

Д. С. ЛОМОВЕ И М. ГОХМАН

НЕРЖАВЕЮЩИЕ
И
ЖАРОПРОЧНЫЕ
СТАЛИ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ СЕРИЯ — 1958

ACIERS INOXYDABLES ACIERS RÉFRACTAIRES

L. COLOMBIER

Docteur des Sciences physiques
Ingénieur en Chef
chargé de la Direction des recherches
de la Compagnie des Ateliers
et Forges de la Loire

J. HOCHMANN

Ingénieur-Docteur
Chef du département "Chimie"
de la Direction des recherches
de la Compagnie des Ateliers
et Forges de la Loire

PRÉFACE DE
H. MALCOR

Président de l'Institut de recherche de la Sidérurgie
Président de la Compagnie des Ateliers
et Forges de la Loire

PARIS

DUNOD

92, RUE BONAPARTE (VI)

1955

Л. КОЛОМБЬЕ и И. ГОХМАН

669.14.018.8
K61

НЕРЖАВЕЮЩИЕ И ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ

Перевод с французского А. М. Ладогина

под редакцией

М. Л. Герштейна и Н. Н. Кулеицовой

1962 г.

123346

БИБЛИОТЕКА
Загорского
машинностроительного
института



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1958

АННОТАЦИЯ

В книге приведены данные о свойствах и химическом составе нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов. Даны сведения о коррозионной стойкости этих сталей в различных агрессивных средах, зависимости между составом и сопротивлением окислению, ползучести, усталости, а также о механических свойствах в агрессивной среде при повышенных температурах.

Книга предназначена для инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных заводов, научных работников, имеющих отношение к обработке и использованию специальных сталей и сплавов, а также может быть полезна студентам высших учебных заведений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакторов русского перевода	8
Введение	9

ЧАСТЬ I

НЕРЖАВЕЮЩИЕ СТАЛИ

Глава I. Влияние различных легирующих элементов на структуру стали

1. Хром	13
2. Никель	19
3. Другие легирующие элементы	24

Глава II. Свойства нержавеющей сталей

А. Мартенситные стали	29
Группа I. Стали с $<0,15\%$ С, $12-14\%$ Cr, $\sim 0,5\%$ Si, $0,5\%$ Mn	30
Группа II. Стали с $0,2-0,4\%$ С, $13-15\%$ Cr	34
Группа III. Стали с $0,6-1,0\%$ С, $14-16\%$ Cr	41
Группа IV. Стали с $0,1\%$ С, $16-20\%$ Cr, $2-4\%$ Ni	46
Основные промышленные мартенситные стали	50
Применение мартенситных нержавеющей сталей и их коррозионная стойкость	51
Б. Ферритные стали	52
1. Стали с $15-18\%$ Cr	54
2. Стали с $25-30\%$ Cr	64
В. Аустенитные стали	80
1. Термическая обработка	82
2. Физические свойства	83
3. Механические свойства	86
4. Влияние низких температур на механические свойства	91
5. Влияние наклепа на механические свойства	92
6. Структура аустенитных сталей	98
7. Основные промышленные аустенитные стали	121
8. Применение аустенитных нержавеющей сталей	123
Г. Аустенитно-ферритные стали	124
1. Механические и физические свойства	125
2. Структурное упрочнение	126
3. Металлографические исследования	128
4. Общие свойства	130
Д. Нежелезные сплавы	131

1993

Глава III. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей

А. Общие сведения. Пассивность	136
1. Механизм коррозии	136
2. Пассивность металлов	139
3. Теория пассивности	141
Б. Различные виды коррозии нержавеющей сталей	143
1. Межкристаллитная коррозия	144
2. Точечная коррозия	174
3. Коррозия под напряжением	176
4. Кавитация	180
5. Коррозионная усталость	184

Глава IV. Методы испытания на коррозию

1. Основные принципы	188
2. Критерий коррозионной стойкости	190
3. Методы испытания	191
4. Выбор материала	214

Глава V. Влияние различных агрессивных сред

А. Атмосферная коррозия	216
Б. Коррозия в морской воде	221
В. Коррозия в неорганических кислотах	226
1. Серная кислота	226
2. Азотная кислота	245
3. Соляная кислота	252
4. Различные неорганические кислоты	256
Г. Химическая стойкость в органических кислотах	260
Д. Химическая стойкость в соляных растворах	265
Е. Химическая стойкость в щелочных растворах и других реактивах	269
Таблица химической стойкости	270

ЧАСТЬ II

ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Глава VI. Химическая стойкость при высокой температуре

А. Явление окисления	292
1. Окисление чистых металлов	292
2. Окисление сплавов	295
Б. Методы испытаний	297
1. Методы взвешивания	297
2. Определение объема кислорода, поглощенного в процессе окисления	301
3. Испытание проволоки на долговечность	302
4. Определение изменения электрического сопротивления	303
5. Испытание в искусственной атмосфере	305

В. Влияние состава на окалиностойкость	306
1. Влияние хрома, алюминия и кремния	306
2. Влияние никеля	307
3. Влияние величины зерна и добавок щелочноземельных или редкоземельных металлов	312
4. Влияние углерода, азота и кислорода	315
Г. Химическая стойкость в различных неокисляющих средах	318

Глава VII. Механическая прочность при высокой температуре

1. Ползучесть	334
2. Кривые ползучести	335
3. Механизм ползучести	336
4. Методы исследования ползучести	344
5. Металлургические факторы, влияющие на ползучесть	349

Глава VIII. Основные свойства жаропрочных сталей и сплавов

1. Низколегированные молибденовые и хромомолибденовые стали	373
2. Стали с 5—6% Cr	375
3. Стали с 7—10% Cr	379
4. Стали с 13% Cr	380
5. Ферритные стали с 17% Cr	381
6. Ферритные стали с 25—30% Cr	383
7. Аустенитные хромоникелевые стали	383
8. Сплавы с высоким содержанием никеля	389
Выбор жаропрочных сталей	393

Глава IX. Частные случаи применения

1. Сплавы для проволочных элементов сопротивления	394
2. Клапанные стали	398
3. Высокожаропрочные сплавы	408

ЧАСТЬ III

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ОБРАБОТКИ

Глава X. Способы производства и обработки

А. Производство сталей	419
1. Выплавка в электродуговой печи	419
2. Выплавка в высокочастотной индукционной печи	423
3. Разливка стали	424
4. Литье	425
Б. Горячая механическая обработка — ковка и прокатка	426
В. Термическая обработка	432
Г. Холодная деформация — протяжка, волочение и прокатка	437
Д. Штамповка и вытяжка	443
Е. Механическая обработка	452
Ж. Сварка	461
З. Травление	470
И. Полировка. Окончательная обработка	476

ОТ РЕДАКТОРОВ РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Несмотря на расширяющееся с каждым годом применение нержавеющей сталей, издание литературы по строению и свойствам этих материалов еще недостаточно.

Особенно важны для инженеров и заводских работников сведения по технологическим свойствам нержавеющей сталей, а также по опыту их применения. В связи с этим книга французских металлургов Коломбье и Гохмана, работающих уже несколько десятилетий в области производства и применения нержавеющей сталей, представляет интерес для советских читателей. Приводимые авторами практические данные основаны на многочисленных лабораторных и заводских наблюдениях, что придает им особую ценность.

Книга будет полезна не только заводским инженерам, но также и работникам научно-исследовательских институтов, занятых изучением нержавеющей сталей.

ВВЕДЕНИЕ

В обширной области специальных сталей возрастающее значение приобретают нержавеющей стали, хотя еще сорок лет назад сочетание понятий «сталь» и «нержавеющая» казалось противоречивым.

Вопрос о приоритете в области разработки нержавеющей сталей остается спорным, так как промышленное применение, по-видимому, началось во многих странах одновременно.

Брирлей (Англия) сообщил в 1913 г. о хорошей сопротивляемости коррозии сталей, содержащих 9—16% Cr при содержании углерода 0,4%; он получил патенты в Канаде в 1915 г. и в Соединенных Штатах в 1916 г., выпустив эту сталь главным образом для изготовления ножей.

Почти одновременно в США Элвуд Хайнес, изучавший сплавы на основе кобальт—хром и кобальт—хром—вольфрам, названные «стеллитами» и используемые для режущих инструментов, указал на их высокую коррозионную стойкость даже после добавки железа, если только они содержат не меньше 10% Cr и 5% Co. Он получил патент в 1916 г., но не использовал его до 1919 г.

В Германии Штраус и Маурер (работы Маурера были начаты во Франции под руководством Осмонда) отметили (1914 г.) способность сталей, содержащих достаточно большое количество хрома и никеля, сопротивляться окислению и действию кислот; но несмотря на то, что патенты были выданы в 1912 г., подробный отчет об этих работах был опубликован только после войны (в 1920 г.) и эти стали начала выплавлять фирма Круппа (марки VIM и V2A).

Во Франции в 1917 и 1918 гг. на основании работ Шевенара в лаборатории ИМФИ были запатентованы стали, содержащие до 10—15% Cr и 20—40% Ni, принадлежащие к серии сплавов ATV.

Таким образом, нержавеющей стали появились почти одновременно в четырех странах. Это не удивительно, так как открытия в области промышленности большей частью являются завершением длительных исследований, в которых участвовали многие ученые.

Следует упомянуть о французских работах в этой области. Бертье (Франция) еще в 1821 г. сообщил о высоком сопротивлении окислению сталей, легированных хромом, растущем с увеличением содержания хрома. Он даже рекомендовал подобные хромистые стали для производства ножей. Но содержание хрома было либо недостаточным, либо слишком большим и главным образом высоким было содержание углерода. Несомненно, что возможность использования в качестве легирующей добавки только карбида хрома была важнейшей причиной длительного опоздания, отделяющего научные исследования от промышленного осуществления.

Брустлейн (Франция) в 1877—1885 гг. разработал на сталелитейных заводах Хольцера в Уние хромистые стали и одним из первых исследовал влияние хрома и углерода на механические свойства этих сталей. В этот же период (1886 г.) Бруссиньо подтвердил наличие хорошей коррозионной стойкости у хромистых сталей.

Исследования, проведенные в этот период в других странах, также не дали практических результатов. Только в начале XX века был, наконец, получен малоуглеродистый хром с помощью алюминотермии.

В 1904 г. Гийе [1] опубликовал серию статей об изучении многочисленных хромистых сталей, в том числе нержавеющей мартенситных и ферритных сталей, применяемых в настоящее время; несколько позднее были опубликованы работы о хромоникелевых сталях аустенитного класса. Он определил металлографическую структуру и механические свойства этих сталей и дал классификацию, которой мы пользуемся до сих пор. Портвен [2] во Франции и Гисен [3] в Англии через несколько лет (1909 г.) закончили эти исследования.

Моннарц [4] (Германия, 1911 г.) изучил пассивацию этих сплавов; он указал критический предел содержания хрома (12%), начиная с которого появляется пассивация, определил влияние углерода, возможность стабилизации и благоприятное влияние молибдена.

Значение этих работ настолько велико, что Цапф [5] считает Гийе и Моннарца действительными изобретателями нержавеющей стали. «Обычно приписываемая Штраусу, Мауреру и Брирлейю заслуга, — пишет Цапф, — принадлежит скорее Гийе, Моннарцу, Гисену и Портвену».

После этих открытий (их результаты были полностью использованы только после 1920 г.) продолжались дальнейшие исследования и было разработано много новых сплавов.

Во Франции на сталелитейных заводах в Уние (впоследствии объединенных вместе с компанией «Ателье э Форж де ла Луар») были освоены первые аустенитные стали с очень низким содер-

жанием углерода (меньше 0,02%); первые стали с двухфазной аустенитно-ферритной структурой и очень важными свойствами сопротивления межкристаллитной коррозии и структурного упрочнения; первые стали, сильно легированные никелем, хромом, молибденом, медью, стойкие против действия серной и соляной кислот. В других странах эти стали начали выплавлять через несколько лет. Первые исследования в области разработки сталей, стойких при повышенных температурах, и изучение структурного упрочнения сплавов связаны с именем Шевенара.

Среди нержавеющей сталей можно различать следующие группы (эта классификация была намечена Гийе):

Первая группа включает так называемые *мартенситные стали*, упрочняющиеся закалкой, как обычные стали. Эти стали содержат ~ 12—16% Сг, причем содержание углерода варьируется от 0,1 до 0,4%, иногда и выше, если требуется более высокая твердость. Они обладают не только хорошим сопротивлением окислению после закалки, но одновременно и высокими механическими свойствами.

Стали второй группы называются *ферритными*. Они содержат 16 ÷ 30% Сг, их структура стабильна при нагревании, и, следовательно, при охлаждении они не могут закаливаться. Их сопротивление окислению выше, чем у сталей первой группы, но механические свойства часто менее благоприятны и это ограничивает до некоторой степени их применение.

Третья группа — *более легированные стали*, так называемые аустенитные, содержащие, кроме хрома (12 ÷ 30%), никель (7 ÷ 20% и выше) и другие элементы, которые оказывают большое влияние на свойства стали; стали сохраняют неизменной структуру при нагревании и не упрочняются при закалке. К этой группе относится сталь типа 18—8 (18% Сг, 8% Ni). Сюда можно отнести стали со смешанной аустенитно-ферритной структурой и сплавы на основе никеля и кобальта. Вначале нержавеющей стали изучались главным образом благодаря их сопротивлению химическому воздействию при обычной температуре, но вскоре возникла проблема их стойкости при повышенных температурах.

В этом случае химическое воздействие оказывает кислород воздуха или другой газ, например водород, вступающий в различные реакции при высокой температуре, или другие продукты горения, иногда очень активные, в особенности при сжигании сернистого топлива.

Было найдено, что хром, который благоприятно влияет на сопротивление химическому воздействию при обычной температуре, способствует также сопротивлению окислению в нагретом состоянии. Однако в процессе использования сталей при высоких температурах возникла новая проблема, связанная с механиче-

ской прочностью сталей. На чисто упругие деформации, которые наблюдаются при нагружении стали в холодном состоянии, в условиях высоких температур накладываются остаточные необратимые деформации, растущие со временем («ползучесть»). Среди жаропрочных сталей следует выбирать такие, у которых наиболее благоприятны свойства при высоких температурах, следовательно, стали аустенитной группы. В дальнейшем были разработаны новые сплавы, сочетающие хорошее сопротивление химическим воздействиям в нагретом состоянии и достаточное сопротивление механическим деформациям. Но все эти стали и сплавы — являются развитием тех, структуру которых определил Гийе, а пассивацию и химическую стойкость изучал Моннарц.

В первой части книги рассмотрены нержавеющие стали, стойкие против коррозии во влажной или сухой среде при обычной или повышенной температурах. Показано, как добавки хрома, никеля, молибдена позволяют решить проблему коррозии; описаны структура и свойства сталей; их поведение в присутствии различных химически активных веществ, а также их промышленное применение.

Во второй части рассмотрены жаропрочные стали, т. е. стали, химически стойкие и механически прочные при повышенных температурах. Здесь указаны их свойства, связанные с новым видом применения, коррозионная стойкость в нагретом состоянии и сопротивление ползучести.

В третьей части книги описаны способы производства и обработки нержавеющих и жаропрочных сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guillet, L. Rev. Mét. 1904, vol. 1, p. 155; 1905, vol. 2, p. 350; 1906, vol. 3, p. 372.
2. A. Portevin, Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs, 1909, vol. 1, p. 230.
3. W. Giesen, Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs, 1909, vol. 1, p. 1.
4. P. Monnartz, Metallurgie, 1911, vol. 8, p. 161.
5. C. A. Zapffe, Stainless steels, Publication A. S. M. 1949.

Часть I

НЕРЖАВЕЮЩИЕ СТАЛИ

Глава I

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ СТАЛИ

Сопротивление коррозии нержавеющих сталей обусловлено главным образом присутствием хрома. Сравнительно небольшое содержание этого элемента, около 5%, уже значительно повышает сопротивление коррозии: однако, только начиная с содержания хрома 10—12%, можно говорить о так называемых «нержавеющих сталях».

Влияние хрома на повышение коррозионной стойкости связано с его способностью образовывать на поверхности металла тонкий слой окиси, практически непроницаемый и не растворимый в коррозионных средах. Полагают, что образование этого слоя возможно только в окисляющих средах (в последнее время были предложены другие теории; они изложены в главе «Сопротивление коррозии»).

Присадка никеля создает высокую стойкость в слабо окисляющих или неокисляющих средах. Влияние этого элемента проявляется не только в повышении коррозионной стойкости; изменяя структуру стали, никель позволяет получать сплавы, обладающие более высокими характеристиками вязкости и механической прочности при высоких температурах, а также свариваемости.

Хром и никель являются основными легирующими элементами в нержавеющих сталях.

Кроме того, применяются добавки других элементов: для увеличения сопротивления коррозии во влажной среде — молибден и медь; для улучшения стойкости против окисления при весьма высоких температурах — кремний и алюминий.

1. Хром

Хром является основным легирующим элементом нержавеющей стали. Диаграмма состояния сплавов железо—хром (без углерода) приведена на рис. 1.

Хром относится к элементам, стабилизирующим α и сужающим область существования γ -железа. Для чистого железа точка A_{cs} находится около 910°C ; увеличение содержания хрома

~ до 8% приводит к снижению этой точки до 850°C. При дальнейшем повышении содержания хрома наблюдается быстрый подъем точки A_{c3} ; при содержании хрома около 12—13% точка A_{c3} находится вблизи температуры 1000°. С другой стороны точка A_{c4} , расположенная для чистого железа около 1400°, непрерывно снижается и при 12—13% Cr доходит до 1000°; таким образом при содержании хрома 12—13% γ -область замы-

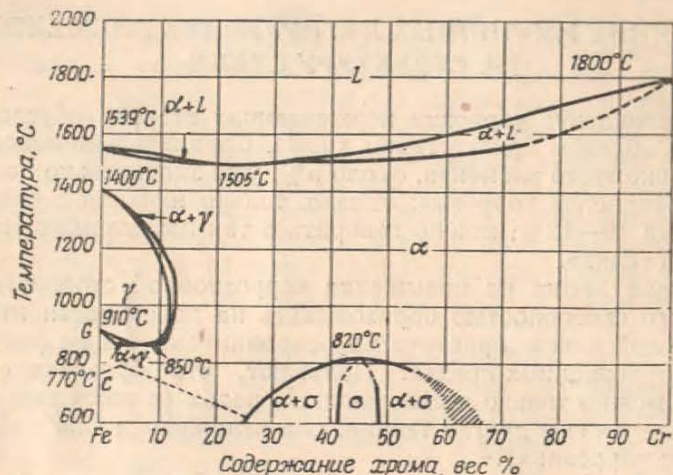


Рис. 1. Диаграмма состояния системы железо — хром

кается. Далее будет показано, как это предельное содержание хрома (12—13%) изменяется в зависимости от содержания углерода.

γ -петля разделяет диаграмму на две области. Сплавы с содержанием хрома меньше 12% претерпевают при нагревании альфа→гамма превращение, а при охлаждении — гамма→альфа превращение. Сплавы, содержащие больше 13% Cr, не испытывают каких-либо превращений; во всем интервале температур они сохраняют структуру альфа-фазы, представляя таким образом совершенно особый тип сплавов, у которых, в частности, нельзя изменить размер зерна при термической обработке.

При содержании хрома немного меньше 12—13% сплав приобретает в процессе нагрева до температуры 1000° смешанную двухфазную структуру альфа+гамма.

В сплавах, содержащих ~ 45% Cr, при низких температурах появляется фаза, называемая сигма (σ), которая представляет собой соединение $FeCr$, растворяющееся при температурах выше 820° в хромистом альфа-феррите. Эта фаза существует

наряду с ферритом в сплавах с различным содержанием хрома, причем верхний и нижний концентрационные пределы её существования еще недостаточно точно определены.

Присутствие сигма-фазы в хромистых ферритных сталях приводит к возникновению хрупкости. Эта хрупкость может появляться, например, при достаточно длительных выдержках в области температур 600—800° и часто сопровождается значительным повышением твердости.

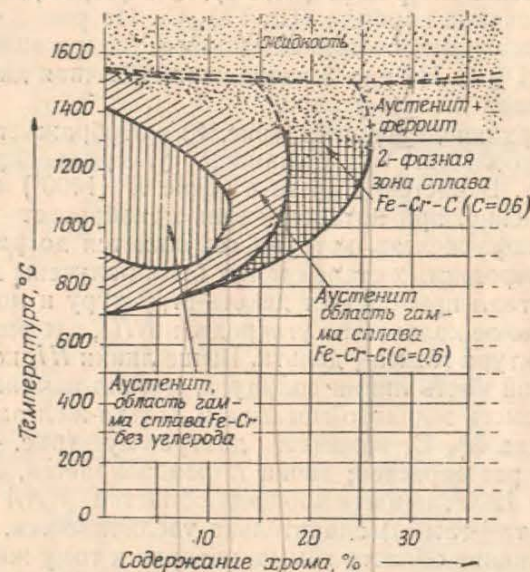


Рис. 2. Влияние углерода на структуру сплавов железо-хром:

Всё вышеизложенное характерно для железо-хромистых сплавов, не содержащих углерод. Присутствие углерода изменяет вид диаграммы состояния сплавов. Влияние углерода сказывается прежде всего в смещении в сторону более высокого содержания хрома границы γ -области при одновременном расширении двухфазной области альфа+гамма (феррит+аустенит). На рис. 2 (по Цапфу) представлена интересующая нас часть диаграммы. Максимальное смещение вправо кривой, ограничивающей сплавы с полностью аустенитной структурой, имеет место при содержании углерода 0,6% (содержание хрома при этом составляет 18%); большее содержание углерода увеличивает количество свободных карбидов. При высоком содержании хрома (до 26—27%) сплав при нагревании приобретает смешанную структуру

феррит+аустенит. Выше 27% Cr сплав остается ферритным при любом содержании углерода. Углерод, будучи γ -образующим элементом, значительно расширяет область стабильности аустенита в сплавах железо-хром.

Влияние углерода проявляется также в образовании специальных карбидов. В сплавах со средним содержанием хрома (до 10%) образуется карбид цементитного типа $(Fe, Cr)_3C$, который содержит до 15% Cr. При более высоком содержании хрома появляются сложные карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$ и $(Cr, Fe)_4C$; возможно также образование карбида $(Cr, Fe)_{23}C_6$. На рис. 3-6 приведены сечения диаграмм состояния сплавов, содержащих 0, 6, 12 и 18% Cr и до 1% C. На рис. 3 изображена обычная диаграмма состояния сплавов железо-углерод.

Левая верхняя диаграмма (рис. 3) отображает состояние сплавов с небольшим содержанием углерода при высоких температурах. В чистом железе в точке N (1400°) имеет место $\gamma \rightarrow \delta$ превращение, при котором сплав приобретает кубическую структуру альфа-железа, которая сохраняется до расплавления. Для малоуглеродистых сталей могут быть получены две области: NHA , где металл приобретает дельта-структуру и может растворить очень мало количество углерода, и NHI , где возникает смешанная структура гамма+дельта. Выше линии HI , которая представляет собой часть линии солидуса, металл начинает плавиться, образуя смесь жидкого металла и дельта-железа.

Добавление 6% Cr изменяет диаграмму (рис. 4): область дельта-фазы расширяется; точка N раздваивается, снижаясь до температуры 1200° , причем площадь областей NHA (дельта) и $NHN'I$ (дельта+гамма) значительно увеличивается. Этому соответствует сужение области гамма, которая к тому же уменьшается в результате смещения эвтектоидной точки S и линии растворимости карбидов в сторону более низкого содержания углерода. При 1000° сталь без хрома образует аустенит, который растворяет 1,4% C; в сталях с 6% Cr растворяется не больше 0,8% C при той же температуре.

На рис. 5 и 6 показано дальнейшее развитие изменений диаграммы при увеличении содержания хрома до 12 и 18%. В малоуглеродистых сталях с 18% Cr исчезают точки G и N , которые соответствуют превращениям альфа \rightarrow гамма и гамма \rightarrow дельта; сплав не претерпевает превращений в диапазоне между комнатной температурой и точкой плавления. Наконец, можно отметить раздвоение линии PS , заметное уже при 6% Cr, и появление тройной области (альфа+гамма+карбиды), которая не существует в сталях с относительно небольшим содержанием хрома.

В зависимости от содержания углерода различают три группы сталей с 18% Cr: при содержании углерода меньше 0,08% ста-

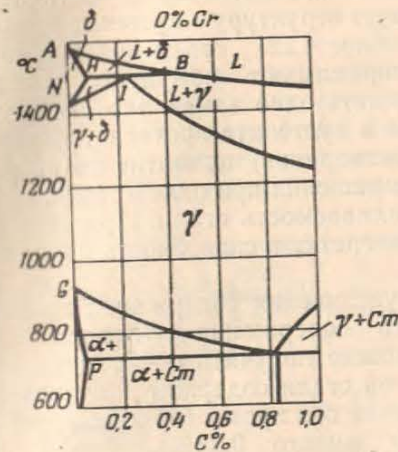


Рис. 3

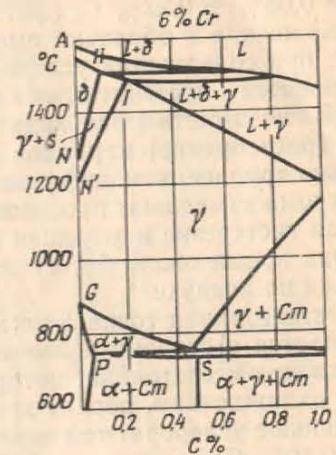


Рис. 4

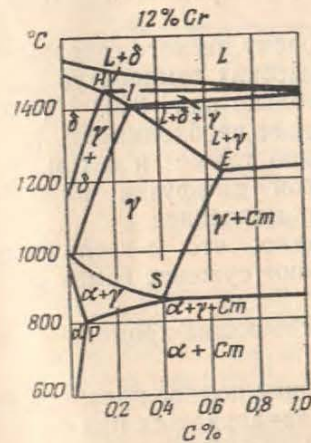


Рис. 5

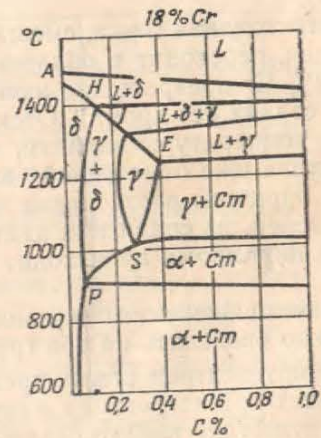


Рис. 6

Рис. 3-6. Диаграммы состояния сплавов с 0; 6; 12 и 18% Cr, содержащих 0-1% C

ли являются чисто ферритными и не претерпевают каких-либо превращений во всем температурном диапазоне; стали, содержащие 0,08% ÷ 0,22% С, претерпевают при нагревании частичное превращение и образуют смешанную структуру аустенит+феррит; при содержании углерода больше 0,22% стали при нагреве становятся аустенитными и воспринимают обычную закалку. В связи с этим необходимо сделать одно замечание. Диффузия (растворение) карбидов хрома в аустените протекает значительно труднее, чем диффузия (растворение) цементита. Карбиды хрома замедляют процессы превращения при охлаждении, вызывая гистерезис и улучшая прокаливаемость стали. При содержании хрома около 6% стали приобретают способность закаливаться на воздухе.

Эвтектоидная точка S по мере увеличения содержания хрома смещается в сторону более низкого содержания углерода. В отожженном состоянии, которое можно получить очень медленным охлаждением, перлит хромистой стали содержит значительно меньше углерода, чем перлит стали без хрома (приблизительно 0,40% С в стали с 12% Сг вместо 0,83%). Стали с 12% Сг, содержащие более 0,40% С, являются уже заэвтектоидными и в отожженном состоянии имеют в структуре карбидную сетку, подобную той, которая имеется в углеродистой стали с 1,2% С.

Эвтектоидная точка, смещаясь в сторону низкого содержания углерода, переходит в область более высоких температур. Так, при 12% Сг превращение начинается только при 800° (вместо 720° в сталях без хрома). Отсюда вытекает необходимость повышения температуры закалки, что связано также и с тем, что вследствие уже отмеченной замедленной диффузии карбидов хрома процессы растворения протекают медленнее.

Наконец, из сравнения диаграмм видно, что с увеличением содержания хрома происходит постепенное сужение гамма-области.

На основании всего сказанного нержавеющие хромистые стали можно разделить на три группы.

1. Мартенситные стали, претерпевающие полное превращение в аустенит при нагревании и способные закаливаться при охлаждении; эти стали могут содержать от 12 до 18% Сг при соответствующем содержании углерода, повышающемся пропорционально содержанию хрома.

2. Ферритные стали, которые могут содержать от 16 до 30% Сг, при очень низком содержании углерода; имеется обратное соотношение между содержанием углерода и хрома для получения чисто ферритной структуры.

3. Стали с двухфазной структурой мартенсит+феррит, возникающей в результате закалки.

Две первые группы имеют наибольшее практическое значение и будут освещены более подробно.

2. Никель

Никель как элемент, образующий гамма-фазу, увеличивает область стабильности аустенита; малоуглеродистые стали без хрома, содержащие более 24% Ni, остаются аустенитными при обычной температуре. Это предельное содержание уменьшается при увеличении содержания углерода в стали.

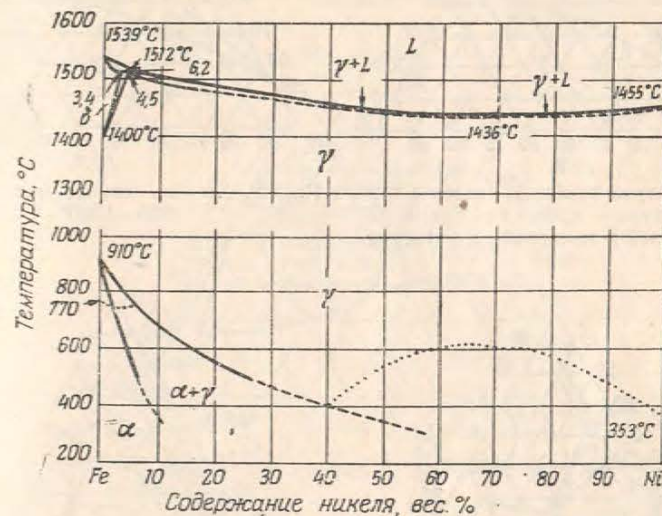


Рис. 7. Диаграмма состояния системы железо — никель

Никель увеличивает прокаливаемость стали, снижая критическую скорость охлаждения. Сталь без хрома, содержащая 3,5% Ni, способна закаливаться на воздухе; при 8% Ni сталь становится мартенситной, даже если скорости охлаждения очень низкие.

На рис. 7 приведена диаграмма состояния системы железо—никель. Из-за малой скорости превращения границы фаз при температуре ниже 600° определены недостаточно точно; на диаграмме они показаны пунктирными линиями.

Результат совместного воздействия хрома, расширяющего α-область, и никеля, расширяющего γ-область, на свойства нержавеющей стали определяется количественным соотношением этих двух элементов. На рис. 8—11 показаны сечения тройной диаграммы железо-никель-хром (взято из Metals Handbook, 1948 г.); на рис. 8 и 9 определены границы стабильности альфа

(или дельта) и грамма-фаз: на рис. 8 — непосредственно ниже линии солидуса, на рис. 9 — при температуре, когда количество

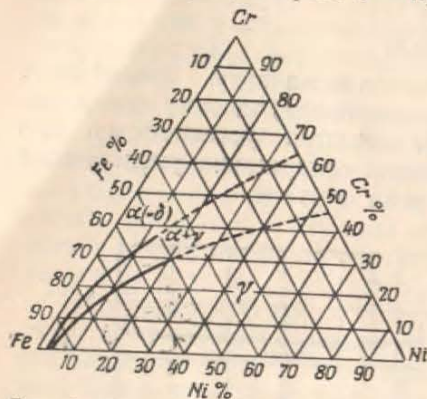


Рис. 8. Разрез тройной системы железо — никель — хром при температуре, близкой к температуре затвердевания

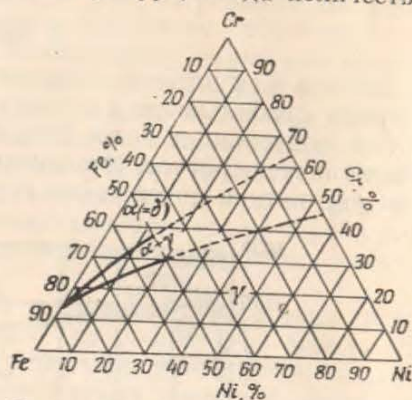


Рис. 9. То же, что на рис. 8, при 900—1300°

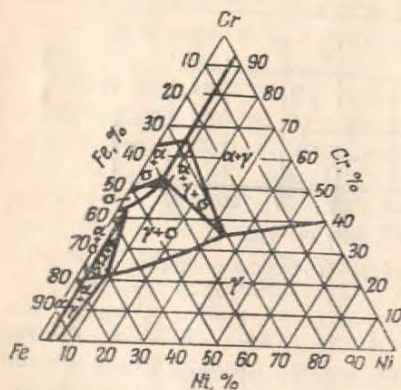


Рис. 10. То же, что на рис. 8 при 650°

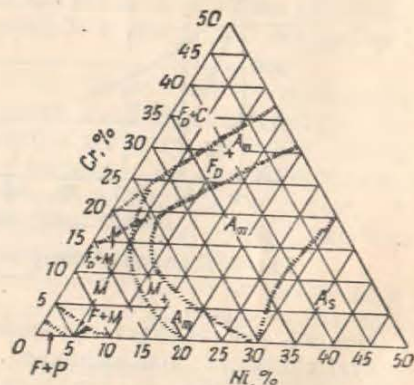


Рис. 11. То же, что на рис. 8, при быстром охлаждении от температур 900—1300° (по Тилшу):

A_m — метастабильный аустенит; A_s — стабильный аустенит; F — феррит (из аустенита); FD — дельта-феррит; M — мартенситная структура; C — карбиды; P — перлит

(переменное) аустенита является максимальным. Соответствующее влияние хрома и никеля выявляется вполне отчетливо.

На рис. 10 показано изотермическое сечение тройной диаграммы при 650°; видно появление сигма-фазы. На рис. 11 показаны структуры после быстрого охлаждения от температуры, при

которой количество аустенита достигает максимума, т. е. от температурных точек, указанных на рис. 9. Эта диаграмма относится к сталям, у которых содержание углерода составляет 0,10%; она ограничена содержанием хрома и никеля до 50%, но охватывает почти все практически применяемые нержавеющие стали.

Диаграмма Тилша [1], уточняет положение различных линий, в частности области существования сигма-фазы (см. рис. 12).

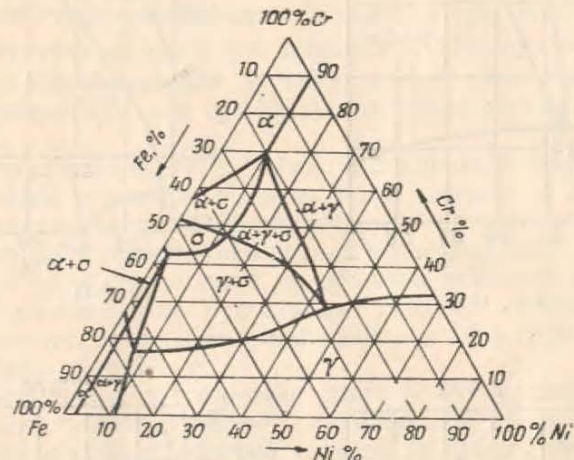


Рис. 12. То же, что на рис. 8, при 650° (по Тилшу)

Влияние никеля хорошо выявляется при сравнительном изучении сталей с постоянным содержанием хрома и возрастающим содержанием никеля. На рис. 13—16 изображены участки диаграмм состояния сталей с 18% Cr и различным содержанием никеля.

Как видно, влияние никеля противоположно влиянию хрома. По мере увеличения содержания никеля область гамма-фазы расширяется, а области альфа и альфа + гамма сокращаются. Добавление 2% Ni обнаруживает уже существенный эффект (рис. 6); даже при очень низком содержании углерода чисто ферритная структура исчезает, при нагреве появляется смешанная структура альфа + гамма, сплав приобретает способность частично закаливаться. При 0,2% C сталь при нагревании претерпевает полное превращение альфа → гамма и закаливается с образованием чисто мартенситной структуры. Эта сталь близка по свойствам к стали с 12% Cr, но обладает повышенным сопротивлением коррозии вследствие более высокого содержания хрома. Прототипом этой нержавеющей стали является сталь марки

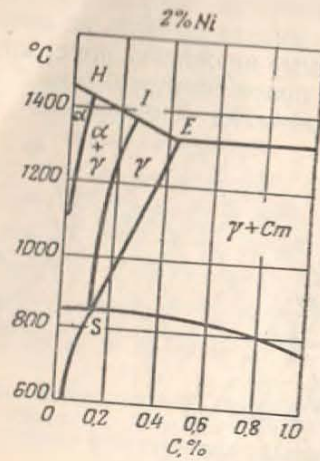


Рис. 13

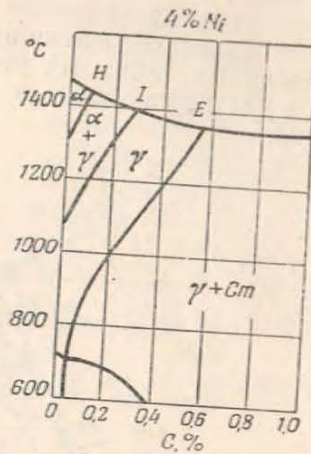


Рис. 14

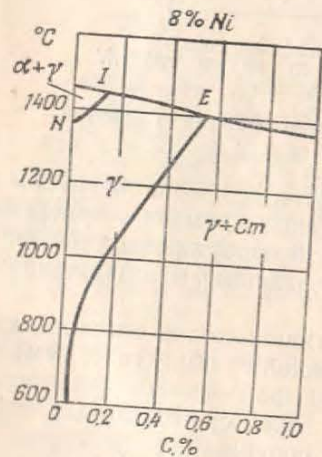


Рис. 15

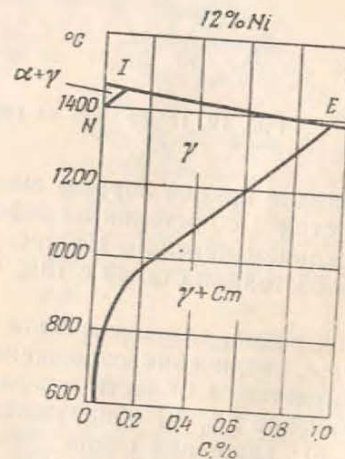


Рис. 16

Рис. 13 ÷ 16. Диаграммы состояния стали с 2, 4, 8, 12% Ni, содержащей 18% Сг, 0—1,0% С

«Тускор» (Twoscor фирмы Brown—Baokay Steel Works), свойства которой будут приведены ниже.

При содержании 4% Ni (рис. 7) область дельта-феррита смещается в сторону высоких температур и при любом содержании углерода имеет место превращение при нагреве. Стабильность аустенита к тому же сильно возрастает, так что после высокотемпературной закалки можно получить аустенитную структуру при комнатной температуре. Сталь, содержащая 0,12% С, 19,8% Сг и 4,4% Ni, закаленная от 900°C, является мартенситной с твердостью 370 Н_B, а закаленная от температуры 1100°C приобретает аустенитную структуру с твердостью 210 Н_B (по данным Монипенни). Образующийся аустенит легко распадается при отпуске в районе 650° или при холодной пластической деформации.

При содержании никеля 8% область смешанной структуры существует только при очень высоких температурах и очень низком содержании углерода. Значительно расширена область аустенита, который в присутствии никеля и растворенных карбидов стабилизируется и сохраняется до обычной температуры, образуя таким образом группу аустенитных сталей, имеющих очень большое значение; типичным представителем этой группы сталей является сталь типа 18—8.

Как и ферритные, аустенитные стали не претерпевают превращений. Они также обладают склонностью к росту зерна, причем термической обработкой нельзя добиться уменьшения его размера. Только холодная или горячая механическая обработка может привести к наклепу, последующей рекристаллизации и измельчению зерна. В противоположность ферритным нержавеющим сталям, легированным хромом, которые становятся очень хрупкими или укрупнении зерна, рост зерна в аустенитных сталях не сопровождается появлением хрупкости. Характерным свойством аустенитных сталей является их высокая вязкость.

В хромистых сталях, обладающих смешанной мартенситно-ферритной структурой, никель уменьшает количество феррита и увеличивает стабильность аустенита.

Изучение диаграммы сталей с 18% Сг и 8% Ni, изображенной на рис. 15, выявляет еще одну важную особенность. При повышенных температурах в аустените растворяются карбиды, причем растворимость резко уменьшается при снижении температуры. У сталей этого типа, содержащих 0,2% С, последний полностью растворяется в аустените при нагреве до 1100—1150°C. Резким охлаждением до комнатной температуры можно сохранить твердый раствор в состоянии неустойчивого равновесия и получить гомогенный аустенит. Но при медленном охлаждении или при быстром охлаждении с последующим нагревом и вы-

держкой в интервале температур, где карбиды нерастворимы, они выпадают. Это явление имеет очень большое практическое значение. Выпадение карбидов хрома приводит к местному или общему обеднению твердого раствора этим элементом. Снижение содержания хрома может привести к потере стойкости против окисления. Этим объясняется, в частности, опасная межкристаллическая коррозия нержавеющей стали.

Никель в хромистых сталях влияет на область стабильности сигма-фазы, смещая ее в сторону более низких содержаний хрома и более высоких температур. Образование сигма-фазы в этих сплавах будет рассмотрено позднее.

Среди хромоникелевых сталей наиболее широкое распространение получила сталь типа 18-8, но существуют сплавы и с более высоким содержанием этих элементов. В данном обзоре будут разобраны следующие три группы промышленно используемых сплавов.

а) Аустенитные сплавы, содержащие около 25% Cr и от 12 до 20% Ni, которые характеризуются высоким сопротивлением окислению в среде горячих газов.

б) Аустенитные сплавы с меньшим содержанием хрома (около 10%), но с более высоким содержанием никеля (35%); стали этой группы АТВ, выпускаемые фирмой «Асьери д'Имфи», широко применяются благодаря их химической и механической стойкости при высоких температурах.

в) Сплавы «нихром», содержащие почти 80% Ni, при 15—20% Cr, имеют высокое сопротивление окислению при повышенных температурах.

3. Другие легирующие элементы

Для повышения свойств нержавеющей сталей в них, кроме хрома и никеля, вводят некоторые другие элементы.

Кремний увеличивает химическую стойкость сплавов против воздействия кислорода воздуха и окисляющих газов. Его используют главным образом в окалиностойких сплавах.

Алюминий, который также вводят в окалиностойкие сплавы, ведет себя аналогично кремнию. Его коэффициент эквивалентности по отношению к хрому составляет 1:10.

Молибден увеличивает пассивацию и химическую стойкость нержавеющей стали, в частности, в восстановительных средах и в присутствии Cl^- ионов, когда пассивация хрома недостаточна. Сталь типа 18-8 с молибденом (обычно 2,5%) является теперь широко распространенной.

С точки зрения влияния на структуру молибден, как хром и кремний, является альфа-образующим элементом, стабилизирующим феррит. Он обладает коэффициентом эквивалентности по

отношению к хрому несколько более низким, чем у кремния (1:1,5). В сталях 18-8 необходимо учитывать влияние молибдена, если хотят получить аустенитную структуру. Молибден, введенный в хромистые стали мартенситного типа, связывает часть углерода в карбиды, что требует повышения температуры нагрева под закалку.

Во второй части книги освещается влияние молибдена на механическую прочность аустенитных сталей при повышенных температурах.

Вольфрам не влияет на коррозионную стойкость. Он добавляется в аустенитные стали, в частности типа 18-8, для улучшения механических свойств. Как и молибден, вольфрам представляет собой альфа-образующий элемент.

Марганец длительное время считали гамма-образующим элементом, в действительности же он лишь способствует увеличению стабильности аустенита при охлаждении, но не способствует его образованию. В хромистых мартенситных сталях добавка одного или двух процентов марганца не оказывает существенного влияния; более значительные добавки приводят к увеличению количества остаточного аустенита в закаленной стали. При содержании марганца приблизительно около 10% количество аустенита возрастает, однако сталь не является полностью аустенитной. В дальнейшем будет рассмотрена структура хромомарганцовистой стали, а также хромоникельмарганцовистой стали.

Азот в хромистых и хромоникелевых сталях играет роль, аналогичную углероду. Он представляет собой, как и углерод, гамма-образующий элемент. Азот используют для получения аустенитных сталей при сниженном, по экономическим соображениям, содержании никеля. В литых хромистых ферритных сталях азот измельчает зерно; механизм этого влияния еще не выяснен. Несколько более подробно будет рассмотрена роль азота в ферритных и главным образом в аустенитных сталях.

Добавки меди в нержавеющие стали улучшают коррозионную стойкость в определенных средах. Медь не оказывает заметного влияния на структуру; однако в присутствии меди усиливается гамма-образующее действие никеля.

Титан и ниобий в аустенитных сталях соединяются с углеродом, предотвращая тем самым выпадение карбидов хрома в процессе медленного охлаждения или при выдержке в районе температур порядка 700° и местное обеднение металла хромом. Титан и ниобий являются альфа-образующими элементами. В аустенитных сталях титан и ниобий могут вызвать явление дисперсионного твердения, которое обеспечивает высокую твердость этих сплавов при повышенных температурах; подробно освещено влияние этих элементов в главе о жаропрочных сплавах.

Кобальт мало применяют в нержавеющих сталях, но широко

используют в жаропрочных сталях. Кобальт в практически добавляемом количестве не оказывает существенного влияния на структуру сплавов.

Среди элементов, иногда добавляемых в нержавеющие стали, следует отметить серу, селен, фосфор, которые, как и в обычных сталях, улучшают обрабатываемость и облегчают процесс резания нержавеющих сталей.

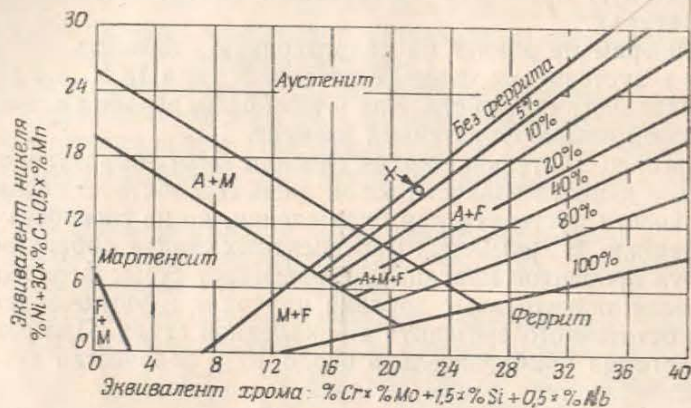


Рис. 17. Структурная диаграмма нержавеющих сталей (Шеффлер)

Если в стали одновременно присутствует несколько элементов, то конечная ее структура определяется их суммарным воздействием. На рис. 17 изображена структурная диаграмма нержавеющих сталей. При построении этой диаграммы Шеффлером [2] были приняты следующие эквиваленты:

$$\text{Эквивалент никеля} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0,5 \text{ Mn}$$

$$\text{Эквивалент хрома} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5 \text{ Si} + 0,5 \text{ Nb}$$

Это означает, что гамма-образующее влияние углерода в 30 раз сильнее влияния никеля, альфа-образующее влияние кремния в 1,5 раза сильнее влияния хрома. Авторы не совсем согласны со значением коэффициента эквивалентности марганца, но отклонение это несущественное и имеет значение только для сталей определенного состава. Диаграмма (рис. 17) соответствует быстро охлажденным с очень высокой температуры сплавам и поэтому по ней можно определить структуру, например, сварного шва. Рассмотрим на примере, как пользоваться этой диаграммой. Сталь имеет состав: 0,07% C; 1,55% Mn, 0,57% Si, 18,02% Cr, 11,87% Ni, 2,16% Mo, 0,80% Nb; эквивалент по хрому составляет 21,435, а эквивалент по никелю 14,745. Состав этой стали (точка x) соответствует структуре аустенита с небольшим коли-

чеством феррита (между 0 и 5%). По данным магнитного анализа это содержание феррита составляет приблизительно 2%.

Невелл и Флейшман [3] приводят подобную эмпирическую формулу для сталей типа 18-8 с молибденом, которые предназначены для изготовления труб и должны обладать чисто аустенитной структурой; эта формула изображена графически на рис. 18 в виде кривой, которая определяет границы между чисто аусте-

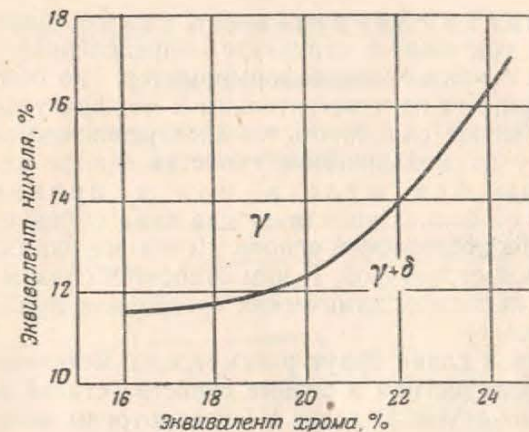


Рис. 18. Граница областей: аустенит и аустенит плюс феррит в кованных или катаных нержавеющих сталях

нитными структурами и структурами, содержащими альфа (дельта)-фазу.

Многочисленные сплавы разнообразного состава, применяемые в различных отраслях промышленности, можно подразделить на пять основных групп.

1. Мартенситные стали. Содержат 12 ÷ 17% Cr при содержании углерода от 0,1 до 0,5% (иногда до 1%). Способны закаливаться, т. е. приобретать высокую твердость в результате быстрого охлаждения с достаточно высоких температур. Стали почти не содержат других элементов, за исключением кремния в клапанных сталях, который сообщает стойкость против окисления при высоких температурах, и никеля, который вводится при высоком содержании хрома для сохранения закаливаемости.

2. Ферритные стали. Содержат 16 ÷ 30% Cr; содержание углерода должно быть очень низким для менее богатых хромом сталей и может достигать до 0,35% в сталях с 30% Cr. Эти стали не имеют превращений и, следовательно, не закаляются; они склонны к росту зерна при высокой температуре и к хрупкости.

3. Аустенитные стали. К ним относятся хромоникелевые стали, которые часто содержат также другие легирующие элементы и сохраняют при обычной температуре чисто аустенитную структуру. Одной из разновидностей сталей этого типа является сталь 18-8, но существуют стали с большим содержанием легирующих элементов (например, 35—40% Ni). Большинство этих сталей проявляет склонность к межкристаллитной коррозии.

4. Аустенитно-ферритные стали аналогичны предыдущим, но содержат в структуре определенное количество феррита. Эти стали трудно деформируются, но обладают тем преимуществом, что не чувствительны к межкристаллитной коррозии и проявляют склонность к дисперсионному твердению, улучшающему их механические свойства.

5. Сплавы без железа или с низким содержанием железа. Существует два типа сплавов: на никелевой основе и на кобальтовой основе. Почти все они обладают чисто аустенитной структурой. К ним относятся сплавы коррозионно-стойкие в холодных химических средах или при умеренных температурах.

В следующей главе будут рассмотрены механические и физические характеристики и особые свойства сталей или сплавов каждой из этих групп. В главе III рассмотрены вопросы коррозионной стойкости этих сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thielsch, Welding Journal, 1950, vol. 15, p. 557.
2. Schaeffler, Metal Progress, nov. 1949, vol. 56, p. 680.
3. H. D. Newell et M. Fleischmann, U. S. Patent 2118—683, 24 mai 1938.

Глава II

СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

А. МАРТЕНСИТНЫЕ СТАЛИ

Мартенситные нержавеющие стали, в свою очередь, можно разделить на четыре группы (таблица 1).

Таблица 1

Группы	Содержание элементов, %	
	C	Cr
I	ниже 0,15	12÷14
II	0,20÷0,40	13÷15
III	0,6÷1,0	14÷16
IV	0,1	16÷18 (с 2% Ni)

Вследствие способности закаливаться, стали обладают одновременно двумя преимуществами: относительно высоким сопротивлением химическому воздействию и хорошими механическими свойствами, близкими к свойствам обычных конструкционных сталей.

Стали I-й группы (малоуглеродистые) характеризуются сочетанием благоприятных механических свойств и относительно высокой коррозионной стойкости.

Стали II-й группы, с более высоким содержанием углерода, принадлежат к типу ножевых сталей и наряду с довольно высокой твердостью обладают достаточной вязкостью.

Стали III-й группы характеризуются высокой твердостью, которая, однако, сопровождается некоторым снижением пластичности. Следует отметить, что при переходе от одной группы сталей к другой одновременно с повышением содержания углерода растет содержание хрома: это необходимо для сохранения коррозионной стойкости, так как часть хрома связывается углеродом в прочные карбиды.

Для сталей IV-й группы характерно более высокое содержание хрома в сочетании с низким содержанием углерода, что придает им повышенную химическую стойкость по сравнению со

сталими предыдущих групп; в то же время добавка никеля повышает прокаливаемость и улучшает механические свойства.

В настоящей главе будут рассмотрены стали каждой из этих групп; коррозионная стойкость будет изучена подробнее в последующих главах.

Группа I. Стали с $< 0,15\% \text{ C}$, $12\text{--}14\% \text{ Cr}$, $\sim 0,5\% \text{ Si}$, $0,5\% \text{ Mn}$

Основные физические свойства этих сталей:

Удельный вес, g/cm^3	7,70—7,75
Коэффициент теплового расширения между 0 и 200°C	11×10^{-6}
Теплопроводность при 100°C , $кал/см^2 \cdot C/сек$	0,06—0,07
Электрическое сопротивление при 20°C , $мком \cdot см$	50—60
» » » 700°C	110
Удельная теплоемкость при 20°C	0,11
» » » 700°C	0,20
Модуль упругости	20000

Удельный вес, коэффициент линейного теплового расширения, удельная теплоемкость и модуль упругости мало отличаются от аналогичных свойств нелегированной среднеуглеродистой стали. Теплопроводность же значительно снижена благодаря присутствию хрома; это необходимо учитывать при теплообмене с окружающей средой. Электрическое сопротивление в 5—6 раз выше, чем у среднеуглеродистой стали, однако это увеличение не настолько значительно, чтобы названные стали могли быть использованы в качестве элементов сопротивления.

Все стали этой группы являются ферромагнитными и сохраняют это свойство после термической обработки.

Положение точки превращения при нагреве изменяется в зависимости от содержания углерода и других элементов (кремния, никеля) и находится около 900° ; начало превращения A_{c1} — при температуре 850° ; конец A_{c3} — при 920° . Превращение в аустенит требует, однако, нагрева до температуры выше 920° ; при закалке очень часто нагрев ведут почти до температуры 1000° .

Обратное превращение при охлаждении было изучено в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении. На рис. 19 сплошными линиями нанесены кривые начала и конца изотермического превращения аустенита в стали I-й группы: $0,16\% \text{ C}$ и $13,6\% \text{ Cr}$ (верхний предел содержания углерода и хрома в сталях этой группы). Нагрев для перехода в аустенитную область был произведен до 1000° . Изгиб кривой соответствует 725°C ; при этой температуре распад происходит с наибольшей скоростью. Распад аустенита начинается спустя менее одной минуты и заканчивается полностью через 12 мин. При более высоких или более низких температурах распад замедляется. В интервале между 500°C и мартенситной точкой при выдержке в течение 100 час. не наблюдается распада; следовательно, в этом

температурном интервале не наблюдается промежуточного превращения. Мартенситная точка находится при 280°C .

Изучение процесса превращения при непрерывном охлаждении подтверждает высокую стабильность аустенита; критическая

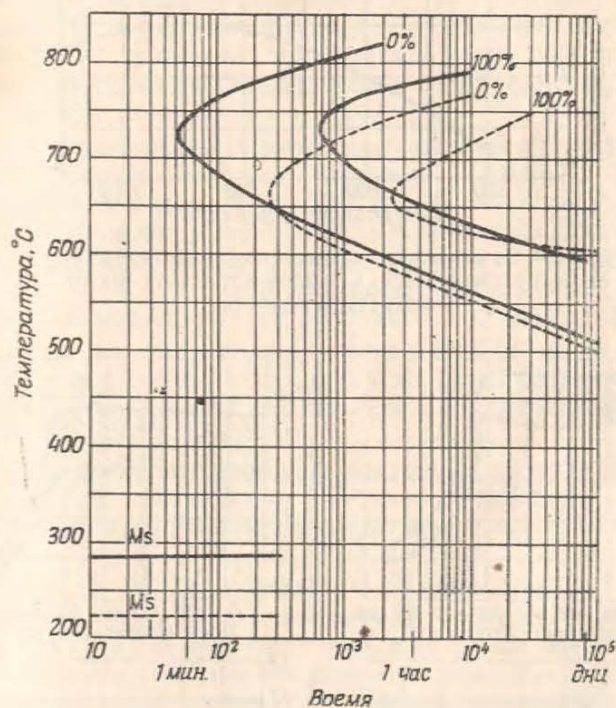


Рис. 19. Кривые изотермического превращения хромистых мартенситных сталей:

— сталь I группы с $0,16\% \text{ C}$ и $13,2\% \text{ Cr}$; ---- сталь II группы с $0,39\% \text{ C}$ и $14\% \text{ Cr}$

скорость закалки мала, сталь закаливается при охлаждении на воздухе.

Крупные детали часто охлаждают в масле, чтобы обеспечить полное мартенситное превращение при закалке.

При изучении закаливаемости этих сталей по Жомини (способ торцевой закалки) можно констатировать, что на расстоянии от 70 до 20 мм от торца твердость падает с $42\text{--}44 \text{ R}_C$ до $38\text{--}40 \text{ R}_C$, следовательно, целесообразно закаливать эти стали в масле.

На рис. 20 показано влияние температуры закалки на твердость стали этой группы; установлено, что максимальная твер-

дость достигается только при закалке от 1100° . Твердость снижается при закалке с 1200° , что объясняется присутствием не большого количества дельта-феррита; если принять во внимание



Рис. 20. Зависимость твердости мартенситной стали I группы (0,14% C, 12,9% Cr, 0,41% Si) от температуры закалки

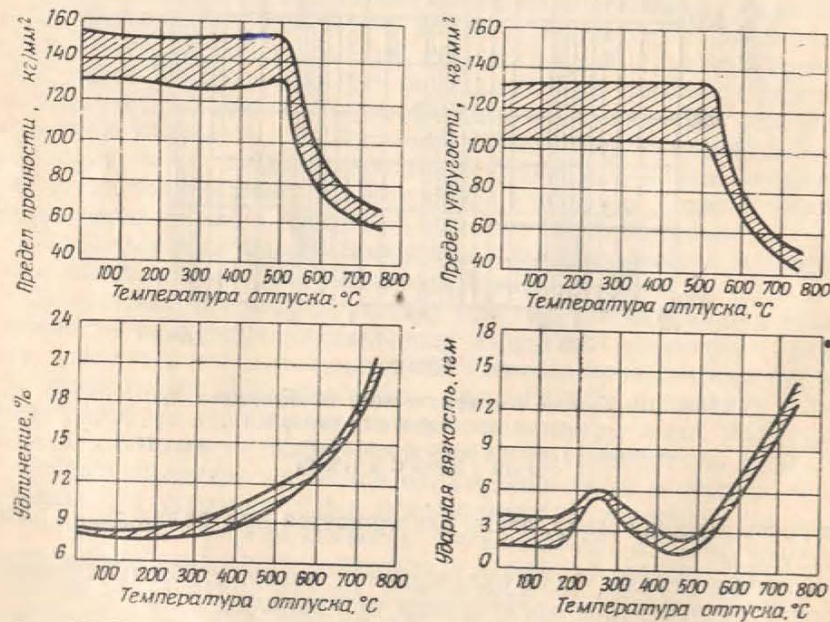


Рис. 21. Механические свойства мартенситных сталей I группы (0,09 ÷ 0,17% C) после закалки от 1000° и отпуска при различных температурах

диаграмму, представленную на рис. 11, то можно видеть, что область альфа (дельта) + гамма доходит до температуры 1200° .

На рис. 21 изображены кривые, характеризующие механические свойства (предел прочности, предел упругости, удлинение

и ударную вязкость) в зависимости от температуры отпуска после закалки в масле от температуры 1000° . Можно отметить, что предел прочности и предел упругости сохраняют свои значения до 500° с очень слабой тенденцией к «вторичному упрочнению»; при 500° твердость сохраняет те же значения, что и после закалки. В интервале температур $250\text{—}400^{\circ}$ наблюдается незначительное снижение прочности. Выше 500° происходит очень быстрое снижение механических характеристик, особенно в районе 600°C .

Ударная вязкость имеет резко выраженный минимум в районе $450\text{—}500^{\circ}$ после заметного подъема при 250° . Снижение ударной вязкости наблюдается при той же температуре, что и вторичное упрочнение и, возможно, связано с распадом остаточного аустенита или дисперсионным твердением, но может быть также следствием отпускной хрупкости. Этот вопрос будет более полно рассмотрен при характеристике сталей II-й группы.

Увеличение вязкости после отпуска при 250° не связано с каким-либо существенным снижением твердости. Для сталей этого типа часто применяют отпуск при 250° , снимающий напряжения.

Твердость после закалки с охлаждением на воздухе и после низкого отпуска, следующего за такой закалкой, несколько меньше. После отпуска при температурах выше 500° разница уменьшается.

Несмотря на это рекомендуется закалка в масле.

Для сталей этого типа применяется два вида смягчающей обработки. Когда не требуется максимального снижения твердости, отжиг можно заменить высоким отпуском при температуре несколько ниже температуры начала превращения. Охлаждение можно производить на воздухе, в масле или в воде. При таком высоком отпуске с выдержкой в течение 1—3 часов в интервале температур $750\text{—}800^{\circ}$ твердость снижается до $170\text{—}200 H_B$ ($\sigma_b = 60\text{—}70 \text{ кг/мм}^2$).

Если же нужно получить максимальное снижение твердости, следует производить отжиг при температуре выше точки превращения; охлаждение должно быть очень медленным, по крайней мере, до определенной температуры, чтобы предотвратить мартенситное превращение аустенита. После выдержки в течение 1—3 часов при $850\text{—}900^{\circ}$ с последующим медленным охлаждением ($15\text{—}20^{\circ}$ в час) до 600° и дальнейшим охлаждением на воздухе, твердость имеет значение порядка $135\text{—}160 H_B$ ($\sigma_b = 50\text{—}55 \text{ кг/мм}^2$). Можно также подвергать эти стали изотермическому отжигу (рис. 19); выдержка в течение 1 часа при 725° после нагрева до 900° позволяет получить значительное снижение твердости.

Группа II. Стали с 0,2—0,4% С, 13—15% Cr

По физическим свойствам стали этой группы очень мало отличаются от сталей I-й группы, и поэтому характеристики, приведенные на стр. 30, относятся и к этим сталям. Следует добавить, что в настоящее время стали II-й группы широко используют для декоративных целей, для изготовления столовых приборов, в особенности ножей. Часто считают недостатком этих сталей их синеватый цвет, в противоположность более теплему желтоватому оттенку серебра. Синеватый цвет хромистых сталей объясняется их более низкой отражающей способностью; по данным Цапфа, только 62% падающего света отражается мартенситными нержавеющейими сталями, в то время как серебро отражает 92—95%, что представляет совершенно исключительное явление для металлов.

Необходимо отметить, что хромистые мартенситные стали хорошо полируются. Установлено, что это свойство находится в зависимости от степени загрязненности микроскопическими неметаллическими включениями, количество которых зависит от способа производства стали.

Точки превращения сталей при нагревании меняются в зависимости от состава. Начало превращения A_{c1} находится при температуре 820°, а конец A_{c3} — вблизи 860—880°C. На рис. 19 пунктирными линиями показаны кривые начала и конца изотермического превращения аустенита для стали, содержащей 0,39% С и 14% Cr (отвечает верхнему пределу содержания элементов в этой группе). Следует отметить, что район максимальной устойчивости аустенита лежит, приблизительно, на 50° ниже, чем в стали, содержащей 0,16% С, т. е. около 670°, а инкубационный период значительно больше, чем в стали I-й группы. Распад начинается только через 4—5 мин. При более высоком содержании углерода аустенит становится значительно более стабильным, мартенситная точка снижается до 225°.

Увеличение содержания углерода хотя и смещает область минимальной устойчивости аустенита к более низким температурам, однако это не вызывает появления промежуточных превращений. Углерод увеличивает восприимчивость к закалке этих сталей: они закаливаются при охлаждении на воздухе даже в больших сечениях.

Влияние температуры закалки на твердость показано на рис. 22.

В обоих случаях характерен рост твердости при повышении температуры нагрева под закалку до 1100°C. При закалке с температур, больших 1000°, заметно увеличивается количество остаточного аустенита, поэтому охлаждение до -80° непосредственно после закалки вызывает рост твердости. При температурах

закалки выше 1100° не наблюдается увеличения количества остаточного аустенита, и только для стали с 0,38% С отмечается небольшое снижение твердости, которое связано с увеличением количества непревращенного аустенита. Структура после закалки и после отпуска показана на рис. 23 и 24.

Закалка этих сталей обычно производится с охлаждением от температуры 1000° в масле или на воздухе. Важно отметить, что это наиболее низкая температура, при которой можно получить

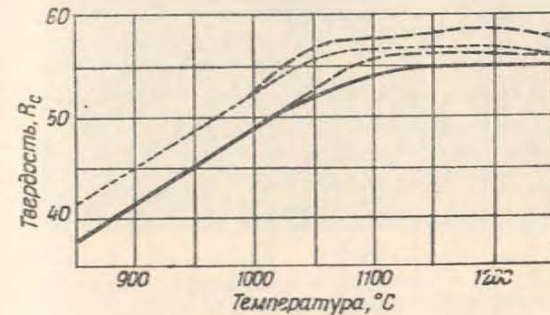


Рис. 22. Твердость сталей II группы после закалки:
 — 0,26% С; - - - 0,38% С; - · - обработка холодом при -80° С после закалки

удовлетворительную твердость непосредственно после закалки или после закалки и низкого отпуска для снятия напряжений. Чтобы получить максимальную твердость, следует повысить температуру закалки до 1100°.

Рассматриваемые стали характеризуются очень низкой теплопроводностью. Это нужно учитывать при нагревании массивных деталей: слишком резкое нагревание вызывает значительный перепад температур в различных частях детали, создавая большие напряжения, что может привести к появлению трещин.

На рис. 25 приведены кривые, характеризующие механические свойства стали этой группы, содержащей 0,26% С. Замечания, которые были сделаны в связи со сталями I-й группы, справедливы и для сталей II-й группы. Высокие значения твердости сохраняются до 500° и резко снижаются при более высоких температурах отпуска; отметим также повышение ударной вязкости при 250°, за которым следует заметное снижение при 450—500°.

После закалки на воздухе или низкого отпуска стали II-й группы (как и I-й) приобретают твердость меньшую, чем при закалке в масле. Эта разница уменьшается и исчезает после отпуска при более высоких температурах.

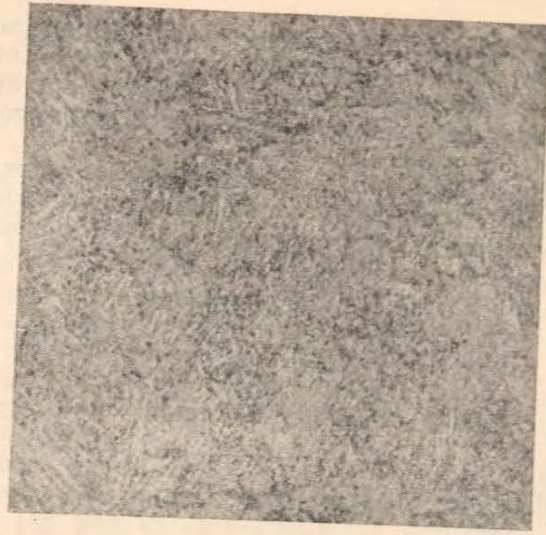


Рис. 23. Структура мартенситной стали II группы после закалки от 1025° в масле. $\times 600$. Травление в царской водке с глицерином

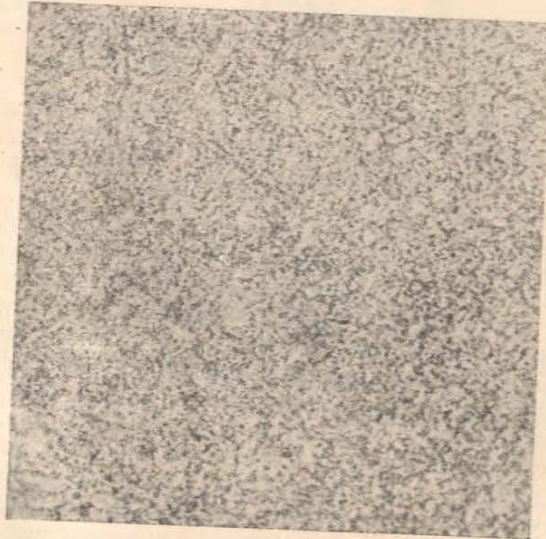


Рис. 24. Структура мартенситной стали II группы после закалки с 1025° в масле и отпуска при 670°. $\times 600$. Травление в царской водке с глицерином

На рис. 26 приведены результаты исследования отпускной хрупкости этих сталей. После первой обработки (закалка от 1000° и отпуск при 650° с охлаждением в воде), которая обеспе-

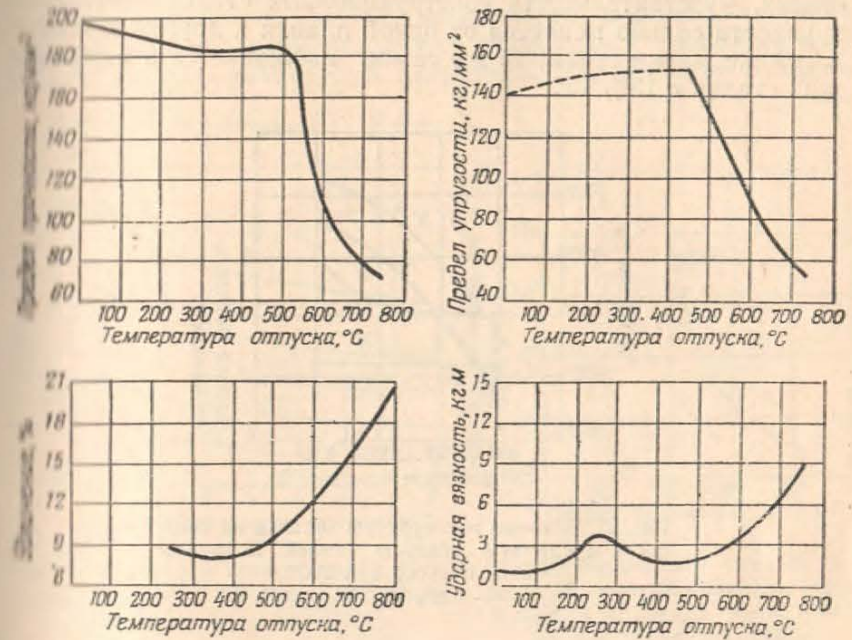


Рис. 25. Механические свойства мартенситной стали II группы (0,26% С)

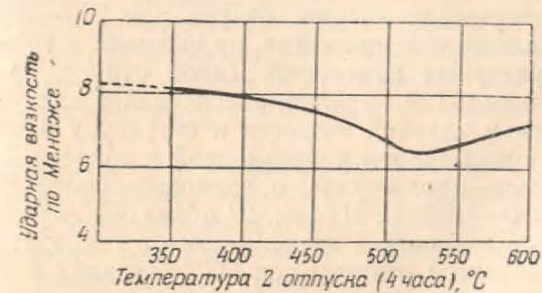


Рис. 26. Отпускная хрупкость стали II группы (после закалки от 1000° и отпуска при 650° с охлаждением в воде)

чивает наилучшие значения ударной вязкости, образцы подвергали второму отпуску с выдержкой в течение 4 часов при температурах от 350 до 600°. Второй отпуск вызывает снижение ударной вязкости, причем максимальное снижение имеет место

при 525°. Сталь, по-видимому, чувствительна к отпускной хрупкости, хотя эта чувствительность и не приводит к очень резкому падению ударной вязкости, как в некоторых конструкционных сталях. Чувствительность конструкционных сталей к отпускной хрупкости сильно меняется от одной плавки к другой для одной и той же марки стали; то же самое наблюдается в нержавеющей сталях с 13% Cr.

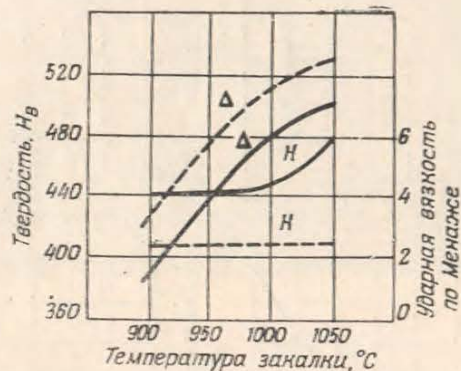


Рис. 27. Влияние температуры закалки на твердость и ударную вязкость сталей II группы после отпуска при 200°. — 0,26% С; — — — 0,38% С

Интервал 450—500°C разделяет два вида отпуска, применяемого для этих сталей. Когда хотят сохранить максимальную твердость, производят низкий отпуск при 200—250°, который снимает закалочные напряжения, не вызывая в то же время заметных структурных изменений. Такой отпуск, произведенный непосредственно после закалки, обеспечивает наилучшее сочетание твердости и ударной вязкости и структуру наиболее благоприятную с точки зрения коррозионной стойкости. Закалку сталей желательно производить с возможно более высокой температуры 1000—1050° С. На рис. 27 показаны изменения твердости и ударной вязкости в зависимости от температуры закалки стали, подвергнутой отпуску при 200°. Закалка с 1050° обеспечивает одновременно высокие значения твердости и повышенную вязкость.

Второй вид отпуска (в интервале 550—750°) в отличие от первого связан с глубокими структурными изменениями и полным распадом мартенсита. Продолжительность этого отпуска составляет от 1 до 4 час. и должна быть больше при сравнительно низких температурах. На рис. 28 показаны изменения твердости в зависимости от продолжительности отпуска (до 8 час.) при

различных температурах между 550 и 750°. Падение твердости продолжается и после выдержки больше 8 час. Если сталь подвергается высокому отпуску, то выбор температуры нагрева под закалку зависит от следующих соображений. Если нужно получить максимальное снижение твердости при высоких значениях ударной вязкости, закалку следует производить с нижнего предела закалочных температур, например с 900°. Если необходимо

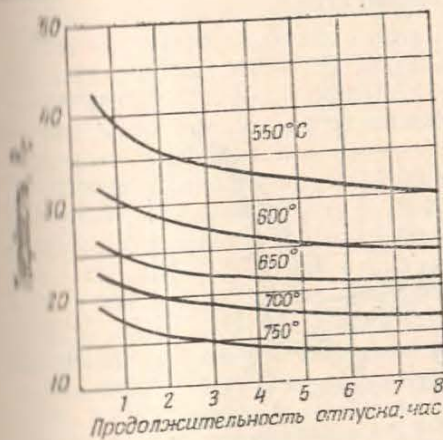


Рис. 28. Влияние температуры и продолжительности отпуска на твердость сталей с 13% Cr и 0,26% С

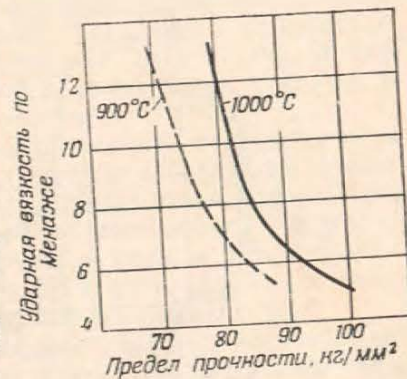


Рис. 29. Зависимость ударной вязкости от предела прочности стали II группы с 0,26% С после закалки и отпуска при 600° С

получить хорошую ударную вязкость в сочетании с высокой твердостью, закалку производят с более высоких температур. По данным рис. 29, где показаны значения ударной вязкости в зависимости от предела прочности при разрыве для закалки с 900 и с 1000°, очевидно, преимущество закалки с более высокой температуры.

Как и для менее углеродистых, для сталей II группы применяют два вида смягчающей обработки: высокий отпуск для снятия напряжений и полный отжиг. В первом случае высокий отпуск производят при температуре немного ниже начала превращения, с выдержкой в течение 2—6 час. при 750—800° и последующим охлаждением со скоростью, обеспечивающей получение твердости порядка 200—230 НВ (что соответствует пределу прочности при разрыве 70—80 кг/мм²). Полный разупрочняющий отжиг производят при температуре выше точки превращения с выдержкой в течение 1—2 часов при 875—900° и последующим, медленным охлаждением со скоростью 15—20° С в час до 600°, ниже 600° — охлаждение на воздухе. После такой обработ-

ки сталь приобретает твердость 170—200 H_V , соответствующую пределу прочности 60—70 $кг/мм^2$. Иногда применяют изотермический отжиг. Температуру и продолжительность выдержки выбирают по кривым изотермического превращения (рис. 19). При серийном производстве изотермический отжиг приобретает значительные преимущества.

Все описанные свойства сталей II-й группы изменяются под влиянием добавок различных элементов.

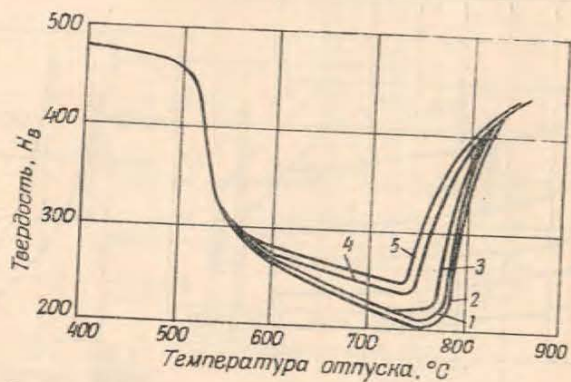


Рис. 30. Влияние никеля на закаливаемость и стойкость против отпуска нержавеющей стали:
1 — 0,34% С, 11,3% Сг, 0,26% Ni; 2 — 0,38% С, 11,0% Сг, 0,50% Ni; 3 — 0,33% С, 11,0% Сг, 0,98% Ni; 4 — 0,41% С, 11,2% Сг, 1,25% Ni; 5 — 0,38% С, 11,1% Сг, 1,60% Ni

Никель редко добавляется в количестве, превышающем 1%. Даже при меньшем содержании он оказывает достаточно сильное влияние, снижая точку превращения, увеличивая закаливаемость, препятствуя разупрочнению при отпуске и отжиге — см. рис. 30 (по данным Монипенни). Все эти особенности становятся еще более заметными при повышенном содержании хрома. В сталях с высоким содержанием углерода увеличение закаливаемости может привести к возникновению трещин.

Кремний оказывает обратное влияние: каждый процент кремния повышает точку A_{c1} приблизительно на 45—50°. Можно сказать, что добавка кремния вызывает изменение свойств в том же направлении, что и увеличение содержания хрома: в среднеуглеродистых сталях кремний вызывает появление феррита, уменьшая твердость закаленного металла. Под влиянием кремния сталь теряет способность закаливаться: иногда кремний специально вводят в стали с низким содержанием углерода, чтобы сделать их целиком ферритными. Введение кремния в количестве, большем 0,5%, увеличивает сопротивление окислению при высо-

ких температурах: 2—3% Si добавляют в клапанные стали, которые будут описаны позднее.

Марганец присутствует в небольших количествах во всех сталях этого типа; он практически не оказывает влияния на свойства хромистых сталей, когда его содержание не превышает 1%. При больших добавках он стабилизирует аустенит; об этом будет подробнее сказано при описании аустенитных сталей.

Медь иногда добавляют для улучшения коррозионной стойкости; на другие свойства стали она влияет так же, как никель, но значительно слабее. В хромистых сталях медь не вызывает такой хрупкости, как в обычных: стали с 12% Сг и 1,2% Си прекрасно куются и обладают хорошей ударной вязкостью после термической обработки.

Алюминий, как и кремний, повышает точку превращения и ухудшает закаливаемость. С этой целью его добавляют в среднеуглеродистые стали. В Соединенных Штатах стандартизованы два состава, из них один содержит меньше 0,08% С, 11,5 + 13,5% Сг, 0,1—0,3% Al; другой — меньше 0,15% С, 12—14% Сг, 3,5—4,5% Al (марки AISI 405 и 406), однако эти стали можно отнести скорее к ферритным, чем к мартенситным.

Молибден улучшает коррозионную стойкость; он повышает точку превращения и снижает способность стали закаливаться, препятствуя воздушной закалке. После полной закалки свойства стали с молибденом не отличаются от свойств обычных хромистых сталей.

Серу добавляют иногда для улучшения обрабатываемости (стали для облегченного резания в США). Однако сера вызывает красноломкость и значительно снижает ударную вязкость. Кроме того, сера снижает химическую стойкость стали в некоторых средах (азотная кислота), действующих на сульфидные включения. Добавление серы в виде сульфида циркония препятствует ухудшению механических свойств, но не уменьшает последнего недостатка. Иногда серу заменяют селеном, который снижает склонность к точечной коррозии, причем эта последняя полностью устраняется при добавке 0,25—0,6% Мо.

Группа III. Стали с 0,6—1,0% С, 14—16% Сг

Стали этой группы используются в том случае, когда независимо от значений ударной вязкости требуется высокая твердость, и частности для резцов и хирургического инструмента, для нержавеющей подшипников и т. п.

По своим физическим свойствам стали этой группы мало отличаются от сталей 1-й группы. Следует отметить, что с увеличением содержания углерода и хрома еще больше снижается теплопроводность стали.

Точка превращения при нагревании снижена из-за повышенного содержания углерода ($A_{c_3}=830-860^\circ\text{C}$), но несмотря на это, температура нагрева под закалку должна быть высокой для полного растворения карбидов хрома и достижения при закалке максимальной твердости.

Возвращаясь к диаграммам на рис. 5 и 6, можно отметить, что стали III группы находятся правее точки E, т. е. содержат,

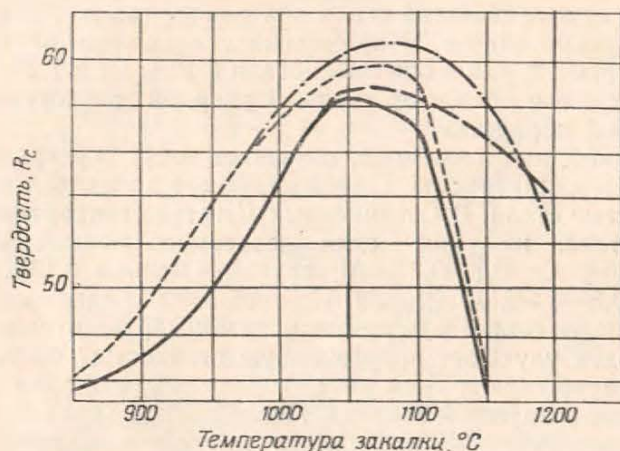


Рис. 31. Влияние температуры закалки на твердость сталей III группы:

— сталь с 0,70% С; - - - - - сталь с 1,0% С;
- · - · обработка холодом при -80°C после закалки

помимо обычных карбидов, эвтектику ледебуритного типа, которая выпадает в момент затвердевания и не растворима в аустените. Аустенит стали с 15% Cr (среднее содержание для сталей, диаграммы которых изображены на рис. 5 и 6) не может растворить более 0,5% С, причем для этого нужно поднять температуру выше 1200°C . При 1000°C (обычная температура закалки) количество растворенного углерода не превышает 0,3—0,4%.

На рис. 31 приведена кривая изменения твердости в зависимости от температуры закалки для сталей с минимальным и максимальным (в пределах III группы) содержанием углерода. Максимальная твердость достигается при 1050°C , при закалке с более высоких температур происходит снижение твердости из-за значительного количества остаточного аустенита, который сохраняется даже при охлаждении до -80°C .

Стали склонны к перегреву, поэтому температуру нагрева под закалку следует поддерживать с большой точностью.

