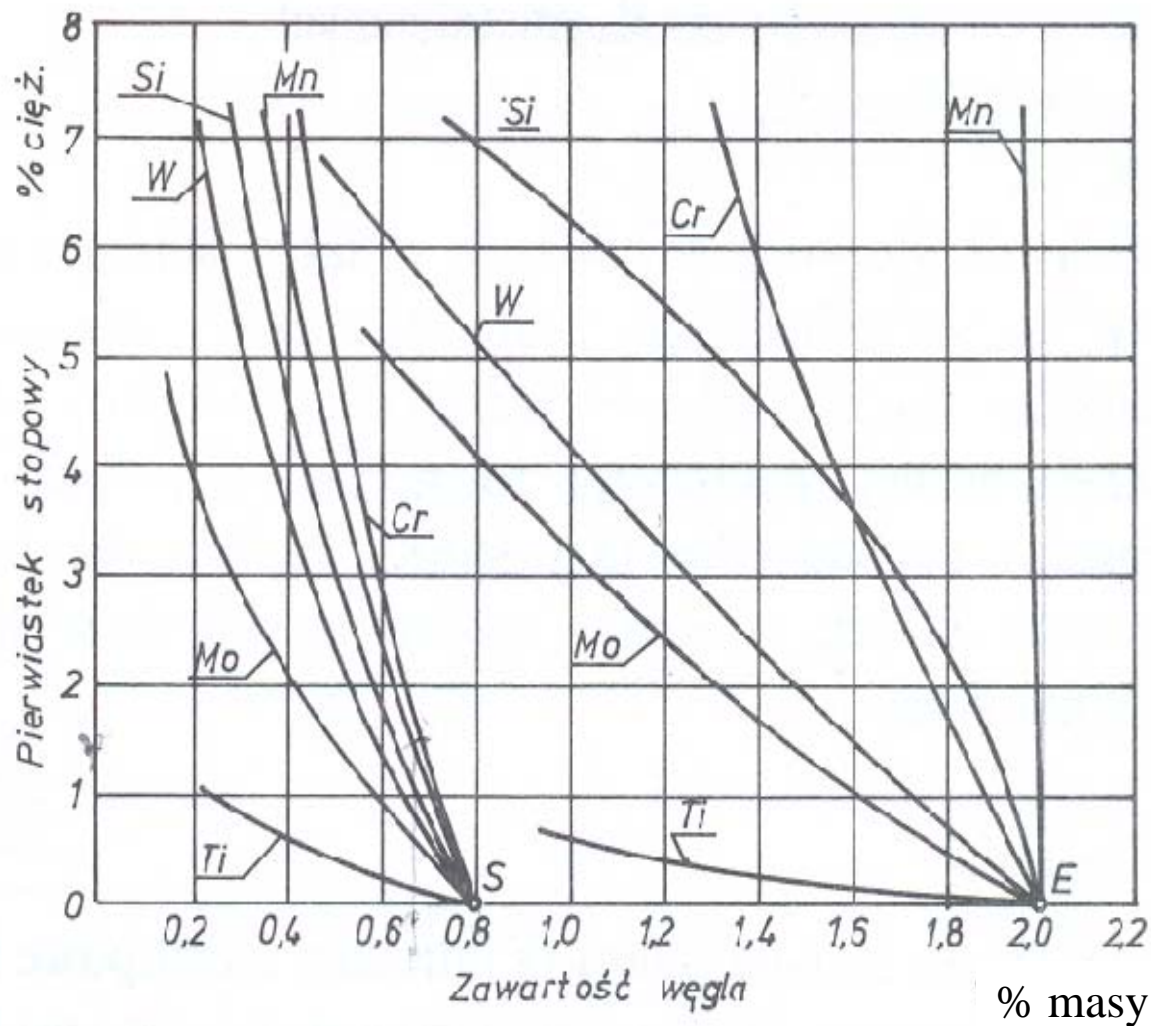
Mn, Ni, Co – pierwiastki austenitotwórcze

Ti, W, V, Mo, Cr, Al, Si – pierwiastki ferrytotwórcze

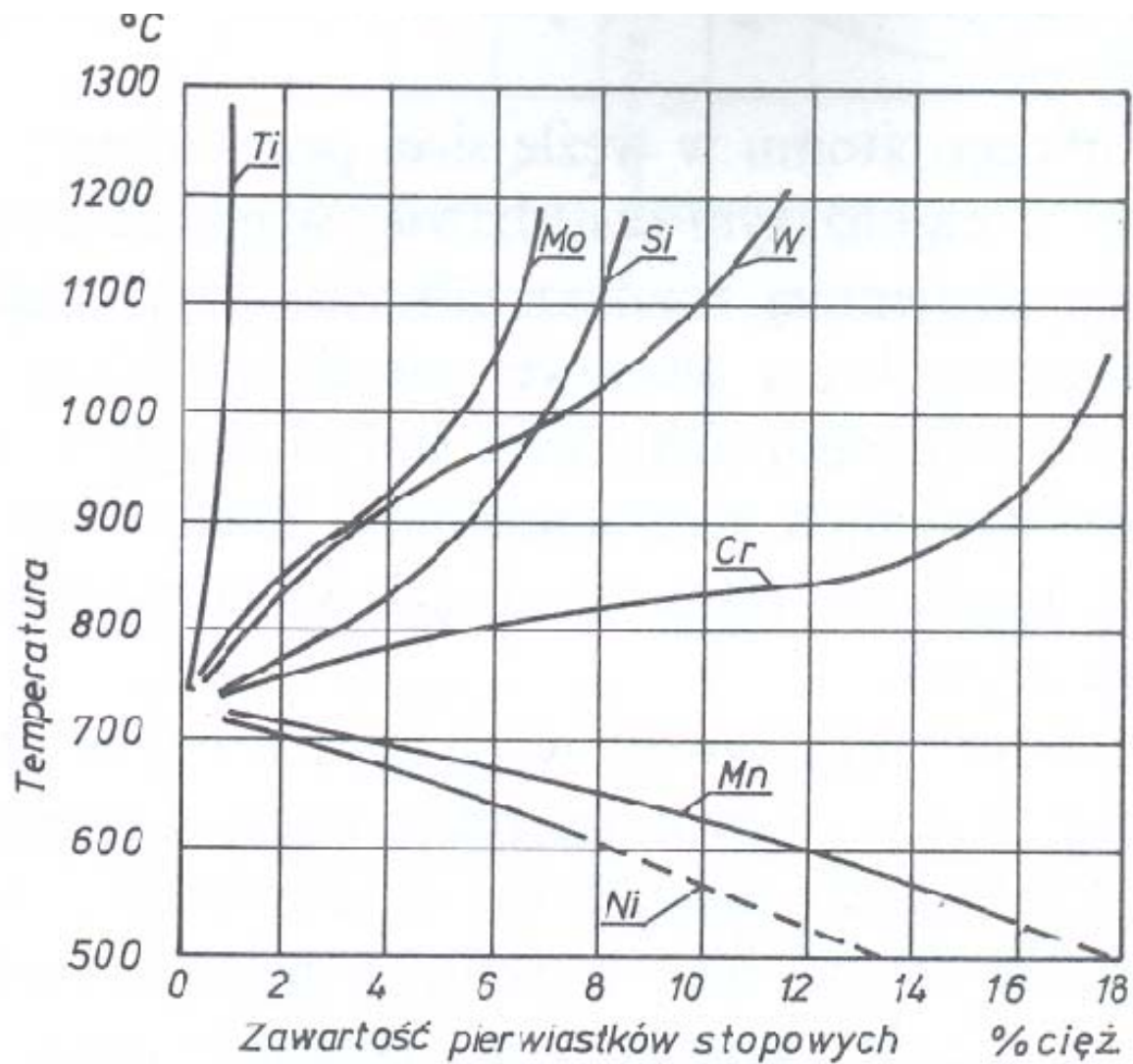
Wpływ pierwiastków stopowych na układ Fe-Fe₃C



