

Kompendium do ćwiczeń laboratoryjnych

MIKROSKOPOWE BADANIA STALI WĘGLOWYCH ORAZ SURÓWEK I ŻELIW

A. Podstawy teoretyczne

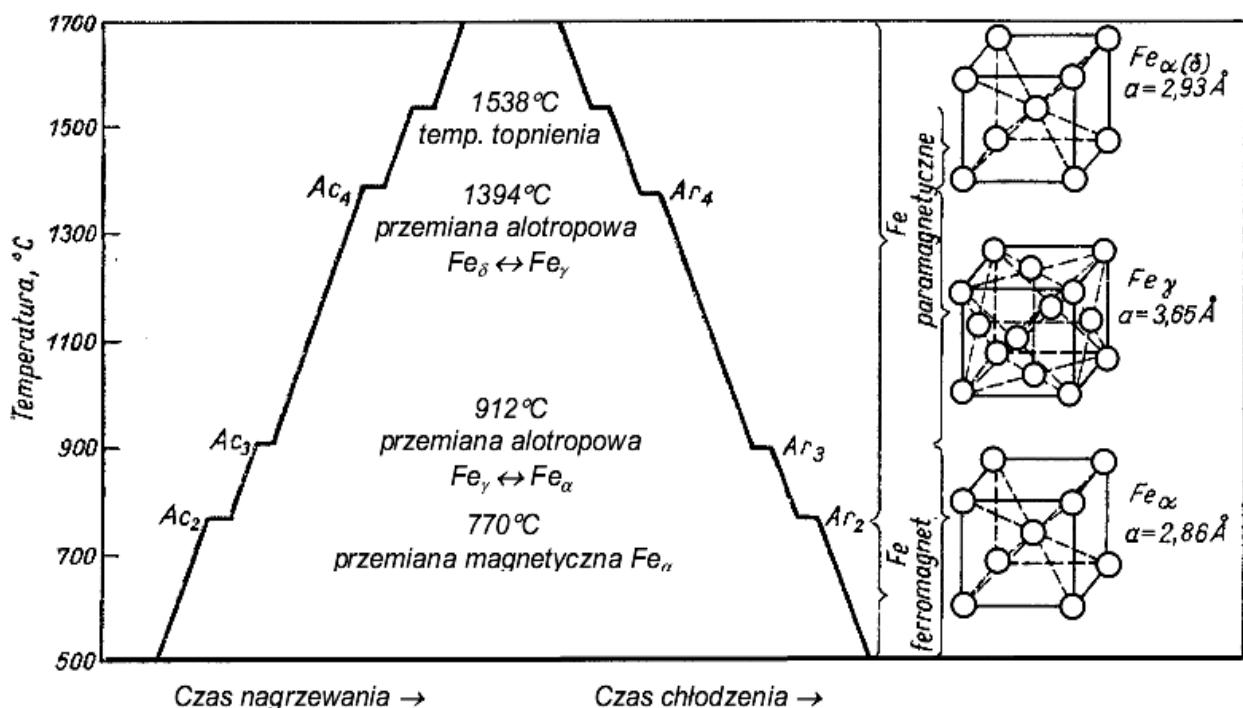
A.1. Czyste żelazo

Żelazo zaliczane jest do grupy metali przejściowych, należy do pierwiastków polimorficznych i występuje w trzech odmianach alotropowych. W odpowiednich zakresach temperatur odmiany alotropowe żelaza oznaczane są w następujący sposób (rys.1):

- Fe- α lub Fe_{α} – poniżej temperatury $912^{\circ}C$, struktura regularna przestrzennie centrowana RPC (A2), parametr sieci $a_0 = 0,286 \text{ nm}$;
- Fe- γ lub Fe_{γ} – w zakresie temperatur $912 \div 1394^{\circ}C$, struktura regularna ściennie centrowana RSC (A1), parametr sieci $a_0 = 0,365 \text{ nm}$;
- Fe- $\delta(\alpha)$ lub $Fe_{\delta(\alpha)}$ – powyżej $1394^{\circ}C$ do temperatury topnienia $1538^{\circ}C$, struktura regularna przestrzennie centrowana RPC (A2), parametr sieci $a_0 = 0,293 \text{ nm}$.

Punkt Curie żelaza występuje przy temperaturze $770^{\circ}C$, a więc poniżej tej temperatury żelazo jest ferromagnetyczne a powyżej paramagnetyczne.

Przemiany fazowe w czystym żelazie należą do kategorii przemian alotropowych i można je analizować w oparciu o krzywe nagrzewania lub chłodzenia (rys.1). Przemiany te uwidaczniają się w postaci przystanków temperatury spowodowanych pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła podczas przemiany.



Rys.1. Przemiany alotropowe w czystym żelazie; krzywe nagrzewania i chłodzenia; komórki elementarne odmian alotropowych żelaza.

Temperatury przemian, czyli punkty przełomowe w czystym żelazie oraz stalach, przyjęto oznaczać literą A (arrêt - przystanek), z indeksem "c" - gdy przemianę oznaczono przy nagrzewaniu (chauffage) lub indeksem "r" - gdy przemiana zachodzi podczas chłodzenia (refroidissement). Temperatury te ustala się na podstawie bardzo wolnych przebiegów nagrzewania i chłodzenia.

Temperatura A₄ – odpowiada przemianie alotropowej Fe- δ \leftrightarrow Fe- γ .
A₃ – odpowiada przemianie alotropowej Fe- γ \leftrightarrow Fe- α ;
A₂ – odpowiada przemianie magnetycznej żelaza α (Fe- α).

Krzepnięcie ciekłego żelaza zachodzi w temperaturze 1538°C. Przy stałej temperaturze cała ciecz zamienia się w kryształy żelaza- δ o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (przystanek na krzywej chłodzenia - rys.1). W zakresie temperatur 1538 \div 1394°C zachodzi stygnięcie wydzielonych kryształów Fe- δ . Przy temperaturze A_{r4} = 1394°C następuje pierwsza przemiana alotropowa żelaza. Polega ona na zmianie (przebudowie) struktury regularnej przestrzennie centrowanej (RPC) odmiany Fe- δ w strukturę regularną ściennie centrowaną (RSC) odmiany alotropowej Fe- γ . Struktura RCS żelaza- γ istnieje do temperatury A_{r3} = 912°C, przy której następuje druga przemiana żelaza w stanie stałym. Żelazo- γ o strukturze RCS przemienia się w żelazo- α o strukturze RPC. Obie przemiany alotropowe zachodzą przy stałej temperaturze, co uwidacznia się na krzywej chłodzenia w postaci przystanków (rys.1). Poniżej temperatury 912°C odbywa się stygnięcie kryształów Fe- α do temperatury otoczenia, przy czym w temperaturze 770°C żelazo ze stanu paramagnetycznego przechodzi w stan ferromagnetyczny. Temperatura ta nosi nazwę temperatury Curie i odpowiada jej kolejny przystanek na krzywej chłodzenia.

A.2. Układ żelazo-węgiel

Wykres równowagi żelaza z węglem podaje się w dwóch wersjach, które mają znaczenie przy opisie strukturalnym różnych tworzyw metalurgicznych. Układ żelazo-cementyt (Fe-Fe₃C) ma podstawowe znaczenie przy określaniu warunków równowagi fazowej w stalach węglowych i surówkach, w których nie występuje grafit. W przypadku, gdy w strukturze stopu węgiel występuje w postaci grafitu, równowaga fazowa jest opisywana za pomocą wykresu żelazo-grafit.

Układ żelazo-cementyt jest układem nietrwałym (metastabilnym), bowiem węglik żelaza poddany długotrwałemu wyżarzaniu w wysokich temperaturach ulega rozkładowi na żelazo i grafit, natomiast układ żelazo-grafit uważany jest za układ stabilny. Linie obu układów równowagi są nieznacznie przesunięte względem siebie i dlatego często podawane są na wspólnym wykresie, z tym że układ Fe-Fe₃C oznacza się linią ciągłą, a układ Fe-C (grafit) linią przerywaną. Na rysunku 2 zamieszczono oba wykresy równowagi z opisem fazowym, natomiast na rysunku 3 - schemat układu żelazo-cementyt z opisem składnikami strukturalnymi.

Układ równowagi żelazo-cementyt (Fe-Fe₃C) obejmuje stopy żelaza z węglem do zawartości 6,67% masowych węgla. Przy tej zawartości węgla tworzy się węglik żelaza o wzorze Fe₃C zwany cementytem. Omawiany poniżej układ Fe-Fe₃C jest zatem tylko fragmentem układu żelazo-węgiel. Układ żelazo-cementyt jest wzorcowym układem odniesienia, na którym poszczególne punkty charakterystyczne wykresu oznaczono dużymi literami alfabetu, przy czym punkty odnoszące się do układu żelazo-grafit oznacza się dodatkowo przecinkiem. Oznaczenia te mają charakter międzynarodowy. Współrzędne punktów, tzn. zawartość węgla w [%] i temperaturę w [°C], podano w tabeli na rysunku 2.

Linię likwidus wyznaczają punkty ABCD, linię solidus – punkty AHJECFD. Krystalizacja zachodząca między liniami likwidus i solidus nosi nazwę krystalizacji pierwotnej. Poniżej linii solidus zachodzą przemiany fazowe w stanie stałym.

Odmiany alotropowe żelaza wykazują różną zdolność rozpuszczania węgla, zależną ponadto od temperatury, przy czym maksymalna rozpuszczalność występuje zawsze przy temperaturach przemian (perytektycznej, eutektycznej i eutektoidalnej \rightarrow patrz niżej).