Наиболее часто применяемая температура нагрева под закалку — 1000°C ; температура может быть несколько повышена (1075°), если сталь охлаждается до минус 80°C . По диаграммам состояния (рис. 5 и 6) видно, что точка плавления эвтектики находится сравнительно низко, немного выше 1200° . Плавление эвтектики при ковке ведет к разрушению металла.

На рис. 32 приведены кривые зависимости твердости сталей этой группы от температуры закалки и содержания углерода.

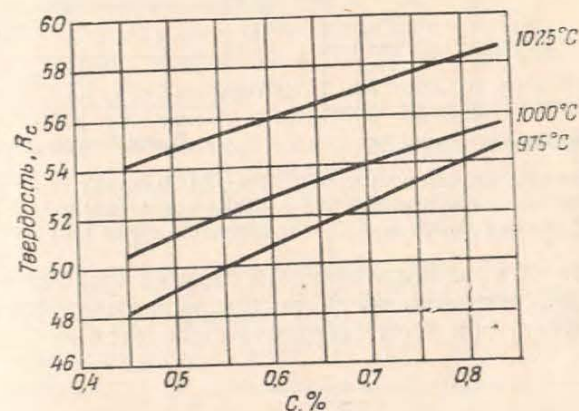


Рис. 32. Зависимость твердости сталей с 15,5—16% Cr от температуры закалки и содержания углерода

На твердость после закалки существенное влияние оказывает также содержание хрома. Зависимость твердости от содержания хрома в стали с 0,53% С, закаленной с 1000°C , показана на рис. 33; уже при 13—17% Cr заметно снижение твердости. Вместе с тем хром повышает сопротивление окислению. Таким образом, снижая содержание хрома, повышают твердость, но снижают коррозионную стойкость.

Влияние отпуска показано на рис. 34. Твердость заметно снижается в температурном интервале $150-250^\circ$, после чего остается постоянной. Отпуск при температурах выше 300° редко применяется для этих сталей. От 300 до 500° твердость остается почти постоянной, слегка повышаясь при 500° в связи с распадом остаточного аустенита. Выше 500° твердость резко падает. Полное превращение остаточного аустенита может быть обеспечено в результате многократного отпуска; последний, кроме того, повышает вязкость за счет распада вторичного мартенсита (образовавшегося в процессе охлаждения после первого отпуска). Увеличение продолжительности отпуска, не изменяя заметно

твердости, оказывает влияние на вязкость металла. На рис. 35 показано (по данным Цапфа) изменение твердости и вязкости (измеренной при испытаниях на изгиб в холодном состоянии) в

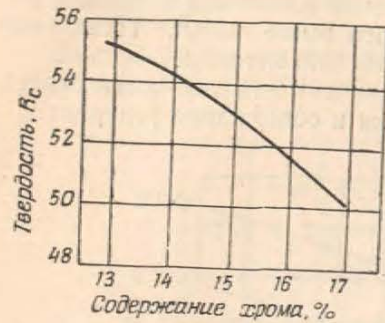


Рис. 33. Влияние содержания хрома на твердость после закалки от 1000° стали с 0,53% С

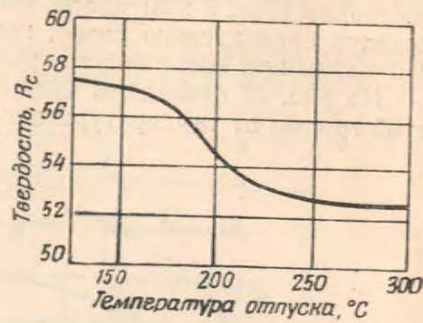


Рис. 34. Влияние температуры отпуска после закалки от 1000° С на твердость стали III группы (1% С)

зависимости от продолжительности отпуска при 225 и 315° . Вязкость продолжает расти после двухчасовой выдержки при температуре отпуска, при этом твердость снижается не более чем на

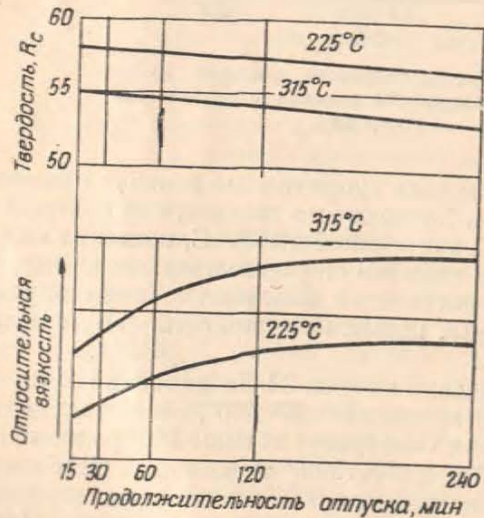


Рис. 35. Влияние продолжительности отпуска на твердость и относительную вязкость (угол загиба при разрушении) стали с 14,15% Сг и 1% С

1—2 единицы по R_C . Режимы термической обработки для этих сталей аналогичны применяемым для сталей двух предыдущих групп.

Стали закаливаются на воздухе, что важно для обработки деталей сложной формы. Нагревать детали до температуры зака-

лки следует с предварительным подогревом до 600 — 800° . Для высокоуглеродистых сталей рекомендуют проведение ступенчатой закалки, устраняющей возможность образования трещин и закалочных дефектов в деталях сложной формы.

Эти стали обычно не подвергают испытаниям на растяжение или на ударную вязкость ввиду очень низкой их пластичности. Чаще всего, как и в случае инструментальных сталей, ограничиваются измерениями твердости и в зависимости от условий службы выбирают температуру отпуска (в интервале 150 — 300° с продолжительностью от 1 до 3 час.).

Как и стали предыдущих групп, хромистые стали с высоким содержанием углерода могут быть подвергнуты двум видам смягчающей обработки. Высокий отпуск проводится при температурах немного ниже точки превращения, т. е. при 750 — 800° , с выдержкой в течение 2—6 час. и последующим охлаждением на воздухе, в масле или в воде; в результате получают: для стали 0,6% С твердость 230 — $245 H_B$ (80 — 85 кг/мм^2), для стали с 1% С 250 — $270 H_B$ (85 — 95 кг/мм^2). Полный отжиг предусматривает нагрев выше точки превращения (при 885 — 915°) с выдержкой в течение 1—2 час., последующим охлаждением со скоростью 15 — 20° С в час до 600° и воздушным охлаждением ниже 600° , после чего твердость составляет от 205 — $230 H_B$ (70 — 80 кг/мм^2) до 230 — $255 H_B$ (80 — 90 кг/мм^2).

Иногда в стали III группы вводят добавки различных элементов (чаще всего молибден) для повышения твердости или улучшения обрабатываемости.

Режущая способность ножей из нержавеющей стали ниже, чем ножей из обычных марок стали; это связано в основном с пониженной твердостью первых. В то время как нож из углеродистой стали легко приобретает твердость 60 — $64 R_C$ после простой закалки с 800° , нержавеющей стали (чаще всего это стали II группы с содержанием углерода от 0,35 до 0,40), необходимо закалить с 1000° (причем эта температура редко применяется на заводах), чтобы получить твердость 50 — $53 R_C$. Термической обработкой можно повысить твердость сталей III группы примерно до $60 R_C$, но изготовить инструмент из сталей этой группы весьма трудно, так как при осуществлении технологического процесса возникает реальная опасность появления разрывов и трещин во время штамповки и термической обработки.

Были сделаны попытки получить высокую твердость при легировании различными элементами. На рис. 36 приводятся кривые твердости трех сталей следующего состава: А—0,72% С, 15,7% Сг; В—0,55% С, 13,5% Сг, 0,50% Мо; С—1,26% С, 12,5% Сг, 0,80% Мо, 0,99% Со.

Сравнивая значения твердости сталей А и В, можно видеть

влияние молибдена. По данным рис. 32 и 33 видно, что взаимно обратное влияние углерода и хрома в ряде случаев компенсируется; например, стали, содержащие соответственно 0,72% С, 15,7% Сг и 0,58% С, 13,5% Сг, имеют одинаковую твердость. То, что сталь состава В приобретает более высокую твердость, чем сталь состава А (разница особенно заметна при закалке с более низких температур), объясняется только влиянием молибдена.

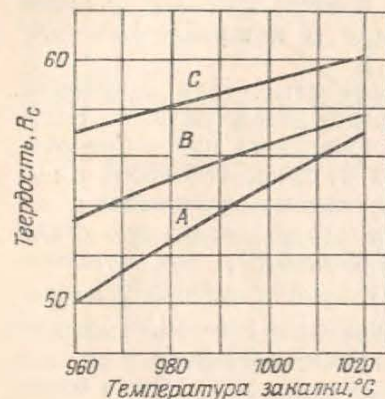


Рис. 36. Твердость после закалки от различных температур сталей III группы с добавкой молибдена или кобальта

Твердость же стали С, которая при очень высоком содержании углерода дополнительно легирована молибденом и кобальтом, лишь немного уступает максимальной твердости углеродистой стали.

Твердость стали С можно еще больше повысить, подвергая ее непосредственно после закалки обработке холодом (например, в сухом льде при -80°C), после чего можно получить твердость $63 R_C$. Однако нельзя забывать, что эти высокие значения твердости получаются при одновременном снижении сопротивления окислению (при низких содержаниях хрома).

На стали состава В можно получить твердость не столь высокую, но равноценную твердости стали III группы, при меньшем содержании углерода, что облегчает горячую деформацию и термическую обработку, в частности уменьшает опасность возникновения трещин.

Группа IV. Стали с 0,1% С, 16—20% Сг, 2—4% Ni

Преимущество сталей этой группы состоит в сочетании хороших механических свойств мартенситных сталей с высокой коррозионной стойкостью из-за высокого содержания хрома. К этой группе относится английская сталь «Тускор» (Twoscore), содержащая различные легирующие добавки. Для повышения коррозионной стойкости в нее вводят медь; с повышением содержания хрома сталь становится ферритной и теряет способность закаливаться; добавка никеля возвращает ей закаливаемость и переводит сталь в мартенситный класс. На рис. 37 (по данным Монипенни) показано влияние никеля на закаливаемость сталей с 20% Сг; закаливаемость восстанавливается при добавке 2—4% Ni (наиболее часто применяемое количество никеля для легирования высокохромистых сталей).

Кроме благоприятных механических свойств, которые достигаются после термической обработки, эта сталь обладает еще од-

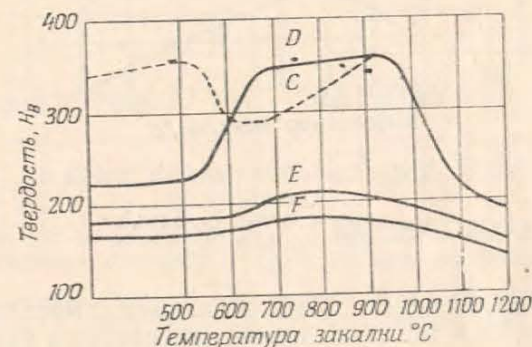
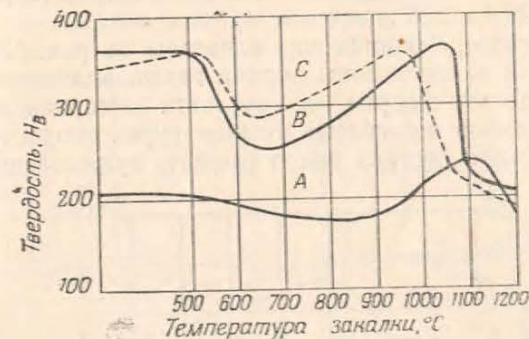


Рис. 37. Влияние никеля на закаливаемость сталей с 20% Сг:

С, %	Сг, %	Ni, %	Обработка
A 0,23	19,9	0,27	Закалка от 1000°C > > 900°C > > 1100°C > > 1100°C > > 1100°C
B 0,23	19,2	2,16	
C 0,21	19,8	4,40	
D 0,21	19,8	4,40	
E 0,23	20,5	6,64	
F 0,24	20,2	8,40	

ним существенным преимуществом, которое заключается в высоком сопротивлении электрохимической коррозии, возникающей при контакте с медными сплавами, в особенности с бронзой в присутствии электролитов (например, морской воды).

Физические свойства сталей не отличаются существенно от свойств других мартенситных сталей.

Точки превращения при нагреве недостаточно точно определены и изменяются в широких пределах при небольших колебаниях состава; начало превращения может находиться при 650° , а конец между 800 и 900° .

Структура сталей достаточно сложна: из рис. 17 можно видеть, что стали расположены вблизи границы между областями мартенсит + дельта-феррит и аустенит + мартенсит + дельта-феррит. Небольшие колебания температуры, скорости охлаждения и химического состава могут вызвать существенные измене-

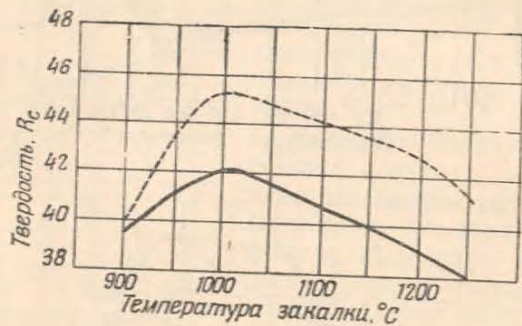


Рис. 38. Твердость после закалки сталей IV группы:

— 0,075% С, 17,65% Cr, 2,12% Ni;
 - - - 0,090% С, 16,8% Cr, 1,65% Ni

ния структуры. Обычно сталь после закалки имеет мартенситную структуру, но в мартенсите могут встречаться участки дельта-феррита, или остаточного аустенита, а иногда и обе эти структурные составляющие одновременно.

Следует отметить, кроме того, что вследствие ликвационных явлений при затвердевании отливки возникает разница в составе отдельных участков металла (например, в дендритах и в межосных пространствах). Эти колебания состава могут привести к различию в структуре; междендритные пространства могут иметь аустенитную структуру благодаря избытку углерода, в то время как оси дендритов будут мартенситными или даже частично ферритными. Эти явления, слабо выраженные в тонких сечениях деталей, приобретают существенное значение в крупных кованных или литых деталях.

Кривые изменения твердости для сталей этого типа после закалки приведены на рис. 38. Наблюдается отчетливый максимум твердости после закалки с температуры 1000° . Незначительные отклонения в ту или другую сторону от этой температуры приводят к снижению твердости. Сравнительно низкая твердость по мере повышения температуры закалки выше 1000° может быть

связана либо с наличием остаточного аустенита, либо с образованием дельта-феррита. Следует отметить, что даже небольшое изменение состава создает значительную разницу в твердости. В то же время близкие по химическому составу стали могут сильно отличаться по структуре, в частности по количеству остаточного аустенита.

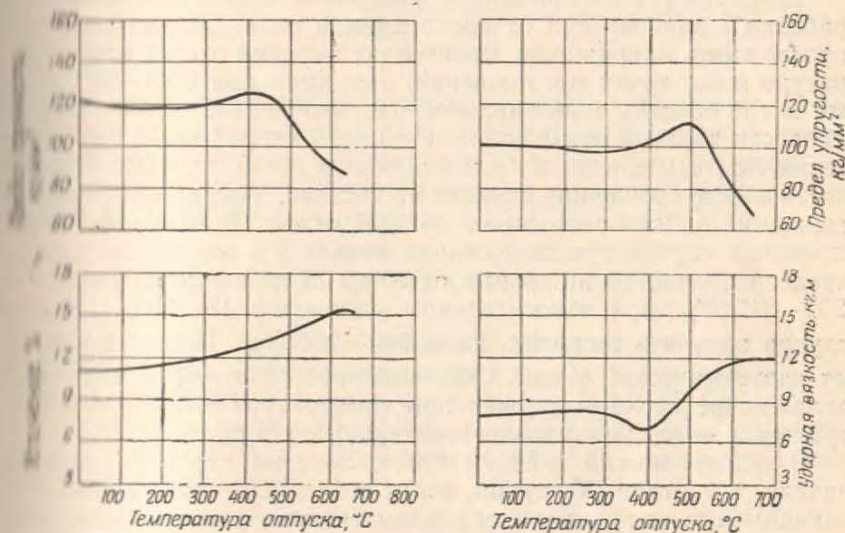


Рис. 39. Механические свойства мартенситной стали IV группы (0,05% С, 16% Cr, 3,05% Ni, 2,10% Cu), закаленной от 950° С

На рис. 39 приведены кривые изменения механических свойств после закалки и отпуска для одной из сталей этого типа. Вторичное упрочнение достаточно отчетливо обнаруживается после отпуска при 400 — 500° , в частности, на кривой предела текучести; упрочнению соответствует снижение ударной вязкости. При этом возможны значительные колебания свойств при небольших отклонениях по химическому составу.

Колебания температуры нагрева под закалку в интервале 950 — 1050° не вызывают существенных изменений механических характеристик. На рис. 38 показано, что изменения твердости при закалке с этих температур незначительны; это относится и к другим свойствам. Нецелесообразно повышать температуру закалки выше 1000° .

Как и для сталей II группы, снижение ударной вязкости отмечаемое после отпуска при 400° , не может быть целиком объяснено явлением отпускной хрупкости. Однако медленное охлаждение с печи после отпуска при повышенной температуре (на-

пример, 650°) вызывает снижение ударной вязкости, приблизительно, на 50%. После быстрого охлаждения и повторного нагрева с четырехчасовой выдержкой в критическом интервале температур снижение ударной вязкости составляет около 20%; максимальное падение ударной вязкости наблюдается при 550—525°.

Для этих сталей применяют различные виды смягчающей обработки в зависимости от преследуемой цели. Если требуется просто снять напряжения, производят высокий отпуск при температуре ниже точки превращения, например при 630—650°. Если же хотят создать максимальное разупрочнение, целесообразно провести двойной отжиг, первый выше, а второй несколько ниже точки A_{c1} , с медленным охлаждением в обоих случаях. Способность к разупрочнению зависит от состава. Так, повышенное содержание никеля затрудняет полный отжиг. В наиболее благоприятном случае при содержании никеля 2% можно достигнуть предела прочности на разрыв от 70 до 75 кг/мм² или твердости 200—215 H_B при относительном удлинении 18—20%. Обычно трудно получить твердость ниже 240—250 H_B . Иногда применяют изотермический отжиг. Обычный простой отжиг — медленное охлаждение после выдержки при температуре выше точки превращения — не дает удовлетворительных результатов.

В общем можно сказать, что хромистые стали с добавкой никеля, т. е. стали IV группы, ведут себя аналогично самозакаляющимся конструкционным сталям (не являющимся нержавеющей). Поскольку стали IV группы обладают высокой коррозионной стойкостью (выше, чем стали с 13% Cr), они широко применяются в морских авиационных конструкциях (гидросамолеты).

Основные промышленные мартенситные стали

Промышленные марки мартенситных сталей делятся на четыре группы в соответствии с принятой классификацией, рассмотренной выше.

I группа

Французская номенклатура	Z 12 C 13	<0,12% C
Американский стандарт AISI	403 и 410	<0,15% C
Английский стандарт BS970.1947	EN56A	<0,12% C
Немецкий стандарт	4001-X 10Cr13	<0,15% C
Шведский стандарт SIS	2302	<0,12% C

В американском стандарте стали марки 403 и 410 различаются только обработкой и объемом контроля металла. Сталь марки 403 называется турбинной. Существует сталь 416 с добавкой фосфора, серы или селена типа автоматной; она мало известна в Европе.

II группа

Французская номенклатура	Z35C13	0,35% C
Американский стандарт AISI	420	C >0,15%
Английский стандарт BS970.1947	EN56B	0,12—0,18% C
	EN56C	0,18—0,25% C
	EN56D	0,25—0,35% C
Немецкий стандарт	4021-X20Cr13	0,17—0,22% C
	4034-X40Cr13	0,38—0,43% C
Шведский стандарт	SiS 2303	0,20% C
	2304	0,35% C

Как правило, содержание хрома несколько повышено. Более мягкие стали используются для изготовления различных конструкций; более твердые применяют в основном для режущего инструмента. В Германии стандартизованы стали этой группы с добавкой 1—1,3% Mo (обозначение 4122-X 35 Cr Mo 17).

III группа

Американский стандарт AISI	440 A, B и C	0,67—0,80 и 1,00% C
----------------------------	------------------------	------------------------

Эти стали не стандартизованы в Европе, хотя и широко применяются. Очень часто их выплавляют с добавкой молибдена или ванадия, например, немецкая сталь марки 412-X 90 Cr Mo V 18, следующего состава: 0,85—0,95% C, 17,5—18,5% Cr, 1,0—1,3% Mo или 0,07—0,12% V. Во Франции известно несколько составов сталей этой группы.

IV группа

Французская номенклатура	Z10Cr17	0,10% C; 17% Cr; 2,5% Ni
Американский стандарт AISI	431	<0,20% C; 15—17% Cr; 2% Ni
Английский стандарт BS 970 (1947)	EN.7	<0,25% C; 15,5—20% Cr
Немецкий стандарт	4057-X 22Cr Ni17	0,2% C; 17% Cr; 1,5% Ni
Шведский стандарт	2321	C <0,25%; 17% Cr; 2% Ni

Составы этих сталей, разработанные в Англии (иногда с добавкой меди), достаточно широко распространены в Европе.

Применение мартенситных нержавеющей сталей и их коррозионная стойкость

Широкое применение сталей этого типа связано не только с их повышенной коррозионной стойкостью, но и с высокими механическими свойствами. Из них могут быть изготовлены: лопатки паровых турбин и клапаны, гайки и болты, механические части насосов, валы и винты судов, подшипники и цапфы, авиационные детали, пружины, декоративный материал и кухонная посуда, ножи, хирургические инструменты. Эти стали применяются в

химической промышленности (крекинг нефти), в пищевой промышленности для арматуры, измерительных приборов, лезвий бритв, шариков для подшипников; в двух последних случаях требуется применение сталей третьей группы.

Во всех случаях максимальная коррозионная стойкость достигается после термической обработки, состоящей из закалки и отпуска при температурах либо ниже 400°C , либо выше 600°C . При отпуске в интервале температур от 400 до 600°C из-за выпадения дисперсных карбидов коррозионная стойкость снижается; выше 600°C карбиды коагулируют. Малоуглеродистые стали I группы менее чувствительны к влиянию отпуска, чем стали II группы; при отпуске ниже 400° или выше 600° малоуглеродистые стали приобретают, как правило, более высокую химическую стойкость, чем стали II группы с большим содержанием углерода. Малоуглеродистые стали рекомендуются во всех случаях, когда не требуется высокая твердость.

Ниже перечислены среды, в которых стали I и II группы обладают хорошей химической стойкостью при комнатной температуре.

Неорганические кислоты: азотная (исключая концентрации ниже 1%), борная.

Органические кислоты: уксусная кислота концентрированная и с концентрацией ниже 10% (корродирует в 33%-ном растворе кислоты и в ее холодных парах), бензойная кислота, олеиновая, стеариновая, пикриновая, таниновая, пирогаллол, мочевиная кислота.

Растворы солей: углекислый аммоний, углекислый натрий, углекислый калий, углекислый кальций, углекислый магний, сульфаты натрия и калия (отмечается очень слабое воздействие растворов сульфата аммония, алюминия, магния); нитраты всех металлов; соли органических кислот.

Основания: каустическая сода, поташ, нашатырь, гидроокись кальция, вода.

Другие среды: продукты питания, например, уксус при отсутствии соли, фруктовые соки, кофе, чай, молоко; промышленный спирт, эфир, бензин, мазут, минеральные масла.

Сопротивление влиянию морской воды невысокое, в особенности, в контакте с медными сплавами, резиной, морской фауной. В этих условиях коррозионная стойкость сталей IV группы значительно выше; последнее относится также и к растворам органических кислот; как-то: муравьиная, лимонная, винная, молочная, яблочная и щавелевая кислоты.

Б. ФЕРРИТНЫЕ СТАЛИ

Нержавеющие хромистые стали второго типа характеризуются отсутствием превращения феррит→аустенит при нагреве,

и, следовательно, в них не образуется мартенсит при резком охлаждении. Эти стали названы ферритными потому, что их структура состоит из альфа-фазы при всех обычных температурах термической обработки. Стали не упрочняются при закалке; это, однако, не значит, что термическая обработка не вызывает никаких изменений механических свойств, эти изменения носят другой характер.

Среди ферритных сталей различают по содержанию хрома две группы:

I группа — стали с 15—18% Cr при содержании углерода ниже 0,12%. В зависимости от относительного содержания хрома и углерода стали можно подвергать частичной закалке на мартенсит, но эта обработка не приводит к заметному изменению свойств. Стали обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем мартенситные стали трех первых групп, особенно в морской воде, органических кислотах и азотной кислоте.

II группа — стали с 25—30% Cr, которые остаются ферритными даже при содержании углерода, достигающем 0,35%. Их применение обусловлено в основном сопротивлением окислению при повышенных температурах. Мы вернемся к этому вопросу во второй части книги, а здесь рассмотрим только общие свойства сталей, для которых характерна очень низкая ударная вязкость.

Следует упомянуть о ферритных сталях, легированных, кроме 12—14% Cr, еще и алюминием, являющимся сильно альфа-образующим элементом. В США стандартизованы два типа сталей, которые содержат от 0,1 до 0,3% Al (типа 405 $\leq 0,08\%$ C) и 4% Al (типа 406 $\leq 0,15\%$ C). Даже в стали первого типа содержание алюминия достаточно для того, чтобы воспрепятствовать образованию значительных количеств аустенита в процессе работы стали в области высоких температур. Это очень важно с точки зрения свариваемости: при охлаждении после сварки не образуется мартенсит и нет необходимости производить затем смягчающей обработки. Алюминий в количестве 4% вводят в сталь 406 главным образом для увеличения сопротивления окислению. Первоначально сталь этой марки применяли для изготовления проволоки с высоким электрическим сопротивлением (115 микроом) при очень низком термическом коэффициенте вплоть до 650°C [1, 4].

По своим физическим свойствам ферритные стали мало отличаются от мартенситных. Следует только отметить, что по мере повышения содержания хрома снижается теплопроводность, что требует особой осторожности при нагреве деталей, а также растет электросопротивление, что позволяет использовать эти сплавы для элементов электросопротивления. Отметим также несколько более низкий удельный вес стали с 25—30% Cr: 7,6 вместо 7,7—7,75 у мартенситных сталей с 12—15% Cr.

С точки зрения структуры и механических свойств стали характеризуются некоторыми особенностями. Теоретически их структура проста: они являются ферритными как при обычной температуре, так и при нагреве. Феррит этих сталей является твердым раствором хрома в альфа-железе при очень малом содержании углерода; большая часть последнего выделяется в виде карбидов той или иной степени дисперсности; при нагревании происходит растворение карбидов, которые вновь выпадают при охлаждении. Только стали с малым содержанием хрома становятся частично или даже полностью аустенитными при достаточном содержании углерода (0,30% С, точка S на рис. 6). Кроме этих предельных составов, которые можно отнести к мартенситному классу, остальные сплавы сохраняют свою ферритную структуру при всех температурах. Они не подвергаются каким-либо структурным превращениям при нагреве или охлаждении и, следовательно, термической обработкой нельзя измельчить размер зерна этой стали (изменение может происходить только в направлении роста зерна). Структура этих сталей может подвергаться изменениям, которые не всегда обнаруживаются микроскопически, но вызывают резкое изменение вязкости и твердости; мы вернемся еще к этому вопросу после изучения механических свойств.

1. Стали с 15—18% Cr

На рис. 40 (по данным Тама [1]) показаны изменения твердости после закалки для серии сталей с содержанием углерода около 0,1% при увеличении содержания хрома от 12,3 до 20,4%; при этом сталь постепенно теряет способность закаливаться. На рис. 41 приведены кривые изменения механических свойств стали с 17% Cr и 0,08% С после термической обработки по различным режимам. Сталь не является полностью ферритной, так как она подвергается заметному упрочнению при закалке, начиная с 1000°, даже если охлаждение относительно медленное (на воздухе). При закалке от температур выше 1100° прочность не растет, но зато происходит резкое снижение относительного удлинения и ударной вязкости, которые практически становятся равными нулю. Если такую хрупкую сталь после закалки с 1300° подвергнуть отпуску при 700 или 800° С, то наблюдается заметное разупрочнение и относительное удлинение повышается, достигая значений, получаемых после закалки от 900°; однако ударная вязкость при этом не восстанавливается и остается очень низкой. Например, можно получить механические свойства, указанные в табл. 2.

Падение ударной вязкости, вызванное нагревом до очень высокой температуры, не является обратимым, и свойства металла

могут быть восстановлены только в результате повторнойковки или прокатки.

Применяемая на практике для этих сталей термическая обработка (при условии, что ковка или прокатка заканчивается

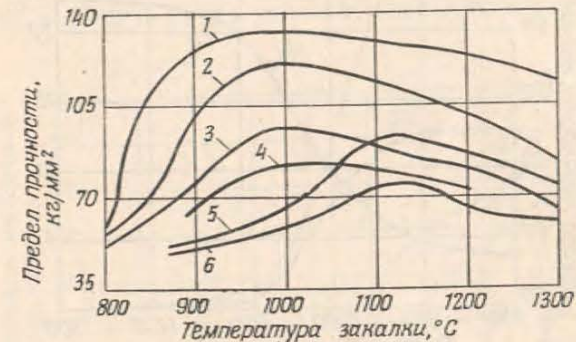


Рис. 40. Прочность при растяжении хромистых сталей после закалки от различных температур:

	С. %	Cr. %
1	0,09	12,3
2	0,08	14
3	0,10	15,5
4	0,07	16
5	0,13	17,2
6	0,10	20,4

при достаточно низкой температуре, например, 700—800°) состоит в нормализации при 800—900° С, после которой сталь приобретает максимальную пластичность. В приведенном примере сталь с 17% хрома при правильной термической обработке имеет удовлетворительную ударную вязкость. По мере увеличения

Таблица 2

Температура нагрева под закалку	Предел прочности кг/мм²	Относительное удлинение %	Ударная вязкость (образцы Менаже) кгм/см²
800° С, металл непосредственно после прокатки (прокатка производилась при низкой температуре) . . .	58,4	22,8	12,3
1300° С, тот же металл	95	0	0,5
1300°, затем 800°	59,7	23,5	1,2

содержания хрома ударная вязкость снижается (см. рис. 42). Следует отметить, что низкие значения ударной вязкости обус-

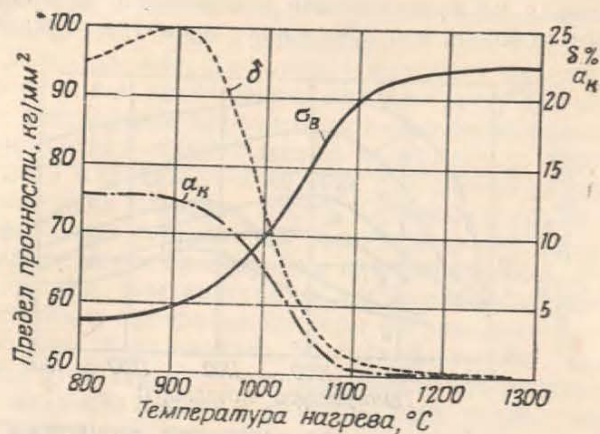


Рис. 41. Механические свойства стали с 17% Cr и 0,08% C в зависимости от температуры термической обработки

ловлены особой чувствительностью стали к надрезу. Ударные испытания ненадрезанных образцов не обнаруживают особой хрупкости. Влияние хрома выражается в основном в смещении

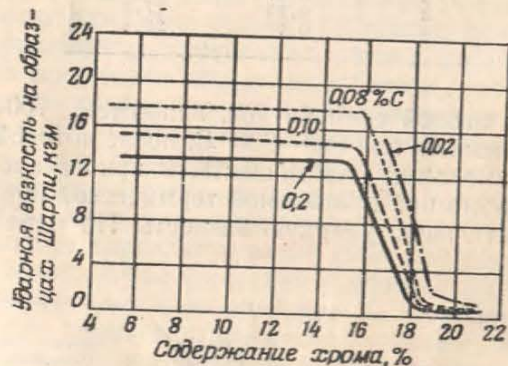


Рис. 42. Зависимость ударной вязкости хромистых сталей от содержания хрома и углерода (Кривобок)

в сторону более высоких температур перегиба на кривой зависимости ударной вязкости от температуры испытания (рис. 43).
Микроструктура. Структура сталей с 15—18% Cr является полностью ферритной только после закалки с температуры ниже

1000°. На микрофотографии (см. рис. 44) показана структура стали с 17% Cr после закалки в воду с 800°; видна ферритная сетка с точками травления, связанными с присутствием карбидов¹.

Сталь, закаленная с температур выше 900° (особенно если температура > 1000°), имеет участки мартенсита; как уже было

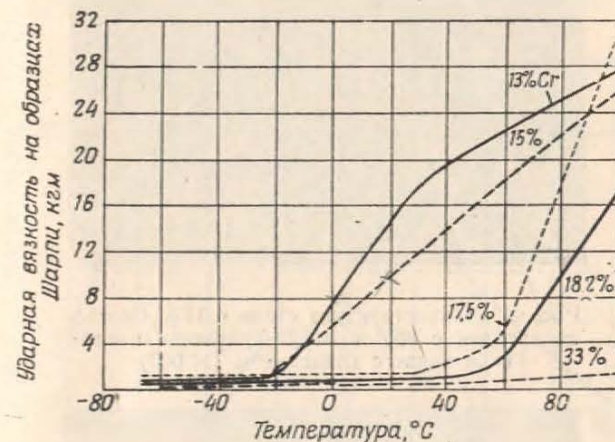


Рис. 43. Зависимость ударной вязкости хромистых сталей от температуры испытания при различном содержании хрома (0,01% C) (Кривобок)

отмечено, твердость металла при этом возрастает. На рис. 45 хорошо видны такие участки в стали с 17% Cr и 0,1% C, закаленной с 1200° в воде; твердость этих участков выше, чем твердость ферритной основы.

Сигма-фаза. При изучении диаграммы железо—хром (стр. 14) было отмечено существование интерметаллического соединения FeCr, называемого сигма-фазой. Эта фаза появляется в сплавах с высоким содержанием хрома во время длительного нагрева при температурах 550—700° C и переходит в раствор при более высоких температурах. Лишь недавно удалось доказать существование сигма-фазы в сталях, содержащих меньше 20% хрома (до 13%). Возникновение сигма-фазы в этих сталях связано с предварительным наклепом и происходит только

¹ Это не сами карбиды, а возникающие вблизи карбидов протравленные места; явление не совсем хорошо изученное. При весьма малом содержании углерода (ниже 0,003%) эти точки травления не появляются.

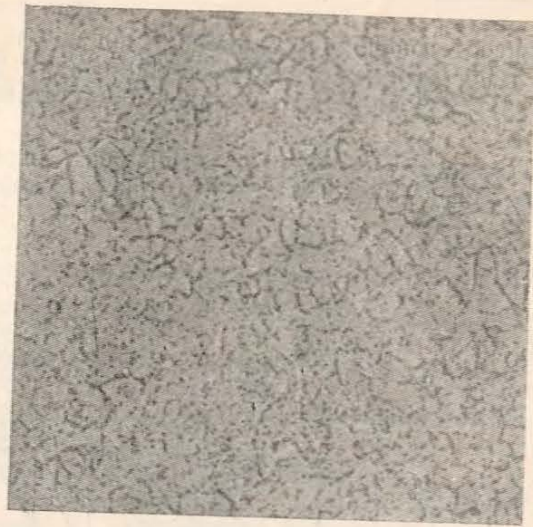


Рис. 44. Микроструктура стали с 17% Cr после закалки с 800° в воду. Травление в царской водке с глицерином (X 600)

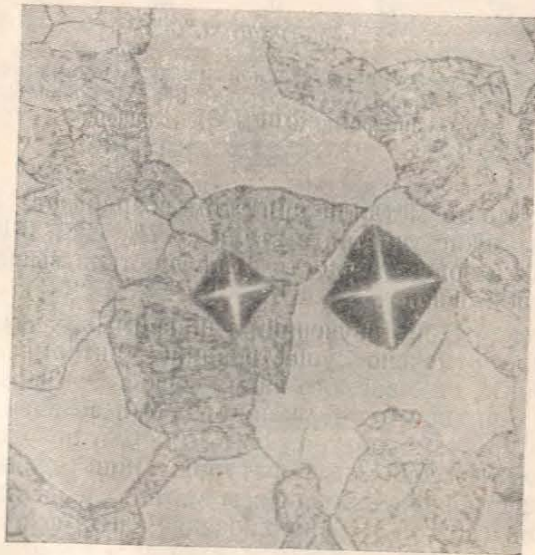


Рис. 45. Микроструктура стали с 17% Cr после закалки с 1200° в воду X 600. Травление в царской водке с глицерином. Микро- твердость ферритных участков 221 Н_v, мар- тенситных — 464 Н_v

после очень длительной выдержки в районе температуры 500° (в течение 10000 час).

Структурное упрочнение при 475°. Это явление, характерное для хромистых сталей, подтверждается испытаниями, результаты которых приведены на кривых рис. 46. Кривая 1 относится к испытаниям, проведенным Митчелом [1] на стали с 16—18% Cr после нагрева в течение 12 дней при указанных на рисунке температурах. Кривая 2 была получена Невеллом (3) в результате

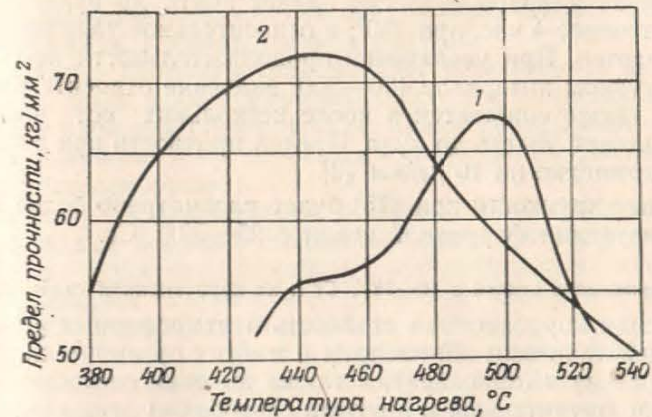


Рис. 46. Упрочнение после нагрева при различных температурах сталей с 16—18% Cr и низким содержанием углерода

400-часового нагрева стали, содержащей 0,07% C, 1,0% Si и 16,96% Cr. Видно, что эти стали после нагрева в течение продолжительного времени в интервале 400—500° C подвергаются значительному упрочнению. Температуры, при которых достигается максимальная твердость, несколько различаются в двух приведенных случаях (495 и 450° C). Считается, что температура, создающая максимальное упрочнение, равна 475°, что и определило название, данное этому явлению. Упрочнение сопровождается существенным снижением вязкости и происходит тем быстрее, чем выше содержание хрома. В сталях с 15—18% Cr, которые представляют наибольший интерес, упрочнение наблюдается после нескольких десятков часов нагрева, но снижение ударной вязкости происходит уже после нескольких часов выдержки.

Для стали, содержащей 0,08% C, 0,4% Si, 16,9% Cr, после 4-часовой выдержки при 450° можно отметить следующие изменения свойств:

	Режим термической обработки	
	800°, воздух	800°, воздух, затем отпуск при 450°, 4 часа
Предел прочности, кг/мм ²	58,4	59,7
Предел текучести, кг/мм ²	33	40
Относительное удлинение, %	22,8	23,6
Ударная вязкость (по Менаже)	12	1,4

Значение ударной вязкости падает почти до нуля после отпуска в течение 4 час. при 450°; а относительное удлинение почти не изменяется. При увеличении продолжительности выдержки в температурном интервале 450—500° значение относительного удлинения также снижается и после нескольких сот часов выдержки может упасть до нуля. Предел прочности при этом повышается примерно на 10 кг/мм² [3].

Явление хрупкости при 475° будет рассмотрено более подробно при изучении ферритной стали с 25—30% Сг.

Применение сталей с 16—18% Сг и их коррозионная стойкость

Хорошая коррозионная стойкость в атмосферных условиях и при воздействии азотной кислоты и многих органических реагентов (см. главу «Коррозия»), а также высокая способность к деформации (штамповкой и другими способами) этих сталей определили широкое применение их в качестве декоративного материала и для изготовления технологического оборудования, например в химической промышленности, в частности азотно-кислотном производстве. С другой стороны, склонность к хрупкости и плохая свариваемость приводят к тому, что часто предпочитают более дорогие аустенитные стали.

Эти стали сохраняют стойкость против окисления до 800—850°; при этих температурах еще не происходит заметного роста зерна. Преимущество этих сталей состоит в том, что окисная пленка имеет коэффициент расширения, почти равный коэффициенту расширения металла, т. е. защитное покрытие хорошо сохраняется при резкой смене температур; это свойство не всегда имеется у хромоникелевых сплавов.

Область применения ферритных сталей с 15—18% Сг в различных коррозионных средах значительно шире, чем мартенситных сталей. Ферритные стали обладают стойкостью во всех реагентах, перечисленных для мартенситных сталей, и, кроме того, еще в следующих средах:

1. *Неорганические кислоты*: азотная кислота всех концентраций ниже или равных 40° по Беме, вплоть до температуры 60—70°; если концентрация кислоты не превышает 50%, то химиче-

вая стойкость удовлетворительная даже при температуре кипения; холодные смеси серной и азотной кислот, когда отношение количества азотной кислоты к серной больше двух; холодная разбавленная фосфорная кислота.

2. *Органические кислоты*: уксусная кислота с концентрацией до 20% и от 70 до 100% при 50° С (концентрации от 20 до 70% вызывают коррозию); муравьиная кислота, холодная при концентрации до 20%; лимонная и винная кислоты, холодные при всех концентрациях.

3. *Растворы солей* (в холодном состоянии): сульфат аммония, сульфат алюминия, раствор квасцов, сульфат железа, соли-окислители: хроматы, хлораты, перманганаты.

4. *Пищевые продукты*: рекомендуется применять ферритные хромистые стали взамен мартенситных в тех случаях, когда механические свойства (твердость) не имеют принципиального значения. В особенности это относится к различной кухонной посуде и к столовым приборам.

5. *Коррозия в атмосферных условиях*: ферритные хромистые стали обладают хорошей стойкостью против атмосферного воздействия, но в условиях некоторых промышленных атмосфер и морского воздуха становятся недостаточно стойкими; они часто применяются в декоративных целях.

6. *Морская вода*: стойкость ферритной стали в морской воде достаточно высокая, когда вода не является стоячей и при отсутствии организмов морской фауны и флоры. Влияние гальванической пары при соприкосновении с медными сплавами является очень слабым по сравнению с тем, что наблюдается у мартенситных сталей с 13% Сг.

Добавки различных элементов в ферритные стали с 15—18% Сг

В ферритную сталь с 15—18% Сг и содержанием углерода, меньшим 0,10%, часто вводят различные добавки для улучшения механических свойств и повышения сопротивления коррозии.

Никель, которым легируют сталь с 15—18% Сг, сильно изменяет её структуру; при содержании 2% Ni структура становится мартенситной после нагрева при 700—900° с последующим воздушным охлаждением.

Добавка меди вызывает аналогичные изменения. Обычно вводят не более 1% Cu; при таком содержании медь не влияет на способность к горячей деформации и повышает сопротивление коррозии, а также улучшает жидкотекучесть, что позволяет получать хорошие отливки. Одновременное легирование кремнием и медью рекомендуется для стали с 16% Сг. Стали с 1% Si после длительной выдержки при высокой температуре претерпевают полиморфное превращение; точка превращения определена недостаточно точно. Сталь слегка упрочняется при за-

калке в масле с температуры 850° и отпуске при 675° ; при этом предел прочности достигает 58 кг/мм^2 , а предел текучести 39 кг/мм^2 . Сталь принадлежит скорее к мартенситной группе.

Никель и медь, применяемые в качестве добавок в хромистые ферритные стали, являются гамма-образующими элементами и проявляют тенденцию к изменению структуры сталей, способствуя образованию переменных количеств мартенсита или аустенита. Кремний, который является альфа-образующим элемен-

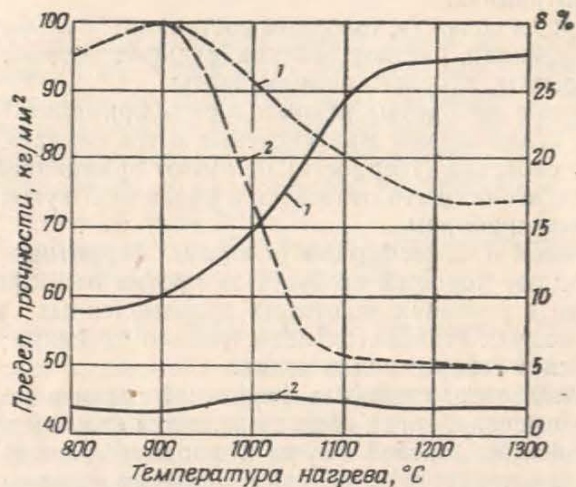


Рис. 47. Влияние титана на удлинение (— — —) и предел прочности (—) стали:
1 — 0,08% С, 16,9% Cr; 2 — 0,055% С, 16,7% Cr, 0,38% Ti

том, добавляется в количествах, не достаточных для преодоления влияния этих элементов.

Иные добавки вводят с целью усилить ферритный характер рассматриваемых сталей. При введении 0,5% Ti в сталь с 17% Cr и 0,07% С, последняя теряет способность к неполной закалке после нагрева до температуры выше 1000° . В то же время исчезает хрупкая мартенситная зона вблизи сварного шва и таким образом свариваемость стали улучшается. Последнее обстоятельство определяет назначение добавки титана.

На рис. 47 и 41 приведены характеристики прочности и удлинения 17%-ных хромистых сталей с титаном и без него. Добавка титана вызывает снижение предела прочности, который не изменяется с повышением температуры нагрева; в то же время относительное удлинение сохраняется на достаточно высоком уровне. В противоположность этому ударная вязкость получается низкой независимо от режимов термической обработки; величина удар-

ной вязкости становится близкой к этим значениям для сталей с 30% Cr (см. ниже). Ударная вязкость несколько повышается, когда испытание производится при температуре выше 200° (см. рис. 48); ударная вязкость сталей с титаном значительно выше.

Испытания на свариваемость (сварка электродами из хромо-никелевого аустенитного сплава) показали, что добавка титана

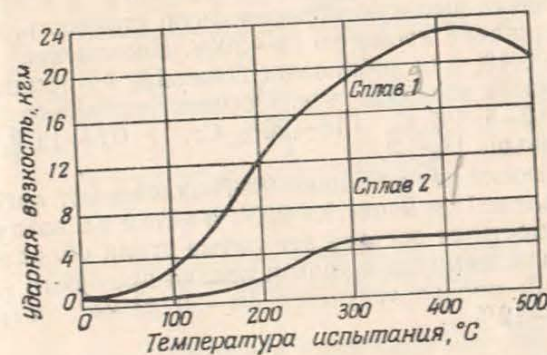


Рис. 48. Зависимость ударной вязкости от температуры испытания после закалки от 1300°
1 — 0,08% С, 16,9% Cr; 2 — 0,055% С, 10,7% Cr, 0,38% Ti

приводит к необходимости применять дуговую, а не автогенную сварку, при которой возникает слишком широкая зона нагрева с чрезмерно крупным зерном. Действительно, титан предотвращает хрупкость, связанную с образованием мартенсита, но не препятствует росту зерна. В случае применения дуговой сварки зона, где происходит увеличение размера зерна, является слишком узкой, чтобы представлять опасность. Ниобий и тантал играют роль, аналогичную титану.

Добавка молибдена увеличивает стойкость ферритных сталей с 15—18% Cr в органических кислотах. Сталь, содержащая 17% Cr и 2% Mo, сопротивляется действию кипящей уксусной кислоты при всех концентрациях; при отсутствии молибдена химическая стойкость при этой температуре очень понижена. Молибден вводят с целью повысить стойкость в кипящих растворах лимонной и винной кислот.

Иногда вводят селен, который в количестве выше 0,07% улучшает обрабатываемость стали с 15—18% Cr. Однако улучшение обрабатываемости при таком легировании сопровождается некоторым снижением коррозионной стойкости, что в ряде случаев может быть нежелательным.

Всё сказанное относится к кованным или катаным сталям. Состав литых ферритных сталей обычно несколько изменяют для улучшения их жидкотекучести. При отливке тонкостенных деталей из ферритной стали обычного состава (0,10—0,12% С и 16—18% Сг) для получения качественных отливок приходится значительно повышать температуру отливки, что вызывает сильный рост зерна. Для улучшения литейных свойств необходимо повысить содержание углерода до 0,2—0,3% и в то же время, чтобы сохранить высокую коррозионную стойкость, следует увеличить содержание хрома до 18—20%. Повышение содержания углерода до 0,4% или добавление более 1% Ni придает этим сталям способность закаливаться. Обычно выбирают следующий состав: 0,2—0,3% С, 18—20% Сг, 0,5—1,0% Si, 0,3—0,7% Mn, меньше 1% Ni.

Отливки после нагрева при $\sim 850^\circ$ охлаждают либо на воздухе, либо медленно (в печи) до 600° , а затем на воздухе [1].

В зависимости от состава эти литые стали обладают следующими механическими свойствами: предел прочности при разрыве 55—75 кг/мм²; предел текучести 40—50 кг/мм²; относительное удлинение 5—12%.

2. Стали с 25—30% Сг

Стали с 25—30% Сг отличаются тем, что являются полностью ферритными, т. е. не приобретают упрочнения даже после закалки с очень высоких температур; исключение составляют резкие условия охлаждения, например закалка в воде тонких сечений.

Термическая обработка, применяемая для этой стали, состоит в нагреве до 800—900°, выдержке и последующем охлаждении на воздухе или в воде (в зависимости от сечения детали). Быстрое охлаждение необходимо для того, чтобы избежать хрупкости, возникающей при температуре 475°. Вместе с тем стали этого типа не совсем лишены способности закаливаться.

Как уже указывалось, если закалывать тонкие стержни диаметром 5 мм. то на изготовленных из них маленьких образцах можно наблюдать значительное упрочнение [4]. На рис. 49 видно, что при повышении температуры закалки с 800 до 1200° предел прочности соответственно изменяется от 52 до 90 кг/мм². Упрочнение сопровождается резким падением вязкости; относительное удлинение, которое составляет 30% после закалки с 900°, становится почти равным нулю после закалки с 1200°. Если сталь после закалки с 1200° подвергнуть отпуску, то с повышением температуры можно наблюдать постепенное разупрочнение (исключение составляет подъем твердости около 500°). Исходная твердость и вязкость восстанавливаются при отпуске на 700° (рис. 50). Все эти свойства были определены на микромашине Шевена-

ра при испытании на очень малых закаленных образцах; полученные значения вообще характерны для закаленных сталей. Остается предположить, что даже в этих ферритных сталях с

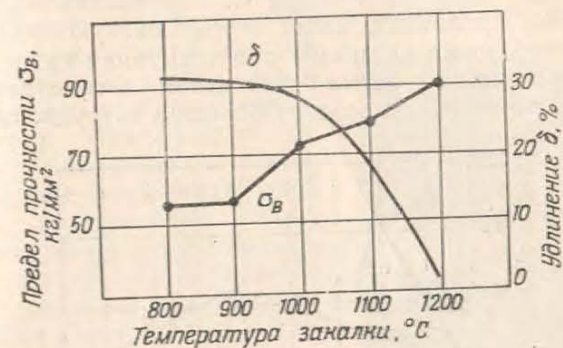


Рис. 49. Упрочнение ферритной стали с 25% Сг и 0,03% С после закалки в воду

25% Сг и низким содержанием углерода выше 950° образуется небольшое количество аустенита, который при быстром охлаждении превращается в мартенсит. Образование мартенсита возможно только при очень резкой закалке.

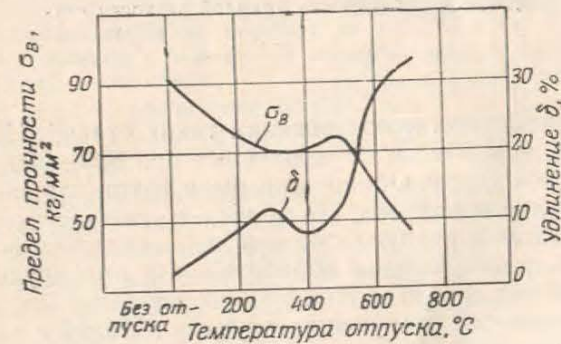


Рис. 50. Влияние отпуска на прочность ферритной стали с 25% Сг, закаленной от 1200°

По-видимому, упрочнение связано с присутствием в стали кислорода, азота, водорода и углерода, так как при закалке с 1200° стали с 25% Сг, выплавленной в вакууме (в сплаве не было замечено следов перечисленных газов, а содержание углерода составляло 0,002%), ни повышения твердости, ни падения относительного удлинения не наблюдалось [4].

Как было отмечено, чувствительность к надрезу хромистых ферритных сталей очень велика независимо от термической обработки, которой они подвергались.

Так, сталь с 25% Cr и 0,03% C, изготовленная в обычных промышленных условиях, имеет очень низкую ударную вязкость (например, ниже 1 кгм/см^2) при испытании надрезанных образцов независимо от режима охлаждения с температур 800—1200°. Это обстоятельство создает большие затруднения при ши-

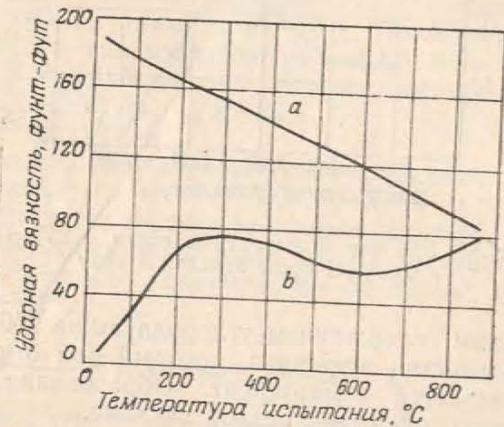


Рис. 51. Зависимость ударной вязкости стали с 27% Cr от температуры испытания: а — гладких образцов; б — образцов с надрезом

роком промышленном использовании таких сталей. Ненадрезанные образцы, термически обработанные при 800—900°C, хорошо сопротивляются удару. Обнаруживаемая хрупкость зависит в основном от глубины надреза. На практике эта чувствительность к надрезу приводит к разрушению при наличии дефектов поверхности, царапин, рисок, следов обработки или при неудовлетворительной конструкции деталей, имеющих слишком острые углы и переходы. Опасность разрушения хрупких деталей с гладкой поверхностью, получаемых, например, при волочении или холодной прокатке, гораздо меньше.

Чувствительность к надрезу уменьшается с повышением температуры испытания, и, начиная с 200°, ударная вязкость становится достаточно высокой. На рис. 51 (по данным Невелла) приведены кривые температурной зависимости ударной вязкости стали с 27% Cr, полученные при испытаниях гладких и надрезанных образцов. В то время как значения ударной вязкости, полученные при испытаниях гладких образцов, непрерывно уменьшаются с повышением температуры испытания, для образцов с

надрезом они очень малы уже при обычной температуре, но быстро повышаются, оставаясь почти постоянными во всем интервале температур испытания, за исключением слабого снижения в районе 500—600°.

Исчезновение чувствительности к надрезу при нагреве представляет положительный фактор при использовании сталей этого типа для работы при повышенных температурах. Лишь совсем недавно были высказаны некоторые предположения о причинах этой хрупкости, свойственной хромистым сталям. В работах Гохмана, доказано, что хрупкость главным образом, связана с присутствием следов таких элементов, как углерод, кислород, азот. Изучение проводилось на двух сталях.

1. Исходная сталь (А): 25% Cr, 0,030% C, 0,055% O₂, 0,055% N₂.

2. Сталь, переплавленная в вакууме (В): 25% Cr, 0,002% C; 0,002% O₂, 0,005% N₂.

Сталь А, закаленная с 900 или 1200°, обладала ударной вязкостью 0,3—0,6 кгм/см^2 , т. е. обычной для сталей этого типа;

сталь В после обработки по тем же режимам имела ударную вязкость 30 кгм/см^2 .

На рис. 52 приведена фотография изломов трех образцов стали с 25% Cr после испытания на ударную вязкость. Нижний образец изготовлен из стали, выплавленной в вакууме, два других — из обычной промышленной стали; содержание углерода в стали 0,03%. Образцы обычной стали очень хрупкие после закалки и с 900 и с 1200° имеют кристаллический излом с плоскими гранями; последние отчетливо видны в изломе образца, закаленного с 1200° (сильно выросшее зерно). Образец стали, переплавленной в вакууме даже при закалке с 1200°, имеет волокнистый излом и ударную вязкость, более высокую, чем самые вязкие аустенитные хромоникелевые стали типа 18-8.

Для исследования причин хрупкости в сталь В вводили добавки различных элементов. Испытания показали, что все три элемента — углерод, кислород и азот — действуют в одном и том же

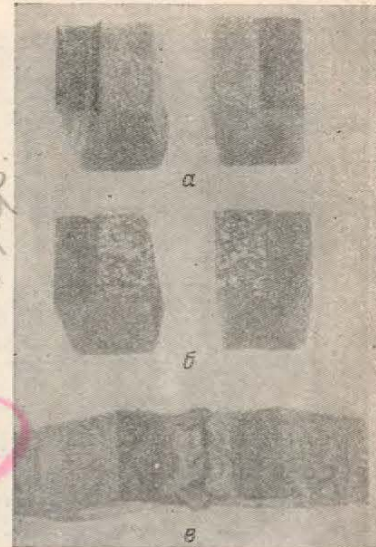


Рис. 52. Вид излома после испытания на ударную вязкость сталей с 25% Cr: а — сталь с 0,03% C, закаленная от 900°; б — та же сталь, закаленная от 1200°; в — сталь, выплавленная в вакууме и закаленная от 1200°

направлении, и добавка каждого из них может вызвать хрупкость. Влияние этих элементов сказывается в смещении переходной зоны между вязким и хрупким состоянием в область более высоких температур (см. рис. 53).

В ферритных сталях с 25—30% Сг после нагрева до температуры 950° и выше может наблюдаться межкристаллитная корро-

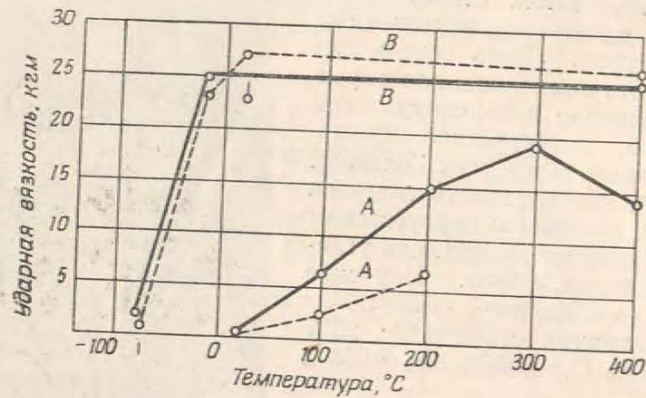


Рис. 53. Ударная вязкость стали с 25% Сг, выплавленной обычным способом (А) и в вакууме (В):

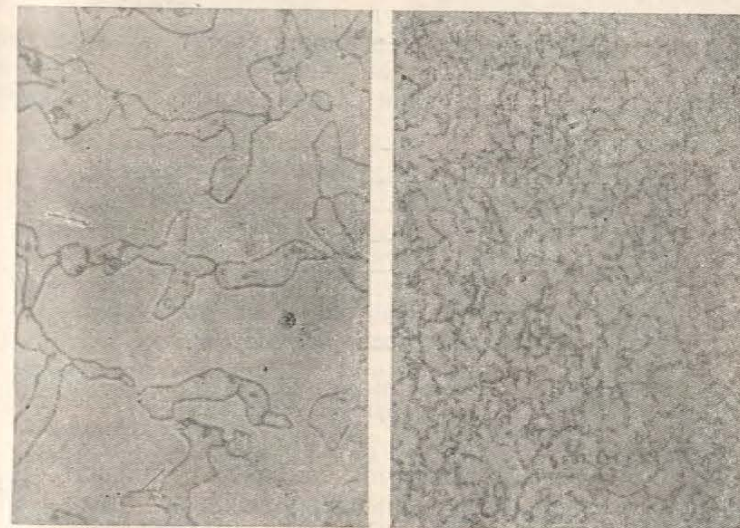
— закалка от 900° в воде;
- - - закалка от 1200° в воде

зия, что также связано с присутствием углерода и водорода. Этот вопрос будет рассмотрен более детально при изучении сопротивления коррозии этих сталей (в главе III).

Сигма-фаза

Если в сталях с содержанием менее 20% Сг сигма-фаза появляется только в особых случаях, например, после очень длительной выдержки при температурах около 600°, то в сталях с 25—30% Сг образование ее происходит значительно легче. Образование этой немагнитной фазы, твердой и хрупкой, протекает весьма медленно в чистых железохромистых сплавах, по крайней мере, если они не подвергнуты предварительно холодной деформации. Возникновение сигма-фазы ускоряется при добавках никеля, марганца или кремния. Этот процесс протекает тем быстрее, чем ближе температура к верхнему пределу устойчивости фазы. Нагревание при более высокой температуре превращает сигма-фазу в феррит. С исчезновением сигма-фазы устраняется хрупкость; так, нагревание в течение нескольких часов при 800° или в течение 30 мин. при 850° позволило восстановить вязкость металла с 27% Сг, ставшего хрупким в результате многоме-

сичной выдержки при 550°, приведшей, как показал рентгеноанализ, к образованию сигма-фазы (по данным Бейна и Гриффитса). Это соединение можно обнаружить и обычными металлографическими исследованиями. На рис. 54 показана структура стали с 27% Сг после выдержки в течение 131 дня



а

б

Рис. 54. Сигма-фаза в стали с 27% Сг после выдержки в течение 3144 час. при 550°. Травление в царской водке (Невелл):
а — $\times 1000$; б — $\times 200$

(3144 час.) при 550° С. Сигма-фаза образует сетку по границам зерен, отчетливо видимую после слабого травления в царской водке; выделения сигма-фазы сильно окисляются при увеличении продолжительности травления до 10 сек. Образование сигма-фазы сопровождается ростом твердости и снижением характеристик пластичности, что особенно заметно при комнатной, но обнаруживается также и при повышенных температурах.

Структурное упрочнение при 475° С

Изменение свойств металла, наблюдаемое после нагревания при 475°, весьма ярко выражено в сталях с 25—30% хрома, где оно возникает уже после нескольких часов выдержки. Наблюдается рост твердости и главным образом падение вязкости, которое иногда имеет место даже и без изменения твердости. Поскольку эти стали обычно имеют очень низкую ударную вязкость, то падение ее нельзя характеризовать упрочнением при 475°:

его можно обнаружить по снижению относительного удлинения при испытании на разрыв или по изменению угла разрушения при испытании на изгиб. Меняются и другие свойства: установлено уменьшение удельного объема, электрического сопротивления и рост коэрцитивной силы (соответственно рост твердости) [5].

Влияние продолжительности нагрева при 475° показано на рис. 55 (по данным Невелла). Твердость растет в течение приблизительно тысячи часов, после чего остается постоянной. Упрочнение зависит от предварительной термической обработ-



Рис. 55. Влияние продолжительности нагрева при 475° на твердость ферритной стали с 27% Cr

ки сплава. Бандель наблюдал, что повышение температуры нагрева под закалку до 1200° уменьшает упрочнение при 475° по сравнению с закалкой от 900°. Он приписывает это влияние уменьшению количества зародышей — гомогенизации металла (за счет диффузии сегрегаций). Заметим, наконец, что это упрочнение сопровождается увеличением склонности к межкристаллитной коррозии.

Упрочнение при 475° было в течение нескольких лет предметом тщательного изучения; изучению этого явления посвящены работы Бекетта [6], Кривобока [7], Ридриха и Лойба [8], Банделя и Тофаута [9], Невелла [10] и др. Последние три исследователя связывают возникновение этого упрочнения с образованием интерметаллического соединения железо—хром (сигма-фазы). Изменение решетки и перегруппировка атомов, которые предшествуют появлению выделений сигма-фазы, становятся возможными только при повышенной температуре. Изучение структуры рентгеновским методом не обнаруживает присутствия этой фазы после нагрева в течение тысячи часов при 475°, ее удалось выявить лишь при повышении температуры до 540°.

Образование сигма-фазы приводит к появлению новых линий на рентгенограмме, в то время как структурное упрочнение при 475° вызывает только расширение линий исходной структуры. Кроме того, структурное упрочнение вызывает слабое повышение магнитного насыщения, тогда как образование немагнитной сиг-

ма-фазы должно было бы создавать резкое падение магнитного насыщения. Наконец, явление упрочнения, возникающее при 475°, исчезает при температурах, когда появления сигма-фазы еще не наблюдается. Связь между этим явлением и сигма-фазой остается спорной.

Металлографическое исследование структуры не дает возможности установить причину этого явления. Установлено только утолщение границ зерен и иногда появление двойников или линий сдвига, что можно приписать напряжениям, вызванным изменением объема.

Работы по исследованию влияния отдельных элементов не привели еще к окончательным выводам. Установлено только, что фосфор оказывает вполне определенное охрупчивающее влияние, что дает возможность сопоставить это явление с отпускной хрупкостью конструкционных сталей; однако в настоящий момент можно лишь проводить приблизительную аналогию между этими двумя явлениями. Удаление основных примесей при плавке в вакууме позволяет получать хромистые ферритные стали, которые после предварительной закалки с 1200° слабо упрочняются и не обнаруживают уменьшения относительного удлинения после длительной выдержки при 475° [4]. Но, независимо от предварительной термической обработки, удаление примесей не устраняет ни падения ударной вязкости, ни восприимчивости к межкристаллитной коррозии.

На рис. 56 для стали с 25% Cr, выплавленной в вакууме, показано изменение предела прочности и ударной вязкости в зависимости от температуры при продолжительности нагрева 100 час. Отметим, что только вакуумная плавка дает возможность получить особо чистые сплавы с очень высокими начальными значениями ударной вязкости. Интересно, что падение ударной вязкости обнаруживается в более широком температурном интервале, чем упрочнение при 475°, определенное по значениям предела прочности.

Что касается хрупкости при более высоких температурах (при 600—700°), то можно предположить, что причина этой хрупкости в выделении очень небольшого количества интерметаллического соединения — сигма-фазы. Тот факт, что наблюдается падение ударной вязкости без изменения других характеристик пластичности, позволяет предполагать, что здесь происходит какое-то наложение различных явлений, аналогичное тому, которое имеет место при отпускной хрупкости конструкционных сталей.

Следует напомнить, что из четырех элементов (углерод, азот, водород и кислород), способствующих появлению хрупкости при 475°, кислород действует наиболее сильно. Это наблюдение можно сопоставить с недавней гипотезой Цапфа [5], который предположил, что кислород может играть решающую роль в этих явле-

ниях. Учитывая, что растворимость кислорода в хrome значительно больше, чем в железе, Цапф считает, что образование окиси хрома при выдержке в определенном температурном интервале приводит к появлению хрупкости. Это хорошо согласуется с тем фактом, что растворимость кислорода при нагреве и максимальная температура, при которой обнаруживается структурное упрочнение, одинаково возрастают с ростом содержания хрома.

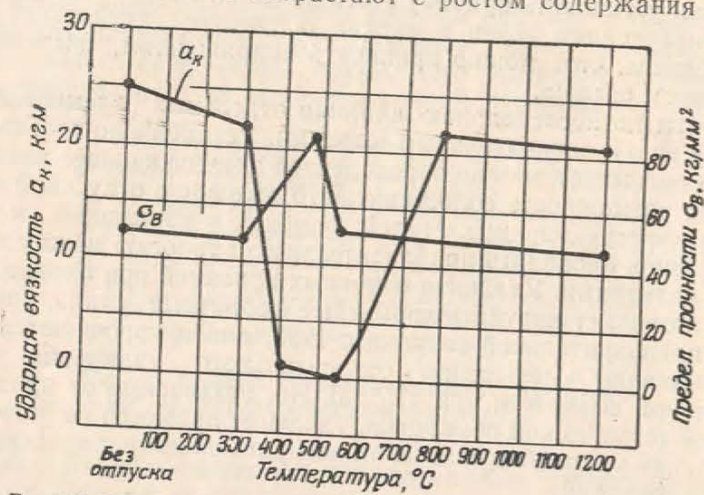


Рис. 56. Влияние 100-часового нагрева при температурах от 300 до 1200° на свойства ферритной стали с 25% Cr без углерода, выплавленной в вакууме (предварительно закалена от 900° в воду)

Гипотезе Цапфа противоречит тот факт, что самые эффективные раскислители не в состоянии устранить восприимчивость к структурному упрочнению. Необходимы новые исследования в этой области. Единственный вывод, который можно сделать, состоит в следующем: если все прежние попытки обнаружить влияние какого-либо элемента оказались неудачными, то это следует объяснить тем, что изучаемое явление связано с присутствием очень малых (гомеопатических) количеств элементов, значительно меньших, чем те, которые принимали во внимание до сих пор¹.

Металлографическое исследование структуры

Металлографическое изучение ферритных сталей с 25—30% Cr позволяет объяснить некоторые особенности их свойств.

¹ Работы последних лет, в которых применялись физические методы исследования (в частности, определение термоэлектродвижущей силы, коэрцитивности и др.) показали, что хрупкость при 475° связана с явлениями упорядочения в хромистом феррите (прим. ред.).

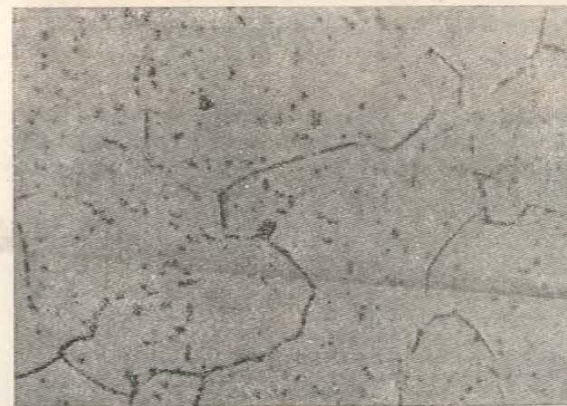


Рис. 57. Микроструктура стали с 25% Cr, закаленной с 900° в воду. Электролитическое травление в щавелевой кислоте. $\times 600$

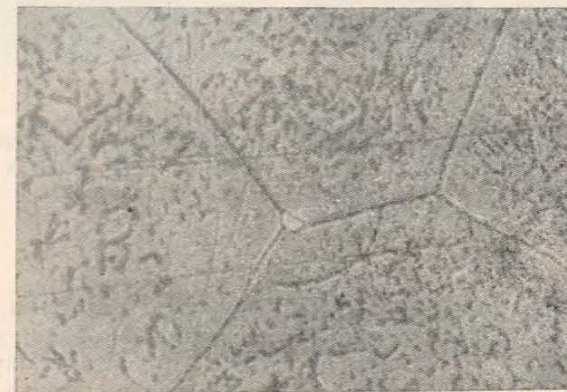


Рис. 58. То же, что на рис. 57, закалка с 1200° в воду. $\times 600$

На рис. 57 и 58 приведены структуры сталей с 25% Сг и 0,03% С, закаленных от 900 (рис. 57) и 1200° (рис. 58). После электролитического травления в щавелевой кислоте при увеличении 600 видны дисперсные выделения карбидов внутри зерен и по их границам в стали, закаленной с 900°. После закалки с 1200° по гра-



Рис. 59. То же, что на рис. 58. Травление в царской водке с глицерином. $\times 600$



Рис. 60. То же, что на рис. 58 после отпуска при 600° в течение одного часа. $\times 600$. Электролитическое травление в щавелевой кислоте

ницам зерен наблюдается присутствие фазы, которая выявляется более четко при травлении в смеси царской водки с глицерином (см. рис. 59). Эта фаза возможно является мартенситом. Внутри зерен наблюдаются фигуры травления, менее многочисленные вблизи границ; их можно сравнить с «прожилками», наблюдаемыми в очень мягком железе.

Очень непродолжительный нагрев (1 час) в интервале между 500 и 1000° С после закалки с 1200° вызывает структурные изменения, прогрессирующие с ростом температуры. При 500° видимых изменений почти нет. При температурах от 600 до 700° наблюдается исчезновение слабо травящейся зоны вблизи границ и выпадение карбидов по всему шлифу (см. рис. 60).

Начиная от 800° вдоль границ вновь появляется свободная от карбидов зона, которая увеличивается с повышением температуры (см. рис. 61).

Следует отметить, что раздвоение границ, прожилки и выделения не наблюдаются в сплавах, в которых примеси углерода,

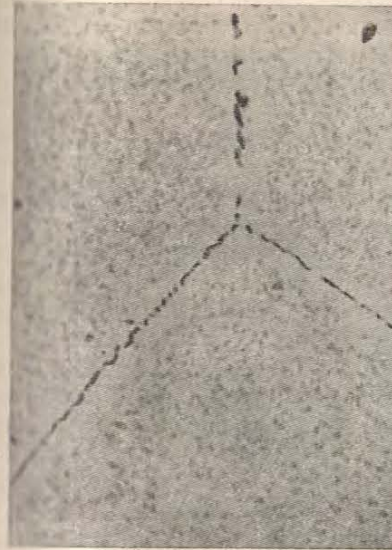


Рис. 61. То же, что на рис. 58, выдержка при 900° один час. $\times 500$



Рис. 62. Микроструктура стали с 25% Сг, выплавленной в вакууме, после закалки с 1200° в воду. Электролитическое травление в щавелевой кислоте. $\times 500$

кислорода, азота были почти устранены вакуумной плавкой (рис. 62). Углерод, азот и водород вызывают раздвоение границ после закалки с 1200°, а углерод, кроме того, приводит к появлению выделений.

Таким образом, так же как и только что описанная хрупкость, особенности микроструктуры, наблюдаемые в хромистых ферритных сталях, не являются присущими этим сплавам, но обусловлены наличием определенных примесей. Пока еще не ясно, каков механизм влияния этих примесей.

Исследование структуры показывает, что после закалки с 1200° появляется новая фаза по границам зерен; упрочнение после быстрого охлаждения с этой температуры аналогично тому, которое возникает в результате обычной закалки. Это заставляет

предположить, что фаза, выделившаяся на границах, представляет собой мартенсит. Присутствие в структуре последнего подтверждается, кроме того, перегибами на дилатометрических или магнитных кривых при 350° . При изучении сплавов на термоманометре Шевенара [11] удалось обнаружить явную гетерогенность сплава: в ферритной стали с 25% Cr, выплавленной обычным способом, и содержащей, следовательно, примеси, после закалки с 1200° значения точки Кюри меняются от 610 до 700° , что соответствует колебаниям содержания хрома от 25 до 15%. Таким образом, при закалке с 1200° в сплаве возникает неоднородность.

Это рассеяние значений точки Кюри исчезает после переплавки сплава в вакууме.

Естественно допустить, что в присутствии примесей, в частности углерода, происходит местное обогащение этими элементами, что и вызывает образование аустенита по границам зерен; при резком охлаждении этот аустенит переходит в мартенсит. Надо иметь в виду, что углерод и азот известны своим гамма-образующим действием.

Явление гетерогенизации, возникающее в процессе обработки при высоких температурах, достаточно хорошо объясняется теорией, разработанной Коломбье [12], вслед за Бенедиксом. Эта теория предполагает, что на поверхности раздела зерен твердого раствора (т. е. вдоль границ) существует поверхностное натяжение, которое вызывает явления обеднения или обогащения, аналогичные тем, которые были изучены Гиббсом на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Гамма-образующие элементы, такие как углерод, азот, водород, растворенные в феррите, концентрируясь по границам зерна, вызывают в этих участках появление аустенита.

Распределение хрома между двумя твердыми растворами происходит по закону распределения в зависимости от его растворимости в аустените и феррите; обычно меньшее содержание хрома имеет место в аустените.

Эта теория объясняет некоторые наблюдения при исследовании структур. Она объясняет также чувствительность к межкристаллитной коррозии, возникающую в результате обеднения хромом межкристаллитной аустенитной зоны. Но для объяснения явлений хрупкости недостаточно предположить существование этой неоднородности. Действительно, в работе Гохмана показано, что излом ферритных хромистых сталей носит внутрикристаллический характер: хрупкость нельзя, следовательно, объяснить только наличием межкристаллитной мартенситной прослойки. Можно предположить, что неоднородность возникает не только по границам зерен, но и на всех нарушениях (искажениях) кристаллической решетки, в частности, на грани-

цах блоков мозаики. Это обобщение согласуется с наблюдениями и в других областях металлографии (см. ранее цитированную работу Коломбье).

Изучение изломов фрактографическим методом позволило Цапфу [13] сделать интересные наблюдения на ферритной стали с 28,7% Cr; эти явления еще не получили окончательного объяснения (см. рис. 63). Цапф обнаружил в изломе правиль-

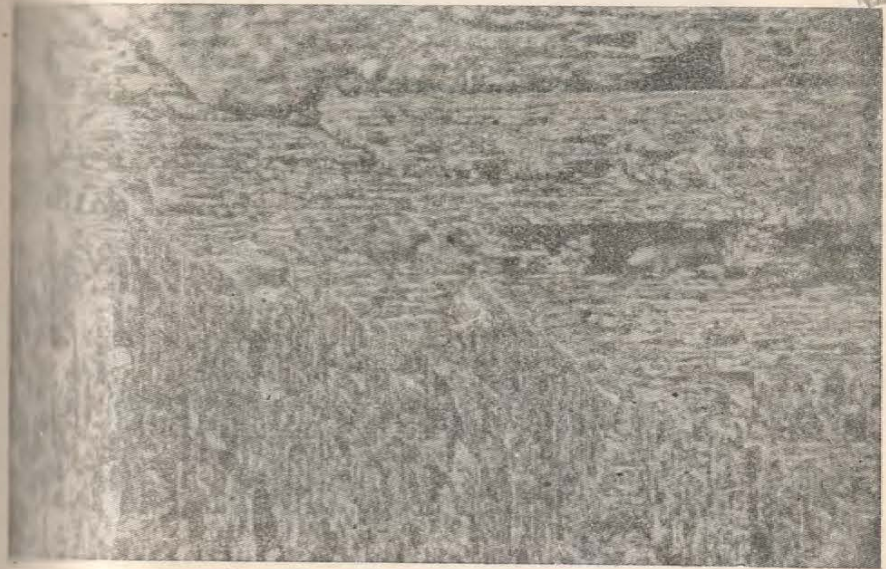


Рис. 63. Вид излома ферритной стали с 28,7% Cr (Цапф)

ную сетку, что говорит о развитии излома вдоль плоскостей скольжения, направленных под углами 45° и 90° ; он также отмечает, что при визуальном исследовании можно обнаружить присутствие карбидов.

Добавки различных элементов

Обычно в ферритных сталях с 25—30% Cr присутствует до 0,3% C. Более высокое содержание углерода затрудняет горячую обработку давлением. В литых сталях может быть до 2—3% C (хромистые чугуны): нормальное содержание углерода в литых сталях составляет 0,5%. Подобные стали имеют двухфазную ферритно-карбидную структуру, причем карбиды часто образуют междендритную сетку (см. рис. 64). После дли-

тельной выдержки при высокой температуре вокруг карбидных включений может образоваться аустенит.

Углерод, по-видимому, не оказывает ухудшающего влияния на сопротивление окислению сталей с высоким содержанием хрома, применение которых обусловлено, главным образом, как раз высокой окалиноустойчивостью.



Рис. 64. Микроструктура стали с 25% Cr и 0,5% С. Травление в царской водке с глицерином. $\times 600$

Азот в основном вводят для измельчения зерна; добавление азота в литые стали положительно влияет на структуру при кристаллизации. В кованных или катаных сталях добавка азота повышает пластичность после термической обработки и улучшает обрабатываемость стали в горячем и холодном состоянии. Обычно содержание азота составляет 0,12—0,25%.

Невелл приводит характерные данные (см. табл. 3), согласно которым добавка азота полностью устраняет хрупкость, создаваемую после закалки с 1100°.

Фирма «Babcock et Wilcox Tube» вводит азот в выпускаемые ею ферритные стали, предназначенные для изготовления труб.

Некоторые исследователи рекомендуют подвергать сталь с добавкой азота закалке с 1050—1200° для получения аустенит-

Таблица 3

C %	Cr %	N ₂ %	Режим термической обработки	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²	Удлинение %
0,14	25,5	0,05	875° С, 8 час, вода . . .	38	53	35
0,14	25,5	0,05	875° С, 8 час, вода + 7 дней при 1100°	?	27	0
0,15	25,08	0,22	875° С, 8 час, вода . . .	35	55	31
0,15	25,08	0,22	875° С, 8 час, вода + 7 дней при 1100°	41	59	34

ной структуры вместо феррито-карбидной, так как присутствие заметных количеств аустенита сильно повышает вязкость.

В этой связи следует отметить, что присутствие в ферритных хромистых сталях небольших количеств азота вызывает хрупкость после термической обработки из-за образования межкристаллитной прослойки аустенита, превращающегося в мартенсит при закалке. Более высокое содержание азота благоприятно вследствие изменения состава аустенитной фазы, которая становится стабильной и не претерпевает превращения в мартенсит при охлаждении.

Влияние азота усиливается при добавлении 1—3% Ni, который также является гаммаобразующим элементом.

Введение до 4% Ni и одновременно 1,5% Mo улучшает коррозионную стойкость в определенных средах, в частности в сернистых растворах в бумажной промышленности, а также в уксусной или фосфорной кислоте. Но эти стали перестают быть чисто ферритными и переходят в группу аустенитно-ферритных сталей, о которых будет сказано ниже.

Отметим, что добавка никеля способствует образованию сигма-фазы во время выдержки в температурном интервале 600—700°.

Коррозионная стойкость и применение ферритных сталей с 25—30% Cr

Ферритные стали с 25—30% Cr применяют главным образом благодаря их высокому сопротивлению окислению при нагреве и коррозионной стойкости в парах сернистых соединений при высокой температуре; к этому мы вернемся в главе «Окисление при высокой температуре». Применение этих сталей во влажных коррозионных средах ограничено. Стойкость их в азотной кислоте почти такая же, как и аустенитных сталей типа 18-8, но выше, чем ферритных с 17% Cr. Стойкость в органических кислотах

также выше, чем ферритных сталей с меньшим содержанием хрома; в морской воде обнаруживается одинаковая стойкость.

Трудность технологической обработки, особенно сварки, и чувствительность к надрезу ограничивает применение сталей этого класса в котельных установках. Но, принимая специальные меры предосторожности (окончание эксплуатации при относительно низкой — ниже 450° — температуре, отсутствие надрезов и т. п.), эти стали можно с успехом применять в виде кованных и катаных деталей в азотно-кислотной промышленности, в уксусно-кислых средах, в серной и азотной кислотах и морской воде. Для работы в этих средах можно применять также литые ферритные стали с 25—30% Cr.

Основные промышленные ферритные стали

Практически нержавеющие ферритные стали относят к одному из двух типов: с 17% Cr или с 25% Cr, хотя и существуют стали с 12—14% Cr и добавкой $0,3 \div 4\%$ Al.

I. Сталь с 17% Cr	
Французская номенклатура	Z10 C17 (0,10% C; 1% Cr)
Американский стандарт	AISI 430 (<0,12% C; 14—18% Cr)
Немецкий стандарт	4016X8 Cr17 (<0,1% C; 15,5—17,5% Cr)
То же	4501X8 CrTi17 (<0,1% C, 17—18% Cr; Ti > 7 × C%)
Шведский стандарт	SIS 2320 (<0,10% C; 18% Cr)

В Соединенных Штатах и в Германии существует «сталь для резания» (автоматная высокохромистая сталь) с добавкой фосфора, серы или селена. Эта сталь может с успехом заменить во многих случаях аустенитную сталь типа 18-8, в частности для декоративных целей, для изготовления кухонной посуды, в холодильных установках и т. д.

2. Сталь с 25% Cr

Французская номенклатура	Z20 C25 (<0,25% C; 25% Cr)
Американский стандарт	AISI 446 (<0,35% C; 23—27% Cr)
Немецкий стандарт	4084X8Cr28 (<0,10% C; 27—29% Cr)
Шведский стандарт	2322 (<0,25% C; 25% Cr)

Эти стали применяют главным образом в тех случаях, когда требуется высокое сопротивление окислению при повышенных температурах.