Rys. 12.2. Zakresy występowania struktur w stopach Fe-M-C, zależnie od zawartości węgla i dodatków stopowych: a) austenitotwórczych, b) ferrytotwórczych



Rys. 12.3. Wpływ pierwiastków stopowych na położenie punktów: S – eutektoidalnego, E – maksymalnej rozpuszczalności węgla w żelazie γ

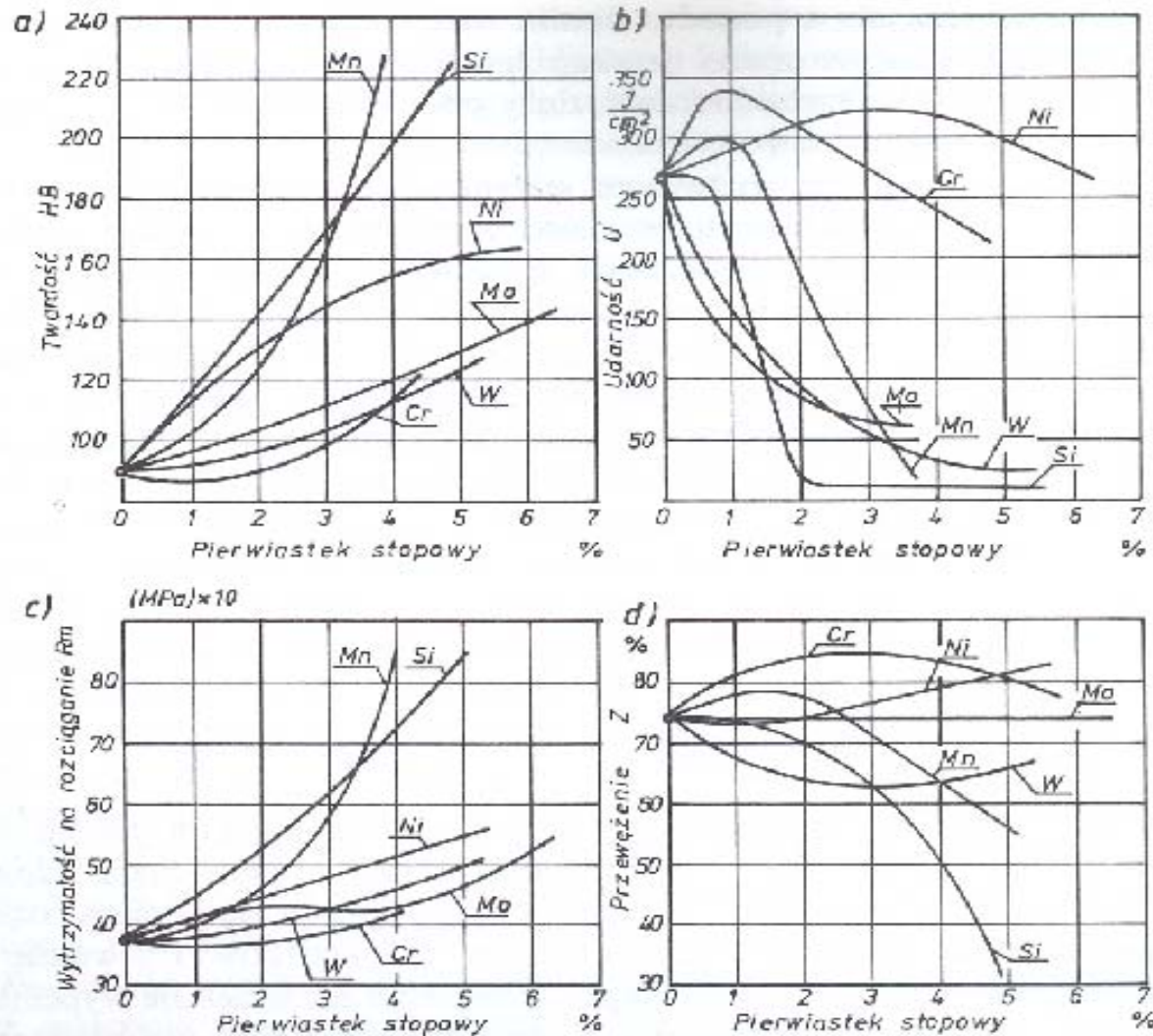


Rys. 12.4. Wpływ pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany eutektoidalnej

Pierwiastki stopowe występują w stalach głównie w następujących fazach:

1. Roztworach stałych żelaza: ferrycie i austenicie
2. Fazach międzywęzłowych: węglkach, azotkach i węglikoazotkach
3. Wtrąceniach niemetalicznych

Ad. 1. Ferryt stopowy – roztwór stały węgla i dodatków stopowych w żelazie α , którego atomy węglowe w sieci A2 zostały częściowo zastąpione przez atomy pierwiastka stopowego.



Rys. 12.5. Wpływ pierwiastków stopowych na własności mechaniczne ferrytu: a) twardość, b) udarność, c) wytrzymałość na rozciąganie, d) przewężenie

Ad. 1. Austenit stopowy – roztwór stały węgla i dodatków stopowych w żelazie γ , którego atomy węglowe w sieci A1 zostały częściowo zastąpione przez atomy pierwiastka stopowego.

