

3.5. Ocele zo špeciálnymi vlastnosťami - antikoročné ocele

Antikoročná oceľ je podľa STN 42 0042 vysokolegovaná oceľ so zvýšenou odolnosťou voči veľmi agresívnym prostrediam.

Základným prísadovým prvkom je *chróm*. Kovy a zliatiny sa totiž za určitých podmienok pokrývajú ochrannou vrstvou, ktorá koróziu veľmi spomaľuje, čiže stávajú sa voči korózii pasívnymi. Pasívnu schopnosť má aj chróm, ktorý si túto vlastnosť uchováva aj v zliatinách so železom. Chrómové ocele sú preto vhodné pre oxidačné prostredie, v ktorom sa na nich vytvára ochranná vrstvička oxidov. Pasivačná vrstva sa vytvára, ak je v matici rozpustené minimálne 11,7 % Cr. Preto antikoročné ocele musia mať vyšší obsah Cr, ako je táto hranica. So stúpajúcim obsahom chrómu sa stálosť ocele ďalej zvyšuje, takže sa rozširuje oblasť ich použitia. Tvorbu pasivačnej vrstvy podporuje aj nikel, ktorý súčasne zvyšuje odolnosť proti redukčným kyselinám. Molybdén zvyšuje odolnosť proti bodovej korózii a proti pôsobeniu chloridov.

Z hľadiska chemického zloženia rozdeľujeme antikoročné ocele na:

- chrómové;
- chrómnikové.

Antikoročné Cr-Ni-Mn (Cr-Mn) **chrómové** ocele sa vyrábajú s obsahom Cr okolo 13 %, 17 % a 25 %. U ocelí s obsahom 13 % Cr dochádza pri austenitizácii k prekryštalizácii $\alpha \rightarrow \gamma$, preto je ich možné kalieť. Kalenie sa robí na vzduchu alebo do oleja. Po zakalení je štruktúra tvorená martenzitom a feritom, ktorý ďalej netransformuje. Po popúšťaní vzniká jemná feriticko-karbidická zmes. Ocele s obsahom nad 17 % sú pri nízkom obsahu uhlíka feritické, nenastávajú v tuhom stave fázové premeny a sú nekaliteľné.

Ak zvyšujeme u ocelí s obsahom 18 % Cr obsah niklu, rozširuje sa oblasť γ a mizne oblasť δ . Pri prísade 8 % Ni je už oblasť γ tak rozšírená, že je celkom potlačená prekryštalizácia austenitu a austenit zostáva aj pri normálnej teplote zachovaný. Súčasným legovaním Cr a Ni tak dostávame **austenitické** ocele.

Pre štruktúry tvárnených austenitických **chrómnikových** ocelí je charakteristický výskyt dvojčiat, ktoré sú pozorovateľné v stave prírodnom, po austenitizačnom žíhaní karbidov $M_{23}C_6$ vylúčených predovšetkým po hraniciach zŕn (v pozdĺžnom reze sú usporiadané do riadkov). Ak sú ocele stabilizované Ti, je prítomný nitríd titánu vo forme červenkastých hranatých útvarov s drobnými sivými kryštálkami TiC, prípadne karbonitridmi TiCN. Antikoročné ocele sa delia (obr. 41):