В. АУСТЕНИТНЫЕ СТАЛИ

В сталях, которые мы до сих пор изучали, хром был единственным легирующим элементом, присутствующим в значительном количестве. Эти же сплавы при добавлении в них достаточного количества никеля образуют новый тип сталей, называемых

аустенитными. Они сохраняют при комнатной температуре аустенитную структуру, которая в обычных сталях наблюдается только при температурах выше точки превращения.

Аналогично ферритным аустенитные стали не имеют превращений, по крайней мере, при температуре выше комнатной. Эти однофазные сплавы способны растворять при нагревании значительные количества углерода и сохранять его при резком охлаждении. В сталях, в которых содержание никеля, как правило, колеблется между 8 и 25%, образующийся аустенит в отличие от феррита¹ является немагнитным. Отсутствие точки превращения делает эти стали восприимчивыми к росту зерна; в процессе нагрева при повышенных температурах в аустенитной стали термической обработкой нельзя добиться измельчения зерна. Однако рост зерна не приводит к хрупкости, как в случае ферритных сталей. Но в аустенитных сталях даже после кратковременной выдержки в определенном температурном интервале развивается межкристаллитная коррозия, что, по-видимому, связано с выделением карбидов хрома. Существуют различные способы устранения этого недостатка, о которых будет сказано ниже.

Хромоникелевые аустенитные стали. Наиболее широко распространенная хромоникелевая аустенитная сталь типа 18-8 имеет переменное, но обычно очень низкое содержание углерода; различают марки с содержанием углерода меньше 0,12%, меньше 0,05% и меньше 0,03%.

При введении в сталь 18-8 кремния последний повышает сопротивление окислению при высокой температуре; сера или селен улучшают обрабатываемость; титан и ниобий устраняют восприимчивость к межкристаллитной коррозии. В некоторых марках часть никеля заменяют с целью экономии марганцем или азотом.

Кроме этих основных составов и промежуточных вариантов, изготавливают различные другие хромоникелевые стали (первая цифра — содержание хрома, вторая — никеля).

а) 18-12 (или иногда 12-12); б) 20-12; в) 25-12; г) 25-20.

Стали двух последних марок часто имеют добавку кремния. Три последние стали используют главным образом благодаря их высокому сопротивлению окислению при повышенных температурах. Стали 18-12 или 12-12 применяют ввиду их хорошей деформируемости для изготовления штампуемых деталей.

Хромоникельмолибденовые аустенитные стали. Вторая группа аустенитных сталей, имеющая большое практическое значение, отличается от стали типа 18-8 добавкой 2—4% Mo. Эти стали обозначаются 18-8 Mo. Добавка молиб-

¹ Следует отметить, что при высоком содержании хрома магнитное насыщение феррита является также пониженным (прим. ред.).

дена заметно повышает коррозионную стойкость особенно в серной кислоте или хлористых соединениях (защита против точечной коррозии). Для уменьшения восприимчивости к межкристаллитной коррозии в эти стали, как и в сталь 18-8 без молибдена, необходимо добавлять стабилизирующие элементы — титан или ниобий, или снизить до минимума содержание углерода (ниже 0,03%). Наконец, двухфазная аустенитно-ферритная структура этих сталей также уменьшает их восприимчивость к межкристаллитной коррозии (об этом будет сказано в следующей главе).

Стойкость против действия серной кислоты, создаваемая добавкой молибдена, может быть повышена при увеличении содержания никеля и молибдена и легировании медью. Так были получены стали с содержанием 20% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo и 1,5% Cu, обладающие очень хорошей стойкостью в серной и соляной кислотах. Для повышения стойкости против межкристаллитной коррозии и во избежание подкашивания после сварки или горячей обработки эти стали должны иметь исключительно низкое содержание углерода (меньше 0,03%) или содержать титан, или ниобий. Следует отметить, что добавка меди в стали типа 18-8 расширяет возможность применения их в серных и соляно-кислотных средах.

Кроме этих основных составов и их вариантов, существует большое число сплавов с аустенитной структурой, применяемых в основном благодаря их химической стойкости или механической прочности при повышенных температурах. Эти сплавы будут изучены более подробно во второй части настоящей книги. Следует упомянуть о влиянии на аустенитные стали типа 18-8 или 14-4 добавок вольфрама, который повышает прочность при комнатной и повышенных температурах, а также об использовании аустенитных дисперсионно-твердеющих жаропрочных сплавов, легированных титаном, ниобием, алюминием и др. элементами. Среди этих последних сплав ATV (d'Imphy), содержащий 35% Ni и 10% Cr, был одним из первых жаропрочных сплавов (Шевенар, 1917).

В этой главе будут изучены главным образом свойства сталей типа 18-8 и 18-8 Mo и близких к ним составов, а также некоторых других аустенитных сталей (18-12, 25-12, 25-20, 20-25 Mo).

1. Термическая обработка

Прежде всего следует уточнить понятие о смягчающей обработке в применении к этим сталям. Этот вид термической обработки состоит из нагрева до температур порядка 1100° с быстрым охлаждением на воздухе или в воде (в зависимости от размеров детали). Следовательно, речь идет об обработке совер-

шенно отличной от той, которая обычно понимается под отжигом, проводимым для смягчения иных, не аустенитных сталей.

Нагрев при высокой температуре способствует исчезновению всех следов прежней обработки и необходим для полного растворения карбидов и получения гомогенного твердого раствора — аустенита. Быстрое охлаждение проводят для фиксации в твердом растворе карбидов, которые могут выделиться в интервале температур 450—900°; с выделением карбидов связано появление восприимчивости к межкристаллитной коррозии.

Выбор температуры нагрева мало зависит от состава; температура, как правило, находится между 1050—1150°. Стали, содержащие большие количества легирующих элементов или углерода, нагревают до верхнего предела этого интервала температур. Для сталей, в которых соотношение гамма- и альфа-образующих элементов таково, что они находятся на границе аустенитной области, следует избегать высоких температур нагрева, так как можно получить феррит, что в ряде случаев нежелательно. Продолжительность нагрева колеблется от 5 до 60 мин. в зависимости от размеров деталей. Рекомендуется применять следующие выдержки при высокой температуре нагрева:

Толщина или диаметр	Продолжительность
1 мм	5 мин.
2—3 мм	15 »
4—12 мм	30 »
12—25 мм	60 »

В некоторых случаях применяют отжиг для снятия напряжений при температурах 250—425°, чаще 300—350°, в течение 1—2 час. с охлаждением на воздухе. Стали с добавками титана или ниобия не нагревают выше 450° во избежание появления восприимчивости и межкристаллитной коррозии. Подобный отжиг предупреждает образование трещин под действием напряжений, вызванных ковкой или механической обработкой, и может значительно повысить предел текучести кованой стали. Однако чаще применяю́т закалку (гомогенизацию) с 1100°; в дальнейшем под «смягченным состоянием» мы будем подразумевать именно такую гомогенизирующую обработку.

2. Физические свойства

Никель понижает точку плавления стали; температура плавления сталей 18-8 и близких к ним по составу составляет 1400 ÷ 1430°C в зависимости от содержания углерода; добавка 2—3% Si снижает точку плавления до 1385°.

Для сталей 18-8 Mo и 25-20 температура плавления составляет 1370—1400°C.

Плотность почти одинакова у всех сталей этой группы; можно принять среднее значение удельного веса равным $7,93 \pm 0,02$ для сталей типа 18-8 и $8,04 \pm 0,02$ для сталей типа 18-8 Мо и аустенитных сплавов, содержащих 20—25% Ni.

Электросопротивление также мало изменяется у сталей различного состава. Можно принять, что при обычной температуре величина электросопротивления равна, приблизительно, 70 микроом. см²/см. Изменение электрического сопротивления ста-

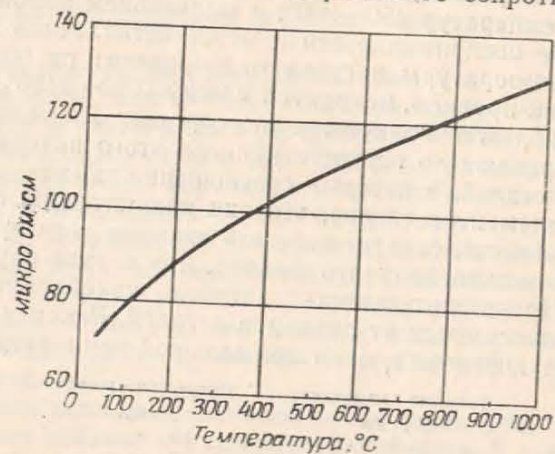


Рис. 65. Температурная зависимость электросопротивления аустенитной стали 18-8

ли 18-8 в зависимости от температуры показано на рис. 65; значения приведены для закаленной стали. Наклеп значительно увеличивает электрическое сопротивление в холодном состоянии.

Сочетание повышенного электрического сопротивления с пониженной благодаря присутствию никеля температурой плавления оказывает благоприятное влияние на свариваемость сталей.

Теплопроводность относительно мало изменяется у различных сталей этого типа:

Тип стали	Теплопроводность, кал/см °C/сек	
	при 100°	при 500°
18-8 и 18-8 Мо	0,039	0,051
20-12	0,036	0,052
25-12 и 25-20	0,033	0,045
Мягкая нелегированная сталь	0,140	0,100

Следует отметить, что коэффициенты теплопроводности очень низки. Это необходимо принять во внимание при определении скорости нагрева и для принятия мер предосторожности,

чтобы избежать появления трещин под влиянием разного расширения наружных и внутренних слоев при быстром нагреве.

Удельная теплоемкость этих сталей составляет около 0,12.

Коэффициент линейного расширения аустенитных сталей значительно выше, чем у мартенситных и ферритных сталей, что приводит к резкому изменению размеров при нагреве и охлаждении, в частности в процессе сварки.

Таблица 4

Марка стали	Коэффициент линейного термического расширения			
	0—100° C	0—300° C	0—550° C	0—650° C
18-8	$16,9 \times 10^{-6}$	$17,8 \times 10^{-6}$	$18,3 \times 10^{-6}$	$18,7 \times 10^{-6}$
20-12 и 25-20	$14,4 \times 10^{-6}$	$16,2 \times 10^{-6}$	$16,9 \times 10^{-6}$	$17,4 \times 10^{-6}$
18-8 Мо	$16,19 \times 10^{-6}$	$16,2 \times 10^{-6}$	$17,4 \times 10^{-6}$	$18,5 \times 10^{-6}$

Аустенитные стали немагнитны, т. е. не притягиваются магнитом в закаленном состоянии и обладают магнитной проницаемостью ниже 1,01, чаще всего около 1,003. В табл. 5 приводятся значения магнитной проницаемости ряда отожженных аустенитных сталей (по данным Поста и Эберли [14]).

Таблица 5

Содержание элементов, %							Проницаемость	
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	H-50	H-200
0,126	0,63	0,40	18,40	8,99			1,0025	1,0035
0,030	0,79	0,63	18,95	10,72			1,0037	1,0040
0,068	0,89	0,43	17,90	11,74			1,0032	1,0044
0,198	2,27	0,90	24,33	20,65			1,0018	1,0035
0,054	1,67	0,31	17,52	13,37	2,39		1,0030	1,0040
0,056	1,58	0,48	18,23	10,36		0,24	1,0019	1,0028
0,055	1,78	0,58	18,36	10,67		0,95% Nb	1,0037	1,0044

При добавлении альфа-образующих элементов возникает слабый магнетизм, связанный с присутствием небольшого количества феррита.

Медленное охлаждение после высокотемпературного нагрева или выдержка в области температур, где происходит выпадение карбидов (400—900°C), также может вызвать рост магнитной проницаемости в связи с превращением незначительной

части аустенита в феррит из-за обеднения углеродом. Наконец, наклеп, вызывая частичное превращение аустенита в мартенсит, может быть причиной возникновения ферромагнетизма и роста магнитной проницаемости.

3. Механические свойства

Стали этой группы имеют близкие по значениям модули упругости; за среднее значение можно принять 2000 кг/мм^2 , что мало отличается от значений модуля для обычных конструкционных сталей. Изменение модуля упругости в зависимости от температуры для сталей типа 18-8 Ti (по данным [15]) показано ниже;

состав стали: 0,15% С; 8,3% Ni; 18,6% Cr; 0,21% W; 1,1% Ti:

20 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C
20 000 кг/мм ²	18 400 кг/мм ²	16 600 кг/мм ²	14 800 кг/мм ²	12 900 кг/мм ²

Эти значения относятся к стали, закаленной с 1050°C (охлаждение на воздухе); определение модуля проводилось динамическим методом (измерение частоты колебаний образца).

Предел текучести не всегда удается определить точно: кривая растяжения не имеет отчетливой точки перегиба; предел пропорциональности также низкий, определить его трудно. Поэтому вводится понятие условного предела текучести, соответствующего удлинению 0,2%.

Механические свойства разных марок аустенитных сталей в закаленном состоянии мало различаются между собой, если нет больших отклонений по составу. В обычных пределах содержания углерода между 0,05 и 0,10% можно принять следующие значения: предел текучести 20—30 кг/мм², предел прочности 55—56 кг/мм², относительное удлинение 40—60%.

Следует отметить, что аустенитные стали обладают исключительно высокой вязкостью и пластичностью. Некоторые элементы, особенно углерод и азот, оказывают существенное влияние на твердость. Влияние углерода (при содержании его от 0,02 до 0,30%) на прочность стали с 17,5—19,5% Cr и 8—10% Ni отражено в табл. 6.

Величина пределов текучести и прочности при разрыве возрастает с увеличением содержания углерода (рис. 66). Влияние азота может быть иллюстрировано данными табл. 7, где приведены сравнительные результаты испытаний трех пар сплавов с одинаковым содержанием углерода, но с различным содержанием азота после закалки с 1150° в воду.

Следует отметить, что азот оказывает более сильное влияние на значения предела текучести, чем на предел прочности.

Титан, который связывает углерод и азот в карбиды или нитриды, сводит на нет упрочняющее действие этих элементов (см. табл. 8). Добавка титана снижает механические свойства стали 18-8, содержащей 0,17% азота и 0,07% углерода, до уров-

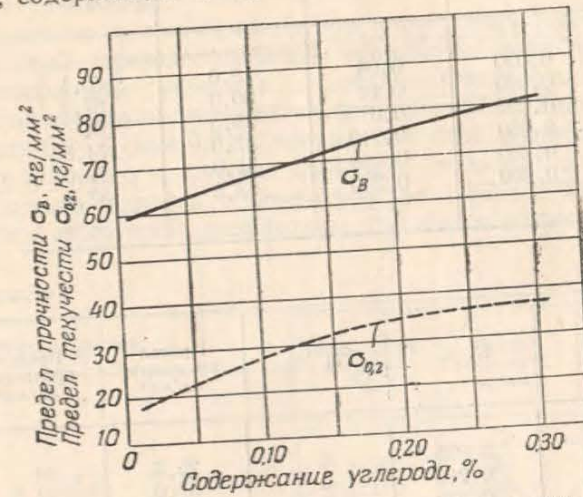


Рис. 66. Изменение предела текучести и предела прочности отожженной стали 18-8 в зависимости от содержания углерода

ня значений, характерных для стали с очень низким содержанием этих элементов.

Термическая обработка при температуре выше 1150° , которая проводится для растворения карбидов и нитридов титана,

Таблица 6

С, %	Предел текучести 0,2%, кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²
0,020	18,0	60,1
0,065	25,5	64,0
0,140	31,0	72,0
0,210	34,0	76,0
0,305	36,5	81,3

не улучшает существенно механических свойств; в табл. 9 приведены результаты подобных опытов.

Молибден не оказывает существенного влияния на механические свойства и смягченные (закаленные, малоуглеродистые) ста-

Таблица 7

C, %	N, %	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²
0,020	0,04	18,0	60,1
0,020	0,14	30,0	67,7
0,065	0,075	25,5	64
0,060	0,210	37,0	74,5
0,200	0,040	31,0	72,0
0,200	0,200	43,5	83,0

Таблица 8

C, %	N, %	Ti, %	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²
0,065	0,075	0	25,5	64
0,060	0,210	0	37,0	74,5
0,070	0,170	0,6	20,0	56,9

Таблица 9

Температура нагрева °C	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²
1150	20,0	56,9
1225	21,5	57,0
1300	21	55,7

ли типа 18-8 Мо не отличаются (по механическим свойствам) от сталей 18-8. При повышении содержания углерода проявляется упрочняющее влияние молибдена.

Вольфрам в закаленных малоуглеродистых сталях (0,02% С) не оказывает влияния на предел прочности при разрыве, но повышает предел текучести, который возрастает с 18 до 25 кг/мм². В стали с более высоким содержанием углерода (0,27% С) вольфрам повышает одновременно предел текучести и предел прочности при разрыве. Например, сталь, содержащая 0,27% С, 18,5% Сг, 8% Ni и 4% W, обладает пределом текучести 45 кг/мм² и пределом прочности при разрыве 85 кг/мм².

Кремний оказывает слабое упрочняющее влияние.

Указанные механические свойства характерны для сталей, закаленных с 1100—1150°. Интересно изучить влияние более низких температур нагрева.

Следует отметить, что температура, при которой исчезает наклеп, созданный предшествующей обработкой, тем ниже, чем меньше содержание углерода в стали. Сталь, содержащую 0,02% С, достаточно нагреть до температуры 950°. При содержании углерода 0,14% или 0,21% наклеп при этой температуре снимается не полностью и, чтобы добиться полного разупрочнения, необходимо поднять температуру до 1050—1150°. В табл. 10 приведены некоторые результаты подобных испытаний.

Таблица 10

Химический состав, %			Температура нагрева °C	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²
C	Сг	Ni			
0,02	17,5	9,2	950	20	62,0
			1150	18	60,1
0,14	19,5	8,1	950	42,5	85,3
			1050	32	76
			1150	31	72
0,210	19,1	8,9	950	52	88
			1050	39	79
			1150	34	76

Продолжительность нагрева не оказывает существенного влияния; рост зерна при длительной выдержке при повышенных температурах не имеет большого значения*. Увеличение размера зерна с 7 до 3 балла (по шкале ASTM) в процессе нагрева при 1066° С в течение 5 и 45 мин. [16] приводит к следующим результатам:

После 5 мин. предел текучести 23 кг/мм² предел прочности 60,8 кг/мм²
 » 45 » » » 20 кг/мм² » » 58,3 кг/мм²

Испытания после нагрева при 1175° в течение 5 и 45 мин. (размер зерна изменился от 3 до 0—1 балла) дали следующие результаты:

После 5 мин. предел текучести 21 кг/мм² предел прочности 58,3 кг/мм²
 » 45 » » » 20,2 кг/мм² » » 57 кг/мм²

* С точки зрения изменения механических свойств при комнатной температуре (прим. ред.).

Не следует забывать, однако, что рост зерна, не оказывая влияния на механические свойства при растяжении, может иметь другие нежелательные последствия. Например, вследствие роста зерна поверхность штампованных деталей может стать шероховатой (приобрести вид гусиной кожи), что затрудняет последующие операции шлифовки. Крупное зерно при последующей выдержке в интервале температур 550—800°С может снизить вязкость.

После нормальной закалки с высокой температуры относительное удлинение при разрыве достигает 40—60% для сталей типа 18-8 или 25—20. Относительное удлинение мало изменяется с ростом содержания углерода, несмотря на соответствующее повышение предела прочности. Пластичность аустенитных сталей несколько снижается при увеличении содержания никеля, а также при добавках молибдена и вольфрама.

В табл. 11 приведены некоторые данные, полученные при испытании образцов, диаметром 25 мм. Несмотря на некоторое снижение относительного удлинения при упрочнении стали, пластичность сохраняет высокие значения.

Таблица 11

Химический состав, %					Предел прочности кг/мм ²	Относительное удлинение %	Ударная вязкость по Менаже кгм/см
C	Cr	Ni	W	Mo			
0,275	18,5	7,9	3,9		85	42,5	13,5
0,380	12,8	13,2	2,3		83	41	13
0,410	11,8	34,3	2,9		79	35,6	12
0,315	18,2	7,9		4,2	92	40	14,5

Аустенитные стали имеют высокую ударную вязкость (испытание на удар было проведено на образцах с надрезом), однако она существенно снижается с увеличением содержания упрочняющих элементов. Аустенитные стали типа 18-8, 25-20 или 18-8 Мо после закалки имеют ударную вязкость 20—30 кгм/см² (на образцах с надрезом типа Менаже). При неполной закалке (например, с 950°), значения ударной вязкости остаются высокими для малоуглеродистых сталей, но уменьшаются для сталей с повышенным содержанием углерода (18 кгм/см² для сталей с 0,14% С и 13—15 кгм/см² при 0,20% С).

Упрочнение углеродистых аустенитных сталей с содержанием 0,2—0,4% С за счет добавок вольфрама или молибдена вызывает заметное снижение ударной вязкости (табл. 11). Эти значения еще более снижаются при неполной закалке; так, после закалки с 950° ударная вязкость имеет величину всего 7—10 кгм/см².

Нагрев в интервале температур 400—800° после высокотемпературной закалки также вызывает падение ударной вязкости некоторых аустенитных сталей за счет дисперсионного твердения.

4. Влияние низких температур на механические свойства

В противоположность нержавеющей мартенситным и ферритным сталям с 13—16% Сг, у которых ударная вязкость сильно снижается при падении температуры ниже комнатной, аустенитные стали сохраняют большие значения ударной вязкости при очень низких температурах, например вблизи минус 150° [17, 18]. Отсутствие хрупкости при очень низких температурах является очень ценным свойством аустенитных сталей типа 18-8, позволяющим использовать их в холодильной промышленности. Если низкие температуры не оказывают влияния на ударную вязкость, то величину предела прочности они изменяют очень значительно. Аустенитная сталь типа 18-8 имеет предел прочности при минус 80°, равный 115 кг/мм², при минус 150° — 150 кг/мм² и при минус 115° — 190 кг/мм²; это последнее значение в 3 раза превосходит предел прочности при комнатной температуре. Относительное удлинение при той же температуре равно 25%, что хотя и составляет примерно половину значения этой характеристики при комнатной температуре, все же является довольно высоким.

Все эти изменения механических свойств обратимы, т. е. сталь типа 18-8 после выдержки при очень низкой температуре будет при комнатной температуре обладать теми же значениями свойств, какие были получены при испытаниях до глубокого охлаждения, которое не вызывает каких-либо структурных изменений. Однако Бастьен и Дедье [19] находят, что при погружении стали 18-8 сразу после закалки с температуры 980° в жидкий воздух или жидкий азот (температура, приблизительно, минус 195°) происходит частичное превращение аустенита в мартенсит. Это превращение необратимо и сказывается на свойствах металла после нагрева до комнатной температуры. Температура такого мартенситного превращения тем ниже, чем выше содержание никеля: она составляет около минус 50° (см. кривую I на рис. 68) для сталей с 8% Ni и минус 200° для сталей с 10—11% Ni (см. рис. 67). Мартенсит, образовавшийся при очень низкой температуре, превращается в аустенит при нагревании до температуры выше 500° (см. кривую II на рис. 68).

По наблюдениям Бастьена и Дедье превращение при очень низких температурах в сталях типа 18-8 происходит только в том случае, если пребывание при комнатной температуре после закалки было относительно недолгим: от нескольких дней до месяца. Сталь 18-8 после закалки с высокой температуры (980—1150°), хранившаяся в течение одного года при комнатной темпе-

ратуре, не испытывала мартенситного превращения при очень глубоком охлаждении: аустенит подвергся «стабилизации».

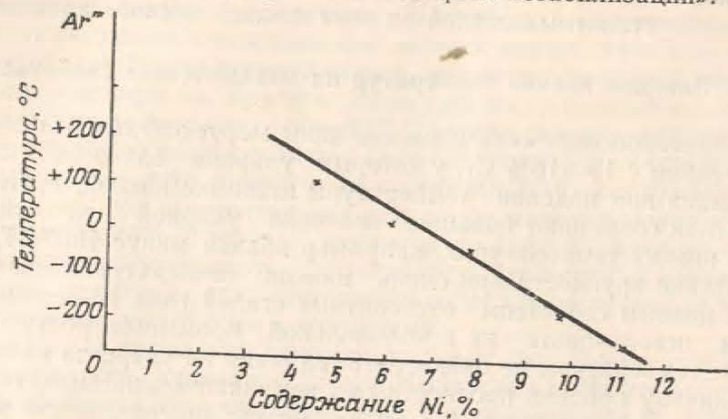


Рис. 67. Снижение точки $A_{r'''}$ в зависимости от содержания никеля в сталях с 18% Cr, 0,04% C (Бастьен и Дедье)

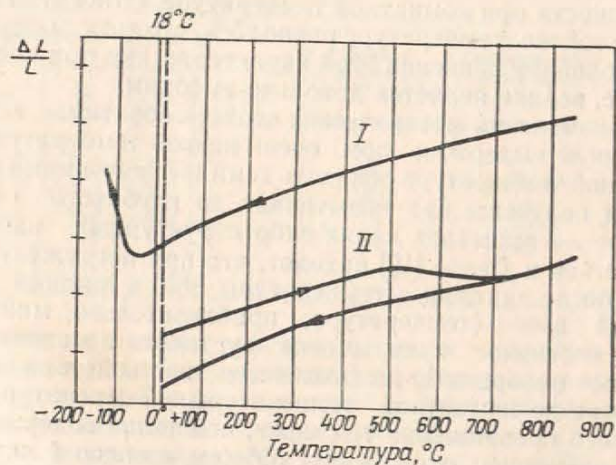


Рис. 68. Дилатометрические кривые сталей с 18% Cr и 8% Ni, полученные на дифференциальном дилатометре Шевенара (Бастьен и Дедье)

5. Влияние наклепа на механические свойства

Наклеп хромоникелевых аустенитных сталей вызывает более высокое упрочнение этих сталей, чем каких-либо других при той же степени деформации. Это упрочнение, возможно, отчасти обусловлено нестабильностью аустенита, который под влиянием

напряжений частично превращается в мартенсит. Однако возможное гамма — альфа-превращение нельзя считать единственной причиной значительного упрочнения аустенитных сталей при наклепе, так как оно происходит и в высоконикелевых (25% Ni) сталях, где превращение отсутствует.

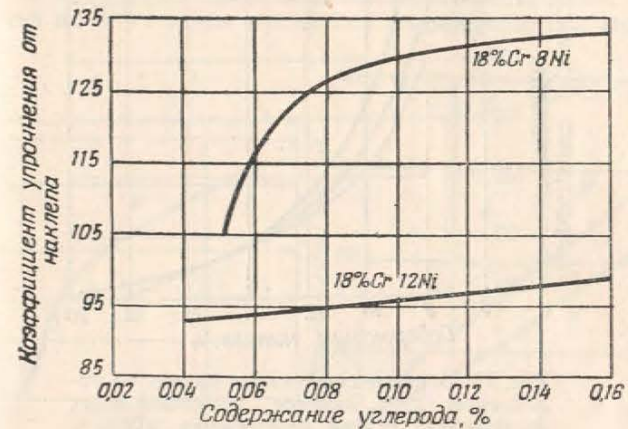


Рис. 69. Влияние содержания углерода на упрочнение нагартованной аустенитной стали типа 18-8 и 18-12

Упрочнение стали типа 18-8 зависит от соотношения между углеродом, никелем и хромом; упрочнение растет при изменении содержания углерода от 0,04 до 0,1%; при более высоком содержании (0,1 ÷ 0,16% C) влияние углерода незначительно (см. рис. 69¹). Углерод мало изменяет свойства аустенитной стали типа 8-12.

Никель стабилизирует аустенит и тем самым препятствует частичному превращению его в мартенсит (рис. 70). Действие хрома аналогично: хром в присутствии никеля стабилизирует аустенит и замедляет его превращение (рис. 71).

В сталях некоторых марок влияние наклепа проявляется не только в упрочнении, но и в росте магнитной проницаемости. Это было использовано Постом и Эберли [14] при разработке метода исследования аустенитных сталей, подвергающихся наклепу. Составы исследованных сталей изменялись в следующих пределах: 0,03 ÷ 0,20% C; 0,4 ÷ 4,0% Mn; 14 ÷ 24,5% Cr; 7,75 ÷ 20,75% Ni; 0 ÷ 2,39% Mo; 0 ÷ 0,95% Nb, 0 ÷ 0,68% Ti. Стали подвергались высокотемпературной закалке (1050° C, охлаждение на воздухе) и деформации с различной степенью обжатия. В закаленном

¹ Коэффициент упрочнения является произвольным критерием работы, поглощенной металлом при определенной степени деформации сжатия.

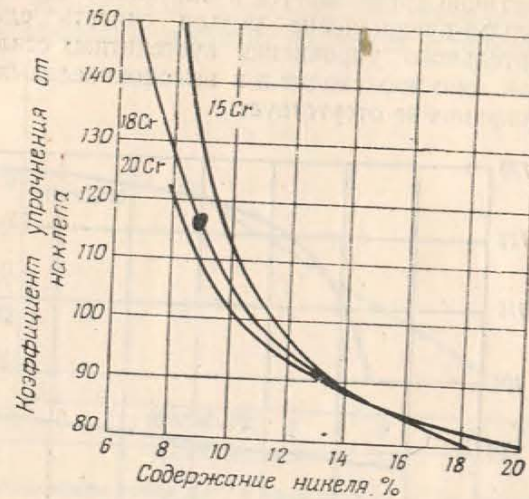


Рис. 70. Влияние содержания никеля на упрочнение при наклепе хромоникелевых аустенитных сталей, содержащих 0,08% C

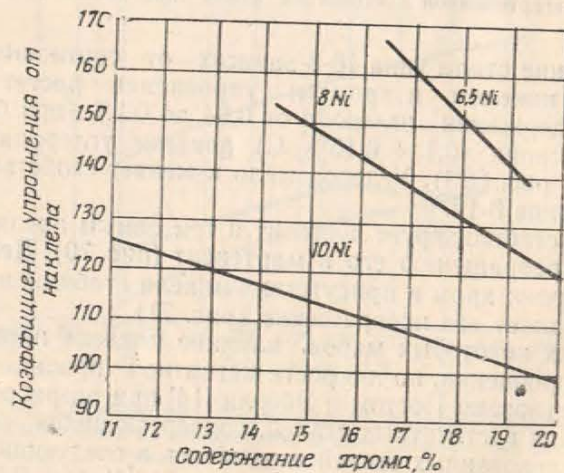


Рис. 71. Влияние содержания хрома на упрочнение при наклепе аустенитных сталей, содержащих 6,5–12% Ni и 0,08% C

в состоянии стали имели чисто аустенитную структуру и были практически немагнитными (магнитная проницаемость от 1,003 до 1,007). Влияние деформации на магнитную проницаемость и на предел прочности при разрыве позволило авторам дать количественную оценку степени стабильности аустенита (табл. 12). На рисунках 72 и 73 приведены соответствующие кривые, показывающие, что по значениям магнитной проницаемости можно су-

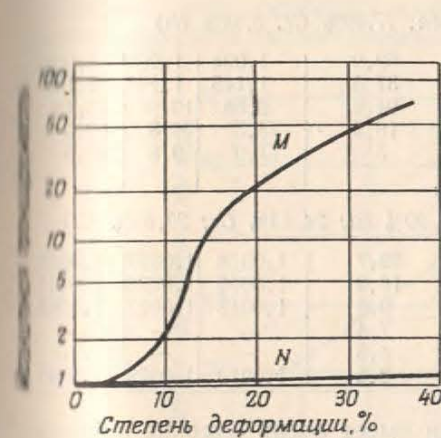


Рис. 72. Влияние наклепа на магнитную проницаемость хромоникелевых аустенитных сталей

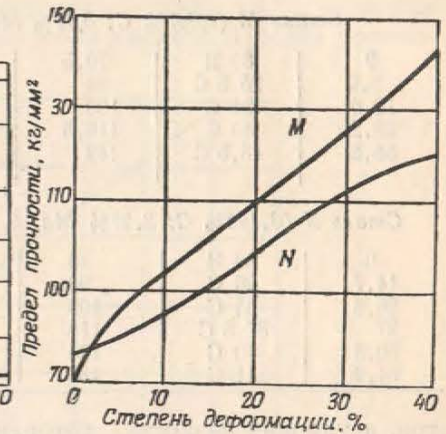


Рис. 73. Влияние наклепа на предел прочности хромоникелевых аустенитных сталей

дать значительно точнее о стабилизации аустенита, чем по величине предела прочности, которая может расти и без распада аустенита; упрочнение в этом случае является простым следствием напряжений.

Изложенное ясно свидетельствует о сложности проблемы наклепа аустенитной стали и объясняет, почему расходятся мнения различных авторов, выбравших разные критерии, оценки: магнитную проницаемость, повышение твердости или рост предела прочности.

Аустенитные стали под влиянием наклепа приобретают повышенную твердость; при этом предел прочности для сплавов с недостаточно стабильным аустенитом достигает 150–200 кг/мм². Подобный рост предела прочности при разрыве сопровождается: 1) ростом значений предела текучести, который в отожженных аустенитных сталях не превышает 30–45% от предела прочности, и достигает 85–90% от этой величины для наклепанных сталей; 2) резким падением относительного удлинения и ударной вязкости. Относительное удлинение может снизиться до нескольких процен-

Таблица 12

Влияние деформации на свойства аустенитных сталей

Степень деформации, %	Твердость по Роквеллу (шкала В или С)	Предел прочности, кг/мм ²	Удлинение на 2", %	Магнитная проницаемость		
				H-50	H-100	H 200
<i>Сталь М (0,047% С; 0,42% Mn; 17,40% Cr; 8,38% Ni)</i>						
0	80 В	70,5	52,9	1,004	1,005	1,0046
3,9	25,5 С	84	37,5	1,145	1,165	1,198
13,6	34 С	100	24,8	9,68	10,95	10,40
23,2	40 С	116,5	16,3	28,3	24,8	19,5
38,8	43,5 С	142	5	77,0	59,8	37,5
<i>Сталь N (0,108% С; 2,27% Mn; 0,90% Si; 24,33% Cr; 20,63% Ni)</i>						
0	89 В	76	38,7	1,0018	1,0027	1,0035
14,7	29 С	90	18,9	1,0016	1,0028	1,0041
26,8	35 С	109	9,5	1,0018	1,0027	1,0043
37	37,5 С	118	7,4	—	—	—
50,5	40 С	125	4,5	—	—	—
64,2	41 С	135	3,5	1,0019	1,0029	1,0041

тов, а ударная вязкость, которая имеет очень высокие значения для закаленного металла, при сильном наклепе падает до десятой доли первоначального значения; 3) снижением модуля упругости, определенного на продольных образцах; в литературе указывается крайнее значение, равное 15500 кг/мм² (Цаф). Напротив, в поперечном направлении значение модуля упругости несколько увеличивается: металл становится анизотропным; в табл. 13 при-

Таблица 13

Модуль упругости аустенитной стали после деформации и отпуска¹

Деформация, %	Модуль упругости при растяжении		Модуль упругости при сжатии	
	в состоянии наклепа	после отпуска	в состоянии наклепа	после отпуска
<i>Испытания в продольном направлении</i>				
0	21020	21230	21160	21580
38,8	18420	19750	18840	19400
<i>Испытания в поперечном направлении</i>				
0	19540	20100	19160	20450
38,8	20430	21160	21440	21020

ведены соответствующие данные американского бюро стандартов для стали с 0,12% С, 1,26% Mn, 17,44% Cr, 7,18% Ni.

Отпуск для снятия напряжений с выдержкой в течение 24—72 час. в интервале температур 175—315° и охлаждением на воздухе (табл. 13) значительно повышает модуль упругости металла, даже предварительно подвергнутого закалке с высокой температуры.

Эффект этот особенно значителен в случае, когда значение модуля упругости сильно снижено из-за наклепа. Предел прочно-

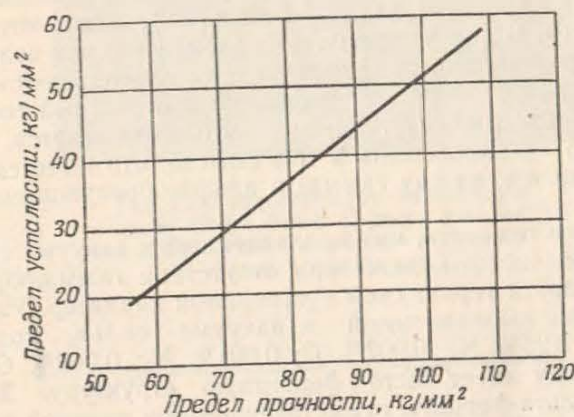


Рис. 74. Зависимость между пределом усталости и пределом прочности нагартованных аустенитных сталей

сти и относительное удлинение после такой обработки практически остаются неизменными. Например после отпуска в течение 24 час. при 275° стали, содержащей 0,11% С, 1,32% Mn, 17,15% Cr, 7,17% Ni, предел текучести повысился со 115 до 127 кг/мм², предел прочности при разрыве со 138 до 140 кг/мм², а относительное удлинение (измеренное на длине 2") практически не изменилось (26—27%)¹; наконец, пропорционально пределу прочности растет предел усталости. На рис. 74 (по данным фирмы Интернейшнл Никел Ко) показана зависимость между этими характеристиками; пропорциональность наблюдается до значения предела прочности, равного 110 кг/мм². Отпуск для снятия напряжений также повышает предел усталости, который увеличивается с 56 до 70 кг/мм² после отпуска в течение 24 час. при 275°.

¹ В этой серии испытаний значение относительного удлинения явно выше, чем по данным Поста-Эберли. Снижение относительного удлинения после сильного наклепа наблюдается не всегда.

6. Структура аустенитных сталей

а) Стали, термически обработанные при высоких температурах

Аустенитные стали типа 18-8 при определенном содержании углерода после закалки с 1050—1150° имеют однофазную структуру твердого раствора. Исследование (рис. 75) дает возможность установить характерное для чистых металлов и твердых растворов расположение зерен, имеющих форму многоугольников. Когда содержание углерода превышает предел растворимости при температуре термической обработки (это предельное значение показано на рис. 76 по данным Эборна и Бейна [20]), появляются избыточные карбиды. В присутствии таких элементов, как вольфрам или молибден, растворимость углерода в аустените заметно снижается. Структура становится двухфазной: аустенитный твердый раствор и карбиды (рис. 77). При этом предполагается, что состав стали точно «уравновешен» в том смысле, что имеется правильное соотношение между гамма- и альфа-образующими элементами.

Интересно отметить, что выплавленный в вакууме сплав типа 18-8 высокой чистоты, даже при отсутствии гамма-образующих углерода и азота теряет свой аустенитный характер. Ухлиг показал [21], что выплавленный в вакууме сплав, содержащий 17,52% Cr; 8,25% Ni; 0,007% C; 0,001% N₂; 0,062% O₂, после закалки в воду имеет чисто ферритную структуру. Здесь идет речь не о дельта-феррите, существующем при высокой температуре в сплавах, богатых альфа-образующими элементами, а об альфа-феррите, возникающем вследствие превращения гамма-альфа при закалке. Дилатометрическим методом установлено, что ферритные стали имеют точку превращения при нагревании; превращение начинается около 475° C, а при 600° происходит с довольно большой скоростью. Обратное превращение при охлаждении происходит между 125 и 90°. Игольчатая структура ферритных сталей напоминает мартенсит. По свойствам эти сплавы значительно отличаются от промышленных сталей типа 18-8. Это относится не только к магнитным свойствам; ферритные стали 18-8 характеризуются высоким пределом текучести, в 2,5 раза превышающим предел текучести аустенитных сталей. Коррозионная стойкость сплавов этих двух типов одинакова, исключая несколько большую склонность ферритных сталей к точечной коррозии. Согласно данным Ухлига роль азота в сплаве 18-8 состоит не в том, что он способствует образованию аустенита при высоких температурах (это превращение имеет место также и в не содержащих азота практически безуглеродистых сталях), а в том, что он препятствует превращению аустенита в феррит при охлаждении. Аустенитная структура, характерная для стали 18-8, обусловлена главным образом этим тормозящим действием азота.



Рис. 75. Микроструктура аустенитной стали 18-8 с 0,06% C после закалки с 1050°. $\times 600$. Травление в царской водке с глицерином

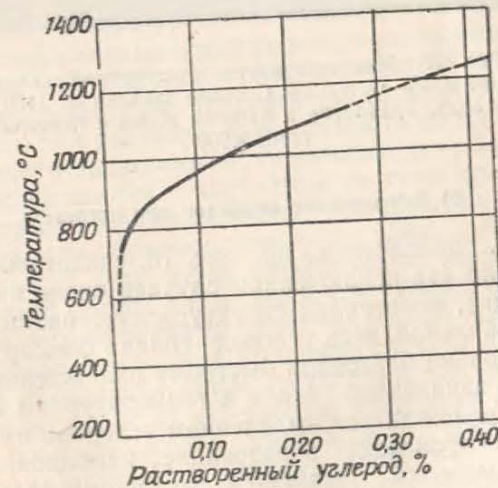


Рис. 76. Влияние температуры на растворимость углерода в аустенитной стали 18-8

Повышение содержания никеля стабилизирует аустенит; сталь, содержащая 17,65% Cr, 23,97% Ni и 0,007% C, выплавленная в вакууме, и при отсутствии азота остается немагнитной даже после сильного наклепа. Аустенит в этом случае стабилен.

Упомянутые исследования Ухлига по изучению влияния углерода и азота являются еще одним примером поразительного влияния малых добавок на структуру и свойства сталей.

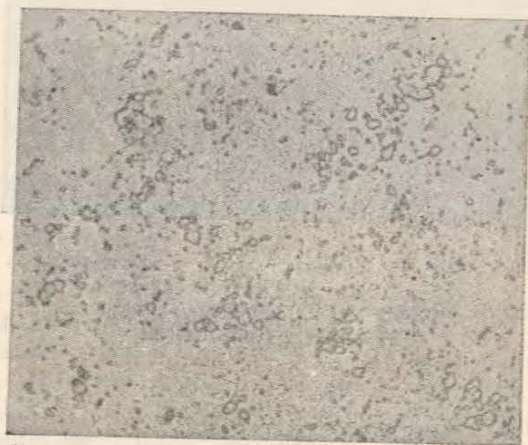


Рис. 77. Микроструктура аустенитной стали 18-8 с 4% W и 0,3% C после закалки от 1150° в воду. Травление в царской водке с глицерином. X600

б) Образование карбидов при нагреве

Диаграмма, приведенная на рис. 76, свидетельствует о том, что, как правило (за исключением случаев очень низкого содержания углерода), однородная структура аустенитных сталей является метастабильной, весь углерод сплава фиксируется в твердом растворе только благодаря быстрому охлаждению при закалке. Выдержка закаленной стали в температурном интервале от 500 до 800° сопровождается выделением углерода из пересыщенного раствора — происходит образование карбидов. Вследствие структурных изменений появляется восприимчивость к межкристаллитной коррозии (подробно см. гл. III).

Основные структурные изменения, связанные с выдержкой закаленной стали в температурном интервале от 500 до 800°, состоят в образовании карбидов, выпадающих из твердого раствора и располагающихся главным образом по границам зерен. Эти выделения хорошо видны на приведенных микрофотографиях: на

рис. 78 (сталь типа 18-8 с 0,20% C) видна карбидная сетка вдоль границ зерен; на рис. 79 показана структура стали того же типа, но со значительно сниженным содержанием углерода, близким к пределу растворимости при комнатной температуре — около 0,02%. После такой же термической обработки, как и в предыдущем случае, выпадения карбидов по границам зерен не наблюдается. Снижение содержания углерода — один из способов защиты от межкристаллитной коррозии.

Вопрос о природе образующихся карбидов требует отдельных исследований. В настоящее время считают, что скорее всего образуется карбид хрома с формулой $Cr_{23}C_6$, а не карбид Cr_4C . Исследования с помощью электронного микроскопа привели к получению новых интересных данных (Махла и Нилсен [22]). Карбидные осадки в закаленной стали типа 18-8 с 0,05—0,06% C, охлажденной на воздухе, после выдержки при 650 или 700° в течение часа были выделены травлением раствором брома в метиловом спирте. Полученные таким образом карбидные осадки исследовали с помощью электронного микроскопа и методом электронного рассеяния. Было обнаружено, что карбиды представляют собой тонкие дендриты, почти двухмерные, что вообще говоря, характерно для роста частиц, регулируемого большой скоростью диффузии. На рис. 80 показаны карбиды характерной дендритной формы, выделенные после одночасовой выдержки при 675°, 705° или 760°. При более высоких температурах происходит утолщение пластин, присутствие которых можно обнаружить даже после нагрева на 925°, когда уже не наблюдается межкристаллитной коррозии и углерод согласно известным диаграммам состояния должен полностью находиться в растворе. В зависимости от температуры и продолжительности выдержки нестабильные дендритные карбидные частицы превращаются в карбидные частицы правильной геометрической формы. Изотермическое превращение карбидов происходит следующим образом: *тонкие пластинки и дендриты* → *крупные дендриты* → *дробление дендритов* → *частицы правильной геометрической формы малых размеров, образующие длинные, поразному ориентированные цепочки*. На рис. 81 показано изменение формы карбидов в процессе выдержки от 3 до 2000 час. при 650°. Пластинки, прозрачные после трехчасовой выдержки (1), становятся плотными после 10—15-часовой выдержки (2 и 3), начинают дробиться после 50-часовой выдержки (4), после 185 час. приобретают форму лент (5) и, наконец, после 2000 час. имеют вид цепочек, состоящих из частиц кубической формы (6). Изменение формы карбидов происходит значительно быстрее при более высоких температурах; при 750° достаточно выдержки в течение 18 час. для появления карбидов геометрической формы, которые определенным образом связаны и ориентированы по кристаллографическим плоскостям твердого раствора.

Исследования с помощью электронного микроскопа позволили также определить характер расположения карбидов: зародыши

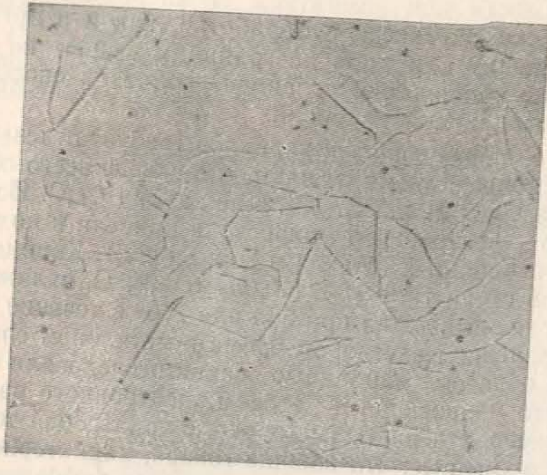


Рис. 79. Микроструктура мягкой аустенитной стали 18-8 (0,02% С) после закалки с 1150° в воду и отпуска в течение 24 час. при 600°. Травление в царской водке с глицерином. $\times 600$

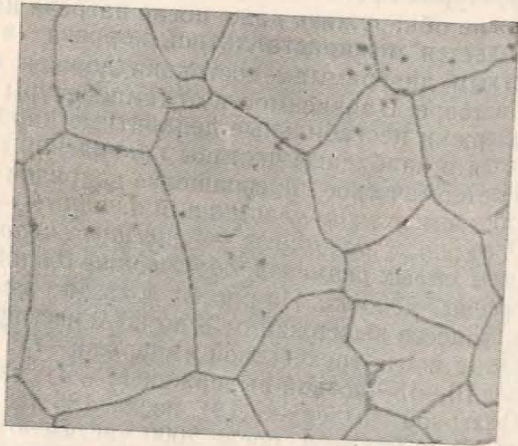


Рис. 78. Микроструктура аустенитной стали 18-8 с 0,20% С после закалки с 1150° в воду и отпуска в течение 24 час. при 600°. Травление в царской водке с глицерином



Рис. 80. Электронная микрофотография осажденных карбидов стали 18-8 после обработки по режимам: 1) один час при 675°; 2) один час при 705°; 3) один час при 760°. $\times 13\ 000$; уменьшение при воспроизведении $1/3$

карбидов появляются на границах и вырастая образуют дендриты, направленные вглубь зерна.

Такое межкристаллитное расположение карбидов в основном наблюдается в сталях, подвергнутых закалке и старению. Если сталь перед выдержкой (старением в температурном интервале 500—800°) была подвергнута наклепу, то выпадение карбидов



Рис. 81. Электронная микрофотография осажженных карбидов в стали 18-8 после выдержки при 650° в течение: 1) 3 час.; 2) 10 час.; 3) 15 час.; 4) 50 час.; 5) 185 час.; 6) 2000 час. Снимки 1, 2, 3, 4, 5 с увеличением 13 000; снимок 6 с увеличением 30 000; уменьшение при воспроизведении $\frac{1}{3}$

происходит как по границам зерен, так и по плоскостям скольжения. Это подтверждается электронными микрофотографиями, полученными Махлом и Нильсеном.

Равномерное распределение карбидов по всей массе металла представляет одно из средств борьбы против межкристаллитной коррозии.

Изменение механических свойств после старения в температурном интервале 500—800° С, обусловленное образованием и выделением карбидов, имеет место во всех промышленных марках аустенитных сталей, за исключением сталей, с очень низким содержанием углерода (<0,03%).

Эти изменения выражаются в снижении ударной вязкости, тем более существенном, чем выше содержание углерода; кроме того, наблюдается слабое упрочнение¹. На рис. 82 приведены результаты испытаний, проведенных после выдержки в течение одного месяца (720 час.) при температурах 500, 600, 700 или 800° стали 18-8 с содержанием 0,02 ÷ 0,20% С, предварительно закаленной с 1150°. В то время как для стали с 0,02% С (структура которой не изменяется, см. рис. 79) изменение твердости и ударной вязкости очень незначительно, стали с 0,07, 0,14 и 0,20% С обнаруживают существенное упрочнение. Это особенно сказывается на ударной вязкости, которая резко снижается после выдержки при 600°, не восстанавливаясь при повышенных температурах. Только после термической обработки при температуре выше 1000°, когда происходит растворение карбидов, ударная вязкость приобретает высокие значения, характерные для сталей этого типа. На рис. 83 приведена кривая изменения ударной вязкости стали с 0,2% С в зависимости от продолжительности выдержки при различных температурах. Снижение

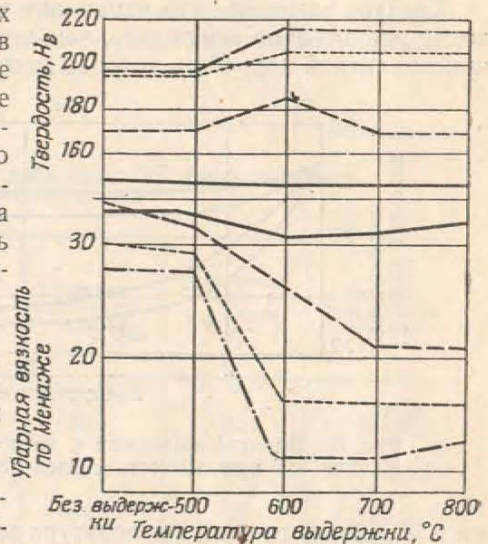


Рис. 82. Влияние длительной выдержки (720 час.) в интервале 500—800° на твердость и ударную вязкость стали 18-8 с различным содержанием углерода:

— 0,020% С;
 - - - 0,070% С;
 - · - · 0,140% С;
 · · · · 0,200% С

ударной вязкости очень незначительно, стали с 0,07, 0,14 и 0,20% С обнаруживают существенное упрочнение. Это особенно сказывается на ударной вязкости, которая резко снижается после выдержки при 600°, не восстанавливаясь при повышенных температурах. Только после термической обработки при температуре выше 1000°, когда происходит растворение карбидов, ударная вязкость приобретает высокие значения, характерные для сталей этого типа. На рис. 83 приведена кривая изменения ударной вязкости стали с 0,2% С в зависимости от продолжительности выдержки при различных температурах. Снижение

¹ Имеется в виду, очевидно, сталь типа 18-8.

ударной вязкости происходит тем быстрее, чем выше температура нагрева. Следует подчеркнуть, что это снижение не является простым смещением критической температуры, как это наблюдалось в ферритных сталях. Ударная вязкость остается низкой и в процессе испытаний при повышенной температуре, в частности при температуре выдержки.

Следует заметить, что изменение механических свойств происходит значительно медленнее, чем повышение склонности к межкристаллитной коррозии, которая может появиться после выдерж-

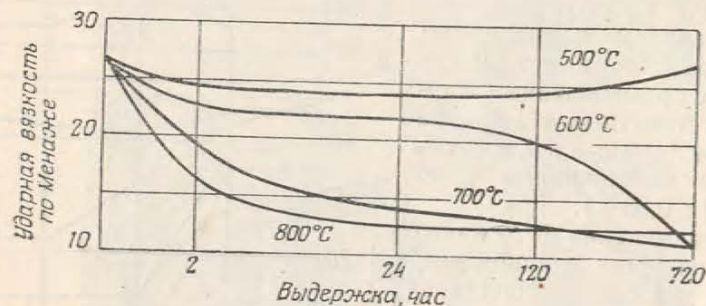


Рис. 83. Влияние выдержки в интервале $500 \div 800^\circ$ на ударную вязкость сталей 18-8 с 0,2% С

ки в несколько секунд; температура максимального изменения механических свойств не совпадает с температурой, при которой появляется наибольшая восприимчивость к межкристаллитной коррозии. Однако считают, что хрупкость, возникающая вследствие длительной выдержки, связана с карбидными реакциями. Это подтверждается отсутствием хрупкости в сталях типа 18-8 с весьма малым содержанием углерода.

В сталях типа 18-8, содержащих вольфрам или молибден и обладающих чисто аустенитной структурой, наблюдаются такие же явления снижения вязкости при выдержке в температурном интервале $500-800^\circ$. В очень мягких сталях (0,03% С), содержащих ~2% вольфрама или молибдена, при выдержке в течение 720 час. при 700 или 800° не наблюдается заметного снижения ударной вязкости; при 0,25—0,30% С происходит такое же падение вязкости, как и в сталях типа 18-8 без вольфрама или молибдена; кривые аналогичны кривым на рис. 83.

в) Сигма-фаза

При изучении ферритных сталей были рассмотрены условия появления и свойства хрупкой σ -фазы, которая представляет собой интерметаллическое соединение FeCr. Лишь совсем

недавно было получено подтверждение возможности существования этой фазы в аустенитных сталях. При изучении стали типа 20-20 было отмечено появление хрупкости после нагрева в интервале $500-800^\circ$: в отличие от ранее описанного явления, хрупкость наблюдается и в сталях с весьма малым содержанием углерода. Так, сталь содержащая 0,08% С, 2,27% Si, 0,67% Mn, 25,0% Cr, 19,73% Ni, 0,13% Ti, имеющая аустенитную структуру, при выдержке в определенном интервале температур обнаруживает сильное снижение вязкости (табл. 14).

Таблица 14

Механические свойства стали типа 18-8+SiTi после различной термической обработки

Режим термической обработки	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²	Относительное удлинение %	Ударная вязкость по Менаже
1150°C , вода	31,5	63	60	34,6—37,3
1150°C , вода+ 500°C , 720 часов	34	68	52	27,7—30,2
1150°C , вода+ 600°C , 720 часов	35	68	35	7,7—8,9
1150°C , вода+ 700°C , 720 час.	44,5	85	разрыв при нагружении	0,5
1150°C , вода+ 800°C , 720 час.	38,5	72,0	»	0,4—0,5

Снижение ударной вязкости и в данном случае не связано со смещением критической температуры: значения a_k остаются очень низкими и при повышенных температурах испытания.

Пейсон и Соваж [23] изучали стали типа 18-8, 20-25, 22-13 и 25-20 с переменным содержанием кремния (0,3 ÷ 2,2%) при 0,20% С. Сигма-фаза была обнаружена после выдержки в критическом интервале температур рентгеновским методом и с помощью металлографического анализа. Значительная потеря вязкости в сталях с высоким содержанием кремния может быть связана с уменьшением растворимости углерода в присутствии кремния.

В сталях типа 22-13 и 25-20 с низким содержанием кремния сигма-фаза не встречается; однако в этих же сталях с высоким содержанием кремния сигма-фаза после выдержки в интервале

650—925° обнаруживается как рентгеновским, так и металлографическим исследованием¹.

Образованию сигма-фазы в этих сталях способствуют повышенное содержание хрома, кремния, азота, пониженное содержание углерода и добавки ниобия, титана и циркония. Как правило, образование сигма-фазы происходит медленно и сопровождается выделением карбидов. Вязкость хрупких сталей может быть восстановлена кратковременным нагревом при 1040—1065°, но для полного исчезновения сигма-фазы требуется нагрев до 1230°.

Дулисом и Смитом [24] было обнаружено образование сигма-фазы в стали типа 18-8 с молибденом. Первые следы сигма-фазы появились после 256-часовой выдержки при 815°. Количество и размеры пластинок сигма-фазы увеличивались в течение по крайней мере 3000 час.; нет оснований считать, что образованию сигма-фазы предшествует появление феррита как промежуточного продукта. Образование сигма-фазы сопровождается выделением карбидов, которое завершается относительно быстро. Карбиды и сигма-фаза образуются по границам зерен.

Распад сигма-фазы в процессе нагрева на 1095° и растворение ее в аустените происходит с образованием феррита, который медленно исчезает в результате диффузии хрома в аустенит. Из каждой пластинки сигма-фазы возникает ферритная пластинка; это легко объясняется повышенной концентрацией хрома в σ -фазе.

Эммануэл [25] также приводит экспериментальные доказательства возникновения сигма-фазы в сталях типа 25-20 с содержанием 0,5% Si после длительной выдержки при температурах от 600 до 870°. Образование этой фазы достигает наибольшей скорости при 815° и еще больше ускоряется при наклепе. Образование σ -фазы сопровождается снижением вязкости.

Многие другие авторы, изучая образование сигма-фазы в аустенитных сталях, не указывают достаточно точно, содержат ли эти стали перед выдержкой в критическом интервале температур некоторое количество феррита, влияние которого на образование сигма-фазы очень велико. При изучении аустенитных сталей очень часто возникает вопрос, не связано ли возникновение этого соединения с присутствием следов феррита. Несомненно, в частности, **что появление сигма-фазы почти всегда отмечается в аустенитных сталях, содержащих сильные альфа-образующие элементы, а именно: кремний, молибден, титан, ниобий, алюминий, и очень редко наблюдается в простых хромоникелевых аустенитных сталях.** Исследования Эммануэла принадлежат к числу тех редких случаев,

¹ Авторы применяли при металлографическом исследовании реактивы Вилла и Марбле. Сигма-фаза в отличие от карбидов слабо травится реактивом Мураками. Подробное металлографическое исследование сигма-фазы было осуществлено Дулисом и Смитом.

когда изучалась сталь, не имеющая склонности к образованию феррита.

В отношении стали типа 18-8 проблему образования σ -фазы нельзя считать решенной и требуется проведение новых исследовательских работ.

Диаграммы состояния сплавов никель-хром-железо (рис. 10 и 12), свидетельствует о том, что границы сигма-фазы определены недостаточно точно. Стали 18-8 лежат вблизи границы сигма-фазы, причем недавно эта фаза была обнаружена в сталях 18-10 с очень низким содержанием углерода и других элементов (Розенберг и Ириш [26]).

Изучение изменений свойств при нагреве и выдержке аустенитной стали в критическом интервале температур представляет не только теоретический интерес. Эти стали нашли широкое применение, связанное с длительным пребыванием в интервале критических температур.

г) Влияние добавок различных элементов на структуру

В отдельных случаях уже упоминалось о влиянии некоторых элементов на свойства аустенитной стали. Это влияние в основном зависит от гамма-образующего или альфа-образующего характера добавляемых элементов; для сохранения чисто аустенитной структуры без появления свободного феррита необходимо определенное соотношение между легирующими элементами.

В сталь типа 18-8 наиболее часто добавляют молибден для улучшения коррозионной стойкости в некоторых средах. В частности, Франк, Биндер и Бишоп [27] изучали влияние молибдена на структуру хромоникелевых сталей; диаграммы состояния на рис. 84 взяты из их работ. Изучение диаграмм показывает, что в зависимости от относительного содержания хрома, никеля, молибдена и углерода можно получить стали со структурой аустенита, аустенита + феррита, аустенита + феррита + сигма-фазы или аустенита + сигма-фазы.

При повышении содержания от 1 до 3% Мо и при постоянном содержании хрома для сохранения чисто аустенитной структуры¹ добавка никеля должна быть увеличена приблизительно на 4%.

Выдержка в течение 4 час. при 870° вызывает во всех этих сталях образование и выпадение карбидов, а также образование сигма-фазы. Вместе с тем добавка молибдена вызывает смещение влево линии, ограничивающей области чистого аустенита, что приводит к образованию сигма-фазы.

¹ Отмечается существование сигма-фазы в сталях с добавкой 2,7÷3,2% Мо, с содержанием 20÷22% Cr и 16÷12% Ni даже после нагрева до 1100—1150°. Для подтверждения этого факта необходимы дополнительные исследования.

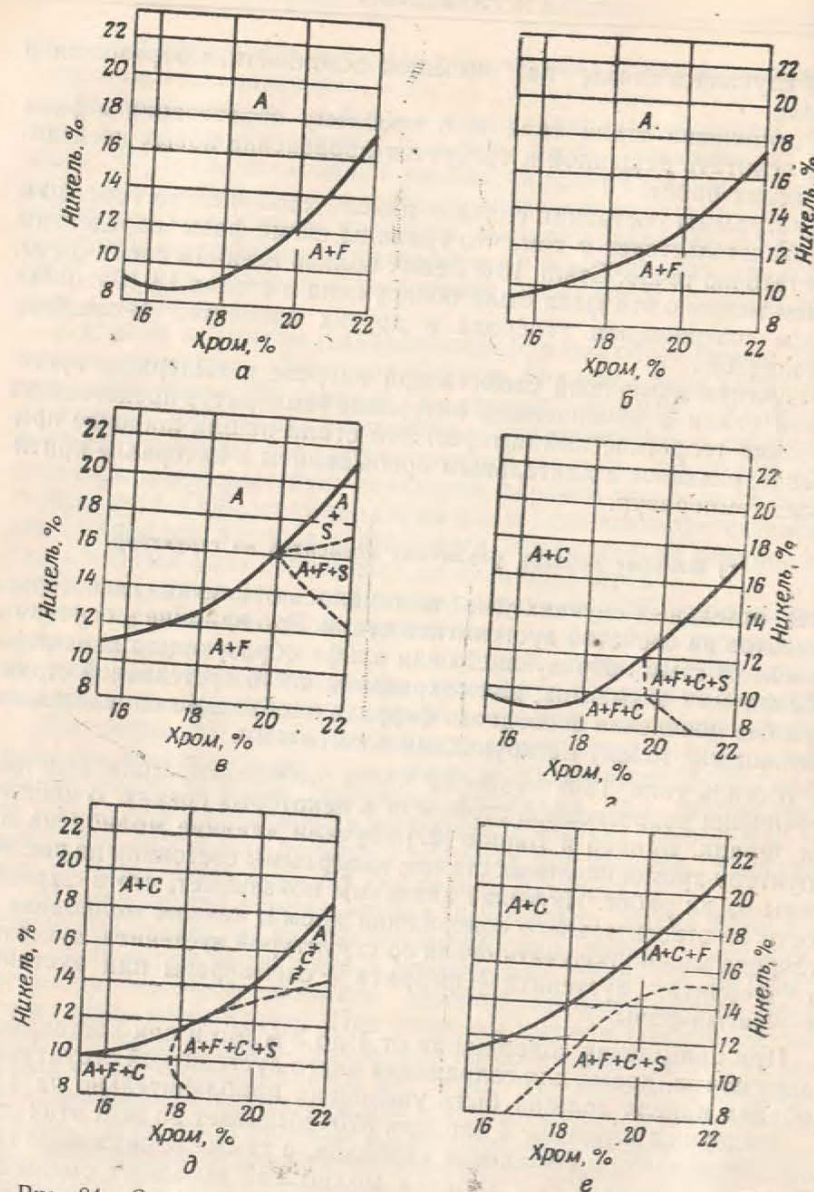


Рис. 84. Структурные диаграммы состояния сплавов Cr-Ni-Mo (0,05 ÷ 0,1% С).

а	1	÷	1,5% Mo	} Закалка от 1100 — 1150°
б	1,75	÷	2,25% Mo	
	2,75	÷	3,25% Mo	
в	1	÷	1,5% Mo	} Закалка от 1100 — 1150° + отпуск при 870°, 4 час.
г	1,75	÷	2,25% Mo	
е	2,75	÷	3,25% Mo	

Необходимо отметить, что возможное образование сигма-фазы после длительной выдержки при 600—900° не препятствует использованию этой стали в холодных коррозионных средах или при температурах от 100 до 400°.

На недавнем металлургическом конгрессе слишком много уделялось внимания сигма-фазе, которая, однако, не имеет никакого практического значения при использовании нержавеющей стали для работы в кислотах и в растворах солей, в различных промышленных атмосферах и т. п. средах при комнатной температуре. В процессе горячей обработки или во время сварки продолжительность выдержки в критическом интервале температур слишком мала, чтобы привести к появлению сигма-фазы в аустенитных сталях.

В том случае, если сталь предназначена для работы при высокой температуре (в районе от 600 до 900°), состав стали выбирается с таким расчетом, чтобы исключить возможность появления сигма-фазы.

Позднее будет показано, что сигма-фаза может улучшить свойства стали (вызывать упрочнение и повышение сопротивления ползучести за счет дисперсионного твердения).

В аустенитную сталь часто добавляют **титан и ниобий** для уменьшения восприимчивости к межкристаллитной коррозии. Связывая углерод, эти элементы препятствуют появлению карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора. Содержание титана должно быть в 6—8 раз, а ниобия в 10—12 раз больше содержания углерода. Образуют стойкие карбиды, **титан и ниобий уменьшают устойчивость аустенита и способствуют образованию феррита** кроме того, сами они действуют как альфа-образующие элементы и при избыточном содержании их (сверх количества, необходимого для связывания углерода) образуется феррит. Для получения чисто аустенитной структуры необходимо соответственно повышать содержание никеля. Как уже было отмечено, титан и ниобий способствуют образованию сигма-фазы и возникновению хрупкости после длительной выдержки в критическом интервале температур.

Повышая содержание титана, например до 1,5—3%, и сохраняя в то же время путем изменения содержания других элементов аустенитную структуру стали, можно получить сплавы, в которых происходит структурное упрочнение за счет выделения интерметаллических соединений титана, например с никелем. Это явление используется главным образом для увеличения сопротивления ползучести специальных жаропрочных сплавов. В сталях 18-8, легированных титаном, даже при избыточном содержании этого элемента не наблюдается дисперсионного твердения, если не провести предварительный наклеп: сталь 18-8, содержащая 0,06% С и 0,45% Ti, послековки обладала пределом прочности, равным

112 кг/мм²; старение послековки увеличило предел прочности до 180 кг/мм² и предел текучести до 150 кг/мм² при относительном удлинении 3%.

Особый интерес представляет влияние марганца. В качестве элемента, стабилизирующего аустенит, марганец может заменить более дефицитный никель. В промышленности нашли применение аустенитные сплавы, в которых часть никеля заменена марганцем; этим сталям посвящен специальный параграф.

Среди других элементов, добавляемых в стали типа 18-8, следует указать на серу, фосфор или селен, вводимые для улучшения обрабатываемости. Содержание серы колеблется между 0,2 и 0,4%; она присаживается в виде сернистого циркония. Для улучшения обрабатываемости можно добавлять, кроме серы, 0,15% Р. Селен в количестве 0,2 ÷ 0,3% оказывает аналогичное влияние. Эти три элемента — сера, фосфор и селен — уменьшают вязкость стали 18-8, чем, по-видимому, и объясняется улучшение обрабатываемости. Коррозионная стойкость при таком легировании несколько снижается.

д) Аустенитные хромомарганцовистые и хромомарганцевоникелевые стали

Марганец при добавлении в хромистые стали в отличие от никеля не расширяет область существования гамма-фазы при повышенных температурах.

Линия АВ на диаграмме (рис. 85) разделяет области существования фаз гамма и гамма+дельта при 1000°; положение этой линии соответствует практически постоянному содержанию хрома (13—15%), независимо от содержания марганца. Сравнение с линией АВ' для никеля показывает различное влияние этих двух элементов; по мере роста содержания никеля повышается содержание хрома, при котором еще возможно существование чистой гамма-фазы. И напротив, ни одна хромомарганцовистая сталь не может иметь чисто аустенитной структуры при 1000°, если она содержит более 15% хрома. Марганец влияет на критическую скорость охлаждения, сохраняя аустенит, образовавшийся при высокой температуре. Таким образом, сталь с 13—14% Cr, которая при охлаждении обычно становится мартенситной, остается аустенитной, если в ней содержится достаточное количество марганца. Возможность существования чисто аустенитной структуры зависит главным образом от содержания хрома и углерода: границы существования гамма-области при различном содержании хрома приведены на диаграммах состояния (рис. 3—6). Например, при содержании 18% Cr и 0,3% С чистый аустенит сохраняется до 1200°, но после охлаждения превращается в мартенсит. Добавка 10% Mn сохраняет в охлажденном состоянии аустенит, образовавшийся при 1200°. Однако независимо от содержания марганца, невозможно полу-

чить чисто аустенитную структуру при содержании хрома выше 14—15% и пониженном содержании углерода ($C < 0,20\%$); отметим, что малое количество углерода необходимо для высокой коррозионной стойкости. Получить чисто аустенитную структуру после быстрого охлаждения от температур 1000—1150° в стали с низким содержанием углерода можно только в том случае, если содержание других легирующих элементов не превышает следующих значений: 12—15% Cr, 15% Mn, 0,10% С.

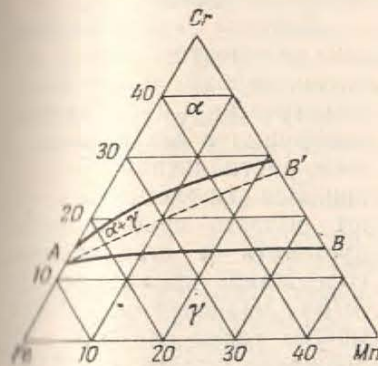


Рис. 85. Изотермическое сечение при 1000° тройной диаграммы железо — хром — марганец (0,1% С). Пунктирной линией показана область существования аустенита в системе железо — хром — никель при 1000°

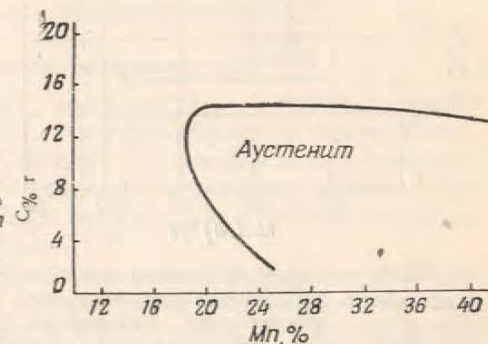


Рис. 86. Структура сплавов железо-хром-марганец с 0,1—0,2% С при 20°

Сталь с 15% Cr и 15% Mn после закалки в воде от 1100—1200° обладает следующими механическими свойствами: предел текучести 20—25% кг/мм²; предел прочности 70—80 кг/мм²; относительное удлинение 40—50%; ударная вязкость по Менаже 20—30 кгм/см².

Эти характеристики близки к значениям, полученным для аустенитных хромоникелевых сталей. Для получения аустенитной структуры после нагрева при температурах ниже 1000° или после холодной деформации содержание марганца должно превышать 18%; это следует по кривой рис. 86, которая определяет область существования аустенита стабильного, независимо от термической и механической обработки. Но даже в этой стабильной области хромомарганцовистые аустенитные стали по сравнению с хромоникелевыми испытывают значительно большее упрочнение при холодной обработке (наклепе). Они менее пригодны для глубокой холодной вытяжки и волочения. При понижении содержания хрома до 9% холодная деформация облегчается. В Германии для изготовления столовых приборов применяют сплав следующего состава: 9% Cr, 18% Mn, 0,1—0,2% С. Такое пони-

женное содержание хрома недостаточно, чтобы сплавы могли быть стойкими в агрессивных средах.

Хромомарганцовистые аустенитные стали восприимчивы к межкристаллитной коррозии после кратковременной выдержки в температурном интервале от 500 до 800°. Тот факт, что содержание хрома в этих сталях не превышает 15%, усиливает опасность подобной коррозии.

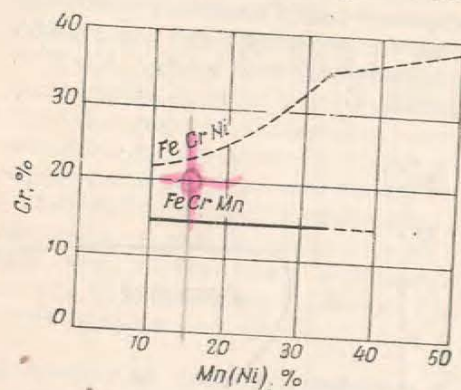


Рис. 87. Аустенитные сплавы железо-хром-никель и железо-хром-марганец. Область существования интерметаллической фазы FeCr при 650°. Линия указывает предельное содержание хрома, выше которого появляется фаза FeCr

легко образуется сигма-фаза. На рис. 87 показано, что добавка марганца в отличие от никеля не повышает предельного содержания хрома, выше которого появляется интерметаллическая сигма-фаза.

Хромомарганцовистые аустенитные стали имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение. Можно улучшить свойства этих сталей, добавляя в умеренном количестве никель. Эта добавка позволяет повысить содержание хрома, при котором сохраняется аустенитная структура. Изучая диаграммы на рис 13—16, можно видеть, что достаточно повысить содержание никеля до 2%, чтобы получить аустенитную структуру в интервале от 1000 до 1200° в сплаве, содержащем 18% Cr и 0,1% С. Совершенно достаточно вводить никель в количестве до 4%. Аустенитная структура, образующаяся в сплаве с 18% Cr и 4% Ni, не сохраняется при охлаждении до комнатной температуры; аустенит почти полностью превращается в мартенсит. Но при добавлении в этот сплав 5% Mn чисто аустенитная структура сохраняется устойчивой до комнатной температуры.

Ниже приведены механические свойства хромоникельмарганцевистой аустенитной стали следующего состава: 0,08% С, 0,60% Si, 11,7% Mn, 17,0% Cr и 2,1% Ni; после закалки с 1050° в воду эта сталь имеет: предел текучести 35,5 кг/мм², предел прочности 78,6 кг/мм², относительное удлинение 51,5%, ударная вязкость по Менаже 29 кгм/см². Чисто аустенитная структура и аналогичные механические свойства были получены для стали приблизительно следующего состава: 0,1% С, 0,3% Si, от 18 до 18,5% Cr, от 5 до 8% Mn, от 4 до 5% Ni.

Коррозионная стойкость этих сталей несколько ниже, чем аустенитных сталей с 18% Cr и 8% Ni, особенно в восстановительных средах и некоторых органических кислотах.

е) Аустенитные стали, содержащие азот

Добавка 0,2% N₂ улучшает механические свойства стали с 18% Cr и 8% Ni. Как и никель, азот расширяет в сторону более высокого содержания хрома область существования аустенита при высокотемпературном нагреве и уменьшает критическую скорость охлаждения. Благодаря этому, азотом можно заменить часть никеля в аустенитных сталях.

Расширение области существования аустенита при высокой температуре, при добавлении азота, можно иллюстрировать следующим: хромистые стали с 0,1% С и 17—18% Cr, но без азота не претерпевают альфа-гамма превращения, те же сплавы, содержащие до 30% Cr, могут претерпевать более или менее полное превращение, если в них добавлен азот при соотношении Cr : N₂, равном 75¹. На рис. 88 показано, по данным Шерера, влияние азота на структуру нержавеющей стали; видно смещение границы существования аустенитной и смешанной аустенитно-ферритной структуры в хромоникелевых сталях с 0,1% С, содержащих 0,15% и 0,25% N₂ по сравнению со сплавом без азота. При содержании 18% Cr и без добавки азота необходимо приблизительно 7% Ni, чтобы получить чисто аустенитную структуру при 20°. При 0,15% N₂ достаточно 5% Ni; это количество снижается до 4,5%, когда добавляется 0,25% N₂; при содержании 25% Cr требуется 18% Ni в отсутствие азота и только 12% Ni при 0,25% N₂. Следовательно, в зависимости от содержания хрома можно заменить азотом от 2,5 до 6% Ni.

Добавка азота позволяет сохранить аустенитную структуру в сталях 18-8 даже при значительном наклепе. После волочения или холодной прокатки можно получить немагнитную сталь с пределом прочности около 150—200 кг/мм²; сталь при этом не становится хрупкой. Сталь 18-8 без азота с содержанием около

¹ По данным некоторых авторов, добавление азота в ферритные стали с 25—30% хрома делает их менее хрупкими; это, вероятно, связано с присутствием небольших количеств аустенита, образовавшегося под влиянием азота.

0,10% С претерпевает частичное мартенситное превращение при сильном наклепе и становится хрупкой. Это ограничивает возможность деформации. Добавка азота, препятствуя подобному превращению, облегчает таким образом холодную обработку.

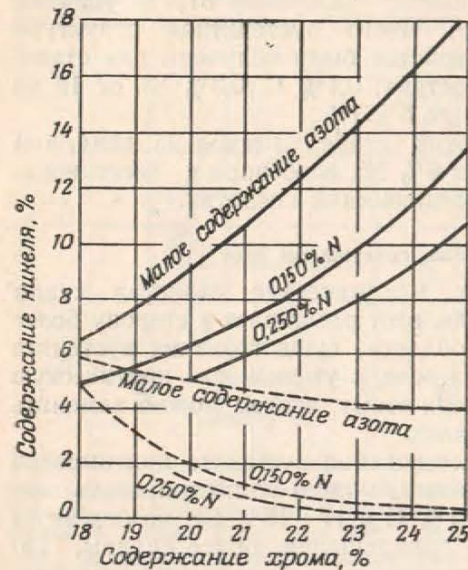


Рис. 88. Стали на основе хром — никель — азот. Смещение границ аустенитной и аустенитно-ферритной областей в результате добавки 0,15 и 0,25% N_2 (Шеррер). Выше сплошной линии — аустенит. Между сплошной линией и пунктирной — аустенит + феррит. Ниже пунктирной линии — мартенсит или мартенсит + феррит

рес представляет сталь, которая может быть использована в качестве заменителя стали 18-8 и содержит: менее 0,06% С, 3,5% Мп, 22% Сг, 4,0% Ni, 0,20% N_2 . Стали II и III групп (рис. 90) имеют следующие механические свойства: предел текучести 40 кг/мм², предел прочности 70—80 кг/мм², относительное удлинение ($l = 5d$) 50—55%, т. е. эти стали отличаются от аустенитной стали 18-8 более высокими значениями предела текучести и предела прочности; относительное удлинение имеет величину того же порядка, что и для стали 18-8.

По коррозионной стойкости стали с азотом, содержащие 20—23% Сг, не уступают стали 18-8 и отличаются к тому же высоким сопротивлением точечной коррозии. Для повышения стойкости

Поведение стали 18-8 с азотом в этом смысле аналогично стали, содержащей 12% Сг и 12% Ni, которая применяется для глубокой штамповки и к тому же обладает высокой коррозионной стойкостью. Характеристики пластичности стали 18-8 с азотом приведены на рис. 89. Глубина вдавливания (по Эриксену) выражается в процентах от значения, полученного для недеформированного листа. Максимальная вытяжка стали 18-8 без азота после предварительной 40%-ной деформации составляет 50% вытяжки недеформированного листа. Вытяжка стали 18-8 с добавкой азота в этих же условиях составляет 85% вытяжки недеформированного металла.

На рис. 90 [28] приведены различные хромоникелевые и хромомарганцевоникелевые аустенитные стали с азотом. Наибольший интерес

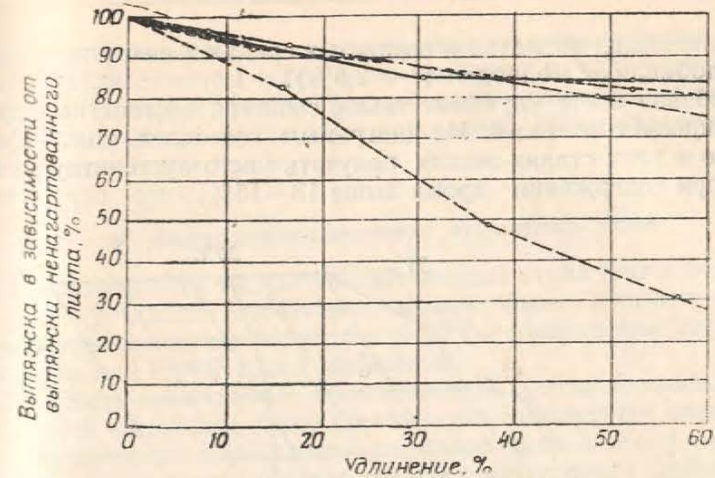


Рис. 89. Штампуемость стали 18-8 с азотом и без азота по сравнению со сталью 12-12 без азота.

	С, %	Сг, %	Ni, %	N_2 , %
— — — —	0,10	18,32	8,79	—
— — — —	0,11	12,68	12,42	—
— — — —	0,11	19,26	9,04	0,17
— — — —	0,13	18,98	8,49	0,137

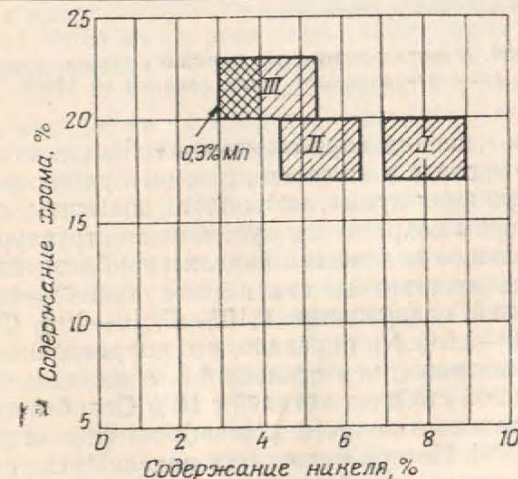


Рис. 90. Сравнение практически применяемых сталей на основе хром — никель — азот (Рататц):

I — легко деформируется в холодном состоянии.
II }
III } Заменители сталей 18-8

в органических кислотах и сернистых средах в них, как и в сталях 18-8, добавляют молибден (1 ÷ 2,5%).

Добавка азота улучшает также свойства аустенитных хромомарганцовистых сталей. Из диаграммы состояния (рис. 91) видно, что в этих сталях нельзя получить чисто аустенитную структуру при содержании хрома выше 13—15%, что ограничивает

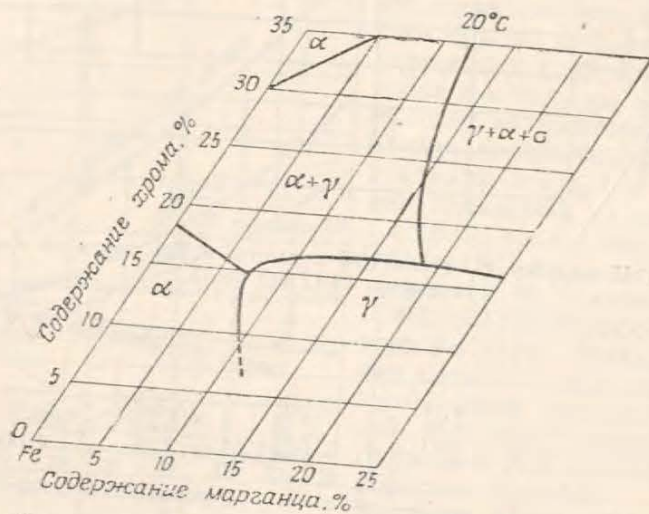


Рис. 91. Фазовая диаграмма при 20° сплавов желе-зо-хром-марганец-азот после закалки от 1200°

возможность повышения коррозионной стойкости сталей такого типа. Добавка азота в количестве, равном приблизительно одной сотой содержания хрома, позволяет повысить содержание хрома, при котором сохраняется аустенитная структура, до 17%. Добавляя небольшое количество никеля (приблизительно 1,5%), можно получить аустенитные стали даже при 18—19% Cr. Исследование сталей, содержащих: 0,10% C, 16—19% Cr, 9—12% Mn, 0,25% N₂, 0—1,5% Ni, показало, что коррозионная стойкость сталей этого типа ниже, чем сталей 18-8, а в отдельных случаях ниже коррозионной стойкости сталей с 18% Cr и без никеля; присутствие значительного количества марганца снижает коррозионную стойкость [29]. Но при недостатке никеля эти стали могут представлять определенный интерес благодаря их хорошей деформируемости и свариваемости.

