

4. STOPY ŻELAZA Z WĘGLEM

4.1. Charakterystyka żelaza

Żelazo jest pierwiastkiem metalicznym o temperaturze topnienia 1534°C i temperaturze wrzenia 3070°C . W przyrodzie występuje głównie w postaci tlenków, węglanów, wodorotlenków i siarczków, jako magnetyt (Fe_3O_4), hematyt (Fe_2O_3), syderyt (FeCO_3), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i piryt (FeS_2).

Z rud tlenkowych w redukcyjnym procesie hutniczym w wielkim piecu otrzymuje się tzw. surówkę, będącą stopem żelaza z węglem, krzemem, manganem, siarką, fosforem, tlenem, azotem i in. (łącznie do 10%). Surówka podlega dalszej przeróbce w plecach stalowniczych, podczas której utlenia się znaczna część domieszek, tak że w większości przypadków łączna ich ilość (nie licząc węgla) nie przekracza 1%. Otrzymany produkt nazywa się stalą węglową.

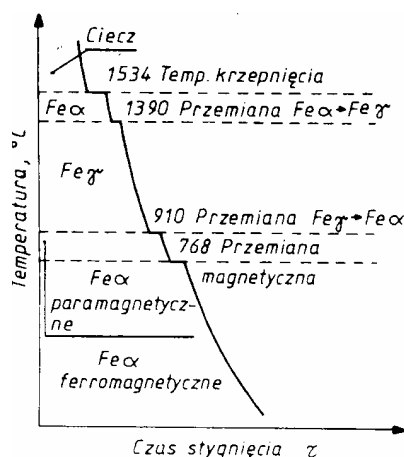
Żelazo występuje w dwóch odmianach alotropowych: α i γ .

Żelazo α , termodynamicznie trwałe od niskich temperatur do temperatury 910°C oraz od temperatury 1390 do 1534°C , ma strukturę krystaliczną o sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Warto wspomnieć, że wysokotemperaturową odmianę żelaza α często nazywa się żelazem δ .

Żelazo γ , termodynamicznie trwałe w temperaturach 910 do 1390°C , ma strukturę krystaliczną o sieci regularnej ściennie centrowanej.

Gęstość żelaza α w temperaturze 20°C wynosi $7,86 \text{ g/cm}^3$, gęstość żelaza γ w temperaturze 916°C - $8,05 \text{ g/cm}^3$.

Przemiany zachodzące w czystym żelazie podczas jego studzenia lub ogrzewania najlepiej omówić posługując się krzywą studzenia. Jak widać na rys. 4.1, poza przystankiem w temperaturze 1534°C , związanym z krzepnięciem żelaza, na krzywej występują jeszcze trzy przystanki temperatury. Pierwszy z nich w temperaturze 1390°C odpowiada przemianie alotropowej żelaza α w żelazo γ . Drugi przystanek ma miejsce w temperaturze 910°C i odpowiada przemianie alotropowej żelaza γ w żelazo α . Trzeci wreszcie, znacznie krótszy przystanek w temperaturze 768°C (punkt Curie) związany jest z przemianą magnetyczną żelaza α (poniżej tej temperatury żelazo jest ferromagnetyczne, powyżej — paramagnetyczne).