W porównaniu do ferrytu, oddziaływanie pierwiastków stopowych na austenit jest mniej poznane, ponieważ stabilny austenit w temperaturze pokojowej można uzyskać przy odpowiednio dużej zawartości pierwiastków stopowych. Austenit stopowy ma bardzo dobrą plastyczność i udurowienie; może uzyskać specjalne właściwości, jak: dużą odporność korozyjną, żaroodporność, żarowytrzymałość, odporność na ścieranie. Austenit jest paramagnetyczny.

Ad. 2. Fazy międzywęzłowe

Fazy, których węzły są obsadzone atomami jednego z metali przejściowych M (Fe, Cr, Mo, Mn, Ti), a pozycje międzywęzłowe są zajęte przez atomy pierwiastków niemetalicznych o małym promieniu atomu X (H, B, C, N), węgliki, azotki, wodorki, borki, węglikoazotki

- O ich powstaniu decyduje czynnik wielkości atomów.
- Klasyfikacja w zależności od stosunku promieni metalu r_M i niemetalu r_X
- Gdy $r_X/r_M \leq 0,59$, tworzą się fazy o strukturach prostych, o wzorach M_4X , M_2X , MX , MX_2
- Gdy $r_X/r_M > 0,59$, tworzą się fazy o strukturach złożonych, o wzorach M_3X , $M_{23}X_6$, M_7X_3 , M_6C

Azotki i węgliki typu MN i MC oraz M_2N i M_2C są izomorficzne (ten sam typ sieci krystalicznej) i cechują się wzajemną rozpuszczalnością. Możliwe jest więc tworzenie w stopach węglikoazotków typu $M(C,N)$ i $M_2(C,N)$

Ad. 3. Wtrącenia niemetaliczne, głównie siarczki i tlenki

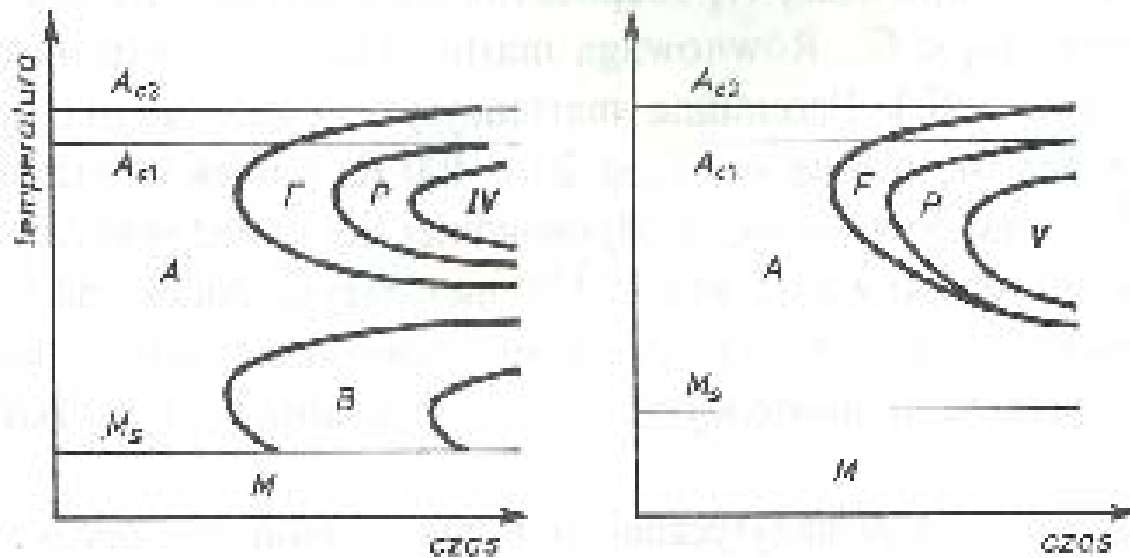
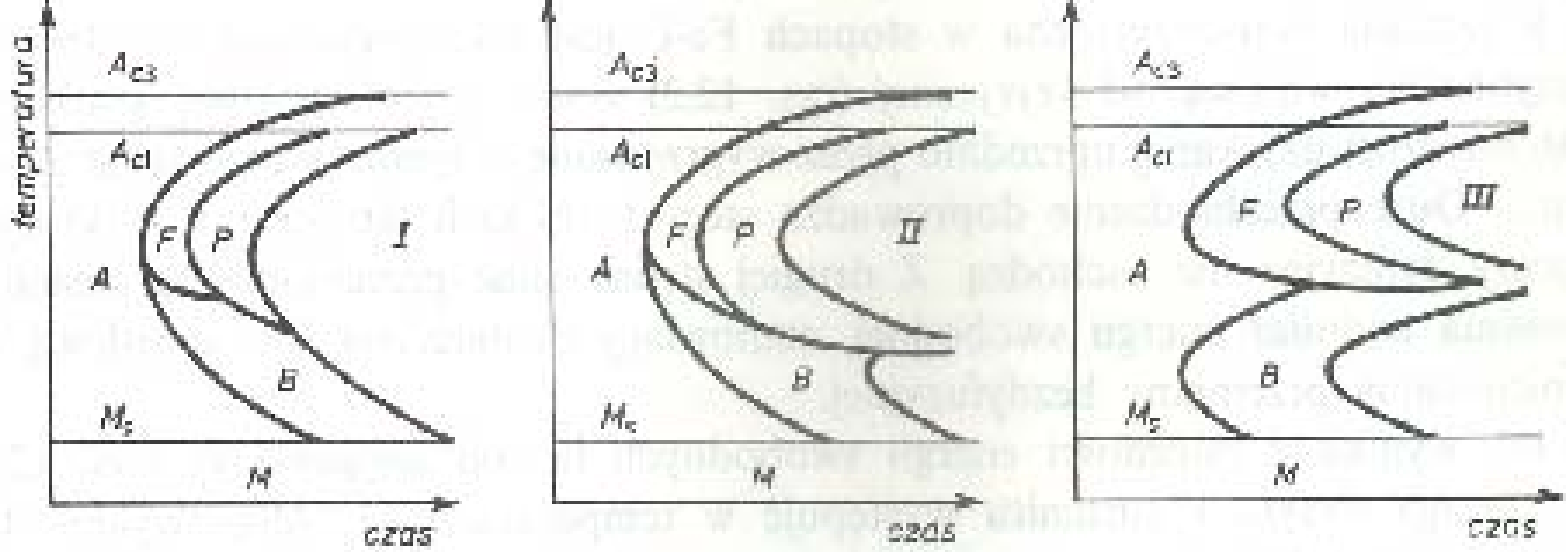
Skład tlenków może zmieniać się w szerokim zakresie, w zależności od wprowadzonych utleniaczy (Si, Mn, Al) i pierwiastków stopowych o większym powinowactwie do tlenu niż żelazo, powodujących tworzenie się ich tlenków, np. tlenku chromu w stalach chromowych, czy tlenku tytanu w stalach z dodatkiem tytanu.