Следует отметить, что значительные добавки азота оказывают благоприятное влияние на сопротивление межкристаллитной коррозии, хотя полностью ее не устраняют.

Хромомарганцовистые и хромоникельмарганцовистые аустенитные стали с азотом и без азота еще не получили достаточно широкого распространения, так же как и хромоникелевые стали с добавками азота; опубликованных данных об их поведении при эксплуатации еще очень мало.

ж) Дисперсионно-твердеющие аустенитные стали

Для повышения твердости аустенитные стали часто подвергаются наклепу. Однако упрочнение может быть достигнуто и без применения холодной обработки — за счет выделения упрочняющей фазы или структурных изменений.

Твердость аустенитных хромоникелевых сталей можно повысить путем выдержки после закалки при температуре около 700°, которая приводит к выделению карбидов. Если в стали типа 18-8 имеется относительно высокое содержание углерода (0,2—0,4%), то упрочнение (довольно слабое) может быть отчасти связано с образованием незначительных количеств мартенсита вследствие обеднения хромом зон, прилегающих к карбидам. Заметное структурное упрочнение может быть достигнуто в аустенитных сталях, содержащих 11% Cr и приблизительно 35% Ni; в этом случае не происходит образования мартенсита и повышение твердости обусловлено только выпадением карбидов. Грейлиху [30] удалось повысить предел прочности сплава этого типа с 65 до 80 кг/мм² и предел текучести с 28 до 52 кг/мм² термической обработкой, состоящей из нагрева при 1200° продолжительностью 6 час. с последующим охлаждением в воде и отпуска в течение 8 час. при 700°. Это упрочнение, связанное с выделением карбидов, сопровождается снижением характеристик пластичности и вязкости, а также коррозионной стойкости.

Добавка бора также приводит к структурному упрочнению аустенитных сплавов [31]. Максимальный эффект достигается после закалки в воду с температуры 1150° и последующего отпуска при 800°. Бор затрудняет стабилизацию аустенита и его упрочняющее влияние может быть изучено только на сплавах, богатых никелем. В сплавах типа 18-8 добавка 0,9% В способствует образованию значительного количества мартенсита после отпуска при 700—800°; наблюдаемое упрочнение обусловлено главным образом этим превращением. В случае сплавов, содержащих 15% Cr и 10—30% Ni, упрочнение аустенита связано с выделением фазы, которая представляет собой твердый раствор или эвтектику, состоящую из боридов и карбидов. Это упрочнение имеет место только в присутствии 0,2—0,3% C и позволяет повысить предел прочности сплавов (с 30% Ni) с 80 до 110 кг/мм². По данным Корнелиуса, достигаемое упрочнение тем меньше, чем ниже содержание никеля.

Наиболее интересным является упрочнение за счет выделения интерметаллических фаз. Впервые подобное структурное упрочнение аустенитных сплавов, богатых никелем и содержащих около 10% Cr, было изучено Шевенаром [32]. Он обнаружил, что добавки алюминия и титана, отдельные или совместные, могут привести к значительному повышению твердости закаленных сплавов в процессе выдержки при температуре ~ 700°. Это явление не нашло практического применения при изыскании коррозионно-стойких сплавов, однако оно имеет огромное значение для разработки жаропрочных сплавов (типа нимоников). Сплав ATVS, исследованный Шевенаром, содержал 35% Ni, 10% Cr, приблизительно 1,5% Ti и 1,5% Al. После закалки с 1000° на воздухе сплав обладает следующими механическими свойствами: предел текучести 30 кг/мм², предел прочности 60 кг/мм², относительное удлинение 25%, ударная вязкость 7 кгм/см²; после закалки и отпуска при 725° в течение одного часа: предел текучести — 45 кг/мм², предел прочности 85 кг/мм², относительное удлинение 15%, ударная вязкость 5 кгм/см².

Влияние добавки титана на структурное упрочнение стали типа 18-8 было изучено Беннеком и Шафмейстером [33]. При содержании 0,8% Ti наблюдалась частично ферритная, а при повышении содержания титана до 3% чисто ферритная структура. Структурное упрочнение этой стали происходит в результате выдержки при 400—500°; изменения, в основном, претерпевает феррит. Упрочнение сопровождается существенным снижением вязкости и некоторым уменьшением коррозионной стойкости, ввиду чего указанные сплавы не нашли промышленного применения.

Было исследовано также влияние добавок титана на свойства стали типа 17-7. Смит с сотрудниками [34] разработали сталь, названную «Stainless W»: 0,07% C, 0,5% Si, 0,5% Mn, 17% Cr, 7% Ni, 0,7% Ti, 0,2% Al. При охлаждении сталь претерпевает гамма → альфа-превращение при температуре ниже 120° и обладает при комнатной температуре структурой, состоящей на 95% из альфа-фазы. При отпуске в температурном интервале 450—550° в феррите происходит структурное упрочнение, которое приводит к повышению предела прочности с 80 до 130—180 кг/мм². Упрочняющий отпуск не снижает коррозионной стойкости в атмосферных условиях, в морской воде и некоторых кислотах, например в разбавленной азотной кислоте. Но в некоторых сильно агрессивных средах коррозионная стойкость падает. Так, например, концентрированная кипящая азотная кислота оказывает очень сильное воздействие на упрочненную сталь (в 35 раз более сильное, чем в случае стали 18-8).

Аналогично титану бериллий сужает область существования гамма-железа. Добавка 1% Be в сплав 18-8 приводит к образованию почти полностью ферритной структуры, восприимчивой

к структурному упрочнению при выдержке в районе температур 400—500°. Упрочнение наблюдается и в сплавах с чисто аустенитной структурой (например, в сплаве с 13% Cr, 12% Ni, 0,7% Be и приблизительно 0,1% C), но температура упрочняющего отпуска находится в интервале от 500 до 800°. Стали с берилием не нашли практического применения из-за низкой коррозионной стойкости; отрицательное влияние бериллия на коррозионную стойкость сильнее, чем влияние титана.

7. Основные промышленные аустенитные стали

Стали типа 18-8

Наиболее распространенная аустенитная сталь содержит 18% Cr и 8% Ni. По составу (марке) различают:

а) Стали с низким содержанием углерода:

Обозначение	Содержание углерода, %
Французская номенклатура Z 5 CN18-08	≤ 0,05
Американский стандарт (AISI) 304	≤ 0,08
Немецкий стандарт 4301-X5 CrNi18-9	≤ 0,07
Шведский стандарт SIS 2332	≤ 0,10

По французской номенклатуре предусмотрено наиболее низкое содержание углерода. Во Франции еще в 1932 г. была разработана фирмой Гольцер¹ сталь 18-8 с содержанием углерода ниже 0,02%; такая сталь без каких-либо добавок других легирующих элементов невосприимчива к межкристаллитной коррозии, независимо от термической обработки. При содержании углерода в пределах 0,03 и 0,06% сталь 18-8 нечувствительна к межкристаллитной коррозии после сварки без последующей обработки. При более высоком содержании углерода необходима добавка стабилизирующего элемента, чтобы сталь, предназначенная для работы в сильно агрессивных средах (см. главу III), обладала стойкостью к межкристаллитной коррозии.

В малоуглеродистых сталях содержание никеля всегда выше 8%: при весьма пониженном содержании углерода содержание никеля для получения полностью аустенитной структуры должно составлять от 10 до 12%.

б) Стали со средним и высоким содержанием углерода:

Обозначение	Содержание углерода, %
Французская номенклатура Z8CN18-08	≤ 0,12
Американский стандарт (AISI) 302	0,08—0,20
Английский стандарт BS: 970: 1947 En 58A	0,08—0,20
Немецкий стандарт 4300-X12 CrNi18-8	≤ 0,15
Шведский стандарт SIS 2330 и 2341	≤ 0,15

¹ Эта фирма позднее вошла в состав объединения Ateliers et Forges de la Loire.

При таком повышенном содержании углерода эти стали нечувствительны к межкристаллитной коррозии только после нагрева при высокой температуре с быстрым охлаждением. Стали необходимо подвергать термической обработке после сварки, если они предназначены для работы в сильно агрессивных средах.

Стали с более высоким содержанием углерода (более 0,20% С) применяют главным образом благодаря их высокой твердости и прочности. Существует несколько составов (марок) этой стали, которые не различаются по французской номенклатуре, а именно: с добавкой кремния, повышающей сопротивление окислению при высокой температуре (американская 302 В с 2 ÷ ÷ 3% Si и немецкая Z8 Cr—Ni—Si—18-8), с добавкой фосфора, серы или селена (американская 303, английская Ep 58M) для улучшения обрабатываемости. Эти стали не нашли, однако, распространения в Европе.

в) Стабилизированные стали:

Эти стали благодаря добавкам титана и ниобия не восприимчивы к межкристаллитной коррозии.

Французская номенклатура	Z 8 CNT 18-08
Американский стандарт (AISI)	321 (титан) и 347 (ниобий)
Английский стандарт BS: 970; 1947	Ep 58 C (титан); Ep 58 G (ниобий)
Немецкий стандарт	4541 X 10Cr—Ni—Ti 18-9; 4550 X 10Cr Ni Nb 18-9
Шведский стандарт SIS	2334, 2335 и 2340

Стали типа 18-8 Мо

	Обозначение	Содержание, %	
		углерода	молибдена
Французская номенклатура	Z 8CND 18-08	≤0,08	2—3
Американский стандарт (AISI)	316	≤0,10	2—3
Английский стандарт BS: 970; 1947	Ep 58 H Ep 58 J		2 3
Немецкий стандарт	4401-S Cr-Ni-Mo 18-10	≤0,07	2
Шведский стандарт SIS	2340 2342	≤0,10 ≤0,10	1,5 2,5

По склонности к межкристаллитной коррозии эти стали не отличаются от сталей типа 18-8.

Существуют стали 18-8 Мо, дополнительно стабилизированные добавками и титана или ниобия:

По французской номенклатуре: Z 8 CNDT 18-08 (титан)

По английскому стандарту: Ep 58 H (Мо-2); Ep 58 J (Мо-3)

По немецкому стандарту: 4580—X10 CrNiMoNb 18-10

4571—X10 CrNiMo Ti 18-10

По шведскому стандарту: SIS 2341 (Мо-1,5) и 2342 (Мо-2,5)

В США и Германии стандартизованы стали несколько иного состава, а именно:

в США: 317 ≤ 0,10% С, 18—20% Cr, 11—14% Ni, 3—4% Мо; в Германии: 4413—X8 CrNiMoSi—18-9 с 2—2,5% Si.

Во Франции стандартизованы стали этого типа с добавкой меди. Отдельные стали обладают смешанной аустенитно-ферритной структурой, и вследствие этого невосприимчивы к межкристаллитной коррозии.

Стали типа 20-25 Мо

Значительно менее распространенные, чем предыдущие, стали типа 20-25 Мо, в некоторых средах обладают более высокой стойкостью против коррозии. Эти стали не стандартизованы. В 1933 г. фирма Гольцер разработала сплав (≤ 0,02% С, 20% Cr, 25% Ni, 4,5% Мо, 1,5% Cu), невосприимчивый к межкристаллитной коррозии благодаря низкому содержанию углерода. Подобные стали, но с более повышенным содержанием углерода начали появляться в последние годы в США.

Стали этих трех групп 18-8, 18-8 Мо и 20-25 Мо применяют наиболее широко благодаря высокой коррозионной стойкости в атмосферных условиях, в газовых и различных других средах при обычной и умеренной температурах. Среди менее распространенных сталей можно упомянуть: *типа 12-12*; по французской номенклатуре Z-10 CN 12-12; по немецкому стандарту 4307—X8Cr Ni 12-12; по английскому стандарту BS:970; 1947—Ep58D и специального назначения *типа 8-18* или *8-20* (американский стандарт AISI 325); последнюю применяют главным образом в нефтеперерабатывающей промышленности.

8. Применение аустенитных нержавеющей сталей

В общей таблице (в конце первой части книги) приведены данные о стойкости основных типов аустенитной стали в различных коррозионных средах. Таблица позволяет выбрать марки стали в зависимости от назначения; однако в отдельных случаях все же следует проводить испытание непосредственно на образцах. Помимо коррозионной стойкости, при выборе стали необходимо руководствоваться и такими характеристиками как пластичность, способность к деформации, механические свойства в холодном состоянии, а в определенных случаях (после выдержки при повышенных температурах) возможность упрочнения.

Применение нержавеющей сталей чрезвычайно разнообразно: в химической и фармацевтической промышленности, фотографии, в пищевой промышленности, в авиации, в судостроении и на транспорте, для архитектурных и декоративных целей и т. п.

Г. АУСТЕНИТНО-ФЕРРИТНЫЕ СТАЛИ

При изучении влияния различных элементов на структуру сталей было показано, что при увеличении содержания хрома выше 20% в стали типа 18-8 с содержанием никеля, равным 8%, наблюдается вместо чисто аустенитной смешанная аустенитно-ферритная структура. Добавление таких элементов, как молибден, вольфрам, ванадий, титан, ниобий, кремний и алюминий, оказывает такое же влияние, как и рост содержания хрома; все эти элементы являются альфа-образующими.

Напротив, рост содержания никеля препятствует образованию феррита. Если сплав, содержащий 0,1% С, 20% Сг и 8% Ni имеет аустенитно-ферритную структуру, то при повышении содержания никеля до 12% структура вновь становится чисто аустенитной.

В первой главе были приведены формулы для определения структуры в зависимости от содержания различных альфа- и гамма-образующих элементов (см. рис. 17 и 18). Когда сумма альфа-образующих элементов превышает равновесное содержание, образуется смешанная аустенитно-ферритная структура, которая обладает рядом преимуществ.

1) Более высокое содержание хрома приводит к улучшению коррозионной стойкости в некоторых агрессивных средах. Сплавы лучше противостоят коррозии под напряжением (см. главу III). Но главное, чем обусловлено широкое промышленное применение таких сплавов, это отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии.

2) Предел текучести аустенитно-ферритных сталей после термической обработки при нагреве выше, чем чисто аустенитных сталей. Предел текучести можно еще повысить за счет отпуска, вызывающего структурное упрочнение.

3) Отливки из аустенитно-ферритных сталей получают качественные и плотными.

4) Сварные швы очень прочны и менее подвержены образованию трещин, чем при сварке чисто аустенитных сталей.

Однако обрабатываются нержавеющие аустенитно-ферритные стали значительно труднее, чем чисто аустенитные стали;ковка и прокатка представляют собой очень сложные операции. холодное волочение трудно осуществимо, а иногда и совершенно невозможно (волочение труб).

Ниже приведены составы аустенитно-ферритных сталей, которые нашли практическое применение:

1) 0,05% С, 0,5% Si, 0,5% Mn, 20—22% Cr, 8% Ni, 2,5% Mo, 1,5% Cu.

Сталь обладает стойкостью против межкристаллитной коррозии после штамповки и сварки даже без рекристаллизации;

имеется восприимчивость к структурному упрочнению в процессе отпуска при 450 или 800°.

2) 0,05% С, 0,5% Si, 0,5% Mn, 25% Cr, 8% Ni, 2,5% Mo, 1,5% Cu.

Сталь отличается от предыдущей повышенным содержанием хрома и может значительно упрочняться после отпуска при 800°; применяется для изготовления деталей, работающих на трение.

3) Хромо-никель-марганцовисто-медистая сталь 0,050% С, 0,8% Si, 3% Mn, 20% Cr, 2% Ni, 1,5% Cu.

Сталь имеет пониженное содержание никеля, восприимчива к структурному упрочнению после отпуска при 450°.

1. Механические и физические свойства

Характерным свойством аустенитно-ферритных сталей является сравнительно высокий предел текучести. После обычной закалки с 1100—1150° в воду значение предела текучести составляет около 40 кг/мм² (по сравнению с 25—30 кг/мм² для аустенитных сталей).

Кривые на рис. 92 (по данным Гудремона [35]) показывают изменение предела текучести нержавеющих сталей, содержащих 20% Cr, 0,5% Ti и 0,05% С в зависимости от содержания никеля.

Переход от аустенитной структуры (при 12,0% Ni) к аустенитно-ферритной (при 7,7% Ni) приводит к повышению предела текучести от 22 до 44 кг/мм². Значение предела текучести, равное 30 кг/мм², соответствует очень низкому содержанию феррита (при 10,4% Ni).

Средние значения механических свойств малоуглеродистых аустенитно-ферритных сталей (структура которых на одну треть является ферритной) приведены ниже:

Предел текучести, кг/мм ²	40
Предел прочности, кг/мм ²	70
Относительное удлинение, %	35
Ударная вязкость, кгм/см ²	20
Твердость по Бринелю, Н _В	210
Диаметр отпечатка, мм	4,2
Удельный вес, г/см ³	7,87
Коэффициент линейного расширения: при 20°	15×10 ⁻⁶
от 20 до 600°	16,7×10 ⁻⁶

Вязкость несколько ниже, чем у аустенитных сталей, и поэтому более затруднена глубокая вытяжка: глубина вдавливания при испытании по методу Гюльери при толщине листа 2 мм составляет 16 мм по сравнению с 22 мм для аустенитных сталей типа 18-8. Благодаря присутствию определенного количества феррита аустенитно-ферритные стали обладают магнитными свойствами.

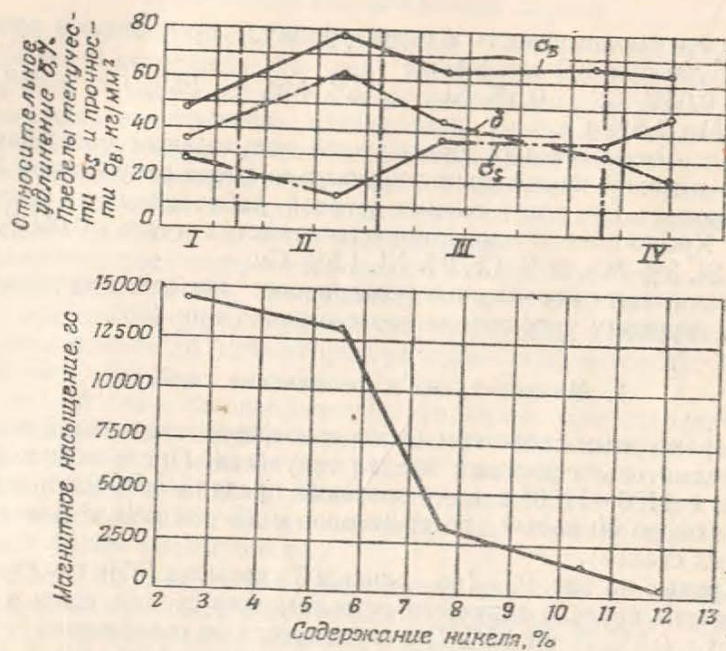


Рис. 92. Механические свойства аустенитно-ферритных сталей; количество феррита пропорционально магнитному насыщению (Гудремон):
I — феррит; II — феррит + мартенсит; III — аустенит + феррит;
IV — аустенит

2. Структурное упрочнение

При изучении ферритных сталей с высоким содержанием хрома упоминалось о существовании двух интервалов температур, в пределах которых термическая обработка вызывает упрочнение, связанное либо с появлением сигма-фазы (упрочнение при $600-800^\circ$)¹, либо с явлениями, еще же вполне ясными, которые предшествуют выпадению этой фазы (упрочнение при 475°). Это упрочнение, которое сопровождается сильным снижением вязкости и значительным уменьшением коррозионной стойкости, не представляет интереса для практического применения и рассматривается как основной недостаток ферритных сталей.

Подобные явления могут происходить и в ферритной фазе аустенитно-ферритных сталей. Следует отметить, что в этих сталях ферритная фаза богаче хромом, чем аустенитная. По тройной

¹ Это упрочнение имеет место только в ферритных сталях, содержащих более 30% Cr, добавки кремния и никеля способствуют упрочнению при более низких содержаниях хрома.

диаграмме Шафмейстера и Эрганга (см. рис. 93), которая относится к железохромоникелевым сплавам с содержанием никеля 8% и переменным содержанием хрома при 0,05% C, можно определить состав сосуществующих фаз аустенита и феррита. Например, в сплаве, содержащем 25% Cr и 8% Ni, после быстрого охлаждения с температуры 1150° содержание хрома в аустените равно $\sim 18\%$, а в феррите $\sim 34\%$. При таком высоком содержа-

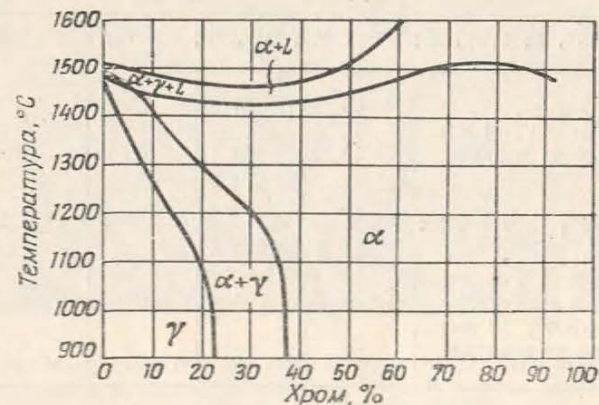


Рис. 93. Вертикальный разрез диаграммы железо — хром — никель при 8% Ni (Шафмейстер и Эрганг)

нии хрома и в присутствии никеля, который способствует образованию сигма-фазы, кратковременный нагрев при 800° вызывает полное превращение ферритной фазы.

Ферритная фаза претерпевает упрочнение, хотя и несколько менее значительное, после нагрева в интервале $400-500^\circ$.

В отличие от ферритных упрочнение аустенитно-ферритных сталей не приводит к снижению коррозионной стойкости и вязкости. Вполне вероятно, что примеси, которые вызывают хрупкость и ухудшение химической стойкости (восприимчивость к межкристаллитной коррозии после нагрева при $400-500^\circ$) чисто ферритных сталей, концентрируются в аустенитно-ферритных сталях в аустените и не образуют непрерывной сетки по границам. Напротив, упрочнение, вызываемое нагревом при 800° , связано с очень большой хрупкостью (образование сигма-фазы). Механические свойства аустенитно-ферритных сталей после отпуска при температурах 450 и 800° приведены в табл. 15.

Как видно, упрочнение при 450° приводит к получению конструкционных сталей с достаточной вязкостью. Упрочнение при 800° (выпадение сигма-фазы) создает очень высокую твердость, но металл становится хрупким, что является большим недостат-

Таблица 15

Механические свойства аустенитно-ферритных сталей

Режим термической обработки	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²	Относительное удлинение %	Ударная вязкость кгм/см ²	Твердость H _B
1) сталь: 0,05% С; 0,5% Si; 0,5% Mn; 20% Cr; 8% Ni; 2,5% Mo; 1,5% Cu					
1150°, вода	40	65	35	20	210
1150°, вода + 450°, 4 час., охлаждение на воздухе .	55	80	30	12	240
2) сталь: 0,05% С; 0,5% Si; 0,5% Mn; 25% Cr; 8% Ni; 2,5% Mo; 1,5% Cu					
1150°, вода	42	72	23	19	228
1150°, вода + 450°, 4 час., охлаждение на воздухе . .	70	100	20	8	302
1150°, вода + 800°, 30 мин., охлаждение на воздухе	—	—	0	0	477

ком, если детали подвергаются динамическим нагрузкам. Подобное упрочнение полезно лишь для деталей, работающих на трение. Черновую обдирку и обточку деталей производят после смягчающей гомогенизации при 1150°, после этого проводят старение при 800° для упрочнения металла без заметного окисления; затем детали подвергают окончательной обработке или шлифовке (например, при изготовлении деталей кранов)¹.

3. Металлографические исследования

Структура аустенитно-ферритной стали после закалки с 1150° в воде и упрочнения при 800°, которое приводит к выделению сигма-фазы, показана на рис. 94—96. Твердость обеих фаз — аустенита и феррита — после закалки с 1150° почти одинакова и составляет 228 H_B. Упрочняющий отпуск при 450° не изменяет структуры. После отпуска при 800° (в течение 30 мин.) происходит выпадение сигма-фазы в островках феррита. Отпечатки микротвердости, полученные на приборе Гиршига, показывают, что твердость аустенита не изменяется, упрочняется только феррит.

Строение ферритных участков после упрочняющего отжига при 800° (см. рис. 95 и 96) может быть описано следующим образом. Сигма-фаза, образующаяся в процессе нагрева при 800°,

¹ При увеличении содержания хрома до 27—30% твердость по Бринелю после нагрева на 800° в течение 30 мин. увеличивается до 600—650 H_B, в то же время возрастает сопротивление горячей деформации.

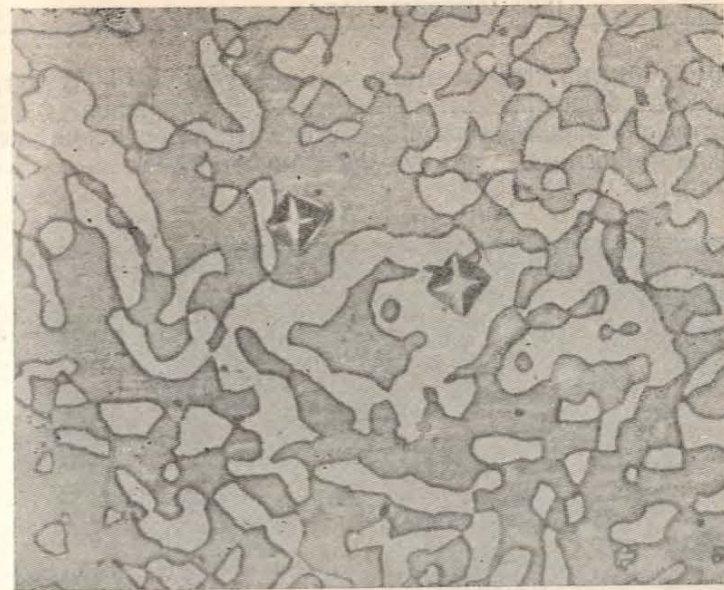


Рис. 94. Микроструктура аустенитно-ферритной стали типа 25-8 с молибденом и медью, закаленной с 1150° в воде. Травление в железосинеродистом калии. ×600

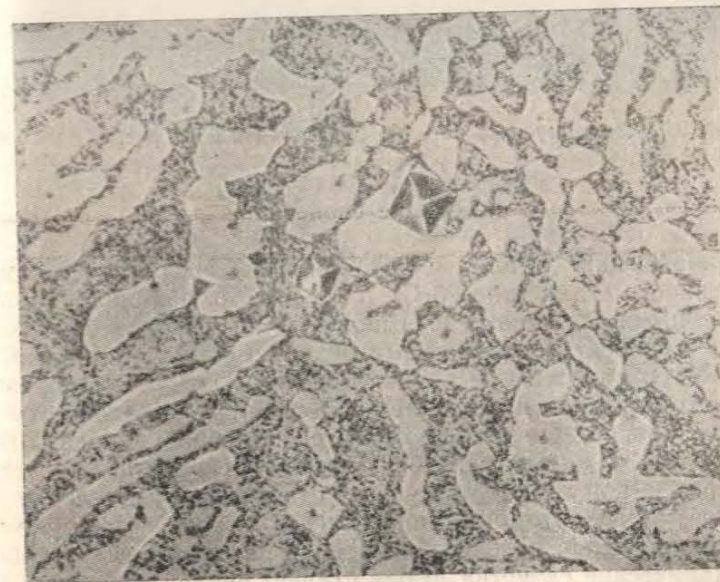


Рис. 95. То же, что на рис. 94, закалка с 1150° С в воде и отпуск при 800°. ×600

сильно обогащена хромом (она содержит почти 50% Cr), что приводит к обеднению этим элементом кристаллов феррита, в которых она зарождается. Вследствие этого обеднения первоначально ферритные участки превращаются в смесь аустенита и сигма-фазы.

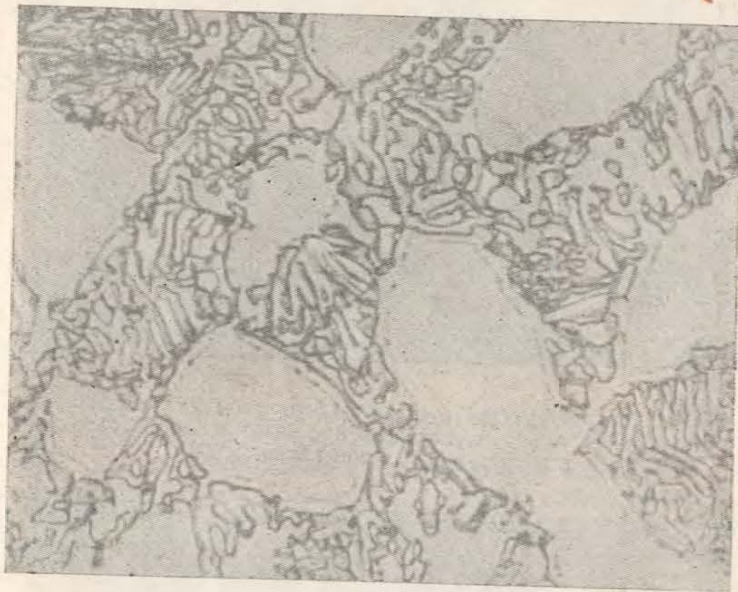


Рис. 96. Микроструктура того же образца, что и на рис. 95. $\times 2000$

4. Общие свойства

Нержавеющие стали с аустенитно-ферритной структурой, в особенности стали типа 20 Cr, 8 Ni, 2,5 Mo, обладают хорошими литейными свойствами и позволяют получать качественные отливки с относительно высокими механическими свойствами. Отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии позволяет применять эти стали для деталей, которые нельзя подвергать термической обработке с последующим охлаждением в воде. Литейные дефекты можно устранить с помощью сварки без последующей термической обработки. Это относится и к наплавке тех участков деталей, которые подвержены износу вследствие трения или, например, явлений кавитации (в случае гидротурбин).

Механические свойства литых сталей: предел текучести 35—45 кг/мм², предел прочности 60—70 кг/мм², относительное удлинение 15—25%, ударная вязкость 5—10 кгм/см².

Эти стали используют в качестве материала для изготовления электродов для сварки нержавеющей аустенитных или ферритных сталей, а также для сварки или наварки деталей из нелегированных или низколегированных сталей.

На практике часто проводят сварку нелегированных сталей с использованием электродов из аустенитной стали; преимущество применения таких электродов состоит в том, что металл наваренного шва пластичен и нет необходимости в термической обработке после сварки. Установлено, что в некоторых случаях сварные швы, выполненные с помощью аустенитных электродов (типа 18-8), восприимчивы к образованию трещин; применение же аустенитно-ферритных электродов (например, из стали 20—22% Cr, 8—11% Ni и 2,5—3,5% Mo) позволяет избежать образования трещин при охлаждении. График на рис. 17, по данным Шеффлера, позволяет установить количество каждого элемента, необходимое для получения аустенитно-ферритной структуры.

Наконец, следует отметить, что аустенитно-ферритные стали особенно стойки против коррозии под напряжением; повышенная стойкость (значительно более высокая, чем у чисто аустенитных сталей), очевидно, связана с тем, что феррит сравнительно мало восприимчив к этому виду коррозии. Основной недостаток этих сталей состоит в трудности их механической обработки, значительно большей, чем в случае чисто аустенитных сталей типа 18-8. Ковка и прокатка являются достаточно сложными операциями; некоторые из них вообще невозможны, например волочение труб. Но в качестве материала литых деталей, где трудности обработки не имеют решающего значения, эти сплавы очень быстро нашли широкое применение.

Д. НЕЖЕЛЕЗНЫЕ СПЛАВЫ

Следует кратко упомянуть о ряде сплавов, в которых железо не является основным компонентом и заменяется другим элементом, чаще всего никелем.

Хромоникелевые сплавы применяют главным образом благодаря их стойкости против воздействия горячих окисляющих газов, а также благодаря их химической стойкости во влажных средах; последний случай — более редкий. Основные промышленные сплавы имеют химический состав:

Ni	Cr	Fe
80	20	—
80	13	7
65	13	22

Свойства сплавов рассматриваются в главе «Химическая стойкость при высоких температурах».

Никельмолибденовые и никельмолибденохромистые сплавы относятся к числу наиболее распространенных нежелезных сплавов, обладающих значительным сопротивлением коррозии во влажной среде.

Различают три типа никелевых сплавов, богатых молибденом и отличающихся высокой стойкостью в горячих растворах серной и соляной кислот¹:

	Химический состав, %						
	C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe	Ni
Сплав А	<0,12	<1	<3	20—22	<1	18—20	Ост.
Сплав В	<0,12	<1	<1	26—30	<1	4—7	»
Сплав С	<0,15	<1	<1	16—18+4,25 W	15,5—17,5	4,5—7	»

Эти сплавы, которые раньше поставляли только в виде отливок, теперь выпускают и в виде поковок, листов, труб и т. д. Их физические и механические свойства приведены в табл. 16. Данные были получены для сплавов А и В после нагрева в течение полутора часов при 1150—1180° и охлаждения на воздухе; для сплава С после нагрева в течение двух часов при 1220—1230° и охлаждения на воздухе.

Эти сплавы отличаются исключительно высокой коррозионной стойкостью и, несмотря на высокую стоимость, их применяют для работы в особо агрессивных средах (кипящие 50—60% серно-кислотные растворы и серно-кислотные растворы любых концентраций), когда стойкость аустенитных сплавов типа 18-8, 18-8 Мо и молибденомедных 20-25 оказывается недостаточной. Отметим, что сплавы А и В, не содержащие хрома, не стойки в азотнокислотных средах.

Помимо сплавов на никелевой основе, следует упомянуть еще о железокремниевых сплавах, обладающих значительной стойкостью в некоторых средах. (Наиболее благоприятное содержание кремния — 14—15%). Эти сплавы обладают следующими свойствами:

Удельный вес	7,0
Температура плавления	1260°
Электрическое сопротивление	63 мком·см
Твердость	52 R _c
Коэффициент линейного расширения	12,22 × 10 ⁻⁶ (от 20 до 100°)

Иногда для повышения стойкости в горячей соляной кислоте добавляют 3% молибдена.

Эти сплавы трудно обрабатываются: отливки могут быть доведены до нужных размеров только шлифованием. Они стойки против коррозии в горячих серно-кислотных растворах средней

¹ В США стандартизованы следующие промышленные марки этих сплавов: Хастеллой А; Хастеллой В; Хастеллой С.

Таблица 16

	Физические свойства					
	Сплавы					
	А		В		С	
Удельный вес	8,8		9,24		8,94	
Температура плавления, °С	1300—1330°		1320—1350		1270—1305	
Теплопроводность (кал.см/см ² сек/°С)	0,04		0,027		0,03	
Удельная теплоемкость	0,094		0,091		0,092	
Коэффициент линейного расширения						
0—100°	11 × 10 ⁻⁶		10 × 10 ⁻⁶		11,3 × 10 ⁻⁶	
0—1000°	15,4 × 10 ⁻⁶		14,6 × 10 ⁻⁶		15,3 × 10 ⁻⁶	
Удельная электропроводность по отношению к меди при 24°	1,40		1,31		1,33	
Электрическое сопротивление при 24° (мком.см)	126,7		135,0		133,0	
Магнитная проницаемость	5		4		4	
Усадка при отливке, %	25		25		25	

	Механические свойства					
	Сплавы					
	А		В		С	
	литой	кованый	литой	кованый	литой	кованый
Предел текучести σ _{0,2} , кг/мм ²	32—35	28—34	39—42	29—35	39—42	39—44
Предел прочности, кг/мм ²	46—54	73—80	53—60	77—84	51—58	91—98
Относительное удлинение, %	8—15	45—55	6—10	40—50	5—10	45—55
Относительное сужение, %	16—20	40—50	9—13	35—45	8—12	45—50
Твердость, Н _В	149—187	159—191	179—235	164—198	187—248	177—225
Модуль упругости кг/мм ²	16800	18900	18500	28400	18200	19950

концентрации (10—20%), в концентрированной серной кислоте, нагретой до 285°; в холодных серно-кислотных растворах всех концентраций; в соляных растворах, морской воде, в органических кислотах. Стойкость становится невысокой в галогенах, расплавленных щелочах, фтористоводородной кислоте, в нестойкой фосфорной кислоте (присутствие фтористоводородной кислоты), серной кислоте, кипящей хлористой кислоте.

Полагают, что химическая стойкость этих сплавов обусловлена существованием защитного слоя окиси кремния.

Следует упомянуть, наконец, об аустенитных никелевых чугунах, содержащих 20 ÷ 30% Ni или около 14% Ni и 6% Cu, большей частью с небольшой добавкой хрома. Эти сплавы применяют главным образом благодаря их стойкости в кислотах и в щелочах; они обладают практически абсолютной стойкостью в щелочах при содержании никеля порядка 30%. Иногда в эти сплавы добавляют 3 ÷ 5% Cr и 6% Si; эти добавки уменьшают сопротивление коррозии в щелочных средах, но зато повышают стойкость в атмосферных условиях и органических кислотах (применяются в пищевой промышленности).

ЛИТЕРАТУРА

1. Thum. The Book of Stainless Steels. 2 ed., 1935, p. 306.
2. H. S. Link and P. W. Marshall, Transactions A. S. M., 1952, v. 44 p. 459.
3. Newell, Metal Progress, April 1947, p. 622.
4. J. Hochmann, Influence de la fusion sous vide sur les propriétés des ferrites à 25% de chrome, Thèse doctoral, Paris, 1950.
5. Zapffe, Worden und Phebus, Stahl und Eisen. 1951, Bd. 71, S. 109—119.
6. Beckett, Transactions A. I. M. M. E., 1938, p. 15—36.
7. Krivobok, Transactions A. S. M., 1935, p. 1—56.
8. Riedrich und Loib, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1941, S. 175—182.
9. Bandel und Tofaute, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1942, S. 307—330.
10. Newell, Metal Progress, May 1946, p. 977—1006 and April 1947, p. 617—626.
11. Работа выполнена М. Wache в лаборатории d'Imphy. International p. 617—626.
12. L. Colombier, C. R. A. S., 9—12, 1946. Documentation metallurgique, N 7, 1950, p. 87—102; Métaux et Corrosion XXV, 1950, p. 295—307.
13. Zapffe, Trans, A. S. M., 1946, p. 71—98; Rev. Mét., 1947, p. 91—97 et Stahl und Eisen, t. (см. п. 5).
14. C. B. Post and W. S. Eberly, Transactions A. S. M. 1947, vol. 39, p. 868—890.
15. M. H. Roberts and J. Northcliff, Journal of Iron and Steel Institute, Nov. 1947, vol. 157, p. 345—348.
16. По материалам International Nickel Company.
17. Metals Handbook, A. S. M., 1948, p. 208.
18. Mc. Adam, Geil, Cromwell Trans. A. S. M., 1949, p. 603—646.
19. Bastien et Dedieu, C. R. Académie des Sciences, 1950, vol. 231, p. 862—864.— Bastien et Dedieu, Métaux et Corrosion, nov. 1951, p. 423.
20. R. H. Aborn and E. C. Bain, Transactions ASST Y—18, 1930, p. 873—93.
21. H. H. Uhlig, Transactions A. S. M., 1942, vol. 30, p. 947.
22. E. M. Mahla and N. A. Nielsen, Transactions A. S. M., 1951, vol. 43, p. 290.
23. P. Payson and C. H. Savage, Transactions A. S. M., 1947, vol. 39, p. 404.
24. E. J. Dulis and C. V. Smith, Symposium on sigma phase, A. S. T. M. 1950, p. 3.

25. G. N. Emmanuel, Symposium on sigma phase A. S. T. M., 1950, p. 82.
26. S. J. Rosenberg and C. R. Irish, Metal Progress, May 1952, vol. 61, p. 92.
27. R. Franks, W. O. Binder and C. R. Bishop. Transactions A. S. M., 1951, vol. 29, p. 35.
28. Rapatz, Stahl und Eisen, 1941, S. 1075.
29. Rapatz, Stahl und Eisen, 1944, S. 1077.
30. Greulich, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1931—1932, Bd. 5, S. 323—330.
31. Houdremont, Sonderstahlkunde, 2. Ausg. S. 989 ff.—Wasmuth, Kruppsche Monatshefte, 1931, Bd. 12, S. 273—281.— Bennek und Schafmeister. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1931—1932, Bd. 5, S. 615—620.— Cornelius. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1938—1939, Bd. 12, S. 499—505.
32. Chevenard C. R. Acad. Sc., 1929, vol. 189, p. 576 et p. 846—9.
33. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1931—1932, Bd. 5, № 12, S. 615—620.
34. Metals Technology, June 1946 (Techn. Publ. 2006).
35. Houdremont, Sonderstahlkunde, 2. Ausg., S. 456.
36. Zapffe C. A., Stainless Steels, Publication A. S. M. 1949

Глава III

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

А. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. ПАССИВНОСТЬ

Железо при соприкосновении с влажным воздухом окисляется и ржавеет, поэтому незащищенное железо постепенно разрушается, образуя окислы, гидроокиси или карбонаты, превращаясь в минералы, из которых оно было когда-то извлечено. Потери металла вследствие коррозии и расходы на защиту от коррозии огромны.

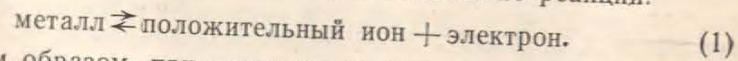
Значительность этих потерь объясняет многочисленность исследовательских работ, посвященных явлениям коррозии. Большинство исследований имеет практический характер и связано либо со сравнением стойкости различных металлов в определенных агрессивных средах, либо с изысканием способов защиты в основном с помощью соответствующих покрытий. Отдельные исследования носят более общий характер и посвящены изучению самого механизма коррозии. В работе кратко обобщены эти сведения и освещены современные представления о коррозии.

Исследованиями обнаружено появление на некоторых металлах защитной пленки; это явление названо *пассивностью*. Оно играет существенную роль и объясняет высокую стойкость отдельных металлов в определенных агрессивных средах.

Использование этого замечательного свойства привело к созданию многих промышленных сплавов, в частности нержавеющей сталей.

1. Механизм коррозии

Различают два вида коррозии: прямое химическое и электрохимическое воздействие. И в том, и в другом случае механизм коррозии состоит в ионизации металла по реакции:



Таким образом, при погружении металла в электролит, например в раствор соли, между металлом, вернее его ионами и электронами, устанавливается равновесие; если внешнее воздействие не нарушает равновесия, то дальнейшая ионизация за-

трудняется, так как металл сохраняет определенный отрицательный заряд, противодействующий удалению положительных ионов.

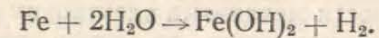
Каждый металл характеризуется «потенциалом растворения», который определяет способность металла переходить в раствор.

Можно классифицировать металлы и сплавы в соответствии с этим «потенциалом растворения»¹ следующим образом (по величине потенциалов, т. е. по мере уменьшения способности переходить в раствор).

Магний; алюминий; цинк; хром; железо; нержавеющая сталь в активном состоянии; олово; свинец; никель; бронза и латунь; медь; нержавеющая сталь в пассивированном состоянии; серебро; золото; платина.

Хотя этот перечень не всегда позволяет судить о стойкости металлов в различных средах (алюминий безусловно представляет исключение), он все же указывает на относительную опасность возникновения коррозии при контакте металлов.

Химическая коррозия. Классическим примером этого вида коррозии является разведение чистого железа в дистиллированной воде. Железо растворяется с образованием гидроокиси железа



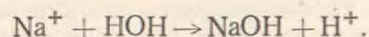
Гидроокись железа имеет определенную растворимость в воде. Если содержание гидроокиси выше предела растворимости, гидроокись железа отлагается на поверхности металла. В присутствии кислорода, растворенного в воде, она превращается в ржавчину (гидрат окиси железа), которая при определенных условиях образует на поверхности железа совершенно непроницаемый слой и защищает, таким образом, железо против дальнейшего химического воздействия.

Одна из основных особенностей химической коррозии состоит в том, что продукты коррозии могут отлагаться на поверхности металла, образуя защитный слой.

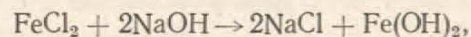
Электрохимическая коррозия. Если соединить два различных металла, например железо и медь, и погрузить в агрессивную среду, например в раствор хлористого натрия, то явления коррозии становятся более сложными. «Потенциал растворения», который дает приблизительную оценку степени корродируемости металла, различен у железа и меди. В этих условиях образуется гальваническая пара, в которой медь играет роль катода (положительный полюс), а железо—анода (отрицательный полюс). В растворе хлористого натрия ион хлора притягивается анодом

¹ Потенциал металла измеряется в растворе одной из его солей с нормальной концентрацией ионов относительно нормального водородного электрода.

(железом), на который он воздействует, образуя хлорид железа; ион натрия приближается к катоду (медь) и, образуя щелочь, реагирует с водой по реакции:



Оба образовавшиеся соединения — хлористое железо на аноде и щелочь на катоде — вступают в реакцию:



образуют гидроокись железа, которая в присутствии кислорода, растворенного в жидкости, превращается в ржавчину. Но между этой ржавчиной и той, которая образуется в случае, если железо не соединено с медью, существует разница. При прямом химическом воздействии продукты коррозии отлагаются на поверхности металла и тормозят дальнейшую коррозию. В случае пары железо — медь различные реакции разделены в пространстве: железо растворяется на аноде, щелочь образуется на катоде, а ржавчина может образовываться на некотором расстоянии от поверхности металла. Она не образует защитного слоя, и поверхность железа непрерывно разрушается.

Таковы особенности механизма электрохимической коррозии. Этот вид коррозии имеет место не только при контакте двух различных металлов: гальваническую пару могут образовать две частицы одного и того же металла, если по какой-либо причине они обладают различными «потенциалами растворения». Это может быть вызвано включениями и примесями, неравномерно распределенными в металле, неоднородностями (напряжения, наклеп) и многими другими химическими и физическими факторами. Следует особо отметить образование гальванических пар вследствие различной газонасыщенности металла. В металле, где отдельные участки по-разному насыщены кислородом, более насыщенные газом участки, благодаря пассивирующему влиянию кислорода, становятся катодами, а менее обогащенные кислородом участки играют роль анодов; пара образуется между этими двумя участками. Все происходит так же, как в случае пары железо — медь, отложение ржавчины происходит на границе этих участков.

Электрохимический характер коррозии подтверждается прямыми опытами:

а) гальваническую пару могут образовать два железных электрода, расположенных в ячейках, разделенных пористой перегородкой, если одна ячейка защищена от доступа воздуха, а через электролит второй ячейки непрерывно пропускается воздух. Эта гальваническая пара дает измеримый электрический ток (по данным Эванса). Сила тока возрастает при замене воз-

духа кислородом, особенно при подаче кислорода под давлением. При давлении в 25 атм сила тока приблизительно в семь раз больше, чем в случае, когда кислород находится под атмосферным давлением, и в 21 раз больше силы тока, создаваемого при циркуляции воздуха (Герцог и Шодрон [2]);

б) Мирс и Броун создали с помощью двух алюминиевых электродов пару, которая давала измеряемый ток. На одной из пластин, участки, подвергнутые разрушению при первом погружении (что связано с нарушением непрерывной защитной пленки окиси алюминия) были покрыты воском. На другой пластине, наоборот, тем же способом были изолированы неповрежденные участки. Таким образом можно установить связь коррозии и тока, протекающего между анодными и катодными участками [3].

В действительности явления коррозии значительно сложнее, чем кажется при рассмотрении этих примерных схем. Взаимодействие металла с электролитом и новыми ионами и изменение физического состояния поверхности (поверхность покрывается продуктами реакции, насыщается водородом) изменяют ход процесса и усложняют анализ.

Следует упомянуть о явлении поляризации, которое играет важную роль в объяснении процесса коррозии. Как известно, коррозия железа, соединенного с медью и погруженного в раствор хлористого натрия, сопровождается образованием ржавчины и выделением водорода, который образуется на катоде (медь).

При определенных условиях водород может концентрироваться на катоде, изменяя его потенциал и уменьшая электродвижущую силу пары железо — медь. В присутствии кислорода или другого окислителя водород на поверхности меди превращается в воду и коррозия железа продолжается. В этом случае кислород действует как деполяризатор гальванической пары.

2. Пассивность металлов

В зависимости от характера воздействия одного металла в определенной химической среде на другой металл говорят о «пассивности» или «активности». Так, отшлифованный образец железа сразу же быстро травится и покрывается слоем меди при немедленном (после шлифовки) погружении в раствор нитрата меди. Если образец после шлифовки подержать на воздухе в течение нескольких минут, а затем погрузить в раствор нитрата меди, то он не покрывается медью и не подвергается какому-либо воздействию. В этом случае говорят, что железо стало пассивным относительно раствора нитрата меди.

Известно (Кэр, 1790), что железо после погружения в дымящую азотную кислоту не реагирует с разбавленной кислотой.

Шейнбейн (1836) впервые применил название «пассивное железо» к металлу, обработанному указанным способом и подробно исследовал это явление. Его спор с Фарадеем был началом теоретических обоснований явления и привел к первой формулировке теории образования окисной пленки. Позднее было установлено, что это явление характерно для многих металлов.

Явления пассивации крайне различны и сложны и трудно дать их систематическую классификацию [4]. Однако достаточно хорошо различаются два вида пассивации: химическая и механическая (Ферстер). К последнему виду пассивации относится покрытие металла защитным слоем продуктов реакции; термин «химическая пассивация» применяется в тех случаях, когда образование покрытия не вполне очевидно, но металл тем не менее подвергается изменениям, уменьшающим его активность.

Явления пассивации связаны с изменением электрохимического потенциала металла, который становится более химически устойчивым, постепенно переходя от активного состояния к пассивному. Пассивация часто связана с присутствием кислорода и может происходить в газовой среде (пассивация на воздухе) и в растворе (пассивация в щелочах) за счет кислорода, который образуется в процессе реакции (анодная пассивация) или вносится окислителями. Пассивирующие среды различны для различных металлов. Нарушение пассивации (активация) обычно связано с присутствием водорода, в частности элементов, образующих водород.

Наиболее распространенные случаи пассивации металла можно обобщить.

Железо становится пассивным в концентрированной азотной кислоте (с плотностью 1,4), в кислотных или нейтральных растворах азотнокислого серебра или меди, в хромовой кислоте и ее солях и в ряде окислителей (хлораты, перманганаты, арсенаты и т. д.). Железо пассивируется также в аэрированных щелочных растворах: в этом случае пассивация происходит за счет кислорода воздуха, роль которого очень существенна. Железо, полученное путем диссоциации карбонильного железа, не соприкасавшееся с воздухом, растворяется в азотной кислоте с плотностью 1,42. После соприкосновения с воздухом железо становится пассивным — устойчивость пассивного состояния железа зависит от условий пассивирования: пассивность нарушается при контакте с менее благородными металлами, например цинком, и, как правило, в присутствии водородообразующих соединений. В присутствии ионов хлора пассивация обычно нарушается или вообще не происходит.

Поведение никеля аналогично, но его пассивация менее устойчива: менее активный по своей природе никель, хуже пассивируется.

Хром в активном состоянии имеет более отрицательный «потенциал растворения», чем железо. Вследствие этого он более подвержен воздействию химических сред и хорошо пассивируется. Пассивация хрома значительно более устойчива и соответствует более положительному потенциалу, чем потенциалы серебра и меди.

Многие другие металлы характеризуются аналогичными свойствами. При достаточно высоком содержании (11—13%) хром придает сплавам характерную для него способность пассивироваться. Например, феррохром с 13% Cr обладает коррозионной стойкостью, присущей нержавеющей сталям.

Итак, пассивация является более или менее устойчивым состоянием некоторых металлов, которое выражается в перемещении металла по шкале электрохимических потенциалов (шкала указывает на склонность металла к коррозии) и в замедлении скорости коррозии. Один и тот же металл может обладать различной степенью пассивации, которая характеризуется либо изменениями потенциала, либо изменениями скорости реакции. Нержавеющие стали относятся к пассивирующимся сплавам. Пассивное состояние возникает в окислительных средах; восстановительные среды нарушают пассивацию или делают ее ненадежной.

3. Теория пассивности

Природа явления пассивности, несмотря на множество предположенных гипотез, до сих пор не получила исчерпывающего объяснения. Первой попыткой теоретического обоснования пассивного состояния явилась гипотеза об окисных пленках, которая до сих пор имеет многочисленных сторонников.

Фарадей считал, что в пассивном состоянии «поверхность железа окислена» или, что поверхностные частицы находятся в таком отношении к кислороду электролита, которое эквивалентно окислению. Позднее он пояснил, что речь идет «не о действительном окислении, а о более сложном равновесии сил». В дальнейшем эта теория несколько видоизменилась, подверглась дальнейшей разработке и в настоящее время известна как теория покрытий.

Эвансу удалось отделить окисную пленку железа после обработки бихроматом или после анодного окисления, что явилось существенным доказательством справедливости этой теории (1927—1929).

Теория покрытий наиболее полно развита Мюллером. Он математически определил условия образования и роста окисной пленки и защитного слоя, возникающего в процессе анодной поляризации, которую он считает основной причиной пассивного состояния. Этой теории придерживаются и другие авторы. Одна-

ко окисный слой должен обладать весьма различными, а иногда и противоположными свойствами, чтобы объяснить все известные факты в области пассивности. Хотя нет никакого сомнения, что на поверхности пассивного металла существует окисный слой, мало вероятно, чтобы связь между кислородом и металлом носила один и тот же характер для всех металлов во всех случаях.

Гипотеза кислородного адсорбционного слоя лучше согласуется с фактическими данными. Ленгмюр сообщал еще в 1916 г., что кислород, адсорбированный на поверхности вольфрама, обладает совершенно другими свойствами, чем окисел WO_3 ; в частности, в первом случае наблюдается значительно большая устойчивость в присутствии водорода. В связи с этим Ленгмюр говорил о «химисорбции» (в настоящее время чаще называемой «активной адсорбцией»), которая состоит в насыщении свободных валентностей металла кислородом.

Тамман (1919) предполагал, что пассивация железа, никеля, кобальта и хрома обусловлена скорее пленкой адсорбированного кислорода, чем окислами. Позднее эта мысль была высказана в 1936 г. Колдмье [4], который в процессе исследования пассивации никеля пришел к выводу, что гипотеза окисного слоя не дает исчерпывающего объяснения полученных фактов.

Наряду с вышеупомянутыми химическими или физико-химическими теориями, Ухлиг и Вульф [6], продолжив работы Русселя, разработали теорию, согласно которой причину пассивации металлов следует искать в электронном строении атома. Согласно теории Бора, атом состоит из ядра, обладающего определенным количеством элементарных зарядов положительного электричества, окруженного равным числом отрицательно заряженных электронов. Электроны движутся вокруг ядра по определенным орбитам аналогично движению планет вокруг солнца¹.

Строение атома железа следующее: ядро состоит из 26 положительных зарядов; вокруг ядра по четырем орбитам движутся 26 электронов; эти орбиты называются «энергетическими уровнями». На первой орбите находятся два электрона, на второй — 8, на третьей — 14 и на четвертой — 2. Вторая и третья орбиты могут быть подразделены еще на «оболочки»; у железа имеются две такие оболочки на втором уровне (2s и 2p) и три на третьем, а именно 3s с двумя электронами, 3p и 3d с 6-ю электронами каждая. Оболочка 3d недостроенная, потому что из 10 мест, которые могут быть заняты электронами, заполнены только 6.

В атоме хрома эта оболочка содержит только 5 электронов. Согласно теории Ухлига и Вульфа пассивное состояние ме-

¹ Представление о строении атома дается не на современном уровне знаний в этой области (Прим. ред.).

талла связано с существованием незаполненных оболочек; в активном состоянии эти оболочки заполнены электронами.

Итак, поглощая электроны, адсорбированный кислород или окисляющие вещества создают максимальную пассивацию. В противоположность этому водород (возникающий в результате травления или катодной поляризации) или некоторые другие элементы отдают электроны и вследствие этого способствуют переходу в активное состояние.

В железохромистых сплавах (например, нержавеющие стали) хром способствует пассивации железа, благодаря стремлению к поглощению электронов. Железо может стать пассивным, теряя, по-видимому, по крайней мере один электрон на один атом. Хром с пятью свободными местами в оболочке 3d может получить пять электронов, заимствуя их из слоя 3d атома железа, т. е. пассивировать 5 атомов этого металла. Это соотношение соответствует 15,7% (вес.) хрома, что достаточно хорошо согласуется с минимальным содержанием хрома (12%), обеспечивающим удовлетворительную химическую стойкость хромистых сталей.

Основной элемент стали — железо может быть при определенных условиях пассивирован, но эта пассивация ненадежна. Хром, напротив, пассивен на воздухе, и эта пассивация очень устойчива.

Б. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

На практике встречаются различные виды химического воздействия. Предметом наибольшего числа исследований, несомненно, является межкристаллитная коррозия. Границы зерен металла, подверженного этому виду коррозии, становятся вследствие изменения состава очень чувствительными к разъедающему воздействию химического реагента. Разъедание прогрессирует вдоль границ, вызывая разрушение металла, металл при этом теряет механическую прочность и характерный металлический звук, а в предельном случае — может превратиться в порошок. Межкристаллитная коррозия приводит к появлению трещин при попытке деформировать металл. Этот наиболее опасный вид коррозии не может быть, естественно, характеризован потерей веса.

Сплошная коррозия представляет наиболее распространенный вид химического воздействия; этот вид коррозии приводит к уменьшению сечения металлических деталей, так как разрушению подвергается вся поверхность металла. Подобное химическое воздействие производят растворы кислот; травление в растворах серной, соляной кислот, в царской водке, или в смесях плавиковой и азотной кислот, — это типичный случай сплош-

ной коррозии нержавеющей стали. При воздействии безкислородных кислот на поверхности стали появляется черноватый осадок — продукты коррозии (соли, карбиды и т. д.); эти осадки обычно не образуются в растворах кислот, содержащих окислители, и исчезают при погружении подверженного коррозии металла в азотную кислоту.

Сплошную коррозию легко характеризовать количественно величиной *потери веса в миллиграммах на квадратный дециметр за 24 часа*. Другой способ оценки, который имеет большое практическое значение, состоит в определении уменьшения толщины и выражается в *миллиметрах в год*. Позднее будет рассмотрена сплошная коррозия нержавеющей стали в различных кислотах.

Точечная коррозия имеет совершенно иной характер. Металл корродирует только в определенных местах (точках) поверхности и коррозия распространяется вглубь, образуя глубокие отверстия, а в случае листового материала — может привести к полному «прошиванию» металла насквозь (перфорирующая коррозия). В этом случае трудно дать количественную оценку. Потери металла могут быть небольшими, а ущерб весьма значительным. Этот вид коррозии характеризуется количеством коррозионных точек, приходящихся на единицу поверхности, и их максимальной глубиной.

Названные три вида коррозии встречаются наиболее часто. Ниже перечислены также и некоторые другие виды коррозии:

а) контакт стали с другим металлом или двух сталей различного состава может вызвать образование гальванической пары и сталь с большим «потенциалом растворения» подвергнется коррозии (например, при контакте стали с бронзой в морской воде);

б) при соединении двух, частично налагающихся один на другой, листов может возникнуть гальваническая пара между участками с различной аэрацией, т. е. участками, где кислород воздуха имеет ограниченный доступ, и поверхностями, более легко доступными для омывания воздухом;

в) совместное механическое и коррозионное воздействие вызывает особые формы разрушения металла, например: коррозия под напряжением, усталостная коррозия и кавитация.

Все эти формы коррозии будут рассмотрены ниже, поскольку они встречаются в нержавеющей сталях.

1. Межкристаллитная коррозия

Термическая обработка и сварка могут оказывать значительное влияние на коррозионную стойкость аустенитных сталей типа 18-8. Участки металла, претерпевшие нагрев до темпе-

ратур от 400 до 800°, могут подвергаться межкристаллитному разрушению в определенных агрессивных средах после более или менее продолжительной работы. Эта коррозия, если она является поверхностной, вызывает образование трещин и, распространяясь вглубь, приводит к полному разрушению металла, который может превратиться в порошок. Тридцать лет назад не удавалось избежать этим видом коррозии, задержали развитие нержавеющей сталей. В настоящее время имеются надежные средства устранения этого явления, хотя оно само еще не получило полного объяснения.

Межкристаллитная коррозия нержавеющей стали возникает в горячих растворах азотной кислоты с концентрацией от 50 до 100%; в серно-кислотных средах главным образом в присутствии солей меди или окислов железа; в смесях серной и азотной, плавиковой и азотной кислот; в горячих органических кислотах.

На рис. 97 показана сталь 18-8, которая подверглась сильной межкристаллитной коррозии; явно видно заметное разъедание по границам кристаллов.

Тот факт, что межкристаллитная коррозия стали 18-8 наблюдается обычно в сварных конструкциях в зонах, расположенных по обеим сторонам сварного шва (см. рис. 98), позволяет предположить, что это явление связано с нагревом в определенном интервале температур. Для точного определения температурного интервала появления восприимчивости к межкристаллитной коррозии стали 18-8 были проведены многочисленные исследования (Штраус, Шотки и Гяниубер, Бейн и Эборн, Розенфорд, Кривобок с его сотрудниками, Гудремон). Температура максимальной восприимчивости зависит от продолжительности нагрева; так, для сталей 18-8 с 0,08% углерода при нагреве в течение нескольких секунд или нескольких минут наиболее опасна температура 750°; при продолжительности нагрева один час эта температура находится между 550 и 740°. Когда время выдержки удлиняется до 1000 час. (это может иметь место в процессе работы деталей при повышенных температурах), зона восприимчивости смещается к температурному интервалу 550—650° (см. рис. 99, по данным Бейна с сотрудниками [7]).

Изменяя продолжительность выдержки, можно установить, что восприимчивость вначале увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Так, сталь 18-8 с 0,08% углерода при 650° приобретает максимальную восприимчивость после нескольких сот часов выдержки и становится невосприимчивой к межкристаллитной коррозии, когда эта выдержка превышает несколько тысяч часов.

Длительная выдержка восстанавливает свойства металла (см. рис. 100). Следует отметить, что восприимчивость сталей

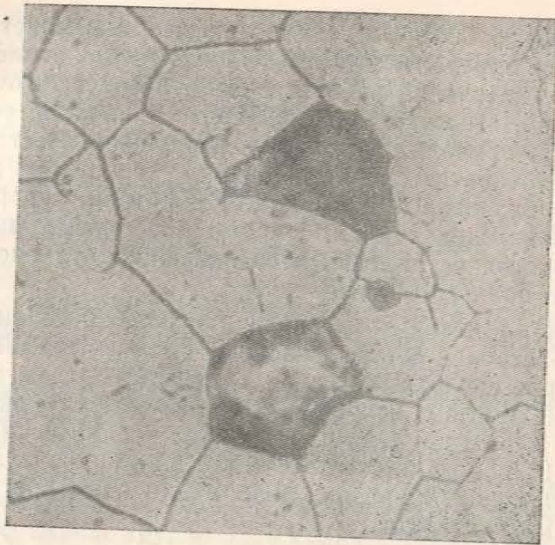


Рис. 97. Сталь 18-8, подверженная межкристаллитной коррозии. $\times 600$. Травление в кипящем растворе медного купороса и серной кислоты

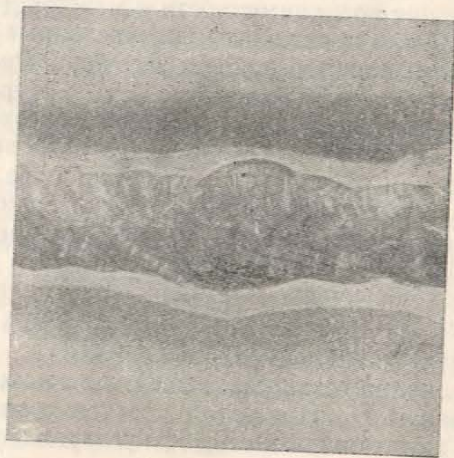


Рис. 98. Коррозия вблизи сварного шва после электродуговой сварки стали 18-8 при травлении в смеси азотной и плавиковой кислот. $\times 2$

18-8 к межкристаллитной коррозии сопровождается появлением слабого ферро-магнетизма.

Среди различных факторов, влияющих на восприимчивость к межкристаллитной коррозии, наиболее важным является со-

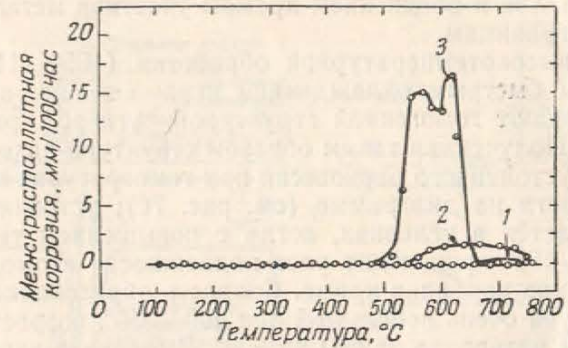


Рис. 99. Зависимость восприимчивости к межкристаллитной коррозии стали (18,1% Cr, 8,9% Ni, 0,08% C) от температуры отпуска:

Продолжительность отпуска } 1 — 0,03 час.
2 — 1 час.
3 — 1000 час.

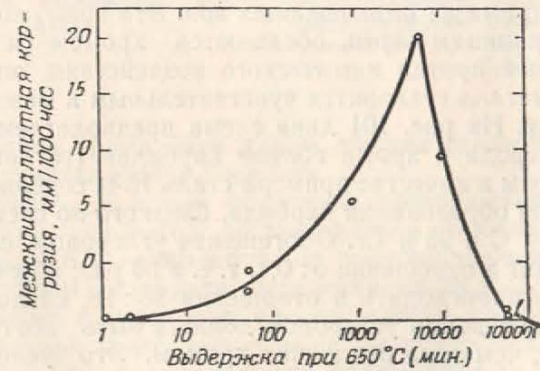


Рис. 100. Появление восприимчивости к коррозии и восстановление коррозионной стойкости при 650° стали 18-8 с 0,08% C (по данным Бейна и его сотрудников)

держание углерода. Чем выше содержание углерода в стали 18-8, тем больше она восприимчива к этому виду коррозии. Несколько позднее будет показано, что эта восприимчивость совершенно исчезает, когда содержание углерода оказывается ниже, приблизительно, 0,02%.

а) Причины межкристаллитной коррозии аустенитных сталей

Наиболее распространенная теория межкристаллитной коррозии аустенитных сталей предполагает, что это явление обусловлено образованием и выделением карбидов хрома по границам кристаллов и обеднением хромом участков металла, прилегающих к границам.

После высокотемпературной обработки (1050—1150°) с последующим быстрым охлаждением нержавеющие аустенитные стали обладают гомогенной структурой; углерод растворен в аустените. Полученная таким образом структура находится в состоянии неустойчивого равновесия при температурах ниже линии растворимости на диаграмме (см. рис. 76); устойчивое равновесие создается в условиях, когда с повышением температуры выше 400—450° происходит рост подвижности атомов углерода и образование карбидов хрома. Скорость образования этих карбидов, будучи очень небольшой при 400—550°, возрастает в температурном интервале от 600 до 800°. Выделение карбидов хрома происходит преимущественно по границам зерен.

Карбиды хрома, которые выделяются по границам зерен аустенита, сами по себе не обладают повышенной гравимостью. Но поскольку они значительно богаче хромом (до 90%), чем металлическая основа, их образование связано с собирательной диффузией хрома из близлежащих зон. Эти зоны, которые соответствуют границам зерен, обедняются хромом и перестают быть стойкими против химического воздействия определенных реактивов; металл становится чувствительным к межкристаллитной коррозии. На рис. 101 дана схема предполагаемого распределения углерода и хрома вблизи карбидов (согласно Бейну).

Рассмотрим в качестве примера сталь 18-8, содержащую 0,1% углерода: для образования карбида, близкого по составу к Cr_4C , требуется 5% С и 95% Cr. Обогащение углеродом, следовательно, происходит в отношении 5 : 0,1, т. е. в 50 раз; обогащение хромом должно происходить в отношении 95 : 18, следовательно, в 5 раз. Зона обеднения углеродом должна быть поэтому значительно шире, чем зона обеднения хромом. Это условие может быть легко выполнено благодаря большой разности в подвижности очень малых атомов углерода и сравнительно больших атомов хрома. Схема Бейна объясняет причину межкристаллитной коррозии падением содержания хрома ниже 12% в зонах, прилегающих к карбидам хрома.

Схема процессов, происходящих при увеличении продолжительности нагрева (по Бейну), представлена на рис. 102 [8]. Диффузия хрома, хотя и медленная, приводит к обогащению зон, обедненных хромом; содержание этого элемента достигает 12%, т. е. предела, при котором достигается химическая стойкость

сплава. В растворе сохраняется примерно около 0,02% С, весь избыток сверх этого количества идет на образование карбидов. Таким образом, достигается равновесное состояние: сталь 18-8 с 0,1% С состоит из аустенита с 0,02% С (приблизительно) и 16,4% Cr; остальное количество этих элементов идет на образо-

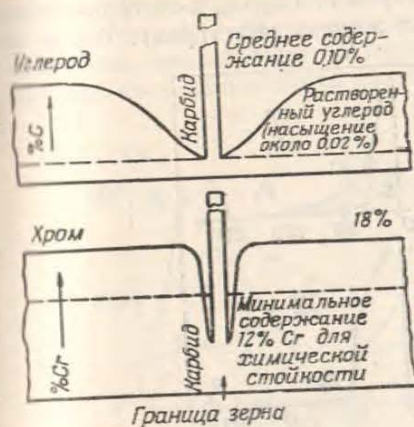


Рис. 101. Схема, иллюстрирующая вероятную концентрацию углерода и хрома вблизи карбидных частиц (Бейн)

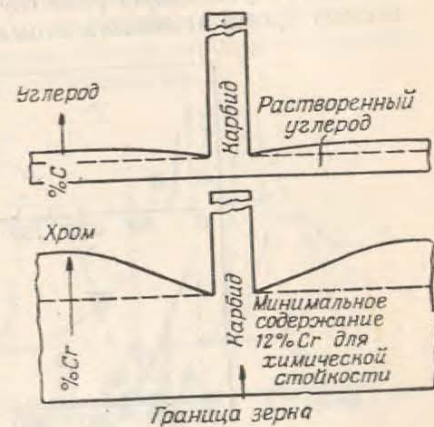


Рис. 102. Схема, иллюстрирующая концентрацию углерода и хрома после длительного нагрева, вызывающего диффузию элементов и восстановление коррозионной стойкости (Бейн)

вание карбидов хрома. При таком составе сталь не восприимчива к межкристаллитной коррозии.

Схема Бейна объясняет появление восприимчивости к межкристаллитной коррозии и восстановление свойств аустенитных сталей типа 18-8 в зависимости от продолжительности нагрева в температурном интервале выделения карбидов. Восприимчивость возникает при нагреве; она постепенно растет и затем исчезает благодаря уменьшению неоднородности вследствие диффузии хрома. Это предположение подтверждается химическим анализом карбидов, выделенных из металла, «обработанного на восприимчивость». Так, Ринтеленем установлено, что содержание хрома в коагулированных карбидах составляет около 90%. Шафмейстер [9] исследовал сталь следующего состава: 0,22% С, 0,68% Si, 0,54% Mn, 8,84% Ni, 18,0% Cr и 71,7% Fe. Образец был подвергнут закалке с 1170° и последующему отпуску в температурном интервале 600—775°. Затем металл был обработан раствором кислоты. Спустя некоторое время анализом было обнаружено, что раствор содержал (по отношению к общему ко-

личеству растворенного металла) приблизительно 10% Cr, что ниже содержания хрома в исследуемом сплаве; растворенные зоны были обеднены хромом.

Выделенные карбиды содержали 5,35% C, 26,4% Fe, 59% Cr, 1,53% Ni. Исследование этого осадка позволило установить, что он имеет кубическую решетку карбида $Cr_{23}C_6$, в котором часть атомов хрома замещена атомами железа (Вестгрэн). Таким об-

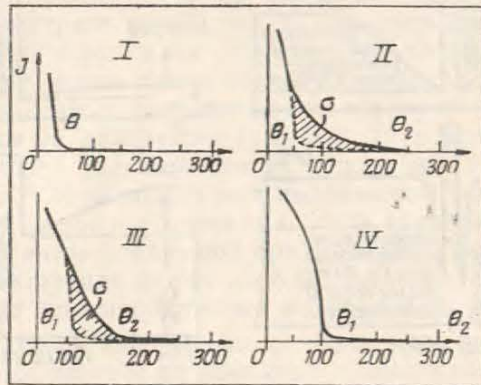


Рис. 103. Термомагнитные кривые сплава железо-никель с хромом и углеродом

I	—	Закалка от 1200°	без последующего отпуска.
II	—	< <	+ отпуск при 850°, 15 мин.;
III	—	< <	< <
IV	—	< <	< <

разом, в отдельных случаях удалось экспериментально подтвердить теорию, по которой причиной межкристаллитной коррозии является обеднение границ зерен хромом вследствие образования карбидов.

Однако, наилучшее подтверждение этой теории было получено Шевенаром [10] методом термомагнитного анализа. В случае гомогенного металла точка Кюри точно определяется пересечением двух прямых. При неоднородном составе образуется пологая кривая; это означает, что каждый элемент объема исследуемого металла обладает различной температурой точки Кюри. Площадь θ , заключенная между условной кривой 1 и экспериментальной — 2, зависит от степени гетерогенности (показатель гетерогенности); разность $\theta_2 - \theta_1$ характеризует амплитуду гетерогенности (см. рис. 103 и 104).

Термомагнитный метод не может быть использован для изучения немагнитной хромоникелевой аустенитной стали типа 18-8. Но он дает хорошие результаты при исследовании ферромагнитных аустенитных сталей (например, 36% Ni, 11% Cr, сплав ATV);

полученные результаты справедливы и для аустенитных сталей типа 18-8. Кривые на рис. 104 дают значение параметров θ_2 , θ_1 и σ после отпуска в течение 100 час. при 750, 800 и 850°. По этим кривым можно проследить все явления, связанные с процессом межкристаллитной коррозии. Зная закон изменения точки Кюри в зависимости от содержания хрома (содержание никеля остается постоянным), можно определить, насколько обедняются хромом зоны, прилегающие к карбидам. После продолжительного нагрева явно имеет место явление регенерации.

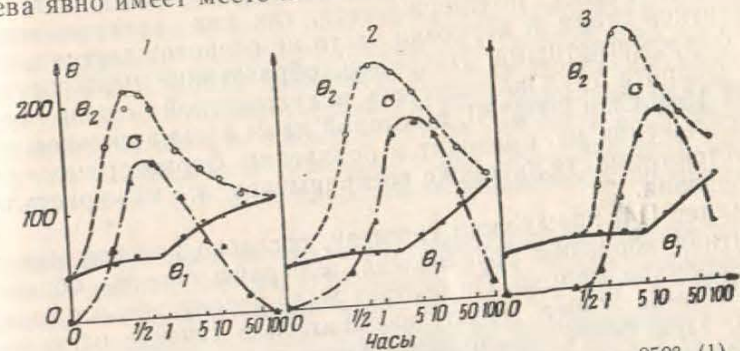


Рис. 104. Влияние продолжительности отпуска при 850° (1), 800° (2) и 750° (3) на степень гетерогенности сплава железо-никель, закаленного от 1200°

Теория обеднения пограничных зон хромом, которая объясняет многие из наблюдаемых явлений, содержит, однако, некоторые пробелы и может быть подвергнута серьезной критике.

Так, Гудремон [11] указывает, что стали типа 18-8 с титаном (0,1% C, 0,5% Ti), обработанные при очень высокой температуре (вблизи точки плавления), для растворения карбидов титана, после выдержки в температурном интервале выпадения карбидов становятся восприимчивыми к межкристаллитной коррозии. Между тем анализ осадка показывает, что выпавшие карбиды в основном представляют собой карбиды титана, а не хрома.

Следовательно, межкристаллитная коррозия может иметь место и при отсутствии обеднения хромом. Гудремон пришел к выводу, что независимо от природы карбидов, напряжения, возникающие вследствие их выделения, могут вызвать коррозию. Такое же объяснение было предложено Пейсоном [12].

Бекет [13] предполагает, что восприимчивость к межкристаллитной коррозии сталей 18-8 связана с появлением межкристаллитного феррита, который образуется из аустенита под воздействием внутренних напряжений, связанных с искаженностью границ кристаллов. Эти внутренние напряжения играют ту же роль,

что и механический наклеп, превращая аустенит в более устойчивый феррит. Так как растворимость углерода в феррите ниже, чем в аустените, в межкристаллитной зоне происходит выделение дисперсных карбидов железа или других элементов, образующих вместе с ферритом структуру, аналогичную трооститу углеродистых сталей, которая в виду большой гетерогенности легко подвергается химическому воздействию. Как и в случае углеродистых сталей, при повышении температуры выпавшая фаза коагулирует и чувствительность к коррозии снижается. Эта гипотеза не всегда подтверждается, так как восприимчивость аустенитной стали к коррозии часто не сопровождается появлением ферромагнетизма. Например, образование межкристаллитного феррита трудно допустить в аустенитной стали, содержащей 15% Cr и 20% Ni, в которой даже весьма сильное влияние напряжения не приводит к появлению феррита; между тем эта аустенитная сталь также восприимчива к межкристаллитной коррозии.

Миллер [14] предложил гипотезу, согласно которой межкристаллитная коррозия обусловлена, в первую очередь образованием карбидов железа. Он считает мало вероятным, чтобы диффузия атомов хрома могла завершиться в течение нескольких секунд. При более продолжительном нагреве карбид железа превращается в карбид хрома. Эта гипотеза, если бы ее можно было подтвердить экспериментально, могла бы лучше объяснить наблюдаемое явление и, в частности, ту скорость, с которой появляется восприимчивость к межкристаллитной коррозии, чем теория обеднения хромом. Сущность гипотезы Миллера состоит в том, что по его предположению, межкристаллитная коррозия имеет место вследствие непосредственного растворения в кислотах карбида железа; восстановление химической стойкости достигается в результате медленного превращения карбида железа в карбид хрома, который не поддается действию кислот.

За исключением наблюдений Гудремона, касающихся восприимчивости к коррозии стали 18-8 с титаном, теория обеднения пограничных зон хромом хорошо согласуется с фактическими данными в том случае, когда речь идет о продолжительном нагреве в зоне восприимчивости к межкристаллитной коррозии. Однако тот факт, что в сварных соединениях восприимчивость к коррозии появляется после нагрева продолжительностью, равной долям секунды, ставит под сомнение справедливость этой теории. Не следует забывать также и о том, что экспериментальные данные, подтверждающие теорию обеднения хромом (химический анализ осадка и раствора, а также магнитный анализ), были получены на сплавах, подвергнутых относительно длительному нагреву.

До тех пор, пока эти данные не будут подтверждены на образцах, подвергнутых кратковременному нагреву в зоне восприимчивости, нельзя безоговорочно принять теорию обеднения хромом границ зерен в качестве объяснения межкристаллитной коррозии аустенитной стали. Надо иметь в виду, что это явление можно объяснить с позиций гипотезы межкристаллитного обогащения углеродом, предшествующего возникновению восприимчивости.

В свете определенных данных оказывается вполне вероятным существование гетерогенности состава сплава, например, значительного обогащения углеродом границ кристаллов. Это обогащение может иметь место, когда обработке на восприимчивость предшествует высокотемпературный нагрев. Термическая обработка на восприимчивость приводит в этом случае к выделению углерода или карбидов по границам зерен без диффузии. Эта гипотеза объясняет большую скорость возникновения восприимчивости.

Гипотеза сегрегации углерода к границам зерен аустенита, нагретого до высоких температур (выше 950°), была выдвинута Коломбье, на основании результатов его работ по изучению перегрева и отпускной хрупкости низколегированных сталей [15, 16] и исследований межкристаллитной коррозии ферритных сталей с 25% хрома, которые были проведены Гохманом [17]. Эти исследования позволили установить, что высокотемпературный нагрев может вместо гомогенизации металла вызвать неоднородность. В этом смысле межкристаллитная коррозия ферритных сталей особенно убедительна.

Ферритная сталь с 25% Cr и 0,03% C, нагретая выше 950° и затем быстро охлажденная, подвергается полному межкристаллитному разрушению после 24-часового воздействия кипящего раствора медного купороса; эта восприимчивость исчезает после отпуска в температурном интервале от 600 до 900° (следовательно, наблюдается обратное явление по сравнению с тем, что мы наблюдаем в аустенитных сталях). При очень низком содержании углерода (например, 0,003%) восприимчивость к коррозии исчезает. Это можно объяснить следующим образом.

При температурах выше 950° углерод под влиянием поверхностного натяжения (аналогично описанному Гиббсом) адсорбируется на границах зерен и вызывает образование межкристаллитного аустенита. Этот аустенит по сравнению с ферритом обеднен хромом и нестойк против действия сернистой меди. При изучении микроснимков стали с 25% Cr, предварительно нагретой до 1200° , видно раздвоение границ зерен, что подтверждает существование межкристаллитной аустенитной зоны. При очень низком содержании углерода (около 0,003%) такого раздвоения границ зерен не наблюдается.

Эта гипотеза была подтверждена магнитным анализом и анализом продуктов реакции при обработке сернокислой медью. Продукты реакции 25%-ной хромистой стали, закаленной с 1200° в воду, содержат приблизительно 13% Сг; это подтверждает гипотезу растворения фазы, обедненной хромом. Термомагнитный анализ указывает на разброс значений точки Кюри и подтверждает существование зоны, содержащей только 15% Сг.

Следовательно, термическая обработка при высоких температурах вызывает гетерогенизацию металла, которая влечет за собой восприимчивость к межкристаллитной коррозии. При более низких температурах влияние поверхностного натяжения уменьшается и углерод диффундирует в глубь зерна, восстанавливая структурную однородность сплава.

Теория гетерогенности значительно упрощает объяснение явлений восприимчивости к межкристаллитной коррозии аустенитных сталей. После нагрева при высоких температурах (выше 950°), предшествующего термообработке на восприимчивость, углерод мигрирует к границам зерен аустенита и твердый раствор обогащается углеродом вследствие поверхностного натяжения. В аустенитной стали это не приводит к гетерогенности структуры и сплав остается полностью аустенитным, однако гетерогенным по составу. При отпуске в интервале 400—800° происходит выделение углерода без диффузии. На начальной стадии углерод может выделяться либо в виде карбида железа, либо в виде смеси карбидов железа и хрома или даже в виде свободного углерода. Большая восприимчивость к коррозии пограничных участков может быть объяснена напряжениями, которые создаются в результате такого выделения. С увеличением выдержки в интервале температур восприимчивости хром может в свою очередь диффундировать в зоны, соседние с границами, с образованием карбидов хрома за счет карбидов железа.

Эта теория совпадает со взглядами Пейсона, Бекета и других авторов в той части, которая касается возможности появления восприимчивости к межкристаллитной коррозии, обусловленной напряжениями; но она их дополняет, показывая, что не требуется какой-либо диффузии хрома или углерода. Обогащение углеродом предшествует термообработке на восприимчивость, и потому неудивительно, что зоны вблизи сварного шва становятся чувствительными к коррозии после весьма короткой выдержки в интервале температур 400—800°.

Гетерогенность аустенитной стали после высокотемпературной обработки может быть доказана металлографическими исследованиями сталей, богатых углеродом. В стали типа 18-8 с добавкой вольфрама, закаленной в воду с 1150° (см. рис. 105), каждое зерно окружено светлой зоной, свободной от карбидов, в то время как середина зерна усеяна карбидами. Наличие этой свет-

лой зоны, обедненной углеродом, объясняется диффузией углерода при 1150°, направленной к границам зерен.