W układzie Fe-Fe₃C na rysunku 2 (opis fazowy) występują następujące fazy stałe:

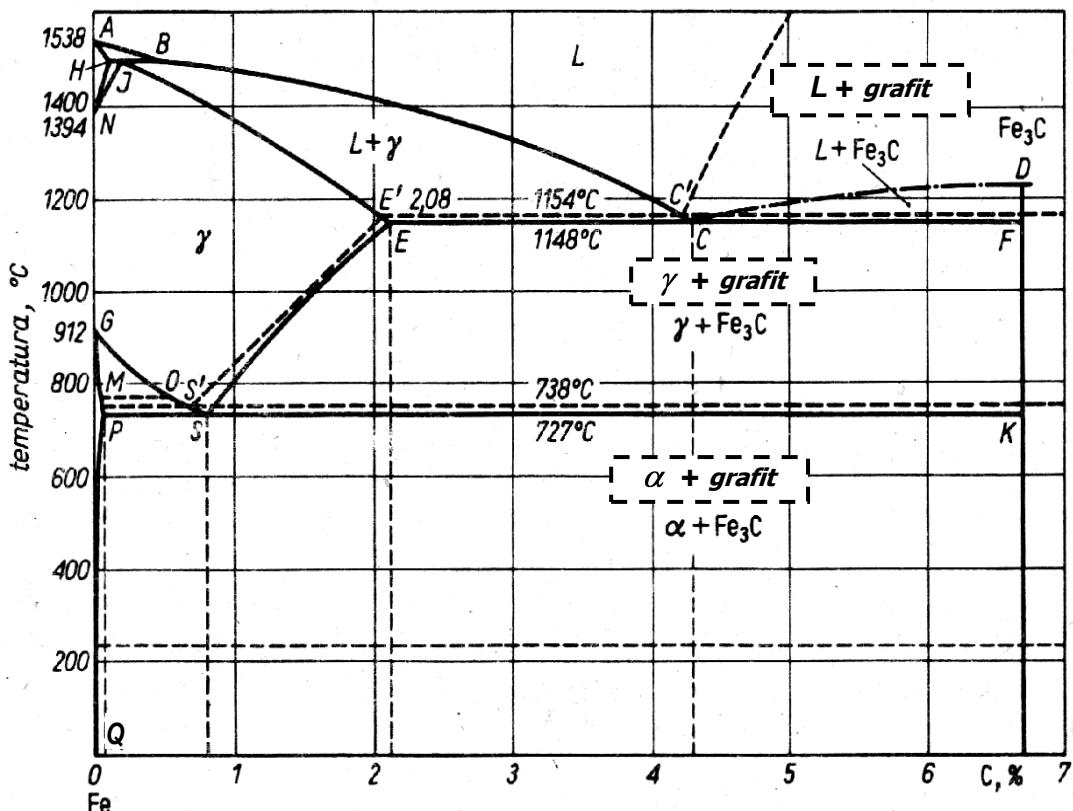
Ferryt (δ) \rightarrow (tzw. ferryt wysokotemperaturowy) jest międzymiędziewęglowym roztworem stałym węgla w żelazie- δ ; występuje w polu AHN; maksymalna rozpuszczalność węgla wynosi 0,09% przy temperaturze przemiany perytektycznej (1495°C).

Austenit (γ) → jest międzywęzłowym roztworem stałym węgla w żelazie- γ ; występuje w polu NJESG; rozpuszczalność węgla w Fe- γ jest znacznie większa niż w Fe- α (δ) i zmienia się wraz ze zmianą temperatury wzdłuż linii SE; w temperaturze przemiany eutektoidalnej rozpuszczalność wynosi 0,77%C, natomiast w temperaturze przemiany eutektycznej (1148°C) rozpuszczalność jest maksymalna i wynosi 2,11%C.

Ferryt (α) → jest międzywęzłowym roztworem stałym węgla w żelazie- α ; występuje w polu GPQ; rozpuszczalność węgla w Fe- α jest niewielka i zależy od temperatury; w temperaturze 20°C rozpuszczalność wynosi 0,008%C, natomiast w temperaturze przemiany eutektoidalnej (727°C) około 0,022%C; rozpuszczalność węgla w ferrycie α zmienia się wzdłuż linii QP.

Cementyt (Fe_3C) → jest węglikiem żelaza o rombowej strukturze krystalicznej i temperaturze topnienia 1227°C; zawartość węgla w cementycie jest stała i wynosi 6,67%C.

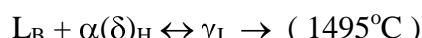
Grafit (C) → jest odmianą alotropową węgla o strukturze heksagonalnej i temperaturze topnienia 3500°C; może wydzielać się bezpośrednio z cieczy lub powstawać w wyniku rozkładu cementytu (tzw. węgiel żarzenia).



Rys.2. Układ równowagi fazowej żelazo-cementyt (Fe- Fe_3C) - linia ciągła oraz fragment układu żelazo-grafit (Fe-C) - linia przerwana; z tzw. opisem fazowym.

Poziome linie (odcinki) na układzie równowagi żelazo-cementyt, tzn. HJB, ECF i PSK odpowiadają trzem podstawowym przemianom zachodzącym przy stałych temperaturach (indeksy oznaczają składы faz w danej temperaturze):

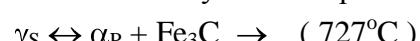
- Przemiana perytektyczna → zachodzi w stopach zawierających od 0,09% do 0,53%C:



- Przemiana eutektyczna → zachodzi we wszystkich stopach zawierających powyżej 2,11%C:



- Przemiana eutektoidalna → zachodzi we wszystkich stopach zawierających powyżej 0,022%C:



Opis strukturalny układu żelazo - cementyt ($\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$), oprócz wymienionych powyżej faz, obejmuje ponadto następujące składniki strukturalne:

Perlit (P) → jest produktem przemiany eutekoidalnej austenitu zawierającego 0,77%C i stanowi mieszaninę ferrytu i cementytu (tzw. eutektoid); zbudowany jest z naprzemian ułożonych płytka ferrytu i cementytu o stosunku grubości płytka około 7 : 1.

Ledeburyt (Ld) → jest produktem przemiany eutektycznej i powstaje z cieczy zawierającej 4,3%C; stanowi mieszaninę eutektyczną kryształów austenitu i cementytu (tzw. eutektyka).

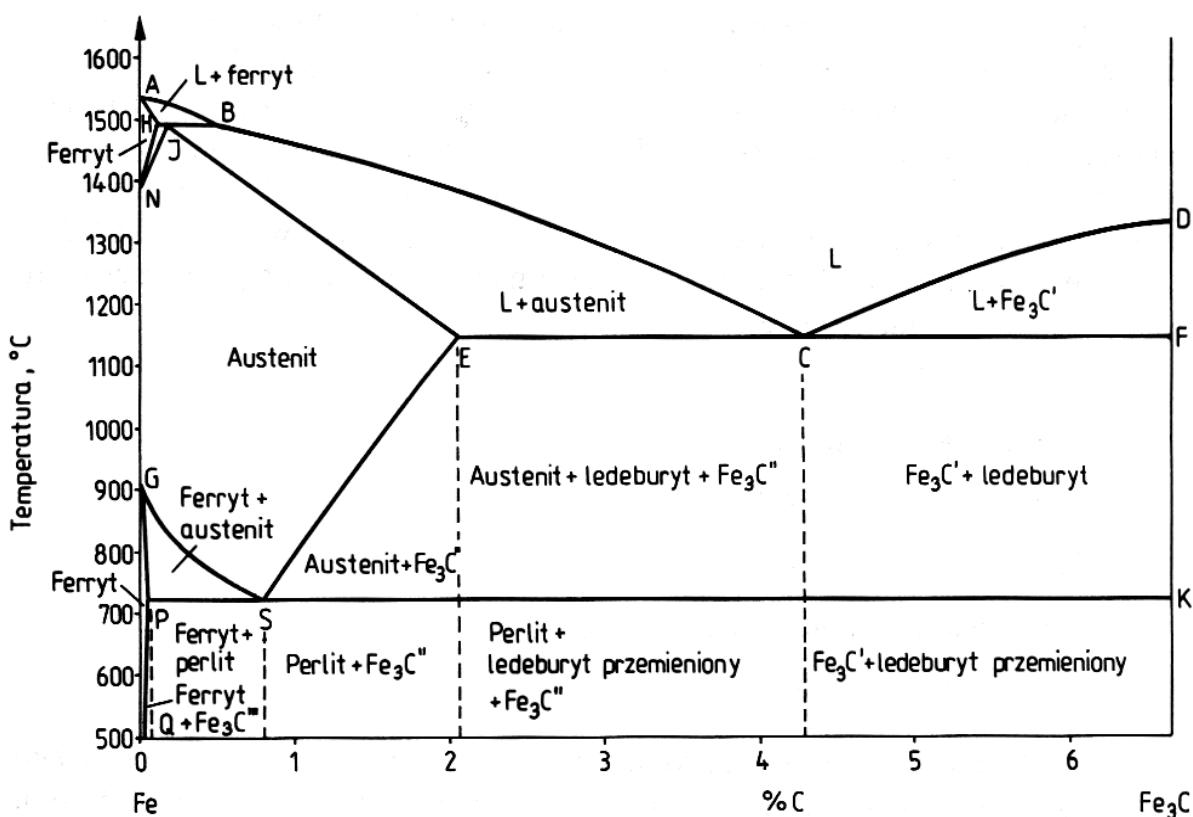
Ledeburyt przemieniony (Ldp) → powstaje poniżej temperatury 727°C na skutek przemiany eutekoidalnej zawartego w ledeburycie austenitu w mieszaninę ferrytu i cementytu (tzn. perlit).

W opisie strukturalnym wykresu równowagi wyróżnia się ponadto trzy rodzaje cementytu:

- Cementyt pierwotny lub pierwszorzędowy (cm') → wydziela się z cieczy (L) w stopach nadeutektycznych wzdłuż linii DC;
- Cementyt wtórny lub drugorzędowy (cm'') → wydziela się z austenitu (γ) wzdłuż linii ES, na skutek malejącej wraz z obniżaniem temperatury rozpuszczalności węgla w Fe- γ ;
- Cementyt trzeciorzędowy (cm''') → wydziela się z ferrytu (α) wzdłuż linii PQ na skutek zmniejszającej się rozpuszczalności węgla w Fe- α ..