Siarczki tworzy w stali głównie mangan. Zawierają one pewną ilość siarczku żelaza, a także chromu, niklu i molibdenu.

Wpływ pierwiastków stopowych na procesy obróbki cieplnej stali

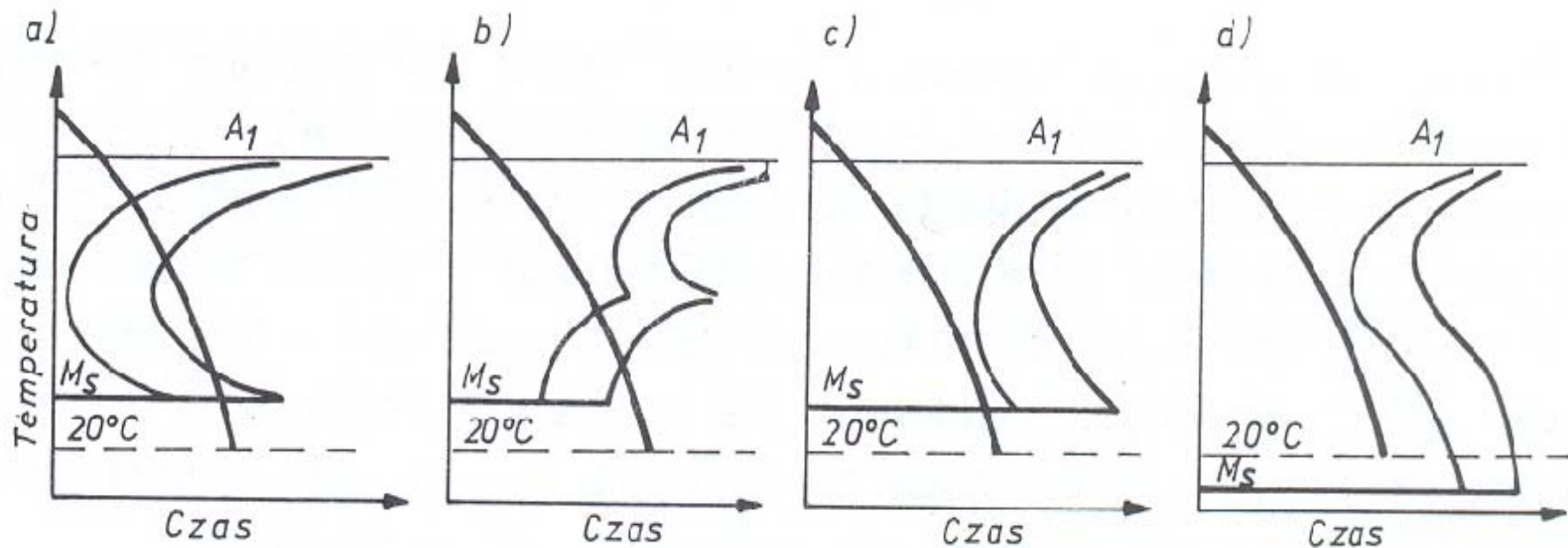
1. Przemiany przechłodzonego austenitu
2. Hartowność
3. Przemiany podczas odpuszczania

Ad. 1. Dodatki stopowe mają istotny wpływ na przemianę przechłodzonego austenitu (wykresy CTP). Wszystkie, oprócz kobaltu, przesuwają w prawo krzywą początku rozpadu austenitu, a przez to zmniejszają szybkość krytyczną przy hartowaniu. Zmieniają też położenie temperatur początku i końca przemiany martenzytycznej oraz kształt krzywych CTP.



Klasyfikacja wykresów CTP_i: I – stal węglowa, II – stal manganowa (wyraźna granica przemian perlitycznej i bainitycznej), III – stal o małej zawartości chromu (bardzo wyraźna granica przemian perlitycznej i bainitycznej), IV – stal chromowo-wolframowo-wanadowa (rozdzielenie przemian perlitycznej i bainitycznej), V – stal o dużej zawartości Cr (zanik przemiany bainitycznej)

Na podstawie wykresów CTPc można sklasyfikować stale według uzyskanej struktury po ochłodzeniu na powietrzu z zakresu austenitu w 4 grupach: perlitycznej, bainitycznej, martenzytycznej, austenitycznej



Rys. 12.9. Schematy wykresów CTP_c stali chłodzonych w powietrzu o strukturze: a) perlitycznej, b) bainitycznej, c) martenzytycznej, d) austenitycznej

Ad. 2

Pierwiastki stopowe, oprócz kobaltu, przesuwając w prawo krzywą początku rozpadu austenitu, zmniejszają szybkość krytyczną przy hartowaniu, a tym samym zwiększają hartowność stali.

Ad. 3

Pierwiastki stopowe wpływają na przebieg przemian podczas odpuszczania stali po hartowaniu, głównie powodując przesunięcie do wyższych temperatur rozkład martenzytu i przemiany austenitu szczątkowego w porównaniu do przemian zachodzących w stalach węglowych.

Głównym kryterium podziału stali stopowych jest zastosowanie, wg którego wyróżnia się:

1. Stale stopowe konstrukcyjne
2. Stale stopowe narzędziowe
3. Stale stopowe o szczególnych właściwościach

Ad. 1. Stale stopowe konstrukcyjne

Ważniejsze grupy stali:

- stale spawalne o podwyższonej wytrzymałości
- stale do ulepszania cieplnego (na elementy maszyn)
- stale do azotowania
- stale do nawęglania
- stale sprężynowe
- stale na łożyska toczne

Stale spawalne o podwyższonej wytrzymałości

- Przeznaczone do budowy konstrukcji przemysłowych: mostów, zbiorników, statków, rurociągów, wykonywanych na drodze spawania
- o niskiej zawartości węgla, do $\sim 0,20\%$ (z uwagi na spawalność)
- typu C-Mn, z zawartością Mn do ok. 2% , o zwiększonej hartowności, R_e minimum 305 N/mm^2
- typu C-Mn-Si, z zawartością Mn do $\sim 1,5\%$ i Si do $\sim 0,5\%$, o zwiększonej hartowności, R_e minimum 355 N/mm^2
- typu C-Mn z mikrodotatkami Al, V, Ti, N po kilka setnych %, tworzącymi dyspersyjne wydzielenia węglików i azotków, poprawiające właściwości mechaniczne stali, R_e minimum $300\text{-}400\text{ N/mm}^2$

Stale do ulepszania cieplnego (na elementy maszyn)

