ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1977

Seria: Hutnictwo z. 11 Nr kol. 518

Marek HETMAŃCZYK, Grzegorz NIEWIELSKI,
Henryk WOŹNICA

Instytut Inżynierii Materiałowej

TENDENCJE ROZWOJOWE ZASTĘPCZYCH STALI AUSTENITYCZNYCH

Streszczenie. Przedstawiono podstawową charakterystykę strukturalną wysokostopowych stali chromowo-manganowych z uwzględnieniem wpływu składników stopowych na stabilizację austenitu. Następnie omówiono skład chemiczny, własności oraz główne zastosowanie stali zastępczych produkowanych w różnych krajach oraz wskazano perspektywy rozwojowe tych stali.

1. Wstęp

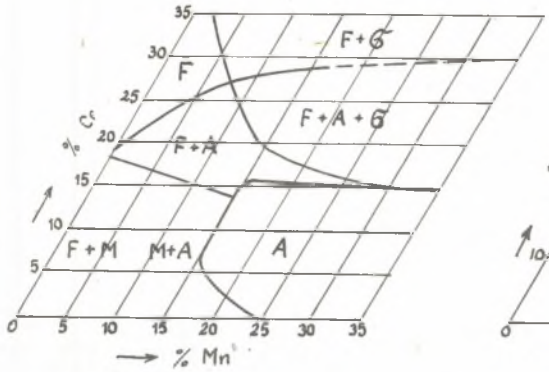
Duże zapotrzebowanie na stopy o wysokiej odporności na korozję i żarowytrzymałości, których jednym z podstawowych składników jest Ni, spowodowało konieczność racjonalnej gospodarki tym drogim pierwiastkiem i przyczyniło się do opracowania nowych gatunków stali stopowych, zastępujących tradycyjne stale typu 18-8.

W wielu krajach przeprowadzono badania nad możliwością wykorzystania Mn jako zamiennika Ni w stalach austenitycznych. Opublikowane dotychczas wyniki badań potwierdzają przydatność stali Cr-Mn do pracy w niektórych środowiskach korozyjnych, szczególnie po wprowadzeniu dodatków stopowych. Stwierdzono, że stale Cr-Mn posiadają wyższe własności wytrzymałościowe od stali Cr-Ni [1].

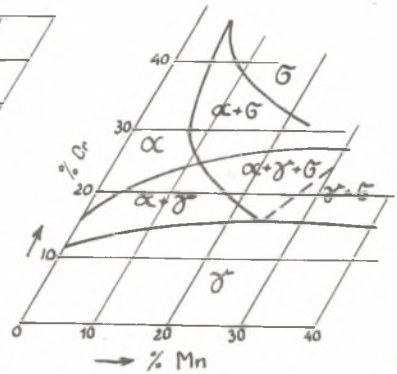
2. Charakterystyka strukturalna stali Cr-Mn

W stalach Cr-Mn czysto austenityczna struktura występuje w wąskim zakresie stężeń składników [2]. Izotermiczne przekroje układu równowagi faz stopów Fe-Cr-Mn przy temperaturze otoczenia i 900°C przedstawiono na rys. 1 i 2.

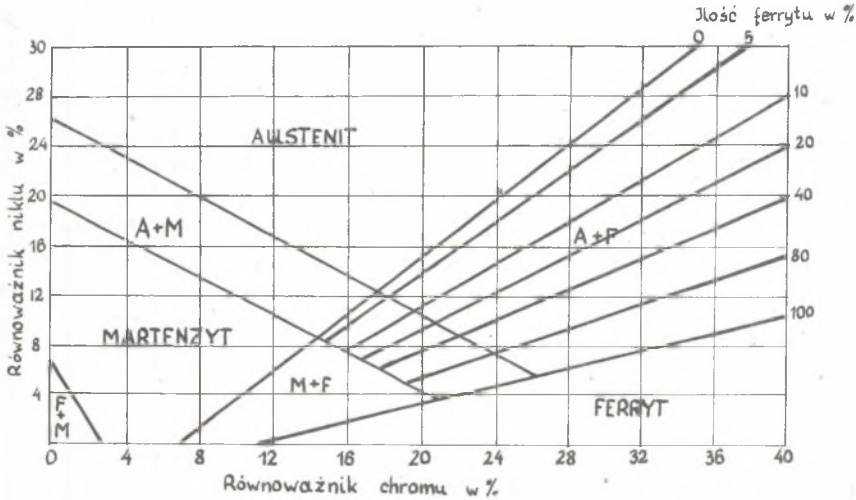
Stabilna struktura austenitu występuje w temperaturze otoczenia w stalach niskowęglowych zawierających około 15% Mn i do 15% Cr (rys. 1). W temperaturze 900°C stale Cr-Mn zawierające ponad 12% Cr posiadają strukturę dwufazową $\alpha + \gamma$ - jeżeli ilość manganu nie przekracza 25% i $\alpha + \sigma$ powyżej 25% Mn (rys. 2).



