

Materiałoznawstwo i korozja

Metale i korozja: metale, cz. 4

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

Metale i ich stopy

Dzielimy na materiały:

- żelazne -> zawierające żelazo i jego stopy
- nieżelazne -> zawierające wszystkie inne metale i ich stopy, z wyłączeniem żelaza

Ten podział wynika przede wszystkim z zaszczości historycznych, ale również ze względów użytkowych (stopy żelaza nadal stanowią największą grupę stopów).

Materiały żelazne

Są obecnie jednym z najważniejszych materiałów m.in. konstrukcyjnych. Bez tych materiałów funkcjonowanie współczesnego świata byłoby znacząco utrudnione albo wręcz niemożliwe. W najbliższej przyszłości materiały te będą nadal interesowały inżynierów i naukowców. Jest to wciąż dziedzina, która bardzo silnie się rozwija.

Wytwarzanie stali

W rudzie żelazo występuje głównie w formie tlenków, stąd w pierwszym etapie należy zredukować materiał do postaci czystego żelaza. W tym procesie stosuje się węgiel, a proces prowadzony jest w piecu szybowym. Produktem jest surówka, która zawiera znacznie więcej węgla niż końcowy produkt – stal.

Wytwarzanie stali – c.d.

Poza tlenkami żelaza, w rudzie występują różne zanieczyszczenia np. Al_2O_3 i SiO_2 . Z uwagi na wysokie temperatury topnienia tych tlenków konieczne jest zastosowanie CaO jako topnika, aby ułatwić proces. Dzięki temu, w procesie na dnie pieca powstaje żużel, który zbiera się nad surówką (jest lżejszy). Do pieca węgiel wprowadzany jest zwykle w formie koksu lub paliwa zastępczego. Ponieważ węgiel jest również paliwem, konieczne jest też doprowadzenie tlenu, by podtrzymać wysoką temperaturę procesu.

Wytwarzanie stali – c.d.

Po oddzieleniu surówki, trafia ona do konwertora, gdzie można utlenić nadmiar węgla (wtłaczanym tlenem), który znajduje się w surówce. Poza węglem znajdują się w surówce różne inne pierwiastki np.: P, Mn, Si i oczywiście Fe. Ze wszystkimi może się łączyć tlen, co powoduje powstanie dużej ilości ciepła. By utrzymać odpowiednią temperaturę procesu, dodaje się pewną ilość złomu stalowego (zależną od typu surówki), w postaci stali ciekłej.

Wytwarzanie stali – c.d.

Następnym etapem obróbki kąpiel metalowej jest tzw. obróbka pozapiecowa, gdzie ustala się m.in. skład końcowego produktu poprzez zmniejszenie zanieczyszczeń i ustalenie dokładnego składu chemicznego. Procesy są prowadzone w pieco-kadziach, gdzie temperatura jest ściśle kontrolowana.

Wytwarzanie stali – c.d.

Zmniejszanie zawartości węgla może prowadzić do zwiększania zawartości tlenu. Stąd niezbędne jest stosowanie urządzeń próżniowych do odgazowania kąpiel metalowej. W ten sposób jest również możliwe zmniejszenie zawartości wodoru w końcowym produkcie. Jest to szczególnie istotne w materiałach, które są stosowane do wyrobu dużych konstrukcji (kwestia ew. korozji wodorowej).

Wytwarzanie stali – c.d.

Rozgrzaną kąpiel metalową należy ochłodzić. To prowadzi często do wydzielania CO, stąd by ograniczyć to zjawisko dodaje się do kąpiel pierwiastki łatwo łączące się z tlenem np.: Al, Si i Mn (łatwo łączą się z tlenem). Można też zastosować obróbkę próżniową. Następnie prowadzi się proces odlewania końcowego wyrobu.

Odlewanie wyrobów stalowych

Proces odlewania można prowadzić poprzez odlewanie do wlewnic lub w sposób ciągły. W ten sposób powstają elementy o prostych kształtach tzw. wlewki. Wlewki uzyskiwane w sposób ciągły zapewniają większą wydajność, stąd obecnie najczęściej stosuje się ten typ odlewania. Później wlewki są obrabiane np. walcowane albo kute.

Walcowanie – uzyskujemy blachy, taśmy, pręty, kształtowniki lub szyny.

Kucie – może dotyczyć obróbki np. kół do pojazdów szynowych.