- Przeznaczone na elementy podlegające dużym obciążeniom mechanicznym: wały, koła zębate, sworznie, korbowody, śruby
- Są podstawowym materiałem konstrukcyjnym w przemyśle maszynowym
- Średnie stężenie węgla (0,30-0,50 %)
- Pierwiastki stopowe w ilości 3-5 %: Cr, Mn, Cr-Mn, Cr-Mn-Si, Cr-Ni. Pierwiastki stopowe (głównie Cr) zwiększają hartowność (wysokie właściwości mechaniczne w dużych przekrojach)
- Obróbka cieplna: hartowanie i wysokie odpuszczanie w 500-650°C
- Minimalne właściwości mechaniczne: np. stal z 0,30 % C i 2 % Mn: $R_e = 550 \text{ N/mm}^2$ i $A=15\%$, stal z 0,35 % C, 1 % Mn, 1 % Cr, 1 % Si: $R_e = 1280 \text{ N/mm}^2$ i $A=9\%$

Stale do azotowania

Stale do azotowania są stalami średniowęglowymi ($\sim 0,4\%C$), zawierającymi chrom (do $\sim 3\%$), molibden (do $\sim 0,5\%$), aluminium (do $\sim 1\%$), wanad (do $\sim 0,3\%$) – pierwiastki tworzące twarde azotki.

Dzięki twardej, odpornej na ścieranie powierzchni i rdzeniowi o optymalnych właściwościach mechanicznych, stosuje się je na elementy konstrukcyjne i narzędziowe narażone podczas pracy na zużycie ściernie i korozję, np. elementy silników i pomp w przemyśle okrętowym, lotniczym i motoryzacyjnym, narzędzia do obróbki plastycznej i skrawania, elementy wyłaczarek i wtryskarek.

Stale do nawęglania

Stale do nawęglania są stalami niskowęglowymi (od $\sim 0,1\%C$ do $\sim 0,25\%C$) i niskostopowymi z chromem (do $\sim 2\%$), niklem (do $\sim 2\%$), molibdenem (do $\sim 0,3\%$), rzadziej tytanem i wolframem – pierwiastkami poprawiającymi hartowność stali.

Stosuje się je na elementy wymagające twardej, odpornej na ścieranie powierzchni i ciągłego rdzenia, np. koła zębate, wałki.

Stale sprężynowe

- Stale są przeznaczone na sprężyny i resory
- Zawartość węgla $\sim 0,3-0,7$ %
- Podstawowym pierwiastkiem stopowym, zwiększającym granicę sprężystości jest krzem, występujący w ilości $\sim 0,3-2$ %. Poza stalami krzemowymi stosowane są stale typu Cr-Si, Mn-Si, Cr-Mn, Cr-W. Dodatki Cr, Mn i W zwiększają hartowność stali (wysokie właściwości mechaniczne w dużych przekrojach).
- Obróbka cieplna: hartowanie i średnie odpuszczanie w 380-520°C
- Stale charakteryzują się wysoką granicą sprężystości oraz wysoką wartością tej wielkości do R_e i R_m .

Stale na łożyska toczne

- Stale są przeznaczone na części składowe łożysk tocznych, jak kulki, pierścienie wewnętrzne i zewnętrzne.
- Skład chemiczny: C do ok. 1 % (nadaje dużą twardość i odporność na ścieranie) , Cr ~1,5 % (nadaje wymaganą hartowność elementom tocznym).
- Wysoka czystość metalurgiczna (S i P <0,020% i 0,027%) w celu uzyskania dużej jednorodności struktury i właściwości mechanicznych
- Obróbka cieplna: hartowanie w oleju i odpuszczania niskie w 180°C.
- Stale charakteryzują się dużą odpornością na ścieranie oraz działaniem zmiennych obciążeń.

Ad. 2. Stale stopowe narzędziowe

- Zróżnicowany skład chemiczny, wysoka zawartość węgla i pierwiastków stopowych C=0,2 – 1,4%, Cr=12% max., W= 18% max., Co=10% max., Mo=10% max., V=4% max. Pierwiastki stopowe zapewniają dużą hartowność, dużą twardość i zachowanie dużej twardości podczas pracy w podwyższonej temperaturze.
- Obróbka cieplna: hartowanie z chłodzeniem w powietrzu, oleju, kąpieli solnej – zależnie od składu chemicznego stali i wymiarów elementu, oraz odpuszczanie – w temperaturze wyższej niż temperatura pracy narzędzia.
- Przeznaczenie stali:
 - Do pracy na zimno, w temperaturze $< 250^{\circ}\text{C}$
 - Do pracy na gorąco w $250-700^{\circ}\text{C}$: narzędzia kuźnicze, noże do cięcia na gorąco, matryce pras kuźniczych, formy do odlewania pod ciśnieniem
 - Szybko tnące: narzędzia skrawające z dużą szybkością przy temperaturze $<650^{\circ}\text{C}$

Ad. 3. Stale stopowe o szczególnych właściwościach

- Stale stopowe do pracy w podwyższonej temperaturze
- **Stale żaroodporne i żarowytrzymałe**
- Stale zaworowe
- Stale i stopy oporowe
- **Stale odporne na korozję**
- Stale do pracy w obniżonej temperaturze
- Stale odporne na ścieranie
- Stale o szczególnych własnościach magnetycznych
- Stale wysokowytrzymałe niskowęglowe martenzytyczne utwardzane wydzieleniowo typu „maraging”

Stale żaroodporne i żarowytrzymałe

Żaroodporność – odporność materiału na działanie czynników chemicznych, zawartych w powietrzu i spalinach w temperaturze wyższej niż 600°C. Żaroodporność jest ściśle związana ze skłonnością stopu do tworzenia zgorzeliny – warstwy produktów korozji na powierzchni. Gdy zgorzelina ma zwartą budowę i ściśle przylega do podłoża, stop charakteryzuje się dobrą żaroodpornością; dyfuzja atomów z agresywnego środowiska i jonów metalu w przeciwnym kierunku jest utrudniona, a szybkość tworzenia się zgorzeliny jest mała.

Żarowytrzymałość – odporność stopu na odkształcenia, z czym wiąże się zdolność do wytrzymywania obciążeń mechanicznych w temperaturze wyższej niż 600°C.

Pierwiastki wpływające korzystnie na żaroodporność:

- Chrom w ilości 5 % zapewnia stali dobrą żaroodporność w temperaturze 600-650°C. Zwiększenie zawartości chromu powoduje wzrost żaroodporności, do temperatury 1100°C przy 30 % Cr w stali.
- Krzem i aluminium działają podobnie, lecz ich zawartość w stalach ogranicza się do około 3%, z uwagi na niekorzystny wpływ na właściwości plastyczne stali.