	A	B	C	D	E	F	G	H
[%]C	0	0,53	4,30	6,67	2,11	6,67	0	0,09
[$^{\circ}\text{C}$]	1538	1495	1148	1227	1148	1148	912	1495

	J	K	M	N	O	P	S	Q
[%]C	0,17	6,67	0,017	0	0,45	0,022	0,77	0,008
[$^{\circ}\text{C}$]	1495	727	770	1394	770	727	727	20



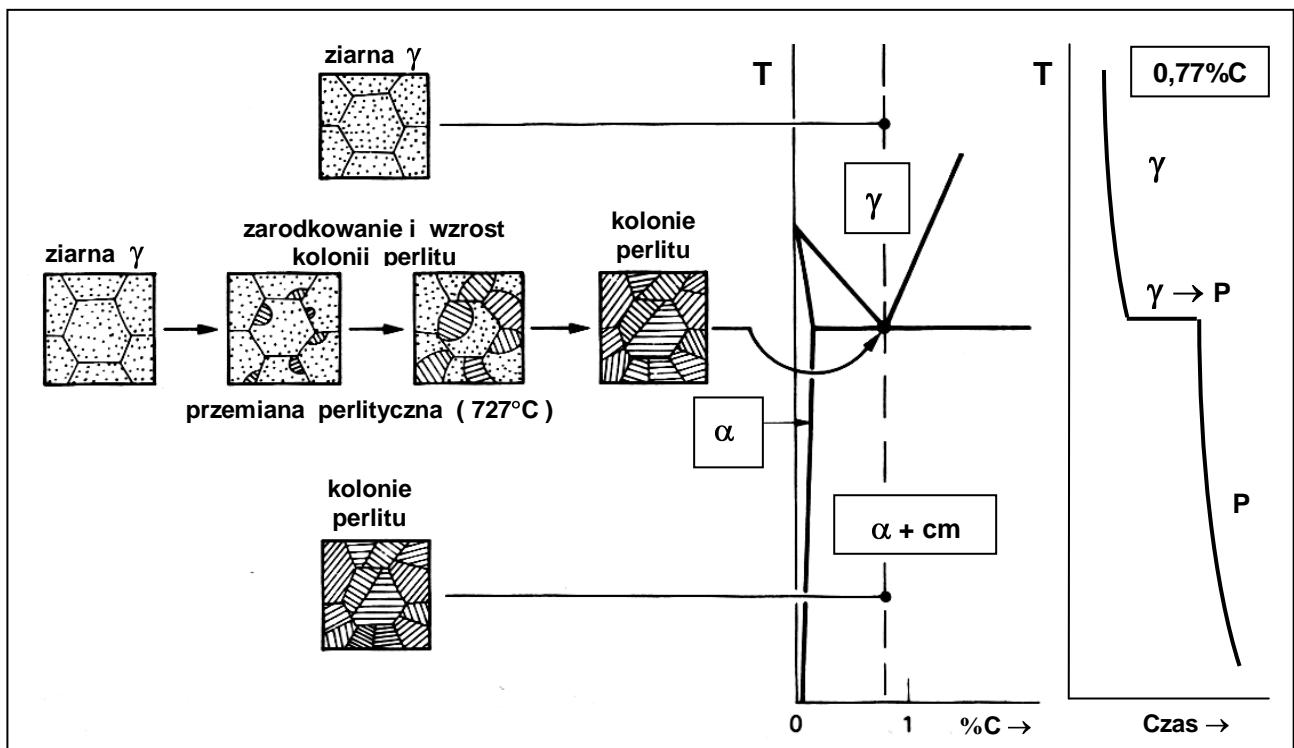
Rys. 3. Układ równowagi żelazo-cementyt ($\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$) - opis składnikami strukturalnymi.

Poniżej zestawiono oznaczenia temperatur przemian stosowane w literaturze przy omawianiu układu równowagi żelazo-cementyt ($\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$):

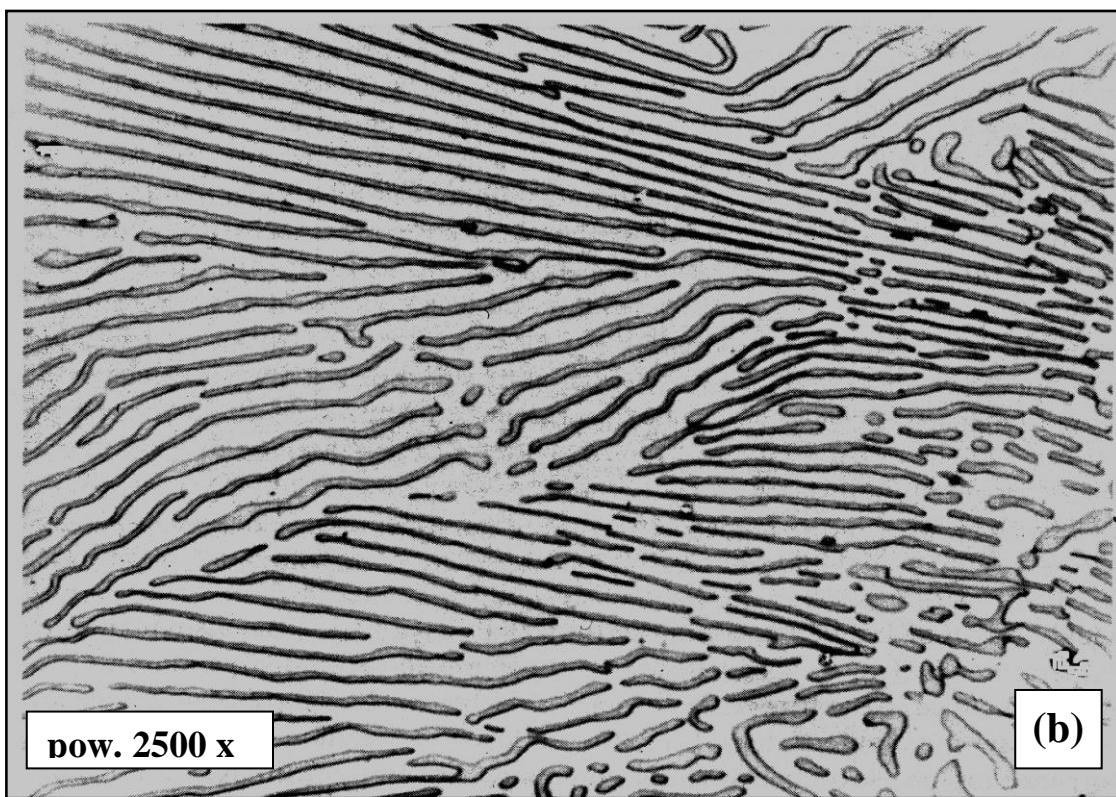
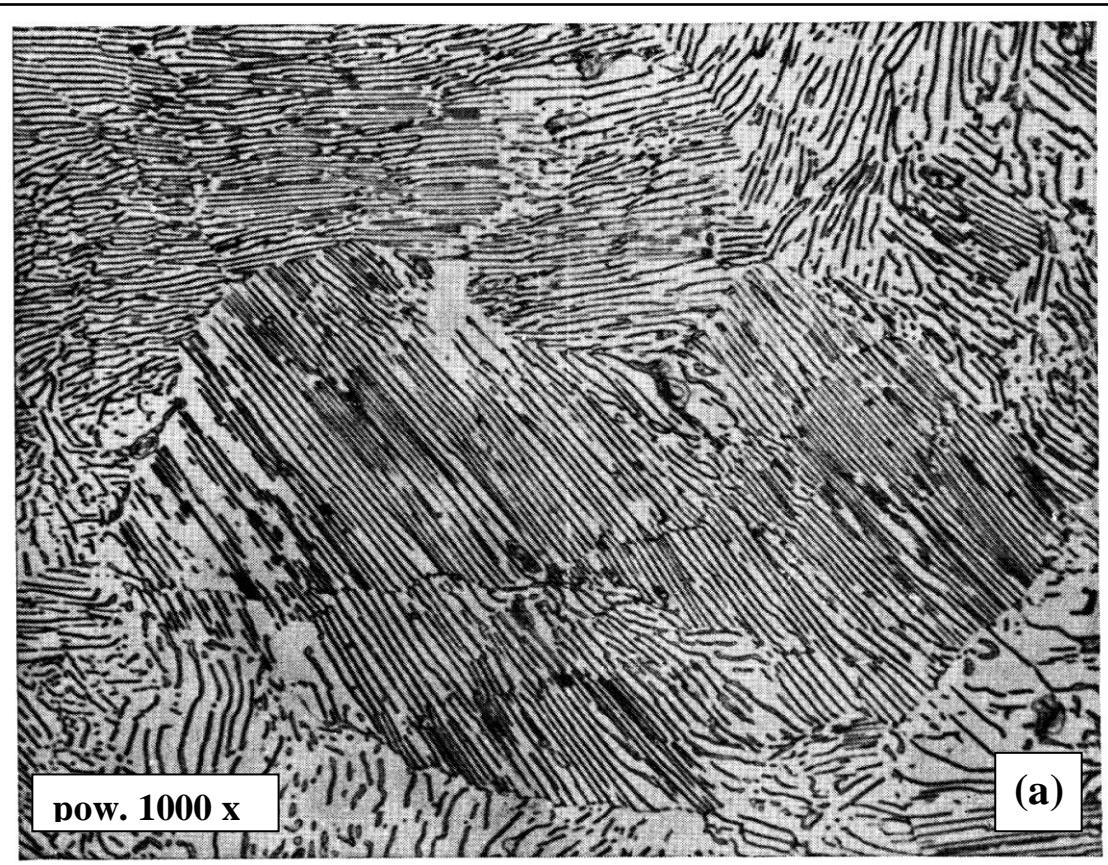
- A₁ - temperatura przemiany eutektoidalnej (727°C);
- A₂ - temperatura przemiany magnetycznej ferrytu - do ok. $0,45\%$ C temperatura ta wynosi 770°C , a przy większych zawartościach węgla zmienia się tak, jak zakres istnienia ferrytu w stalach;
- A₃ - zakres temperatur na linii GS; początek wydzielania ferrytu przed eutektoidalnym przy chłodzeniu z austenitu w stalach podeutektoidalnych - punkt G (912°C) odpowiada temperaturze przemiany allotropowej czystego żelaza;
- A₄ - zakres temperatur na linii NJ - koniec istnienia ferrytu wysokotemperaturowego przy chłodzeniu - punkt N (1394°C) odpowiada temperaturze przemiany allotropowej żelaza;
- A_{cm} - zakres temperatur na linii SE - początek wydzielania się cementytu drugorzędowego z austenitu podczas chłodzenia stali nadeutektoidalnych.

Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie mikrostruktury oraz fragment krzywej chłodzenia odzwierciedlające przebieg przemiany perlitycznej w stali eutektoidalnej o zawartości $0,77\%$ C a na rysunku 5a,b mikrostruktury perlitu przy dużych powiększeniach.

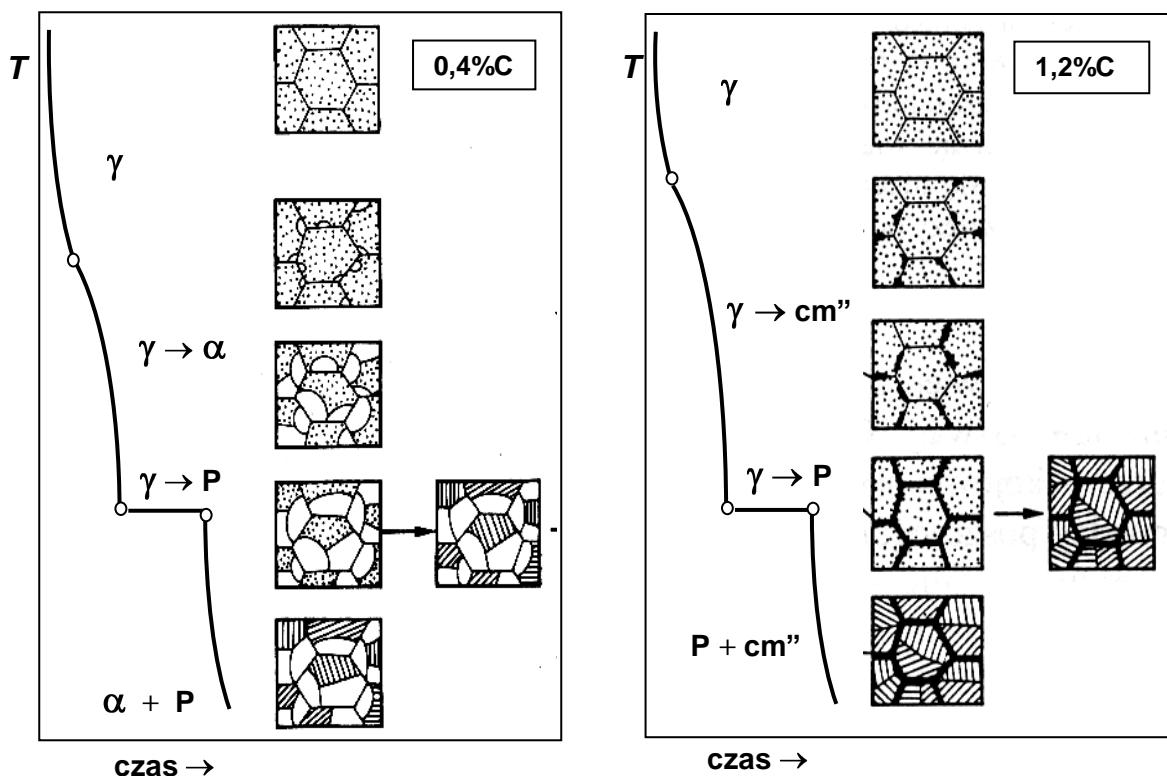
Z kolei rysunek 6 przedstawia fragmenty krzywych chłodzenia oraz schematy tworzenia mikrostruktury w stali podeutektoidalnej o zawartości ok. $0,4\%$ C oraz stali nadeutektoidalnej o zawartości ok. $1,2\%$ C. Natomiast na rysunkach 7 i 8 pokazano mikrostruktury stali perlityczno-ferrytycznej o zawartości ok. $0,6\%$ C i stali nadeutektoidalnej dla ok. $1,2\%$ C.



Rys. 4. Schematy mikrostruktur i przebieg przemiany perlitycznej wraz z fragmentem krzywej chłodzenia dla stali o zawartości $0,77\%$ C.



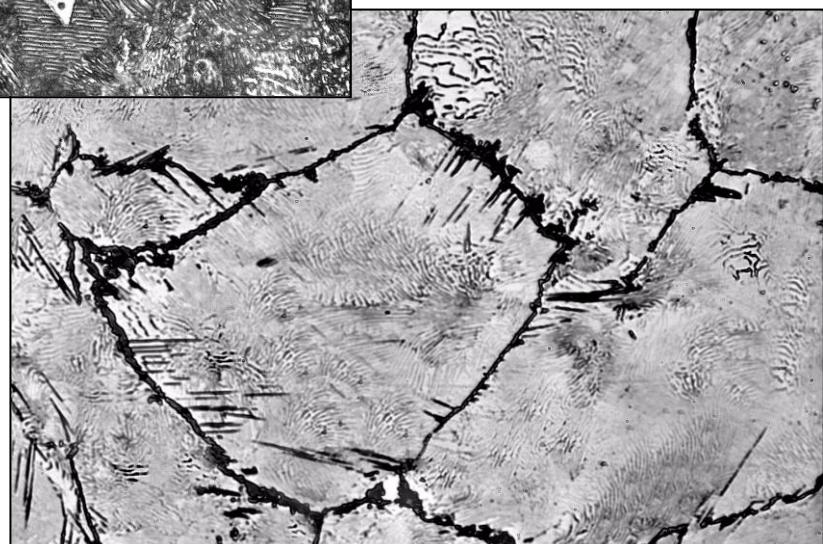
Rys. 5. Struktura stali eutektoidalnej (perlitycznej) – (a), oraz morfologia kolonii perlitu przy dużym powiększeniu – (b), widoczna budowa płytka perlitu.



Rys. 6. Schematy mikrostruktur i przebieg przemiany perlitycznej wraz z fragmentami krzywych chłodzenia dla stali o zawartości 0,4%C oraz 1,2% C.



Rys. 7. Stal podeutektoidalna o zawartości około 0,6 %C – widoczna siatka wydzieleń ferrytu wzduż granic ziaren byłego austenitu oraz kolonie perlitu



Rys. 8. Stal nadeutektoidalna o zawartości około 1,2 %C – widoczna siatka wydzieleń cementytu wtórnego (cm'') wzduż granic ziaren byłego austenitu oraz kolonie perlitu

A.2.1. Podział stopów według układu Fe-Fe₃C

Analiza struktury stopów żelaza z węglem wskazuje, że stopy o zawartości poniżej 2,11% C (tzn. leżące na lewo od punktu E) nie zawierają ledeburytu (eutektyki), który należy do bardzo twardych i kruchych składników strukturalnych. Stopy te, nazywane stalami, przeznaczone są do przeróbki plastycznej. Z kolei stopy leżące na prawo od punktu E, a więc zawierające ponad 2,11% C nazywane są surówkami (rys. 9-11). Ze względu na to, że w ich strukturze znajduje się ledeburyt, są one stosowane wyłącznie jako stopy odlewnicze. Należy jednak podkreślić, że punkt E jest tylko teoretyczną granicą oddzielającą stale od surówek. W praktyce nie stosuje się stali węglowych o zawartościach węgla powyżej 1,5%.

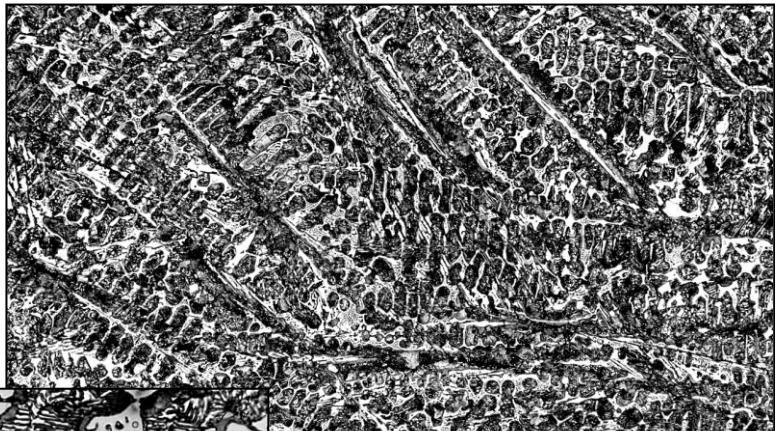
Ze względu na strukturę i skład (zawartość węgla) stale węglowe można sklasyfikować według układu Fe-Fe₃C w następujący sposób:

- podeutektoidalne → struktura ferrytyczno-perlityczna (poniżej 0,77% C);
- eutektoidalne → struktura perlityczna (około 0,77% C);
- nadeutektoidalne → struktura złożona z perlitu i cementytu wtórnego (powyżej 0,77% C).