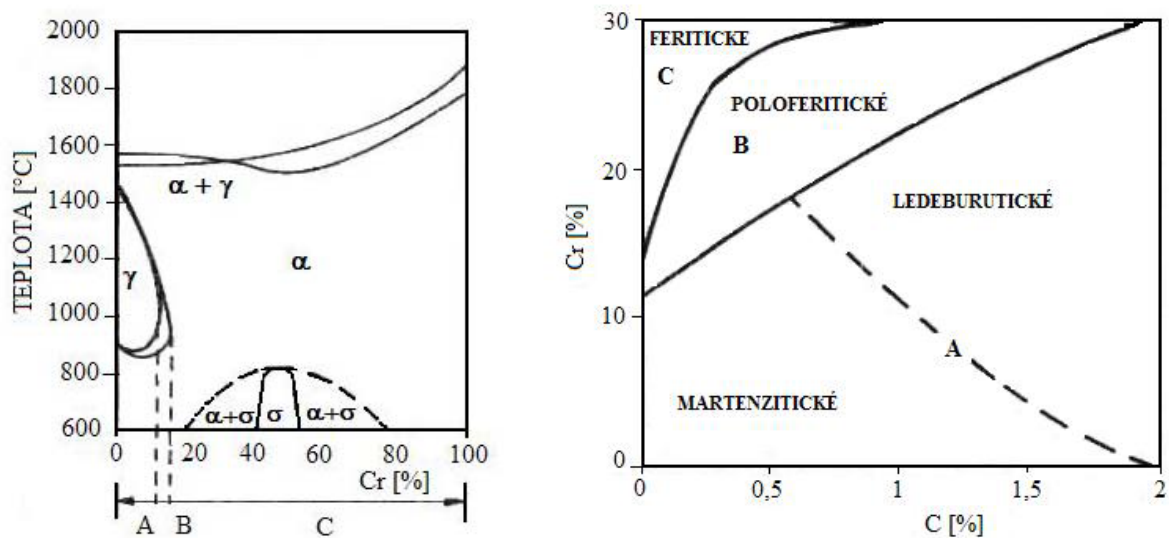
1. Podľa možnosti tepelného spracovania na:

- kaliteľné;
- nekaliteľné;
- ohraničene kaliteľné.

2. Podľa štruktúry na:

- **martenzitické** 17 021, 17 022, 17 027, 17 029, 17 042 - používajú sa ako nehrdzavejúce, menej často ako žiaruvzdorné do teploty 800 až 830 °C. Pretože ich možno zakaliť na vysokú tvrdosť, nazývajú sa aj kaliteľné martenzitické nehrdzavejúce ocele. Používajú sa na výkovky a odliatky vodných turbín, čerpadiel a pod;
- **poloferitické** 17 041, 17 113, 17 125;

- *feritické* 17 047, 17 123, 17 061 - ich mechanické vlastnosti závisia od chemického zloženia, tepelného spracovania a veľkosti zrn. Pri zvyšovaní teploty výrazne klesá medza klzu i pevnosť. Nie sú preto vhodné pre prácu pri vysokých teplotách. Osvedčili sa pri výrobe kuchynských príborov, práčok, umývacích vozidiel, krytov a pod.;
- *austenitické* 17 241, 17 242, 17 246, 17 251 atď. Sú náchylné na medzikryštálovú koróziu. Sklon k nej je tým väčší, čím hrubšie je zrno ocele;
- *feriticko-austenitické* 3RE60, IN - 744, URANUS - 50 - dobre odolávajú rôznym chemickým činidlám, majú však sklon k medzikryštálovej korózii a ku korózii v aktívnom stave. Uplatňujú sa hlavne v chemickom priemysle;
- *disperzne spevnené* 17-PH, 17-7PH, 17-1OP.



Obr. 41. Rozdelenie chrómových ocelí: a) podľa sústavy Fe-Cr (A - kaliteľné, B - čiastočne kaliteľné, C - nekaliteľné); b) podľa obsahu Cr a C

Schaefflerov diagram (obr. 42), je dôležitý nástroj používaný na predikciu štruktúrnych zložiek v Cr-Ni austenitických, austeniticko-feritických alebo austeniticko-martenzitických oceliach určených na zvaranie, s maximálnym obsahom uhlíka do 0,12 %. Avšak nie je vhodný na určenie zloženia a množstva karbidických fáz. Okrem toho, ak obsah uhlíka v zvaranej oceli prekročí 0,12 % (ako napríklad pri naváraní, resp. plátovaní materiálu tvrdším a pevnejším materiálom) predikovaná štruktúra môže byť odlišná z dôvodu zvýšenej spotreby uhlíka a karbidotvorných prvkov pri vytváraní nových karbidických fáz. Medzi základné karbidotvorné prvky patria W, Mo, V, Nb, Ti a Cr. Tak isto môže byť presnosť ovplyvnená zníženým obsahom (alebo dokonca absenciou) Cr a Ni vo zvare alebo naopak, zvýšeným obsahom Mn (nad 4 %). Z týchto dôvodov nie je proces určovania výslednej štruktúry pomocou *Schaefflerovho* diagramu až taký jednoduchý. Pri predikovaní výslednej štruktúry je preto nutné brať do úvahy vplyv nasledujúcich aspektov a tým zvýšiť šancu presnejšieho odhadu štruktúry:

- keďže sa neberie do úvahy proces tvorby nových karbidických fáz, pre spresnenie odhadu je nutné kalkulovať s obsahom uhlíka, obsahom karbidotvorných prvkov a procesmi pri tvorbe nových karbidických fáz;
- vo vzťahu na výpočet Cr a Ni ekvivalentov sa používajú konštantné empirické koeficienty (koncentrácia legujúceho prvku v určitom percentuálnom rozpätí - musí sa počítať napr. Cr_{max} a Cr_{min}), riešením je zahrnutie variabilných koeficientov vo výpočte

Cr a Ni ekvivalentu (tieto koeficienty závisia od koncentrácie a vzájomného ovplyvňovania sa legujúcich prvkov a karbidotvorných procesov vo zvaré);

- správne určenie objemového podielu (množstva) špecifických fáz v multifázových oblastiach (napr. oblasti, ktoré obsahujú dve alebo viac fáz, ako je znázornené v diagrame pre oblasť austenit-ferit).

Na výpočet Cr a Ni ekvivalentu sa používajú nasledovné vzťahy, kde sa obsah prvkov udáva v hmotnostných %:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,0 (\%Mo) + 0,5 (\%Nb + \%Ta) + 1,5 (\%Si) + 2(\%Ti) + (\%W + \%V + \%Al), \quad (32)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) + 30 (\%N) + 0,5 (\%Co + \%Cu), \quad (33)$$

Chróom a prvky obsiahnuté vo vzťahu (32) predstavujú stabilizátory feritu a nikel a prvky obsiahnuté vo vzťahu (33) sú stabilizátormi austenitu.

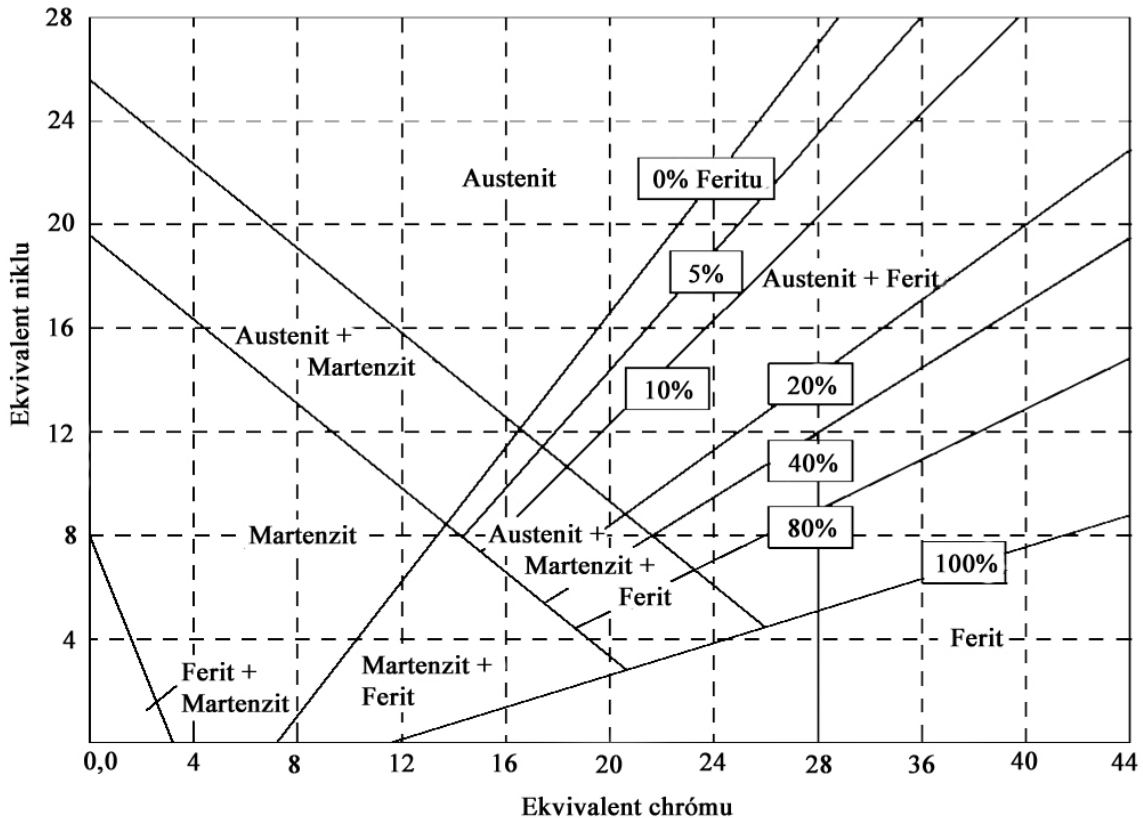
V prípade obsahu uhlíka v antikoročných oceliach $\%C > 0,12$ sa pre predikciu mikroštruktúry pomocou Schaefflerovho diagramu musí uvažovať s tvorbou karbidov typu $M_{23}C_6$ pri vysokých teplotách ($500 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$) a s karbidmi typu M_3C , M_7C_3 vznikajúcimi pri nižších teplotách (počas popúšťania alebo žihania na odstránenie napätia). Karbidické reakcie ochudobňujú základnú maticu zliatiny o uhlík a chróm. Prvé dva typy karbidov $M_{23}C_6$ a M_7C_3 obsahujú približne $40 \div 60 \%$ chrómu. Množstvo chrómu v porovnaní s obsahom uhlíka, ktoré odchádza pri vzniku karbidu $M_{23}C_6$ z matrice sa dá odhadom vyjadriť pomocou vzťahu (34):