Stal – stopień odtlenienia

Stopień odtlenienia zależy od ilości dodanych odtleniaczy. Jeśli ilość jest niewystarczająca, to wówczas pojawia się CO podczas ochładzania stali. Stąd wyróżnia się stal:

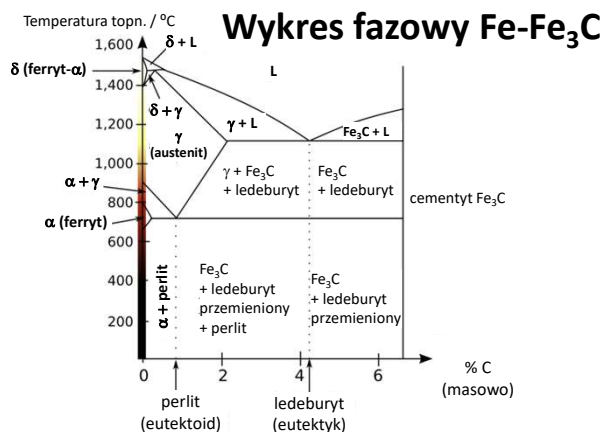
- nieuspokojoną (nie można jej odlewać w trybie ciągłym, z uwagi na liczne pęcherze gazu; zwykle są to stale niestopowe o zawartości C do 0,25%)
- półuspokojoną (zawiera Mn, niedużo Si – do 0,12%)
- uspokojoną (zawiera Mn, Si powyżej 0,17% i Al; skurcz wynosi ok. 15-18%)

Przekroje wlewków ze stali

W stali nieuspokojonej ilość CO jest największa, stąd przy krystalizacji nie obserwuje się znacznego skurczu, bo jest kompensowany przez pęcherzyki. W stali uspokojonej jama skurczowa jest traktowana jako odpad.



Na podstawie M. Blicharski, Wstęp do inżynierii materiałowej



Nazewnictwo

O stali mówi się tylko, gdy zawartość węgla w końcowym produkcie nie przekracza 2%_{wag.}. W stali występuje różna zawartość Fe₃C (cementyt). Powyżej 2%_{wag.} zawartości węgla, mówi się o żeliwie.

Stal jest kowalna, ciągliwa i łatwa w obróbce. Żeliwo jest kruche i twarde, przez co nie da się go obrabiać plastyczne np. przez walcowanie.

Cementyt Fe₃C

Jest to faza o złożonej strukturze romboedrycznej. Zawiera 6,67%_{wag.} węgla. Występuje zarówno w stali, jak i w żeliwie. Sam materiał jest bardzo kruchy i twardy. W temperaturze powyżej 210°C jest paramagnetykiem, a poniżej tej temperatury jest ferromagnetykiem. Nie da się jednoznacznie określić jego $T_{topn.}$, ponieważ ulega rozkładowi do żelaza i grafitu.

Ferryt

Jest to roztwór stały C w α -Fe (o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej).

Węgiel w tym przypadku wchodzi tylko w luki i tworzy roztwór międzywęzłowy. Maksymalna zawartość C wynosi do 0,022%_{wag.} C. Stąd właściwości tego materiału są zbliżone do właściwości czystego żelaza. Materiał jest bardzo plastyczny.

Austenit

Jest to międzywęzłowy roztwór węgla w γ -Fe (ma strukturę RSC).

Jest materiałem wyjściowym do otrzymywania takich struktur jak:

- perlit,
- martenzyt,
- bainit.

Perlit

Produkt przemiany eutektoidalnej austenitu. Składa się z ziaren które są tworzone przez naprzemienny układ płytek ferrytu i cementytu. Ta przemiana zachodzi w 727°C, a zawartość C wynosi 0,77%_{wag.}.

Gdy układ chłodzi się od razu do ok. 550°C (duże przechłodzenie), to uzyskuje się materiał o drobnych ziarnach (perlit drobnoziarnisty). Taki materiał ma lepsze właściwości wytrzymałościowe, ale gorsze właściwości plastyczne (w porównaniu do perlitu gruboziarnistego).

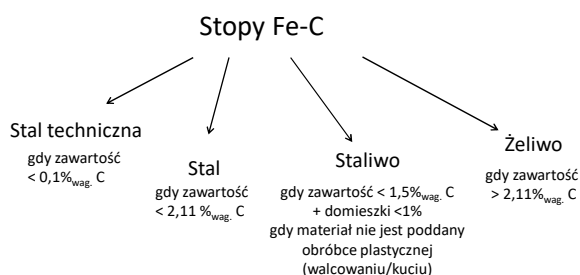
Martenzyt

Jest to przesycony roztwór węgla w α' -Fe o strukturze tetragonalnej. Powstaje w czasie bezdyfuzyjnej przemiany austenitu. Powstaje w wyniku bardzo szybkiego chłodzenia (hartowania) austenitu. Objętość austenitu jest o ok. 2% mniejsza niż powstającego martenzytu. Materiał jest bardzo twardy, ale jednocześnie kruchy, stąd musi być poddawany procesowi odpuszczania.