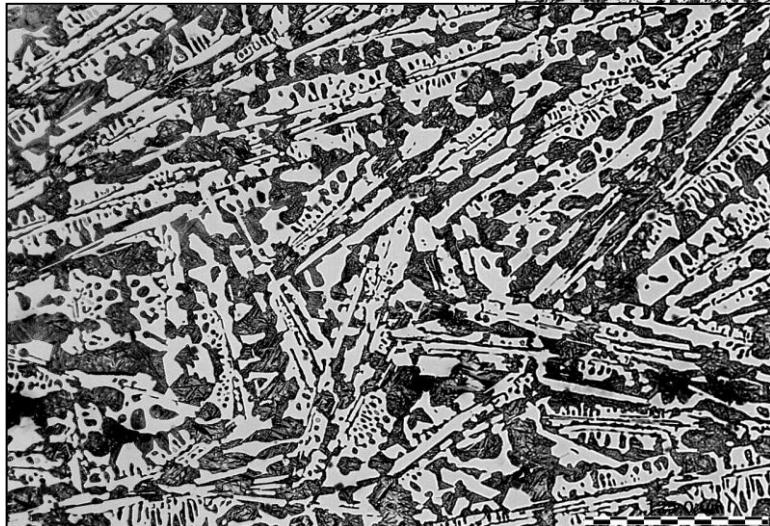
Podobnie w zależności od składu i struktury można dokonać podziału surówek (rys. 9-11):

- podeutektyczne → struktura złożona z perlitu, ledeburytu przemienionego i cementytu wtórnego (poniżej 4,3% C);
- eutektyczne → zawierające w strukturze tylko ledeburyt przemieniony (około 4,3% C);
- nadeutektyczne → struktura złożona z ledeburytu przemienionego i cementytu pierwotnego (powyżej 4,3% C).

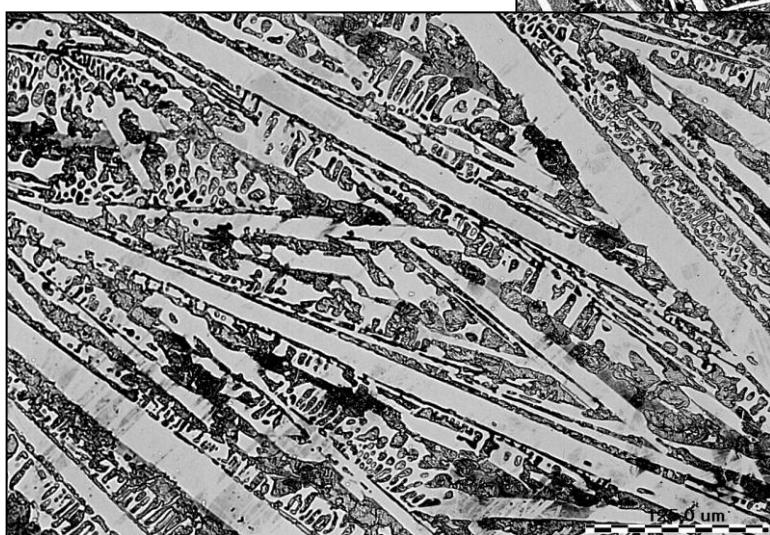
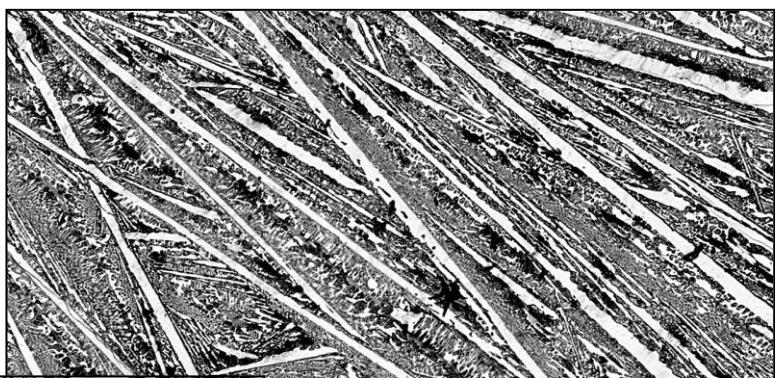
Rys. 9. Surówka biała podeutektyczna – na tle osnowy ledeburytu przemienionego (Ldp), widoczny perlit z wydzieleniami cementytu wtórnego (cm²)



Rys. 10. Surówka biała eutektyczna – osnowę stanowi eutektyka w postaci ledeburytu przemienionego (Ldp)



Rys. 11. Surówka biała nadeutektyczna – cementyt pierwotny (cm^3) w postaci jasnych, podłużnych wydzieleń widoczny na tle osnowy ledeburytu przemienionego (Ldp)



Klasyfikacja powyższa dotyczy wyłącznie surówek, w których cały węgiel jest związany w postaci cementytu. Są one nazywane surówkami białymi. Spotyka się również surówki, w których cały węgiel występuje w postaci grafitu. Takie surówki określone są mianem szarych a ich klasyfikacji dokonuje się w oparciu o układ żelazo-grafit.

Często spotykanyimi stopami są również surówki (żeliwa), w których część węgla jest związana jako cementyt (Fe_3C), natomiast pozostała część występuje w postaci grafitu. W zależności od ilości związanego węgla można je podzielić według struktury osnowy metalicznej na:

- ferrytyczne → cały węgiel występuje w postaci grafitu – struktura składa się z wydzielin grafitu na tle osnowy ferrytycznej (grafit + ferryt);
- ferrytyczno-perlityczne → poniżej 0,77% węgla występuje w postaci cementytu – struktura jest złożona z grafitu na tle osnowy ferrytyczno-perlitycznej (grafit + ferryt + perlit);
- perlityczne → około 0,77% węgla jest związane w postaci cementytu – struktura jest złożona z wydzielin grafitu na tle osnowy perlitycznej (grafit + perlit);
- nadperlityczne → powyżej 0,77% węgla występuje w postaci związanego – w strukturze występuje grafit, perlit oraz cementyt wtórny (grafit + perlit + cementyt),

A.3. Stopy żelaza z węglem

Odstępstwa technicznych stopów żelaza z węglem od wzorcowego układu żelazo-węgiel wynikają zasadniczo z dwóch podstawowych przyczyn:

- szybkości nagrzewania i chłodzenia technicznych stopów żelaza są w praktyce większe, niż stosowane przy konstruowaniu wykresu, gdzie zakłada się "nieskończenie wolne chłodzenie lub nagrzewanie";
- układ żelazo-węgiel zawiera tylko dwa składniki, tzn. Fe i C, podczas gdy stale, surówki i żeliwa są stopami zawierającymi również inne pierwiastki.

A.3.1. Stale węglowe

Stalami nazywamy przerobione plastycznie stopy żelaza z węglem i innymi pierwiastkami zawierające do około 1,5% węgla. Stopy żelaza z węglem zawierające do około 2% węgla odlewane do form i nie przerobione plastycznie, nazywane są staliwami.

Stale węglowe są stopami technicznymi żelaza z węglem co oznacza, że zawierają pewne ilości innych pierwiastków (tzw. domieszek), które wynikają ze względów technologicznych. Zasadniczo można je podzielić na trzy podstawowe grupy:

- pierwiastki celowo wprowadzane do stali węglowych, np. dla lepszego odsiarczenia lub odtlenienia stali (Mn, Si, Al);
- pierwiastki o szkodliwym działaniu, które pozostają w stali gdyż ich całkowite usunięcie byłoby bardzo kosztowne i nieopłacalne (np. S, P, O₂, H₂, N₂);
- pierwiastki przypadkowo wprowadzane do stali, np. ze złomu (Ni, Cr, Cu), których ilość w stalach węglowych jest ograniczana.

Bardzo istotny i niekorzystny wpływ na własności stali wywierają pierwiastki takie jak siarka, fosfor, tlen, azot i wodór pomimo, że występują one w nieznacznych ilościach.

Siarka (S) zalicza się do pierwiastków bardzo niekorzystnie wpływających na własności stali, do której przedostaje się z rud lub paliwa. Normalna zawartość siarki wynosi poniżej 0,05%, a w stalach o wysokiej jakości w granicach 0,02÷0,03%. Tworzy ona siarczek żelazawy FeS o temperaturze topnienia 1190°C. Siarczek ten wchodzi w skład eutektyki o jeszcze niższej temperaturze topnienia (985°C). Ponieważ eutektyka ta wydziela się głównie na granicach ziarn austenitu, powoduje to bardzo istotne osłabienie stali przy temperaturach przeróbki plastycznej na gorąco (800÷1200°C). Zjawisko to jest nazywane kruchością na gorąco.

W celu zmniejszenia szkodliwego działania siarki wprowadza się do stali mangan w ilości do 0,7%, który ma większe powinowactwo do siarki niż żelazo. Tworzy on siarczek manganowy według reakcji $\text{FeS} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnS} + \text{Fe}$. Siarczek MnS posiada wysoką temperaturę topnienia, nie wydziela się po granicach ziarn i jest plastyczny w temperaturach przeróbki plastycznej na gorąco.

Fosfor (P) przedostaje się do stali z rudy i należy również do pierwiastków szkodliwych. Dopuszczalna zawartość fosforu wynosi zazwyczaj poniżej 0,05%, a w stalach o wysokiej jakości w granicach 0,02÷0,03%. Fosfor przede wszystkim niekorzystnie wpływa na własności plastyczne stali. Rozpuszczony w ferrycie silnie go utwardza, a jednocześnie obniża jego plastyczność, wywołując zjawisko tzw. kruchości na zimno. Podwyższa również temperaturę przejścia w stan kruchy, poniżej której stal gwałtownie traci udarność.

Tlen (O_2) jest składnikiem bardzo szkodliwym, gdyż jego obecność w ilości ponad 0,003% silnie obniża plastyczność. Występuje on głównie w postaci tlenków, których obecność jest niepożądana, ponieważ pogarszają one własności plastyczne stali. W związku z tym stale są odtleniane, poprzez wprowadzanie pierwiastków takich jak Si (do 0,3%), Al (do 0,1%) oraz Mn (do 0,7%) o większym powinowactwie do tlenu niż żelazo. Tlenki krzemiu, aluminium i manganu wypływają częściowo do żużla i w ten sposób są usuwane ze stali.