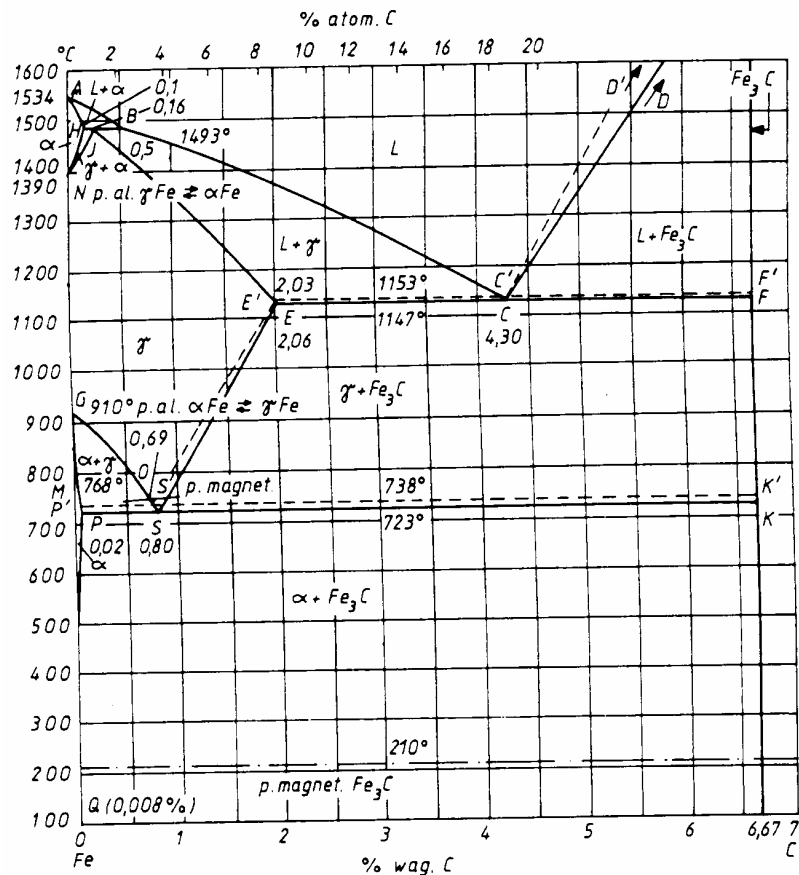
Rys. 4.1. Krzywa studzenia żelaza

Przemiany alotropowe są związane z przebudową struktury krystalicznej, co powoduje zmianę własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych. W efekcie powstają inne odmiany tego samego żelaza, noszące nazwę odmian alotropowych. W przeciwieństwie do tego, przy przemianie magnetycznej zmieniają się jedynie niektóre własności elektryczne, magnetyczne i cieplne, tak że jest ona szczególnym rodzajem przemiany, zupełnie różnym od alotropowej.

4.2. Układ równowagi żelazo-cementyt

Stopy żelaza z węglem należą do najbardziej rozpowszechnionych stopów w technice. Można je traktować pod wieloma względami jako stopy dwuskładnikowe, mimo że zawierają one jeszcze zawsze niewielkie ilości manganu, krzemu, siarki, fosforu i innych pierwiastków pochodzących z procesu metalurgicznego. W związku z tym struktury tych stopów w stanie zbliżonym do równowagi (a więc w stanie wyżarzonym zupełnie) można rozpatrywać korzystając z wykresu równowagi fazowej dwuskładnikowego układu żelazo-węgiel.

Istnieją dwa rodzaje układu żelazo-węgiel: **układ stabilny i układ metastabilny** (rys. 4.2). Pierwszy z nich przedstawia równowagę układu żelazo-grafit, drugi — równowagę układu żelazo-cementyt (węglik żelaza Fe_3C). Ze względów praktycznych układ metastabilny (z cementytem) jest rozpatrywany w zakresie zawartości węgla od 0% (czyste żelazo) do 6,6% (cementyt). Ten układ ma zastosowanie przy analizowaniu przemian fazowych i struktur stali węglowych.



Rys. 4.2. Wykres równowagi układu żelazo-węgiel; linie ciągłe przedstawiają równowagę metastabilną układu żelazo-cementyt, linie przerywane — równowagę stabilnego układu żelazo-grafit (wg Hansena, 1958)

Zgodnie z omawianym wykresem, za stale węglowe uważa się wszystkie stopy żelaza z węglem zawierające 0,02-2,06% C, przy czym górna granica tego zakresu odpowiada maksymalnej rozpuszczalności węgla w żelazie γ . Należy wyjaśnić, a stopy zawierające mniej niż 0,02% C noszą nazwę żelaza technicznego, a stop o zawartości węgla większej od 2,06 - nazwę żeliw.