Pierwiastki wpływające korzystnie na żarowytrzymałość:

- Nikiel przy stężeniu ok. 9%, w obecności ok. 18% chromu powoduje utworzenie struktury austenitycznej, trwałej w całym zakresie temperatur. Struktura austenityczna decyduje o zwiększeniu żarowytrzymałości stali.
- Molibden, wolfram, wanad, kobalt, chrom, tytan i krzem, które podwyższają temperaturę topnienia i rekrytalizacji.

Podział stali żaroodpornych i żarowytrzymałych w zależności od składu chemicznego i struktury:

-Chromowe i chromowo-krzemowe o strukturze ferrytyczno-perlitycznej (z węglnikami niskostopowymi) w stanie równowagi, hartujące się na martenzyt po chłodzeniu na powietrzu, np. $\leq 0,15\% \text{ C}$, $5\% \text{ Cr}$, $0,5\% \text{ Mo}$ (1 przykład), $\leq 0,15\% \text{ C}$, $6\% \text{ Cr}$, $2\% \text{ Si}$ (2 przykład)

-Wysokochromowe z dodatkiem aluminium i krzemu o strukturze ferrytycznej z węglnikami stopowymi, np. 1: $\leq 0,15\% \text{ C}$, $17\% \text{ Cr}$ (1 przykład), $\leq 0,15\% \text{ C}$, $24\% \text{ Cr}$, $1,5\% \text{ Si}$, $1,5\% \text{ Al}$ (2 przykład).

-Chromowo-niklowe o strukturze austenityczno-ferrytycznej, np. $\leq 0,20\% \text{ C}$, $26\% \text{ Cr}$, $4\% \text{ Ni}$

-Chromowo-niklowe, z dodatkiem krzemu i bez dodatku krzemu, o strukturze austenitu z węglnikami stopowymi, np. $\leq 0,20\% \text{ C}$, $23\% \text{ Cr}$, $13\% \text{ Ni}$

Zastosowanie stali żaroodpornych i żarowytrzymałych:

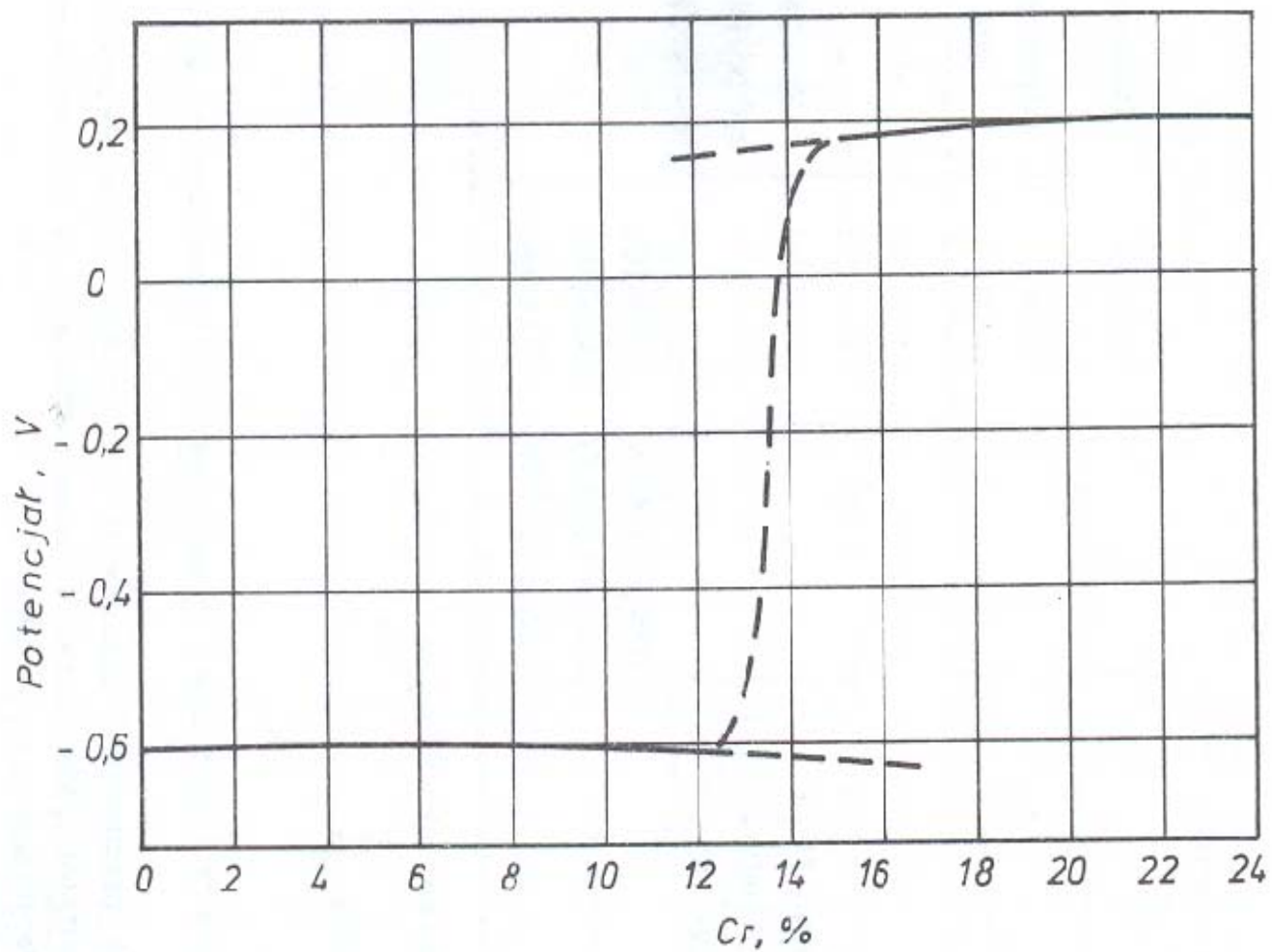
-Ferrytyczne są stosowane na nieobciążone mechanicznie części aparatury chemicznej, kotłów, pieców przemysłowych, części palników gazowych, skrzynie do nawęglania itp.

-Austenityczne są stosowane na podobne elementy, lecz obciążone mechanicznie

Stale odporne na korozję

W stalach odpornych na korozję zawartość chromu musi być większa niż $\sim 13\%$. Przy zawartości chromu równej 13% i przy większych zawartościach, na powierzchni stali tworzy się cienka warstwa tlenków chromu i żelaza o grubości rzędu \AA , tzw. warstwa pasywna, o zwartej budowie i spójna z podłożem, powodująca skokowy wzrost potencjału chemicznego, tj. odporności korozyjnej. Warstwa chroni stal przed korozją, tak jak np. powłoka malarska. Warstwa pasywna musi mieć zdolność do odtwarzania się w wypadku mechanicznego uszkodzenia powierzchni. Przy zawartościach chromu mniejszych niż 13% , tworząca się warstwa tlenków jest porowata i mało spójna z podłożem, co powoduje dostęp korodenta do powierzchni stali i rozwój korozji.