б) Меры борьбы с восприимчивостью к межкристаллитной коррозии

Регенерация. Аустенитная сталь типа 18-8, нагретая в интервале температур между 950 и 1150° и быстро охлажденная, не

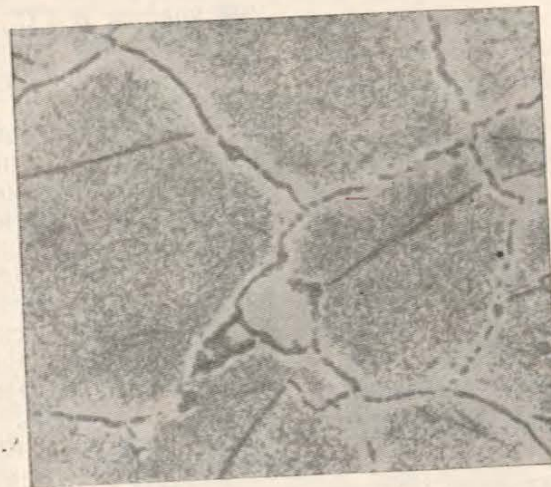


Рис. 105. Микроструктура аустенитной стали типа 18-8 с вольфрамом, закаленной от 1150° в воду. Электролитическое травление в щавелевой кислоте. $\times 600$

чувствительна к межкристаллитной коррозии. Следовательно, для восстановления свойств металла достаточно провести такую обработку после сварки и горячей обработки. К сожалению, это не всегда осуществимо; для громоздких деталей, например, требуются печи и закалочные ванны очень больших размеров и, кроме того, возможна деформация.

Предварительный наклеп. Исследования Бейна, Эборна и Розефорда, с одной стороны, Виаля и Ван де Боша, с другой [18], показали, что наклеп может способствовать увеличению сопротивления межкристаллитной коррозии сталей 18-8 в особенности в том случае, если сталь затем подвергается стабилизации со сравнительно короткой выдержкой в интервале температур 650—800°.

При отсутствии наклепа продолжительный нагрев в этом температурном интервале также устраняет восприимчивость стали 18-8 к межкристаллитной коррозии. Этот результат был получен после нагрева при 650° в течение нескольких тысяч часов и может быть объяснен диффузией углерода и хрома. После

предварительного наклепа восстановление свойств происходит значительно быстрее. На рис. 106 (согласно данным Виалья и Ван де Боша) показана часть диаграммы, изображающей зависимость чувствительности к коррозии от температуры и времени. Из диаграммы видно, что зона восприимчивости значи-

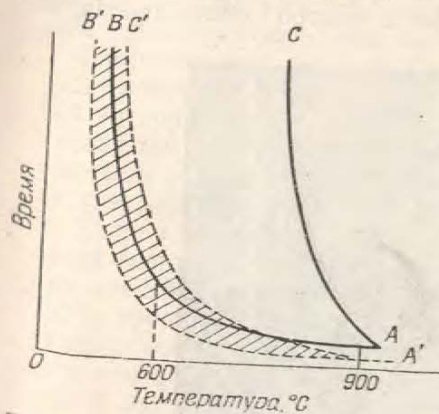


Рис. 106. Зона восприимчивости сталей 18-8 к межкристаллитной коррозии (Виаль и Ван де Бош)

тельно уже в случае наклепанной стали (заштрихованный участок $B'A'C'$), чем для ненаклепанной стали (BAC) и что при данной температуре продолжительность выдержки, при которой исчезает восприимчивость, в первом случае значительно меньше (линия $A'C'$ по сравнению с AC). Это можно объяснить присутствием в холоддеформированном сплаве большого числа плоскостей скольжения, которые представляют собой места преимущественного выделения карбидов. Обедненные хромом зоны имеют, следовательно, очень малые раз-

меры и металл легко гомогенизируется. При 650° вместо нескольких тысяч часов достаточно одного часа выдержки для предварительного наклепанного металла, чтобы устранить опасность появления восприимчивости к коррозии после сварки или горячей обработки.

Этот способ борьбы с межкристаллитной коррозией имеет, однако, два недостатка.

Во-первых, он применим только в случае, когда возможна равномерная деформация (ленты, листы, проволока), и исключает фигурные поковки, прутки больших диаметров и литые детали; во-вторых, металл, наклепанный и нагретый между 650 и 800° , не полностью разупрочняется и его обработка затруднена в виду повышения твердости. Увеличение выдержки стабилизирующего нагрева и нагрев вблизи температуры 800° устраняет эти недостатки.

Наклеп — недостаточная мера для борьбы с коррозией; единственно эффективная мера преодоления восприимчивости к межкристаллитной коррозии состоит в совершенствовании металлургического производства.

Металлургические средства борьбы с коррозией. Независимо от того, чем объясняется восприимчивость к межкристаллитной коррозии: диффузией углерода к границам зерен, приводящей к

обеднению границ хромом или возникновением неоднородности при температуре выше 950° , которая сопровождается выделением карбидов по границам в температурном интервале $400-800^\circ$; или тем и другим вместе — восприимчивость к коррозии всегда связана с наличием определенного количества углерода.

В промышленности применяют три способа борьбы с восприимчивостью к межкристаллитной коррозии: снижение содержания углерода, добавка элементов, которые связывают углерод, например, титана или ниобия, образующих практически нерастворимые карбиды, и, наконец, изменение состава сплава для получения смешанной аустенитно-ферритной структуры.

1) Снижение содержания углерода. Межкристаллитная коррозия аустенитной стали связана с выделением карбидов. Поэтому устранение чувствительности к коррозии может быть достигнуто снижением содержания углерода ниже предела растворимости при температурах $400-800^\circ$. В действительности было установлено, что стали типа 18-8 с содержанием углерода менее $0,02\%$ невосприимчивы к межкристаллитной коррозии даже после продолжительной выдержки в критическом интервале температур. Если выдержки кратковременны, например при сварке и горячей обработке, содержание углерода может быть повышено до $0,03\%$.

Особо мягкие аустенитные стали, содержащие менее $0,03\%$ углерода, в настоящее время выплавляют некоторые сталеплавильные предприятия в Европе и США; наиболее низкое содержание углерода составляет около $0,015\%$.

В последнее время проведены широкие исследования для определения предельно допустимого содержания углерода с точки зрения восприимчивости к межкристаллитной коррозии. Так, Блетон, Блано и Бастьен [19] на основании статистического исследования 90 промышленных плавок установили определенное максимальное отношение углерода к хрому, при котором обеспечивается сопротивление межкристаллитной коррозии в котельных установках. Исследования были проведены на сплавах с 10% Ni. Отпуск в зоне восприимчивости к коррозии после закалки с 1050° на воздухе состоял в одночасовой выдержке при 650° . Образцы выдерживали в течение 48 час. в кипящем растворе медного купороса. Степень коррозии оценивали испытаниями на загиб. В процессе испытания были созданы условия, достаточно жесткие для того, чтобы судить о поведении металла после сварки и нагрева в большинстве других агрессивных сред.

Полученные кривые (рис. 107) показывают, что степень вероятности стойкости против межкристаллитной коррозии в описанных условиях составляет $99,8\%$ при содержании $< 0,02\%$ C и 18% Cr. Когда содержание хрома увеличивается до 19% , пре-

дельное содержание углерода растет приблизительно до 0,03%. При содержании хрома 20% сталь является еще коррозионно-стойкой даже при содержании 0,04% С.

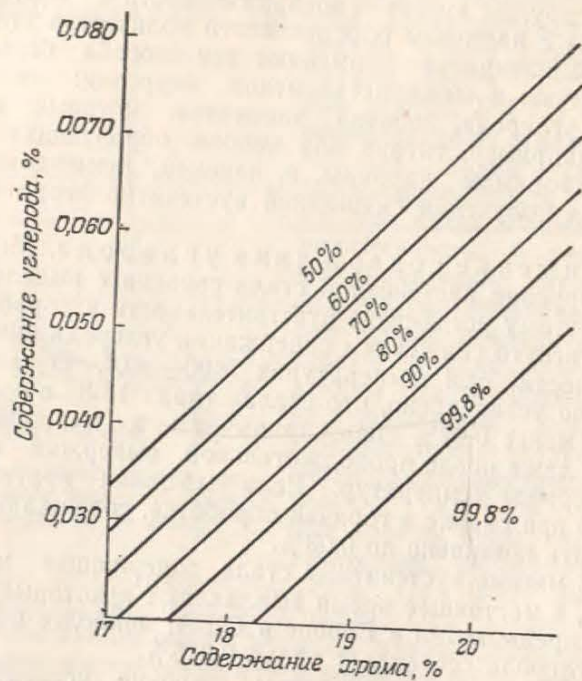


Рис. 107. Диаграмма вероятности межкристаллитной коррозии стали 18-8 при испытании в течение 1 часа при 650° (Блетон и сотр.)

Формула, связывающая максимальное содержание углерода с содержанием хрома, может быть представлена в следующем виде:

$$\text{Cr} - 80\text{C} \geq 16,8$$

Биндер, Броун и Франк [20] проводили систематическое изучение зависимости между содержанием углерода, хрома, никеля, азота и молибдена и восприимчивостью к межкристаллитной коррозии. Эти авторы определяли восприимчивость испытаниями, которые состояли в выдержке в течение 700 час. в кипящем растворе медного купороса после отпуска по двум следующим режимам: 550°, 100 час. и 650°, 1 час. Предварительную закалку производили от 1075° с охлаждением на воздухе. Отпуск в течение 100 час. при 550° был выбран в качестве критерия полной невосприимчивости; сравнительно низкая температура бы-

ла выбрана, чтобы уменьшить по возможности растворимость углерода и выявить влияние небольших изменений его содержания. Следует подчеркнуть, что эти испытания выявляют восприимчивость к межкристаллитной коррозии в очень жестких условиях, редко встречающихся на практике, но они позволяют судить о поведении деталей, используемых для постоянной работы в агрессивной среде при температуре выше 400°.

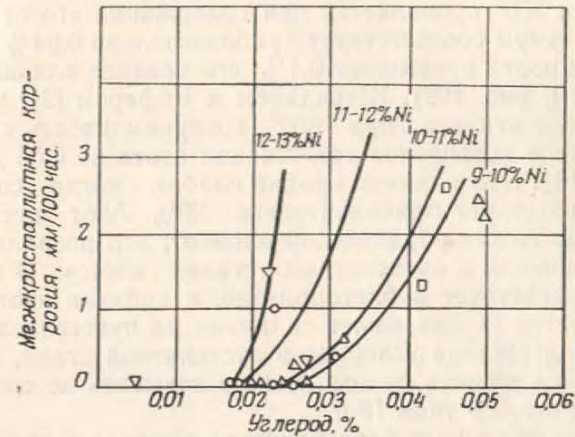


Рис. 108. Влияние углерода на глубину проникновения межкристаллитной коррозии для аустенитной стали (18% Cr, 0,03—0,05% N₂ и различное содержание никеля). Реактив — кипящий раствор серной кислоты и медного купороса. Предварительная обработка: закалка от 1075° на воздухе + отпуск в течение 100 час. при 550° (Биндер)

Из сказанного видно, что от содержания хрома зависит и предельное содержание углерода, при котором отсутствует восприимчивость к межкристаллитной коррозии. Никель также влияет на содержание углерода, но в обратном направлении; увеличение содержания никеля с 9 до 13% в аустенитной стали, содержащей 18% Cr, требует снижения содержания углерода с 0,025 до 0,016% для того, чтобы обеспечить невосприимчивость к коррозии (см. рис. 108).

Увеличивая содержание хрома до 25%, для сохранения чисто аустенитной структуры необходимо одновременно повышать содержание никеля. Преимущество повышенного содержания хрома исчезает под влиянием никеля. В результате, чисто аустенитные стали, содержащие 25% Cr, имеют такое же предельное содержание углерода, как и аустенитные стали с 18% Cr, если к ним применить очень жесткий критерий сопротивления меж-

кристаллитной коррозии: отсутствие заметной коррозии после термической обработки на восприимчивость при 550° в течение 100 час. и выдержки в течение 700 час. в растворе медного купороса. Но глубина проникновения межкристаллитной коррозии заметно уменьшается в аустенитных сталях, более богатых хромом, и, следовательно, это не противоречит результатам испытаний Биндера, а также Блетона с сотрудниками.

Отрицательное влияние азота после отпуска в течение 100 час. при 550° проявляется при содержании его от 0,02% до 0,06%; максимум соответствует приблизительно 0,04% N_2 . Когда содержание азота превышает 0,1%, его вредное влияние не проявляется (см. рис. 109). Шериданом и Кифером [21] установлено, что после отпуска при 650° восприимчивость к коррозии растет по мере повышения содержания азота от 0,05 до 0,025% (см. рис. 110). Это влияние крайне слабое, когда содержание хрома соответствует приблизительно 20%. Азот представляет собой сильно гамма-образующий элемент; это позволяет заменить часть никеля в аустенитных сталях азотом. В виду того, что никель действует неблагоприятно, а добавка азота в большом количестве не оказывает влияния на чувствительность к коррозии, содержание углерода в аустенитной стали, в которой часть никеля заменена азотом, можно повысить по сравнению с аустенитной сталью типа 18-8.

Молибден оказывает благоприятное влияние и при более высоком содержании углерода. Сравнение двух сталей, с 18% Cr, 15% Ni, 0,026% N_2 , 0,45% Si и 1,4% Mn, из которых одна содержала 0,036% C при 3,1% Mo, а другая 0,026% C без молибдена, показало, что первая сталь невосприимчива к межкристаллитной коррозии после выдержки при 550° в течение 100 час., в то время как вторая сталь, при тех же условиях, подвергается сильной коррозии. Молибденовые аустенитные стали часто применяют для работы в средах, вызывающих межкристаллитную коррозию (например, растворы серной кислоты).

Продолжительность выдержки в критическом интервале температур, безусловно, играет роль в установлении предельного содержания углерода. Наиболее важная с практической точки зрения задача состоит в том, чтобы определить минимальную продолжительность выдержки в температурном интервале восприимчивости, которая приводит к появлению склонности к межкристаллитной коррозии. Это наиболее важная характеристика для сварных конструкций и котельного оборудования, предназначенного для работы в агрессивной влажной среде. Имея кривую, по которой можно определить критическую продолжительность выдержки при любой температуре в интервале восприимчивости, и, изучив условия нагрева в процессе горячей обработки, можно судить о дальнейшем поведении деталей в

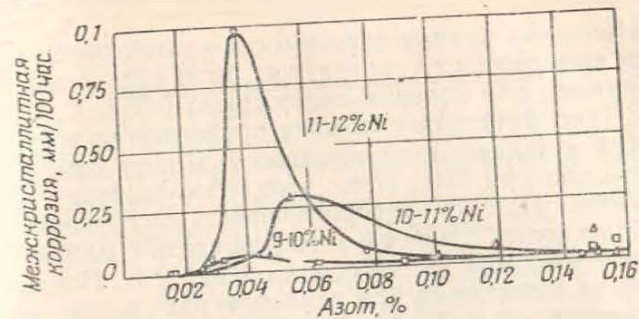


Рис. 109. Влияние азота на глубину проникновения межкристаллитной коррозии в аустенитных сталях с 0,02 ÷ 0,03% C и различным содержанием никеля. Травление и обработка те же, что для образца рис. 108

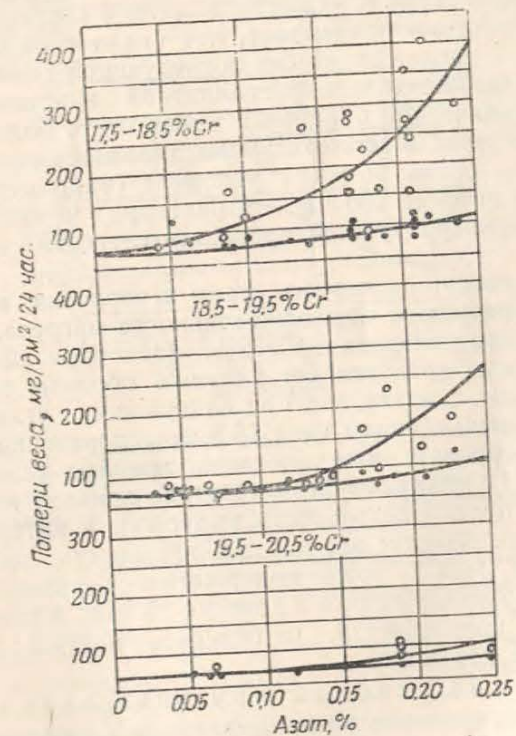


Рис. 110. Влияние азота на коррозионную стойкость аустенитных сталей в 65%-ной кипящей азотной кислоте:
● — нагрев 2 часа при 650°
○ — нагрев 100 час. при 650°

работе. Подобные кривые зависимости критической продолжительности выдержки от температуры были построены Биндером с сотрудниками для сплавов, содержащих 0,05% С, 0,027% С и 0,021% С (рис. 111). Минимальная продолжительность нагрева, при которой возникает восприимчивость к коррозии, находится приблизительно при 750°. При этой температуре достаточно 37 сек., чтобы вызвать восприимчивость к коррозии стали с 0,05% С, несколько менее 3 мин. для стали с 0,027% С и приблизительно 4—5 мин. — для стали с 0,021% С. Появление восприимчивости к коррозии при температурах выше или ниже 750° происходит после более длительных выдержек. Следовательно, если в процессе сварки зоны вблизи сварного шва подвергаются нагреву в течение более короткого промежутка времени, чем указанные выше значения, то после сварки сталь будет невосприимчивой к межкристаллитной коррозии. В действительности практика показывает, что стали типа 18-8, содержащие 0,05% С, после сварки без последующей термической обработки не подвержены межкристаллитной коррозии. В процессе горячей механической обработки имеет место более продолжительная выдержка в температурном диапазоне восприимчивости и коррозия в очень жестких условиях (например, в условиях испытаний в течение 700 час. в растворе медного купороса) зависит от температуры и продолжительности горячей обработки.

Полная невосприимчивость стали к коррозии, вне зависимости от температуры и продолжительности нагрева, достигается при содержании углерода ~ 0,015%. Подобная абсолютная невосприимчивость представляет главным образом теоретический интерес. Можно сказать, что при содержании углерода около 0,02%, аустенитные стали типа 18-8 невосприимчивы к межкристаллитной коррозии даже при очень тяжелых условиях работы. На рис. 112 показано благоприятное влияние молибдена на критическую продолжительность выдержки в интервале температур восприимчивости; эта продолжительность равна приблизительно 10 мин. при содержании углерода 0,03%. Металл можно выдерживать в течение 10 мин. в температурном диапазоне восприимчивости, не опасаясь возникновения межкристаллитной коррозии.

2) Введение стабилизирующих элементов. Чаще всего для устранения восприимчивости к межкристаллитной коррозии в аустенитные стали вводят титан или ниобий, — элементы, обладающие большим сродством к углероду. При образовании карбидов титана или ниобия не происходит обеднения твердого раствора хромом, которое согласно классическим гипотезам является причиной межкристаллитной коррозии.

В Европе распространена сталь, стабилизированная титаном,

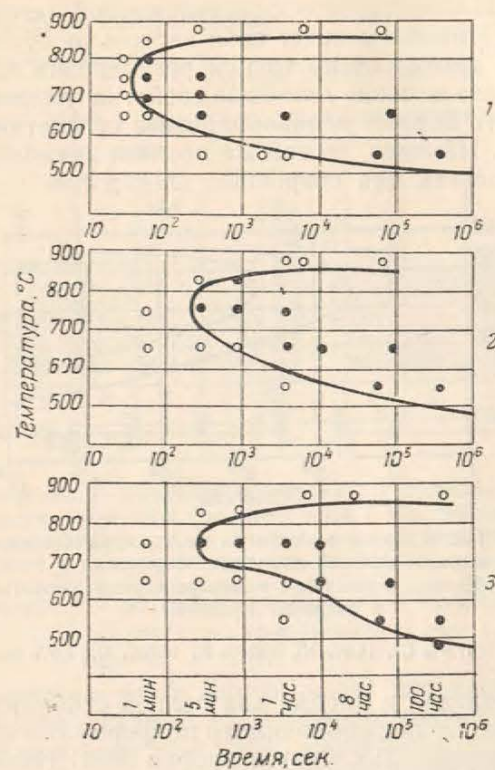


Рис. 111. Влияние углерода на восприимчивость к межкристаллитной коррозии стали с 18% Cr и 10,5 ÷ 11% Ni. Выдержка в течение 700 час. в кипящем растворе серной кислоты и медного купороса (Биндер):

○ — отсутствие межкристаллитной коррозии;
● — межкристаллитная коррозия

1	18,20% Cr	11,0% Ni	0,05% C	0,05% N
2	18,4% Cr	10,8% Ni	0,027% C	0,043% N
3	18,6% Cr	10,6% Ni	0,021% C	0,047% N

равноценная стали с добавкой ниобия в отношении обрабатываемости, свариваемости и эксплуатационной стойкости [47]. Однако сталь с ниобием ведет себя несколько лучше при газовой сварке, не требуя очень точной регулировки пламени. Эта сталь имеет более высокие литейные свойства: включения титана в отливках часто бывают неравномерными вследствие окисления этого элемента. Наконец, по той же причине сталь с титаном нельзя использовать для сварочных электродов.

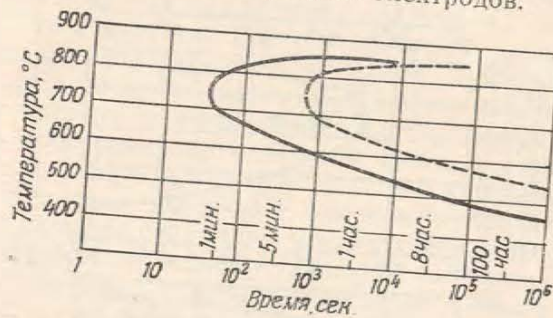


Рис. 112. Влияние молибдена на восприимчивость к межкристаллитной коррозии. Выдержка в течение 700 час. в кипящем растворе серной кислоты и медного купороса:

— 18% Cr, 15% Ni, 0,027% N, 0,006% C;
 - - - 17,8% Cr, 14,4% Ni, 0,024% N, 0,030% C, 2,0% Mo

Количество титана и ниобия для полной стабилизации выбирается несколько выше необходимого по формулам карбидов титана TiC (отношение $Ti/C=4$) и ниобия NbC ($Nb/C\sim 8$). Следует принять во внимание тот установленный факт, что небольшая доля этих элементов остается в растворе; для ниобия это составляет 0,1% [21]. Поэтому необходим избыток по крайней мере 0,1% этого элемента, чтобы начало проявляться его стабилизирующее влияние (Биндер и его сотрудники). Кроме того, ниобий и титан реагируют с азотом, содержащимся в стали, образуя нитриды, не растворимые в аустените. Следует поэтому учитывать количество азота и связанных азотом стабилизирующих элементов. При расчете необходимого для стабилизации количества титана можно пользоваться формулой TiN (отношение $Ti/N=3,43$); нитрид титана почти совсем не растворяется в аустените при температурах восприимчивости к коррозии. Для ниобия расчет сложнее, так как нитрид ниобия NbN ($Nb/N=6,64$) частично растворяется в аустените и для определения нерастворимой доли его требуется проведение химического анализа. Розенберг и Дарр [22], принимая во внимание образование нитридов, определили скорректированные «значения» отношений к углероду ниобия и титана, необходимые для полной стабилиза-

ции этих сталей. Эти значения графически изображены на рис. 113; они дают соотношение $\frac{Nb \text{ (скорректированное), \%}}{(C-0,015)\%}$ и $\frac{Ti \text{ (скорректированное), \%}}{(C-0,015)\%}$ с учетом растворимости углерода (приблизительно 0,015%) при температурах восприимчивости к межкристаллитной коррозии.

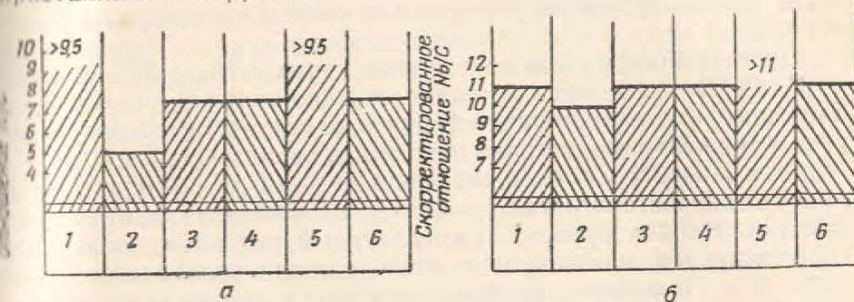


Рис. 113. Минимальные содержания титана (а) и ниобия (б), необходимые для стабилизации стали 18-8. Заштрихованные области соответствуют содержаниям, при которых сталь восприимчива к межкристаллитной коррозии при указанной термической обработке:

1 — наклеп; 2 — наклеп и стабилизация; 3 — 982°, воздух; 4 — 982°, воздух + стабилизация при 870°; 5 — 1080°, воздух; 6 — 1080°, воздух + стабилизация при 870°

Стали, которые были использованы для построения кривых, содержали 0,06 ÷ 0,13% С. Стабилизирующую термическую обработку производили при 870° с выдержкой от 1 до 2 час. Коррозионную стойкость оценивали после отпуска при температурах: 450° в течение 21 дня; 550° в течение 2,8 и 21 дней; 650° в течение 2 час. и 2 дней. Испытания на коррозию продолжительностью в 14 дней производили в растворе медного купороса, который содержал 100 г сернокислой меди, 100 см³ серной кислоты и 800 см³ воды. Изучение полученных кривых показывает, что в холоднокатаном и стабилизированном состоянии требуется наименьшая добавка этих элементов. Влияние предварительной термической обработки очень велико. Более желательно проводить термообработку при 980°, чем при 1080°. После обработки при 980° не нужна стабилизация при 870°, но она эффективна после обработки при 1080°.

На практике независимо от режима предварительной обработки в большинстве случаев достаточно отношение ниобия к углероду ~10, а для титана ~6; в этих условиях аустенитная сталь типа 18-8 становится невосприимчивой к межкристаллитной коррозии после сварки или горячей обработки.

Наконец, тантал может частично или полностью заменить ни-

обней, но необходимо принять во внимание его атомный вес, в два раза больший, чем у ниобия; количество тантала, необходимое для создания полной стойкости против межкристаллитной коррозии, должно быть в 20 раз больше содержания углерода [48].

3) Аустенитно-ферритная структура. Слегка изменяя содержание хрома и никеля в аустенитных сталях, можно получить структуры, которые наряду с аустенитом будут содержать более или менее существенное количество феррита (дельта-железа).

Достаточно повысить содержание хрома с 18 до 20% в стали с ~0,1% С, сохраняя содержание никеля около 8%, чтобы получить двухфазную аустенитно-ферритную структуру. Также действует и снижение содержания никеля и углерода. Сталь с 0,07% С, 7% Ni и 21—22% Cr содержит около 30—40% δ-Fe (см. главу II), присутствие которого сильно влияет на стойкость против межкристаллитной коррозии. Температурный интервал появления ферритной коррозии очень заметно суживается (см. табл. 17). При снижении температуры предварительной термической обработки (закалки с 1150 до 950°) аустенитно-ферритная сталь, состав которой приведен выше, не обнаруживает межкристаллитной коррозии, которая не возникает даже при работе в температурном интервале 500—600°. То же происходит, если сталь после закалки с 1150° подвергнуть кратковременному отпуску (например, 5 мин.) при температурах 700—850°. Аустенитно-ферритная сталь на хромоникелевой основе является, таким образом, невосприимчивой к межкристаллитной коррозии после отпуска при любой температуре, если она была обработана по одному из следующих двух режимов:

- 1) выдержка при температуре около 950° (вместо 1050—1150°);
- 2) выдержка при температуре выше 950° с стабилизирующим кратковременным отпуском (5 мин.) в интервале от 700 до 850°.

Коррозия аустенитно-ферритной стали

Таблица 17

Химический состав стали: 0,075% С; 1,1% Si; 0,7% Mn; 21,6% Cr; 7% Ni

Режим термической обработки	Результаты испытания в растворе медного купороса
1150°, воздух+500°, 30 мин.	Сильная коррозия после двухдневной выдержки Сильная коррозия после двух дней Никакой коррозии после 21 дня
1150°, воздух+600°, 30 мин.	
1150°, воздух+700°, 30 мин.	

Стабилизирующий отпуск очень легко осуществить. Если сварные швы подвергают аустенитно-ферритную сталь, обработанную в литгах при 950°, зона вблизи сварного шва после сварки не будет восприимчива к коррозии; но если приходится сделать второй сварной шов перпендикулярно к первому, то зона вблизи первого сварного шва, нагретая при сварке до температуры выше 950°, во время сварки второго шва окажется нагретой до 500—600° и станет восприимчивой к межкристаллитной коррозии. Для предупреждения возникновения восприимчивости в этом случае достаточно нагреть газовой горелкой до температуры 700—850° (до вишнево-красного не слишком яркого цвета) первый сварной шов и непосредственно прилегающую к нему зону перед сваркой второго шва. Зона, предварительно нагретая до температур выше 950°, стабилизируется и не подвергается межкристаллитной коррозии после второй сварочной операции. Испытание на коррозию в кипящем растворе медного купороса в течение 21 дня показывает, что изготовленные таким образом сварные конструкции невосприимчивы к межкристаллитной коррозии.

Аустенитно-ферритные стали с 2,5% Mo, независимо от температуры отпуска, невосприимчивы к межкристаллитной коррозии.

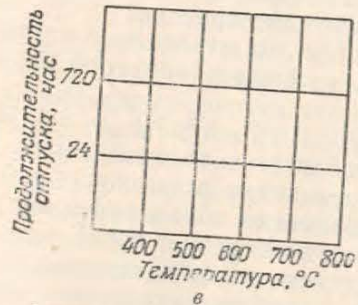
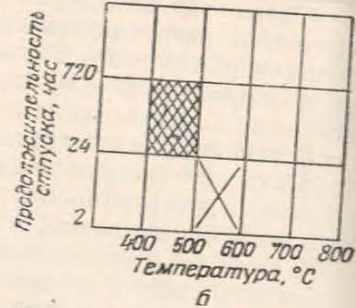
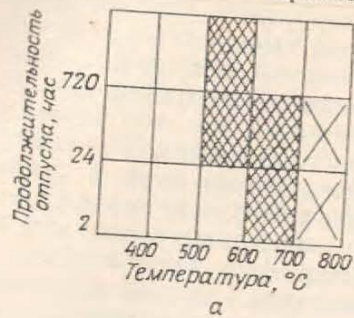
Сплав состава—0,07% С, 20—22% Cr, 7—8% Ni, 2—3% Mo, менее 1% Si, менее 1% Mn—можно подвергать горячей обработке и сварке без какой-либо стабилизирующей термической обработки, даже если предварительная обработка проводилась вблизи 1150°. При сварке крестообразный шов не требует предварительного нагрева газовой горелкой. Влияние молибдена очень важное, так как нержавеющие стали с молибденом широко используют для работы в агрессивных средах, вызывающих межкристаллитную коррозию.

Графики на рис. 114 схематически характеризуют межкристаллитную коррозию аустенитно-ферритной стали с молибденом или без молибдена по сравнению с чисто аустенитными сталями с таким же содержанием углерода.

Механизм влияния дельта-феррита в аустенитно-ферритных сталях еще полностью не выяснен. Оно может быть обусловлено несколькими факторами.

а) Общая протяженность поверхностей раздела фаз значительно больше в присутствии островков феррита, а количество выделяющегося углерода на данной протяженности значительно меньше. Это аналогично поведению холоднодеформированной стали, которая может быть легче стабилизирована, чем отожженная, так как в деформированной стали карбиды выпадают по многочисленным линиям скольжения, а не концентрируются по границам кристаллов. В двухфазных сталях выделение карбидов происходит также по границам феррита.

б) Содержание хрома в феррите выше, чем в находящемся с ним в равновесии аустените. Несмотря на определенное обеднение хромом, феррит еще достаточно богат этим элементом, чтобы противостоять межкристаллитной коррозии (Шерер [23]).



Сильная коррозия после трехдневной выдержки в кипящем растворе серной кислоты и медного купороса — заштрихованный прямоугольник.

Отсутствие коррозии после трехдневной выдержки в том же растворе.

Рис. 114. Восприимчивость к межкристаллитной коррозии аустенитных и аустенитно-ферритных сталей. Влияние продолжительности отпуска в интервале 400—800° после предварительной закалки от 1150° в воду:

а	0,070%С	17,5%Cr	10,3%Ni
б	0,070%С	22%Cr	7,2%Ni
в	0,080%С	21%Cr	7,8%Ni 2,5%Mo

творе; очень слабая коррозия после выдержки в течение 8 дней — прямоугольник с крестом.

Отсутствие коррозии после 8 дней выдержки в том же растворе — чистый прямоугольник

в) Диффузия хрома протекает, вероятно, легче в феррите с менее компактной кристаллической решеткой, чем в аустените.

г) Наиболее вероятная гипотеза влияния феррита может быть изложена следующим образом: после нагрева на высокую температуру, предшествующего отпуску на восприимчивость к межкристаллитной коррозии, углерод концентрируется по границам фаз, в особенности по границам островков феррита, которые окружают аустенитные зерна. После отпуска при 700° углерод выпадает по границам ферритных участков, а также, как показывают металлографические исследования Жильмана с сотрудниками [24], внутри ферритных островков; последнее наблюдается при достаточной продолжительности отпуска.

Казалось, этой гипотезе должен противоречить тот факт, что углерод должен с трудом диффундировать через феррит, поскольку он не растворим в этой фазе. Но легкость науглероживания и обезуглероживания нелегированного альфа-железа свидетельствует о том, что подвижность атомов в кристаллической решетке может быть большой без наличия заметной растворимости.

Выделения карбидов не образуют непрерывной сетки, как в чисто аустенитной стали. Островки феррита расположены в виде несвязанных между собой пластинок и, если местная коррозия возникает вокруг или внутри пластинок феррита, то она ограничивается этими пластинками и не распространяется дальше.

Пока не удалось объяснить влияние молибдена. Возможно, что в присутствии этого элемента облегчаются диффузионные процессы.

Среди различных марок сталей типа 18-8, не восприимчивых к межкристаллитной коррозии, трудно сделать выбор. Ниже указаны некоторые специфические свойства, которыми должен руководствоваться потребитель.

1) Сталь с очень низким содержанием углерода хорошо деформируется и полируется. Необходимо принять особые предосторожности при горячей обработке и сварке, чтобы не вызвать поверхностного науглероживания, которое может привести к появлению восприимчивости к межкристаллитной коррозии. Особые меры следует принять при прокатке листов и волочении труб, так как эти операции часто сопровождаются поверхностным науглероживанием. И, наконец, мягкие стали обладают плохими литейными качествами.

2) Среди стабилизированных сталей сталь 18-8 с титаном имеет ряд недостатков: она плохо полируется, так как включения титана образуют пятна на поверхности. В присутствии титана немного снижается химическая стойкость в кипящей азотной кислоте. Кроме того, титан как сильно окисляющийся элемент шлакуется во время сварки; когда производится крестообразная сварка электродами, содержащими титан, сварной шов ввиду отсутствия выгоревшего титана становится восприимчивым к межкристаллитной коррозии. Этими недостатками не обладают стали с ниобием, так как потери последнего на шлакообразование незначительны во время сварки. Поэтому применяют сварочные прутки и электроды, содержащие ниобий. Преимущество введения ниобия состоит еще и в том, что в противоположность титану, этот элемент не снижает сопротивления действию кипящей азотной кислоты. Но это различие не означает, что добавка ниобия всегда более благоприятна, чем добавка титана; в громадном большинстве случаев с одинаковым успехом могут быть применены и те и другие стали.

3) Аустенитно-ферритные стали обладают большим преимуществом, так как для них не опасно случайное поверхностное науглероживание в процессе прокатки, горячей обработки и сварки; содержание углерода, при котором обеспечивается стойкость против межкристаллитной коррозии, относительно высокое (до 0,20%). Крестообразная сварка не представляет какой-либо опасности; в особенности рекомендуются эти стали для изготовления литых деталей, дефекты которых могут быть исправлены с помощью сварки без последующей термической обработки. Недостаток аустенитно-ферритных сталей — в трудности горячей обработки (ковка и прокатка) и невозможности получения труб методом волочения. Предел упругости этих сталей выше, чем у аустенитных; иногда это является преимуществом, но в отдельных случаях делает затруднительной холодную обработку (например, глубокую вытяжку).

в) Межкристаллитная коррозия ферритных и мартенситных нержавеющей сталей

Восприимчивость к межкристаллитной коррозии после определенной термической обработки не является характерным свойством только аустенитной стали; нержавеющей стали с ферритной структурой, например, стали, содержащие 15—30% хрома, также подвергаются этому виду коррозии, которая может появляться после обработки либо при повышенных температурах, либо около 475°.

1) *Коррозия после высокотемпературного нагрева.* Как и у аустенитных сталей у сталей этого вида после сварки может появиться восприимчивость к коррозии. В этом случае корродирующая зона находится в непосредственной близости со сварным швом, в месте между швом и сваренным листом. Это обусловлено тем, что температуры, при которых возникает восприимчивость к межкристаллитной коррозии, превышают 900° (между 900° и температурой плавления), а не находятся в интервале от 800 до 500°, как у аустенитных сталей. Нагрев при 950° и выше с последующим быстрым охлаждением на воздухе или в воде создает восприимчивость к коррозии и приводит к быстрому разрушению после 24-часовой выдержки в растворе медного купороса. При медленном охлаждении после нагрева в интервале 600—900°, после закалки от 950° или выше сталь перестает быть восприимчивой к межкристаллитной коррозии; свойства ее восстанавливаются. Следовательно, здесь наблюдается противоположное явление по сравнению с тем, которое имело место в случае аустенитных сталей на хромоникелевой основе, для которых интервал 600—800° представлял собой зону восприимчивости к межкристаллитной коррозии и свойства которых восстанавливались после нагрева до температур выше 900°.

Явление межкристаллитной коррозии ферритных сталей можно объяснить присутствием при высокой температуре по границам зерен аустенитной фазы, обедненной хромом, которая при охлаждении частично превращается в мартенсит. Логично предположить, что эта пограничная фаза в равновесии с ферритом образует участки, обедненные хромом и обогащенные углеродом. Содержание хрома в этом аустените или мартенсите, образовавшемся из аустенита, может, таким образом, снизиться до уровня, при котором сталь перестает быть стойкой против действия медного купороса. Как и у аустенитных сталей, очевидно, хромом обедняются границы зерен. Но в случае аустенитных сталей межкристаллическое обеднение границ зерен хромом (по крайней мере после длительного отпуска) происходит после выпадения карбидов по границам в интервале от 500 до 800°. В случае же ферритных сталей обеднение хромом границ зерен происходит при повышенных температурах, например при 1200°, из-за образования пограничных прослоек гамма-твердого раствора, равновесного с альфа-твердым раствором.

Межкристаллитную коррозию ферритных сталей объясняют и по другому. Согласно Гудремону и Тофауту [49], пограничные прослойки аустенита обогащены углеродом и по границам происходит выделение карбидов железа, вследствие чего возникает восприимчивость к коррозии. Низкий отпуск в интервале 700—800° вызывает превращение этих карбидов в карбиды хрома, обладающие сопротивлением против коррозии; в результате восстанавливаются свойства стали. Согласно взглядам Люля с сотрудниками [50], нет необходимости предполагать присутствие межкристаллитных прослоек аустенита; коррозия может быть обусловлена выпадением карбидов или нитридов непосредственно из феррита, который пересыщается при охлаждении. В результате создается напряженное состояние, которое достаточно для возникновения коррозии по границам зерен. Благоприятное влияние отпуска при 700—800° объясняется снятием напряжений.

Как и в случае аустенитной стали, восприимчивость к межкристаллитной коррозии ферритной стали может быть выявлена с помощью раствора медного купороса, кипящей концентрированной азотной кислоты и фтористого натрия.

Элементом, вызывающим восприимчивость к коррозии, является углерод, который влияет даже при содержании около 0,01%. Чтобы металл был стойким против межкристаллитной коррозии после высокотемпературного нагрева, необходимо снизить содержание углерода значительно ниже этого уровня. Восприимчивость к коррозии ферритной стали с 25% Cr исчезает [17] при снижении содержания углерода до 0,002% в процессе вакуумной выплавки. Азот и кислород не оказывают вредного влияния; обезуглерожженный сплав с 25% Cr (при 0,002% C) с добавкой

0,20% азота или 0,048% кислорода не восприимчив к межкристаллитной коррозии после закалки от 1200° [25]. Для аустенитных сталей достаточно понизить содержание углерода до 0,02%; но предельное содержание углерода в ферритных сталях значительно ниже и при промышленном масштабе их производства этот метод непригоден. Но влияние углерода можно преодолеть введением титана, тантала или ниобия. Необходимое количество этих элементов значительно превышает стехиометрическое отношение, вычисленное по формуле карбидов, образуемых ими. В табл. 18, по данным Гудремона [25], показано влияние добавок титана и ниобия на восприимчивость к коррозии сталей с 17% Cr.

Таблица 18

Влияние добавок титана и ниобия на коррозию 17%-ной хромистой стали

Содержание элементов, ‰			Восприимчивость
C	Ti	Nb	
0,04	0,2	—	Корродирует
0,07	0,44	—	»
0,05	0,44	—	»
0,06	0,88	—	Не корродирует
0,03		0,6	Корродирует
0,04		1,33	Не корродирует
0,05		0,71	»

Добавки ванадия, кремния, алюминия, молибдена и фосфора не оказывают влияния.

Мартенситные нержавеющие стали также восприимчивы к межкристаллитной коррозии после нагрева при очень высокой температуре; например, сталь с 18% Cr, 1,8% Ni и 0,2% C подвергается коррозии, если температура нагрева под закалку превышает 1000° [25]. Восприимчивость растет, когда температура достигает 1300°. Следует отметить, что отпуск при 300—600° после такой закалки значительно повышает восприимчивость к коррозии. Возможно, что углерод, который образует на границах зерен перенасыщенный твердый раствор, начинает выделяться при этой температуре в виде карбидов железа. Как уже упоминалось, отпуск между 600 и 900°, даже очень кратковременный, достаточен для восстановления свойств ферритных или мартенситных сталей, восприимчивых к коррозии. Например, при сварке нагрев газовой горелкой участков вблизи сварного шва до темно-красного цвета заметно снижает восприимчивость к коррозии. В этом отношении имеется существенная разница между ферритными и аустенитными сталями. Для аустенитных сварных кон-

струкций температура восстановления должна быть фактически выше 950—1000° (продолжительность нагрева очень ограничена); но, с другой стороны, зона, соседняя с регенерируемой, будет иметь температуру 500—800°, т. е. окажется в интервале температур, вызывающих восприимчивость к коррозии. Следовательно,

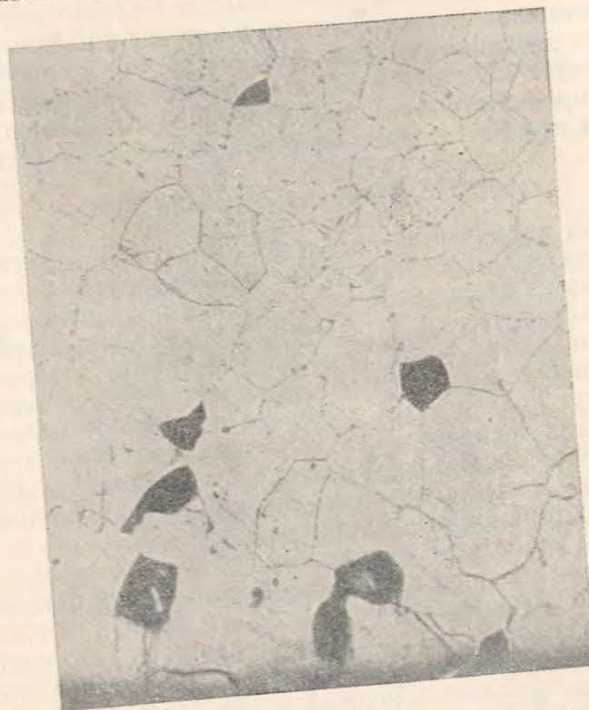


Рис. 115. Микроструктура ферритной стали с 25% Cr, обезуглероженной под вакуумом (0,003% C). Межкристаллитная коррозия после отпуска при 475°, продолжительностью 4 часа. Травление в кипящем растворе серной кислоты и медного купороса. $\times 500$

но, невозможно устранить восприимчивость к коррозии сварного шва при местном нагреве, который фактически только смещает зону восприимчивости. В сварных конструкциях из ферритной стали любая температура ниже температуры регенерации (600—900°) не вызывает восприимчивости в зоне, соседней с зоной нагрева, при небольшой продолжительности нагрева.

2) Межкристаллитная коррозия при нагреве в районе 475°. В ферритных сталях с 25% Cr существуют два интервала температур, при которых выдержка приводит к возникновению восприимчивости к межкристаллитной коррозии; второй температурный

интервал находится вблизи 475° [17]. Нагрев в течение нескольких часов при этой температуре вызывает упрочнение и восприимчивость к коррозии даже в обезуглероженном металле (с 0,002% углерода), не содержащем азота (см. рис. 115). Остается предположить, что это обезуглероживание недостаточно для того, чтобы обеспечить стойкость металла против коррозии, или что восприимчивость к коррозии при нагреве в районе 475° не зависит от содержания углерода. Возможно, что причину этого явления следует искать в напряжениях, создаваемых вследствие перегруппировки атомов, предшествующей выпадению сигма-фазы. Нагрев при 550° и выше восстанавливает стойкость сплава¹.

2. Точечная коррозия

Точечная коррозия возникает при выдержке в растворах солей таких металлов и сплавов, как например, никель, алюминий и нержавеющие стали; этот вид коррозии обусловлен возникновением гальванической пары между пассивированной поверхностью и отдельными небольшими участками, которые по какой-либо причине не были пассивированы. Эти участки, являясь анодом, могут подвергаться сильной коррозии. В нержавеющей стали гальваническая пара между пассивированной поверхностью и непассивированной точкой имеет электродвижущую силу порядка 0,5—0,6 в, чем объясняется быстрота возникновения точечной коррозии в некоторых соляных средах.

Основным условием возникновения точечной коррозии является присутствие кислорода или окисляющей соли в катодных участках (пассивированных), так как при отсутствии окисления эти участки поляризуются и перестают играть роль катодов (см. выше «Электрохимическая коррозия»). В растворах солей, не содержащих кислород, нержавеющая сталь не подвергается точечной коррозии. Отсюда не следует делать вывод, что все окисляющие вещества в растворах солей ускоряют точечную коррозию: присутствие нитрата натрия в растворе хлористого железа задерживает точечную коррозию стали 18-8, в то время как в растворе без нитрата эта сталь сильно корродирует. В этом случае нитрат натрия действует как пассивирующее средство, а не как деполяризатор. Необходимо помнить, что окисляющие вещества могут оказывать двойное влияние: деполяризирующее — благоприятствующее точечной коррозии, и пассивирующее — противодействующее этой коррозии.

Чаще всего точечную коррозию нержавеющей стали вызывают раствором хлоридов. Наиболее сильнодействующими кор-

¹ Как показали исследования последних лет, явления при 475° в высокохромистых сталях связаны с явлениями упорядочения и разупорядочения. (Прим. ред.).

розионными средами являются хлориды железа и меди, а также растворы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Большое значение имеет перемешивание жидкости; коррозия наиболее активна в неподвижной жидкости, потому что продукты коррозии способствуют образованию анодных участков, покрывая участки поверхности и приводя к возникновению гальванических пар между анодными и соседними с ними участками с различной газонасыщенностью. В движущейся жидкости перемешивание способствует равномерному влиянию кислорода на все точки поверхности. С повышением температуры до 90° коррозионное воздействие соляных растворов усиливается, но вблизи температуры кипения почти не происходит точечной коррозии из-за низкой растворимости кислорода при этой температуре. Весьма существенно влияние величины pH раствора. Наиболее глубокую точечную коррозию вызывают нейтральные растворы, у которых pH близко к 7. Щелочные растворы менее коррозионноактивны. Слабокислотные растворы вызывают сильную общую и слабую точечную коррозию. Концентрация растворов также играет существенную роль: хлористый натрий с концентрацией около 4% при 90° является наиболее коррозионноопасным [26].

Образцы стали типа 18-8, изготовленной на различных заводах, или отобранные из различных плавок, могут обладать различным сопротивлением точечной коррозии. Причина этого до конца не выяснена; возможно влияние сегрегации в процессе затвердевания или субмикроскопических выделений.

Отпуск при 600° может вызвать восприимчивость стали 18-8 к точечной коррозии, даже при весьма малом содержании углерода (0,001% С), а также и в присутствии стабилизирующего элемента, например титана. Структура металла также играет известную роль; Ухлиг [27], получивший чисто ферритную сталь 18-8, установил, что восприимчивость к точечной коррозии литой ферритной структуры значительно больше, чем аустенитной. После гомогенизации в течение 50 час. при 1120° обе стали ведут себя одинаково в 10%-ном растворе хлористого железа.

Края листов и надзеры на прутках, перпендикулярные направлению прокатки или волочения, часто являются местами преимущественного возникновения точечной коррозии. Это может быть обусловлено двумя причинами. На кромках, помимо окислов и силикатов, могут быть различные включения, благоприятствующие точечной коррозии. Кроме того, при прокатке полос и прутков зерна металла вытягиваются в направлении прокатки и поверхности, перпендикулярные этому направлению, легче корродируют. В подобных случаях длительный отжиг существенно снижает склонность к точечной коррозии [28].

Развитие точечной коррозии зависит от состояния поверхности металла. Шлифованные поверхности лучше противостоят коррозии, чем шероховатые, а чистые лучше, чем загрязненные. Травление должно быть тщательным, так как частицы окалина могут образовать достаточно опасную гальваническую пару. Некоторые исследователи для уменьшения восприимчивости к точечной коррозии рекомендуют применять пассивацию в 10—20%-ной горячей азотной кислоте. Ранее упоминалось о значении правильного выбора режима термической обработки. Все эти меры предосторожности уменьшают склонность к точечной коррозии, но все же не позволяют полностью избежать этого рода коррозии в определенных средах, например в морской воде. Эффективным средством борьбы с коррозией в подобных средах является введение молибдена: стали типа 18-8, содержащие 2,5—4% молибдена, в большинстве случаев не подвергаются точечной коррозии.

3. Коррозия под напряжением

Металл, подверженный действию внешних или внутренних напряжений, иногда начинает корродировать под действием реактива, который в нормальном состоянии не оказывал разрушающего влияния. Это явление называют коррозией под напряжением; она может быть внутри- и межкристаллитной. Заводская практика показывает, что аустенитные стали могут при определенных условиях подвергаться этому виду коррозии. Межкристаллитная коррозия под напряжением может быть устранена таким же путем, как и межкристаллитная коррозия без напряжения (см. предыдущий раздел). В этом разделе будет рассмотрено явление коррозии под напряжением, которая проходит по зернам.

Напряжения, способствующие этому виду коррозии, могут быть очень низкими, около 2—7 кг/мм². Подобные напряжения возникают в результате холодной механической обработки без последующего снятия напряжений или могут быть вызваны охлаждением в воде после термической обработки или в результате сварки,ковки, резки на ножницах, маркировки и даже механической обработки на станках.

Для коррозии под напряжением характерно, что она вызывает хрупкое разрушение без пластической деформации.

В сталях типа 18-8 это явление наблюдается при действии водяных паров при 90° (при более высокой температуре, например, около 500° коррозия под напряжением имеет межкристаллитный характер), влажного воздуха при 70—90°, растворов хлористого натрия, хлористого калия, хлористого кальция, хлористого магния и хлористого аммония, влажного хлорэтила, хлороформа, четыреххлористого углерода; коррозия под напряжением

происходит иногда в горячих щелочных растворах (каустическая сода или поташ в присутствии следов сероводорода, сернистого натрия или фенола) [29].

Коррозия под напряжением обнаруживается в холодильниках для молока, изготовленных из листов стали 18-8, где в качестве охладителя циркулирует раствор хлористого кальция. Трещины концентрируются в штампованных деталях; появление их связано с воздействием остаточных следов хлористого кальция в процессе стерилизации паром [44]. Щелок и сульфитная вода, применяемые в производстве бумажной массы, могут вызвать коррозию в присутствии нескольких десятых процента хлористого натрия. Трещины чаще локализируются в штампованных деталях, но могут быть также обусловлены термическими напряжениями (впуск пара, выход газа в варочных котлах и т. д.) [44].

Коррозия под напряжением наблюдается и в более высоколегированных сталях (например, типа 20-25 с добавкой молибдена и меди).

Часто трещины возникают вблизи сварного шва; не следует сваривать аустенитную сталь с углеродистой или низколегированной: различие коэффициентов линейного расширения может вызвать напряжения, способствующие коррозии.

Следует подчеркнуть, что ферритные стали невосприимчивы к этому виду коррозии [30]. Наклеп аустенитной стали, сопровождающийся появлением феррита в структуре, устраняет восприимчивость к коррозии под напряжением. В этом случае благодаря образованию феррита даже значительный наклеп не приводит к возникновению трещин, которые могут образоваться в аустенитной стали при меньшей степени деформации или даже под влиянием напряжений ниже предела упругости. Аустенитно-ферритные стали благодаря присутствию феррита не восприимчивы к коррозии под напряжением; трещины могут возникнуть в аустенитных составляющих, но участки феррита задерживают их развитие [29].

Отмечены случаи образования трещин в мартенситных сталях с 13% Cr в морской воде и в атмосфере морского тумана. Механизм этой коррозии отличается от обычной коррозии аустенитных сталей 18-8. Коррозия под напряжением мартенситной стали с 13% Cr имеет место только при контакте с алюминием, который играет роль анода. Ионы водорода выделяются на поверхности нержавеющей стали и насыщение металла водородом вызывает напряжения в кристаллической решетке.

Восприимчивость к коррозии под напряжением исследовалась в лабораторных условиях в кипящем растворе хлористого магния [31]. Испытания позволили установить, что добавка молибдена в сталь 18-8 улучшает сопротивление коррозии в растворах, содержащих 60% хлористого магния. Применение более концент-

ированного раствора с более высокой точкой кипения (например, раствора $1375 \text{ г MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кипящего при 159°) приводит к появлению трещин даже в стали 18-8 с молибденом [30]. В этих условиях хорошей стойкостью обладают сплавы с добавкой молибдена и меди: 25% Cr и 15% Ni; 25% Cr и 20% Ni; 15% Cr и 35% Ni; 20% Cr и 25% Ni. Но даже эти сплавы могут в определенных условиях подвергаться коррозии под напряжением.

При испытаниях применяли также растворы хлоридов лития, кальция, цинка, аммония; было обнаружено появление точечной коррозии в разбавленных (10%-ных) и образование трещин в 50%-ных растворах.

Восприимчивость к коррозии под напряжением зависит от степени и характера деформации. Как правило, глубокая штамповка оказывает более сильное влияние, чем холодная прокатка или гибка [32].

По лабораторным данным напряжение, приводящее к возникновению трещин, несколько выше предела текучести ($\sigma_{0,2}$), при отсутствии наклепа и значительно ниже этого предела у наклепанных сталей (по данным Франка с сотрудниками).

Хотя в холоднокатаном состоянии создается неблагоприятное соотношение между минимальным приложенным напряжением, вызывающим восприимчивость к коррозии, и пределом текучести ($\sigma_{0,2}$), абсолютные значения этого напряжения оказываются более высокими, чем у отожженной стали (см. табл. 19).

Испытания на коррозию под напряжением

Таблица 19

Химический состав, %			Состояние	Предел текучести ($\sigma_{0,2}$) кг/мм ²	Приложенное напряжение кг/мм ²	Время до появления трещин
Cr	Ni	C				
18,5	9,0	0,07	Отожженное	25	25,6	Нет трещин после 170 час.
					26,9	Трещины после 2 час.
			Холоднокатаное	87,5	35	Нет трещин после 170 час.
					41,5	Трещины после 5 час. 45 мин.

До настоящего времени явление коррозии под напряжением не объяснено. Согласно Эделеану [46], причиной этого явления может быть образование небольших количеств мартенсита и «псевдомартенсита» при наклепе нестабильного аустенита. Это

объяснение учитывает тот факт, что аустенитные стали, содержащие выше 8% Ni, и, следовательно, обладающие более стабильной структурой, характеризуются более высокой стойкостью, чем стали 18-8.

В тех редких случаях, когда можно заранее предполагать возможность возникновения коррозии на основании предыдущей практики или лабораторных испытаний, необходимо принять следующие меры предосторожности.

1. Необходимо подвергнуть деталь термической обработке для снятия напряжений после механической обработки или сварки. Эту обработку следует производить при температуре выше 800° с последующим охлаждением на воздухе. В табл. 20 показано влияние подобной обработки на примере холоднотянутой трубы (испытание было проведено в кипящем 42%-ном растворе хлористого магния).

Таблица 20

Влияние нагрева на развитие коррозии под напряжением

А) Состав: 0,05% C; 18,9% Cr; 10,7% Ni; 0,88% Nb	
Режим термической обработки	Время до появления трещин
650° , 30 мин., воздух	22 часа
740° , 30 мин. »	245—292 часа
870° , 30 мин. »	Отсутствие трещин после 292 час.

Б) Состав: 0,05% C; 17,6% Cr; 10,5% Ni; 2,76% Mo	
Режим термической обработки	Время до появления трещин
650° , 30 мин., воздух	7,5 часа
740° , 30 мин. »	22 часа
790° , 30 мин. »	24 часа
845° , 30 мин. »	>240 час.
870° , 30 мин. »	>292 часа

2. Произвести травление; протравленная поверхность, как правило, менее восприимчива, чем полированная. Возможно, что влияние травления обусловлено растворением поверхностного слоя металла, который подвержен действию различного рода напряжений, возникающих вследствие литья, очень быстрого охлаждения после термической обработки или под влиянием царапин и надразов.

3. Избегать сварки аустенитных сталей с углеродистыми или ферритными сталями из-за возникновения напряжений ввиду различия коэффициентов линейного расширения.

На практике случаи коррозии под напряжением, однако, очень редки и в большинстве случаев нержавеющие стали не подвергаются специальной термообработке.

4. Кавитация

Кавитация представляет собой явление главным образом механического характера, которое связано с образованием более или менее значительных углублений под действием движущейся



Рис. 116. Лопатка колеса гидротурбины, подверженная кавитации (малолегированная сталь)



Рис. 117. Та же лопатка, что и на рис. 116; участок поверхности, подверженной кавитации

жидкости. Это явление часто наблюдается в гидротурбинах, судовых винтах и насосах. Корродирующее влияние среды может ускорить это явление. Кавитацию стекла может вызывать дистиллированная вода. Нержавеющие стали могут подвергаться кавитации при отсутствии коррозии. На рис. 116 и 117 показано несколько практических примеров кавитации. Предполагаемый механизм этого явления следующий [34].

1) Возникновение зон пониженного давления вследствие неравномерного движения жидкости.

2) Образование паровых карманов в зонах низкого давления.

3) Вследствие мгновенных изменений давления, вызываемых неравномерностью движения жидкости, так что паровые карманы внезапно исчезают (конденсация паров под влиянием резкого повышения давления), что вызывает удары под давлением в несколько сот атмосфер.

Интенсивность кавитации зависит, помимо других факторов, от температуры: это, вероятно, обусловлено повышением давления водяного пара с температурой.

На рис. 118 показано, что при испытании по методу Вентури эрозия стали 18-8 вследствие кавитации растет в отношении 1:3 при повышении температуры от 10 до 30°.

Влияние природы металла и его структуры. Нержавеющие мартенситные и аустенитные стали обладают более высоким сопротивлением кавитации, чем низколегированные в ковном и литом состоянии. Это — практический вывод, основанный на заводском опыте и подтвержденный количественными лабораторными испытаниями по методу Вентури или вибрационному методу.

Приведенные ниже результаты испытаний по методу Вентури в течение 16 час. при 20° позволяют сравнить свойства различных сталей [35]

Металл	Потери мм ³
Чугун	636
Литая сталь (типа турбинной): 0,7 Мп; 0,34% С	62,4
Литая нержавеющая сталь:	
14,0% Cr, 1% Ni	32,0
14,0% Cr, 2% Ni	12,9
14,0% Cr, 3% Ni	9,8
18,0% Cr, 8% Ni	8,8
Наварка нелегированной стали (два слоя):	
12,0% Cr, 5,0% Ni	8,4
18,0% Cr, 8,0% Ni	8,1
17,0% Cr, 7,0% Ni	1,3

Влияние структуры, по-видимому, незначительно: аустенитная сталь 18-8 обладает таким же сопротивлением кавитации, как

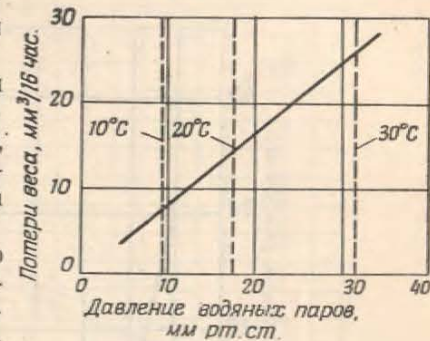


Рис. 118. Влияние температуры и давления водяных паров на кавитацию стали 18-8 при испытании по методу Вентури (Муссон)

и мартенситная с 14% Cr и 3% Ni. Из сравнения сталей с 1 и 3% Ni (см. рис. 119) видно, что влияние никеля в мартенситной стали благоприятно. Эти результаты были подтверждены испытаниями по вибрационному методу [36, 37].

Влияние состава жидкости. Обычно кавитация мало зависит от среды. Испытания показывают, что степень кавитации в мор-

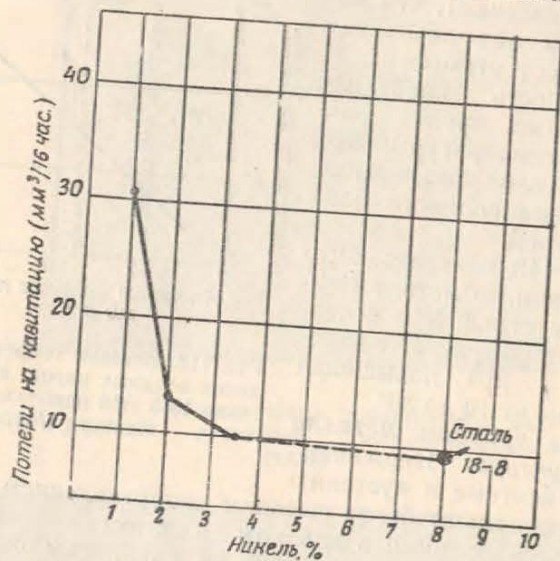


Рис. 119. Влияние никеля на сопротивление кавитации литых нержавеющих сталей с 14% Cr и 0,05–0,08% C (Муссон)

ской воде и в серной и соляной кислотах не выше, чем в обычной воде. Естественно, что в этих средах при количественной оценке приходится считаться с общей коррозией, которая учитывается на основании сравнительного испытания путем простого погружения без вибрации. Наиболее слабая кавитация наблюдается в маслах.

Влияние твердости. При данном составе стойкость против кавитации, как правило, тем больше, чем выше твердость. На рис. 120 показана кривая, характеризующая влияние твердости на поведение литой стали с 12–13% Cr и приблизительно 0,10% C [37]. Эти данные подтверждают необходимость более точного определения режима термической обработки деталей, подвергающихся в процессе работы кавитации.

Влияние сварки. Часто по экономическим соображениям на детали из малолегированных сталей наваривают нержавеющие.

Были применены три типа электродов: 1) 18% Cr, 8% Ni; 2) 17% Cr, 7% Ni; 3) 25% Cr, 12% Ni. Наилучшие результаты были получены при лабораторных испытаниях на кавитацию со сталью типа 17-7 независимо от того, была ли произведена однослойная наварка или двуслойная (см. табл. 21) (Рейнгаус).

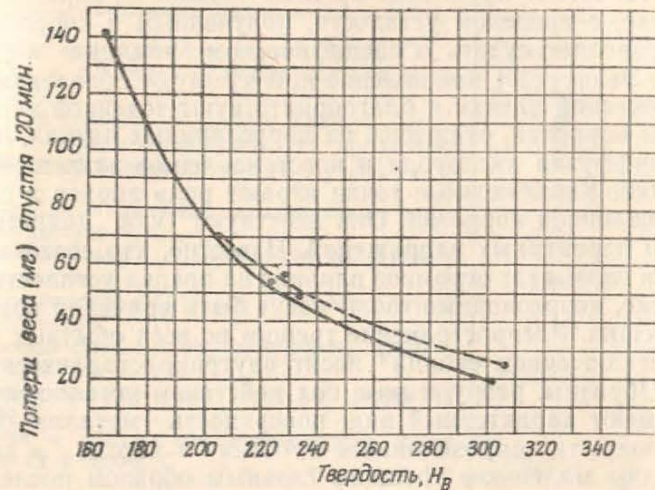


Рис. 120. Зависимость между твердостью и сопротивлением кавитации литой нержавеющей стали с 12% Cr (сплошная линия) и 13% Cr (пунктир)

Эти результаты подтверждают ранее упомянутые лабораторные испытания Муссона. Преимущество сталей типа 17-7, вероятно, обусловлено более высокой твердостью этого сплава. Следует учитывать и другие факторы; прежде всего необходимо учитывать склонность к хрупкости наплавленного металла в зоне соединения между основным и наваренным металлом.

Таблица 21

Кавитация наплавленного металла (в зоне шва)

Состав электрода	Потери после двух часов испытания (по вибрационному методу)	
	1 слой	2 слоя
18-8	23	33
17-7	10	6
25-12	26	—

5. Коррозионная усталость

Одновременное действие переменных напряжений и коррозионной среды может привести к образованию трещин, способствующих разрушению металла. Это явление называется коррозионной усталостью. Сравнение предела усталости, определенного на воздухе, с пределом усталости, полученным в коррозионной среде, позволяет судить о специфическом влиянии коррозии. Согласно Эвансу [39], напряжения препятствуют образованию защитной окисной пленки и благоприятствуют точечной коррозии. Продукты коррозии, отлагаясь на коррозионных пятнах, препятствуют диффузии кислорода и восстановлению защитной окисной пленки. Коррозионные точки играют роль анодов и подвергают усиленной коррозии. Они действуют как надрезы под влиянием переменных напряжений. Известно, что состояние поверхности оказывает огромное влияние на предел усталости. Следовательно, коррозионные точки могут быть причиной возникновения трещин. Распространение трещин во всех обычных металлах за исключением свинца¹ носит внутрикристаллический характер. Образцы, разрушенные под действием усталостной коррозии, имеют характерный вид: поверхность металла вблизи трещин покрыта коррозионными точками и иногда в глубине точек видны маленькие трещины главным образом после химического травления. Наличие коррозионных точек и большого количества трещин, характерное для этого вида разрушения, отличает его от разрушения под влиянием переменных усилий при отсутствии коррозионной среды (предел выносливости).

Предел сопротивления совместному воздействию усталости и коррозии обычно определяется максимальной переменной нагрузкой, которая не вызывает разрыва после определенного числа циклов в данной коррозионной среде. В табл. 22 приведены результаты, полученные Мак Адамом при испытании на базе 10^7 циклов в соленой воде, которая содержала приблизительно $1/16$ количества соли, имеющейся в морской воде. Можно видеть, что отношение обычного предела усталости к пределу коррозионной усталости в морской воде близко к единице для аустенитной нержавеющей стали типа 18-8 с 0,16% С; влияние коррозионной среды совершенно отсутствует. Другие нержавеющие стали ведут себя несколько хуже, но лучше, чем углеродистые или никелевые стали. Соленая вода, хотя значительно снижает предел усталости, однако ее влияние на нержавеющие стали во всем случае менее заметно, чем на углеродистые.

Одна из характерных особенностей кривых зависимости на-

¹ Комнатная температура близка к точке плавления свинца; разрушение его при этой температуре подобно разрушению стали при очень высоких температурах и поэтому носит межкристаллитный характер.

Таблица 22

Отношение предела коррозионной усталости к обычному пределу усталости (база 10^7 циклов)

Сплав	Мягкая вода	Соленая вода
Отожженная нелегированная сталь с 0,16% С . . .	0,66	0,20
Закаленная и отпущенная нелегированная сталь с 0,16% С	0,57	0,20
Отожженная сталь с 3,47% Ni и 0,32% С	0,59	—
Закаленная и отпущенная сталь того же состава	0,36	—
Отожженная нержавеющая сталь с 14,5% Cr и 0,38% С	0,69	0,69
Закаленная и отпущенная нержавеющая сталь того же состава	0,70	0,51
Нержавеющая сталь с 17,3% Cr; 8,2% Ni; 0,16% С после прокатки	1,0	0,50
Нержавеющая сталь с 17,7% Cr; 25,3% Ni; 0,39% С после прокатки	0,83	0,63
Нержавеющая сталь с 10,9% Cr; 34,7% Ni; 0,39% С после прокатки	0,72	0,39
Отожженная нержавеющая сталь с 11,8% Cr и 0,11% С	0,83	0,34
Закаленная и отпущенная нержавеющая сталь с 13,8% Cr и 0,09% С	0,70	0,36

пряжений от количества циклов до разрыва в коррозионной среде состоит в том, что предел коррозионной усталости не может быть надежно определен после 10^7 циклов, хотя этого количества циклов обычно достаточно для определения обычного предела усталости. Нагрузка уменьшается, начиная с 10^8 циклов, и предел усталости в коррозионной среде труднее определить, чем предел усталости на воздухе.

При определении предела усталости необходимо уточнить количество циклов, принятых за базу. Инглиз и Лейк [40] увеличили продолжительность испытания на усталость до 10^9 циклов. Для отожженной стали 18-8 они получили предел усталости, равный 25—30 кг/мм² на воздухе и приблизительно 12 кг/мм² в соленой воде, содержащей 24% поваренной соли.

Сталь 18-8, которая после нормальной термической обработки была подвергнута отпуску при 650° (в течение одного часа) с выделением карбидов, обладает пониженным сопротивлением коррозионной усталости.

Помимо воды, другие среды, содержащие хлористый натрий, могут оказывать существенное влияние на предел выносливости, например растворы, содержащие серноокислый аммоний [41].

Влияние температуры не выяснено: в некоторых случаях повышение температуры способствует увеличению сопротивления

усталости. Это наблюдается при работе в растворах хромистого натрия, азотнокислого натрия и дистиллированной воды, которые практически не оказывают вредного влияния на предел усталости мягких сталей при температуре около 96° [42]; в то же время эти растворы снижают усталостную прочность при комнатной температуре. Возможно, что это обстоятельство обусловлено снижением растворимости кислорода при повышении температуры.

Водяные пары оказывают слабое влияние на хромистые стали при температурах от 76 до 370° [43]. Холодная смесь воздуха и паров воды, напротив, оказывает сильное воздействие.

В табл. 23 приведены результаты испытаний на усталость нержавеющей сталей с 12,5% Cr.

Таблица 23

Испытание на усталость нержавеющей сталей
с 12,5% Cr

Среда	Предел усталости при 5×10^7 циклов кг/мм ²
Воздух	43
Воздух + холодные пары воды	23
Водяные пары 76°	36
» » 100°	38
» » 149°	38,5
» » 186°	38
» » 371°	38

В противоположность испытаниям на усталость на воздухе лабораторные испытания на усталость в коррозионной среде не всегда позволяют получить практически важные данные, так как нельзя добиться асимптотической ветви кривой по оси абсцисс, а экстраполяция кривой является в значительной степени случайной.

ЛИТЕРАТУРА

- Uhlig, Corrosion, 1950, vol. 6, p. 29.
- Herzog et Chaudron, Bull. Soc. Chim. 1931, p. 702.
- Mears R. B. and Brown, R. H. Transactions Electroch. Soc., 1938, vol. 74, p. 495 and 1942, vol. 81, p. 455.
- Description des phénomènes et discussion dans L. Colombier, Etat passif des métaux these doctorat es Sciences, Nancy, 1936 et Public. Scien. du Ministère de l'Air, n° 82 (Gauthiers—Villars).
- Muller, W. J. Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin, 1933.
- Uhlig, Corrosion Handbook, 1948, p. 24.
- Bain, Aborn, Rutheford, Transactions Am. Soc. St. Treat., June, 1933.
- Thum, The Book of Stainless Steels, 1935, p. 398—399.
- Schafmeister, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1936—37,

- 405—13.
- P. Chevenard, Congrès Intern. des Mines, de la Metallurgie et de Géologie, 1935, p. 321—338.
- Houdremont, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1933—34, 187—191.
- Payson, Transactions Am. Inst. Min. Met. Eng., 1932, p. 306—333.
- Beckett, Transactions Am. Inst., Min. Met. Ing, 1938, p. 15—36.
- Miller, Iron Steel Inst., Carnegie Scholarship, 1932, p. 111—51.
- Colombier, L., Hochmann, C. R. Ac. Sc., 1951, p. 176—78.
- Colombier, L. C. R. Ac. Sc., 1946, p. 999.—Bulletin Cercle d'Etude des Métaux, 1946, p. 229 et 388.—Métaux et Corrosion, 1950, p. 295—307.
- Hochmann, Thèse de doctorat, Paris, 1950.
- Bain, Aborn, Putheford (см. выше), Vialle et Van den Bosch, Métaux 1935, p. 69 et suiv.
- Bleton, Blanot, Bastien, Revue Metall., juillet 1951, p. 525—37.
- Binder, Brown, Frank, Transactions A. S. M., 1942, p. 1301—46.
- Sheridan, Transactions A. S. M., 1949, p. 1347.
- Rosenberg and Darr, Transactions A. S. M., 1949, p. 1261—1288.
- Scherrer, Journées de la lutte contre la corrosion, Paris, 1937 (Chimie et Industrie, N spécial, p. 363—371).
- Gilman, Pun Kien, Koh and Zmeskal, Transactions A. S. M., 1948, p. 1371—88.
- Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, No 10, S. 539—545.
- Uhlig, Corrosion Handbook, p. 168.
- Uhlig, Transactions, Am. Soc. Metals, 1942, p. 947—80.
- Uhlig and Morrill, Ind. Eng. Chem., 1941, p. 876.
- Hodge and Miller, Transactions A. S. M. march 1940, p. 25—81.
- Ellis, Symposium on stress cracking A. S. T. M., 1944.—Hoyt and Scheil, Transactions A. S. M., march 1939, p. 199—226.—Bennek, Korrosion und Metallschutz, 1944, S. 133—141.
- Scheil et coll., First report on stress corrosion cracking of stainless steel Suppl. Journ. Am. Weld. Soc., october 1943.
- Franks, Binder, Brown, Symposium on stress corrosion, A. S. T. M., 1944, p. 411 et suiv.
- Franks et coll. (см. выше).
- Uhlig, Corrosion Handbook, p. 174.
- Kerr, dans Uhlig, Corrosion Handbook, p. 597—601.
- Mousson, Edison Electr. Inst. Bull., 5 sept.—oct. 1937, p. 373.—Mousson, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, July 1937, vol. 59, p. 699.
- Kerr, Trans. A. S. M. E., July, 1937, p. 373.
- Rheinganz, Transactions, A. S. M. E. July 1950, p. 750.
- Schwarz, Korrosion Metallschutz, März, 1943, S. 90.
- Evans, Metall. Corrosion, Passivité et protection, 1937.
- Inglis and Lake, Transactions Faraday Soc., 1931, p. 809.
- Gough, Jour. Inst. Met. vol. 44, p. 17.
- Lustmann, Aer Res. Committee, 1926, No 1054.
- Fuller, Transactions A. S. T. M., 1931, p. 97 and Monypenny, p. 349.
- Nathorst, H. Jernk. Annal., 1950, vol. 134, No 3, p. 97—133.
- Uhlig, Metal Progress, 1950, April, p. 486—87.
- Edeleanu, J. Ir. St. Inst., fébruary 1953, p. 140—146.
- Tyrrell, Metal Progress, July 1950, p. 53—68.
- Binder, Metal Progress, february 1951, p. 215—227.
- Houdremont und Tofaute, Stahl und Eisen, Mai 1952, Bd 72, S. 539.
- Lula, Lena and Kiefer, Transactions A. S. M., 1954, p. 197—230.

Глава IV

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ НА КОРРОЗИЮ

Задачи коррозионных испытаний сложны и многообразны. Их целью может быть:

- а) сравнение различных материалов, выпускаемых промышленностью, для применения в определенных эксплуатационных условиях;
- б) разработка новых коррозионностойких сплавов;
- в) производственный контроль качества металла и приемочные испытания.

1. Основные принципы

В наиболее общей форме цель коррозионного испытания состоит в определении поведения металла в практических условиях службы. Необходимо всегда иметь в виду эту цель; в дальнейшем будет уделено особое внимание причинам неправильной интерпретации результатов испытаний, что иногда может ввести в заблуждение потребителей металлических сплавов. При несовершенной методике лабораторные испытания могут дать большое расхождение в результатах и использование последних должно производиться с большой осторожностью. Коррозионные испытания должны: 1) иметь воспроизводимые результаты и 2) соответствовать поставленной конкретной практической цели.

Воспроизводимость результатов может быть достигнута только при точной методике проведения испытаний на большом количестве образцов. Значительно труднее решить проблему ответственности испытания поставленной практической цели. Наиболее целесообразны с этой точки зрения заводские испытания. Трудно учесть многочисленные факторы, которые оказывают влияние на коррозионную стойкость в промышленных условиях, причем эти условия трудно воспроизводимы в лаборатории.

Для того чтобы предостеречь от возможных неверных выводов перечислим некоторые из несовершенных с нашей точки зрения, методов испытания на коррозионную стойкость.

1. Ускоренные испытания, например, испытания в кислотах для деталей, не предназначенных работать в кислотных средах.

Механизм коррозии в кислотах с выделением водорода и образованием растворимых солей совершенно отличен от механизма коррозии, например в солях, в которых кислород, растворенный в коррозионной среде, играет решающую роль.

Примером таких неудачных испытаний могут быть испытания, согласно которым о поведении сталей в морской воде судят по результатам испытаний на коррозию в 30%-ной серной кислоте.

2. Для оценки коррозионной стойкости в средах, вызывающих точечную коррозию, нельзя выбирать в качестве критерия весовые потери. В нейтральных и слабокислотных соляных средах первостепенное значение имеет визуальное исследование.

3. Продолжительность лабораторных испытаний, как правило, во много раз меньше практически требуемого срока службы материала. С целью сокращения продолжительности лабораторных испытаний применяют излишне агрессивные среды и часто бракуют сплавы, которые, несмотря на неблагоприятные результаты лабораторных испытаний, могли быть использованы на практике. Это, в особенности, относится к следующим испытаниям:

а) сопротивление алюминия межкристаллитной коррозии оценивается на основании испытания в 3%-ном растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода. Практика показывает, что этот вид коррозии в упомянутом растворе встречается крайне редко;

б) испытание в кипящей азотной кислоте (40° по Беме) нержавеющей сталей типа 18-8. Нержавеющие стали с добавками титана или молибдена обладают посредственной стойкостью в этих условиях. Однако результаты испытания не имеют никакой связи со стойкостью названных сталей против действия большинства других сред, включая кипящую разбавленную азотную кислоту или концентрированную кислоту с температурой до 70 или 80°. В частности, стойкость стали 18-8 с молибденом в других средах нельзя правильно оценить на основании такого испытания; ее коррозионная стойкость почти всегда выше, чем сталей 18-8 без молибдена, которые достаточно стойки в кипящей азотной кислоте плотностью 40° по Беме;

в) испытание нержавеющей сталей на коррозию под напряжением в кипящем растворе хлористого магния. Это испытание достаточно быстро приводит к образованию трещин; на практике же коррозия под напряжением представляет крайне редкое явление.

Следует всегда помнить, что сократить продолжительность испытания можно только за счет повышения его точности (очень чувствительные весы, более внимательная визуальная проверка и в определенных случаях более точное измерение электриче-

ских характеристик и т. д.), а не путем усиления химического воздействия. Продолжительность испытания должна быть возможно большей.

Когда речь идет о сложных случаях (например, особые среды и т. п.), ни одно лабораторное испытание не заменяет испытания в реальных (практических) условиях. Так, нержавеющие стали типа 18-8, которые очень хорошо ведут себя при испытании в соляном тумане, на практике подвергаются точечной коррозии в морской воде и в морских атмосферных условиях. Здесь действуют трудные для воспроизведения факторы, как например, отложение посторонних веществ (водоросли, ракушки и т. д.) или вредное влияние микробов.

В случае испытаний в реальных промышленных средах проявляется роль всегда имеющихся примесей и загрязнений, которые могут оказать либо вредное влияние на поведение нержавеющей сталей (следы хлоридов в кислотных средах) и наоборот, защитное влияние (медь, закись железа, мышьяк в серноокислотных средах).

2. Критерий коррозионной стойкости

Независимо от выбранного метода испытаний всегда следует количественно оценивать полученный результат. Эту оценку очень часто производят по потере в весе в течение определенного промежутка времени, отнесенной к единице поверхности. Весовые потери являются хорошим критерием в случае испытаний образцов, полностью погружаемых в жидкость. Подобная оценка распространена в химической промышленности, но она пригодна только в случае однородного коррозионного воздействия. Этот критерий нельзя применить, когда коррозия носит избирательный характер (межкристаллитная или точечная); в особенности, большие ошибки наблюдаются в случаях, когда толщина изделий мала и точечная коррозия может привести к перфорации листов без заметной потери в весе. Перед взвешиванием для определения весовых потерь необходимо осторожно и тщательно удалить травлением продукты коррозии, покрывающие поверхность образца, не допуская, чтобы реактив травления воздействовал на металл. Для травления нержавеющей стали рекомендуется азотная кислота, которая не воздействует на эти сплавы. Когда продукты коррозии удалить невозможно, следует выбирать в случае критерия величину привеса, тщательно собирая все продукты коррозии, которые могут отделиться от образца.

В некоторых случаях степень коррозии можно характеризовать изменением электрического сопротивления (см. испытание

на межкристаллитную коррозию). Однако этот критерий не следует применять при испытаниях образцов малого диаметра или тонких листов, потому что даже очень слабая коррозия может в этом случае дать сильные колебания в значениях электрического сопротивления.

Достаточно большие поверхности могут быть исследованы визуальным методом и под микроскопом. Эти методы удобны для изучения коррозии в атмосферных условиях, в морской воде, а также для промышленных или полужаводских испытаний в эксплуатационных условиях. Визуальный осмотр больших поверхностей позволяет определить стойкость против точечной коррозии; при этом измеряют плотность (количество коррозионных точек на единицу поверхности) и глубину точек. Микроисследования позволяют обнаружить возникновение очень малых точек и начало межкристаллитной коррозии. Необходимо при этом сравнить после испытания поверхность исследуемого металла с образцом-свидетелем, изготовленным из того же металла, в исходном состоянии.

Изменение механических свойств после испытания образцов на коррозию также является в известной мере показательным. Общая коррозия (уменьшение сечения) обычно сопровождается снижением предела прочности на разрыв; точечная коррозия влияет на величину относительного удлинения.

В отдельных случаях, особенно, если речь идет о пищевой аппаратуре, фармацевтическом оборудовании, а также в случае виноделия главную роль играет не продолжительность срока службы деталей, а чистота продуктов. В подобных случаях обычная проверка металла недостаточна. Слабая коррозия, которая не обнаруживается ни одним из перечисленных методов, может оказать серьезное влияние. В этом случае наиболее целесообразно определение содержания металла в продуктах коррозии до и после испытаний. Современные колориметрические методы позволяют обнаружить содержание порядка сотой доли миллиграмма и, следовательно, являются значительно более точными, чем взвешивание.

3. Методы испытания

Методы испытаний на коррозию можно разделить на следующие группы:

- а) испытание в жидкости при полном погружении;
- б) испытание в жидкости при переменном погружении;
- в) испытание в парах;
- г) испытание в кипящем соляном растворе;
- д) атмосферные испытания в лабораторных условиях;
- е) измерения электродного потенциала;

- ж) измерение характеристик гальванической пары;
- з) испытание на межкристаллитную коррозию, в особенности нержавеющей сталей;
- и) испытание на коррозию под статическим напряжением;
- к) испытание на усталость в агрессивной среде;
- л) испытание на коррозию трущихся частей;
- м) испытание на кавитацию.