Fazy występujące w układzie żelazo-cementyt. Ponieważ żelazo występuje w dwóch odmianach alotropowych α i γ , a ponadto tworzy z węglem roztwory stałe i fazę międzymetaliczną Fe_3C (cementyt), w układzie równowagi żelazo-cementyt (zależnie od temperatury i zawartości węgla) istnieją następujące fazy ferryt, austenit, cementyt i ciekły roztwór węgla w żelazie. Na rysunku 4.2 W poszczególnych polach wykresu oznaczono następujące fazy (L — roztwór ciekły węgla w żelazie, α — ferryt, γ — austenit oraz Fe_3C).

Wykres układu równowagi żelazo-cementyt można podzielić na dwa obszary: a) obszar

związany ze zmianą stanu skupienia, ograniczony od góry linią likwidusu **ABCD**, od dołu - linią solidusu **AHIJECF**, b) obszar przemian w stanie stałym — poniżej linii solidusu.

Ferryt jest międzywęzłowym roztworem stałym węgla w żelazie α . Oznacza się go bądź symbolem $\text{Fe}_\alpha(\text{C})$, bądź krótko α . Graniczna zawartość węgla w ferrytycie w stanie równowagi wynosi w temperaturze 20°C zaledwie 0,008% i wzrasta w temperaturze 723°C do 0,02% (punkt **P** na wykresie). Natomiast ferryt wysokotemperaturowy może zawierać w temperaturze 1493°C do 0,1% C.

Własności fizyczne i mechaniczne ferrytu są zbliżone do własności żelaza α . Na przykład, twardość ferrytu wynosi ok. 80 HB, R_m - ok. 300 MPa, A_{10} - ok. 40%, KCU2 - ok. 180 J/cm². Podobnie jak żelazo α , ferryt jest ferromagnetyczny do temperatury 768°C.

Austenit jest międzywęzłowym roztworem węgla w żelazie γ i oznaczony jest bądź symbolem $\text{Fe}_\gamma(\text{C})$, bądź literą γ . Graniczna zawartość węgla w austenicie w temperaturze 1147°C wynosi 2,06% (punkt **E** na wykresie). W stopach żelaza z węglem w stanie równowagi austenit występuje jedynie w temperaturach wyższych od 723°C. Natomiast w niektórych stalach stopowych, zawierających np. nikiel lub mangan, austenit w stanie równowagi istnieje również w temperaturach niższych.

Podobnie jak żelazo γ , austenit jest paramagnetyczny. Odznacza się przy tym dużą plastycznością, zwłaszcza przy niższej zawartości węgla. Również gęstość austenitu zależy od zawartości węgla (średnio wynosi ona 8,1 g/cm³).

Cementyt, czyli węglík żelaza jest fazą międzymetaliczną o złożonej strukturze, krystalizującą w układzie rombowym. Stosunek liczby atomów żelaza do atomów węgla wynosi 3:1 (Fe_3C), co odpowiada wagowej zawartości węgla 6,67%. W temperaturze do 210°C cementyt jest ferromagnetyczny, powyżej tej temperatury — paramagnetyczny. Gęstość cementytu wynosi 6,9 g/cm³. Jest on fazą bardzo twardą (HB ok. 800) i bardzo kruchą.

Cementyt może tworzyć roztwory stałe różnowęzłowe, przy czym na miejsce atomów węgla mogą wchodzić do jego sieci atomy azotu, zaś na miejsce atomów żelaza — atomy takich metali, jak mangan, chrom, wolfram itd. Tak utworzone roztwory stałe na podstawie sieci cementytu noszą nazwę cementytu stopowego.

Warto podkreślić, że zgodnie z układem równowagi żelazo-cementyt, w temperaturze otoczenia stopy żelaza z węglem do zawartości 0,008% C są jednofazowe (ferryt), natomiast wszystkie stopy o zawartości węgla od 0,008 do 6,67% składają się z dwóch faz: ferrytu i cementytu.