Bainit

Składa się z ferrytu przesyconego węglem w formie płytek i węglkami na granicach ziaren – bainit górny (mniej twardy), lub ze wzbogaconego w węgiel nieprzemienionego austenitu w formie grup listewek/igieł z wtrąceniami węglików w ziarnach – bainit dolny (dużo twardszy). Powstaje w wyniku przemiany bainitycznej z przechłodzonego austenitu (chłodzenie do temperatury poniżej T przemiany perlitycznej, ale powyżej T , w której przy chłodzeniu mógłby tworzyć się martenzyt).

Podział stopów Fe-C



Żelazo techniczne

- ARMCO (metalurgiczne) – o wysokiej czystości (99,85%); jest magnetyczne, miękkie; można łatwo zmienić kierunek magnesowania; wysoka odporność korozyjna.
- Karbonylkowe – o czystości 99,97%; otrzymywane przez rozkład karbonyłku żelaza.
- Elektrolityczne – o bardzo wysokiej czystości 99,98%.
- Chemicznie czyste – o najwyższej czystości 99,99%; jest niezwykle plastyczne.

Żeliwo

Jest to odlewniczy stop żelaza z węglem (zwykle 2÷4%) i krzemem (zwykle 0,5÷3%; czasami nawet do 5%). Twardsze i bardziej kruche od stali. Łatwiej się odlewa. Lepiej przewodzi ciepło, wolniej oddaje ciepło. Bardziej odporne na zużycie.

Podczas krzepnięcia następuje w układzie przemiana eutektyczna.

Często wykorzystywany do wykonania:

- kotłów, pieców, dawniej kaloryferów
- garnków i patelni, dawniej również elementy kuchni węglowych
- rur, włączów do kanałów itp.
- kadłubów silników lub obudowy skrzyni biegów
- elementów użytkowych (np. bramy, dawniej klamki i okucia drzwi)

Hartowanie stali

Podgrzanie materiału do temperatury hartowania (30-50°C powyżej przemiany austenitycznej), a następnie szybkie jego schłodzenie. W ten sposób otrzymuje się strukturę martenzytu lub bainitu. Gdy chłodzimy np. wodą, to uzyskamy strukturę martenzytu. Stal taka wymaga procesu odpuszczania.

Gdy będziemy chłodzić za pomocą łożowiu lub stopionej saletry (proces izotermiczny), to uzyskamy bainit. Tutaj nie jest niezbędne odpuszczenie.

Odpuszczanie

Podczas szybkiego schładzania, w stali powstają naprężenia, które mogą wpływać na wytrzymałość stali. Odpuszczanie polega na podgrzaniu zahartowanego materiału do 150-650°C i utrzymaniu go w tej temperaturze przez odpowiedni czas. Potem całość jest schładzana. Martenzyt rozpada się wówczas częściowo (zależnie od temperatury) i tworzą się drobne ziarna cementytu i ferrytu, ale pozostaje część struktury martenzytu.

Odpuszczanie – c.d.

Im wyższa temperatura procesu, tym:

- zmniejsza się twardość uzyskiwanego materiału,
- rośnie jego wytrzymałość,
- rośnie udurowienie (odporność na pękanie przy obciążeniu)

Pierwiastki występujące w stali

1. Pierwiastki konieczne (tzw. składniki zwykłe), dodawane w celu odtlenienia stali: Mn, Si, Al
2. Pierwiastki, które ciężko usunąć i zwykle są w niewielkich ilościach (zanieczyszczenia): S, P, O, N, H
3. Pierwiastki dodane celowo (dodatki/domieszki stopowe): Mn, Si, Ni, Cr, Mo, W, V, Cu, B

Węgiel

Zawartość C ↑, to:

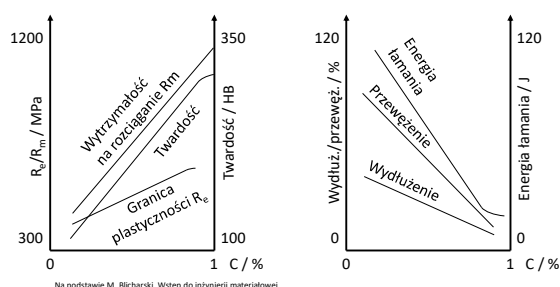
wytrzymałość i twardość ↑;

ciągliwość i spawalność ↓

Stale wysokowęglowe po zahartowaniu i odpuszczaniu mają zwiększoną wytrzymałość i są odporne na pękanie.