В последних четырех видах испытаний совмещают воздействие коррозионной среды и механические напряжения.

а) Испытание в жидкости при полном погружении

Этот метод наиболее часто применяется в заводских лабораториях. Испытания часто дают ценные и достаточно воспроизводимые результаты, если соблюдаются некоторые предосторожности, а также учитываются различные факторы, влияющие на интенсивность коррозии. Наиболее важные среди этих факторов: аэрация, соотношение поверхности образца к объему жидкости, перемещение жидкости, форма образцов, состояние их поверхности.

Аэрацию можно осуществить, пропуская через жидкость кислород, воздух или смесь азота и кислорода с определенным содержанием последнего; можно, таким образом, создать различную степень насыщения жидкости кислородом в зависимости от содержания его в газе. При барботаже используют пористое стекло, которое равномерно распределяет газ. Если для работы нужна среда, не содержащая кислород, следует пропускать через жидкость ток азота. При испытаниях без барботажа большое значение может иметь отношение поверхности образца к объему жидкости. Если это отношение велико, кислород, содержащийся в сосуде, быстро используется в начальной стадии; в дальнейшем степень коррозии будет отчасти определяться скоростью, с которой кислород диффундирует из атмосферного воздуха в коррозионную жидкость. Если кислород активизирует коррозию, то последняя будет меньше на образцах с большой поверхностью, если же кислород, напротив, задерживает коррозию, то будет иметь место обратное явление. Применяя барботаж кислородом, смесью азота и кислорода или одним азотом, устраняют влияние размеров поверхности образца на результаты испытания.

Размер образца может оказать и другое влияние; чем образец крупнее, тем больше продуктов коррозии в жидкости, а некоторые продукты могут оказать очень сильное воздействие на коррозию металла.

Значение перемешивания жидкости сводится к следующему. Оно способствует удалению продуктов коррозии с поверхности металла и создает однородную концентрацию кислорода в рас-

творе. Равномерное распределение кислорода препятствует возникновению точечной коррозии (например, в морской воде). Ранее было показано, что точечная коррозия вызывается наличием двух зон с различными потенциалами: с одной стороны, зон с большей газонасыщенностью (катодных) и, с другой стороны, зон с меньшей газонасыщенностью (анодных), которые и подвергаются коррозии. Перемешивание жидкости, создавая равномерное распределение кислорода, устраняет причину точечной коррозии. Наконец, перемешивание жидкости, удаляя продукты коррозии, одновременно препятствует образованию гальванических пар, связанному с различной концентрацией солей на отдельных участках поверхности.

Имеет значение также и форма образцов; образцы следует делать большими, чтобы уменьшить влияние граней и ребер, которые обычно подвергаются усиленной коррозии. Поверхность образцов должна быть обработана определенным образом; при механической обработке следует проводить заключительную полировку и обработку наждачной бумагой определенного номера. При исследовании химически протравленных поверхностей следует очень точно оговорить способ травления.

Наконец, необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности: никогда не следует испытывать различные металлы в одном сосуде, если даже они не соприкасаются. Продукты реакции при коррозии одного металла могут оказать влияние на поведение соседнего металла (примером опасной парой в морской воде является медь — алюминий).

Степень коррозии зависит в основном от продолжительности пребывания в агрессивной среде. Очень часто отсутствует линейная зависимость коррозии от времени, и поэтому не всегда можно выражать степень коррозии в весовых потерях за единицу времени. Иногда необходимо указать общую продолжительность испытания и весовые потери в течение всего этого периода. Очень трудно осуществить экстраполяцию на длительный срок службы, исходя из кратковременных испытаний. Поэтому следует рекомендовать возможно более длительные испытания. При анализе результатов испытания нужно уметь разделять факторы, которые действуют на ход кривой зависимости коррозии от времени. Такие кривые различного вида изображены на рис. 121. Кривая 1 схематически характеризует испытания, отличающиеся постоянной скоростью коррозии. Это означает, что агрессивная среда и поверхность металла не подвергаются изменениям в процессе испытания. Кривая 2 указывает на растущую скорость коррозии; это означает, что поверхность металла становится менее коррозионностойкой (прогрессивная активация корродирующей поверхности) или что коррозионная среда становится более агрессивной, например, в результате образования при рас-

творении металла солей, активизирующих коррозию. Подобный случай имеет место при образовании хлоридов вследствие коррозии нержавеющей стали в соляной кислоте или при образовании нитратов хрома в результате воздействия на эти стали кипящей концентрированной азотной кислоты. Кривая 3 относится к случаю, когда скорость коррозии падает с увеличением продолжительности испытания; это может быть обусловлено пассивацией поверхности в агрессивной среде (например, полиро-

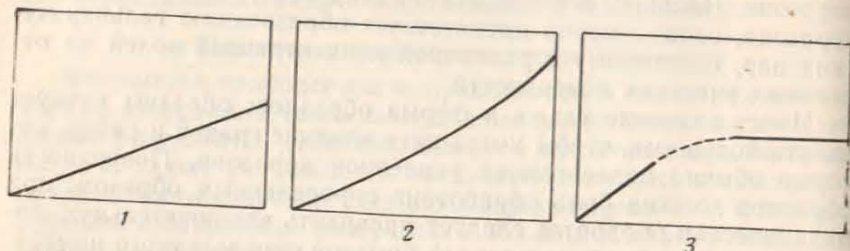


Рис. 121. Различные формы кривых зависимости коррозии от времени: 1 — постоянная скорость коррозии; 2 — возрастающая скорость коррозии; 3 — пассивация в жидкости

ванная нержавеющая сталь 18-8 пассивируется при воздействии смеси серной и азотной кислот) или обогащением агрессивной среды пассивирующими солями (например, образование сернокислой меди при коррозии нержавеющей стали, содержащих медь).

Одновременно могут действовать другие факторы, изменяя ход кривой зависимости коррозии от времени. К ним относятся уменьшение концентрации агрессивной среды вследствие ее обеднения в процессе испытания (уменьшение содержания кислорода, понижение кислотности), изменение концентрации реактива, независимо от присутствия исследуемого металла (разбавление соляной или дымящей азотной кислоты при кипении).

Очень интересная методика лабораторных испытаний была предложена Вахтером и Треседером [1]; схема метода изображена на рис. 122. Четыре образца помещают в один сосуд, содержащий агрессивную жидкость. Измеряют коррозию одного образца за данный промежуток времени, например, за один день — A_1 . Другой образец проверяют в конце отрезка времени t — A_t . На третьем образце определяют степень коррозии через время A_{t+1} . Наконец, четвертый образец помещают в агрессивную среду в конце отрезка времени t и выдерживают до момента $t+1$. Сравнение значений степени коррозии B и A_1 позволяет изучать изменение корродирующего воздействия среды.

Сравнивая значение A_2 , полученное путем вычитания $A_{t+1} - A_t$, со значением B , можно учесть изменение степени коррозии, обусловленное изменением состояния поверхности образца.

Подобный метод изучения коррозии является ценным для различных видов испытаний, которые будут описаны несколько позднее.

Аппаратура для испытания на коррозию с полным или частичным погружением изготавливается обычно из стекла, если испытание производят при атмосферном или более низком дав-

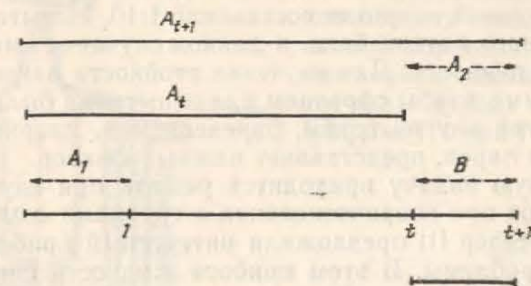


Рис. 122. Схема испытания по методу Вахтера и Треседера

лению. Наиболее простой аппарат — кристаллизатор, снабженный крышкой. Образцы размещают на стеклянных или кварцевых шариках, или маленьких сегментах, чтобы поверхность соприкосновения была минимальной, или просто подвешивают. Для изучения влияния движения жидкости изготавливают образцы в виде лент, укрепленных перпендикулярно на вертикальной стеклянной оси и вращающихся с определенной скоростью. Можно также поместить образцы в закрытые бутылки, вращающиеся вокруг горизонтальной оси, причем всю аппаратуру можно разместить в термостате.

Испытание на кипение производят в колбах или сосудах, снабженных холодильником. Через холодильник пропускают стеклянную трубку, на которой закреплены образцы.

Для испытания под давлением при температуре более высокой, чем точка кипения, среды при нормальном давлении (например, в воде при 250°) применяют маленькие трубки из толстого стекла, запаенные после удаления воздуха и защищенные снаружи стальной трубкой; обогрев внешний. Испытание в автоклавах позволяет изучать влияние перемещения жидкости под давлением.

Специальные испытания необходимы при изучении коррозии, происходящей в процессе теплообмена между нагреваемой или охлаждаемой жидкостью (системы труб, змеевики нагревателей

в ряде случаев прямой связи между результатами этих двух испытаний, за исключением стали 18-8 с молибденом, которая обладает высокой стойкостью и в том, и в другом случае.

б) Испытание при переменном погружении

При этом испытании образец подвергается попеременно воздействию агрессивной среды и сушке на воздухе. Это испытание

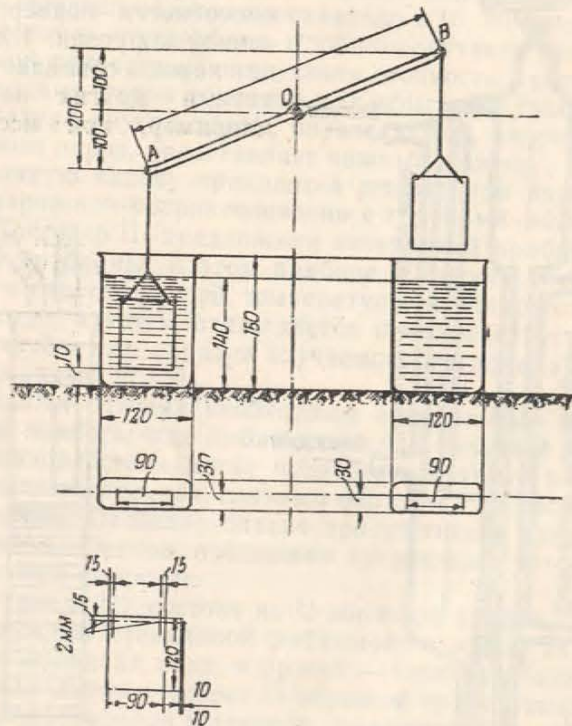


Рис. 125. Аппарат для испытания на коррозию с переменным погружением

не дает возможность судить о поведении деталей, например, отдельных частей корабля в аналогичных практических условиях. Применяемый для этой цели аппарат [5] состоит из коромысла *AB* (рис. 125), которое поворачивается вокруг оси *O*. Образцы, подвешенные к коромыслу *AB* на льняной нитке, попеременно опускаются в стеклянный стакан, наполненный агрессивной жидкостью. Уровень жидкости в стаканах поддерживают постоянным, причем проверку производят ежедневно. Температуру

и частоту погружений регулируют; например, при испытании в морской воде при 35° частота погружений 30 мин. Очень важно, чтобы после погружения образец был полностью высушен.

в) Испытание в парах при циклическом испарении

Это испытание, предложенное Монипенни [6], позволяет судить о поведении металла в промышленных испарителях и кон-

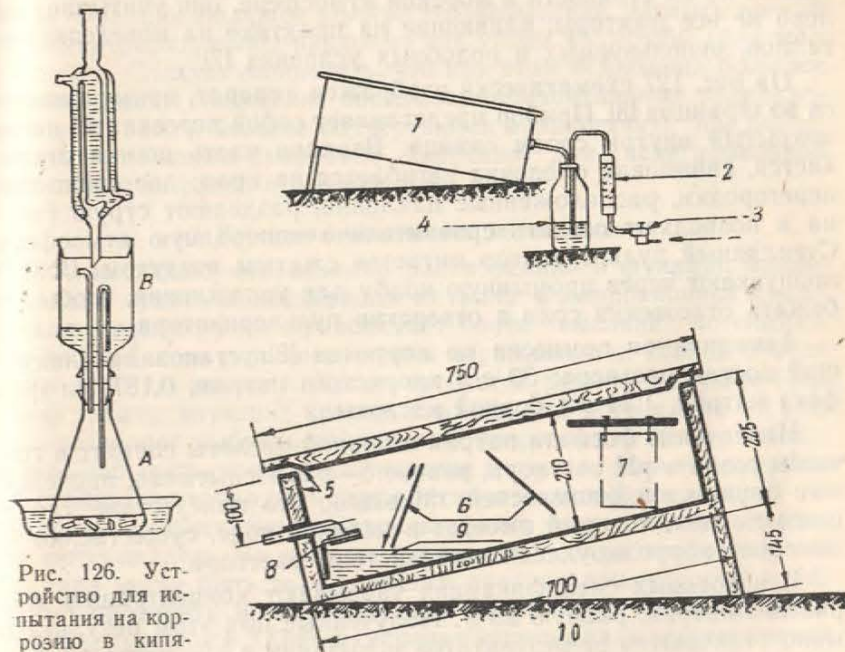


Рис. 126. Устройство для испытания на коррозию в кипящем растворе переменной концентрации (Монипенни)

Рис. 127. Устройство для пульверизации морской воды: 1 — ванна; 2 — фильтр; 3 — воздушный кран; 4 — барботер; 5 — свинцовые листы; 6 — перегородки; 7 — образец; 8 — пульверизатор; 9 — морская вода; 10 — ванна установки

денсаторах (рис. 126). Образцы помещают в колбу *A*, содержащую разбавленный раствор выпариваемых солей.

При кипении пары поднимаются и конденсируются в колбе *B* до тех пор, пока уровень в этой колбе не будет недостаточным, чтобы привести в действие сифон. Жидкость затем снова переливается в колбу *A*. Можно отрегулировать объем жидкости и размеры колбы *B* так, чтобы реактив в колбе *A* перед началом действия сифона находился в состоянии влажной массы кристаллов. Таким образом, во время каждого цикла образец подвергается действию реактива различных концентраций, от начального раствора до вязкой массы.

г) Испытание в соляном тумане

Задача подобного испытания состоит в том, чтобы воспроизвести условия коррозии, возникающие при воздействии морской атмосферы. Металл подвергается корродирующему воздействию тумана, создаваемого пульверизацией соляного раствора. Хотя это испытание позволяет произвести общую классификацию металлов по их стойкости в морской атмосфере, оно учитывает далеко не все факторы, влияющие на практике на поведение металлов, используемых в подобных условиях [7].

На рис. 127 схематически изображен аппарат, применяющийся во Франции [8]. Прибор представляет собой деревянный ящик, покрытый внутри слоем свинца. Верхняя часть ящика открыта, свинцовая оболочка загибается за края; две свинцовые перегородки, расположенные наклонно, разделяют струю тумана и позволяют создать сравнительно однородную атмосферу. Стекланный пульверизатор питается сжатым воздухом. Воздух пропускают через промывную колбу для увлажнения, чтобы избежать отложения соли в отверстии пульверизатора.

Авиационная комиссия по коррозии [8] установила следующий состав раствора: 30 г/л хлористого натрия, 0,187 г/л фосфата натрия, 1,24 г/л борной кислоты.

Назначение фосфата натрия и борной кислоты состоит в том, чтобы создать рН раствора, равное 8—8,2. Испытания, проведенные авиационной комиссией, показали, что присутствие хлористого магния, который имеется в морской воде, существенно не изменяет корродирующего воздействия раствора.

В некоторых спецификациях указывают концентрацию хлористого натрия, равную 20%. Полученные при этом результаты мало отличаются от результатов испытания в 3% растворе. Повышение температуры от 15 до 35° влияет незначительно. Во всяком случае для большей точности решено проводить испытания при одной температуре (35°), подогревая воздух, поступающий в пульверизатор [9].

Относительно быстрая коррозия в соляном тумане может быть объяснена тем, что кислород легко проникает в слой раствора на поверхности металла. В случае коррозии при погружении кислород быстро расходуется при соприкосновении с металлом в начале коррозии; степень коррозии затем обуславливается диффузией кислорода. При испытании в соляном тумане каждая новая капелька, которая, заменяя предыдущие капельки, осаждается на металле, несет с собой значительное количество кислорода. Следовательно, условия коррозии становятся аналогичными тем, которые создаются в соляном растворе, насыщенном воздухом.

д) Атмосферные испытания в лабораторных условиях

Для изучения сопротивляемости сталей воздействию различных атмосфер созданы испытательные станции, которые позволяют исследовать коррозионную стойкость в различных климатических условиях. Среди применяемых устройств можно отметить аппаратуру l'Office Technique pour l'Utilisation de l'Acier, на которой в сотрудничестве с l'Institute de Chimie de Lille проводят во Франции большое количество испытаний. Испытываемые пластинки располагают наклонно под углом 45°, чтобы вода могла стекать. Следует напомнить, что при этом испытании большое значение имеет положение образцов; горизонтальные поверхности, как правило, больше подвергаются воздействию, чем вертикальные; отношение скоростей коррозии для нелегированной стали при этом равно примерно трем.

е) Измерения «потенциала растворения»

По изменению «потенциала растворения» в функции времени можно судить о пассивации металла в коррозионной среде. Металл, пассивируясь, приобретает более высокий потенциал. Это наблюдается при погружении нержавеющей сталей в воду или в азотную кислоту. Когда требуется решить какую-нибудь новую задачу, изучение кривых зависимости потенциала от времени позволяет выбрать правильное направление исследования. Нельзя забывать, что классификацию металлов по их коррозионной стойкости необходимо разрабатывать заново для каждой новой среды. Существенную помощь в этом могут оказать измерения потенциалов. Но следует подчеркнуть, что измерения потенциалов могут быть только общим показателем, который необходимо проверить испытаниями на коррозию в условиях, близких к практическим. Хотя измерения «потенциала растворения» позволяют предсказать пассивное или активное состояние металла, эти данные не дают точного представления о скорости коррозии. Подобные измерения могут дать только приближенное представление о том, медленно или быстро будет разрушаться сталь в данной среде.

На схеме рис. 128 (по данным Беннистера и Эванса) показано устройство, которое может быть использовано для подобных измерений. При испытаниях в этом устройстве кромки исследуемого металла не подвергаются действию электролита, что позволяет устранить влияние на результаты измерений процессов на кромках, потенциал которых изменяется вследствие наклепа.

ж) Измерение характеристик гальванической пары

При изучении коррозии двух различных металлов, находящихся в контакте в агрессивной среде, нельзя использовать вы-

воды, сделанные на основании коррозионных испытаний каждого металла в отдельности. Возможность образования гальванической пары требует особого изучения как мест контактов различных металлов, так и контактов металлов с неметаллическими проводниками.

Необходимо принять следующие меры предосторожности при проведении этих испытаний.

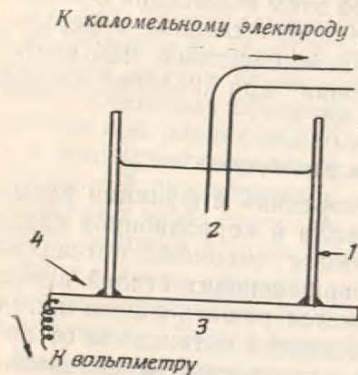


Рис. 128. Схема прибора для измерения потенциала металла:
1 — стекло; 2 — электролит; 3 — металл; 4 — цемент

1. Отношение поверхностей двух металлов должно быть близким к тому, которое существует в промышленной установке. Если катодная поверхность мала, то анод может корродировать в меньшей степени, чем в практических условиях, потому что в большинстве случаев степень воздействия зависит от кислорода, который, адсорбируясь на катоде, вызывает поляризацию. Поляризация катода происходит тем быстрее, чем меньше его поверхность при данном количестве кислорода. Кроме того, чем больше поверхность катода по сравнению с анодной поверхностью, тем медленнее поляризуется катод и тем быстрее протекает электрохимическая коррозия анода.

2. Каждое испытание гальванической пары должно дополняться параллельным испытанием на коррозию каждого из металлов, образующих пару. Удобно проводить эти испытания в условиях, по возможности близких к практическим, и повторять их много раз, потому что иногда они трудно воспроизводимы. Образование на поверхности тонкой пленки вследствие окисления на воздухе или химического воздействия существенно изме-

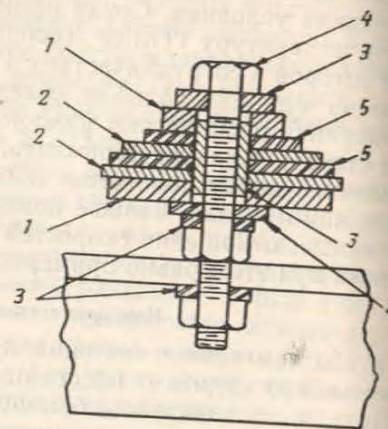


Рис. 129. Схема прибора для изучения гальванических пар, подверженных воздействию атмосферы (по способу A.S.T.M.):

1 — бакелитовая шайба; 2 — образец металла (в контакте); 3 — нержавеющая шайба; 4 — нержавеющий болт; 5 — образец нержавеющей стали; 6 — бакелитовая втулка

няет условия коррозии. Вместо контакта между двумя металлами создается контакт между окислами или продуктами коррозии, которые могут защищать против гальванического воздействия или изменить его степень.

Экспериментальное устройство может состоять из металлической оси (один из компонентов пары), на которую насаживают диск (второй элемент пары). Устройство, разработанное по проекту американского стандарта A. S. T. M., описанное Семплом [10], схематически изображено на рис. 129. Оно рекомендуется для изучения атмосферной коррозии нержавеющей стали в контакте с другим металлом.

3) Испытание на межкристаллитную коррозию

Для определения восприимчивости аустенитных нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии было разработано несколько видов испытаний. Эти испытания, как и большинство стандартных методов, не всегда правильно характеризуют поведение сталей в практических условиях. В большинстве практических случаев металл оказывается коррозионноустойчим, несмотря на восприимчивость к межкристаллитной коррозии при проведении лабораторных испытаний. Напротив, в ряде случаев нержавеющая сталь может удовлетворять условиям стандартных испытаний, а на практике подвергаться сильной межкристаллитной коррозии. Этот более редкий случай наблюдается, когда практические условия являются весьма тяжелыми.

Поведение металла в течение очень длительного срока службы нельзя предвидеть на основании результатов кратковременных лабораторных испытаний.

Во всяком случае практика показывает, что в большинстве случаев стали, удовлетворяющие условиям испытаний на межкристаллитную коррозию, действительно не подвергаются на практике этому виду коррозии.

Для выявления восприимчивости нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии, наиболее часто применяются три вида реактивов.

1) Медный купорос. Раствор серной кислоты с добавкой сернокислой меди очень слабо воздействует на аустенитные нержавеющие стали, закаленные от температуры 950—1150° с охлаждением в воде. Напротив, этот раствор вызывает сильную межкристаллитную коррозию, если металл приобрел восприимчивость к этому виду коррозии вследствие нагрева в температурном интервале от 400 до 800°. Следовательно, такая среда может быть использована для испытания на межкристаллитную коррозию.

В настоящее время применяют растворы, составы которых приведены ниже.

а) Раствор кристаллической сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 100 г на 100 г серной кислоты плотностью 1,84 и до 1 л дистиллированной воды [11]. Этот раствор известен как реактив Монипенни или реактив Штрауса.

б) Раствор кристаллической сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 13 г на 47 см^3 серной кислоты плотностью 1,84; 900 см^3 дистиллированной воды [12]. Испытание проводят при температуре кипения. Образцы погружают в сосуд с жидкостью, снабженный холодильником. Продолжительность испытания обычно составляет 72 час.; при проведении исследовательских работ испытания делятся по несколько сот часов. Оценку результатов производят на основании проверки на звук, испытания на загиб, микросследования и измерения электрического сопротивления.

2) Кипящая концентрированная азотная кислота (испытание по методу Гюи). Преимущество этого реактива состоит в том, что результаты испытания могут быть выражены в весовых потерях. Аустенитные стали после термической обработки на восприимчивость при действии кипящей концентрированной азотной кислоты подвергаются межкристаллитной и общей коррозии, достаточно существенной, чтобы служить основанием для количественной оценки коррозии. Испытание состоит в том, что обработанный на восприимчивость к межкристаллитной коррозии металл подвергается воздействию 65% кипящего раствора азотной кислоты в сосуде, снабженном холодильником. Продукты коррозии (главным образом азотнокислый хром) вызывают значительное ускорение коррозии; объем кислоты должен составлять от 500 до 750 см^3 , причем общая поверхность исследуемого образца не должна превышать 100 см^2 (учитывая все грани). В настоящее время принята продолжительность испытания 240 час., разделенная на 5 периодов по 48 час. После каждого периода образец взвешивают и обновляют кислоту.

3) Азотнофтористоводородный реактив. Раствор содержит 10% азотной кислоты (65%-ной) и 3% плавиковой кислоты (50%-ной); температура испытания 70°. Испытание сравнительно быстрое: после пяти периодов (продолжительность периода — 1 час) обнаруживается заметная межкристаллитная коррозия. Оценку результатов производят по потере веса и по испытанию на загиб.

Кроме этих трех основных реактивов, различные авторы исследовали другие растворы для выявления межкристаллитной коррозии аустенитных сталей, обработанных на восприимчивость.

а) Серная кислота с добавкой сульфата железа (0,1% серной кислоты, 5% сульфата железа). Испытание проводят при температуре кипения. Оценку производят как в случае меднопоросного реактива.

б) Электролитическое травление в растворе серной кислоты: электролит — серная кислота плотностью 60% с добавкой глицерина в количестве 5 см^3 на литр. Исследуемый образец перед испытанием полируют (матовая полировка) и применяют в виде анода. Когда металл не восприимчив к межкристаллитной коррозии, поверхность образца приобретает глянец после 1—3 мин. электролиза; при наличии карбидных частиц поверхность имеет шероховатый вид.

Преимущество этого испытания состоит в том, что оно очень быстро позволяет выявить восприимчивость стали к коррозии, но необходимо иметь определенный навык для правильного объяснения результатов [13].

в) Фонтана предложил испытание продолжительностью 120 час. (5 периодов по 24 часа), которое заключается в кипячении в 50%-ной молочной кислоте, или 16-часовое испытание (4 периода по 4 часа) в кипящей яблочной кислоте [14]. Действие этих реактивов аналогично действию кипящей концентрированной азотной кислоты. Восприимчивость к межкристаллитной коррозии оценивают по потере веса.

г) Среди других агрессивных сред, вызывающих заметную межкристаллитную коррозию, отметим еще кипящую концентрированную (99,5%) уксусную кислоту и концентрированные (более 50%) растворы фосфорной кислоты при температуре кипения [15].

4) Оценка. После воздействия упомянутых химических агрессивных сред межкристаллитную коррозию можно оценить различным способом.

Качественная оценка

Испытания на звук. Сталь, подверженная межкристаллитной коррозии, теряет металлический звук; часто говорят, что сталь приобретает звук «дерева». Эти изменения легко определить, бросая прокорродировавшие образцы на деревянную доску.

Испытание на загиб. При гйбе наблюдается появление трещин (рис. 130). Испытание на загиб всегда должно следовать за испытанием на звук.

Параллельно необходимо проводить испытания на загиб образца, который подвергался такой же термической обработке, как и исследуемый, но не был в агрессивной среде. Известно, что некоторые нержавеющие стали становятся хрупкими после нагрева в температурном интервале между 500 и 1000° Трещины при гйбе в этом случае возникают без какой-либо коррозии. Нельзя смешивать эти трещины с трещинами, которые вызывает межкристаллитная коррозия в агрессивной среде.

Металлографическое исследование. Этот вид исследования позволяет легко обнаружить межкристаллитную коррозию после особой полировки (см. рис. 97). Преимущество этого способа состоит в том, что он позволяет точно оценить глубину коррозии.

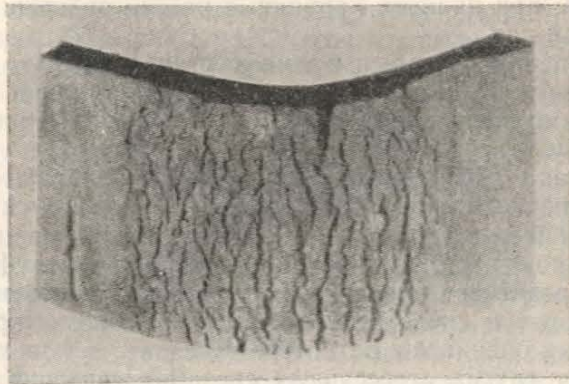


Рис. 130. Вид образца, подверженного межкристаллитной коррозии, после испытания на гиб

Количественная оценка

Потеря веса. Оценка межкристаллитной коррозии по потере веса возможна при испытаниях в азотной кислоте и в смеси азотной и плавиковой кислот. В этих двух реактивах потеря веса быстро возрастает при увеличении восприимчивости к межкристаллитной коррозии. Потери веса в меднокупоросном реактиве часто слишком малы, чтобы служить основанием для количественной оценки (рис. 131) [16].

Повышение электрического сопротивления. Межкристаллитная коррозия уменьшает проводящее сечение образца; прокорродировавшая часть имеет очень высокое электрическое сопротивление вследствие разрушения металла. Поэтому глубину коррозии можно легко вычислить на основании роста электрического сопротивления. На рис. 132 изображена схема прибора для измерения электрического сопротивления.

Рекомендуется оценивать межкристаллитную коррозию одновременно двумя величинами: потерей веса и ростом электрического сопротивления. При общей коррозии эти два метода дают пропорционально изменяющиеся результаты; если потеря веса удваивается, также удваивается электрическое сопротивление. Но при межкристаллитном разрушении электрическое сопротив-

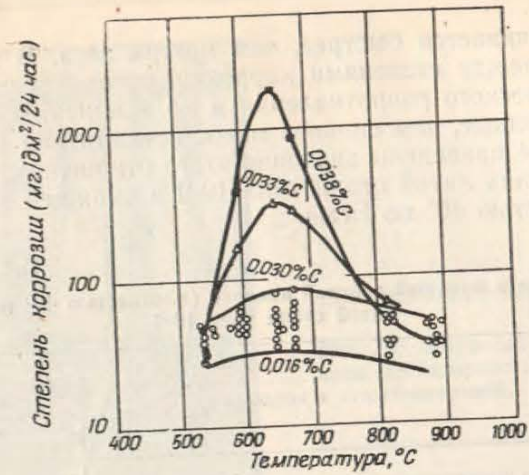


Рис. 131. Скорость коррозии в 65%-ной кипящей азотной кислоте стали 18-8 после нагрева в течение двух часов при указанных температурах. По оси абсцисс — температура в градусах Цельсия, по оси ординат — степень коррозии в $\text{мг}/\text{дм}^2/24 \text{ час}$

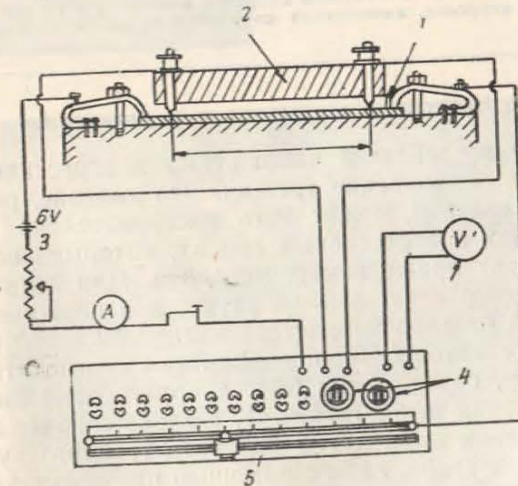


Рис. 132. Схема аппарата для измерения изменения электрического сопротивления вследствие межкристаллитной коррозии: 1 — образец; 2 — бакелит; 3 — батарея; 4 — чувствительность; 5 — мост Кельвина

ление увеличивается быстрее, чем потеря веса. В этом случае отношение между степенями коррозии, установленными по росту электрического сопротивления и по изменению веса, становится тем больше, чем сильнее межкристаллитная коррозия.

В табл. 24 приведены значения этого отношения, полученные при испытаниях литой стали типа 19-9 в кипящей азотной кислоте плотностью 40° по Беме.

Таблица 24

Испытание в кипящей азотной кислоте (плотностью 40° по Беме) литой стали типа 19-9

Восприимчивость к коррозии	Отношение $\frac{b}{a}$
Отсутствие восприимчивости к межкристаллитной коррозии	1
Растущая восприимчивость к межкристаллитной коррозии	1,7
То же	3,8
» »	9,5

Примечание. a — глубина коррозии, вычисленная по потере веса, b — глубина коррозии, вычисленная по изменению электрического сопротивления.

и) Испытание на коррозию под напряжением

Совместное воздействие напряжений и агрессивной среды может вызвать образование трещин. Это явление, редко встречающееся на практике, может быть воспроизведено в лабораторных условиях в агрессивных средах, которые варьируются в зависимости от применяемых металлов. Для латуни можно применить раствор азотнокислой ртути; для нержавеющей стали — кипящий раствор хлористого магния 42%-ной концентрации. Некоторые авторы [18] предпочитают применять кипящий водный раствор, содержащий 60% хлористого магния, подкисленный соляной кислотой ($pH = 4$). Напряжение создается приложением нагрузки либо путем непосредственного укрепления груза на конце образца, либо с помощью промежуточного рычага, либо, наконец, посредством пружины (рис. 133). Эти способы позволяют точно вычислить величину приложенной нагрузки. Можно также приложить нагрузку на конце консольно закрепленного горизонтального образца (рис. 134) или применить подковообразные образцы (рис. 135). В последнем случае возникшие трещины в дальнейшем не увеличиваются, поскольку напряжение, создававшееся в начале испытания, исчезает при

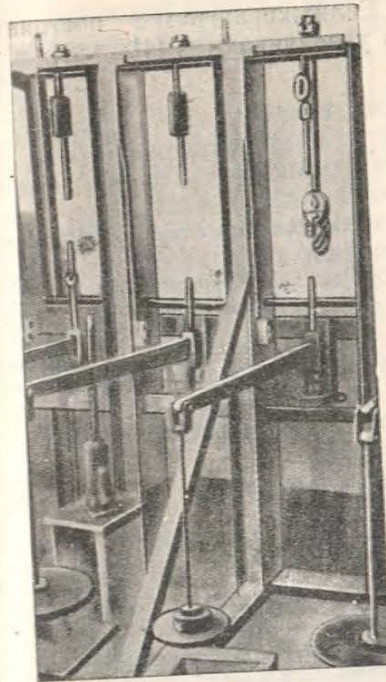


Рис. 133. Коррозия под действием растягивающих напряжений

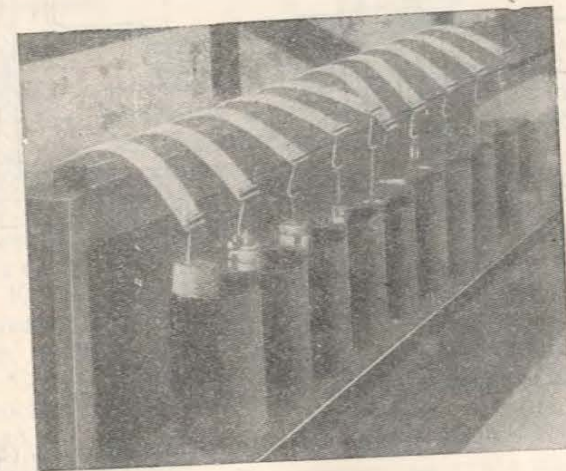


Рис. 134. Коррозия под напряжением; нагрузка приложена на конце горизонтально расположенного образца

возникновении первых трещин. Если же нагрузка постоянная (см. рис. 133), трещины быстро увеличиваются [4].

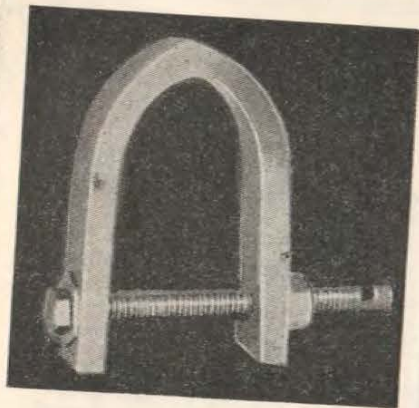


Рис. 135. Коррозия под напряжением. Подковообразный образец

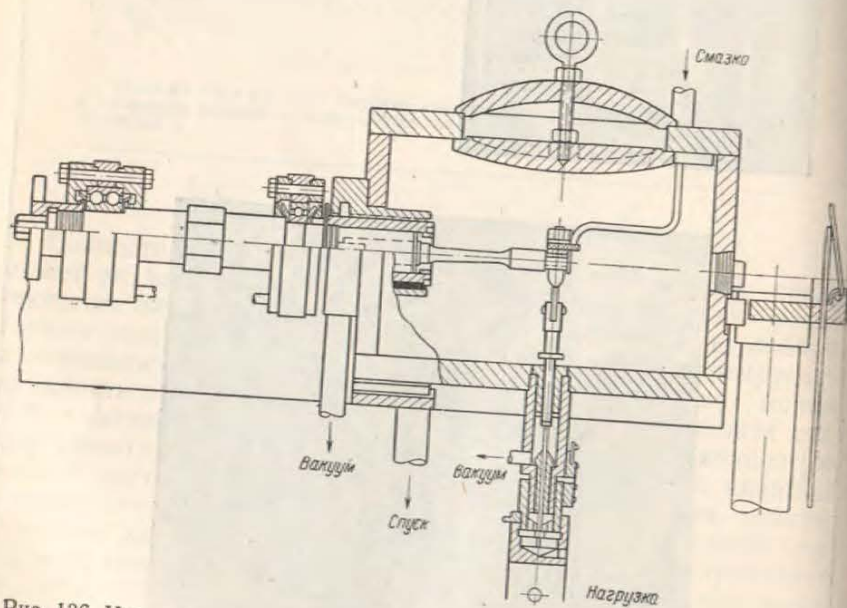


Рис. 136. Установка для испытания на коррозионную усталость (Фуллер)

к) Испытание на усталость в агрессивной среде

Комбинированное воздействие переменных механических напряжений и агрессивной среды может быть изучено на установ-

ках для испытания на усталость методом переменного изгиба, снабженных устройством, позволяющим подвергать образец воздействию агрессивной среды, жидкой или газообразной (рис. 136) [19].

Результаты испытаний изображают преимущественно путем построения кривых в полулогарифмических координатах, причем по оси ординат наносят значения нагрузки, а по оси абсцисс — логарифм числа циклов до разрыва. На той же диаграмме наносят кривую, соответствующую обычным испытаниям на усталость (на воздухе, без особой агрессивной среды). Сравнение двух кривых позволяет определить «фактор коррозии». Предел усталости в агрессивной среде определяют как нагрузку, ниже которой кривая (количество циклов — напряжение) становится практически прямой, параллельной оси абсцисс. Эта точка обычно получается после 10 млн. циклов для стали, а для некоторых металлов (алюминия) после 100 млн. циклов.

л) Испытание на коррозию трущихся деталей

На практике часто наблюдается чрезмерно сильная коррозия трущихся металлических деталей. Условия трения металла о металл можно воспроизвести, используя неподвижный диск, который под действием собственного веса давит на подвижный диск, вращающийся вокруг своей оси. Аналогичное испытание без контакта между двумя дисками позволяет исключить влияние трения.

м) Испытание на кавитацию

Явление кавитации состоит в образовании под динамическим воздействием жидкости коррозионных точек, иногда очень значительных, на участках, где давление падает ниже барометрического (см. главу «Кавитация»).

В лабораторных испытаниях трудно воспроизвести условия практической работы подобных деталей. Можно применить один из трех способов.

1) Когда жидкость проходит через сужение трубки Вентури, то вблизи сужения создается пониженное давление и, следовательно, имеются условия, способствующие кавитации [20].

2) Струя жидкости, которая попадает на металлическую поверхность, может вызвать при быстром движении (например, несколько сот метров в секунду) явление кавитации. Бенгауф и Мей [21], основываясь на этом принципе, сконструировали соответствующий прибор. Продолжительность испытания достигает 30 дней.

3) Кратковременные испытания, дающие достаточно точные результаты, осуществляются на вибраторах. Схема подобного

устройства показана на рис. 137 [22]. Переменное магнитное поле заставляет вибрировать никелевую трубку под влиянием магнитострикции. Образец укрепляют на конце трубки и погружают в жидкость. Продолжительность испытаний не превышает обычно двух часов.

н) Испытание в практических условиях

Лабораторные испытания позволяют достаточно легко разделять различные факторы и выбирать металлы, которые должны обладать стойкостью в определенных химических средах или противостоять определенным видам коррозии. Металлы, выбранные на основании лабораторных испытаний, подвергают испытаниям в практических условиях применения.

1) *Испытание на образцах.* Можно повесить ряд образцов в баке или в трубопроводе. В США стандартизована форма этих образцов (рис. 138, [23]). Это — диски, укрепленные на оси из изоляционного материала (из фенольных смол, фарфора, неопрена или стекла). Собранные образцы защищают от ударов четырьмя стержнями. Составленную таким образом очень прочную конструкцию можно помещать в различных частях установки. Когда хотят изучить влияние гальванической пары, прутки из изоляционного материала заменяют стержнем из металла гальванической пары; диски, укрепляемые на этом стержне, образуют второй элемент. Конструкцию располагают в заводской установке горизонтально (диски в вертикальном положении); такое положение устраняет опасность загрязнения продуктами коррозии, которые могут падать с одного диска на другой. Можно также осуществить полное или частичное погружение в паровую фазу. Когда хотят изучить поведение металла на границе раздела жидкость — атмосфера, где часто наблюдается более сильная коррозия, чем на участках, полностью погруженных в жидкость или находящихся выше ее уровня, можно поместить собранную партию образцов в небольшой деревянный ящик таким образом, чтобы часть образцов находилась выше уровня жидкости.

Иногда, когда выбор материала уже сделан, важно проверить его коррозионную стойкость после различной обработки: после сварки, в литом состоянии, после волочения и штамповки. В определенных случаях следует включать в программу испытание на коррозию под напряжением.

2) *Заводские испытания на промышленных установках.* В данном случае речь идет об испытаниях на опытных установках, сконструированных из материалов, предварительно исследованных в лаборатории, или о практических испытаниях. Это наиболее точный и наиболее дорогой метод испытания. Понятно,

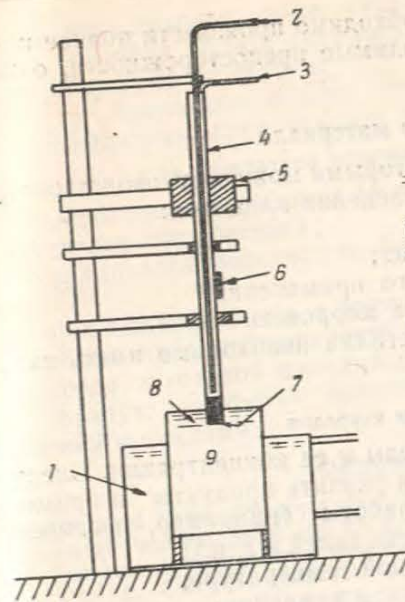


Рис. 137. Схема вибронной установки для испытания на кавитацию по Рейнгансу:

1 — бак для охлаждения; 2 — воздух, 3 — вода; 4 — никелевая трубка; 5 — катушка; 6 — электрический экстензометр; 7 — образец; 8 — уровень; 9 — коррозионная жидкость

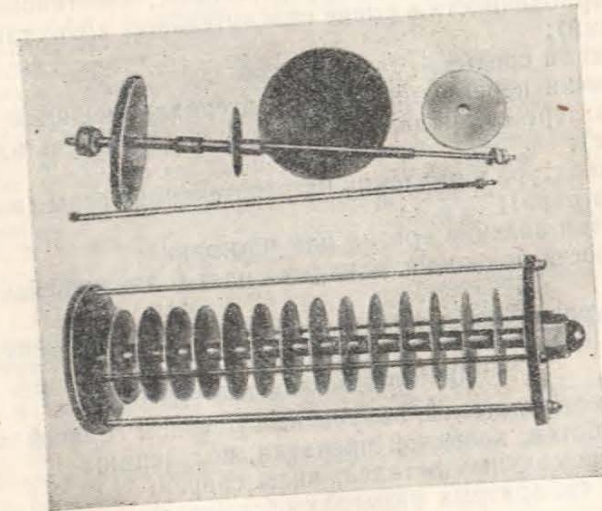


Рис. 138. Устройство для испытания на коррозию в практических условиях

что перед такой проверкой необходимо произвести полное исследование, принимая все необходимые предосторожности, о которых мы упоминали выше.

4. Выбор материала

Ниже приведены данные, которыми можно руководствоваться при выборе металла [24]. Эти сведения касаются:

- а) условий коррозии;
- б) конструкции оборудования;
- в) результатов практического применения;
- г) результатов испытаний на коррозию.

Для правильного выбора металла необходимо иметь сведения о следующем:

а) Условия коррозии

- 1) характере агрессивной среды и ее концентрации. Следует знать, имеются ли следы влаги, и указать продукты и примеси, которые образуются в процессе работы (например, выделение сероводорода, образование кислоты, солей и т. п.);
- 2) максимальной и минимальной температуре;
- 3) максимальном и минимальном давлении;
- 4) характере процесса (окислительный, восстановительный, наличие периодичности в смене окислительных и восстановительных условий);
- 5) аэрации среды;
- 6) наличии перемешивания; о материале мешалки;
- 7) характере охлаждающей жидкости (если речь идет о холодильнике);
- 8) температуре и давлении нагревательной среды (например, перегретого пара);
- 9) наличии явления эрозии или истирания;
- 10) скорости движения, если речь идет о движущейся жидкости;
- 11) об уровне поверхности раздела жидкость — парообразная фаза.

б) Конструкция оборудования

- 1) количестве деталей, полученных методом горячей механической обработки, холодной прокатки, волочения;
- 2) наличии сварных деталей; виды сварки;
- 3) общих габаритных размерах оборудования.

в) Результаты практического применения

- 1) ранее применявшихся материалах и результатах эксплуатации;
- 2) материалах, применяемых в настоящее время и полученных результатах;

3) наличии сварных узлов; видах сварки, металле электрода; наличии коррозии вблизи сварного шва; применяемой термической обработки после сварки;

4) виде коррозии — общая, точечная, электрохимическая, межкристаллитная; коррозия под напряжением; эрозия.

г) Результаты испытаний на коррозию

- 1) расположении образца (в жидкой или парообразной фазе; частичное погружение);
- 2) стадии производства, на которой были проведены испытания;
- 3) продолжительности и количестве циклов;
- 4) общей продолжительности испытания;
- 5) среде, в которой находился образец в период между циклами (воздух, жидкость); продолжительности перерыва между различными циклами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chemical Engin. Progress, Jan. 1947, vol. 43, 6, p. 315.
2. Metal Progress, 1938, vol. 33, p. 596.
3. Journées de Corrosion, Paris, 1938.
4. Uhlig, Corrosion Handbook p. 172.
5. Commission pour l'Etude de la Corrosion des produits metallurgiques nécessaires à l'Aéronautique. Memoires. 1930—1931, p. 118—119.
6. Моннуренн, Stainless Iron and Steel, 1951, p. 278—279.
7. Sample. Use and Misuse of the Salt Spree Test, A.S.T.M. Bull., 123, p. 19, aout 1943.
8. Commission pour l'Etude de la Corrosion, Ministère de l'Aéronatque. Memoires, 1930—1931, p. 120—122.
9. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 971.
10. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 1005.
11. Solution utilisée en France, d'après Strauss—Schottky—Hinnüber, Zeitschr. anorg. allgem. Chemie, vol. 188, p. 309—324, 1930.
12. Solution preconisée par Bain, Aborn et Rutheford, Trans. Am. Soc. St. Treat., vol. 21, p. 481—509, 1933 et utilisée aux U.S.A.
13. Fontana, Ind. Eng. Chem., 1949, № 10, p. 101—A.
14. То же, стр. 102—A.
15. Mears, Larrabee, Fetner, Symposium on Evaluation Tests f. Stainless Steels A. S. T. M. 1949, p. 185.
16. Heger et Buck, Sympos. on Evaluation Tests f. Stainless, Steels, A.S.T.M., 1949, p. 59.
17. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 1018.
18. Scheil, Lmeskal et coll., Am. Weld. Soc. (Supplement). 1943, vol. 22, p. 493.
19. D'après Fuller, Trans A. I. M. M. E., 1930, 90, p. 280. Aussi dans Thum, loc cit., p. 570.
20. Schroter, Zeitschrift Ver. Deutscher Ing., 1933, Bd 77, S. 865.
21. Bengough and May, J. Inst. Met., 1924, vol. 32, p. 136.
22. Rheinganz, Transactions A. S. M. E., July 1950, p. 750.
23. A. S. T. M. Standart, Part IA, p. 491—499.
24. D'après «Smith Corporation США», avec quelques modifications.

Таблица 25

Коррозия хромистых сталей в различных атмосферах (продолжительность испытаний 540—600 дней, поверхности полированные).
Весовые потери выражены в миллиграммах на квадратный дециметр за 24 час.

Тип стали	Термическая обработка	Потери при испытаниях мг/дм ² за 24 час.		
		городская атмосфера (Нью-Йорк)	промышленная (Ниагарский водопад)	морская атмосфера (Уильямс-тон)
Мягкая нелегированная сталь	650° воздух	12,9	5,36	7,90
1% Cr	»	16,2	4,45	6,70
2% Cr	»	11,35	3,54	5,50
3% Cr	700° воздух	3,68	2,93	4,44
5% Cr	»	2,60	2,70	5,0
7% Cr	750° воздух	3,33	2,40	2,78
9% Cr	»	2,61	0,97	2,49
12% Cr	»	0,005	0,42	0,20
18,5% Cr	»	0,008	0,05	0,04

Глава V ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Применение нержавеющей сталей обусловлено их стойкостью в различных коррозионных средах. Различают естественные среды, чистые химические продукты и другие сложные среды. Активность воздействия химических сред на нержавеющие стали может изменяться в зависимости от незначительных колебаний состава и наличия примесей, роль которых не всегда ясна.

В настоящей главе описано поведение нержавеющей сталей при воздействии на них различных сред при нормальной или повышенной температуре (200—300°).

А. АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Нержавеющие стали сохраняют почти неизменной свою блестящую поверхность при длительном воздействии атмосферы, если эта атмосфера не загрязнена сернистыми соединениями или агрессивными газами (продуктами горения или отходами близ расположенных предприятий).

В загрязненной и морской атмосфере происходит коррозия нержавеющей сталей. Минимальное содержание хрома, при котором обеспечивается очень хорошая стойкость в незагрязненной атмосфере (атмосфера сельских местностей и некоторых промышленных городов), составляет 12—13%. В присутствии малых количеств сернистого газа следует применять стали с 16—18% Cr или лучше стали типа 18-8. В очень загрязненных атмосферах и вблизи моря хорошие результаты дает применение сталей с 25% Cr или аустенитной стали, содержащей 25% Cr и от 12 до 20% Ni. Однако введение 2,5% Mo является наиболее эффективным средством для борьбы с атмосферной коррозией в особо тяжелых условиях.

В табл. 25 приведены данные Франка и Биндера [1], полученные при испытании полированных образцов различных сталей в течение 540—600 дней в трех различных атмосферах.

Загрязнения, содержащиеся в атмосфере, могут ускорить коррозию нержавеющей стали вследствие физического и химического воздействий. Прямое химическое воздействие вызывают

главным образом соединения серы: сернистый газ и сероводород. Эти соединения обычно имеются в атмосфере вблизи промышленных печей, работающих на угле, неочищенном газе или мазуте. В некоторых промышленных атмосферах обнаруживаются также следы хлористого водорода.

При наличии атмосферных осадков, дождя и тумана эти газы образуют сернистую, серную, сероводородную и соляную кислоты, которые конденсируются на поверхности металла, особенно в присутствии пыли и сажи, действующих как абсорбирующие вещества. Следует полировать поверхность во избежание углублений, в которых легко может скапливаться пыль, усиливая этим коррозионное воздействие следов кислот, содержащихся в атмосфере.

Механизм коррозии в этих углублениях (без учета влияния гальванической пары с различной аэрацией) может быть схематически изображен следующим образом. Вначале происходит непосредственное воздействие на сталь следов серной кислоты, содержащейся в атмосфере и сконденсировавшейся на частицах пыли; образовавшийся сульфат железа в присутствии влаги гидролизуется; образуются гидраты окислов железа с выделением свободной серной кислоты, которая затем продолжает оказывать воздействие на металл. Таким образом, следы серной кислоты могут вызывать очень значительную коррозию.

Влияние влаги, основного фактора коррозии нержавеющей стали в промышленных атмосферах, объясняет тот факт, что в одной и той же атмосфере части, обращенные на север, как правило, корродируют сильнее, чем части, освещенные солнцем, и, следовательно, более сухие. Внутри сооружений стойкость против атмосферной коррозии также лучше, потому что воздух значительно суше.

Следует отметить особое значение периодической очистки поверхностей нержавеющей стали, подверженных воздействию промышленных атмосфер. Эта очистка имеет целью удалить пыль и сажу, которые активизируют коррозию. Обычно очистку производят мягкой сухой тряпкой; однако желательно промывать поверхность мыльной водой, чтобы избежать образования царапин. При наличии на поверхности отложений можно применить мягкий абразив, например, очень тонкую зеленую окись хрома. Не рекомендуется применять для протирки железную стружку, так как на поверхности нержавеющей стали могут оставаться очень мелкие частицы железа, которые превращаются в ржавчину.

Состояние поверхности оказывает различное влияние на коррозионную стойкость в атмосферных условиях. Обычно считают, что в сравнительно агрессивных атмосферах шлифованные поверхности подвергаются более сильному воздействию, чем протравленные. Полированная поверхность несколько лучше травленой. Таким образом, поверхность должна быть гладкой. Абсолютно необходимо, чтобы все следы окалина были тщательно удалены, независимо от ее происхождения. Слой окалина, покрывающий нержавеющую сталь, представляет смесь, состоящую из окислов железа, хрома и, вероятно, никеля — $FeO + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + NiO$. Среди трех окислов железа, закись железа FeO является нестабильной и при охлаждении металла от температур прокатки, сварки, термической обработки разлагается по следующей реакции: $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$ (металлическое). Это металлическое железо, тонко распределенное на поверхности нержавеющей стали, окисляется, образуя ржавчину. Поэтому следует тщательно удалять с поверхности окисную пленку шлифовкой, полировкой или травлением. Пескоструйная обработка обычно не достаточно эффективна, потому что после нее часто на поверхности остаются мелкие частицы окислов; однако обработка песком предварительно протравленной поверхности дает очень хорошие результаты.

Термическая обработка оказывает слабое влияние на коррозионную стойкость нержавеющей стали в атмосферных условиях. Только в крайне тяжелых условиях, например в помещении химических лабораторий в присутствии паров кислот и аммиачных солей (хлористого аммония), можно наблюдать в свар-

ных конструкциях из стали 18-8, не обработанных термически после сварки, зону окисления, которая соответствует зоне, обработанной на восприимчивость к межкристаллитной коррозии (см. предыдущую главу). Как правило, аустенитные стали, даже нестабилизированные, или ферритные стали не требуют термической обработки после сварки для восстановления стойкости в атмосферных условиях. Но иногда можно наблюдать тенденцию к межкристаллитному окислению стали 18-8, подвергнутой термической обработке на восприимчивость при 650° [2].

Нержавеющие стали, стойкие в атмосферных условиях, часто используют в декоративных целях. Наиболее известными примерами могут служить здания фирмы Крейслер и Эмпайр Стэтс Билдинг в Нью-Йорке, а также фасад отеля Савой в Лондоне. В этих сооружениях была применена аустенитная сталь 18-8 для наружных панно и ферритная сталь с 18% Cr для внутренней отделки. Спустя несколько лет на металлической наружной отделке наблюдалось только небольшое отложение сажи и пыли, наибольшая часть которых удалялась дождем. Учитывая возможность этой естественной периодической очистки, архитектор должен предусмотреть вертикальные поверхности и избегать форм, которые благоприятствуют накоплению стоячей воды. Листы, которые были применены на двух упомянутых зданиях в Нью-Йорке, были предварительно полированы. Во время штамповки листы защищали материей или бумагой, чтобы избежать образования царапин. В определенных случаях (перфорированные листы) перед полировкой производили травление разбавленной азотной кислотой, чтобы удалить все следы железа, оставленные инструментом. Благодаря этим предосторожностям через 16 лет после постройки [3] даже на верхних этажах зданий Крейслер и Эмпайр Стэтс Билдинг, которые никогда не подвергаются мойке, коррозионная стойкость стали 18-8 оказалась исключительно хорошей, несмотря на тяжелые атмосферные условия Нью-Йорка, где атмосфера содержит больше 0,04% углекислого газа, от 0,8 до 2 промилей сернистого газа и следы хлора.

Корродирующее воздействие морской атмосферы на нержавеющие стали необходимо изучать особо. Основным элементом, вызывающим здесь коррозию, является хлористый натрий в присутствии влаги. В то время как определенные промышленные атмосферы вызывают более распространенную по поверхности и более глубокую точечную коррозию, чем морской воздух, последний оказывает в целом более заметное влияние. Если коррозия и является менее заметной в определенных городских и промышленных атмосферах, то это связано с тем, что поверхность покрывается отложениями сажи и пыли; в морской атмосфере содержится меньше пыли и на поверхности металла отлагаются частицы соли, которые создают неприятный внешний вид, так

как они краснеют при образовании небольшого количества ржавчины.

Для коррозионной стойкости в атмосфере морского воздуха недостаточно иметь стали с 12—13% Cr. Необходимо по крайней мере 16—18% Cr, но даже и при таком содержании наблюдается образование ржавчины после длительного воздействия морской атмосферы [4]. Сцепление ржавчины с металлом, как правило, слабое и, если поверхность предварительно полирована, ржавчину можно легко удалить протиркой с помощью мягкой полировочной пасты. Как и в промышленной атмосфере, хромоникелевые аустенитные стали безусловно превосходят ферритные стали без никеля. Их коррозионная стойкость возрастает с повышением содержания хрома: так, стали типа 25-20 или 25-12 значительно превосходят сталь 18-8 и в определенных условиях эксплуатации обнаруживают только незначительное поверхностное окисление после нескольких лет службы. Наилучшие результаты были получены на сталях с добавкой молибдена. Стали типа 18-8, содержащие от 2 до 4% молибдена, обладают высокой стойкостью в морской атмосфере. Недостаточно хорошо изучено влияние добавок молибдена на коррозионную стойкость в сильно агрессивных морских и промышленных атмосферах. Потребители, по крайней мере в Европе, недостаточно учитывают превосходство этих сталей по сравнению с аустенитными сталями 18-8.

Как и в промышленной атмосфере, очистка или периодическая полировка улучшает коррозионную стойкость нержавеющей стали в морском воздухе и если не устраняет, то безусловно задерживает коррозию [5]. В сварных конструкциях стойкость сварных швов несколько хуже, чем самих листов. Это обусловлено отчасти присутствием в сварных швах частиц окислов, которые могут способствовать образованию небольшого количества железа вследствие разложения окислов железа FeO.

Отметим, наконец, что наклеп не оказывает вредного влияния на коррозионную стойкость нержавеющей сталей в морской атмосфере.

На практике часто имеет место контакт нержавеющей сталей с легкими сплавами. Легкие сплавы при контакте с нержавеющей стали играют роль анода и подвергаются, как правило, усиленной коррозии в соляных атмосферах, в особенности, когда отношение площади поверхности нержавеющей стали к поверхности легкого сплава является большим. Поэтому подобного соприкосновения необходимо избегать.

Применение нержавеющей стали в архитектуре вблизи моря дает менее хорошие результаты, чем в конструкциях, находящихся вне морской атмосферы. Например, отмечалось, что сталь с 17% хрома проржавела быстро [3] в зданиях, постро-

енных в Атлантик Сити (США). Сталь 18-8 дала достаточно хорошие результаты, за исключением нижних частей сооружений, которые подверглись точечной коррозии.

В этих условиях еще больше, чем в промышленных атмосферах, важно периодически промывать металл для удаления отложений соли. Очень хорошие результаты были получены при применении стали 18-8 с молибденом.

Б. КОРРОЗИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Коррозия нержавеющей стали в морской воде при полном погружении металла и отсутствии отложений (водорослей, морских организмов и др.) сравнительно невелика.

Коррозионная стойкость в морской воде возрастает с увеличением содержания хрома. Кроме того, добавка никеля значительно повышает коррозионную стойкость, однако трудно сказать, обусловлено ли это собственно влиянием никеля или изменением структуры; в действительности, при одинаковом содержании хрома, аустенитная сталь 18-8 обладает значительно лучшей коррозионной стойкостью, чем ферритная сталь. Это было подтверждено опытами, приведенными Ларабе и Кюр Бич [4] (табл. 26). Опыты показали, что повышение коррозионной стойкости благодаря росту содержания хрома в интервале от 3 до 17,3% может быть при определенных условиях значительно меньшим, чем влияние, которое оказывает добавка никеля. Стойкость аустенитной стали типа 18,8 почти в 20 раз выше, чем ферритной с тем же содержанием хрома, если судить по весовым потерям. Однако, при изучении максимальной глубины точечной коррозии в морской воде установлено, что даже в случае аустенитных сталей необходимо введение молибдена или повышение содержания хрома, чтобы уменьшить глубину точечной коррозии. Эти результаты были получены в особо тяжелых условиях при очень малой скорости потока воды (около 0,5 м/сек), что допускало возможность отложения морских организмов, ускоряющих коррозию. Скорость движения морской воды влияет на поведение нержавеющей сталей. Одна из причин этого явления состоит в том, что движение воды препятствует образованию различных отложений. Так, установлено, что вода, перекачиваемая со скоростью 1,5 м/сек, вызывает значительно меньшую коррозию, чем стоячая (Ларабе). В табл. 27 приведены значения глубины точечной коррозии, возникающей при испытании стали 18-8 с молибденом в течение 13 мес. в морской воде.

Выводы относительно влияния хрома, никеля, молибдена, а также структуры стали на коррозионную стойкость в морской воде, сделанные на основании таких испытаний, подтверждаются другими опытами и наблюдениями и могут быть сформулированы следующим образом: независимо от условий испыта-

Таблица 27

Коррозионная стойкость некоторых сталей в морской воде.
Скорость потока воды 0,3—0,6 м/сек

Содержание элементов, %				Продолжи- тельность годы	Потери мг/дм ² /24 час	Максималь- ная глубина точечной коррозии мм
Cr	Ni	Mo	C			
2,9	—	—	0,08	4,62	14	0,94
6,0	—	—	0,08	4,62	16	2,23
13,1	—	—	0,08	1,56	12	1,48
17,3	—	—	0,10	1,56	9	1,8
18,5	9,0	—	0,05	1,88	0,5	3,3
18,8	10,2	2,7	0,05	5,26	0,4	0,9

Таблица 28

Коррозионная стойкость сталей в морской воде; глубина точечной коррозии (мм) стали 18-8 с Mo в течение 13 месяцев

Несварной лист		Сварной лист	
неподвижная вода	перекачиваемая вода	неподвижная вода	перекачиваемая вода
1,0	0,0	7,4	0,0
2,6	0,1	8,4	0,0
		3,9	0,0
		4,9	0,0

ния стойкость хромистых ферритных сталей тем лучше, чем выше содержание хрома; аустенитные стали более стойки, чем ферритные при одинаковом содержании хрома; добавка молибдена оказывает очень благоприятное влияние, но не делает сталь полностью коррозионноустойчивой (особенно в неподвижной воде).

Следует остановиться еще на одной серии испытаний нержавеющей сталей в морской воде (см. табл. 28, данные Биндера [6]). Как показывают опыты, при определенных условиях аустенитные стали, давая низкий показатель потери веса, могут характеризоваться более глубокой точечной коррозией. Лист нержавеющей стали типа 18-8 толщиной 6 мм оказался перфорированным под действием точечной коррозии через 15 месяцев.

Таблица 28

Коррозионная стойкость некоторых сталей в морской воде
(по данным Биндера) *

Химический состав, %				Продолжи- тельность дни	Потери веса мг/дм ² /24 час.	Максимальная глубина точечной коррозии, мм
Cr	Ni	Mo	C			
13,15	—	—	0,08	568	6,7	1,4
17,28	—	—	0,10	568	5,1	2,5
25,5	—	—	0,08	322	3,0	1,6
18,16	9,23	—	0,08	667	2,45	1,0
18,43	9,41	—	0,07	438	0,7	Листы перфориро- ваны
17,8	12,15	2,9	0,06	438	0,2	1,2
18,78	10,20	2,74	0,05	1923	0,6	1,0
24,03	20,95	—	0,12	643	0,2	0,1
24,03	20,95	—	0,12	988	0,7	Листы перфориро- ваны

* Условия испытаний: проточная вода, толщина листа 6 мм, площадь поверхности 9 дм², состояние после травления.

Несмотря на небольшие потери веса при испытаниях аустенитной стали типа 25-20, один из листов также оказался разрушенным. Результаты испытаний подтвердили благоприятное влияние молибдена; испытания, описанные Кейем и Уоррингтоном [7], были проведены в Нью-Йоркском заливе в очень тяжелых условиях (наличие водорослей и ракушек); спустя три месяца сталь 18-8 была полностью разрушена; сталь 18-8 с молибденом практически не подверглась точечной коррозии. В США были проведены испытания на берегу Северной Каролины в течение 90 дней, которые также показали очень хорошее поведение стали 18-8 с молибденом по сравнению с нержавеющей стали 18-8 и 18-8 с титаном, которые сильно корродировали.

Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость нержавеющей сталей в морской воде невелико. При очень тяжелых условиях (стоячая морская вода, присутствие морских организмов) поверхность, подвергнутая травлению или пескоструйной обработке, обнаруживает большую стойкость, чем полированная: на более грубой поверхности количество коррозионных точек больше, но их глубина значительно меньше. Кроме того, шероховатая поверхность способствует отложению кальциевых солей, оказывающих защитное действие. Напротив,

или больше защищаемой поверхности нержавеющей стали. Когда поверхность менее стойких металлов слишком мала по сравнению с поверхностью нержавеющей стали, коррозия первых настолько ускоряется, что их применение не имеет практического смысла. Ускоренной коррозии при соприкосновении с большими поверхностями нержавеющей стали 18-8 подвергаются небольшие детали из бронзы.

Основываясь на многочисленных практических наблюдениях и опытах, Лак составил таблицу, которая характеризует поведение в морской воде нержавеющей стали в контакте с другими металлами (см. стр. 225).

Перечень металлов, применяемых для службы в морской воде (по Ухлигу [8])

Магний	Никель (активный)
Магниево-цинковые сплавы	Нихром (активный)
Цинк	Желтая латунь
Сталь и электролитическое железо	Бронза типа «амиротек»
Алюминий и дюралюмин	Алюминиевая бронза
Мягкая сталь	Красная латунь
Ковкий чугун	Медь
Чугун	Кремнистая бронза
Нержавеющая сталь с 13% Cr (активное состояние)	Мельхиор
Припой: 50% Pb, 50% Sn	Сплав: 70% Cu, 30% Ni
Нержавеющая сталь 18-8 (активное состояние)	Бронза 88-10 с 2% Zn
Нержавеющая сталь 18-8 Mo (активное состояние)	Бронза 88-6,5 с 3% Zn и 1,5% Pb
Свинец	Никель (пассивное состояние)
Олово	Нихром (пассивное состояние)
Мюнци (бронза)	Монель
Марганцовистая бронза	Нержавеющая сталь 18-8 (пассивное состояние)
Морская латунь	Нержавеющая сталь 18-8 Mo (пассивное состояние)

В. КОРРОЗИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

1. Серная кислота

Коррозионная стойкость нержавеющих сталей в растворах серной кислоты зависит от ряда причин. Данные растворы сами по себе не являются ни сильно окислительными, ни сильно восстановительными; таким образом, достаточно присутствия очень малых количеств окисляющих или восстанавливающих веществ (в растворе), чтобы привести нержавеющие стали в пассивное или активное состояние. Следы некоторых солей и ряда органических веществ могут поэтому оказывать сильное влияние на поведение сталей. Наконец, очень важную роль играет состояние поверхности металла. Когда говорят о химической стойкости нержавеющих сталей в сернокислотных растворах, необходимо точно указать состав коррозионной среды и условия эксплуатации (или испытаний).

Влияние хрома и никеля. Железо и углеродистые стали слабо сопротивляются воздействию сернокислотных растворов. Скорость коррозии железа в 10%-ной серной кислоте¹ при обычной температуре изменяется в зависимости от чистоты металла и условий испытания в пределах от 100 до 4000 мг/дм² за 24 часа. В тех же условиях хром подвергается коррозии со скоростью 10 мг/дм²/24 час, а никель растворяется со скоростью менее 10 мг/дм²/24 час. Эти данные относятся к неаэрированным растворам серной кислоты. Присутствие воздуха сильно увеличивает скорость растворения железа и никеля, причем эта скорость может увеличиться даже в десять раз в холодной 5—10%-ной серной кислоте.

Если хром обладает достаточно высокой стойкостью в разбавленной холодной серной кислоте, то в горячей кислоте он не стоек и подвергается разрушению. В сплаве с железом хром вызывает уменьшение стойкости сплава в серной кислоте; наоборот, никель значительно улучшает химическую стойкость.

Гадфильд [9], изучая стали, содержащие до 32% Cr, установил, что в холодной 10%-ной серной кислоте добавка хрома повышает степень коррозии в отношении приблизительно 1:5 (см. рис. 140). По данным рис. 141 можно видеть, что увеличение содержания никеля до 20—25% оказывает сильное влияние на повышение стойкости; выше этого содержания улучшения химической стойкости практически не наблюдается.

Неблагоприятное влияние хрома и благоприятное влияние никеля на химическую стойкость стали было подтверждено во многих работах. В большинстве из них показано резкое повышение химической стойкости при определенном содержании никеля; последнее различно в зависимости от условий испытания. В неаэрированном холодном 0,5%-ном растворе серной кислоты этот предел составляет 13—15% (по данным Аккермана и Гертлера); в кипящей серной кислоте (29,8%) наиболее благоприятные результаты были получены при содержании никеля 25—35% (по данным Шмидта и Веттерлиха).

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что нержавеющие хромистые стали непригодны для работы в подобных химических средах. Напротив, хромоникелевые аустенитные стали, в особенности стали с добавками молибдена, дают возможность решить большое число проблем, связанных с коррозией под действием серной кислоты.

Химическая стойкость хромоникелевых аустенитных сталей зависит от содержания никеля. Стойкость в холодной разбавленной (5%) серной кислоте возрастает вплоть до содержания никеля 15%. Дальнейшее увеличение содержания никеля не

¹ Указывается весовая концентрация кислоты; 10%-ная серная кислота содержит, следовательно, 100 г H₂SO₄ на килограмм раствора.

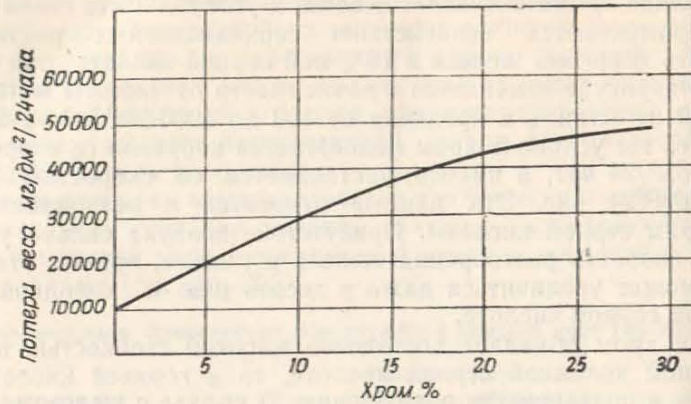


Рис. 140. Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость в холодной 10%-ной серной кислоте (без перемешивания или аэрации) (Гадфильд)

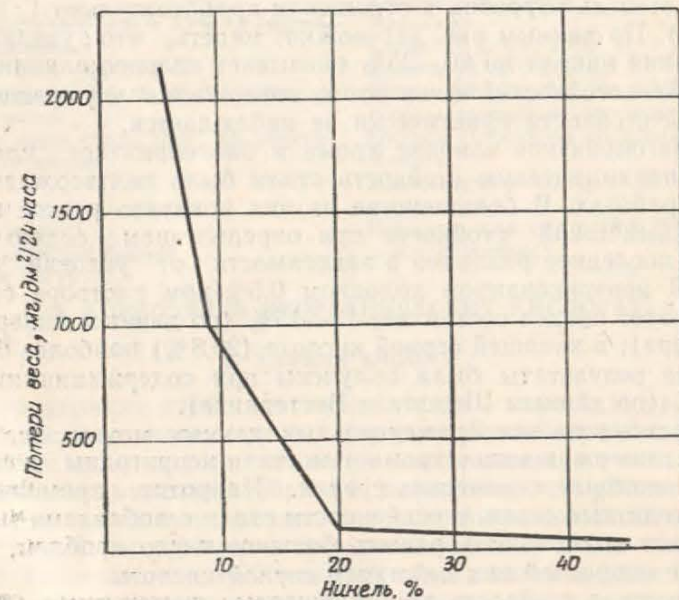


Рис. 141. Влияние никеля на коррозионную стойкость сталей (0,2 ÷ 0,3% С) в холодной 10%-ной серной кислоте (без перемешивания или аэрации)

оказывает влияние (рис. 142, по данным Пилинга и Аккермана [12]). Исследование было проведено на образцах, которые подвергались медленному охлаждению, т. е. термической обработке, неблагоприятной для коррозионной стойкости; по этой причине полученные результаты несколько занижены. Содержание никеля от 15 до 25% является оптимальным; более высокое содержание не улучшает химической стойкости

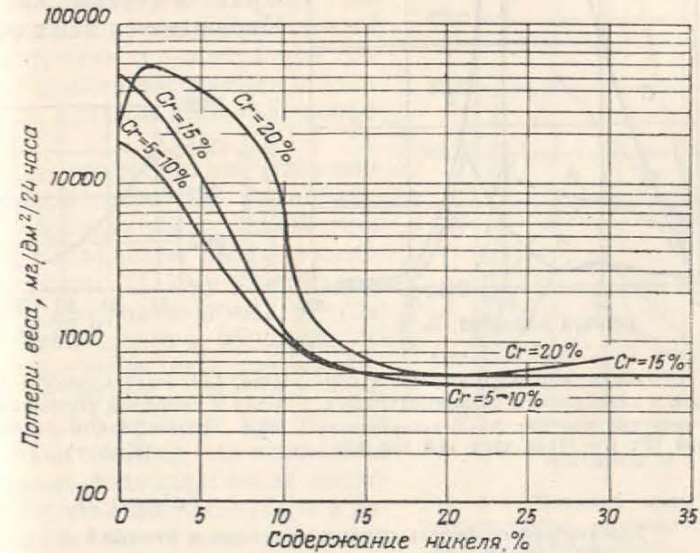


Рис. 142. Влияние никеля на растворимость сплавов железо-хром-никель в 5%-ной серной кислоте при 30°C (Пилинг и Аккерман)

Химическая стойкость хромоникелевых аустенитных сталей типа 18-8 в зависимости от концентрации серной кислоты показана на кривых рис. 143, по данным Монипенни [10]. Можно видеть, что максимальная степень коррозии при 15°C наблюдается при концентрации кислоты около 60%. Интересно отметить, что этот максимум достаточно точно совпадает с минимумом кривой растворимости кислорода в серной кислоте (рис. 144). Возможно, что существует связь между содержанием растворенного кислорода и степенью химического воздействия. Нержавеющие стали приобретают химическую стойкость в сернокислотных средах благодаря пассивации, которая не создается при слишком низком содержании кислорода в растворе.

Влияние молибдена. Молибден в хромоникелевых аустенитных сталях существенно повышает химическую стойкость в рас-

творах серной кислоты. Химическая стойкость самого молибдена значительно выше, чем никеля (см. табл. 29), однако его решающее влияние при сравнительно низком содержании трудно объяснить этой разницей.

Добавка молибдена в железо до 15% не увеличивает химической стойкости в серной кислоте. Наблюдается даже обрат-

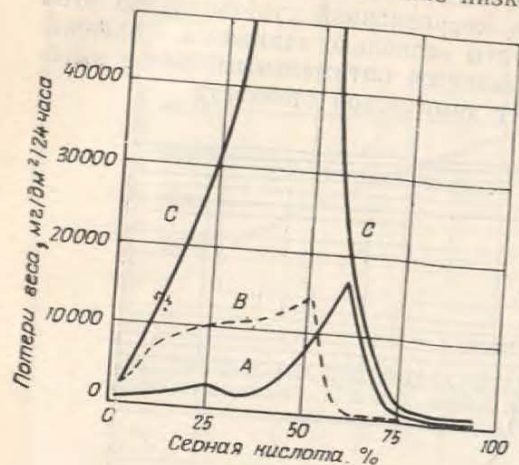


Рис. 143. Скорость коррозии сталей в серной кислоте в зависимости от концентрации: А — сталь типа 18-8 при 15°; В — легированная сталь при 15°; С — сталь типа 18-8 при 40°.

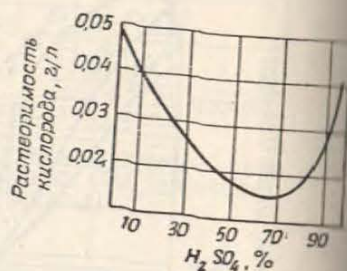


Рис. 144. Растворимость кислорода в холодной серной кислоте при атмосферном давлении (Кифер).

Таблица 29
Химическая стойкость разных металлов в кипящей 10%-ной серной кислоте; продолжительность испытания 24 час. (по Миллеру)

Металл	Потери веса мг. дм ² /24 час
Молибден 99%	53
Медь 99,99%	66
Никель 99,54% (0,4% кобальта)	260
Хром 99,41 (0,14% железа)	5500

ное явление: при содержании около 2—2,5% Мо заметно возрастает степень коррозии. Аналогичное явление наблюдается в железоникелевых сплавах. Добавка до 5% Мо вызывает сильный рост коррозии. При более высоком содержании химическая стойкость улучшается, но даже при 12% сплав с молибденом сильнее корродирует, чем при отсутствии молибдена (рис. 145). Необходимо повысить содержание Мо до 16%, чтобы этот элемент улучшил химическую стойкость сплавов на основе железо—никель—молибден.

Но в случае хромоникелевых аустенитных сталей типа 18-8 или сталей с большим содержанием хрома и никеля добавка молибдена даже в сравнительно малом количестве (от 2 до 4%) оказывает очень сильное влияние на химическую стойкость в серной кислоте. По-видимому, роль молибдена состоит в облегчении пассивации, обусловленной присутствием хрома. Характерно, что при определенной концентрации и температуре создается полная пассивация с практически нулевой степенью коррозии.

Более подробное изучение коррозионной стойкости хромоникелевых аустенитных сталей типа 18-8 с молибденом было проведено Кифером [1]. Ему удалось получить воспроизводимые результаты, депассивируя образцы перед испытанием на коррозию путем погружения в 15%-ный раствор соляной кислоты при 65° на несколько секунд до появления пузырьков водорода; после депассивации образцы промывали в воде и тут же без сушки погружали в коррозионный раствор. При такой методике устраняются все источники нестабильной пассивации.

Следует подчеркнуть необходимость предварительной депассивации при испытаниях на коррозию в серной кислоте. Можно найти литературные данные, указывающие, например, на хорошую коррозионную стойкость сталей 18-8 в холодной серной кислоте при всех концентрациях. Эти результаты были получены при испытаниях без предварительной депассивации и не дают надежных сведений о поведении металла на практике. Достаточно случайного мгновенного повышения температуры, мгновенного контакта с менее стойким металлом, выделяющим водород (железо, цинк), чтобы пассивация была устранена и произошло быстрое разрушение металла. При концентрациях растворов и при температурах, которые будут указаны ниже, действие случайной депассивации тотчас же прекращается после исчезновения депассиватора. Металл снова самопроизвольно пассивируется в серно-кислотной среде, в которую он погружен.

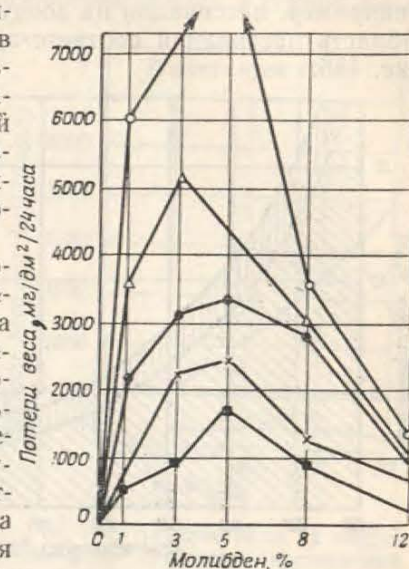


Рис. 145. Влияние молибдена на коррозионную стойкость сплавов железо-никель-молибден в 10%-ной серной кислоте (Миллер):

○ — 5% Ni
 △ — 10% Ni
 ● — 15% Ni
 × — 20% Ni
 □ — 30% Ni

Область пассивации таким образом определяется концентрацией серной кислоты и температурой, при которых агрессивная жидкость сама является пассиватором в отличие от тех случаев, когда пассивация вызывается каким-либо внешним фактором (например, пассивация на воздухе, в травильной ванне и т. д.). Область пассивации соответствует зоне, заштрихованной на рис. 146.

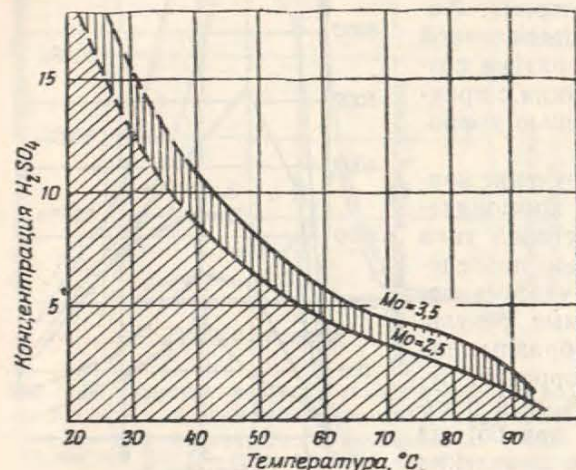


Рис. 146. Кривые, ограничивающие области пассивации аустенитных сталей типа 18-8 с молибденом (Кифер). В зоне, расположенной ниже кривой, металл пассивирован

С ростом содержания хрома выше 18% улучшается химическая стойкость сплавов (табл. 30).

Увеличение содержания никеля также улучшает коррозионную стойкость хромоникелевомолибденовых сталей (см. табл. 30).

Таблица 30

Влияние содержания хрома и никеля на стойкость в кипящей серной кислоте

Химический состав, %			Потери веса, мг/дм ² /24 час при испытаниях в кипящей серной кислоте с концентрацией	
Cr	Ni	Mo	3%	6%
25	8	2,5	800	10000
20	8	2,5	3000	60000
20	8	2,5	3000	60000
20	15	2,5	1200	1500
20	25	2,5	700	800

Влияние меди. Медь усиливает пассивирующее влияние молибдена в нержавеющей хромоникельмолибденовой стали. Добавка меди в эти сплавы позволяет, таким образом, разрешить ряд трудных задач, связанных с коррозией сталей в серной кислоте. Даже в отсутствии молибдена добавка меди существенно улучшает химическую стойкость аустенитной стали типа 18-8. Однако легирование одной только медью не создает все же полной пассивации даже при невысоких температурах и разбавленной кислоте. Характерно, что под влиянием добавок меди степень воздействия серной кислоты различных концентраций становится одинаковой. Как видно из рис. 147, кривая зависимости степени коррозии от концентрации кислоты почти горизонтальна при содержании в стали 2,45% Cu. При большем (чем 2,45%) содержании меди наблюдается одинаковое химическое воздействие в холодном состоянии при всех концентрациях. При 40° химическое воздействие несколько возрастает в 60—70%-ной кислоте, а затем снижается в более концентрированной кислоте (по данным Монипенни).