Pomijając omówione już przemiany zachodzące w czystym żelazie oraz przemiany w czystym cementycie, w układzie żelazo-cementyt można wyróżnić następujące trzy podstawowe przemiany, zachodzące w stałych temperaturach:

przemiana eutektyczna: $L_C \rightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$,

przemiana perytektyczna: $L_B + \alpha_H \rightarrow \gamma_J$

przemiana eutektoidalna: $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$.

Szczególnie duże znaczenie praktyczne ma przemiana eutektoidalna, na której opiera się obróbka cieplna stali.

Składniki strukturalne występujące w układzie żelazo-cementyt.

Składnikami strukturalnymi nazywa się pojedyncze fazy lub charakterystyczne ugrupowania kilku faz, tworzące dany stop. Składniki te tworzą strukturę metalograficzną stopu, przy czym struktura taka składa się z jednego lub więcej składników strukturalnych.

Jak więc widać, określenie **struktura** jest używane zarówno w odniesieniu do struktury krystalograficznej, związanej z odpowiednim układem atomów, jak też struktury metalograficznej, związanej z odpowiednim układem faz. Obecnie coraz częściej w odniesieniu do struktury metalograficznej używa się pojęcia **mikrostruktura**. Należy również rozróżniać określenia: składniki strukturalne i składniki układu. W przypadku układu żelazo-cementyt składnikami układu są oczywiście żelazo i cementyt.

Mikrostruktura metalu lub stopu jest przedmiotem badań metalograficznych, które przeprowadza się na odpowiednio przygotowanych powierzchniach próbek. Przygotowanie polega na wyszlifowaniu i wypolerowaniu (mechanicznym lub elektrolitycznym) wybranych powierzchni próbek, (dzięki czemu otrzymuje się tzw. zgląd metalograficzny) i następnie wytrawieniu tej powierzchni odpowiednio dobranym odczynnikiem, chemicznie lub elektrolitycznie.

Podczas wytrawiania zglądu odczynnik działa zwykle silniej na granice niż na powierzchnię ziarn jednej fazy lub różnych faz. Po dłuższym trawieniu poszczególne ziarna danej fazy zostają zaatakowane w różnym stopniu, zależnie od ich orientacji krystalograficznej i dlatego przybierają różne zabarwienie.

Na ogół skutek trawienia na powierzchni zglądu wytwarza się delikatny relief, pozostający po wypłukaniu produktów reakcji chemicznych zachodzących podczas trawienia.

Do trawienia stali węglowych i żeliw najczęściej stosuje się 1-5% roztwór HNO_3 w alkoholu etylowym. Stale o większej zawartości węgla oraz żeliwa można wytrawiać również 4% alkoholowym roztworem kwasu pikrynowego.

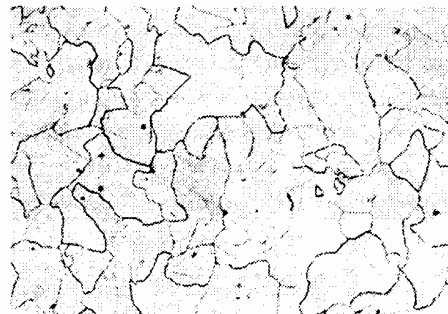
Inny rodzaj trawienia, stosowany rzadziej, ma na celu wytworzenie na powierzchni określonej fazy nalotu umożliwiającego jej identyfikację. Jako przykład można podać trawienie niektórych stali i żeliw we wrzącym alkalicznym roztworze pikrynianu sodu, podczas którego na cementycie tworzy się ciemna warstewka, umożliwiająca odróżnienie go od ferrytu.

Oprócz trawienia chemicznego, niekiedy stosuje się również trawienie elektrolityczne.

W stopach układu żelazo-cementyt, zależnie od zawartości węgla i od temperatury, mogą występować następujące strukturalne składniki jednofazowe: ferryt, austenit i cementyt, oraz składniki dwufazowe: perlit i ledeburyt.