Stale niskowęglowe są wykorzystywane, jako stale konstrukcyjne do budowy: mostów, samochodów i statków.

Węgiel



Mangan

Dodatek do 0,8%

Dodawany w celu odtlenienia stali albo w celu usunięcia siarki (jako MnS). Zapobiega to powstawaniu FeS, który zwiększa kruchość stali w wyższych temperaturach.

Dodatek 1÷1,5%

Dodawany w celu zwiększenia hartowności oraz w celu umocnienia rozтворowego stali poprzez zmniejszenie wielkości ziaren ferrytu, gdy blachy są walcowane na gorąco.

Krzem

Dodatek do 0,5% - działa jako odtleniacz

Dodatek 0,5÷1% - podobnie jak Mn, stosowany w celu umocnienia ferrytu

Dodatek 3÷4,5% - pozwala na silną stabilizację struktury ferrytu, aż do linii likwidusu. Taka ilość krzemu zwiększa żaroodporność.

Im większy dodatek krzemu, tym większy opór elektryczny układu.

Krzem poprawia właściwości antykorozyjne.

Zwykle traktowany, jako niechciana domieszka, gdyż zwiększa kruchość stali.

Stosowany w stalach do produkcji sprężyn i transformatorów.

Nikiel

Dodatek 0,5÷1% - zwiększa hartowność stali i ułatwia proces hartowania

Dodatek 8÷13% - jest stosowany w stalach żaroodpornych, kwasoodpornych i innych wymagających wysokiej odporności na korozję.

Chrom

Dodatek 0,2÷2% - zwiększa hartowność stali

Większa ilość Cr – zwiększa odporność na ścieranie

Duże ilości Cr (10,5÷25, nawet 30%) – zapewnia wysoką odporność na korozję i utlenianie

Często stosowany dodatek w stalach żaroodpornych, żarowytrzymałych, narzędziowych i konstrukcyjnych.

Molibden

Zwykle dodatek do 2,5% - Zwiększa hartowność i pozwala na wytworzenie twardości wtórnej podczas procesu odpuszczania.

Większe ilości Mo, do 9,5%

Wtedy może wytworzyć się węgiel molibdenu Mo_6C , co zwiększa odporność na ścieranie.

Mo jest szczególnie ważnym dodatkiem pozwalającym na zwiększenie odporności na korozję w środowisku Cl^- (silnie korozyjne środowisko).

Węgiel molibdenu Mo_2C tworzy się w wyższych temperaturach, co spowalnia mięknięcie stali.

Węgliki

Węgiel typu M_6C może występować od węgla typu $\text{Fe}_3(\text{W}, \text{Mo})_3\text{C}$ do typu $\text{Fe}_4(\text{W}, \text{Mo})_2\text{C}$.

Istnieją również węgliki typu M_{23}C_6 co może oznaczać węgiel $\text{Fe}_{21}(\text{W}, \text{Mo})_2\text{C}_6$. Ponieważ Cr ma możliwość tworzenia węgla Cr_{23}C_6 , to często jest dodawany w celu stabilizacji struktury tego mieszanego węgla.

Mogą to być węgliki mieszane i dlatego często w zapisie składu nie wyróżnia się, o jakim dokładnie węgliku jest mowa.

Wolfram

Podobnie jak Mo, jest dodawany w celu wytwarzania twardości wtórnej w czasie odpuszczania, podczas wydzielania węgla W_2C .

Dodatek wolframu pozwala na tworzenie węgla M_6C , który wykazuje dużą odporność na ścieranie.

Wanad

Dodatek do 0,2% - zwiększa hartowność i pozwala na umocnienie wydzieleniowe stali

Większe % dodatki – zwiększają odporność na ścieranie

Miedź

Dodatek 0,2÷0,5% - pozwala na zwiększenie odporności na korozję atmosferyczną

Dodatek 1÷1,5% - pozwala na uzyskanie umocnienia wydzieleniowego

Bor

Dodawany w bardzo małych ilościach ($3 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3} \%$). Pozwala na zwiększenie hartowności, ale również pozwala na zahamowanie zarodkowania produktów przemiany austenitu (tworzenia ferrytu i perlitu) w wyższych temperaturach. Dzieje się tak ze względu na to, że bor umieszcza się na granicach ziaren austenitu i w ten sposób blokuje proces.