Azot (N_2) jest głównie odpowiedzialny w stalach za występowanie wyraźnej granicy plastyczności i starzenia po zgnioście na skutek tworzenia się skupisk atomów azotu wokół dyslokacji. Jest to szczególnie szkodliwe w stalach do głębokiego tłoczenia i spawalnych. Ilość azotu w stalach jest ograniczana do zawartości 0,001÷0,003%. Nadmiar azotu może wydzielać się w postaci azotków żelaza Fe_4N lub Fe_8N a w przypadku wprowadzenia do stali aluminium w postaci azotków AlN , które hamują rozrost ziarna austenitu (stale drobnoziarniste).

Wodór (H_2) w stali jest bardzo szkodliwym pierwiastkiem. Rozpuszcza się w postaci atomowej, a ze względu na wysoki współczynnik dyfuzji może szybko dyfundować w głąb stali. Już bardzo nieznaczna zawartość wodoru, tzn. 1÷2 ppm powoduje obniżenie ciągliwości stali. Wyższa zawartość może spowodować powstawanie tzw. płatków (flokenów), które stanowią pęknięcia o wymiarach od kilku do kilkunastu mm. Normalna zawartość wodoru w stalach węglowych wynosi 2÷8 ppm (1 ppm = 0,0001%).

Podstawowym pierwiastkiem stopowym w stalach węglowych jest węgiel, od ilości którego zależy struktura i własności a w efekcie zastosowanie stali. Ze wzrostem zawartości węgla w strukturze stali ubywa miękkiego i plastycznego ferrytu a przybywa twardego cementytu. W związku z tym własności wytrzymałościowe stali węglowych wzrastają ze wzrostem zawartości węgla, podczas gdy własności plastyczne maleją. Często stosowaną klasyfikacją stali węglowych jest podział według zawartości węgla i wynikającego stąd zastosowania stali, które dzieli się na:

- stale niskowęglowe → poniżej 0,25%C – stale do nawęglania, spawania i tłoczenia;
- stale średniowęglowe → 0,25% ÷ 0,6%C – stale konstrukcyjne;
- stale wysokowęglowe → powyżej 0,6%C – stale narzędziowe.

W procesie stalowniczym konieczny jest pewien nadmiar tlenu, którego ilość wzrasta ze spadkiem zawartości węgla w stali. Natomiast pod koniec procesu wytapiania do ciekłej stali dodawane są pierwiastki o dużym powinowactwie do tlenu (np. Si, Al, Mn) w celu jego związania w tlenki. Jeżeli ilość odtleniaczy jest niewystarczająca do związania tlenu w stali, to przy obniżaniu temperatury podczas krzepnięcia następuje wydzielanie się CO, na skutek wzrostu aktywności tlenu i węgla. W zależności od sposobu i stopnia odtlenienia stale węglowe można podzielić na:

- stale uspokojone → zawierają dodatki odtleniaczy w takich ilościach, aby nastąpiło wstępne odtlenienie ciekłej stali i nie zachodziło wydzielanie tlenku węgla podczas krzepnięcia we wlewnicy → powoduje to skłonność do tworzenia się jamy skurczowej i zmniejsza uzysk stali;
- stale półuspokojone → wstępne odtlenianie ciekłej stali przeprowadza się mniejszą ilością odtleniaczy, w wyniku czego podczas krzepnięcia we wlewnicy następuje częściowe

- odtlenianie węglem → wydzielający się tlenek węgla tworzy pęcherze gazowe, które częściowo kompensują skurcz podczas krzepnięcia;
- stale niespokojone → zawierają minimalną ilość pierwiastków odtleniających co powoduje intensywne odtlenianie węglem i wydzielanie tlenku węgla we wlewniicy - krzepnięciu towarzyszy powstawanie dużej ilości pęcherzy gazowych → efektem jest brak jamy skurczowej i największy uzysk ale stale zawierają najwięcej tlenu a pęcherze gazowe mogą utrudniać przeróbkę plastyczną.

A.3.2. Żeliwa i surówki

Materiałem wyjściowym do produkcji stali i żeliw jest surówka wytapiana w wielkich piecach. Surówka jest to stop żelaza z węglem i innymi pierwiastkami (Mn, Si, P, S), w którym zawartość węgla mieści się w granicach 2,5÷4,3%.

Produkcja stali płynnej z surówki (tzw. surówki przeróbczej) polega na zmniejszeniu w niej zawartości węgla poniżej 1,8%. Odbywa się to w urządzeniach zwanych konwertorami. Po spuszczeniu stali z konwertora do tzw. pieco-kadzi, gdzie następuje ustalenie jej oczekiwanej składu chemicznego, płynna stal zostaje przelana do kadzi odlewniczej, z której jest odlewana we wlewki do form zwanych wlewnicami. Wlewki przerabia się plastycznie na gorąco poprzez walcowanie lub kucie. Stal może być również produkowana ze złomu w piecach łukowych lub indukcyjnych. Płynną stal można ponadto odlewać metodą ciągłą (metoda COS) do krystalizatora, w wyniku czego otrzymuje się tzw. wlewek ciągły, który jest następnie poddawany walcowaniu.

Surówka jest używana również do produkcji żeliwa jako tzw. surówka odlewnicza. Jest ona wówczas przetapiana w żeliwiaku z dodatkami złomu żeliwnego i stalowego, żelazokrzemu, żelazomanganu, przy czym zawartość węgla pozostaje większa od ok. 2%. Po odlaniu do form odlewniczych żeliwo nabiera ostatecznego kształtu, stając się gotowym materiałem konstrukcyjnym w postaci odlewu (nie jest zatem poddawane przeróbce plastycznej).

Żeliwa są stopami odlewniczymi, które w porównaniu ze stalami węglowymi zawierają nie tylko więcej węgla (powyżej 2% C), ale na ogół większe dodatki Mn, Si, S i P. Właściwości odlewu i jego struktura zmieniają się w szerokich granicach w zależności od składu chemicznego i zastosowanej technologii odlewania.

Z punktu widzenia postaci w jakiej występuje węgiel (tzn. cementytu lub grafitu) najbardziej ogólny podział żeliw obejmuje:

- żeliwa białe, w których cały węgiel jest związany w postaci cementytu (jasny przełom);
- żeliwa połowiczne (pstre), w których cementyt w istotnym stopniu uległ grafityzacji;
- żeliwa szare, w których cały węgiel występuje w postaci grafitu (ciemny przełom).

Żeliwa białe ze względu na strukturę są bardzo twarde i kruche, stąd ich ograniczone zastosowanie z powodu trudnej obróbki mechanicznej; odlewy stosuje się gdy wymagana jest zwiększona odporność na ścieranie; powstawaniu struktury żeliwa białego sprzyja niska zawartość krzemu i szybkie chłodzenie.

Kryterium podziału na surówki i żeliwa białe nie jest mikrostruktura, ani skład chemiczny, lecz ich przeznaczenie. Surówki są materiałem wyjściowym do produkcji stali i żeliw. Natomiast żeliwa białe są stosowane w postaci odlewów jako materiały narzędziowe lub jako półprodukt do wytwarzania żeliw ciągłych.

Skład żeliwa połowicznego dobiera się w taki sposób aby przy powierzchni odlewu, ze względu na szybsze odprowadzenie ciepła, powstała warstwa żeliwa białego (struktura ledeburytu) a wewnątrz odlewu krzepnięcie przebiegało z wydzieleniem grafitu (wolniejsze chłodzenie - rozkład cementytu). Niekiedy dla określenia struktury odlewów tego typu stosuje się termin - żeliwo zabielone. Pomiędzy tymi warstwami występuje strefa przejściowa, gdzie obok struktury

żeliwa białego istnieje struktura z wydzieleniami grafitu - przełom takiej strefy jest miejscami biały a miejscami szary, stąd nazwa żeliwo pstre.

Żeliwa szare są najczęściej stosowane a ich podział w podstawowej mierze opiera się na kształcie grafitu. Wyróżnia się żeliwa: zwykłe, sferoidalne, ciągliwe i vermikularne. W żeliwie zwykłym występuje grafit płatkowy, w sferoidalnym - grafit kulisty, w vermicularnym - grafit o kształcie robaczkowym, zaś w ciągliwym - grafit postrzępiony - kłaczkowy (tzw. węgiel żarzenia). Mikrostruktury wybranych żeliw szarych przedstawiono poniżej na rysunkach 13-16.

Obecność grafitu sprawia, że w porównaniu ze stalami, żeliwa są materiałami kruchymi. Porównując poszczególne żeliwa szare między sobą widać poprawę własności plastycznych wraz ze zmianą kształtu grafitu od płatków przez grafit kłaczkowy i vermicularny do grafitu o kształcie kulistym. Wiąże się to z faktem, że wydzielenia grafitu działają jak nieciągłości w materiale o osnowie metalicznej. Dlatego najmniejszą plastyczność i odporność na pękanie mają żeliwa z grafitem płatkowym o ostrych krawędziach, dających koncentrację naprężeń (efekt działania karbu). Jednak żeliwa szare są cennym materiałem konstrukcyjnym ze względu na:

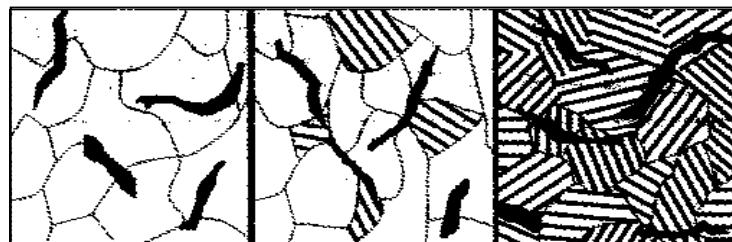
- możliwość wytwarzania części o skomplikowanych kształtach;
- dużą zdolność do tłumienia drgań;
- małą rozszerzalność cieplną;
- bardzo dobrą skrawalność;
- dobrą odporność na ścieranie;
- dobrą wytrzymałość na ściskanie.