Na rysunku 4.3 podano wykres równowagi układu żelazo-cementyt z oznaczonymi składnikami strukturalnymi.

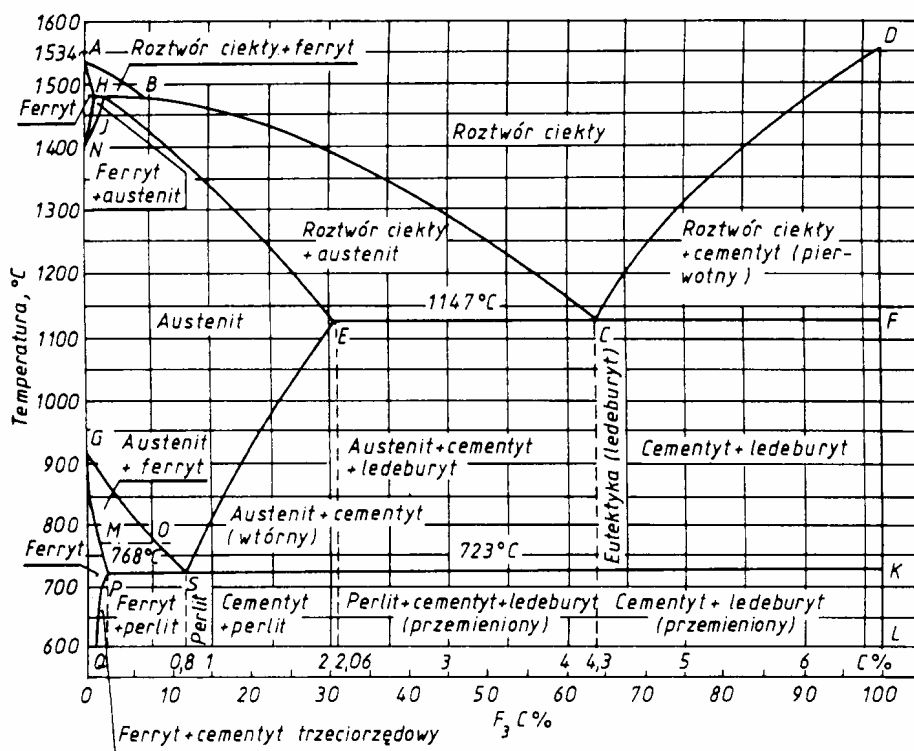
Ferryt jako składnik strukturalny stopów technicznych na osnowie żelaza ma zwykle budowę komórkową, której granice ziarn ujawnia się poprzez trawienie (rys. 4.4). Dłuższe trawienie nadaje poszczególnym ziarnom różne zabarwienie, zależnie od ich orientacji krystalograficznej. Czasem ferryt może mieć budowę iglastą (np. w strukturach spoin).



Rys. 4.4. Struktura ferrytyczna (żelazo techniczne o zawartości 0,007 %C). Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 . Powiększ. 100x

Austenit w stalach węglowych istnieje w stanie równowagi tylko w wysokich temperaturach. Może, więc być badany metalograficznie jedynie za pomocą mikroskopu próżniowego, wyposażonego w urządzenie do obserwacji na gorąco. Zwyczajną techniką mikroskopową bada się austenit tylko w tych stalach stopowych, w których jest on trwały również w temperaturze otoczenia. Strukturę austenityczną ujawnia się silnie działającymi odczynnikami, np. roztworem FeCl_3 i HCl lub trawieniem elektrolitycznym, np. roztworem kwasu szczawiowego.

Austenit ma również strukturę komórkową, zwykle bardziej regularną niż ferryt. Charakterystyczne dla struktury austenitu jest dość liczne na ogół występowanie rekrytalizacyjnych kryształów bliźniaczych.



Rys. 4.3. Wykres równowagi układu żelazo-cementyt z oznaczonymi składnikami strukturalnymi

Cementyt jako oddzielny składnik strukturalny występuje w stopach układu Fe-Fe₃C w postaci cementytu pierwszorzędowego (pierwotnego), cementytu drugorzędowego (wtórnego) bądź cementytu trzeciorzędowego.