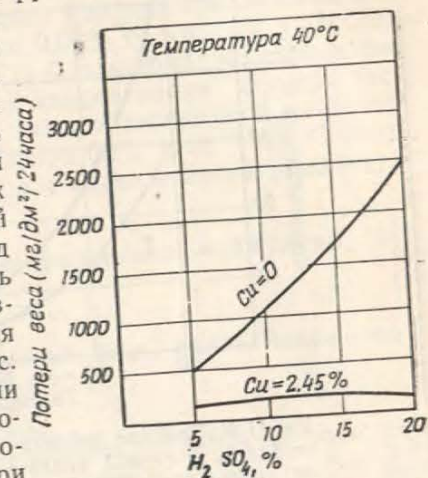


Рис. 147. Влияние меди на коррозионную стойкость аустенитных сталей типа 18-8 в серной кислоте (при 40°) (Монипенни)

Добавка 1,5% Cu в сталь типа 18-8 с 2,5% Mo заметно расширяет область ее применения (рис. 148 и табл. 31).

Таблица 31

Пассивность стали типа 18-8 Mo с добавкой меди в серной кислоте различной концентрации (%)

Температура, °C	Без меди	С 1,5% меди
20	25—35	50—60
50	7,5	15
75	2,5	4,5

Значения, приведенные в табл. 31, были получены в результате длительных испытаний образцов, подвергнутых полировке на наждачной бумаге 0000 и депассивированных в контакте с цинком.

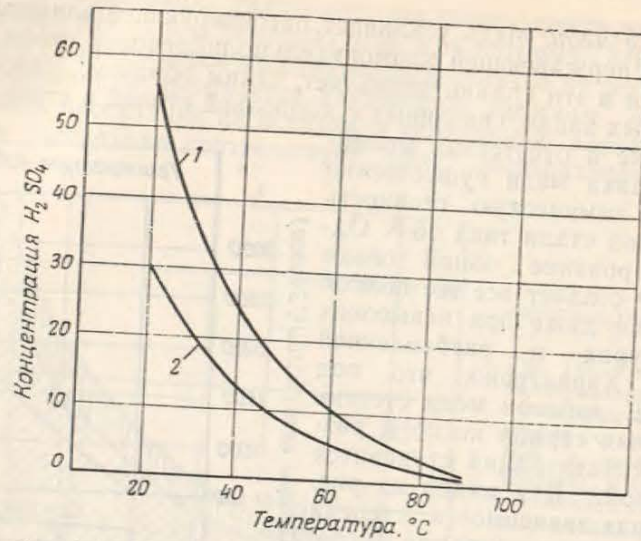


Рис. 148. Влияние добавки 1,5% Cu на коррозионную стойкость в серной кислоте аустенито-ферритной стали, содержащей 20% Cr, 8% Ni и 2,5% Mo. Кривые ограничивают области пассивации (потери ниже 20 мг/дм²/24 час):
1 — сплав с 1,5% Cu; 2 — сплав без меди

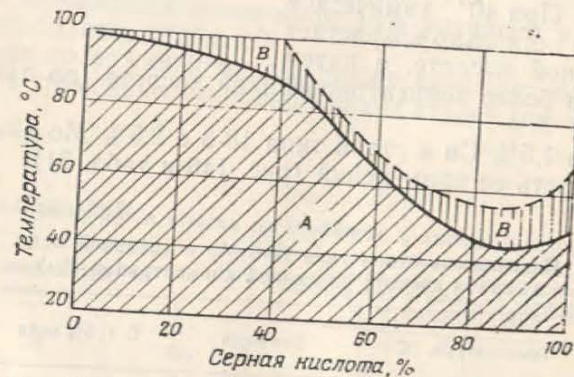


Рис. 149. Область применения сталей 20/25/Mo/Cu (20% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo, 1,5% Cu) в растворах серной кислоты:
A — потери веса — менее 25 мг/дм²/24 час; B — потери веса 25—250 мг/дм²/24 час

Возможность нестабильной пассивации была устранена; поверхность была пассивирована самой сернокислотной средой.

Некоторые фирмы в Европе и США усовершенствовали состав нержавеющей стали для увеличения ее стойкости в серной кислоте. Так, лаборатории фирмы Гольцер предложили еще в 1933 г. сталь следующего состава: 0,03% C, 0,8% Si, 1,2% Mn, 20% Cr, 25% Ni, 4,25% Mo, 1,5% Cu. Сталь обладает стойкостью в холодной серной кислоте любой концентрации (потери веса ниже 25 мг/дм²/24 час.). При 75° область химической стойкости ограничивается концентрацией, равной 50% (рис. 149). Степень коррозии при этой же температуре и более высокой концентрации указана ниже:

При концентрации 70% (55°С по Беме)	скорость коррозии, мг/дм ² /24 час	1100
» » 78% (30°С по Беме)	» » » »	680
» » 97% (66°С по Беме)	» » » »	150

В некоторых случаях сталь может быть также применена в кипящем растворе с концентрацией 30%:

В кипящем растворе серной кислоты	При концентрации его 3%	скорость коррозии, мг/дм ² /24 час	будет	200
» » » 6%	» » » »	» » » »	» »	200
» » » 30%	» » » »	» » » »	» »	330

Химическая стойкость сплавов с высоким содержанием молибдена. Напомним, что существуют три типа никель-молибденовых сплавов:

- Сплав А, содержащий 20—22% Mo, без Cr;
- Сплав В, содержащий 26—30% Mo, без Cr;
- Сплав С, содержащий 16—18% Mo, 15,5—17,5% Cr и 4% W.

Сплав В обладает наилучшей химической стойкостью в сернокислотных средах, он стоек в кипящей серной кислоте с концентрацией до 60%, — степень коррозии при кипячении в серной кислоте ниже 10 мг/дм²/24 час. При концентрации кислоты выше 60% этот сплав можно использовать при температурах до 150°.

Сплавы А и С стойки в кипящей серной кислоте с концентрацией до 50% и при более высокой концентрации до температуры 70°.

Сплав С, содержащий хром, обладает дополнительным преимуществом: повышенной химической стойкостью в сернокислотных средах с добавкой азотной кислоты; этот сплав можно применять и в других средах, помимо серной кислоты.

Влияние примесей в сернокислотных растворах. Сернокислотные растворы, встречающиеся в промышленности, редко бывают чистыми. Они содержат примеси, которые могут оказывать благоприятное или неблагоприятное влияние на коррозионную стой-

кость нержавеющей сталей: одни примеси имеются в технической серной кислоте, другие вносятся при обработке сернокислотными растворами солей, органических веществ. Наконец, очень часто встречаются смеси, в которых, кроме серной, содержатся другие кислоты органического или неорганического происхождения.

Чистая серная кислота, которую можно во Франции получить на предприятиях Рон-Пуленс (стандарт № 20700), имеет следующий состав (в миллионных долях):

свинец — 2; железо — 1; ионы хлора — 1; ионы NO_3 или NO_2 — 1; ионы аммония — 5; мышьяк — 0,1; ионы SO_2 — 0.

В технических кислотах содержание примесей более значительно (в миллионных долях):

свинец — 10; железо — 250; ионы NO_3 и NO_2 — 10; мышьяк — 60.

Среди этих примесей одни усиливают, другие несколько замедляют, а третьи не оказывают никакого влияния на коррозию; некоторые примеси сильно снижают агрессивность кислоты. По данным Дефрану [12], примеси, содержащиеся в серной кислоте, по их влиянию на коррозию можно разделить на: неблагоприятные (ион гипосульфита, органические вещества: желатин, азотистые соединения, серные соединения, растительные вещества); нейтральные (закись железа, свинец, хлориды, соли аммония); благоприятные примеси (окись железа, медь, мышьяк — главным образом трехвалентный).

Влияние солей металлов. Ион железа оказывает замедляющее действие даже на коррозию хромистых сталей, не содержащих никеля. Степень коррозии стали с 12,6% Cr и 0,3% C (после закалки и отпуска) в холодной кислоте с концентрацией 100 г/л и различным содержанием железа приведена в табл. 32 (по данным Монипенни). Наблюдается слабое повышение степени коррозии при небольших добавках сульфата железа. Пассивация происходит только при содержании 20 г/л.

Таблица 32

Коррозия 12%-ной хромистой стали в серной кислоте, содержащей различное количество железа

Сульфат железа, г/л	Потери веса, г/м ² час	Продолжительность испытания
0	5,6	Сутки
5	6,2	»
10	6,6	»
15	7,3	»
20	Не корродируют	36 дней
40	»	»
60	»	»

Влияние иона меди сильнее, чем иона железа. В среде, содержащей 50 г/л серной кислоты, сталь с 13% Cr приобретает полную пассивацию в присутствии 17 г/л сульфата меди (рис. 150). В серной кислоте с концентрацией 100 г/л, необходимое для пассивации содержание сульфата меди превышает 20 г/л. Пассивация аустенитных сталей типа 18-8 создается при меньшем содержании сульфата меди: в холодной кислоте с концентрацией

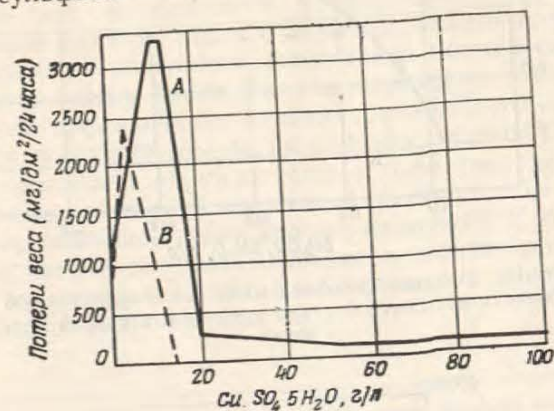


Рис. 150. Влияние добавки сульфата меди на коррозионную стойкость сталей с 13% Cr в растворах серной кислоты (Монипенни):
А — 100 г H_2SO_4 на литр; В — 50 г H_2SO_4 на литр

100 г/л достаточно 0,1 г/л сульфата меди; при кипении пассивация достигается при содержании сульфата меди 0,5 г/л (рис. 151).

Пассивация, создаваемая ионами железа и меди, сохраняется очень длительное время, даже если раствор обедняется этими ионами. Это практически означает, что когда сернокислотная среда, содержащая некоторое количество солей железа или меди, достаточно для пассивации нержавеющей стали, внезапно обедняется этими ионами даже на длительный период времени, пассивация металла сохраняется. Это имеет важное практическое значение для насосных установок, перекачивающих жидкие кислоты, например, в металлургии меди.

Небольшие добавки сульфата церия, серебра или сульфата ртути также вызывают пассивацию стали 18-8. Так, по данным Помей, Вуле и Вери [13], скорость коррозии сталей 18-8 в кипящей 20% серной кислоте, равная 20000 мг/дм²/24 час, при добавлении 0,1% сульфата серебра снижается до 16, 0,1% сульфата ртути — 0,09 и 0,1% сульфата церия — 0,02 мг/дм²/24 час.

Влияние ряда других солей было изучено Кифером. Сульфаты аммония, натрия, железа, марганца и никеля уменьшают сте-

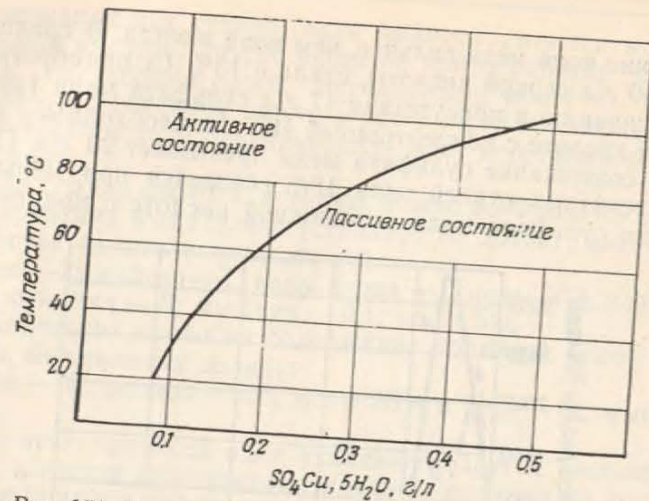


Рис. 151. Влияние сульфата меди на коррозионную стойкость аустенитной стали типа 18-8 в серной кислоте

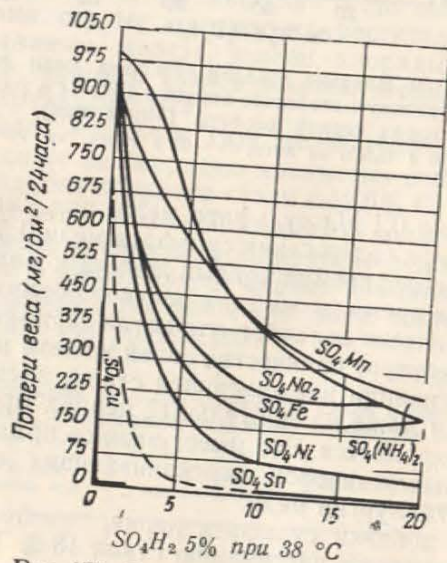


Рис. 152. Влияние примесей различных солей на коррозионную стойкость аустенитных сталей типа 18-8 в серной кислоте (Кифер)

мень коррозии в разбавленной кислоте, но их тормозящее влияние не связано с пассивацией. Сульфат олова, напротив, достаточно энергичный пассиватор, в особенности стали 18-8 Мо (рис. 152, по данным Кифера [11]). В 30%-ной кислоте добавка сульфата железа и никеля вызывает увеличение коррозии, в то время как пассивирующее влияние сульфата олова при этой концентрации сохраняется [14].

Пока еще нет возможности удовлетворительно объяснить пассивирующее влияние некоторых металлических солей. Пассивация в результате окисления может иметь место в случае сульфатов железа, меди и церия. Но эта гипотеза не может объяснить ни очень эффективного влияния сернокислого олова, которое является восстановителем, ни влияния сернокислого ртути.

Влияние мышьяка. Мышьяк часто встречается в качестве примеси в технической серной кислоте. Влияние его на коррозию железа и нержавеющей стали хорошо известно [14]. В случае нержавеющей сталей добавка мышьяка в сернокислотную среду оказывает защитное действие, в особенности в присутствии молибдена, как это видно из табл. 33.

Таблица 33

Концентрация серной кислоты %	Марка сплава	Концентрация мышьяка As ₂ O ₃ , %				
		0	0,2	0,4	0,8	1,2
3	18-8	60000	3000			
3	18-8 Мо	3000	<20			
6	18-8	150000	50000	1700	600	20
6	18-8 Мо	10000	4000		<20	
9	18-8	260000		240000	5000	250
9	18-8 Мо	20000		50	<20	
12	18-8	300000		57000	5500	1300
12	18-8 Мо	25000		200	50	<20

Содержание мышьяковистой кислоты (%), достаточное для пассивации сталей типа 18-8, в кипящем растворе серной кислоты следующее:

	Концентрация (%) H ₂ SO ₄			
	3	6	9	12
Сталь типа 18-8	—	1,2%	>1,2%	>1,2%
Сталь типа 18-8 с молибденом	0,2%	0,8%	0,8%	1,2%

Необходимое для пассивации содержание мышьяковистой кислоты ниже для сталей типа 18-8 с молибденом и медью: достаточно добавить 0,1% мышьяковистой кислоты в кипящий

10%-ный раствор серной кислоты, чтобы полностью устранить коррозию в стали 0,06% С, 20% Сг, 8% Ni, 2,5% Мо, 1,5% Си.

Полная пассивация (потери веса менее 5 мг/дм²/24 час) стали 20% Сг, 25% Ni, 4% Мо и 1,5% Си достигается при добавке

- 0,005% As₂O₃ в кипящий 3%-ный раствор серной кислоты;
- 0,050% As₂O₃ в кипящий 10%-ный раствор серной кислоты;
- 0,100% As₂O₃ в кипящий 20%-ный раствор серной кислоты.

Без добавки мышьяковистой кислоты степень разъедания составляет от 200 до 500 мг/дм²/24 час.

Влияние азотной кислоты. Азотная кислота очень энергично пассивирует нержавеющие стали. При этом существенную роль играет состояние поверхности металла. Например, аустенитная сталь типа 18-8 с полированной (0000) поверхностью требует для пассивации в растворе горячей серной кислоты (с концентрацией от 5 до 60%) добавки азотной кислоты в пределах от 2 до 7%, в то время как для пассивации протравленной поверхности достаточно значительно меньшего количества. Необходимая добавка азотной кислоты тем меньше, чем выше концентрация серной кислоты. Для пассивации полированной поверхности стали 18-8 при 50° С требуется следующая концентрация азотной кислоты:

- приблизительно 7% в растворе серной кислоты с концентрацией от 5 до 15%;
- приблизительно 3,5% в 30%-ном растворе серной кислоты;
- приблизительно 2% в 60%-ном растворе серной кислоты.

Кривые на рис. 153 показывают зависимость степени коррозии стали 18-8 от концентрации серной кислоты с добавкой 2% и 3,5% азотной кислоты при 50°.

Протравленная сталь 18-8 пассивируется значительно легче. Независимо от характера травления (в серной кислоте, в царской водке или в смеси фтористоводородной и азотной кислот) пассивация протравленной поверхности происходит при меньших добавках азотной кислоты. При 50°, независимо от концентрации серной кислоты, достигается полная пассивация при добавлении менее 2% азотной кислоты.

Исходя из этого, можно предположить, что полированная поверхность стали 18-8, которая подвергается определенной начальной коррозии в смеси серной и азотной кислот, может стать пассивной под действием коррозионной среды; она протравливается самой этой средой — смесью серной и азотной кислот. Но на практике опасно рассчитывать на пассивацию металла после некоторого первоначального химического воздействия, так как невозможно заранее предвидеть степень этого начального воздействия. По этой причине необходимо предварительно специально протравливать поверхности.

Добавка молибдена заметно усиливает склонность к пассивации под действием азотной кислоты. Так, например, при 100—110° сталь 18-8 с 2,5% Мо пассивируется в серной кислоте с добавкой всего лишь 0,2% азотной кислоты при концентрации серной кислоты, достигающей 70%. Причем пассивируются одинаково хорошо и протравленные и полированные поверхности.

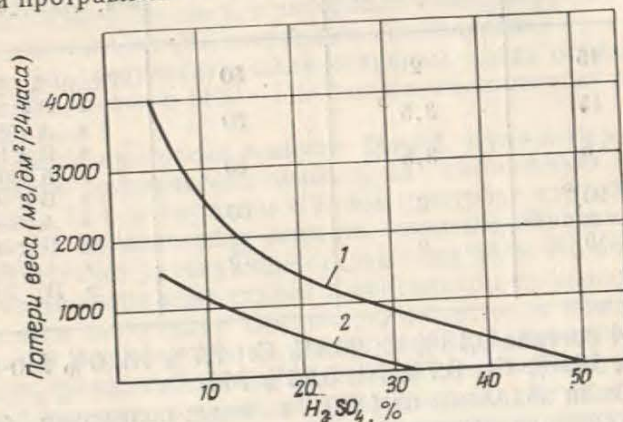


Рис. 153. Влияние добавок азотной кислоты на коррозионную стойкость стали 18-8 в смесях азотной и серной кислот. Сталь 18-8 полированная, температура 50°. Продолжительность испытания 48 час.: 1 — 2% HNO₃; 2 — 3,5% HNO₃.

Дефрану [12] изучал изменение потенциала стали 18-8 с 2,5% Мо в растворах серной кислоты с небольшими добавками азотной кислоты. Он получил определенную стабилизацию пассивированного состояния в серной кислоте плотностью 1,4 при 70° после добавки 0,001% азотной кислоты. Потенциал металла постепенно возрастает при увеличении содержания азотной кислоты от 0,001% до 1% (рис. 154). При произвольной депассивации в контакте с цинком минимальное содержание азотной кислоты, необходимое для получения стабильной пассивации непосредственно после прекращения контакта, составляет 0,2% для серной кислоты плотностью 1,4. Это предельное содержание азотной кислоты, которое обеспечивает стабильность пассивного состояния.

Для повышения склонности к пассивации нет необходимости вводить в сталь 2,5% Мо. Добавка около 0,2% Мо уже облегчает пассивацию. Эта небольшая добавка позволяет получить для полированной поверхности коррозионную стойкость, равную стойкости стали 18-8 без молибдена после травления. В табл. 34 приведены результаты исследования, проведенного на двух сталях.

Таблица 34

Влияние молибдена на пассивацию стали типа 18-8
(составы сталей А и В см. текст)

Концентрация серной кислоты, %	Добавка азотной кислоты, %	Температура, °С	Потери веса, мг/дм ² /24 часа
15	2	50	Сталь А 9000
15	3,5	50	» В < 10
5	3,5	50	» А 750
20	2	50	» В < 10
10	2	75	» А 3300
			» В < 10
			» А 800
			» В < 10
			» А 57000
			» В ₁ 30

Сталь А состава 0,18% С; 20,4% Cr; 7,7% Ni; 0% Мо и сталь В 0,21% С; 19,5% Cr; 6,7% Ni; 0,23% Мо.
Стали были закалены от 1150° в воде; полировка бумагой 0000, депассивация производилась цинком.
Следует отметить, что термическая обработка может оказать сильное влияние на способность к пассивации стали 18-8 с мо-

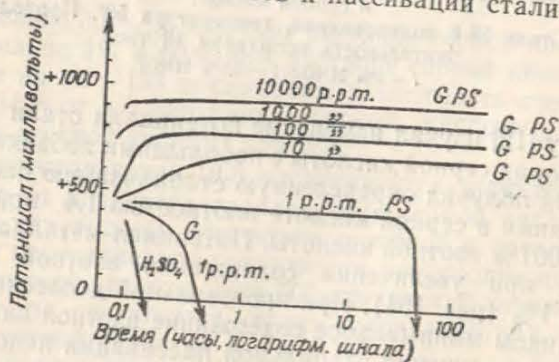


Рис. 154. Влияние увеличения содержания азотной кислоты в серной кислоте плотностью 1,4 на кривые «потенциал — время» сталей типа 18-8 с 2,5% Мо (Дефрану). Температура 70°; G — полированная поверхность; PS — нормальное пассивированное состояние

либденом. Например, металл после сварки без последующего нагрева сохраняет пассивированное состояние при температуре кипения в растворе с добавкой 0,2% азотной кислоты, при концент-

рации серной кислоты, не превышающей 5%; но для пассивации металла в 15%-ном растворе серной кислоты при температуре 100—110° требуется уже 1,5% азотной кислоты, а при той же температуре в 30%-ном растворе серной кислоты недостаточно даже 3,5% азотной кислоты. Кратковременный нагрев зон, прилегающих к сварному шву, в интервале температур 500—800° достаточен для того, чтобы затруднить пассивацию.

Такие же результаты были получены, когда образцы после нормальной закалки с 1100—1150° подвергали отпуску при 700° в течение 30 мин.

Влияние органических веществ. Помей, Вуле и Вери [13] изучали влияние органических веществ на химическую стойкость сталей типа 18-8 в кипящем 8%-ном растворе серной кислоты. Большинство органических веществ, главным образом красителей, препятствует разъеданию сталей типа 18-8, что очень важно при применении этих сталей в красильном производстве. Сюда относятся следующие химические вещества и красители: хинон, кармин, индиго, тионин, нафтоловая синь, метиленовая синь, шафранин, фенолшафранин, блестящая крезоловая синь, хризидин; добавки этих красителей в количестве 0,1% устраняют коррозию стали 18-8 в кипящем 8%-ном растворе серной кислоты. Другие вещества, например, гидрохинон или лейко-индиго не оказывают защитного действия.

Выводы.

1. Мартенситные или ферритные нержавеющие стали и аустенитные стали типа 18-8 недостаточно стойки в растворах серной кислоты.

2. При обычной температуре можно применять стали типа 18-8 Мо при концентрации серной кислоты 20—25% и стали типа 20-25 с молибденом и медью — при всех концентрациях.

3. При 50° можно применять стали типа 18-8 Мо при концентрации кислоты 5—10%, а стали 20-25 с молибденом и медью — вплоть до концентрации 70%.

4. При температуре кипения кислоты стали типа 18-8 Мо стойки только в очень разбавленных растворах (менее 1%), а стали 20-25 с молибденом и медью, хотя они и не окончательно пассивируются при этой температуре, все же можно применять во многих случаях при концентрации до 30%.

5. Сплавы с высоким содержанием молибдена могут быть использованы при концентрации до 60% при температуре кипения; при больших концентрациях кислоты — вплоть до 150°.

6. Присутствие некоторых примесей: солей железа или меди, мышьяка, органических веществ может расширить область применения нержавеющих сталей.

Замечания об испытаниях на коррозию и явлениях неустойчивой пассивации в сернокислотных средах. Нержавеющую

сталь применяют как после химического травления поверхности, так и после полировки и механической обработки. Иногда одинаковые по составу стали получают различную оценку по их коррозионной стойкости из-за различного состояния поверхности образцов при испытании. Кроме того, температура сушки предварительно промытого металла может оказать влияние на его поведение в сернокислотных средах. Ниже приведены примеры, которые дают представление об ошибках, часто допускаемых при испытаниях.

а) Пассивация путем сушки при 80°. Девять пластинок нержавеющей стали типа 18-8 с 2,5% молибдена, депассивированных и отполированных бумагой 0000 (Наварр) после промывки в воде сушили в течение 2 час при 80°, после чего погружали в 50%-ный раствор серной кислоты при 17°. Три пластинки тотчас же подверглись разъеданию; шесть других не обнаружили признаков коррозии по истечении 24 час. С повышением температуры до 50° также не произошло разъедания этих шести пластинок.

При повышении температуры до 85° коррозия резко возрастает и не прекращается после охлаждения до 17°. Неустойчивая пассивация пластинок разрушается при 85° и не восстанавливается после охлаждения.

б) Пассивация путем предварительного травления с последующей промывкой. Шесть пластинок того же металла, предварительно протравленных в 20%-ном растворе серной кислоты при 75°, были промыты, очищены и погружены в 20%-ный раствор серной кислоты при 50°. Одна пластинка прокорродировала, пять остальных оставались неизменными в течение 24 час. (общая продолжительность испытания). Мгновенное соприкосновение с цинковым прутком вызвало коррозию этих пяти пластинок. Напротив, пластинки, свежепротравленные и тотчас же после сернокислотного травления без промежуточной промывки погруженные в сернокислотный раствор, все без исключения подверглись коррозии.

Из этого ясно, что нержавеющая сталь может приобретать в некоторых сернокислотных средах очень нестабильную и неоднородную пассивацию и можно прийти к ошибочным выводам, если проводить испытание без необходимых мер предосторожности. Следовательно, необходимо «активировать» металл перед испытанием на коррозию путем контакта с цинком или алюминием, или предварительным травлением без последующей промывки. Химическая стойкость металла в какой-либо среде может рассматриваться как удовлетворительная только в том случае, если сама среда вызывает или возобновляет пассивацию металла. Если эта химическая стойкость была обусловлена только состоянием поверхности, связанным с предыдущей обработкой, всегда

существует риск случайной депассивации, создающей возможность коррозии, которая не будет подавляться влиянием среды. Не следует все же недооценивать большого практического значения пассивации поверхности, созданной соответствующим предварительным травлением. Если пассивация происходит исключительно под воздействием среды, то она может появиться только после очень сильного начального разъедания и может вызвать изменение среды, связанное с влиянием продуктов растворения металла. Предварительная пассивация, даже нестабильная, может уменьшить это начальное разъедание. В главе «Способы изготовления» будут рассмотрены способы предварительной обработки.

2. Азотная кислота

Хромистые и хромоникелевые нержавеющие стали обладают удовлетворительной химической стойкостью в азотной кислоте. Развитие синтетического производства этой кислоты обусловлено главным образом применением нержавеющей стали в конструкциях абсорбционных башен, теплообменников, трубопроводов, насосов и арматуры.

а) Химическая стойкость хромистых сталей

Влияние содержания хрома, концентрации кислоты и температуры. Железо и углеродистые стали сильно корродируют в разбавленной азотной кислоте. Максимальное разъедание при температуре окружающей среды наблюдается в 30—35%-ной азотной кислоте (плотность 1,2). При более высокой концентрации степень коррозии уменьшается и в кислоте плотностью ~1,4 достигается полная пассивация. По мере роста содержания хрома снижается концентрация азотной кислоты, необходимая для пассивации сплава. Например, при содержании хрома ~8% сталь пассивируется на холоду в 30—35%-ном растворе кислоты (с плотностью 1,2), но подвергается сильному разъеданию в 20%-ном растворе кислоты. При содержании хрома около 14% пассивация создается в 6%-ном растворе кислоты. Чтобы сталь пассивировалась при температуре окружающей среды даже в очень разбавленных растворах азотной кислоты (ниже 1%), необходимо ее легировать 16% Cr (рис. 155).

Повышение температуры не оказывает заметного влияния на пассивацию в разбавленных растворах. Минимальное содержание хрома, необходимое для пассивации сталей в 0,5%-ном растворе азотной кислоты, равно ~16%, независимо от температуры (вплоть до температуры кипения). При содержании хрома 14% сталь пассивируется в 6%-ном растворе азотной кислоты при всех температурах. При температуре кипения степень коррозии, хотя и очень низкая, все же не равна нулю, как и при температу-

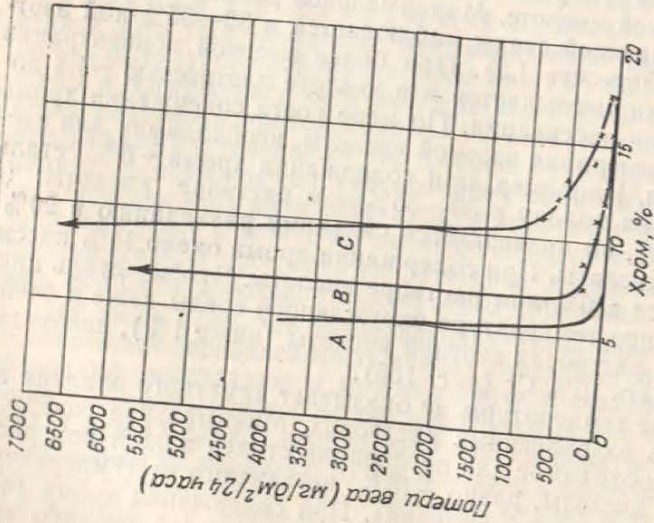


Рис. 155. Влияние содержания хрома на коррозию в 32%-ной азотной кислоте: А — при 15°; В — при 80°; С — при температуре кипения (Монипенни)

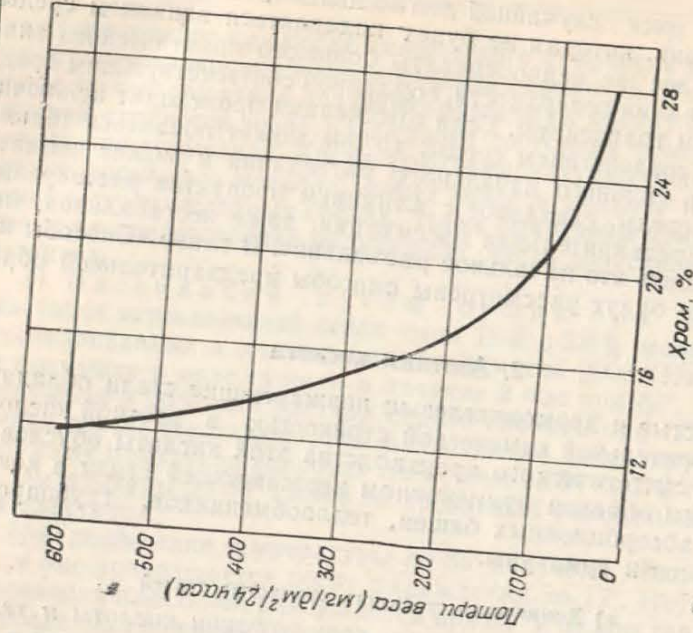


Рис. 156. Влияние хрома на коррозионную стойкость ферритных сталей в 65%-ной азотной кислоте при температуре кипения

рах ниже 70—80°. Скорость коррозии сталей с 16% Cr в кипящих растворах азотной кислоты (по данным Ухлига) зависит от концентрации кислоты:

Так, в 1%-ном растворе HNO ₃	потери	веса	составляют	5,5	мг/дм ² /24 час
в 5%-ном	»	»	»	30	»
в 20%-ном	»	»	»	43	»
в 40%-ном	»	»	»	66	»
в 65%-ном	»	»	»	260	»

Эти данные были получены при испытаниях в течение 240 час., при обновлении кислоты через каждые 48 час. Итак, при содержании хрома около 16% эти стали можно применять в азотной кислоте с концентрацией до 65% и при температурах ниже 110°. Выше этой температуры, соответствующей температуре кипения 50%-ной азотной кислоты, химическая стойкость сталей с 16% Cr может быть недостаточной. С увеличением содержания хрома улучшается химическая стойкость даже и в этих тяжелых условиях. Кривая на рис. 156 показывает, что при повышении содержания хрома с 16 до 30% степень коррозии в кипящей 65%-ной кислоте снижается до 40—50 мг/дм²/24 час.

Влияние термической обработки. Приведенные данные характерны для мягких хромистых сталей (с содержанием углерода менее 0,15%), подвергнутых закалке, но без отпуска. Отпуск (старение) может оказать неблагоприятное влияние, особенно в температурном интервале между 450 и 600°.

Влияние отпуска на коррозионную стойкость стали с 12% Cr в холодном 5%-ном растворе азотной кислоты при продолжительности испытания 48 час. — см. табл. 35.

Таблица 35

Влияние отпуска на коррозионную стойкость 12% Cr стали в 5%-ном холодном растворе HNO₃

Режим термической обработки: закалка от 950° в масло + отпуск при температуре, °C	Потери веса, мг/дм ² 24 час
Без отпуска	120
200	100
500	260
540	5300
600	1530
650	1090
800	490

Снижение коррозионной стойкости после отпуска в интервале 500÷600° можно объяснить образованием и выделением карби-

дов хрома и обеднением хромом твердого раствора, а также влиянием напряжений, создаваемых дисперсными карбидными частицами.

В сплавах с более высоким содержанием хрома (16—30%) наиболее сильное снижение коррозионной стойкости в азотной кислоте вызывает отпуск в интервале 450—500°. Ниже приведены результаты испытания в кипящей 65%-ной азотной кислоте сплава, содержащего 0,03% С и 25% Cr:

Режим термической обработки	Потери веса, мг/дм ² /24 час. (3 периода по 48 час.)
900°, вода	39
900, вода + 475°, 24 час., воздух	234

Наблюдаемая коррозия — межкристаллитная. При снижении содержания углерода до 0,003% уменьшается восприимчивость к коррозии после отпуска при 475°, степень коррозии после такого отпуска только в два раза выше, чем после закалки от 900°; это говорит о том, что снижение коррозионной стойкости в азотной кислоте после отпуска при 450—500° связано с присутствием углерода. Температура закалки в пределах от 800 до 1000° не оказывает влияния, когда речь идет о сталях, содержащих менее 0,15% углерода. Однако после закалки с более высоких температур, стали, содержащие 16—30% хрома, подвергаются заметной коррозии; это относится к сталям, содержащим заметное количество углерода, коррозия почти отсутствует при содержании углерода около 0,003% (см. раздел «Межкристаллитная коррозия»).

В табл. 36 приведены результаты испытания стали с 25% Cr в 65%-ной кипящей азотной кислоте.

Таблица 36

Влияние термической обработки стали с 25% Cr на коррозию в 65%-ной HNO₃

Режим термической обработки	Содержание углерода, %	Потери веса мг/дм ² 24 час
900°, вода	0,040	39
То же	0,003	42
1200°, вода	0,040	901
То же	0,003	81

Хромистые стали широко применяются в производстве азотной кислоты; наиболее распространена сталь, содержащая 16—18% Cr. В особо тяжелых условиях применяются также стали, содержащие 25—30% Cr.

б) Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей

В некоторых случаях, когда вязкость ферритных сталей оказывается недостаточной (требуется глубокая вытяжка, особые виды сварки и др.), а также для работы в особо агрессивных средах (кипящая концентрированная азотная кислота), применяют аустенитные стали типа 18-8 или стали с еще большим содержанием хрома и никеля¹. Никель, по-видимому, оказывает на коррозионную стойкость в азотной кислоте главным образом косвенное влияние, как элемент, стабилизирующий аустенит. Коррозионная стойкость сплава с аустенитной структурой в кипящей концентрированной азотной кислоте значительно выше, чем сплава с ферритной структурой при одинаковом содержании хрома. Данные табл. 37 показывают, что при данном содержании хрома хромоникелевые аустенитные стали обладают лучшей коррозионной стойкостью, чем ферритные (по данным Ухлига).

Таблица 37

Сравнение коррозионной стойкости нержавеющей ферритных и аустенитных сталей*

Хромистые ферритные стали (<0,1% С)		Аустенитные хромоникелевые стали (0,1% С)		
хром %	потери веса мг/дм ² /24 час	хром %	никель %	потери веса мг/дм ² /24 час
18	140	18	8	50
20	100	—	—	—
24	66	25	12	44
		25	20	37
30	44	—	—	—

* Испытания в кипящей 65%-ной азотной кислоте; 3—5 периодов по 48 час.

Коррозия ферритных сталей с 18% Cr в кипящей 65%-ной азотной кислоте составляет 140 мг/дм²/24 час, а аустенитных сталей типа 18-8—50 мг/дм²/24 час. Приведенные данные относятся к металлу, подвергнутому правильной термической обработке; ферритные стали должны быть закалены с охлаждением на воздухе после нагрева при 800—900°, аустенитные — закалены в воде с 1050—1150°. Кипящие растворы азотной кислоты могут вызвать межкристаллитную коррозию у нестабилизированных

¹ Заметим, однако, что в Европе применяют стали типа 18-8 даже в случаях, когда с успехом могут быть использованы ферритные стали без никеля. Очень хорошая обрабатываемость этих сталей часто компенсирует их высокую стоимость.

аустенитных сталей, которые были неправильно термически обработаны или подверглись сварке.

Марганец и азот, содержащиеся в аустенитных сталях, не оказывают влияния на их коррозионную стойкость; рост содержания углерода выше 0,10% несколько увеличивает степень коррозии; влияние кремния явно неблагоприятное (см. табл. 38).

Таблица 38

Влияние примесей в аустенитной стали типа 18-8 на ее стойкость в кипящей 65%-ной HNO_3 (3 периода по 48 час.) [15]

Содержание примеси %	Весовые потери мг/дм ² /24 час	Примечание
0,02 C	57	1% Mn
0,05 C	46	
0,07 C	53	
0,10 C	68	0,3% Si
0,14 C	77	0,03% N
0,04 N ₂	44	0,06% C
0,07 N ₂	44	
0,12 N ₂	46	
0,15 N ₂	44	0,4% Si
0,59 Mn	49	0,7%—1,55% Mn
1,10 Mn	50	0,06% C
1,49 Mn	46	
2,25 Mn	55	
2,46 Mn	48	0,04% N
0,36 Si	44	0,3% Si
0,70 Si	73	0,06—0,1% C
0,96 Si	150	
		0,04% N
		0,7—1,49% Mn

Наконец, присутствие в стали 18-8 молибдена, который оказывает очень благоприятное влияние на коррозионную стойкость в большинстве агрессивных сред, оказывается нежелательным в случае коррозии в кипящих концентрированных растворах азотной кислоты. Так, например, добавка 2—3% Мо в сталь 18-8 увеличивает в два раза степень коррозии в кипящей 65%-ной азотной кислоте; это относится и к стали, закаленной от 1150° с быстрым охлаждением, т. е. когда молибден находится в твердом растворе и не образует новую фазу (например, σ -фазу).

в) Влияние примесей, содержащихся в растворах азотной кислоты

В растворах азотной кислоты могут находиться в небольшом количестве ионы хлора, которые имеются в воде, используемой для изготовления синтетической кислоты. Когда это количество превышает 0,1 г/л, химическая стойкость нержавеющей стали

мало изменяется. Но если азотная кислота содержит значительное количество соляной кислоты, как например в случае приготовления кислоты из нитратов, химическая стойкость нержавеющей стали становится посредственной даже в холодной кислоте. В этих средах стали типа 18-8 с молибденом более стойки, чем сплавы без молибдена.

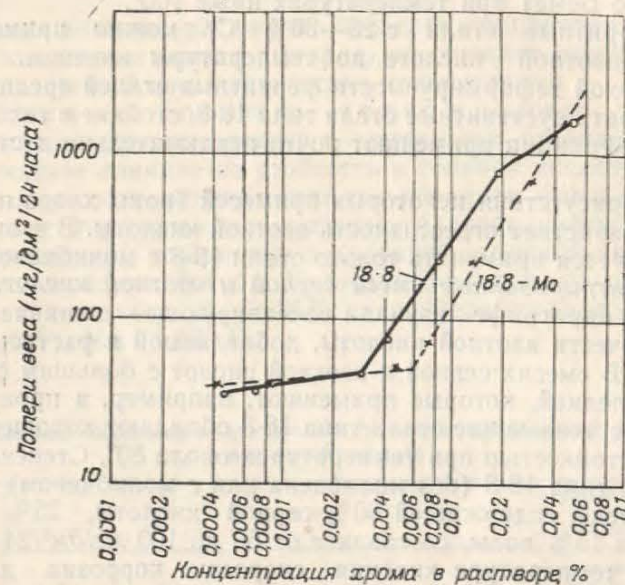


Рис. 157. Влияние примеси хрома, растворенного в 65%-ной кипящей азотной кислоте, на коррозионную стойкость стали 18-8

Некоторые ионы металлов усиливают коррозионную стойкость нержавеющей сталей, другие ускоряют коррозию. По данным Монипенни [16], ионы железа и меди снижают степень коррозии стали с 12% хрома в азотной кислоте. Присутствие солей хрома, напротив, усиливает агрессивность азотной кислоты [17]. На рис. 157 показано, что степень коррозии стали 18-8 в кипящей 65%-ной азотной кислоте возрастает в отношении 1:12 при введении в раствор 0,02% ионов хрома.

Следовательно, при проведении лабораторных испытаний на коррозию в азотной кислоте должно быть выбрано такое отношение поверхности металла к объему жидкости, чтобы концентрация ионов хрома, которая увеличивается вследствие коррозии образцов, не превысила определенного критического содержания. Например, в случае испытания сталей 18-8 в кипящей 65%-ной азотной кислоте в течение 48 час. при объеме кислоты,

равном 600 см^3 , поверхность испытываемых пластинок не должна превышать $50\text{--}100 \text{ см}^2$. Понятно также, что необходимо обновлять раствор кислоты при длительных испытаниях.

Выводы.

1. Ферритные стали с 16—18% Cr можно применять в азотной кислоте с концентрацией до 65% (плотность кислоты 40—42° по Беме) при температурах ниже 100°.

2. Ферритные стали с 25—30% Cr можно применять в 65%-ной азотной кислоте до температуры кипения. Однако ввиду плохой деформируемости ферритных сталей предпочитают использовать аустенитные стали типа 18-8, стойкие в тех же условиях. Во Франции применяют почти исключительно аустенитные стали.

3. В присутствии некоторых примесей (ионы хлора и хрома) сильно возрастает агрессивность азотной кислоты. В этом случае рекомендуется применять только стали 18-8 с молибденом.

Концентрированные смеси серной и азотной кислот. В предыдущем параграфе изучали пассивирующее влияние небольших количеств азотной кислоты, добавляемой в растворы серной кислоты. В смесях серной и азотной кислот с большим содержанием последней, которые применяют, например, в производстве пороха, нержавеющие стали типа 18-8 обладают хорошей коррозионной стойкостью при температурах около 80°. Степень коррозии стали типа 18-8 (без молибдена или с молибденом) в агрессивной среде, содержащей 60% серной кислоты, 25% азотной кислоты и 15% воды, составляет от 50 до $100 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$ при 80°. При температуре кипения скорость коррозии достигает $250\text{--}500 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$ у сталей 18-8 с молибденом и значительно выше у сталей 18-8 без молибдена.

Как правило, аустенитные стали с молибденом обеспечивают надежную работу в смесях серной и азотной кислот, причем коррозионная стойкость сохраняется даже в случае поглощения смесью кислот атмосферной влаги (серная и азотная кислоты очень гигроскопичны).

3. Соляная кислота

1. Стали типа 18-8. Соляная кислота разъедает нержавеющие хромистые и аустенитные стали типа 18-8. Однако коррозия сталей 18-8 идет медленнее при не очень высоких температурах и в разбавленных растворах, особенно если в состав стали входят Cu или Mo или одновременно оба эти элемента. Например, потери веса при 40° ($\text{мг/дм}^2/24 \text{ час}$), составляют:

Сталь	Концентрация соляной кислоты, %		
	0,5	1,0	5
18-8	500	600	1200
18-8 + 2% Cu	200	300	300
18-8 + 3,5% Mo	<20	<20	1200

Как в случае коррозии в серной кислоте, присутствие молибдена вызывает почти полную пассивацию при определенной концентрации соляной кислоты. Выше этой критической концентрации (2—3% при 20°, 1% при 50° и 0,5% при 75°) степень коррозии стали с молибденом приближается к коррозии стали без молибдена.

Добавка меди не расширяет пределов концентраций, создающих полную пассивацию металла, но снижает степень коррозии, когда превзойдена критическая концентрация

2. Стали с большим содержанием никеля. Увеличение содержания никеля в аустенитных сталях оказывает благоприятное влияние на стойкость в соляной кислоте. Сочетание благоприятного влияния никеля с влиянием молибдена и меди позволяет получить сталь, которая обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью в холодной соляной кислоте при всех концентрациях. В табл. 39 показано влияние увеличения содержания никеля с 8 до 25% на свойства стали, содержащей 20% Cr, 2,5% Mo и 1,5% Cu.

Таблица 39

Влияние никеля на коррозионную стойкость аустенитной стали в соляной кислоте

Обозначение стали	Состав, %					Потери веса в соляной кислоте $\text{мг/дм}^2/24 \text{ час}$	
	С	Cr	Mo	С	Ni	холодная 36%-ная кислота	холодная 18%-ная кислота
A	<0,1	20	2,5	1,5	8	5500	500
B	<0,1	20	2,5	1,5	11	4500	500
C	<0,1	20	2,5	1,5	15	2200	140
D	<0,1	20	2,5	1,5	25	1000	35
E	<0,1	20	4,5	1,5	25	50	20

Сталь E, с 25% Ni, в которой содержание молибдена повышено с 2,5 до 4,5%, характеризуется наибольшей коррозионной стойкостью. Как показывает опыт, дальнейшее повышение содержания молибдена до 7% не оказывает существенного влияния; в то же время подобный сплав очень трудно обрабатывается.

Температуры, при которых весовые потери стали E составляют менее $100 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$ при концентрации

20° — при всех концентрациях соляной кислоты;
50° — в 4%-ной соляной кислоте;
75° — в 1,5%-ной соляной кислоте;
температура кипения — в 0,5% соляной кислоте.

Для применения в холодной соляной кислоте можно использовать стали типа: 20% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo, 1,5% Cu; однако при повышенной температуре эти стали оказываются нестойкими.

3. Никель молибденовые сплавы. Наиболее высокой коррозионной стойкостью в холодных и горячих (даже при температуре кипения) солянокислотных средах обладают сплавы на основе никеля, содержащие от 18 до 32% Mo; в табл. 40 приводятся составы подобных сплавов.

Таблица 40

Химический состав (%) коррозионностойких никельмолибденовых сплавов

Обозначение	C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe	W	Никель
A	<0,12	<1	<3	20—22	<1	18—20	—	Остальное
B	<0,12	<1	<1	26—30	<1	4—7	—	»
C	<0,12	<1	<1	16—18	15,5—17,5	4,5—7	4,25	»

Высокое содержание хрома в сплаве C определяет его стойкость также и в окислительных средах. Сплавы A и B с малым содержанием хрома и более богатые молибденом, обладают большей стойкостью в солянокислотных средах, но низкой — в азотнокислотных. Как видно из рис. 158, сплав B с 26—30% Mo сохраняет свою стойкость в соляной кислоте при всех концентрациях и любых температурах. Сплав A с 20—22% Mo обладает хорошей стойкостью при всех концентрациях 70°, но недостаточно стоек при температуре кипения при концентрации выше 2%. Сплав C, содержащий хром, менее стоек и не рекомендуется для применения в горячих средах.

Для придания этим сплавам коррозионной стойкости необходима термическая обработка — закалка с 1120—1200°, которую следует проводить после сварки. Снижение коррозионной стойкости этих сплавов даже при кратковременном нагреве в интервале от 600 до 900°, вероятно, обусловлено выделением интерметаллической никельмолибденовой фазы.

Влияние примесей в кислоте. Присутствие солей в растворах соляной кислоты, и особенно солей железа и меди, вредно отражается на коррозионной стойкости нержавеющей сталей. В присутствии этих примесей металл становится восприимчивым к точечной коррозии в то время, как в сернокислотных растворах присутствие железа или меди оказывало защитное действие. Поэтому рекомендуется в конструкциях, применяемых для работы в солянокислотных растворах, избегать поверхностных углублений, в которых могут концентрироваться продукты пер-

воначального слабого разъедания металла, вызывая значительную местную коррозию.

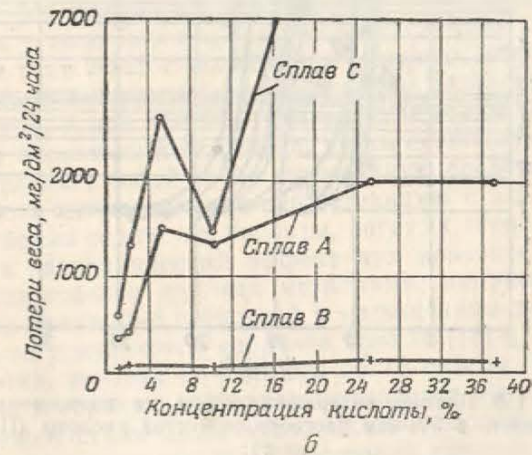


Рис. 158. Скорость коррозии сплавов типа «гастеллой»:

а) в аэрированной соляной кислоте при 70°; б) в кипящей соляной кислоте

Выводы 1. Для работы в холодной разбавленной (до 2%) соляной кислоте можно применять нержавеющие стали типа 18-8 + Mo.

2. В холодной соляной кислоте любой концентрации и в разбавленной горячей кислоте можно применять нержавеющие стали типа 20-25 с молибденом и медью.

3. В соляной кислоте любой концентрации и при всех темпе-

ратурах рекомендуется применять никельмолибденовые сплавы. Применение этих сплавов позволяет избежать загрязнения обрабатываемой продукции даже при концентрациях и температурах, указанных в п. 1 и 2.

4. Различные неорганические кислоты

Сернистая кислота. В холодных растворах сернистой кислоты хромистые ферритные стали и хромоникелевые аустенитные ста

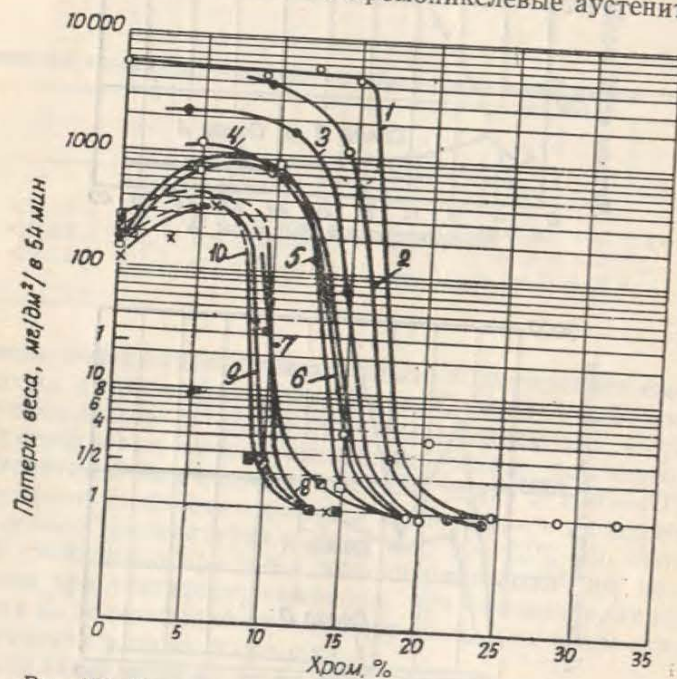


Рис. 159. Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость в 5%-ном растворе сернистой кислоты (Пиллинг):

1 — железо — хром	6 — 35%Ni + Cr
2 — 1%Ni	7 — 50%Ni + Cr
3 — 3%Ni	8 — 70%Ni + Cr
4 — 13%Ni	9 — Ni — Cr
5 — 24%Ni	10 — 82%Ni + Cr

ли обладают хорошей коррозионной стойкостью. Содержание хрома, при котором достигается высокая коррозионная стойкость, составляет от 15 до 20% (рис. 159). На практике растворы сернистой кислоты всегда содержат примесь серной кислоты. В этом случае следует отказаться от хромистых ферритных сталей и применять, в зависимости от условий, аустенитные стали типа 18-8, 18-8+Mo или 20-25+Mo, Cu.

Сталь 18-8 без молибдена обладает исключительной коррозионной стойкостью в холодных средах и подвергается очень слабой коррозии при 100° (холодные насыщенные растворы, испытание в автоклаве). Выше этой температуры применение такой стали становится невозможным.

Напротив, в газообразных средах, образующихся при обжиге серного колчедана, можно применять эту сталь только при температуре выше точки росы.

Сталь 18-8 с молибденом можно применять в растворах сернистой кислоты при температурах от 100 до 200°, при давлении до 20 кг/см². В этих условиях сталь обладает хорошей коррозионной стойкостью и сохраняет ее при работе в газах, образующихся при обжиге серного колчедана при температурах ниже точки росы. Следует остерегаться при этих условиях конденсации жидкости, богатой серной кислотой, в которой стали без молибдена являются нестойкими. Растворы сернистой кислоты, применяемые в бумажной промышленности, также содержат некоторое количество серной кислоты и продукты обработки древесины, например соли кальция. В этих условиях коррозионная стойкость стали 18-8 без молибдена недостаточна и рекомендуется применять стали с молибденом. В некоторых случаях следует применять стали типа 20-25 с молибденом и медью; в присутствии серной кислоты в количестве, превышающем несколько десятых долей процента, и при высокой температуре стали 18-8 с молибденом могут оказаться нестойкими; смесь серной и сернистой кислот представляет собой особо агрессивную среду, так как сернистая кислота депассивирует нержавеющую сталь.

В растворах сернистой кислоты, богатых серной кислотой, наблюдается гальванический эффект при контакте нержавеющей стали с некоторыми другими металлами; например, при соприкосновении стали 18-8 с бронзой в насыщенном растворе при 50° значительно усиливается коррозия бронзы [18].

Напротив, контакт со свинцом более опасен для нержавеющей стали; в горячих растворах начинается быстрое разедание нержавеющей стали даже марки 20-25 с молибденом и медью. Свинец широко используют в растворах сернистой кислоты, богатых серной кислотой; в подобных случаях необходимо тщательно избегать контакта между нержавеющей сталью и свинцом. Это влияние свинца, вероятно, можно объяснить образованием слоя сульфата, который играет роль катода по отношению к нержавеющей стали [19].

Следует подчеркнуть, что промышленные растворы сернистой кислоты легко вызывают межкристаллитную коррозию аустенитных сталей, обработанных на восприимчивость. Следовательно, в этих средах следует применять стали, невосприимчивые к межкристаллитной коррозии, особенно если нет возможности прове-

сти термическую обработку после горячей обработки и сварки.

Фосфорная кислота. Характер воздействия растворов фосфорной кислоты на нержавеющие хромистые и на аустенитные стали типа 18-8 недостаточно ясен. Результаты лабораторных испытаний иногда оказываются противоречивыми и выбор марки стали не может быть сделан без длительной практической проверки. Иногда небольшие колебания в содержании примесей, находящихся в кислоте, или изменения состояния поверхности металла приводят к ухудшению стойкости стали. Необходимо систематическое изучение факторов, определяющих пассивное или активное состояние нержавеющих хромистых сталей и сталей типа 18-8 в растворах фосфорной кислоты. Однако можно сказать, что среди примесей, содержащихся в технической фосфорной кислоте, получаемой из фосфатов, наиболее сильное влияние оказывает плавиковая кислота¹.

При этих условиях в холодных растворах очень слабой концентрации можно применять хромистые стали, а также стали типа 18-8. Отметим, что существуют сорта фосфорной кислоты, получаемые из фосфатов, содержащие очень незначительное количество плавиковой кислоты, так как основная ее часть удаляется в результате добавки порошка кремния (улетучивается в виде кремнефтористой кислоты).

Добавка **молибдена** в стали типа 18-8, применение более легированных аустенитных сталей типа 20-25 с молибденом и медью или сплавов с высоким содержанием молибдена позволяют решить проблемы коррозионной стойкости при изготовлении и применении фосфорной кислоты.

Независимо от состава стали, должны быть приняты следующие меры для повышения химической стойкости.

Поверхность металла должна быть тщательно отшлифована или отполирована; при применении нестабилизированных сталей после сварки необходим повторный нагрев. Следует избегать образования отложений любого рода. Некоторые вещества, используемые для фильтрации, например древесный уголь или инфузорная земля, проходя через фильтры и отлагаясь на поверхности, вызывают усиленную коррозию.

При соблюдении мер предосторожности нержавеющие стали можно применять в растворах ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) при следующих условиях (потери веса меньше $25 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$).

Сталь типа 18-8 — в холодном растворе с концентрацией 5—10%. Эта сталь не рекомендуется в присутствии даже слабых следов плавиковой кислоты.

¹ Присутствие в фосфорной кислоте кислот фосфора с меньшей валентностью может оказать восстановительное действие, депассивировать металл и таким образом способствовать коррозии.

Сталь типа 18-8 с молибденом — в холодном растворе любой концентрации; при концентрации до 50% при 100°; при концентрации до 25% при температуре кипения.

Сплавы типа 20-25+Mo+Cu — в холодном растворе при всех концентрациях; при всех концентрациях до 100°; при концентрации до 85% при кипении.

Никельмолибденовые сплавы. Среди трех рассмотренных сплавов этого типа наилучшей химической стойкостью обладает сплав с 30% молибдена, причем в определенных условиях, например, при концентрации 100% и очень высокой температуре он обладает более высокой химической стойкостью, чем стали типа 20-25+Mo+Cu. Следует подчеркнуть, что химическая стойкость этого сплава при температуре кипения выше в концентрированной, чем в разбавленной кислоте. Отметим, что в присутствии примесей окислителей (азотной кислоты, солей железа) сплав с 60% Ni и 30% Mo обладает посредственной химической стойкостью.

Все названные выше стали и сплавы, за исключением стали 18-8, обладают одинаковой химической стойкостью в присутствии небольших количеств серной и плавиковой кислот.

При изготовлении фосфорной кислоты из фосфатов образуется сульфат кальция, присутствие которого усугубляет условия коррозии, так как сульфат кальция может оказывать абразивное воздействие и вызывает необходимость применения сплава типа 20-25+Mo+Cu в условиях концентраций и температур, при которых обычно сталь 18-8 с молибденом является достаточно стойкой.

Аналогично действие метафосфорной кислоты, которая при 100° превращается в ортофосфорную. Обычно пиррофосфорная кислота вызывает более сильную коррозию, чем ортофосфорная; еще более сильную коррозию вызывает тетрафосфорная кислота, в которой стали 18-8 с молибденом можно применять только до 60°, а стали типа 20-25-Mo-Cu — до 120°.

Другие неорганические кислоты. Растворы борной кислоты практически не оказывают влияния на нержавеющие стали. Даже мартенситные стали с 13% Cr стойки в растворах борной кислоты до 100°. При температуре кипения степень коррозии стали с 13% Cr в насыщенном растворе борной кислоты равна приблизительно $100 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$. Когда содержание хрома превышает 16%, химическое воздействие становится минимальным даже при этой концентрации и температуре.

Разбавленные (до 10%) растворы хромовой кислоты не воздействуют на нержавеющие стали, если температура не превышает 60°. Мартенситные стали с 13% Cr обладают в этом случае такой же химической стойкостью, как и аустенитные стали 18-8. При температуре кипения степень коррозии стали с 13% Cr и

стали типа 18-8 с молибденом или без него *составляет около 100—200 мг/дм²/24 час.

В кислоте, содержащей 50% CrO₃, нержавеющие стали с 13% Cr и стали типа 18-8 имеют посредственную химическую стойкость, если температура превышает 40°. При 20° степень коррозии составляет около 50 мг/дм²/24 час.

Ферритные хромистые и аустенитные стали типа 18-8 обладают низкой химической стойкостью в разбавленных растворах плавиковой кислоты даже при комнатной температуре, но в присутствии окислителей, например азотной кислоты, химическая стойкость этих сталей становится значительно выше. В растворе, содержащем 20% азотной и 5% плавиковой кислоты, степень коррозии при комнатной температуре равна ~200 мг/дм²/24 час.

Аустенитные сплавы типа 20-25 + Mo + Cu имеют значительно более высокую стойкость; по данным Люса [20], степень коррозии этих сплавов имеет следующие значения (выраженные в мг/дм²/24 час):

Температура, °C	Концентрация HF		
	5%	15%	25%
20	20	30	20
50	60	80	100
80	60	100	150

Отметим, что нержавеющие стали стойки при обычной температуре в концентрированной плавиковой кислоте, содержащей 60—70% HF.

Г. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

Уксусная кислота. Аустенитные стали типа 18-8 и 18-8 с молибденом широко применяют в производстве уксусной кислоты и во всех средах, содержащих эту кислоту. Ими заменяют другие металлы, например медь, которая теряет стойкость в насыщенных воздухом растворах.

Если принять в качестве критерия коррозионной стойкости потери веса, равные 25 мг²/дм/24 час, то можно наметить следующие границы применения аустенитных сталей в растворах уксусной кислоты:

Концентрация кислоты, %	Максимальная температура применения сталь 18-8	
	Сталь 18-8	Сталь 18-8 + Mo
20	кипение	кипение
20—50	80°C	»
50—100	80°C в 100%-ной кислоте	»

При температуре кипения степень коррозии равняется 130 мг/дм²/24 час.

По кривым рис. 160 видно влияние молибдена [21]; коррозионная стойкость в кипящей уксусной кислоте повышается с увеличением содержания молибдена. Добавка молибдена устраняет точечную коррозию, часто возникающую у сталей типа 18-8 в кипящих растворах уксусной кислоты.

В том случае, когда нельзя допускать загрязнения среды частицами металла, рекомендуется применять стали типа 18-8 в кислоте с концентрацией 5—10% при температуре кипения, а при концентрации выше 50% необходимо применять стали 18-8, содержащие от 2 до 3% Mo. В кипящих растворах уксусной кислоты с концентрацией выше 50% следует применять аустенитные стали 18-8, содержащие Mo и Cu, например сталь состава: 20% Cr; 25% Ni; 4% Mo; 1,5% Cu. Эту сталь применяют также в некоторых особо агрессивных средах, например в кипящих концентрированных

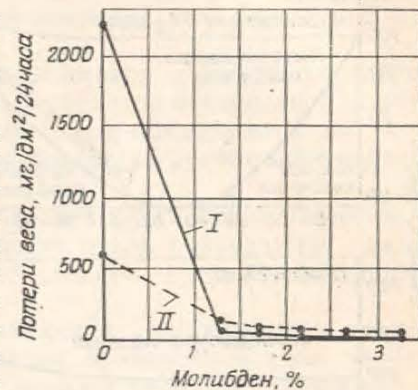


Рис. 160. Влияние молибдена на коррозионную стойкость стали 18-8 в кипящей 80% (I) и 96% (II) уксусной кислоте (Ухлиг)

растворах уксусной кислоты, содержащих серную кислоту в количестве нескольких десятых долей процента или значительное количество муравьиной кислоты. За исключением этих крайних случаев, в кипящих растворах уксусной кислоты успешно применяется сталь типа 18-8 с молибденом.

В парах уксусной кислоты выше точки росы сталь 18-8 обладает очень хорошей химической стойкостью и не требуется добавки молибдена, даже если температура достигает 600°.

Хромистые ферритные нержавеющие стали без никеля находят ограниченное применение в растворах уксусной кислоты даже в случае, когда содержание хрома достигает 25%. Эти стали подвергаются коррозии даже в разбавленных холодных растворах. Если взять в качестве критерия химической стойкости скорость коррозии в 25 мг/дм²/24 час, то применение ферритных сталей, содержащих от 15 до 25% Cr, возможно при следующих условиях:

При концентрации кислоты до 10%	температура должна быть ≤70
» » » » 10—20%	» » » ≤40
» » » » 20—70%	применение мало надежно даже в холодном растворе
» » » » 70—80%	температура должна быть ≤60
» » » » 100%	» » » ≤100

Добавка молибдена, как и в сталях 18-8, значительно усиливает химическую стойкость ферритных сталей (см. рис. 161, по данным Роша [22]). Однако хромомолибденовые ферритные стали еще не нашли промышленного применения.

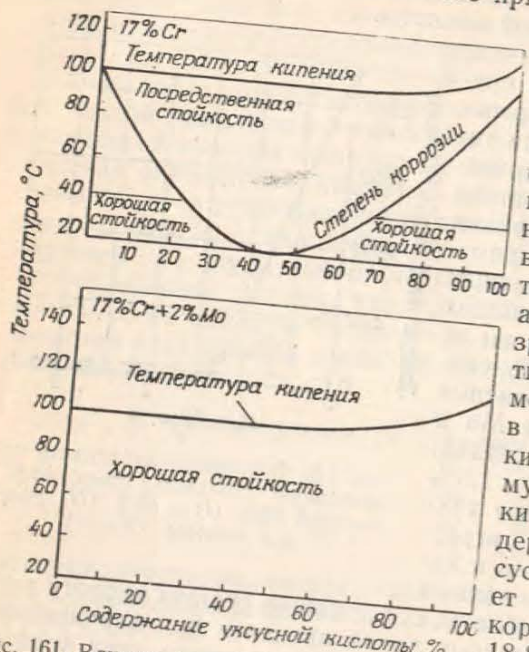


Рис. 161. Влияние молибдена на коррозионную стойкость ферритной стали с 17% Cr в уксусной кислоте (Рош)

Уксус. Технический уксус, изготовляемый ферментацией естественных спиртов, менее коррозионно активен, чем уксусная кислота. Вероятно, это связано с присутствием органических веществ. Мартенситные стали, содержащие 12—14% Cr и 0,40% C, обладают очень хорошей стойкостью против воздействия уксуса; часто для контроля стойкости этих сталей проводят испытания в уксусе. Испытания состоят в том, что на полированную поверхность металла помещают каплю уксуса и исследуют эту поверхность после испарения капли. Закаленная от 1000—1050° и отпущенная сталь не корродирует, при условии, что температура отпуска не превышает 500°. Лезвия ножей, которые подвергаются отпуску при низкой температуре 200—350°, являются стойкими при испытании в уксусе. Но когда температура отпуска превышает 500°, часть хрома выделяется из твердого раствора вследствие образования карбидов, и сталь перестает быть стойкой.

Техническая уксусная кислота. Технические растворы уксусной кислоты часто содержат примеси других органических кислот; в том числе высшие гомологи уксусной кислоты (пропионовая и масляная кислоты), которые не являются агрессивными с точки зрения коррозии. Напротив, муравьиная кислота может усилить коррозию в растворах уксусной кислоты. Присутствие 2% муравьиной кислоты в кипящих растворах, содержащих более 25% уксусной кислоты, вызывает очень значительную коррозию сталей типа 18-8 и даже стали типа 18-8 с молибденом. В этих средах наилучшие результаты дают сплавы типа 20-25 + Mo + Cu.

С ростом содержания хрома примерно до 15% химическая стойкость остается высокой в случае отпуска при температурах выше 500° (при содержании углерода около 0,4%). Стали с более низким содержанием углерода (0,1—0,2%) и 12—14% Cr, которые не применяют для режущего инструмента, стойки после любого отпуска. Ферритные стали с 16—18% Cr и аустенитные стали типа 18-8 обладают исключительной стойкостью при испытаниях в уксусе.

При производстве некоторых консервов и различных пищевых продуктов с использованием уксуса при повышенной температуре и, особенно, в присутствии солей, применяют сталь типа 18-8 с молибденом, что предотвращает загрязнение продуктов частицами металла.

Муравьиная кислота. Муравьиная кислота более агрессивна, чем уксусная. Ферритные хромистые стали разъедаются даже холодным раствором муравьиной кислоты, когда концентрация ее превышает 20%.

Температурные пределы применения аустенитных сталей типа 18-8 и типа 18-8 с молибденом приведены в табл. 41 (за критерий химической стойкости принята скорость коррозии в 25 мг/дм²/24 час).

Таблица 41

Коррозионная стойкость аустенитных сталей в муравьиной кислоте

Концентрация %	Сталь 18-8	Сталь 18-8 с молибденом
1	При любых температурах Только в холодном состоянии (скорость коррозии около 2 мг/дм ² /24 час)	При любых температурах До 80°
10		
50	Только на холоде	До 80°
90		
100	При любых температурах	При любых температурах

Согласно данным таблицы, 100%-ная муравьиная кислота менее агрессивна, чем растворы средней концентрации. Стали 18-8 с молибденом значительно более стойки, чем стали без молибдена, но они недостаточно стойки при температурах, близких к точке кипения растворов муравьиной кислоты при концентрациях ее в пределах от 10 до 90%.

При этих концентрациях муравьиной кислоты хорошие результаты дает сплав типа 20-25 + Mo + Cu.

Молочная кислота. Аустенитные стали типа 18-8 не подвергаются коррозии в холодных растворах молочной кислоты. Предельная температура, выше которой химическая стойкость этих

сталей становится недостаточной (скорость коррозии выше $25 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час}$) зависит от концентрации. Это температура выше 80° для 5%-ного раствора кислоты; приблизительно на уровне 50° для 50%-ных растворов кислоты; немного выше температуры окружающей среды для 100% кислоты. Стали 18-8 с молибденом обладают хорошей химической стойкостью при всех температурах в разбавленных растворах, но подвергаются слабому воздействию в 100%-ной кислоте при 80° [23]. Коррозия в растворах молочной кислоты возрастает при неправильной термической обработке [24].

Отметим, что корродирующее влияние молочной кислоты менее сильно, когда она содержится в свернувшемся молоке и сыре. Как и в случае коррозии в уксусе, присутствие других органических веществ снижает агрессивность молочной кислоты.

Лимонная и винная кислоты. Стали 18-8 не подвергаются коррозии в кипящих растворах, содержащих до 50% лимонной и винной кислот. Но в насыщенных растворах при температуре кипения химическая стойкость сталей 18-8 становится недостаточной. Даже стали 18-8 с молибденом не являются достаточно стойкими при этих условиях и не дают возможности избежать загрязнения изготовляемых продуктов. Корродирующее воздействие этих кислот значительно усиливается, когда они содержат следы серной кислоты, что часто имеет место, особенно в технической лимонной кислоте. В этом случае хорошие результаты дает применение сталей типа 20-25 с молибденом и медью.

Жирные кислоты. Кислоты, образующиеся при разложении масел и жиров, как-то стеариновая, олеиновая, пальметиновая, кастровая, каприновая и другие, не вызывают заметной коррозии при температуре ниже 100° даже в случае сталей с 13% Cr. Тем не менее во избежание загрязнения частицами металла не рекомендуется применять стали с 13% Cr при температуре выше комнатной. Ферритные стали с 16—18% Cr и аустенитные стали типа 18-8 обладают высокой химической стойкостью до 100° . Выше этой температуры и до 300° следует применять сталь 18-8 с молибденом, или даже сталь типа 20-25 с молибденом и медью. Этот последний сплав рекомендуется применять главным образом тогда, когда явление эрозии, вызываемое большой скоростью перемещения жидкости, сочетается с коррозионным воздействием среды (центробежный насос). Установлено, что в этих условиях химическая стойкость стали типа 20-25 с молибденом и медью в семь раз выше стойкости стали 18-8 с молибденом [25].

Фенол. Холодный фенол практически не оказывает влияния на нержавеющие стали, включая мартенситные с 13% Cr. Сталь типа 18-8 обладает хорошей стойкостью даже при 310° и под

давлением. В табл. 42 приведены данные о степени коррозии при различных условиях [26].

Таблица 42

Металл	Потери веса, $\text{мг/дм}^2/24 \text{ час}$	
	чистый фенол	чистый фенол + 0,5 S
Мягкая сталь	165	400
Сталь с 12% Cr	24	125
18-8	0	10
18-8-Mo	0	5
20-25 Mo-Cu	—	5

Д. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ В СОЛЯНЫХ РАСТВОРАХ

1. Хлориды

Хлористый натрий. При рассмотрении коррозии нержавеющих сталей в морской воде и соляной атмосфере, где основным реагентом является хлористый натрий, было отмечено, что такие факторы, как соприкосновение с некоторыми неметаллическими веществами (огнеупоры, морская фауна), а также воздействие воздуха и кристаллических отложений солей оказывают очень вредное влияние на коррозионную стойкость.

Когда речь идет о погружении в растворы поваренной соли, которые встречаются в химической или пищевой промышленности, стойкость сталей 18-8 является очень высокой и их можно использовать при любых концентрациях и температурах при условии, что среда не является кислотной. Необходимо постоянно контролировать значение pH раствора, которое должно быть выше или, по крайней мере, равно 8. В присутствии взвешенных в растворе твердых частиц, например, кристаллов поваренной соли в пересыщенных растворах (например, в испарителе) или других веществ, химическая стойкость сталей 18-8 недостаточна и рекомендуется использовать стали типа 18-8 с молибденом. Во всех случаях нельзя допускать, чтобы в периоды, когда оборудование не работает, растворы испарялись.

Нужно отметить, что растворы щелочных элементов могут вызывать явления коррозии под напряжением, хотя и в меньшей степени, чем растворы хлористого кальция; поэтому рекомендуется избегать напряжений.

Растворы хлористого калия оказывают в основном такое же воздействие, как и растворы поваренной соли.

Хлористый аммоний. Растворы хлористого аммония имеют слабокислотную реакцию, в особенности при температуре кипения. По этой причине они являются более коррозионно активными, чем растворы щелочных хлоридов и вызывают точечную коррозию. В кипящем насыщенном растворе химическая стойкость стали 18-8 невысокая, даже при добавке 2,5% Мо. Скорость коррозии составляет \leftrightarrow около 20 мг/дм²/24 час, при этом наблюдается образование точечной коррозии, главным образом у сталей без молибдена.

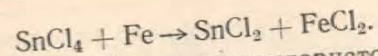
Сплавы типа 20-25+Мо+Си, содержащие 4—5% Мо, обладают значительно лучшей химической стойкостью, но также подвержены точечной коррозии в присутствии примесей хлористого железа или меди.

Присутствие в растворе железа в количестве 1% (в виде хлористого железа) достаточно, чтобы вызвать точечную коррозию сплава 20-25+Мо+Си. Такое же количество меди, растворенной в виде хлористой меди, увеличивает скорость коррозии до 100 мг/дм²/24 час., с образованием многочисленных коррозионных точек. Известно, что в промышленных установках часто имеются детали из стали и чугуна, в которых есть добавки меди. Необходимо всегда учитывать наличие вредных примесей, которые могут сделать малонадежным применение различных сталей в кипящих растворах нашатыря. В этих растворах сталь типа 20-25+Мо+Си имеет высокую химическую стойкость только после правильной термической обработки. Сварные конструкции следует обязательно подвергать термической обработке после сварки, если даже примененный сплав невосприимчив к межкристаллитной коррозии, вследствие очень низкого содержания углерода или благодаря стабилизации титаном, или ниобием.

Хлористый кальций. Проблема химической стойкости в растворах хлористого кальция имеет важное значение, потому что эти растворы часто применяют в качестве охлаждающей среды в холодильной и пищевой промышленности.

Реакция раствора хлористого кальция слабокислотная и поэтому эти среды более коррозионно активны, чем растворы хлоридов щелочных металлов. Для сохранения химической стойкости нержавеющей сталей следует слегка повысить основность растворов, что позволит применить сталь 18-8 при температуре окружающей среды и ниже 0°. Для более повышенных температур, вплоть до температуры кипения, рекомендуется сталь типа 20-25+Мо+Си.

Четыреххлористое олово. Растворы этой соли, которые часто применяют для обработки натурального шелка, очень агрессивны. Их воздействие можно объяснить либо очень сильным гидролизом с образованием свободной соляной кислоты, либо непосредственным воздействием по следующей реакции:



Например, раствор с 25% четыреххлористого олова в холодном состоянии разъедает стали типа 18-8 со скоростью 3000 мг/дм²/24 час. Коррозия стали 18-8 с молибденом, хотя и в три раза слабее, делает невозможным применение ее в этой среде. В то же время химическая стойкость сплавов типа 20-25+Мо+Си вполне удовлетворительна. Потеря веса составляет менее 50 мг/дм²/24 час, но эта химическая стойкость достигается только после правильной термической обработки (закалка от 1150° с быстрым охлаждением) и при условии тщательной обработки поверхностей, пассивированных с помощью азотной кислоты после травления или полировки.

Хлориды железа, меди и ртути. Растворы этих хлоридов особенно коррозионно активны; стали типа 18-8 даже с добавкой молибдена подвергаются очень сильной коррозии в этих средах с образованием глубоких коррозионных точек. Применение сталей 18-8 с молибденом возможно только в очень разбавленных растворах. Например, в 0,1%-ном растворе хлористой ртути (сулема) в холодном и даже в горячем состоянии сталь 18-8 с молибденом практически не испытывает коррозии. Но достаточное повышение концентрации до 0,7%, чтобы применение этой стали стало невозможным. При этих условиях очень хорошей стойкостью обладает сплав 20-25+Мо+Си, но только в холодных растворах.

В табл. 43 приведены некоторые данные о скорости коррозии стали 18-8 Мо в 10%-ных растворах хлористого железа и меди (по данным фирмы «Intern. Nickel Co»). Сплав, содержащий 17% Мо, 16,5% Сг, 4% W и 55% Ni, является единственным техническим сплавом, стойким в растворах хлористого железа при любых концентрациях до температуры 70° и в растворах хлористой меди до 40°.

Таблица 43

Коррозионная стойкость стали 18-8 Мо в растворах хлоридов

10% раствор	Потери веса стали 18-8 Мо мг/дм ² /24 час
Хлористое железо при 35°	22 (очень сильная точечная коррозия)
То же, при 70°	1600 (очень сильная точечная коррозия)
Хлористая медь, холодная	1000 (очень сильная точечная коррозия)

2. Гипохлориты

Растворы гипохлорита натрия и кальция часто применяют для отбеливания ткани и бумаги. Эти растворы очень агрессивны и легко могут вызывать глубокую точечную коррозию. Одна-

ко в этих условиях все же возможно использование стали типа 18-8 при определенных условиях: во-первых, растворы должны иметь щелочную реакцию; кислотность, даже слабая (0,2 г серной кислоты на литр) значительно усиливает коррозию; во-вторых, металл следует использовать периодически и тщательно промывать каждые 2—4 часа; в-третьих, необходимо избегать неровностей поверхности и контактов с другими материалами, даже непроводниками: с деревом, стеклом, каучуком и т. п. Соблюдая эти предосторожности, можно использовать сталь 18-8 и главным образом в разбавленных растворах (содержание хлора около 0,3%), применяемых для отбеливания. Отметим, что коррозия в растворах гипохлоритов крайне вредна, ибо, с одной стороны, она разъедает металл, а с другой стороны, вследствие каталитического воздействия продуктов коррозии, главным образом, черной гидроокиси трехвалентного никеля, происходит быстрое разложение раствора, который может потерять весь активный хлор.

Стали типа 20-25 + Мо + Си обладают значительно более высокой химической стойкостью и могут использоваться даже в разбавленных слабокислотных растворах. Они также стойки, однако в меньшей степени, в более концентрированных растворах, содержащих 3% хлора.

Упомянутый выше сплав на основе никеля обладает еще большей стойкостью и может быть использован при всех концентрациях до температуры 70°.

3. Сульфаты

Растворы сульфатов менее коррозионно активны, чем растворы хлоридов. Только растворы, которые в результате гидролиза становятся сильно кислотными, вызывают разъедание стали 18-8, но они не оказывают влияния на стали типа 18-8 + Мо.

Стали типа 18-8 стойки в растворах сульфатов, щелочных металлов, сульфатов магния, аммония, цинка. Наоборот, в растворах сернокислого алюминия и квасцов (двойного сульфата алюминия и калия), имеющих кислотную реакцию, химическая стойкость сталей типа 18-8 может оказаться недостаточной и следует применять сталь типа 18-8 + Мо, в особенности, когда даже очень слабая коррозия может загрязнить окончательный продукт производства (в бумажном производстве).

4. Другие соли

Растворы нитратов не оказывают влияния на нержавеющие ферритные стали с 16% Сг или аустенитные стали типа 18-8. Также можно сказать и о растворах фосфатов, боратов, карбонатов и хроматов.

II. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ И ДРУГИХ РЕАКТИВАХ

Каустическая сода и поташ. Все нержавеющие стали обладают хорошей химической стойкостью в растворах каустической соды и поташа всех концентраций в холодном состоянии и при температуре 50°. Но если нужно избежать загрязнения или окрашивания раствора, то не следует применять в концентрированных растворах, даже в холодном состоянии, хромистые стали без никеля. В этом случае рекомендуется использовать сталь типа 18-8, имеющую высокую стойкость до температуры кипения, когда концентрация раствора не превышает 10%. Выше этой концентрации применение стали 18-8 связано с риском загрязнения раствора. Следует отметить, что такое применение стали 18-8 возможно лишь до 900°; при более высоких температурах степень коррозии стали 18-8 незначительна, но достаточна для окрашивания раствора. Например, в кипящем 40%-ном растворе скорость коррозии составляет около 100 мг/дм²/24 час. В подобных концентрированных кипящих растворах сплавы с высоким содержанием никеля (до 35%) и с 15% Сг или сплавы типа 80-20 обладают значительно более высокой химической стойкостью, вследствие чего они рекомендуются для применения взамен сталей 18-8.

Перекись водорода. Растворы перекиси водорода не оказывают влияния на нержавеющие стали. Существует мнение, что эти стали сами вызывают разложение перекиси водорода. Это каталитическое разложение, часто наблюдающееся на практике, вызвано не влиянием собственно металла, а присутствием частиц окислов, образовавшихся в процессе прокатки и термической обработки и неполностью удаленных при травлении. Сталь 18-8 с молибденом или без молибдена, тщательно протравленная, не оказывает каталитического действия на разложение перекиси водорода и может быть применена в этой среде. Необходимо обратить внимание на состояние поверхности деталей. Обработка поверхностей песком (литые детали) запрещена, так как, во-первых, при обработке песком на поверхности металла могут остаться мелкие частицы окислов, образовавшихся при термической обработке; во-вторых, даже в отсутствие окислов обработанная песком поверхность является обычно шероховатой, что может оказать некоторое влияние на разложение перекиси водорода.

Хлор. Нержавеющие стали типа 18-8 обладают хорошей стойкостью в газообразном хлоре при условии, что среда является сухой и температура не превышает 300°. При наличии влаги происходит быстрое разъедание даже сталей 18-8 с молибденом. Никелевый сплав, содержащий 17% Мо, легированный

хромом и вольфрамом, обладает достаточно хорошей стойкостью во влажном хлоре при комнатной температуре, но даже этот сплав при таких условиях может подвергаться слабой точечной коррозии с глубиной коррозионных точек, не превышающей 1 мм после года эксплуатации.

Бром и иод. Эти элементы сильно разъедают все нержавеющие стали и сплавы.

Таблица химической стойкости

В этой таблице приведены сведения о поведении нержавеющих сталей и сплавов в различных коррозионных средах; данные таблицы обобщают не только лабораторные испытания, но и практические результаты, полученные при эксплуатации, что позволяет сделать предварительный выбор марки стали. Окончательный выбор может быть сделан только после проведения практических испытаний в условиях эксплуатации (см. главу IV). Коррозионная стойкость в таблице обозначена следующим образом.

A — очень хорошая стойкость, потери менее $25 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час.}$

B — вполне приемлемая стойкость, потери менее $250 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час.}$

C — посредственная или плохая стойкость, потери более $250 \text{ мг/дм}^2/24 \text{ час.}$

В соляных средах, вызывающих точечную коррозию, A означает, что сталь не подвергается этому виду коррозии.