$$\%Cr_{karbidov} = 14,54x\%C, \quad (34)$$

Avšak nie celý obsah uhlíka sa zlučuje s chrómom pri tvorbe karbidov, dokonca ani pri veľmi pomalom ochladzovaní. V prípade špeciálnych austenitických ocelí je obsah uhlíka $\%C \leq 0,03 \%$ a v takomto prípade sa karbidy nevytvárajú. Z toho teda vyplýva, že minimálne toto množstvo uhlíka ostáva v matrici. Takže „minimálne“ množstvo chrómu, ktoré ostáva v matrici (teda pre max. množstvo karbidov) môžeme vyjadriť vzťahom (35) a takto upravený obsah Cr dosadíme do vzťahu (32) pre ocele s $\%C > 0,12 \%$:

$$\%Cr_{matrica} = \%Cr_{chem. zloženie} - 14,54x(\%C - 0,03), \quad (35)$$

Z uvedeného teda vyplýva, že čím je vyšší obsah uhlíka, tým sa vytvára viac karbidov a teda tým musí byť rýchlosť ochladzovania vyššia, aby sa zamedzilo ich vylúčeniu.



Obr. 42. Schaefflerov konstitučný diagram pre antikoročné ocele

Aké sú ďalšie možnosti zníženia výskytu karbidov a ochudobnenia matrice o Cr?

Tepelné spracovanie - treba mať na pamäti, že počas tepelného spracovania:

- sa karbidy v matrici (resp. tuhom roztoku) rozpúšťajú veľmi rýchlo;
- chróm sa rozpúšťa veľmi ťažko (z dôvodu relatívne veľkých atómov) a preto musí byť výdrž na vysokej teplote dostatočne dlhá;
- príliš dlhá výdrž na vysokej teplote má za následok nárast základného austenitického zrna matrice, čo vedie k zníženiu húževnatosti.

Zvýšený obsah uhlíka má tendenciu vytvárať väčšie množstvo austenitu (predstavuje 30-násobok v $Ni_{eqv.}$), ale zároveň rastie tendencia vytvárať karbidy. Dokonca už od obsahu $\% C > 0,10 \%$, aj pri rýchlom ochladzovaní, sa ich vzniku nedá vyhnúť. Preto je jediným riešením používať špeciálne typy antikoročných ocelí s obsahom $C \leq 0,03 \%$. Avšak výroba takýchto špeciálnych ocelí je náročná a vyžaduje si dodatočné metalurgické spracovanie a tým sa zvyšuje ich cena.