Cementyt pierwszorzędowy krystalizuje w stopach zawierających ponad 4,3% C, na skutek zmniejszającej się ze spadkiem temperatury rozpuszczalności węgla w ciekłym żelazie (zgodnie z linią CD - rys. 4.3). Występuje on w strukturach wysokowęglowych żeliw białych w postaci grubych igieł, widocznych zwykle już pod niewielkim powiększeniem.

Cementyt wtórny wydziela się z austenitu na skutek zmniejszającej się ze spadkiem temperatury rozpuszczalności węgla w żelazie γ (zgodnie z linią ES -rys. 4.3). Jako oddzielny składnik strukturalny, cementyt wtórny występuje w stalach o zawartości węgla przekraczającej 0,8% i zwykle ma postać siatki otaczającej poszczególne ziarna.

Cementyt trzeciorzędowy wydziela się z ferrytu na skutek zmniejszającej się ze spadkiem temperatury rozpuszczalności węgla w żelazie α (zgodnie z linią PQ -rys. 4.3). Jako oddzielny składnik strukturalny może być wyraźnie zaobserwowany w strukturze stali o niewielkiej zawartości węgla, zwykle w postaci wydzielań na granicy ziaren ferrytu.

Perlit jest eutektoidalną mieszaniną dwóch faz: ferrytu i cementytu, zawierającą 0,8% węgla i tworzącą się w temperaturze 723°C zgodnie z przemianą: $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$. Dla ścisłości należy dodać, że przy ochładzaniu perlitu od temperatury 723°C do temperatury otoczenia, z ferrytu zawartego w perlicie wydziela się jeszcze pewna ilość cementytu trzeciorzędowego (zazwyczaj pomijanego z powodu nieznacznej jego ilości). Perlit obserwowany pod dostatecznie dużym powiększeniem charakteryzuje się budową pasemkową, gdyż składa się z płytek ferrytu i cementytu ułożonych na przemian. Odległości między płytkami zmniejszają się ze wzrostem szybkości chłodzenia i jednocześnie następuje wzrost twardości struktury.

Pod mikroskopem, po wytrawieniu zglądu, ziarno perlitu¹ jest ciemne, jakkolwiek obydwa składniki perlitu - ferryt i cementyt obserwowane oddzielnie mają jasne zabarwienie. Ciemne zabarwienie ziarna perlitu wiąże się z jego budową płytkową i sposobem oświetlenia próbki pod mikroskopem (obserwacja w świetle odbitym). Po wytrawieniu zglądu, bardziej odporne chemicznie płytki cementytu wystają ponad płytki ferrytu, a strumień świetlny padający na taką powierzchnię ulega częściowemu rozproszeniu. W wyniku tego oglądane pod mikroskopem

ziarno perlitu ma zabarwienie ciemne.

Własności mechaniczne perlitu wynoszą w przybliżeniu: $HB = 220 \div 260$, $R_m = 700 \div 800$ MPa, $A_{10} \sim 7\%$ i $KCU2 = 40$ J/cm

Dodatek składników stopowych na ogół przesuwa punkt eutektoidalny w kierunku mniejszych zawartości węgla, obniża lub podwyższa temperaturę przemiany eutektoidalnej oraz wpływa na wzrost własności wytrzymałościowych.

Ledeburyt jest eutektyką o zawartości 4,3% C, tworzącą się z roztworu ciekłego L_C w temperaturze 1147°C, zgodnie z przemianą: $L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$. W temperaturze powstania ledeburyt jest, więc mieszaniną eutektyczną dwóch faz: austenitu (zawierającego 2,06% C) i cementytu. W miarę obniżania się temperatury do 723°C, z austenitu wydziela się cementyt wtórny. W temperaturze 723°C austenit przemienia się w perlit i przy dalszym obniżaniu temperatury z ferrytu zawartego w perlicie wydziela się niewielka ilość cementytu trzeciorzędowego. W związku z tym, poniżej temperatury 723°C, ledeburyt stanowi już mieszaninę perlitu i cementytu. Struktura taka nosi nazwę **ledeburytu przemienionego**.