Rys. 1. Przekrój izotermiczny układu równowagi Fe-Cr-Mn w temperaturze otoczenia (1)



Rys. 2. Przekroj izotermiczny układu równowagi Fe-Cr-Mn w temperaturze 900°C (1)



Rys. 3. Wykres stanu strukturalnego stali nierdzewnych (schemat) w temperaturze otoczenia (2)

Dla określenia struktury stali Cr-Mn o złożonym składzie chemicznym można posłużyć się wykresem sporządzonym przez Schaefflera [2, 3] uwzględniającym wpływ pierwiastków austenitotwórczych - wyrażony równoważnikiem niklu i pierwiastków ferrytotwórczych - określony równoważnikiem chromu - na strukturę stopu (rys. 3).

Współczynniki te wynoszą odpowiednio:

Cr = (% Cr) + (% Mo) + 1,5 (% Si) + 0,5 (% Nb)

Ni = (% Ni) + 30 (% C) + 0,5 (% Mn)

Współczynniki te są prawidłowe w przypadku przejścia podanych pierwiastków roztworu, czyli w stanie przesyconym. Schaeffler pomija jednak wpływ azotu na stabilizację fazy austenitycznej.

W innych badaniach [2, 4] uzyskano nieco inne współczynniki, ale z uwzględnieniem azotu. Dla stali badanych przy temperaturach walcowania (1150°C) nie zawierających tytanu i niobu wynoszą:

Cr = (% Cr) + 3 (% Si) + (% Mo)

Ni = (% Ni) + 0,5 (% Mn) + 21 (% C) + 11,5 (% N)

Jeżeli w stali występuje tytan i niob należy uwzględnić ich zawartość w stanie nie związanym zgodnie z równaniami opracowanymi przez Prynce'a i Andrewsa [4]:

T^x = (% Ti) - 4 [% C - 0,03) + (% N)]

Nb^x = (% Nb) - 8 [% C - 0,03) + (% N)]

Równoważniki chromu i niklu wynoszą wtedy:

Cr = (% Cr) + 3 (%Si) + (% Mo) + 10 Ti^x (lub 4Nb^x)

Ni = (% Ni) + 0,5 (% Mn) + 21 C^x.

Prynce i Andrews założyli, że przy temperaturze 1150°C w obecności Ti i Nb w roztworze znajduje się C^x = 0,03%, a cały azot jest związany [4].

3. Stale zastępcze produkowane w różnych krajach - skład chemiczny, własności oraz główne zastosowanie

W wielu krajach przeprowadzono badania nad możliwością wykorzystania manganu jako zamiennika niklu w stalach austenitycznych. Opracowano szereg gatunków stali zastępczych, niektóre z nich podano w tablicy 1. Stale ujęte w tablicy 1 można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

a) wieloskładnikowe stale z wysoką zawartością węgla (0,9-1,2%),

b) stale średniowęglowe (0,15-0,5),

c) stale z obniżoną zawartością węgla (poniżej 0,15%).

Pierwsza grupa obejmuje stale oznaczone w tablicy 1 lp. 1 i 2. Dzięki skłonności do starzenia są one utwardzane wydzieleniowo węglikami i innymi fazami międzymetalicznymi. W USA do produkcji zaworów i elementów turbin gazowych stosuje się stal oznaczoną lp. 2 (tabl. 1) [5, 6]. Poddaje się ją przesycaniu z temperatury 1175°C i starzeniu w temperaturze 700°C (czas 8 godzin).

Twardość po starzeniu wzrasta z 28 ÷ 30 HRC do 42÷45 HRC. Własności mechaniczne tej stali w zależności od temperatury badania przytoczono w tabl.2.