Ďalším riešením, okrem znižovania obsahu uhlíka, je *stabilizovať antikoročné ocele Ti alebo Nb*. Tieto prvky majú vyššiu afinitu k uhlíku a vytvárajú karbidy už pri vysokých teplotách ($1000 \div 1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ pri normálnej rýchlosti ochladzovania). Karbidy chrómu, v závislosti od rýchlosti ochladzovania, sa vytvárajú v teplotnom intervale $650 \div 900 \text{ } ^\circ\text{C}$. Pokiaľ je obsah Ti a Nb dostatočný, tak tieto prvky sú schopné „spotrebovať“ všetok dostupný uhlík (samozrejme okrem spomínaných $0,03 \%$), čiže už neostáva žiadny dostupný uhlík na tvorbu karbidov s Cr.

Nasledovné pomery vyhovujú týmto podmienkam:

$$\text{Teoreticky : } \frac{\%Ti}{\%C} = 4; \frac{\%Nb}{\%C} = 8.$$

$$\text{EN - štandard : } \frac{\%Ti}{\%C} = 5; \frac{\%Nb}{\%C} = 10.$$

$$\text{ASTM - štandard : } 0,20 + 4x(\%C + \%N) < (\%Ti + \%Nb) < 0,80.$$

Príklad postupu kalkulácie pre Schaefflerov diagram:

Pri kalkulácii treba mať na pamäti:

1. Pokiaľ **nie je známe presné chemické zloženie**, je potrebné vykonať dve kalkulácie, jednu pre minimálny a druhú pre maximálny obsah legujúcich prvkov. Potom získame oblasť (zónu), v ktorej sa bude reálna štruktúra nachádzať.
2. **Kremík**: zvyčajne sa udáva iba maximálna hodnota. Budeme počítať s: minimom 0,3 %, ak je maximálny obsah 1,0 % a minimom 0,6 %, ak je maximálny obsah 1,5 alebo 2,0 %.
3. **Horčík**: ako minimum berieme hodnotu 0,6 %, pokiaľ je v tabuľke udávaná iba maximálna hodnota.
4. **Nikel a molybdén**: minimum je 0 %, pokiaľ chemické zloženie udáva iba maximálne hodnoty.
5. **Uhlík**: iba v prípade, ak je v tabuľke uvádzané len maximum: minimum 0,01 %, ak je maximálny obsah 0,04 % alebo nižší a minimum 0,04 %, ak je maximálny obsah vyšší ako 0,04 %.

Tab. 8

Charakteristické fyzikálne vlastnosti antikorózných ocelí v žihanom stave a uhlíkovej ocele

	Austenitická CrNi oceľ	Feritická Cr oceľ	Martenzitická Cr oceľ	Disperzne spevnená oceľ	Uhlíková oceľ
Hustota [g.m ⁻³]	7,8 - 8,0	7,8	7,8	7,8	7,8
Stredný koeficient tepelnej rozťažnosti [10 ⁻⁶ m.°C ⁻¹]	17,0 - 19,2	11,2 - 12,1	11,6 - 12,1	1,19	11,7
Modul pružnosti v ťahu [GPa]	193 - 200	200	200	200	200
Tepelná vodivosť pri 100 °C [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	18,7 - 22,8	24,4 - 26,3	28,7	21,8 - 23,0	60
Špecifické teplo [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	460 - 500	460 - 500	420 - 460	420 - 460	480
Elektrický odpor [10 ⁻⁸ Ωm]	69 - 102	59 - 67	55 - 72	77 - 102	12
Oblasť tavenia [°C]	1400 - 1450	1480 - 1530	1480 - 1530	1400 - 1440	1538

Porovnanie charakteristických fyzikálnych vlastností štyroch základných skupín antikorózných ocelí s uhlíkovou oceľou udáva tab. 8. Je zrejmé, že antikorózne ocele majú v porovnaní s uhlíkovou oceľou vyššiu hodnotu tepelnej vodivosti. Sú v podstate nemagne-

tické (permeabilita 1,02), ale studená deformácia môže zvýšiť pevnosť aj permeabilitu ocele deformačne indukovanou martenzitickou premenou.