Ledeburyt przemieniony jest, więc charakterystycznym składnikiem strukturalnym żeliw białych.

4.3. Struktury stali węglowych

W temperaturze otoczenia, w zależności od zawartości węgla, struktury stali węglowych są następujące:

- Przy zawartości węgla teoretycznie nie przekraczającej 0,008%, występuje struktura ferrytyczna (rys. 4.4).
- Przy zawartości węgla 0,008-0,02%, na granicach ziarn ferrytu pojawiają się wydzielienia cementytu trzeciorzędowego. Jak już wspomniano, takie stopy nazywane są zwykle żelazem technicznym.
- Stale o zawartości do 0,8% C noszą nazwę stali podeutektoidalnych. Ich struktura składa się z dwóch składników, a mianowicie ferrytu i perlitu, przy czym w miarę wzrostu zawartości węgla w stali wzrasta zawartość perlitu w strukturze (rys. 4.5-4.7).
- Stal o zawartości 0,8% węgla ma strukturę perlityczną (rys. 4.8) i nosi nazwę stali eutektoidalnej.
- Stale o zawartości 0,8-2,06% węgla nazywają się stalami nadeutektoidalnymi i mają strukturę składającą się z perlitu i cementytu wtórnego. W miarę wzrostu zawartości węgla, wzrasta ilość cementytu w strukturze (rys. 4.9 i 4.10). Teoretycznie maksymalna zawartość cementytu wtórnego występuje w stali o granicznej zawartości węgla 2,06% i wynosi wtedy około 20%.

Rozpatrując własności mechaniczne stali węglowych można stwierdzić, że najniższą wytrzymałość i najwyższą plastyczność w temperaturze pokojowej ma stal o strukturze ferrytycznej. W miarę wzrostu zawartości węgla, a więc również wzrostu zawartości perlitu w strukturze, rośnie wytrzymałość i twardość stali, przy jednoczesnym obniżaniu się plastyczności. Maksymalną wytrzymałość (w stanie wyżarzonym) ma stal eutektoidalna (0,8% C). Dalszy wzrost zawartości węgla powoduje podwyższanie twardości, gdyż w strukturze pojawia się cementyt wtórny, równocześnie jednak maleje efektywna wytrzymałość stali, ponieważ staje się ona mało plastyczna.

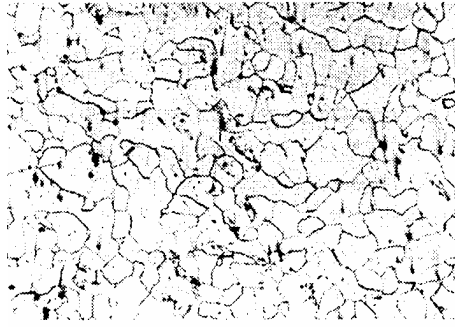
Struktura stali wykazuje często charakterystyczną pasmowość, która jest wynikiem obróbki plastycznej na gorąco.

Oprócz omówionych wyżej składników strukturalnych, w każdej stali występują ponadto różnego typu wtrącenia niemetaliczne, omówione już w rozdz. 3. Pod względem wielkości wtrącenia te dzieli się na podmikroskopowe, mikroskopowe i makroskopowe.

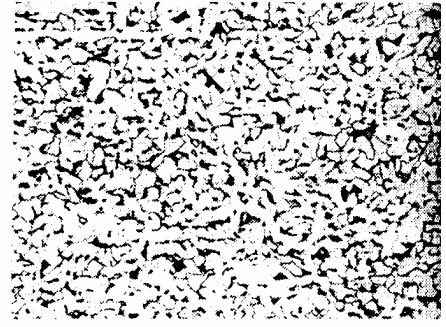
Oznaczanie wtrąceń niemetalicznych w stali polega na obserwacji mikroskopowej (pod powiększeniem 90-110x) powierzchni odpowiednio reprezentatywnie pobranych i przygotowanych próbek i określeniu rodzaju, kształtu, ilości, wielkości i rozmieszczenia

1 W przypadku perlitu, za ziarno umownie uważa się nie pojedynczy krystalit jednofazowy, lecz zespół naprzemianległych płytek cementytu i ferrytu.