Omawiana grupa stali jest odporna na działanie korozji elektrochemicznej równomiernej (korozja równomierna = jednolity ubytek grubości) w atmosferze, w wodzie, parze wodnej, w roztworach alkaliów i niektórych kwasów. Są nieodporne w środowisku redukującym np. kwasu solnego i w roztworach chlorków (woda morska). Odporność zwiększa dodatek niklu, w ilości $> 8\%$



Rys. 12.16. Zmiana potencjału elektrochemicznego stali w zależności od zawartości chromu

Klasyfikacja stali odpornych na korozję według struktury:

-Ferrytyczne o zawartości 12-14 % Cr i 16-18 % Cr przy zawartości węgla $< 0,1\%$. Stale charakteryzują się dużą ciągliwością, nadają się do tłoczenia na zimno. Są stosowane na naczynia kuchenne, elementy aparatury chemicznej, elementy karoserii samochodowej.

-Martenzytyczne o zawartości 12-14 % Cr i 0,1-0,45% C, 16-18% Cr i 0,2% C, 18% Cr i 1% C. Charakteryzują się wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Są używane na silnie obciążone części maszyn, które muszą być odporne na korozję, np. łopatkę turbin parowych, wały, śruby, sprężyny, a także przedmioty gospodarstwa domowego.

-Austenityczne chromowo-niklowe o niskiej zawartości węgla $< 0,1\%$. Najczęściej stosowany skład: 18% Cr i 10% Ni. Stale charakteryzują się najwyższymi wskaźnikami odporności na korozję atmosferyczną, w wodzie morskiej, roztworach alkalicznych, w produktach żywnościowych, w środowisku wielu kwasów (stąd nazwa kwasoodporne). Są używane na przedmioty gospodarstwa domowego, aparaturę w przemyśle spożywczym, instalacje w przemyśle chemicznym, rafineryjnym, petrochemicznym.

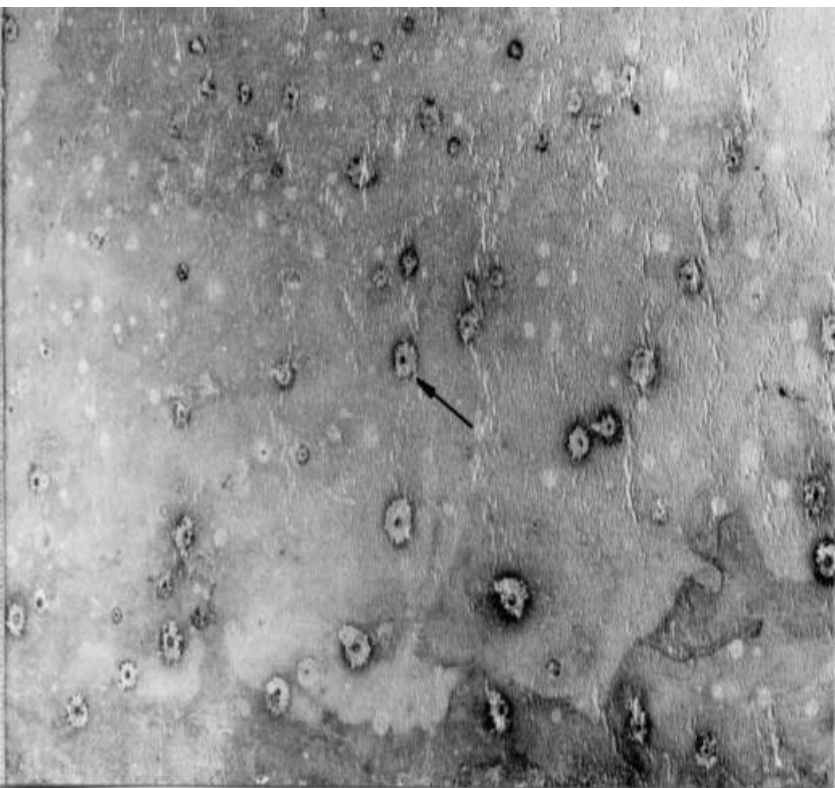
Stale odporne na korozję są skłonne do niebezpiecznej, trudnej do zaobserwowania korozji lokalnej (selektywnej).

W wypadku gdy nastąpi lokalne uszkodzenie warstwy pasywnej i warstwa nie odnowi się, może rozwinąć się korozja wżerowa.

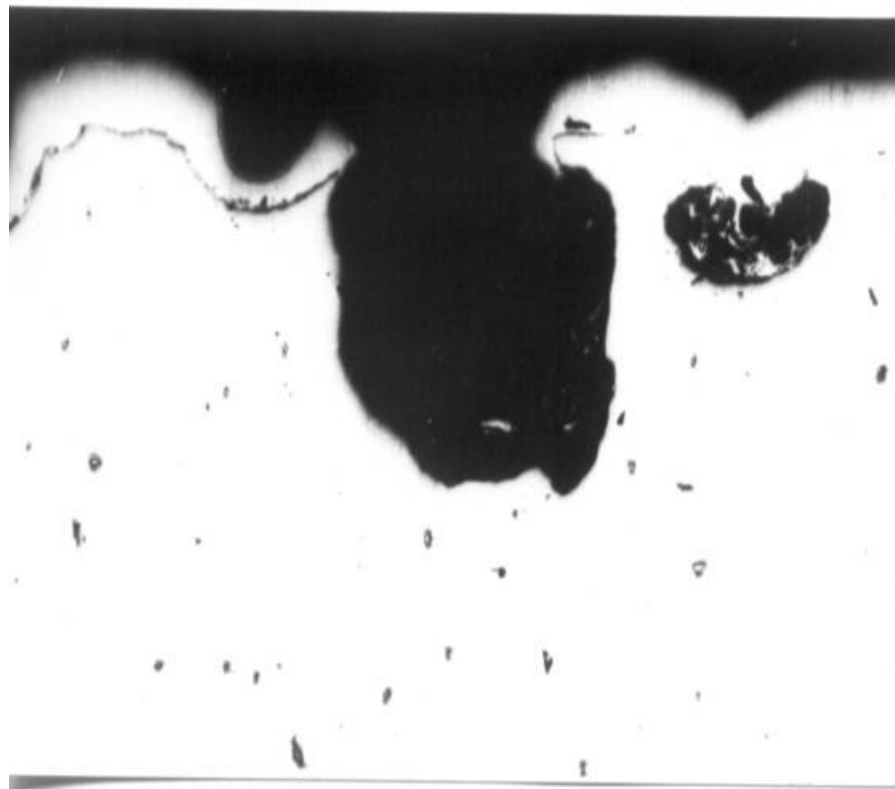
W wypadku dodatkowego działania naprężeń rozciągających, może mieć miejsce korozja naprężeniowa.