Tablica 1

Zastępcze stale austenityczne

Lp.	Oznaczenie stali	Kraj	Zawartość składników w % wag.								
			C	Mn	Cr	Ni	N	Si	Mo	Ti	Inne
1	Cr-Mn-Ni-Al	ZSRR	1,0	14,0	12,0	4,0	0,60	0,40	1,0	-	2Al
2	Cr-Mn-Ni-N	USA	0,9÷1,2	5-8	15-25	1÷2	0,2÷0,4	0,6÷1,2	-	-	-
3	21/4/N	USA	0,53	9,0	21,0	4,0	0,44	0,20	-	-	B
4	45H15G14YW	ZSRR	0,45	14,0	15,0	0,20	-	0,40	-	-	1,5Al
5	40H16G13	ZSRR	0,40	13,0	16,0	-	-	0÷1,5	-	0÷1,5	B
6	10 M6N	Japonia	0,20	10	20	6	0,60	-	2	-	1Nb 2,5W
7	Cr-Mn-C-N	Indie	0,30	14,0	18,0	-	0,30	0,30	-	-	-
8	17-8-4-N E1-878 AISI201,202 204	ZSRR USA	0,12	8÷10,5	16÷18	3,5÷4,5	0,15÷0,25	1,0	-	-	-
9	H12MnCr1810	RFN	0,15	17,0÷ 19,0	11,0÷ 13,0	2,0	-	1,0	0,4÷ 0,6	-	8xC Nb
10	OH15AG 15	ZSRR	max 0,10	14,0÷ 16,0	14,0÷ 16,0	-	0,25÷ 0,30	0,8÷ 1,0	-	-	-
11	H14G14N3T	ZSRR	max 0,10	13,0÷ 15,0	13,0÷ 15,0	2,5÷ 3,5	-	max 0,8	-	max 0,6	max 0,6 Ti
12	AS-43	ZSRR	0,06	14,0÷ 17,0	16,5÷ 19.0	max 2	0,30÷ 0,40	max 0,6	-	0,2÷ 0.4	0,3 Ti B,Co,Ce
13	17481	CSRS	0,07	17,5	7,80	-	-	0,34	-	0,54	-
14	17482	CSRS	0,09	17,4	11,50	-	-	0,75	-	-	0,8V
15	17483	CSRS	0,08	17,6	7,80	-	-	0,26	0,55	-	0,7V

Tablica 2

Własności mechaniczne stali Cr-Mn-Ni-N w zależności od temperatury badania [5]

Temperatura badania [°C]	R_m [kG/mm^2]	$R_{0,2}$ [kG/mm^2]	A5 [%]	Z [%]	Twardość w temperaturze otoczenia [HRC]
20	71,5	60,5	4,0	3,5	38
510	53,5	30,0	5,5	5,5	29
650	46,5	38,0	5,5	6,0	29
750	36,5	31,0	4,5	6,0	35
810	34,0	26,0	4,5	7,0	39
870	23,0	19,0	6,5	6,5	37

Do drugiej grupy zaliczyć należy stale oznaczone lp. od 3 do 7(tabl.1). Występujący w tych stalach mangan zwiększa rozpuszczalność N_2 w austenicie, w wyniku czego można otrzymać bardziej stabilny austenit przy obniżonej zawartości Ni. Opracowana w Japonii stal oznaczana jako 10M6N (lp. 6 tabl. 1) zakwalifikowana do grupy żarowytrzymałych posiada następujące własności wytrzymałościowe (tabl. 3) [5, 7]. Bor w tych stalach nie wpływa dodatnio na statyczną plastyczność przy temp. pokojowej, natomiast działa korzystnie przy podwyższonych temperaturach [8].

Tablica 3

Własności wytrzymałościowe stali 10M6N [5]

Naprężenie [kG/mm^2]	Czas do zerwania [godz.]	Wydłużenie [%]
	w temp. 700°C	
28	212	38,6
30	153	35,4
	w temp. 800°C	
20	257	37,8
13	77	43,2

Trzecia grupa stali Cr-Mn z niską zawartością C - oznaczona jest w zestawieniu lp. od 8 do 15 (tabl. 1). Stale gatunku 17-8-4-N stosuje się powszechnie w konstrukcjach o dużej wytrzymałości jako materiał odporny na korozję oraz żaroodporny. Stale te można z powodzeniem stosować w takich środowiskach agresywnych, jak np. kwasy organiczne, etery, aldehydy, ketony, fenole itd. W tych przypadkach stal 17-8-4-N jest równowartościową ze stalą chromowo-niklową 18-8 [9].

Zaproponowana przez B.R. Nijhawana [9,10] indyjska stal Cr-Mn-N bez Ni zawiera: około 15% Mn, do 0,60% N_2. Zawartość azotu przekraczająca graniczną rozpuszczalność powoduje wydzielanie się azotu gazowego i azotków, pogarszających własności mechaniczne stali. Wyprodukowana w RFN stal H12MnCr1810 stosowana jest do wyrobu sztućców i zbiorników pracujących w niskich temperaturach (do - 180°C) [9].