Ze strukturą żeliw szarych związane są pojęcia graftyzacji (tworzenie grafitu) i modyfikacji. Pomimo, że grafit jest fazą bardziej trwałą niż cementyt to jednak tworzy się z trudnością. Wynika to z faktu, że do utworzenia zarodka grafitu (czysty węgiel) konieczne jest większe przemieszczenie i dyfuzja większej ilości atomów węgla i żelaza niż w przypadku utworzenia zarodka cementytu. Bezpośrednie wydzielanie grafitu może być ułatwione przez zarodkowanie heterogeniczne, na nie rozpuszczonej całkowicie cząstce faz stałych. Liczbę zarodków można zwiększyć sztucznie poprzez wprowadzenie odpowiednich substancji do ciekłego żeliwa (tzw. modyfikatorów) a proces ten nosi nazwę modyfikacji.

Rys. 12. Podstawowe rodzaje żeliw szarych:

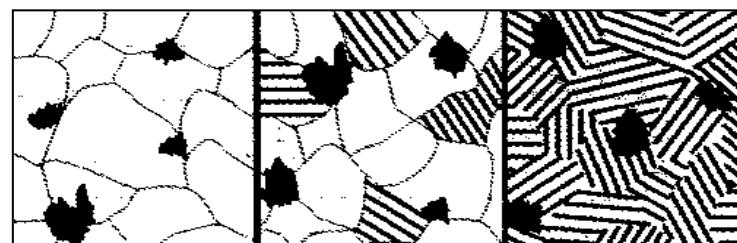
(a)

Żeliwo szare zwykłe
(grafit płatkowy)



(b)

Żeliwo ciągliwe
(grafit kłaczkowy –
– węgiel żarzenia)

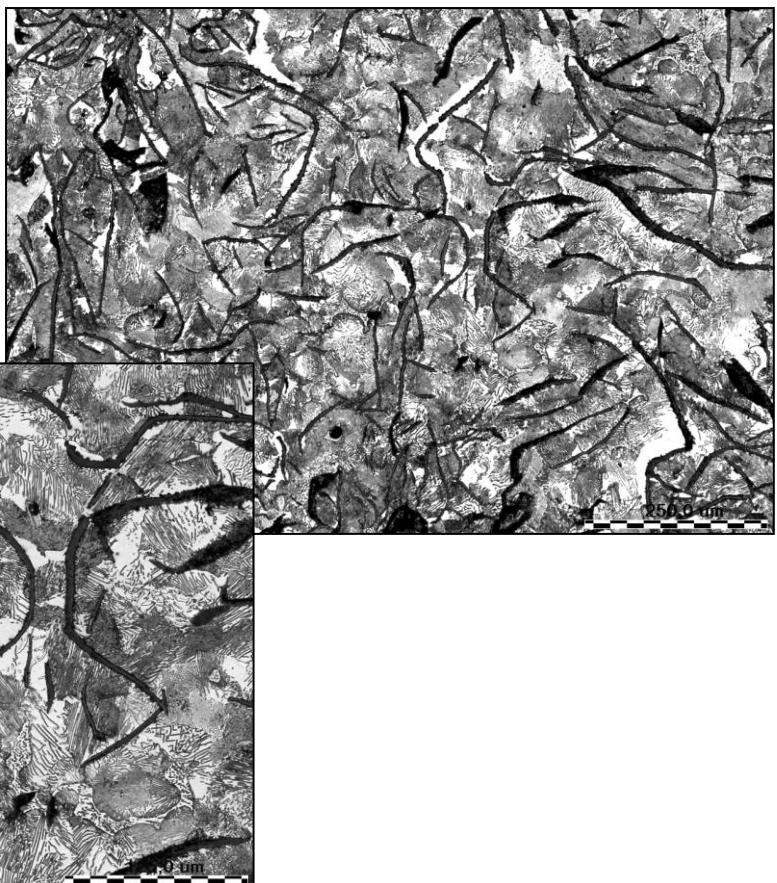


(c)

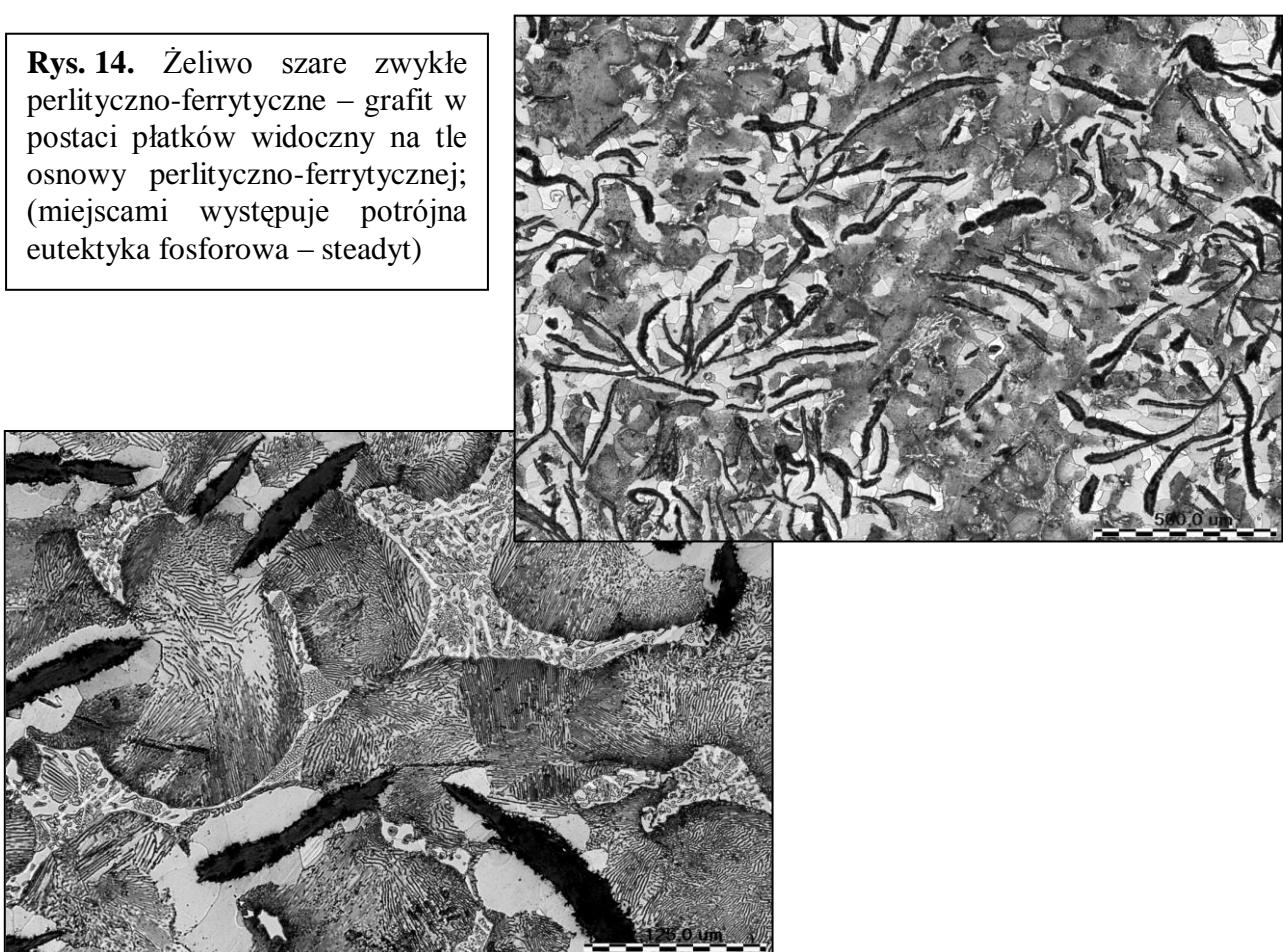
Żeliwo sferoidalne
(grafit kulkowy)



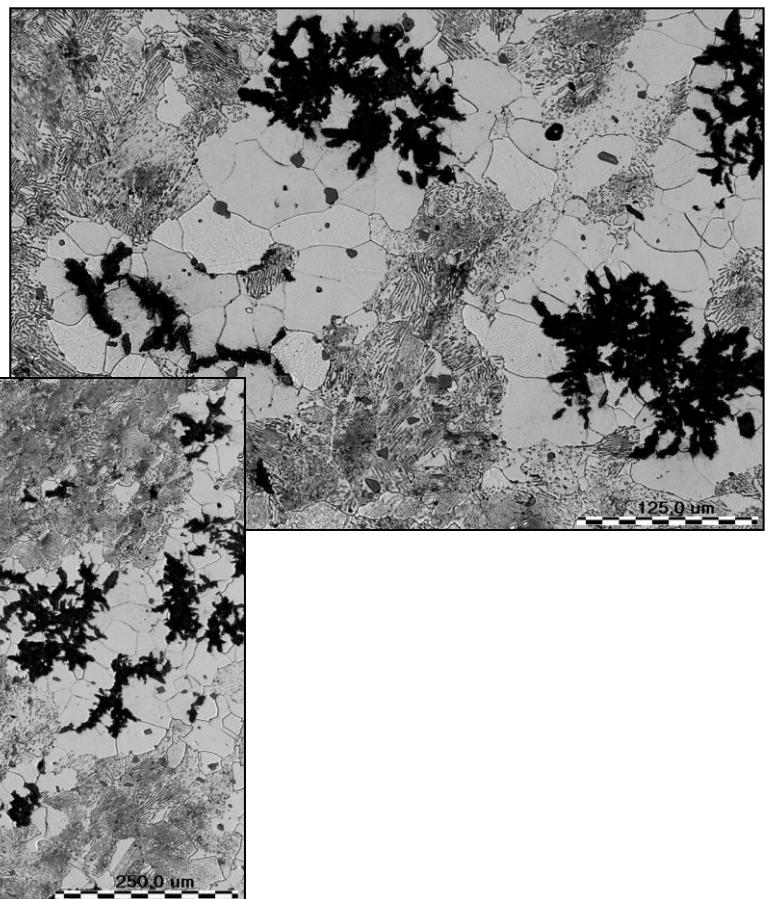
Rys. 13. Żeliwo szare zwykłe perlityczne – w mikrostrukturze widoczny grafit w postaci płatków na tle osnowy perlitycznej