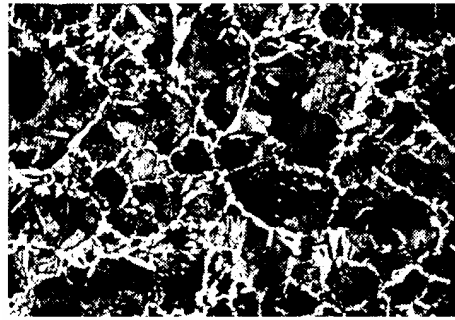
wtrąceń przez porównanie z ustalonymi wzorcami. Skład chemiczny i skład fazowy wtrąceń niemetalicznych można określać za pomocą mikrosondy elektronowej.



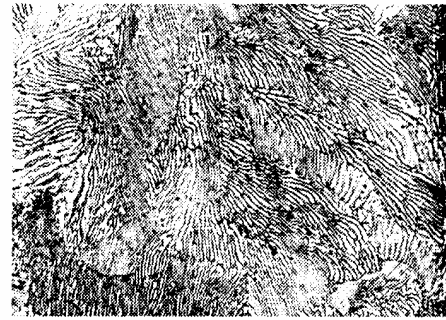
Rys. 4.5. Struktura ferrytyczna z niewielką ilością perlitu (stal o zawartości 0,05% C), Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 Powiększ. 100x



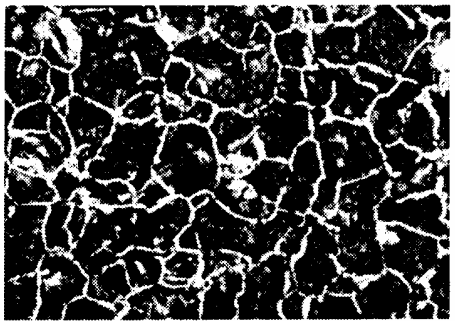
Rys. 4.6. Struktura ferrytyczno-perlityczna (stal o zawartości 0,21% C). Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 .



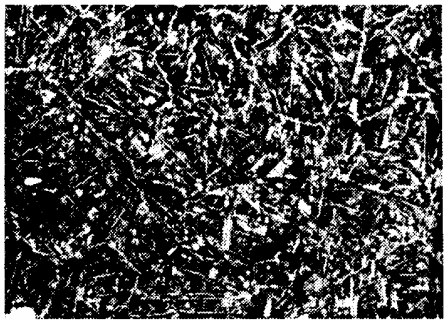
Rys. 4.7. Struktura perlityczna z siatką ferrytu (stal o zawartości 0,52% C). Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 . 100x



Rys. 4.8. Struktura perlityczna (stal o zawartości 0,8% C). Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 . 100x



Rys. 4.9. Struktura perlityczna z siatką cementytu (stal o zawartości ok. 1,2% C), Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 . Powiększ. 500x



Rys. 4.10. Struktura perlityczna z siatką i igłami cementytu (stal nawęglona do zawartości ok. 1,4% C). Traw. 5% roztworem alkoholowym HNO_3 . Powiększ. 100x

Dokładny sposób mikroskopowego oznaczania zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi podaje PN-64/H-04510, która zawiera również tablicę wzorców każdego typu wtrąceń: tlenków ułożonych łańcuszkowo, tlenków ułożonych punktowo, krzemianów kruchych, krzemianów plastycznych, krzemianów i tlenków nieodkształcalnych (globularnych), siarczków, azotków tytanu i azotków aluminium.

Kilka przykładów wtrąceń niemetalicznych występujących w stalach podano na rys. 3.22-3.24 (rozdz. 3).