Stal gatunku OH15AG15 wyprodukowano w ZSRR celem zastąpienia stali chromowo-niklowych stosowanych w przemyśle chemicznym [11, 12]. Stal można stosować w następujących przypadkach:

- w urządzeniach do produkcji kwasu itakonowego i siarczanu amonowego,
- w urządzeniach pracujących w klimacie podzwrotnikowym,
- w przemyśle spożywczym (w urządzeniach do przeróbki wina itd.),
- w produkcji maszyn gospodarstwa domowego (pralki, wirówki, zbiorniki, parowniki maszyn chłodniczych),
- w przemyśle chemicznym (produkcja kwasu cytrynowego),
- w produkcji urządzeń pracujących w temperaturach ujemnych (od -60 do -100°C) [11, 12].

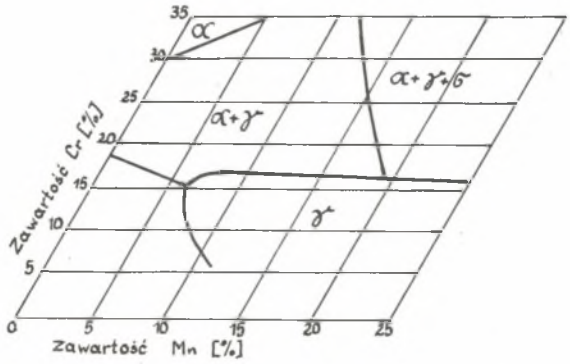
Opracowana w ZSRR austenityczna stal chromowo-manganowa o symbolu AS-43 jest odporna na korozję międzykrystaliczną [13]. Posiada ona wysoką ogólną odporność korozyjną w środowiskach utleniających i charakteryzuje się wysokimi własnościami mechanicznymi i technologicznymi. W stanie austenitycznym wykazuje: R_m = 78 ÷ 85 kG/mm^2; Ro,2 = 45÷55 kG/mm^2; A5 = 50÷60%; Z = 50÷60%; K_M = 20÷25 kGm/cm^2. Ma więc taką samą plastyczność jak i stal H18N10T, lecz 1,2÷2 razy wyższą wytrzymałość [13].

Oszczędnościowa stal austenityczna H14G14N3T opracowana została przez CZNIICZM i zalecana jest do pracy w temperaturach kryogennych [14], szczególnie na konstrukcje spawane pracujące w temperaturze do -196°C [15]. Stal tę stosuje się również w temperaturach podwyższonych na elementy pieców do odpuszczania [14]. Do tej grupy należy zaliczyć austenityczne stale chromowo-manganowe stosowane w CSRS na elementy elektrowni cieplnych o wysokich parametrach pracy (lp. 13÷15 tabl. 1). W normach czeskich są one oznaczone numerami 17481-17483 i zazwyczaj stosowane do wyrobu rur przegrzewaczy pary [16, 17]. Doświadczalne wartości granicy wytrzymałości w wysokich temperaturach stali Cr-Mn są porównywalne ze stalami Cr-Ni z następującymi uwagami:

a) w zakresie do 1000°C są one niższe w stalach Cr-Mn;
b) w zakresie 1000-1100°C są w obu grupach stali jednakowe;
c) powyżej 1100°C wyższe wartości granicy wytrzymałości posiadają stale Cr-Mn [17].

4. Perspektywy rozwojowe stali zastępczych

Stale zastępcze Cr-Mn znane były już od dawna. W roku 1930 opracowano po raz pierwszy stop, który zawierając 6% Mn, około 5% Ni i 17 do 18 % Cr mógł być zaliczany do stali austenitycznych [17]. Zaniechano jego produkcji ze względu na tendencję do pękania przy kuciu. Po wybuchu drugiej wojny światowej Niemcy pozbawione źródeł zaopatrzenia w Ni rozpoczynają ponownie badania nad tymi stalami. Wykazano [17], że nie można otrzymać przy wyłącznym wprowadzeniu Mn struktury austenitu jednorodnego w stalach powyżej 15% Cr. Wysokie zawartości Mn sprzyjają tworzeniu fazy σ . W roku 1942 Kreiner i Mirt [17] stwierdzili, że dodatek N_2 (1/75 zawartości Cr) rozszerza zakres austenitu i zawęża równocześnie zakres fazy σ rys.4.