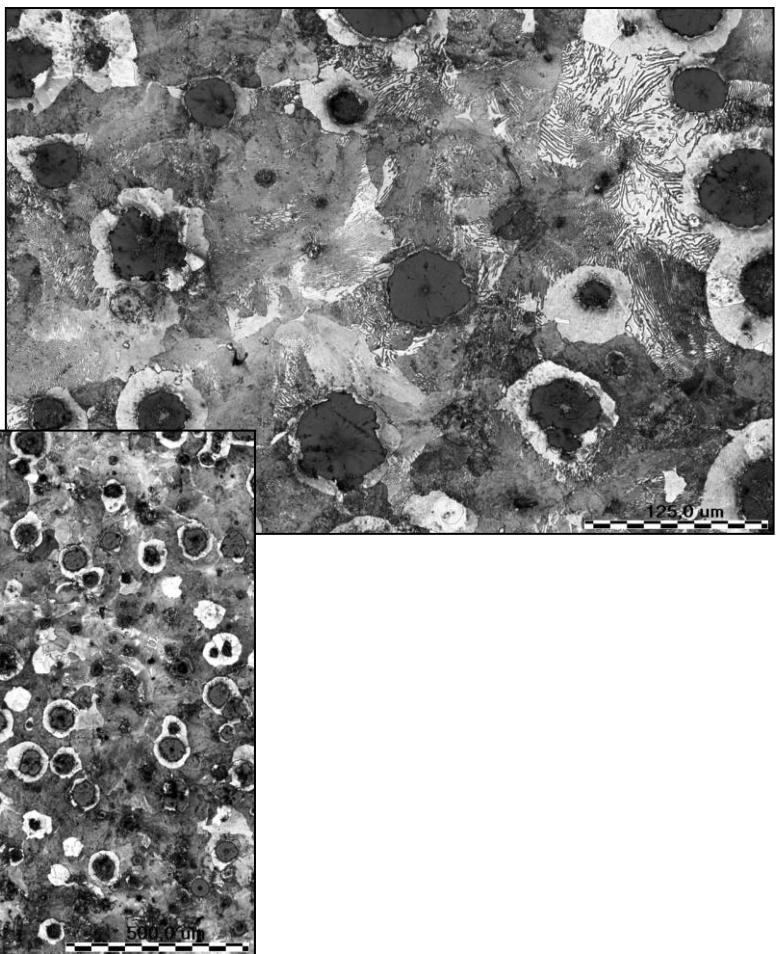
Rys. 14. Żeliwo szare zwykłe perlityczno-ferrytyczne – grafit w postaci płatków widoczny na tle osnowy perlityczno-ferrytycznej; (miejscami występuje potrójna eutektyka fosforowa – steadyt)



Rys. 15. Źeliwo szare ciągliwe perlityczno-ferrytyczne – grafit w postaci kłaczków widoczny na tle osnowy perlityczno-ferrytycznej; (grafit kłaczkowy – tzw. węgiel żarzenia)



Rys. 16. Źeliwo szare sferoidalne perlityczno-ferrytyczne – grafit kulkowy widoczny na tle osnowy perlityczno-ferrytycznej



Istotny wpływ na przebieg grafityzacji wywierają domieszki (Si, Mn, S, P) oraz szybkość chłodzenia żeliwa. W przypadku szybkiego chłodzenia występuje skłonność do zabielenia żeliwa natomiast wolne chłodzenie sprzyja utworzeniu żeliwa szarego.

Do składników sprzyjających tworzeniu grafitu należy krzem, który wprowadza się w ilości 0,3÷5%. Natomiast mangan i siarka przeciwdziałają grafityzacji i przyczyniają się do zabielenia żeliwa, przy czym wpływ siarki zależy od ilości Mn (zaw. 0,5÷ 0,7%). Poza tym siarka zmniejsza tzw. rzadko-płynność żeliwa a tym samym pogarsza jego własności odlewnicze, dlatego ilość siarki jest ograniczana w żeliwach szarych (zaw. 0,08-0,12%). Z kolei wpływ fosforu na grafityzację jest nieznaczny, jednak jest on bardzo pożądany dodatkiem gdyż polepsza rzadko-płynność, zwiększa twardość i odporność na ścieranie. Zawartość fosforu mieści się zwykle w granicach 0,2÷1%. Występuje on w postaci charakterystycznej potrójnej eutektyki fosforowej (tzw. steadytu) złożonej z ferrytu, cementytu i fosforku żelaza (Fe_3P).

Żeliwo zwykłe jest najstarszym stosowanym żeliwem szarym. Na jego strukturę składa się z osnowa metaliczna: ferryt (α), ferryt + perlit ($\alpha+P$) lub perlit (P) z wydzieleniami grafitu płatkowego (rys. 12a, 13 i 14). Wytrzymałość i plastyczność żeliwa zwykłego można wyraźnie poprawić poprzez zwiększenie dyspersji (rozdrobnienie) grafitu. Następuje to przez dodanie do niego w czasie odlewania modyfikatorów w postaci sproszkowanego żelazo-krzemu, magnezu lub też tzw. mischmetalu (pierwiastki ziem rzadkich).

Zależnie od składu chemicznego żeliwa wyjściowego, ilości modyfikatorów i warunków wypełniania form odlewniczych można uzyskać grafit o kształcie robaczkowym (żeliwo wermikularne) albo w postaci kulistej (żeliwo sferoidalne). Grafit kulkowy (sferoidalny) stanowi pożądany kształt wydzieleń a żeliwo sferoidalne zalicza się do żeliw wysokojakościowych (rys. 12c i 16).

Otrzymywanie żeliwa ciągliwego różni się od poprzednich technologii i polega na wyżarzeniu gotowych odlewów z żeliwa białego. Podczas wyżarzania następuje rozkład cementytu na grafit: $Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$; gdzie C oznacza węgiel żarzenia - tzw. grafit kłaczkowy (rys. 12b i 15). Jeśli odbywa się to w atmosferze odwęglającej to otrzymujemy żeliwo ciągliwe białe, jeśli zaś w obojętnej - otrzymujemy żeliwo ciągliwe czarne lub perlityczne.

Literatura (pozycje wybrane):

- K. Przybyłowicz, "Metaloznawstwo", WNT, W-wa, 1992 (wyd. III);
- M. Blicharski, "Wstęp do inżynierii materiałowej", WNT, W-wa, 1998 (wyd I), 2001 (wyd. II);
- M.F. Ashby, D.R.H. Jones, "Materiały inżynierskie", cz.2, "Kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów", WNT, W-wa 1998;
- L. A. Dobrzański, "Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach", WNT, W-wa 1996.

Opracował: Dr hab. inż. Janusz Ryś

B. Część wykonawcza

B.1. Cel ćwiczenia

Podstawowy cel ćwiczenia stanowi zapoznanie się z mikrostrukturami i składnikami strukturalnymi najczęściej stosowanych technicznych stopów żelaza z węglem:

- Stali węglowych w stanie wyżarzonym - podział ze względu na strukturę;
- Surówek białych w stanie lany - podział ze względu na składniki strukturalne;
- Żeliw szarych (zwykłych, ciągliwych i sferoidalnych) - podział ze względu na postać (kształt) grafitu i charakter osnowy metalicznej;

B.2. Przebieg ćwiczenia

- Dobór odpowiedniego powiększenia mikroskopu i obserwacja przygotowanych mikrostruktur (zgławów metalograficznych);
- Określenie składników strukturalnych, identyfikacja mikrostruktury i sklasyfikowanie oglądanego stopu;
- Odrysowanie obrazu mikroskopowego i jego dokładny opis.

Należy przerysować 1:2 mikrostruktury dla każdego z trzech obserwowanych rodzajów stopów żelaza z węglem (tzn. stali węglowych, surówek białych i żeliw szarych).

B.3. Opracowanie sprawozdania

Do sprawozdania należy załączyć rysunki mikrostruktur wraz z opisem obejmującym:

- Identyfikacje stopu i określenie składników strukturalnych;
- Powiększenie mikroskopu (dla każdej mikrostruktury);
- Podanie odczynnika trawiącego, jakim ujawniono strukturę.

W sprawozdaniu należy zamieścić krótki i treściwy opis technologii otrzymywania stopu odpowiadającego każdej przedstawionej mikrostrukturze wraz z określeniem podstawowych właściwości i podaniem zastosowania stopu.

B.4. Podstawowe zagadnienia i pytania kontrolne

- ◆ Wymienić i scharakteryzować odmiany allotropowe czystego żelaza.
- ◆ Narysować i opisać fazowo układ żelazo – cementyt i żelazo – grafit oraz podać definicje faz.
- ◆ Narysować i opisać strukturalnie układ Fe–Fe₃C oraz zdefiniować składniki strukturalne.
- ◆ Omówić przemiany eutektyczną i eutektoidalną w układzie żelazo – cementyt.
- ◆ Przeprowadzić podział stopów żelaza z węglem według układu żelazo – cementyt (Fe–Fe₃C).
- ◆ Podać definicje stali węglowych i dokonać ich podziału ze względu na strukturę, zawartość węgla i zastosowanie.
- ◆ Wymienić i sklasyfikować domieszki w stalach węglowych oraz określić ich wpływ na właściwości stali.
- ◆ Określić możliwości szacowania zawartości węgla w stalach węglowych na podstawie mikrostruktury.
- ◆ Podać różnice pomiędzy surówką a żeliwem oraz wymienić ich podstawowe właściwości.
- ◆ Przeprowadzić klasyfikację surówek i żeliw białych ze względu na składniki strukturalne.
- ◆ Wytlumaczyć co to jest grafityzacja i na czym polega modyfikacja.
- ◆ Przeprowadzić podział żeliw szarych ze względu na strukturę osnowy i morfologię grafitu.
- ◆ Wymienić podstawowe domieszki w żeliwach oraz określić ich wpływ na właściwości.