W stalach austenitycznych, w wypadku nieprawidłowej obróbki cieplnej, korozja może postępować przez miejsca lokalnie zubożone w chrom – przy granicach ziaren; jest to tzw. korozja międzykrystaliczna.

Korozja wżerowa



powierzchnia

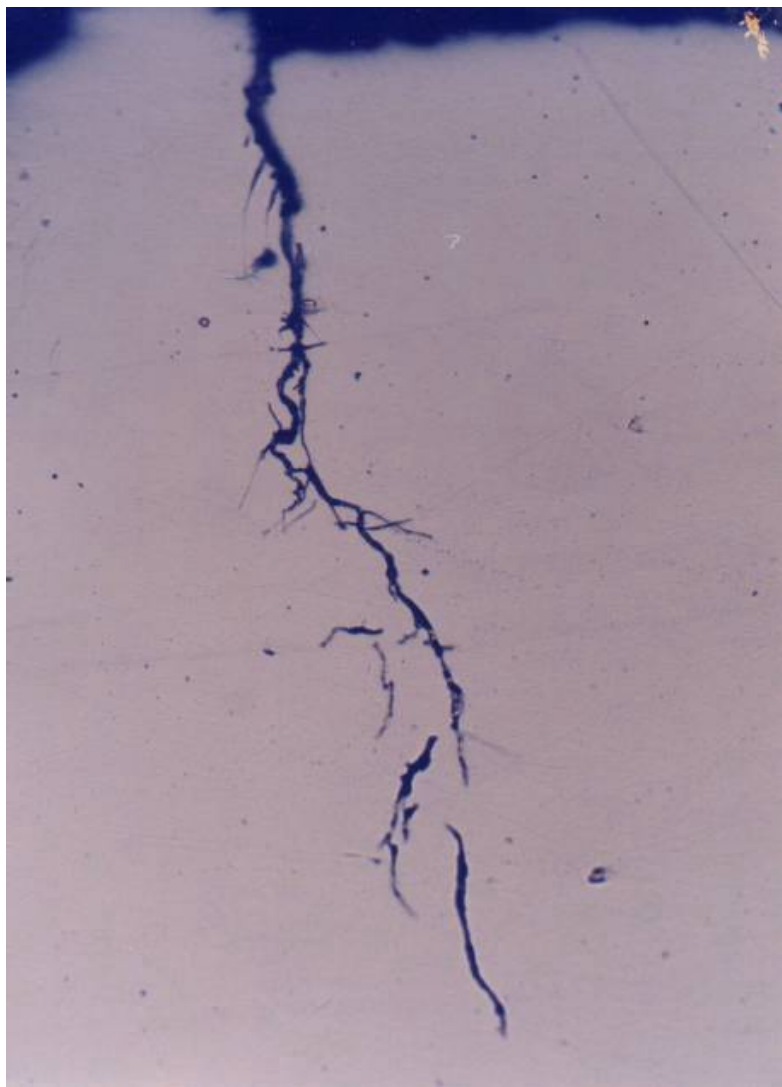


100 μm

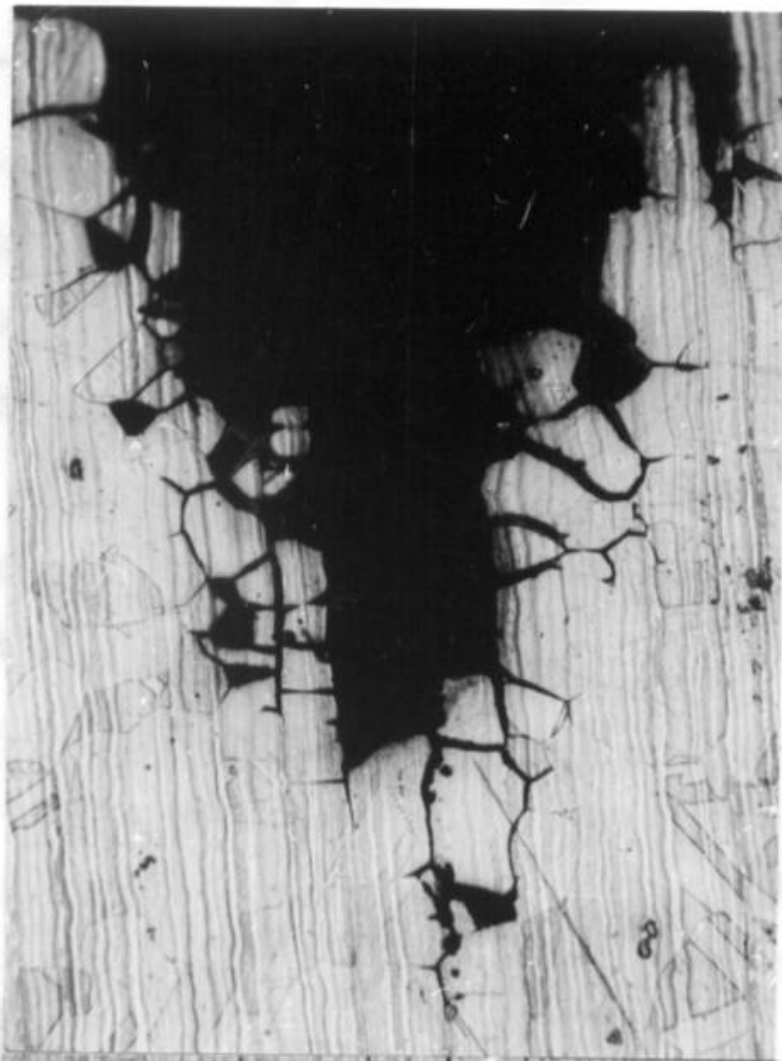
przekrój poprzeczny

Korozja wżerowa w postaci wżerów zainicjowanych w miejscu uszkodzenia pasywnej warstwy tlenkowej. Uszkodzone miejsce jest anodą, gdzie metal ulega rozpuszczaniu. Wobec małej powierzchni anody, korozja postępuje w głąb metalu.

Korozja naprężeniowa



Korozja międzykrystaliczna



Przekroje poprzeczne