Rys. 4. Przekrój izotermiczny układu równowagi Fe-Cr-Mn (C = 0,10%; N_2 = 1/75% Cr) w temperaturze 1200°C [17]

W latach 1953-1955 wojna w Korei zmusiła USA do wznowienia badań nad stalami zastępczymi ze względu na zarezerwowanie Ni do celów strategicznych. Wytwarzane stale nie były stosowane jako żarowytrzymałe ze względu na niską stabilność strukturalną, jednak masowo stosowano je jako żaroodporne. Niższa odporność korozyjna i żarowytrzymałość w porównaniu z typowymi stalami 18-8 ograniczają stosowanie stali Cr-Mn w różnych gałęziach przemysłu. W wielu krajach prowadzi się intensywne badania nad modyfikacją składu chemicznego oraz parametrów wytwarzania celem uzyskania własności zbliżonych do stali Cr-Ni.

Modyfikowanie składu chemicznego prowadzi się w kierunku obniżenia zawartości węgla poniżej 0,1% przy jednoczesnym wprowadzeniu azotu jako pierwiastka stabilizującego austenit i nie obniżającego odporności na korozję międzykrystaliczną. Proponuje się również wprowadzenie Si i Al, które podnoszą odporność na utlenianie w wysokich temperaturach. Mikrododatki B, Nb, Ti i V sprzyjają tworzeniu faz międzymetalicznych z węglem i azotem. Działanie Mo jest również korzystne szczególnie przy wysokich tempera-

turach (podnosi żarowytrzymałość i odporność na pełzanie). Szczególną więc rolę przypisuje się umocnieniu stali żarowytrzymałych fazami Lavesa. Stosowanie nowych technik przetapiania, odlewania oraz ścisły dobór parametrów przeróbki plastycznej w decydujący sposób wpływają na własności użytkowe stali. Optymalna obróbka cieplna, a ostatnio coraz częściej cieplno-mechaniczna, znacznie podnosi własności użytkowe stali na osnowie Cr-Mn. W tych też kierunkach prowadzone są intensywne prace badawcze, o czym świadczą coraz liczniej ukazujące się publikacje [1, 8, 9, 13, 14, 15 i 17].

LITERATURA

[1] Zidek M.: Hutnicke Listy, 1975, 5, s. 339-346.

[2] Malkiewicz T.: Metaloznawstwo stopów żelaza. Tom I. Warszawa-Kraków 1968, PWN. Tom II, 1971.

[3] Schaeffler A.L.: Metal Progress 56 (1949), 680.

[4] Prynce L., Andrews K.W.: J.I.S.I. 195 (1960) 415.

[5] Dawidowa N.M.: Biuletyn C.Z.N.I.I., Nr 15, 1970, s. 8÷14.

[6] Patent USA kl. 75-128, Nr 3165401, ujaw. 20.03.57, opublik. 12.01.65.

[7] Patent Japonii kl. 10-172, Nr 14 805, ujawn. 11.03.64, opublik. 20.08.66.

[8] Yoshida H. i inni: Trans Iron Steel Inst.Jap., 1970, Nr 4, s. 239÷249.

[9] Kunsay P., Kalman G. i inni: A Vasipari Kutatò Intènzet Evkönyve, 1973, Nr D 32 662, s. 105÷126.

[10] Nijhavan B.R. i inni: Journal of The Iron and Steel Instr., 1967, s. 292÷303.

[11] Huciszwili N.L.: Referat, Tbilisi, 1968.

[12] Tawadze F.N. i inni: An SSSR, Zaszczita Mietałłow, Moskwa, 1968.

[13] Sotniczenko A.L., Jarkowoj W.S.: MiTOM, Nr 3, 1975, s. 71÷72.

[14] Morozow Ju.A., Sidielkowskij M.P. i inni: MiTOM, Nr 4, 1974, s.38÷42

[15] Stiepanow G.A., Burcew E.J.: MiTOM, Nr 3, 1971, s. 4÷7.

[16] Proboril F.: Noue Hutte, T. 13, Nr 10, 1968, s. 609÷615.

[17] Berger R.: Metallurgie, XIV - 2 - 1974, s. 80÷97.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЗАМЕНИТЕЛЬНЫХ АУСТЕНИТИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

Р е з ю м е

Представленная основная структурная характеристика высоколегированых хромово-марганчевых сталей с учётом влияния легирующих компонентов на стабилизацию аустенита. Затем рассмотрен химический состав, свойства и основное применение заменительных сталей производимых в разных странах а также намечены перспективы развития этих сталей.

THE TRENDS OF DEVELOPMENT OF SUBSTITUTIONAL AUSTENITICS STEELS

S u m m a r y

The basic structural characteristics of high-alloyed chromium-manganese steels with the influence of alloying components on the austenite stabilization as well as chemical construction, properties and in applications of substitutional steels, which are produced in different countries have been described and ways of developement have been shown in the article.