В последней графе указана химическая стойкость сплавов, которые могут быть использованы в наиболее тяжелых условиях, составы этих сплавов приведены в табл. 44.

Таблица 44

Составы сплавов, обладающих достаточной коррозионной стойкостью в самых тяжелых условиях службы

Тип сплава	Содержание элементов, %					
	Ni	Cr	Mo	Cu	W	Fe
1	25	20	4,5	1,5	—	Остальное
2*	Остальное	—	20	—	—	20
3	Остальное	—	30	—	—	5
4	Остальное	16	17	—	4	5

* Сплав 2 в последние годы не применяют.

Химическая стойкость нержавеющих сталей в различных коррозионных средах

Коррозионная среда	Температура	Сплавы других марок — см. табл. 44				
		13% Cr	17% Cr	18-8	18-8Mo	
Уксуснокислый алюминий: насыщенный раствор	20 °C Т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Уксуснокислая медь: насыщенный раствор	20 °C Т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Уксуснокислый свинец: насыщенный раствор	20 °C Т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Ацетон: разбавленный и концентрированный	20 °C	B	A/B	A	A	+
Уксусная кислота: 20% 20% 50% 50% концентрированная	20 °C Т-ра кипения	A B	A B	A A	A A	+ +
		B C	B B	A B	A A	
	20 °C Т-ра кипения	B C	B B	A B	A A	
		70 °C Т-ра кипения	B C	B B	A B	A A
Бензойная кислота: разбавленная и концентрированная . .	20 °C Т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Борная кислота: разбавленная и концентрированная . .	20 °C Т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Масляная кислота: концентрированная	20 °C Т-ра кипения	A B	A A	A A	A A	+ +

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44	
Соляная кислота:	1%	20 °C	C	C	B	A	1 (A); 2 (A); 3 (A); 4 (A)
		50 °C	C	C	C	B	1 (A); 2 (A); 3 (A)
		Т-ра кипения	C	C	C	C	3 (B)
	5%	20 °C	C	C	C	C	1 (A); 2 (A); 3 (A); 4 (A)
		50 °C	C	C	C	C	1 (B); 3 (A)
		Т-ра кипения	C	C	C	C	3 (B)
	10%	20 °C	C	C	C	C	1 (B); 2 (A); 3 (A); 4 (A)
		50 °C	C	C	C	C	1 (B); 2 (A); 3 (A); 4 (A)
		Т-ра кипения	C	C	C	C	3 (B)
	37% (22° Be)	20 °C	C	C	C	C	1 (B); 2 (A); 3 (A); 4 (A)
		50 °C	C	C	C	C	2 (A); 3 (A)
		Т-ра кипения	C	C	C	C	3 (B)
Хромовая кислота:	10%	20 °C	A	A	A	B	
		Т-ра кипения	B	B	B	B	
50%	20 °C	B	B	A	A	B	
	Т-ра кипения	C	C	C	C	C	
Лимонная кислота:	1%	20 °C	A	A	A	A	+
		Т-ра кипения	B	B	A	A	+
	10%	20 °C	B	A	A	A	+
		Т-ра кипения	C	B	A	A	+
50% и выше	20 °C	B	A	A	A	+	
Т-ра кипения	C	C	B/C	A/B			

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44	
Цианистая кислота: насыщенный раствор	20 °C	C	B	A	A		
Плавиковая кислота:	5%	20 °C	C	C	C	C	1 (A/B)
	25%	20 °C	C	C	C	C	1 (A/B)
	25%	50 °C	C	C	C	C	1 (B)
	Все концентрации	20 °C	C	C	C	C	4 (A)
		50 °C	C	C	C	C	4 (A/B)
Газообразная	<200 °C	—	—	A	A		
Муравьиная кислота:	1%	20 °C	B	A	A	A	
		Т-ра кипения	C	B	A	A	
	10%	20 °C	C	C	A	A	1 (A)
		Т-ра кипения	C	C	B	B	
	50%	20 °C	C	C	A	A	1 (A)
		Т-ра кипения	C	C	B	B	
	90%	20 °C	C	C	A	A	1 (A)
		Т-ра кипения	C	C	B	B	
100%	20 °C			A	A	1 (A)	
Т-ра кипения				A/B	A/B		
Дубильная кислота: насыщенный раствор	20 °C	A	A	A	A	+	
		A	A	A	A	+	
Молочная кислота:	10%	20 °C	B	A	A	A	+
		Т-ра кипения	C	B	B	A	
	50%	20 °C	B	B	A	A	
		Т-ра кипения	C	C	B	A	
100%	20 °C	B	B	A	A	1 (A)	
	Т-ра кипения	C	C	B	A/B		

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Сплавы дру- гих марок см. табл. 44
Яблочная кислота 50%	20 °C	A	A	A	A	+
	Т-ра кипения	C	B	A	A	
Азотная кислота:						
10%	20 °C	A	A	A	A	
	50 °C	A	A	A	A	
20%	20 °C	A	A	A	A	
	50 °C	A	A	A	A	
50%	20 °C	A	A	A	A	
	50 °C	A	A	A	A	
65% (40° Вб)	20 °C	A	A	A	A	стали 25-20 и 25-12 (A/B)
	50 °C	A	A	A	A	
Дымящаяся концентриро- ванная 80—95%	20 °C	A/B	A	A	A	
	50 °C	C	B	A	A	
Дымящаяся концентриро- ванная >95%	20 °C	B	B	A/B	A/B	стали 25-20 и 25-12 (A/B)
	50 °C	C	C	B	B	
Олеиновая кислота	20 °C	A	A	A	A	
	100 °C	A/B	A	A	A	
	200 °C	C	C	A/B	A	
	300 °C	C	B	A/B	A/B	
Щавелевая кислота:						
10%	20 °C	B	B	A	A	+
	Т-ра кипения	C	C	C	B	
50%	20 °C	B	B	A	A	+
	Т-ра кипения	C	C	C	B	
Карболовая кислота						
от 90 до 100%	20 °C	A	A	A	A	+
	Т-ра кипения	B	A	A	A	
Фосфорная кислота:						
10% ¹	20 °C	B	A	A	A	1 (A)
	Т-ра кипения	B	B	A/B	A	

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Сплавы дру- гих марок см. табл. 44
Фосфорная кислота ¹ :						
25%	20 °C	B	A	A	A	1 (A)
	Т-ра кипения	C	B	B	A	
50%	20 °C	B	B	A	A	1 (A)
	Т-ра кипения	C	C	B	A	
85%	20 °C	B	B	A	A	1 (A)
	Т-ра кипения	C	C	B	A	
Концентрированная кис- лота	20 °C	C	B	A	A	1 (A)
	100 °C	C	C	B	A	
	>100 °C	C	C	B	C	
Пикриновая кислота:						
10%	20 °C	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Пирогаллол, 10%						
10%	20 °C	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Салициловая кислота:						
10%	20 °C	A	A	A	A	+
	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Стеариновая кислота:						
10%	20 °C	A	A	A	A	+
	100 °C	A/B	A	A	A	
	300 °C	C	B	B	A	
Сероводородная кисло- та, насыщенный раст- вор						
холодная		A	A	A	A	+

¹ Следы плавиковой и серной кислот, содержащиеся в фосфорной кислоте, ускоряют коррозию; в присутствии этих примесей применение хромистых сталей и сталей типа 18-8 без молибдена не надежно.

² Высокая стойкость при одновременном воздействии эрозии и коррозии.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Сплавы дру- гих марок— см. табл. 44	
Серная кислота ^{1,2}	1%	20	C	C	B	A	
		50	C	C	B	A	
		75 °C	C	C	B	A	
	Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);
		50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)
		75 °C	C	C	B	A	1 (A)
	5%	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);
		50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)
		75 °C	C	C	B	A	1 (A)
	Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);
		50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)
		75 °C	C	C	B	A	1 (A)
10%	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
20%	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
40%	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
60%	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A	1 (A)	
80%	20 °C	C	C	B	A/B	2 (A); 3 (A);	
	50 °C	C	C	B	A/B	4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A/B	1 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	B	A/B	1 (B); 2 (A);	
	50 °C	C	C	B	A/B	3 (A); 4 (A)	
	75 °C	C	C	B	A/B	1 (B); 2 (A);	
95—100%	20 °C	A	A	A	A	3 (A)	
	50 °C	B	B	B	B	2 (A); 3 (A);	
	75 °C	C	C	C	C	4 (A)	
Т-ра кипения	20 °C	C	C	C	C	до 150 °C	
	50 °C	C	C	C	C	3 (A)	
	75 °C	C	C	C	C		

¹ Присутствие малых количеств азотной и мышьяковистой кислот и некоторых органических веществ, меди и окислов железа оказывает защитное влияние.
² Аэрированные растворы менее агрессивны, чем растворы, не содержащие воздуха. В таблице приведена химическая стойкость нержавеющей стали при отсутствии воздуха, т. е. для более тяжелых условий.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Сплавы дру- гих марок— см. табл. 44
Дымящаяся серная кислота (от 11 до 60% свободного SO ₃)	20 °C Т-ра кипения	A	A	A	A	
		C	C	C	B	

Коррозионная среда	HNO ₃ , %	H ₂ SO ₄ , %	Вода, %	Температура, °C	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Другие марки — см. табл. 44
Смесь серной и азотной кислот	2	98	0	50	C	C	A	A	
	25	75	0	100	C	C	B	B	
				50	C	C	B	B	
	25	60	15	50	C	C	B	B	
				100	C	C	B	B	
	50	50	0	50	C	C	B	B	
				100	C	C	B	B	
	33,33	33,33	33,33	50	A	A	A	A	1 (A)
				100	C	C	B	B	
	15	35	50	50	A	A	A	A	1 (A)
100				C	C	B	B		
5	30	65	50	C	C	B	B		
			100	C	C	B	B		
15	20	65	50	C	C	B	B		
			100	C	C	B	B		
5	15	80	50	C	C	B	B		
			100	C	C	B	B		
2	5	93	50	C	C	B	B		
			100	C	C	B	B		
1	1	98	50	C	C	B	B		
			100	C	C	B	B		

Агрессивная среда	Температура °C	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+ + Mo	Стали дру- гих марок — см. табл. 44
Сернистая кислота (холодный насыщенный раствор)	20	B	A ¹	A	A	1 (A) ^{3, 2}
	100	C	C	B	A	
	200	C	C	C	A ^{1, 3}	
	(20 атм)	C	C	C		

¹ В отсутствии следов серной кислоты.
² В присутствии небольших количеств серной кислоты.
³ Контакт со свинцом опасен.

Продолжение

Агрессивная среда	Температура °C	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Стали других марок см. табл. 44
Винная кислота: 10%	20	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	B	B	A	A	
50%	20	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	B	B	A	A	
Насыщенный раствор	т-ра кипения	C	B	B	A	
Трихлоруксусная кислота:						
10%	20° C	A	A	A	A	+
50%	20° C	A	A	A	A	
Концентрированная	20° C	A	A	A	A	
Атмосферный воздух ¹		A/B	A/B	A	A ¹	+
Этиловый спирт	20° C	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	A	A	A	A	
Метиловый спирт	20° C	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	A	A	A	A	
Муравьиный альдегид, 40%-ный раствор	20° C	A	A	A	A	
	т-ра кипения	A	A	A	A	
Обычные квасцы (двойной сульфат алюминия и калия): 10%-ный раствор	20° C	B	B	A	A	
	т-ра кипения	C	C	B	A	
кипящий насыщенный раствор	т-ра кипения	C	C	C	B	1 (A)
Хромовые квасцы (двойной сульфат хрома и калия): 10%-ный раствор	20° C	B	B	A	A	
	т-ра кипения					
Кипящий насыщенный раствор	т-ра кипения	C	C	C	B	1 (A)

¹ Морская и промышленная атмосферы особенно агрессивны; в этих условиях применение сталей 18-8 с молибденом более надежно, чем обычной стали 18-8.

Продолжение

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Аммиак: Газообразный	20° C	A	A	A	A	+
	100° C	A	A	A	A	
Водные растворы любой концентрации	20° C	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	A	A	A	A	
Уксусный ангидрид:	20° C	A	A	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	
Мышьяковокислая медь	20° C	A	A	A	A	
Уксуснокислая медь	20° C	A	A	A	A	
Фотопроявительные ванны	20° C	B ¹	A ¹	A ¹	A	
Бензол	20° C	A	A	A	A	+
	т-ра кипения	A	A	A	A	
Двууглекислый аммоний: холодный насыщенный	20° C	A	A	A	A	
Бром: При отсутствии влажности	20° C	C	C	C	C	4(A/B)
	В присутствии водяных паров	20° C	C	C	C	4(B)
Хлор: Сухой газообразный	<400° C	—	—	A/B	A/B	4(A)
	20° C	C	C	C	C	
Влажный газообразный	20° C	C	C	C	C	4(A)
	т-ра кипения	C	C	C	C	
Хлористый аммоний ² , раствор: 10%	20° C	B	A	A	A	1(A)
	т-ра кипения	C	B	B	A	
50%	20° C	B	A	A	A	
	т-ра кипения	C	B	B	A	
Кипящий насыщенный раствор	т-ра кипения	C	C	C	B	

¹ Очень важно промыть детали после использования.
² Присутствие в растворах нашатыря, малых количеств железа или меди заметно ускоряет разъедание и вызывает точечную коррозию, даже молибденовых сталей.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Сплавы других марок см. табл. 44
Хлористый бензол	20° C	C	C	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	
Хлористый кальций: сухой кристаллический влажный кристаллический холодный насыщенный раствор кипящий насыщенный раствор	20° C	A	A	A	A	1 (A) ¹
	20° C	C	C	B	B	
	20° C	A/B	A/B	A	A	
	т-ра кипения	B/C	B/C	B	A/B	
Смесь гипохлорита и хлористого кальция: сухие кристаллы влажные кристаллы раствор, содержащий 0,25% Cl	20° C	C	C	A/B	A	1/A ²
	20° C	C	C	A/B	A	
	20° C	C	C	A/B	A ²	
Хлорная медь: разбавленные и концентрированные растворы	20° C	C	C	C	C	4 (A) до 40° C
Сухой хлористый этил	{ 20° C т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Хлористое железо, 10%-ный раствор	{ 20° C 70° C	C C	C C	C C	B/C C	4(A) 4(A)
Хлористый магний ³ : влажные кристаллы 10%-ный раствор 30%-ный раствор	20° C	C	C	C	B	
	20° C	C	C	A/B	A ⁴	
	т-ра кипения	C	B	C	B	
	20° C	C	B	A/B	A ⁴	
Хлористый марганец: 10%-ный раствор 50%-ный раствор	20° C	B	A	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	
	20° C	B	B	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	

¹ Растворы должны быть слабощелочными.
² Растворы должны иметь щелочную реакцию; металл должен погружаться периодически и тщательно промываться после использования; поверхности должны быть отшлифованы и доступны для чистки.
³ Растворы не должны высыхать в периоды, когда они не используются.
⁴ Контакт с твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии, а также с веществами типа резины и различными прокладками вреден.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8+Mo	Сплавы других марок см. табл. 44
Хлористая ртуть: 0,1%	20° C	C	B	A	A	
	т-ра кипения	C	C	B	A	
0,7%	20° C	C	C	B	B	1(A)
	т-ра кипения	C	C	C	C	
Хлористый метил	т-ра кипения	A	A	A	A	
Хлористый калий: насыщенный раствор кипящий насыщенный раствор	20° C	B	A/B	A/B	A ^{1,2}	
	т-ра кипения	C	B	A/B	A/B ^{1,2}	
Хлористый натрий: насыщенный раствор кипящий насыщенный раствор	20° C	B	A/B	A/B	A ^{1,2}	+
	т-ра кипения	C	B	A/B	A/B ^{1,2}	
Хлорид серы	20° C	B	B	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	
Хлористое олово: холодный насыщенный раствор	20° C	C	C	B	A/B	
	т-ра кипения	C	C	C	C	
Хлористый цинк: водные растворы	20° C	B	B	B	A/B	
	т-ра кипения	C	C	C	C	
Кислая капуста		C	B	B	A	+
Сидр	20° C	A	A	A	A	+
Клей	т-ра кипения	A	A	A	A	+
Цианистая медь: холодный насыщенный раствор кипящий насыщенный раствор	20° C	A	A	A	A	
	т-ра кипения	C	C	A	A	

¹ Растворы не должны высыхать в периоды, когда они не используются.
² Контакт с твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии, а также с веществами типа резины и различными прокладками, вреден.

Продолжение

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Цианистый калий, 5% раствор	20° С	A	A	A	A	
Цианистый цинк, водные растворы	20° С	B	B	A	A	
+ Морская вода ¹	35° С	C	B	A/B	A	
+ Водка	20° С	B	A	A	A	
Перекись водорода ²	20° С	B	B	A	A	
+ Питьевая вода	20° С т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Царская водка (смесь соляной и азотной кислот)	20° С	C	C	C	C	
Чернила	20° С	B	A	A	A	
+ Эссенция	20° С т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Эфир	20° С	A	A	A	A	
Нефтяной эфир	20° С	A	A	A	A	
Ферроцианистый калий любой концентрации	{ 20° С т-ра кипения	A A	A A	A A	A A	
Фтор	{ холодный 200°	— —	A —	A A/B	A A/B	
+ Сыры	20° С	A	A	A	A	

¹ Морская фауна, покрывая поверхность металла, усиливает коррозию. Стоячая морская вода более агрессивна, чем движущаяся вода. Контакт с неметаллическими веществами, например резиной и прокладками (особенно графитовыми), усиливает коррозию.

² Рекомендуется применять очень чистые поверхности, преимущественно полированные с тщательно удаленными следами окислов, которые оказывают каталитическое действие на разложение перекиси водорода.

Продолжение

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Осветительный газ	20° С	A	A	A	A	
Глицерин	{ 20° С 100° С	A A	A A	A A	A A	+ +
Пищевое масло	т-ра кипения	A	A	A	A	+
Минеральное масло	50° С	A	A	A	A	+
Льняное масло	{ 20° С 200° С	A A	A A	A A	A A	+ +
Растительное масло	т-ра кипения	A	A	A	A	+
Хлорноватистокислый кальций: разбавленный раствор (0,3% хлора)	20° С	C	B	A/B	A ¹	1(A) ¹
раствор с 3% хлора	20° С	C	C	B	B	1(A); 4(A)
более концентрированные растворы	{ 20° С 70° С	C C	C C	B C	B C	4(A) 4(A/B)
Иод	20° С	C	C	C	C	
Иодоформ пары	{ 20° С 60° С	A A	A A	A A	A A	
Иодистый калий водные растворы	{ 20° С т-ра кипения	C C	B B	A A	A A	

¹ Растворы должны иметь щелочную реакцию; металл должен омываться средой периодически и тщательно промываться после использования. Поверхности должны быть отшлифованы и доступны для чистки.

Продолжение

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
+ Лимонный и апельсиновый соки	20° C	A	A	A	A	
+ Томатный сок	20° C	B	B	A/B	A	
+ Молоко	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
+ Кислое молоко	{ 20° C Т-ра кипения	C	B	A	A	
+ Известковое молоко	20° C	B	A	A	A	
+ Лаки	—	A	A	A	A	
+ Овощи	Т-ра кипения	A	A	A	A	
+ Ликеры	—	A	A	A	A	
Ртуть	{ 20° C 50° C	A	A	A	A	
+ Горчица	20° C	B	B	A	A	
Азотнокислый аммоний: насыщенный раствор	Т-ра кипения	B	A	A	A	
Азотнокислый алюминий любой концентрации	20° C	A	A	A	A	
Азотнокислое серебро 10%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	

Продолжение

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Азотнокислая медь: 50%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
Азотнокислое железо любой концентрации	20° C	A	A	A	A	
Азотнокислая ртуть: холодный насыщенный раствор	20° C	A	A	A	A	
кипящий насыщенный раствор	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Азотнокислый калий: 25%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
60%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
Азотнокислый натрий: 25%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
50%-ный раствор	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
Щавелевокислый натрий и калий любой концентрации	{ 20° C Т-ра кипения	A	A	A	A	
Фосфор	95° C	A	A	A	A	

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Парафин	100° С	A	A	A	A	
Перхлорат аммония: 10%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	1(A)
	Т-ра кипения	C	C	B	A/B	
кипящий насыщенный раствор	Т-ра кипения	C	C	C	B	1(A/B)
Перхлорат натрия: 10%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	1(A)
	Т-ра кипения	C	C	B	A/B	
кипящий насыщенный раствор	Т-ра кипения	C	C	C	B	1(A/B)
Перманганат калия, раствор любой концентрации	20° С	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	C	B	A	A	
Керосин	20° С	A	A	A	A	
Фосфат натрия любой концентрации	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Поташ: 10%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	A/B	A/B	A	A	
50%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	Сплав 35% Ni и 15% Cr (A)
Т-ра кипения	B	B	B	B		
Кровь ¹	20° С	A	A	A	A	
Мыло	20° С	A	A	A	A	

¹ В присутствии соли преимущественно применяют сталь 18-8 или 18-8 + Mo, в особенности, когда речь идет о свиной крови.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Раствор сахара (и сиропы)	20° С	A	A	A	A	+
	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Каустическая сода: 10%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	A/B	A/B	A	A	
50%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	Сплавы с 35% Ni и 15% Cr (A)
	Т-ра кипения	B	B	B	B	
Сера расплавленная	130° С	A	A	A	A	
Сульфат алюминия: 10%-ный раствор	20° С	B	B	A	A	
	Т-ра кипения	C	B	B	A	
холодный насыщенный раствор	—	C	C	B	A	1(A)
кипящий насыщенный раствор	—	C	C	C	B	
Сульфат аммония: холодный насыщенный раствор	20° С	B	B	A	A	
	Т-ра кипения	C	C	A	A	
кипящий насыщенный раствор	Т-ра кипения	C	C	A	A	
Сульфат меди ¹ 50%-ный раствор	Т-ра кипения	A	A	A	A	
Сульфат железа 10%-ный раствор	20° С	A	A	A	A	
	Т-ра кипения	A	A	A	A	

¹ Растворы серной кислоты, содержащие сернистую медь, как правило, вызывают очень слабую коррозию.

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Сульфат магния, 10%-ный раствор	20° С	В	А	А	А	
Сульфат хинина, водный раствор	20° С	В	В	А	А	
Сульфат натрия холодный насыщенный раствор	20° С Т-ра кипения	А	А	А	А	
		В	В	А	А	
Сульфат цинка: холодный насыщенный раствор	20° С	А	А	А	А	
кипящий насыщенный раствор	Т-ра кипения	В	В	А	А	
Сульфит натрия, 60%-ный раствор	Т-ра кипения	В	В	А	А	
Сероуглерод	20° С	А	А	А	А	
Сернистый натрий, 25%-ный раствор	Т-ра кипения	А	А	А	А	
Танин, водный раствор: 10%-ный	20° С Т-ра кипения	А	А	А	А	
		В	А	А	А	
50%-ный	20° С Т-ра кипения	В	А	А	А	
		С	В	А	А	
Скипидар	35° С	А	А	А	А	

Коррозионная среда	Температура	13% Cr	17% Cr	18-8	18-8 + Mo	Сплавы других марок — см. табл. 44
Сухой четыреххлористый углерод ¹	20° С	А	А	А	А	+
	Т-ра кипения	А	А	А	А	+
Четыреххлористое олово 25%-ный раствор	20° С	С	С	С	С	1(А/В)
Четыреххлористый титан	20° С	С	С	В	В	
Трихлорэтилен	Т-ра кипения	А	А	А	А	
Хлористый фосфор	20° С	С	С	В	В	
Мочевина	20° С	А	А	А	А	
Водяной пар	300° С	А	А	А	А	+
Вино ²	20° С	А	А	А	А	+
Уксус	20° С	А	А	А	А	+
	Т-ра кипения	С	В	А	А ³	+

¹ В присутствии влаги четыреххлористый углерод разъедает все нержавеющие стали.
² В контакте с белым вином, содержащим часто примеси сернистой кислоты, рекомендуется применение стали 18-8 с молибденом.
³ Рекомендуется применять в присутствии солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Binder, Corrosion of Metals, A. S. M., 1946, p. 78.
2. Grant and Snair, Symposium on weathering of stainless steels, A. S. T. M., 1946, p. 50—59.
3. Grove, A. S. T. M., Symposium on weathering of stainless steels, 1946, p. 18—25.
4. Larrabee, Transactions Electrotech. Soc., 1945, p. 161—182.
5. Willard and Mutchler, Symposium on weathering of stainless steels, A. S. T. M., 1946, p. 29—49.
6. Binder, Corrosion of Metals издание A. S. M., 1946, p. 74.
7. M. C. Kay and Worthington, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, p. 313—314.
8. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 416—418.
9. Hartfield, J. Iron and Steel Inst., 1923, p. 103—123.
10. Monypenny, Transactions A. I. M. M. E., 1929, p. 248—275.
11. Kieffer, Corrosion, aug. 1950, p. 235—244.
12. Deiranoux, Rev. de Métallurgie, 1950, p. 447—453.—Rev. du Nickel, 1951, № 1. p. 4—8.
13. Pomey, Very, Voulet, Chimie et Industrie, № spécial, mars 1930, p. 212—226.
14. Evans, Metallic Corrosion, p. 305 et 327.
15. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 160.
16. Monypenny, Stainless Iron and Steel, 2-e ed., p. 354.
17. De Long, Symposium on evaluation tests of stainless steels, A. S. T. M., 1949, p. 211—214.
18. Weseley and Laque, Tech. Ass. Publ. Pap. Ind. Rep., 1931, p. 44—49.
19. Lee, Materials of Construction f. Chem. Proc. Industries, p. 395.
20. Luce, Chem. Eng., 1949, № 10, p. 232—236.
21. Uhlig, Corrosion Handbook, p. 156.
22. Rocha, Chem. Fabrik, 1940, № 13, S. 379—384.
23. Monypenny, p. 315.
24. Fontana, Ind. Eng. Chem., 1949, № 10, p. 101A—102A.
25. Snair, Chem. Eng., 1949, № 4, p. 217—218.
26. Kachter and Stillmann, Trans. Electrochem. Soc., 1945, p. 183—191.
27. Renshaw, Chem., Eng., 1950, vol. 57, № 1, p. 213—14.

ЖАРОПРОЧНЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Вторая часть настоящей книги посвящена изучению жаропрочных сталей и сплавов, сохраняющих высокую механическую прочность и химическую стойкость при повышенных температурах в различных средах.

В предыдущих главах эти сплавы уже были изучены с точки зрения их стойкости во влажных агрессивных средах. Присутствие хрома придает высокую химическую стойкость не только при обычных, но и при повышенных температурах.

Повышение температуры оказывает влияние на химическую стойкость металлов и на их прочность. Под влиянием механических напряжений металлы подвергаются пластической деформации, степень которой зависит от продолжительности испытания; это явление называется ползучестью (крип).

две группы металлов, обладающих различным поведением (см. табл. 45, по данным Пиллинга и Бедворта).

Таблица 45

Отношение удельных объемов окислов к объемам различных металлов

Металл	Объем окислов Объем металла	Металл	Объем окислов Объем металла
Барий	0,78	Алюминий	1,28
Кальций	0,78	Кадмий	1,32
Литий	0,60	Хром	3,92
Магний	0,84	Кобальт	2,10
Калий	0,84	Медь	1,70 (Cu ₂ O)
Натрий	0,32	Железо	2,06
Стронций	0,69	Марганец	2,07
		Никель	1,68
		Кремний	2,04
		Торий	1,36
		Олово	1,33
		Вольфрам	3,30
		Цинк	1,59
		Цирконий	1,55

Единственное исключение из правила Пиллинга и Бедворта представляет вольфрам, окислы которого, образующиеся при 700—900°, превращаются в порошок и вследствие этого не могут предохранить металл от дальнейшего окисления.

Окисление металлов первой группы при высокой температуре хорошо изучено. Скорость окисления в этом случае постоянна и может быть выражена уравнением

$$\frac{dy}{dt} = K.$$

Во вторую группу входят все обычные металлы, в частности жаропрочные сплавы, но поведение этих металлов далеко не одинаково. Защитное действие даже компактной окисной пленки не может быть полным. Вследствие диффузии либо атомов металла, либо атомов кислорода через окисную пленку процесс окисления может продолжаться (как это происходит у железа). Пиллинг и Бедворт [1] считают, что механизм окисления носит характер односторонней диффузии кислорода, растворенного в окиси, внутрь металла; по данным этих авторов реакция окисления происходит только на поверхности раздела металл—окись. Пфейль [2] объясняет механизм окисления железа двумя диффузионными процессами: а) диффузией кислорода вглубь; б) диффузией железа к поверхности.

Глава VI

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А. ЯВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ

1. Окисление чистых металлов

Сопротивление окислению нержавеющей сталей обусловлено образованием на поверхности металла плотной малопроницаемой окисной пленки.

Возможность образования подобной пленки связана с упругостью диссоциации окислов; если упругость диссоциации выше парциального давления кислорода в воздухе, окисление не имеет места. Это характерно для так называемых благородных металлов. Когда упругость диссоциации окислов меньше парциального давления кислорода в воздухе, металл может вести себя двояко. Если окись летучая, металлическая поверхность не покрывается окисной пленкой и остается блестящей; однако по мере удаления окиси происходит разрушение металла. Так могут разрушаться молибден, осмий и рутений, окислы которых летучи при высокой температуре.

Обычно окислы не летучи и металл покрывается окисной пленкой; так, например, окисляются железо, никель, хром, алюминий и кремний, окислы которых обладают низкой упругостью диссоциации даже при высоких температурах. Физические свойства окисной пленки, образовавшейся на поверхности металла, играют важную роль. Свойства пленки определяются, в частности, соотношением объемов окислов и металла, из которого они образовались. Если удельный объем окислов меньше объема металла, окисная пленка не может полностью покрыть поверхности металла и такая пленка получается пористой; происходит доступ кислорода к металлу и реакция окисления непрерывно продолжается. Если, наоборот, удельный объем окислов значительно больше объема окисленного металла, то пленка компактная, в ней нет разрывов и дальнейшее окисление не может происходить. Таким образом, мы имеем

При окислении железа диффузия по направлению к поверхности значительна. Это объясняется тем, что диффундирующие положительные металлические ионы имеют значительно меньший объем, чем ионы кислорода, и могут перемещаться с большей легкостью через кристаллическую решетку (Вагнер). Но чтобы через окисную пленку происходила диффузия ионов металла, необходимо, чтобы окисной слой мог изменять состав, не теряя своей однофазности (Бенард [3]). Это характерно для окислов железа, меди, никеля и кобальта.

Пфейль показал, что при окислении железа, когда давление кислорода и температура достаточно высоки, окисная пленка имеет три слоя, содержание кислорода в которых уменьшается по мере удаления от поверхности; наружный слой Fe_2O_3 , средний Fe_3O_4 и нижний, граничащий с металлом, — FeO или продукты разложения FeO (смесь железа и Fe_3O_4).

Для каждой из этих фаз характерно постепенное изменение содержания кислорода по глубине: периферийные слои богаче кислородом; слои, расположенные ближе к железу, богаче железом (по данным Шодрона и Бенарда [4]); на границе раздела фаз протекают реакции:

- 1) $3FeO + \text{кислород}$, который находится в избытке в $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ (реакция, которая дает фазу Fe_3O_4 за счет FeO);
- 2) $Fe_3O_4 + \text{железо}$, которое находится в избытке в $Fe_3O_4 \rightarrow 4FeO$ (образование FeO за счет Fe_3O_4).

Эти реакции взаимно компенсируются, так как соотношение различных окислов остается, в основном, постоянным.

В случаях, когда окисление продолжает развиваться, несмотря на образование сплошной окисной пленки, благодаря диффузии кислорода и металла скорость окисления обратно пропорциональна толщине окисного слоя. Можно написать уравнение:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y}$$

Процесс описывается параболическим законом:

$$y^2 = Kt$$

Закон справедлив при окислении железа и меди при 900° .

Наконец, существуют металлы, у которых окисная пленка, сплошная и практически непроницаемая, является полностью защитной. К ним относятся металлы, образующие только один окисел постоянного состава, что затрудняет диффузию атомов кислорода или металла: например, кремний, хром, алюминий, окислы которых SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 — единственные стабильные соединения с неизменным составом. У этих металлов окисление

прекращается после образования первого слоя. Закон окисления может быть описан следующим образом:

$$\frac{dy}{dt} = Ke^{-ay}$$

Этому закону соответствуют кривые с горизонтальной асимптотой. Железо, легированное достаточным количеством кремния, хрома, алюминия, приобретает сопротивление окислению вследствие образования поверхностной пленки, непроницаемой для диффузии кислорода и металла. Все жароупорные сплавы, которые будут здесь изучены, обязаны своими свойствами образованию этой пленки.

В заключение, не принимая во внимание металлы с летучими окислами, можно разделить все металлы на три группы:

- 1) металлы, окислы которых имеют меньший объем, чем металл, из которого они образовались; окисление происходит по линейному закону (кривая I, рис. 162);
- 2) металлы, окислы которых имеют больший объем, чем объем металла, из которого они образовались, но через эти окислы возможна диффузия; окисление подчиняется параболическому закону (кривая II, рис. 162);
- 3) металлы, окислы которых имеют больший объем, чем объем металла, из которого они образовались, однако диффузия через окислы невозможна; окисление характеризуется кривой с горизонтальной асимптотой (кривая III, рис. 162).



Рис. 162. Кривые зависимости окисления от времени

2. Окисление сплавов

Существует большое число сплавов, обладающих очень высоким сопротивлением окислению при нагреве, приблизительно до 1250° .

Основой всех этих сплавов являются железо, никель или твердый раствор этих двух элементов. Хром — основной легирующий элемент, добавка которого сообщает сплаву сопротивление окислению; иногда наряду с хромом вводятся кремний и алюминий.

Когда сплав содержит только небольшое количество таких элементов, как хром, никель, вольфрам, кремний, ванадий и

марганец, окислы сохраняют трехслойную структуру окисных пленок железа (Пфейль). Химический анализ показывает большую неоднородность состава слоев; за исключением марганца все легирующие элементы концентрируются в слое, смежном с металлом. Это можно объяснить тем, что легирующие элементы менее растворимы, чем железо в окислах железа и диффузия их затруднена.

Состав пленок окислов некоторых жароупорных сплавов (по данным Гудремона и Банделя) приведен в табл. 46.

Таблица 46
Состав пленок окислов некоторых жароупорных сплавов

Состав сплава, %			Температура окисления °С	Состав окисла (химический и рентгеновский анализ)
Cr	Al	Ni		
23,7	7,5	—	1200	94,5% Al_2O_3 ; 3,4% Cr_2O_3 ; 2% Fe_2O_3
10	—	90	1000	10% Cr_2O_3 ; 90% NiO; немного $NiO_3Cr_2O_3$
20	—	80	1000	80% Cr_2O_3 ; 20% NiO; немного $NiO_3Cr_2O_3$
30—40	—	70—60	1000	90% Cr_2O_3 , 10% NiO

Сплавы на основе никеля обладают характерной особенностью: во внутреннем слое окисной пленки обнаруживается присутствие металлического никеля.

Пфейль объясняет это восстановлением окислов никеля железом [5]. Бенард и Моро изучали механизм окисления сплавов, содержащих от 5 до 30% Ni. Они обнаружили тонкий слой почти чистого никеля под тремя слоями окисла железа. При наличии никеля в окисленном при нагреве хромоникелевом сплаве, подтверждается определением точки Кюри (Шевенар и Ваше [6]).

При увеличении содержания в железе хрома, кремния или алюминия выше определенного уровня, который зависит от характера элемента, температуры и атмосферы, механизм окисления изменяется. Вместо трехслойной пленки наблюдается однослойная, богатая легирующим элементом. В этом случае речь идет о преимущественном окислении элемента, который окисляется легче, чем железо. Чтобы этот окисный слой стал защитным, он должен быть нелетучим, жароупорным, сплошным и малопроницаемым для ионов основного металла и кислорода.

Количественные исследования окисления сплавов на основе железа, содержащих хром, кремний или алюминий, были про-

ведены измерением абсорбции кислорода в зависимости от времени [7] и показали, что кривые имеют параболический характер при низких содержаниях хрома и алюминия и стремятся приблизиться к горизонтальной асимптоте, когда содержание алюминия составляет около 8%, а хрома около 30%. В изученных пределах содержания элементов окисление сплавов с кремнием также подчинялось параболическому закону (рис. 163, по данным Портвена, Прете, Жоливе [7]).

Для кривых «окисление — время» могут быть характерны резкие аномалии. Например, те же авторы нашли, что сплав с 8,5% Al начинает сильно окисляться через 1—4 часа (рис. 164). Рост степени коррозии связан с поверхностным вспучиванием, которое делает окисную пленку пористой, что можно объяснить растворением в первичной защитной пленке элементов основы (железо, никель). Это явление наблюдалось многими авторами, в частности, на сплавах, сходных со сталью типа 18-8 при 900° (Шевенар и Ваше [6]) и в случае окисления железа при той же температуре (Хендльхофер и Ларсен).

Б. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Существует ряд методов определения сопротивления окислению при высокой температуре. Одним из них является метод взвешивания: определяют увеличение веса образца, тщательно собрав всю образовавшуюся окисную пленку, или измеряют потери веса, подвергая перед взвешиванием образец химическому травлению или механической очистке для удаления окисного слоя. Другие методы предусматривают определение объема кислорода, поглощенного в процессе окисления. Наконец, испытание образца, имеющего форму проволоки, предусматривает переменный нагрев при непосредственном пропускании тока.

1. Методы взвешивания

а) Определение увеличения веса

Этот метод применяют, если плотно приставшая окисная пленка не отделяется во время охлаждения. Чтобы предотвратить возможные потери вследствие отделения окислов, образцы нагревают в открытом, предварительно взвешенном платиновом тигельке. Перед выгрузкой из печи покрывают тигелек также взвешенной крышкой и затем взвешивают все вместе: тигелек, окисленный образец и крышку.

Для того чтобы определить зависимость окисления от продолжительности нагрева, используют специальные весы. Хонда для изучения явлений окисления применил устройство, состоящее из чувствительных аналитических весов, на одной чашке

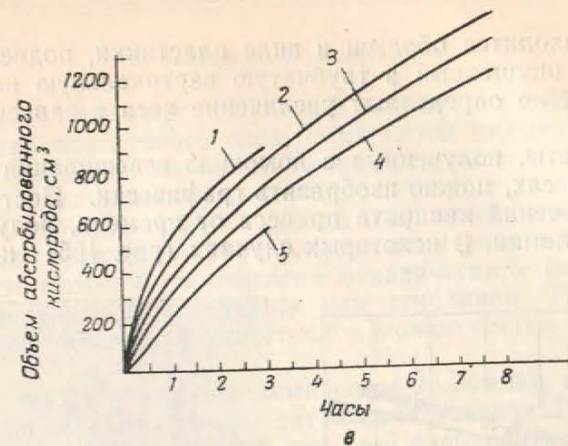
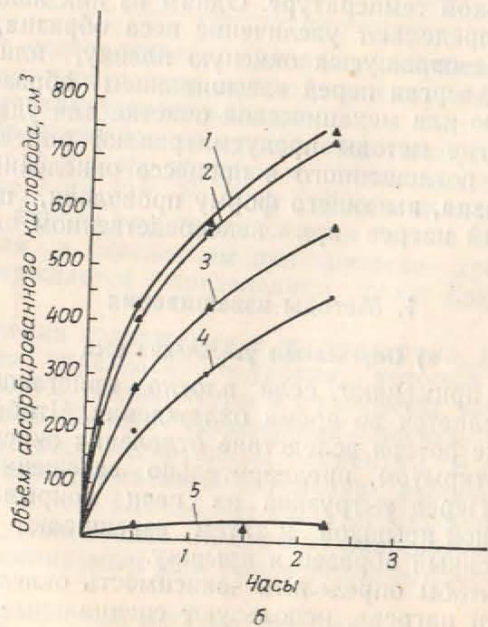
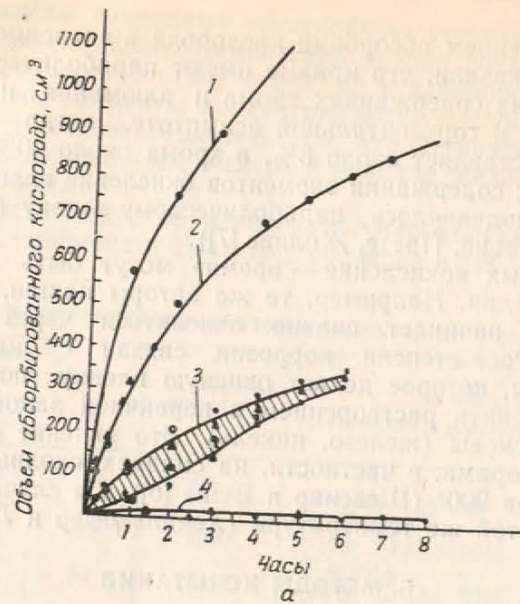


Рис. 163. Влияние продолжительности выдержки на окисление стали:

а	1 — 0% Cr	1000°	Железо — хром
	2 — 6% Cr	1000°	
	3 — 13% Cr	1000°	
	4 — 30% Cr	1000°	
б	1 — 0% Al	1000°	Железо — алюминий
	2 — 0,7% Al	1000°	
	3 — 1,5% Al	1000°	
	4 — 2,5% Al	1000°	
	5 — 8,5% Al	1000°	
в	1 — 0% Si	1025°	Железо — кремний
	2 — 1,5% Si	1025°	
	3 — 2,3% Si	1025°	
	4 — 3,4% Si	1025°	
	5 — 5,3% Si	1025°	

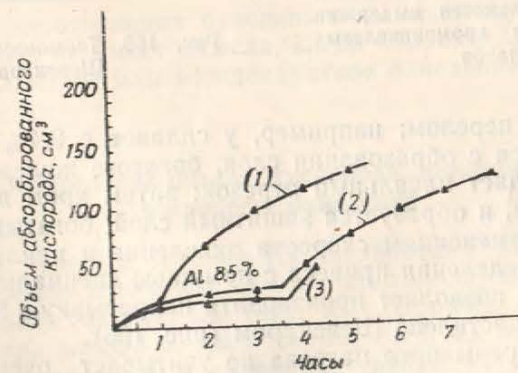


Рис. 164. Окисление стали с 8,5% Al в зависимости от времени

которых находится образец в виде пластинки, подвешенной на проволоке, опущенной в трубчатую вертикальную печь. Таким образом легко определяют увеличение веса в зависимости от времени.

Результаты, полученные с помощью взвешивания на специальных весах, можно изобразить графически. Построив зависимость значений квадрата привеса от времени, получают почти прямые линии. В некоторых случаях (рис. 165) на прямой

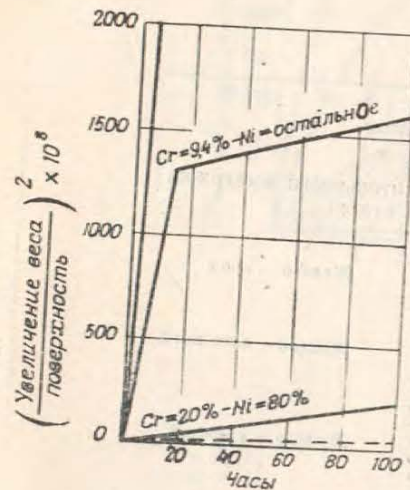


Рис. 165. Зависимость окисления от продолжительности выдержки при 1100° для хромоникелевых сплавов

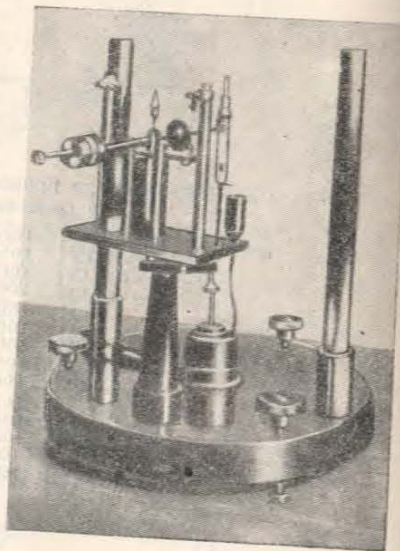


Рис. 166. Термовесы системы Шевенара

наблюдается перелом; например, у сплавов с 9,4% Cr окисление начинается с образования слоя, богатого железом, и этому периоду отвечает начальный отрезок; затем хром диффундирует из металла, и образуется защитный слой, богатый Cr_2O_3 ; это приводит к изменению скорости окисления и наклона прямой. Метод определения привеса с помощью специальных (термических) весов позволяет производить непрерывную запись, как это было осуществлено Шевенаром (рис. 166).

Метод непрерывного нагрева не учитывает очень важного фактора: прочности сцепления окисной пленки с металлом во время нагрева и охлаждения. Испытание на окисление, состоящее из нескольких циклов нагрева, прерываемых охлаждением, в большей мере учитывает условия практического применения.

б) Определение потери веса

Метод состоит в определении уменьшения веса металла после отделения окисленного слоя. Этот метод применяют наиболее часто (хотя он дает менее точные результаты, если нельзя полностью удалить окисную пленку, не затрагивая нижележащий металл). Часть окисной пленки отделяется мгновенно, при охлаждении образцов от температуры испытания в воде; оставшаяся часть может быть отделена механически, с помощью маленького деревянного молоточка, или сгибанием. Проволочные образцы для удаления окисного слоя можно слегка растягивать (Рон).

Можно также применить химическое травление, которое воздействует на окисный слой, не затрагивая металла. При травлении малолегированных сталей для этой операции можно применить 25%-ный аммиачный раствор лимоннокислого аммония. Можно также применить разбавленный раствор серной кислоты с добавкой соответствующего замедлителя; при таком травлении возникает опасность разъедания неокисленного металла. Для жароупорных сталей хорошие результаты дает применение многократной обработки расплавленным азотнокислым калием при 400° с последующим травлением в аммиачном растворе лимоннокислого аммония. Очень хорошие результаты были получены также при травлении в смеси равных количеств каустической соды и цианистого калия при температуре 550° . При использовании всех этих способов необходимо проводить контрольные испытания, состоящие в травлении неокисленных (чистых) образцов.

Оценка сопротивления окислению по приросту или потере веса, очевидно, не имеет смысла, когда коррозия не равномерна (межкристаллитное или междендритное окисление, вспучивание и т. п.).

2. Определение объема кислорода, поглощенного в процессе окисления

Портвен, Прете и Жоливе [7] разработали метод, который предусматривает измерение объема кислорода, поглощенного в процессе окисления металла (рис. 167). Образец в виде маленького цилиндра длиной 50 мм и диаметром 8 мм подвешивают на платиновой проволоке в кварцевой трубке, которая помещена в горизонтальную электрическую трубчатую печь. Один конец трубки соединен с кислородным генератором, другой присоединен к бюретке для измерения объема. Замерив количество кислорода, используемого в течение определенного периода, можно построить кривые уменьшения объема в зависимости от времени.

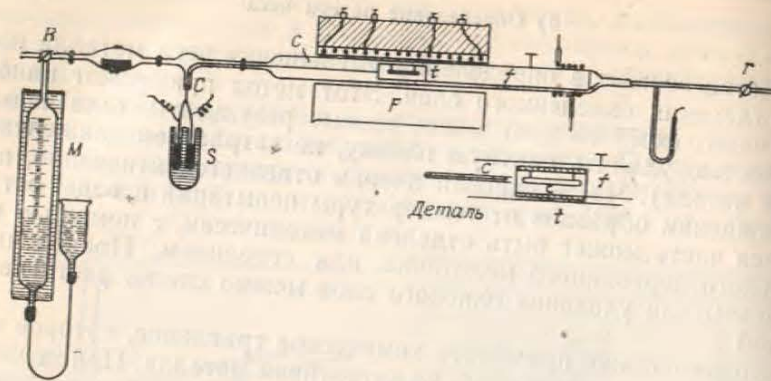


Рис. 167. Аппарат для измерения скорости окисления

3. Испытание проволоки на долговечность

Этот вид испытаний часто применяют при оценке материалов для нагревательных элементов; определяют время работы проволоки определенного диаметра, подвергаемой переменному нагреву и охлаждению. Быстрая смена температур препятствует образованию плотно прилегающей защитной окисной пленки.

Техника этого испытания была разработана Башем и Харшем [8]. Исследуемую проволоку диаметром 0,64 мм и длиной 300 мм укрепляют вертикально между двумя зажимами, к которым подводится ток. Верхний зажим неподвижен, нижний — погружен в ртутную ванну и опускается по мере удлинения проволоки. Вес нижнего зажима (10 г) создает в проволоке небольшое постоянное растягивающее напряжение; проволока защищена от воздушных потоков. Продолжительность периодов нагрева и охлаждения — 2 мин. Температура устанавливается через 10—15 мин. и контролируется после 5 и 24 час. В течение 24 час. напряжение поддерживают постоянным и измеряют изменение электрического сопротивления в нагретом состоянии. Испытание продолжается до разрыва проволоки. Воспроизводимость результатов составляет величину порядка $\pm 7,5\%$.

Сравнение проволоки различных марок на основании результатов испытаний по Башу и Харшу не всегда позволяет сделать правильные выводы, потому что температура поддерживается постоянной только в течение первых 24 час., а затем изменяется вследствие уменьшения толщины проволоки и возможных структурных и химических изменений (например, насыщения азотом), которые могут быть разными у проволоки различных марок.

В одном из проектов немецкого стандарта, как сообщает Гессенбрух [9], предложено проводить испытание на спирали,

изготовленной из проволоки диаметром 0,4 мм, свободно подвешенной в горизонтальном положении (10 или 20 витков диаметром 3 мм, сделанных на длине 25 мм); температура регулируется в течение 4 час.; смена периодов нагрева и охлаждения составляет 2 мин. Стойкость проволоки определяется числом теплосмен или временем до разрыва. Этот способ существенно отличается от испытаний методом Баша и Харша тем, что температура поддерживается постоянной до конца испытания. Недостатки этого метода заключаются в следующем: а) трудно точно определить температуру спирали; б) по-видимому, логично учитывать только температуру горячих точек, потому что именно они определяют разрыв проволоки, но в этом случае полученные результаты не совсем точны (долговечность проволоки оказывается завышенной).

Для испытания проволоки большего сечения изготавливают образцы в виде шпилек длиной 100 мм, подвешиваемых горизонтально; продолжительность периодов нагрева и охлаждения составляет 6 мин. (немецкие испытания) или ~ 4 мин. (Хойт и Шелл [10]).

Долговечность проволоки при лабораторных испытаниях зависит от природы металла, температуры и диаметра образца. На практике следует учитывать также влияние атмосферы и огнеупоров, соприкасающихся с испытываемой проволокой. Влияние температуры видно на рис. 168, где показана долговечность проволоки диам. 0,4 мм при испытании по немецкому стандарту. Влияние величины диаметра, например, в случае сплавов типа нихром очень сильно сказывается при сечении от 0,2 до 0,5 мм и незначительно от 0,5 до 0,8 мм. У железохромоалюминиевых сплавов влияние размера (диаметра) очень заметно (рис. 169).

4. Определение изменения электрического сопротивления

Стойкость против окисления можно оценить по изменению электрического сопротивления при нагревании. Иногда сочетают эти измерения с испытанием на долговечность. В качестве примера приведена кривая, полученная при исследовании хромоникелевого сплава типа 80-20 при температуре 1050° (Гессенбрух [11], рис. 170).

Рост электрического сопротивления обусловлен либо уменьшением диаметра проволоки вследствие окисления, либо обеднением такими элементами как хром, алюминий или кремний, израсходованных на образование окисной пленки в начале испытания.

Интересно дополнить такие измерения определением электропроводности в холодном состоянии. Например, у сплавов на основе хром — алюминий — железо наблюдается рост сопротив-

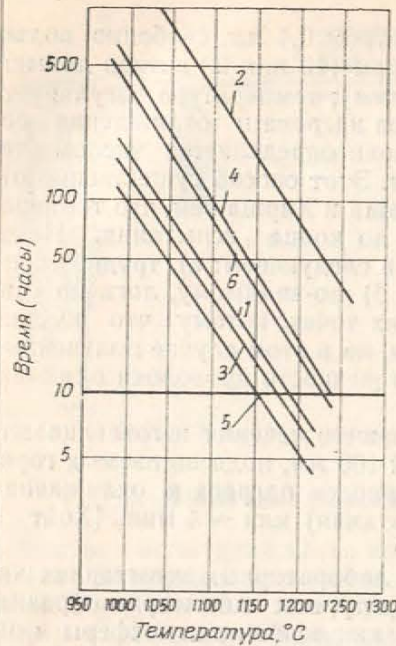


Рис. 168. Сопротивление окислению сплавов для проволочных сопротивлений в зависимости от температуры (Гессенбрух):

	Ni	Cr	Fe
1	77	20	0,5-1,0
2	79	20	<0,5
3	60	18,5	19
4	60	18,5	20
5	35	20	44
6	35	20	44

	Mn	Si	Другие элементы
1	2	0,5	
2	<0,5	0,5-1	Ca-Ce
3	2	0,5	
4	1	0,5	Ca-Ce
5	0,5	0,5-1	
6	0,5	0,5-1	Ca-Ce

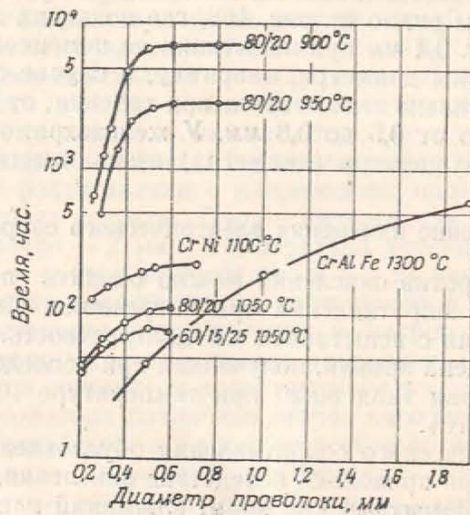


Рис. 169. Влияние диаметра проволоки на долговечность проволочного сопротивления (Гессенбрух)

ления в горячем состоянии и уменьшение сопротивления в холодном, что связано с заметным ростом температурного коэффициента.

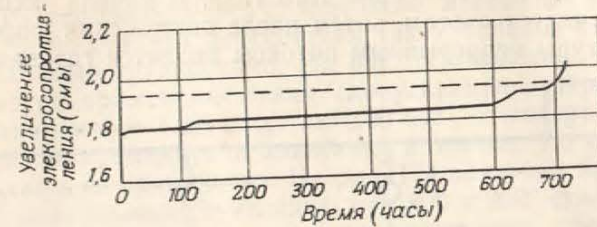


Рис. 170. Изменение электрического сопротивления проволоки из сплава 80-20 (Гессенбрух)

5. Испытание в искусственной атмосфере

Гадфильдом [12] и Гоу [13] созданы приборы для исследования газовой коррозии в искусственно созданной атмосфере. Схема аппарата Гадфильда изображена на рис. 171. Этот прибор

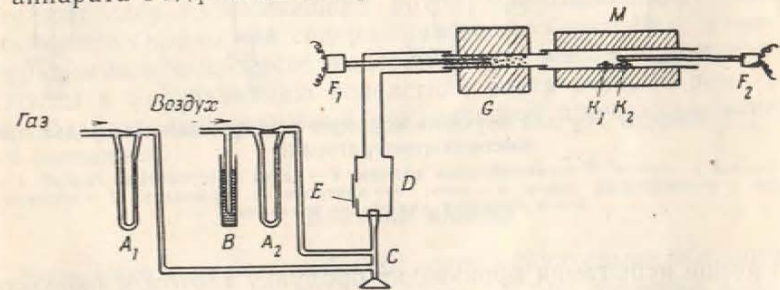


Рис. 171. Схема аппарата для исследования коррозии в искусственных средах (Гадфильд):

- A — Расходомер
- B — Клапан
- C — Горелка
- D — Камера сгорания
- E — Смотровое стекло
- F — Термопара
- G — Печь для подогрева
- K — Образцы
- M — Печь

используют в основном для изучения влияния продуктов горения светильного газа. Добавляя в газ известное количество сероводорода или вводя в соприкосновение с образцами золу, содержащую примеси, Сикс и Шерлей [14] смогли изучить поведение жаростойких сплавов в среде, близкой к условиям работы газовых турбин, использующих различные виды топлива.

Аппарат Гоу позволяет получать газовые смеси заданного состава. Схема аппарата показана на рис. 172. Газовая смесь (углекислый газ, окись углерода, кислород, азот) находится в

баллоне под давлением. Для получения определенной влажности добавляют некоторое количество кислорода и водорода. Затем газ подают в смесительную камеру, в которую также вводят определенное количество сернистого газа. В начале испытания воздух вытесняется азотом, затем после достижения определенной температуры непрерывным потоком вводится газовая смесь.

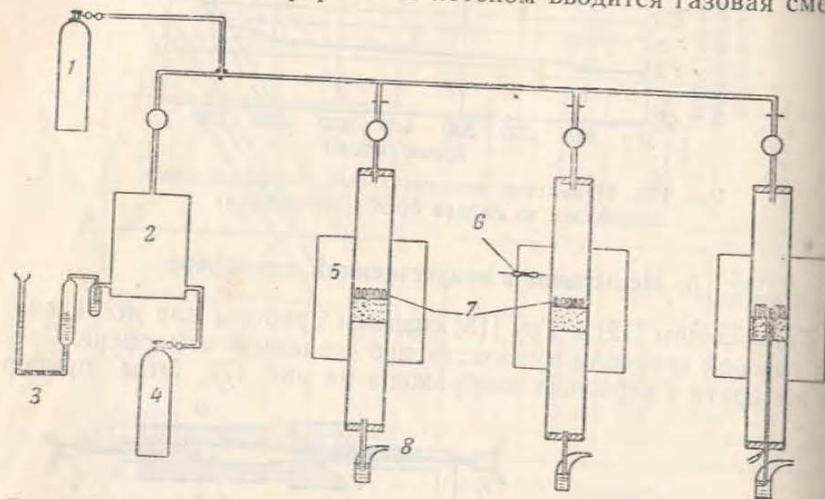


Рис 172. Аппарат Гоу для изучения коррозии в искусственных средах при высоких температурах:
1 — баллон с азотом; 2 — смесительная камера; 3 — сосуд с сернистым газом; 4 — баллон с исследуемым газом; 5 — печь; 6 — контрольная термопара; 7 — образцы; 8 — к аппарату для газового анализа

В конце испытания производят продувку азотом и охлаждают печи. Степень коррозии определяется по потере веса после химического травления (катодное травление в расплавленной ванне, содержащей 60% каустической соды и 40% углекислого натрия, при плотности тока $0,4 \text{ а/см}^2$ в течение от 1 до 9 мин.).

В. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ *

1. Влияние хрома, алюминия и кремния

Основным элементом, повышающим окалиностойкость стали, является хром. Влияние хрома становится заметным, начиная с содержания ~ 5%. Стали с 5% Cr обладают хорошим сопротивлением окислению при температурах порядка 600—650°, при которых малолегированные стали сильно окисляются. С повышением содержания хрома до 10—12% сталь становится стойкой при

* Термин по ГОСТу. (Прим. ред.).

800°. При содержании хрома 22%, сплав становится практически полностью устойчивым до 1000°, а при содержании от 27 до 30% хрома — до температуры 1100°. Увеличение содержания хрома выше 30% сопровождается дальнейшим повышением химической стойкости, но горячая деформация таких сплавов сопряжена со значительными трудностями. На рис. 173 показана зависимость температуры применения стали (допускаемые потери на окисление составляют от 1 до $10 \text{ мг/см}^2/100 \text{ час}$) от содержания хрома.

Введение кремния или алюминия в хромистую сталь расширяет область ее применения. На рис. 174 показано влияние кремния на сопротивление окислению при 800 и 900° сталей с 6% Cr. Оптимальное содержание кремния составляет приблизительно 2%. Ниже этого содержания кремний не оказывает влияния; дальнейшее увеличение содержания кремния не повышает сопротивления окислению. Алюминий оказывает более сильное влияние (по данным Гудремона и Шотке, рис. 175); добавка 2% Al в сталь с 6% Cr почти полностью предотвращает окисление при 800° (испытание длительностью 100 час.).

Стали с 25—30% Cr и добавками кремния и алюминия составляют одну из важнейших групп промышленных сплавов. Однако эти сплавы при содержании хрома более 18% являются ферритными и в процессе выдержки при высокой температуре склонны к охрупчиванию вследствие роста зерна. Кроме того, они обладают недостаточной механической прочностью в нагретом состоянии.

2. Влияние никеля

Хотя никель сам по себе обладает значительно большим сопротивлением окислению, чем железо, и при введении в железные сплавы повышает их окалиностойкость, двойные сплавы железа с никелем практически не применяются как окалиностойкие. Тройные сплавы железо-хром-никель и двойные сплавы никель-хром составляют основу наиболее широко используемых на практике окалиностойких сплавов. Введение никеля в хромистые стали позволяет получать аустенитные стали, которые лишены недостатков, свойственных ферритным сталям (склонность к хрупкости и недостаток прочности). С другой стороны, никель вызывает заметное повышение сопротивления окислению ряда сплавов.

Влияние никеля заметно и в двойных хромоникелевых сплавах. На рис. 176 показано, по данным Мацунага, что никель улучшает сопротивление окислению; максимальное сопротивление окислению обнаружено у сплава с 50% Ni и 50% Cr. Практически, для улучшения обрабатываемости и предотвращения хрупкости после выдержки при высокой температуре, из-за об-

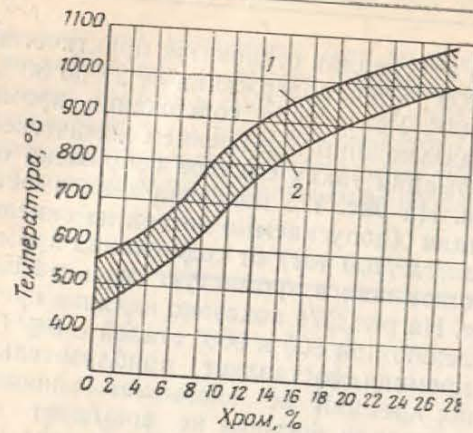


Рис. 173. Влияние содержания хрома на сопротивление стали окислению:

1 — 10 мг/см²/100 час;
2 — 1 мг/см²/100 час

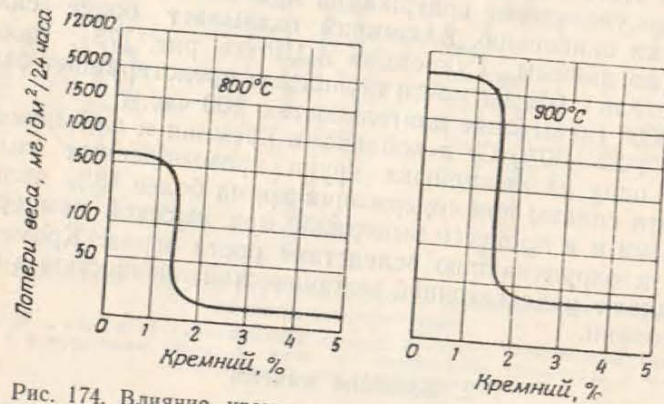


Рис. 174. Влияние кремния на сопротивление окислению сталей с 6% Cr при 800—900° (Гудремон и Шотке)

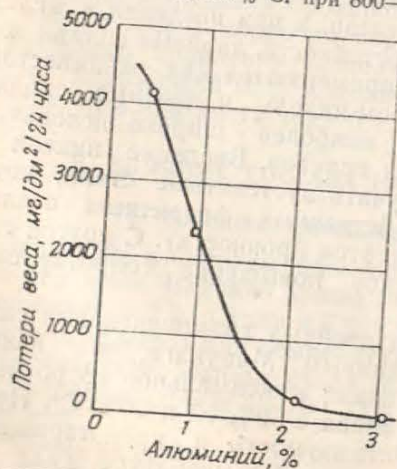


Рис. 175. Влияние алюминия на сопротивление окислению стали с 6% Cr, 0,5% Mo и 0,15% C (Гудремон и Шотке)

разования интерметаллической фазы, содержание хрома ограничивается 20%. Сопротивление окислению этого сплава такое же, как чистого хрома; этот классический сплав нихром 80-20 используется в частности для изготовления проволочных элементов сопротивления.

В тройных сплавах железо-хром-никель последний заметно улучшает сопротивление окислению при заданном содержании хрома. Существует оптимальное содержание никеля, которое не следует превышать. Приведем в качестве примера результаты работ Брасунаса, Гоу и Хардера [15] о весовых потерях вследствие окисления при 1000° в зависимости от содержания никеля при различном содержании хрома (рис. 177). Аналогичные кривые были получены при других температурах в интервале от 870 до 1200°. Рост содержания никеля непрерывно повышает сопротивление окислению, если содержание хрома не превышает 20%. При более высоком содержании хрома оптимальная добавка никеля, выше которой сопротивление окислению ухудшается, составляет от 10 до 20%. Для каждого содержания никеля существует оптимальное содержание хрома, выше которого сопротивление окислению снижается. Например, при 20% никеля сталь с 26% хрома обладает лучшим сопротивлением окислению, чем сталь с 31% хрома.

Эти данные позволяют установить оптимальное содержание никеля и хрома и подтверждают, что применяемые в настоящее время стали типа 25-12 или 25-20 имеют наиболее рациональный состав.

На диаграмме рис. 178 показаны (работы Брасунаса с сотрудниками) линии равного сопротивления окислению при температурах 870, 1000 и 1100° (потери выражаются толщиной слоя окалины, равной 2,5 или 0,5 мм/год).

В этом случае повышение содержания хрома и никеля постепенно увеличивает сопротивление окислению.

Хром, кремний, алюминий и никель — основные элементы, вводимые во все промышленные окалиностойкие сплавы. Иногда добавляют другие элементы для улучшения механических свойств при высоких температурах; среди этих элементов некоторые оказывают незначительное улучшающее влияние на сопротивление окислению (титан, ниобий, кобальт); другие, напротив, заметно ухудшают его (например, ванадий и молибден [23, 24]) и даже ускоряют окисление, особенно в неподвижной атмосфере, в отсутствии движения воздуха.

Различают следующие основные типы жаропрочных сплавов:

А. Мартенситные стали. а) Сталь с 5—6% Cr, иногда с добавкой алюминия и молибдена; сталь обладает хорошим сопротивлением окислению до 600°, отличается главным образом, стойкостью в атмосфере водорода под давлением. Часто приме-

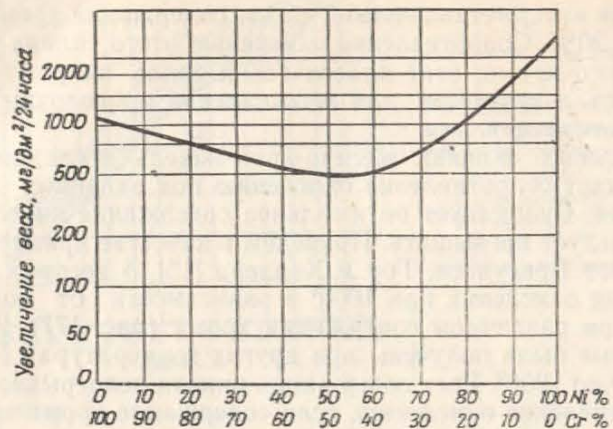


Рис. 176. Скорость окисления хромоникелевого сплава при 1000° (Мацунага)

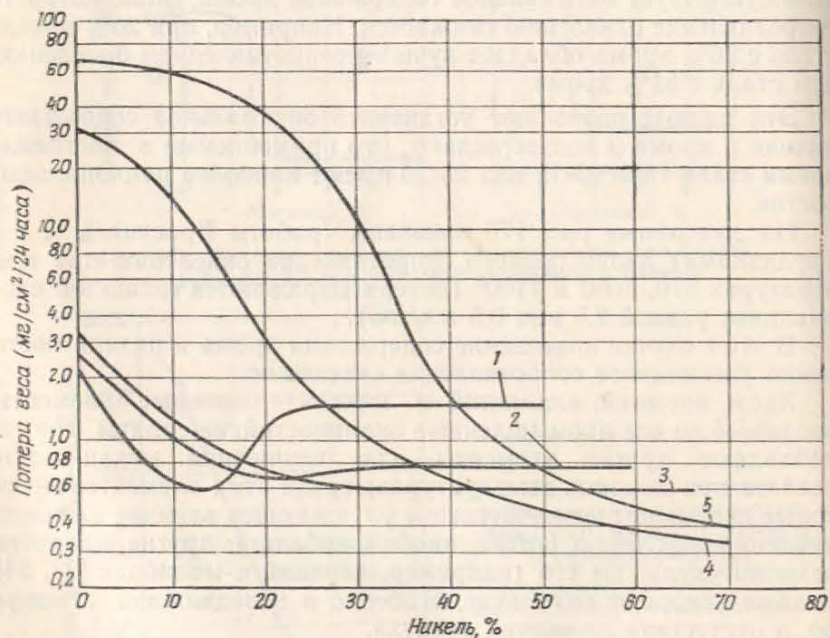


Рис. 177. Влияние никеля на потери веса в процессе окисления при 1000° сталей с различным содержанием хрома:
1 — 31% Cr; 2 — 26% Cr; 3 — 21% Cr; 4 — 16% Cr; 5 — 11% Cr
(Брасунаса, Гоу и Хардер)

няется в нефтеочистительных (нефтеперегонных) установках и промышленности синтетического горючего. При добавлении алюминия обладает удовлетворительным сопротивлением окислению на воздухе до 800°.

б) Стали с 7—10% Cr, иногда с добавками молибдена и кремния. Существует несколько марок этих сталей, которые используют главным образом для изготовления клапанов.

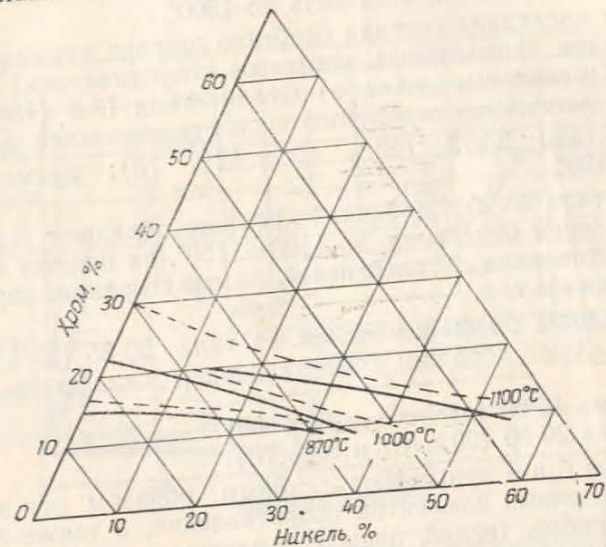


Рис. 178. Влияние содержания никеля и хрома на сопротивление жаропрочных сплавов окислению на воздухе:
— потери 2,5 мм/год; --- потери 0,5 мм/год

в) Стали с 13% Cr, обладающие хорошим сопротивлением окислению до 800°; применяются для изготовления турбинных лопаток и клапанов.

Б. Ферритные стали. а) Стали с 17% Cr и добавкой кремния обладают хорошим сопротивлением окислению на воздухе до 850—900°. Могут быть применены для изготовления цементационных ящиков, рекуператоров, горелок и форсунок.

б) Стали с 27—30% Cr; их сопротивление окислению удовлетворительно до 1100° и остается достаточно высоким при 1150—1200°; стали применяют в тех же случаях, когда и 17%-ные хромистые, но при более высокой температуре; отличаются хорошей стойкостью в сернистых средах.

в) Хромоалюминиевые стали. Этот тип сталей, несмотря на недостатки, присущие ферритной структуре, приобрел большое распространение, отчасти благодаря необходимости экономить

никель, но главным образом из-за того, что некоторые стали этого типа обладают более высокой окислительной стойкостью, чем никелевые сплавы. Эти стали имеют следующий примерный состав: а) $5 \div 6,5\%$ Cr; $0,60 \div 0,8\%$ Al; стойкость до 800° ; б) $6,5 \div 8,5\%$ Cr; $1,2 \div 2,0\%$ Al; стойкость до 900° ; в) $12 \div 15\%$ Cr; $2,5 \div 3\%$ Al; стойкость до 1000° ; г) $18 \div 20\%$ Cr; $3 \div 4\%$ Al; стойкость до 1200° ; д) 20% Cr; $3 \div 5\%$ Al; стойкость до 1250° ; е) 30% Cr; $5,0\%$ Al; стойкость до 1300° .

Два последних состава особенно широко применяют для изготовления проволочных элементов сопротивления.

В. Аустенитные стали. а) Стали типа 18-8 (18% Cr и 8% Ni); сопротивление окислению удовлетворительное, до $850-900^\circ$; б) Стали 25-12 (25% Cr и 12% Ni); применяются до $1100-1150^\circ$.

в) Стали 25-20 с добавкой кремния; обладают хорошим сопротивлением окислению до $1100-1150^\circ$, их широко используют для изготовления деталей печей, камер сгорания, коробок для цементации и т. д.

Г. Сплавы, богатые никелем. а) типа 20-35 (20% Cr и 35% Ni); обладают хорошим сопротивлением окислению до $1050-1000^\circ$.

б) типа 15-60 (15% Cr и 60% Ni).

в) типа 20-80 (20% Cr и 80% Ni).

Сплавы б и в применяют главным образом при изготовлении проволочных элементов сопротивления, а также литых деталей: коробок, тиглей, печной арматуры и др. Сопротивление окислению хорошее до $1100-1150^\circ$.

3. Влияние величины зерна и добавок щелочноземельных или редкоземельных металлов

Известно, что сопротивление окислению хромоникелевых сплавов тем выше, чем меньше размер зерна. Процесс окисления часто носит межкристаллитный характер и при мелкозернистой структуре более затруднен.

Можно улучшить сопротивление окислению сплавов, принимая меры, препятствующие росту зерна в процессе выдержки при повышенных температурах. Такая попытка была сделана Гессенбрухом; полученные им результаты дали возможность применить хромоникелевые сплавы для изготовления проволочных элементов сопротивления.

Практика введения щелочных металлов для измельчения зерна, оказалась неудовлетворительной для сплавов, плавящихся при 1400° . Добавки бериллия также не дали положительных результатов. Очень интересные результаты дали добавки щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Щелочноземельных и редкоземельных металлов. Среди щелочноземельных металлов наиболее эффективным оказался кальций, который в четыре раза увеличил долговечность проволоки из сплава 80-20 при 1050° (величина добавки менее $0,2\%$ Ca). Стронций и барий оказались менее эффективными. Исключительно благоприятные результаты были получены при введении малых добавок ($0,05$ до $0,3\%$) металлов группы церия (добавка

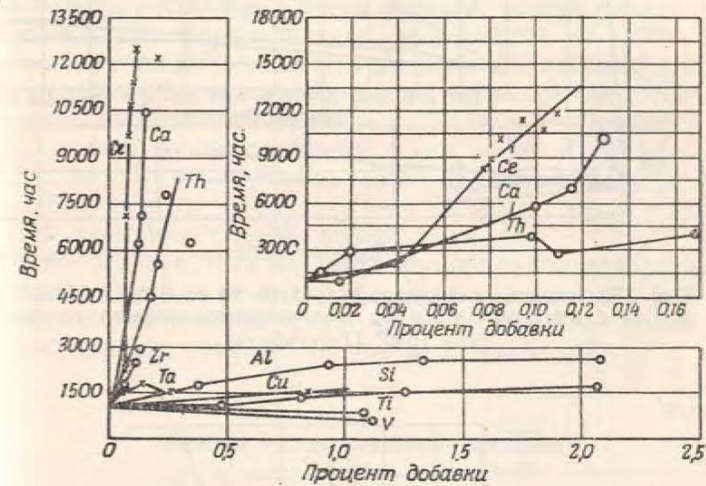


Рис. 179. Влияние легирующих добавок на долговечность проволоки из сплава 80-20 диаметром 0,4 мм (Гессенбрух)

мишметалла состава: 45% церия, 30% лантана, 20% диспрозия и 5% иттербия). Так, срок службы при 1050° проволоки из сплава 80-20 с добавкой $0,2\%$ металлов группы церия удваивается по сравнению с обычной никельхромовой проволокой. Торий также оказывает очень сильное влияние. Данные рис. 179 и 180 характеризуют влияние различных добавок на никельхромовые сплавы. Положительное влияние церия, кальция и тория четко проявляется также на сплавах, содержащих 35% Ni и 20% Cr и на ферритных сплавах с 30% Cr (рис. 181), содержащих иногда алюминий.

Однако введение церия и кальция очень затруднено в сплавах, богатых железом.

Окисленная поверхность сплавов с добавкой церия или кальция более светлая, чем в отсутствие этих элементов. У никельхромовых сплавов поверхность имеет зеленый цвет вместо черноватого; у ферритных сталей с 30% хрома и добавкой алюми-

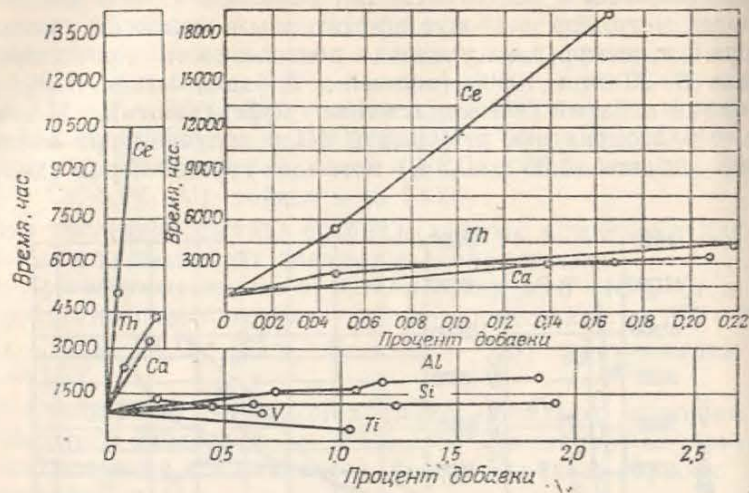


Рис. 180. Влияние легирующих добавок на срок службы проволоки диаметром 0,4 мм из железохромоникелевого сплава при 1050° (Гессенбрух)

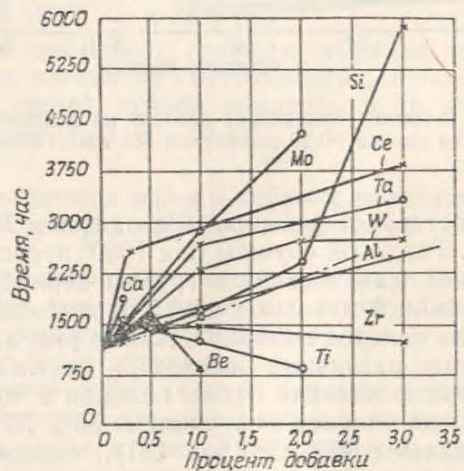


Рис. 181. Влияние легирующих добавок на срок службы при 1050° проволоки диаметром 0,4 мм из сплава с 30% Cr (Гессенбрух)

ния поверхность также более светлая и становится даже белой после окисления при 1200°.

Пока трудно найти достоверное объяснение влияния этих элементов, вводимых в малых гомеопатических дозах. Вначале эти элементы вводили в сталь только для измельчения зерна, но практика показала, что в этом смысле они не оказывают существенного влияния. Позднее пытались связать их влияние с очень высокой температурой плавления их окислов (Госкин); однако окислы бериллия с очень высокой точкой плавления не оказывают такого благоприятного влияния.

Гессенбрух предположил, что влияние щелочноземельных металлов и церия обусловлено большим объемом их атомов, заполняющих пустоты кристаллической структуры окислов никеля или хрома и препятствующих таким образом диффузии металла к поверхности; согласно теории Пфейля окисление в этом случае затрудняется, поскольку оно не может происходить без диффузии атомов металла к поверхности.

Однако эта гипотеза не дает вполне удовлетворительного объяснения; такие элементы, как цинк и бериллий, улучшают сопротивление окислению меди, хотя их атомный объем меньше молекулярного объема окислов меди (табл. 47).

Таблица 47

Атомные объемы некоторых металлов

Группа I. Атомный объем менее 11,30	Группа II. Атомный объем более 11,30
Бериллий, бор, углерод, алюминий, титан, хром, ванадий, марганец, железо, никель, кобальт, медь, цирконий, молибден, вольфрам, осмий, иридий, платина	Литий, калий, натрий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций, бериллий, кремний, цирконий, олово, церий и редкоземельные, ниобий, торий

4. Влияние углерода, азота и кислорода

Углерод снижает окалиностойкость сплавов типа 80-20. Реагируя с кислородом, углерод делает защитную окисную пленку более пористой; кроме того, он связывает хром и замедляет его диффузию, необходимую для образования прочного защитного слоя, богатого окислами хрома (при повышении содержания углерода от 0,05 до 0,30% срок службы нихромовой проволоки сокращается вдвое, рис. 182).

Присутствие таких элементов, как углерод, азот и кислород, приводит к неравномерному окислению ферритных сталей с

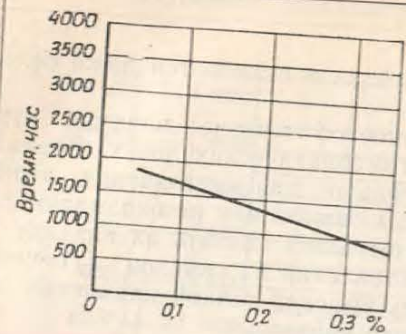


Рис. 182. Влияние содержания углерода на срок службы при 1050° проволоки диаметром 0,4 мм из сплава 80-20 (Гессенбрух)

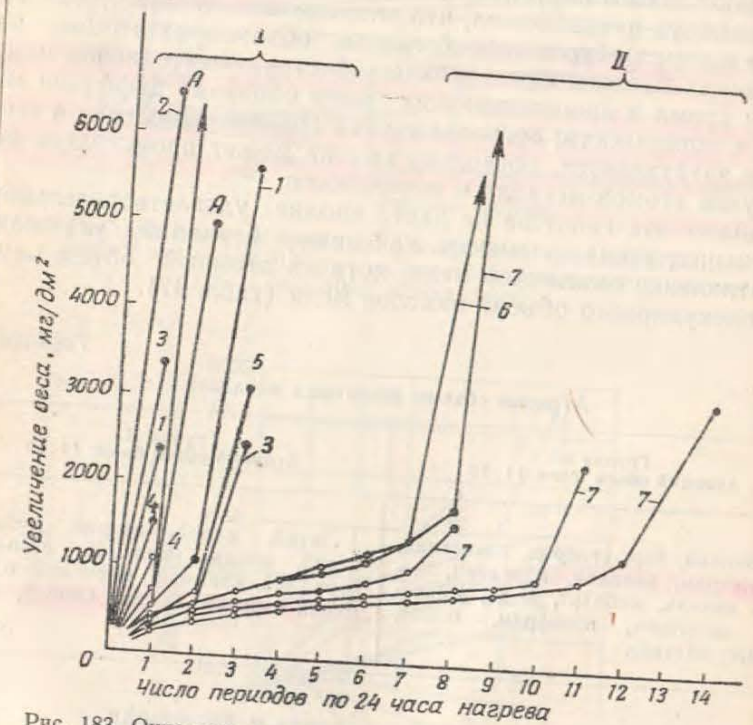


Рис. 183. Окисление стали с 25% Cr при 1200°. Влияние примесей. I — ускоренное окисление через 1—3 периода. II — ускоренное окисление через 8—12 периодов

- A — выплавка в обычной атмосфере,
 - 1 — переплав в вакууме с добавкой 0,37% O₂
 - 2 — » » » 0,048% O₂
 - 3 — » » » 9,2 см³/100 г H₂
 - 4 — » » » 0,040% C
 - 5 — « » » 0,060% N₂
 - 6 — » » » 0,023% N₂
 - 7 — низкое содержание углерода, азота и кислорода
- — нормальное окисление
● — образование пузырей

25% Cr [16]. Характерным признаком кривых зависимости окисления от времени (рис. 183), полученных в процессе испытаний этих сталей при 1200°, является резкое усиление газовой коррозии после определенного числа циклов нагрева и охлаждения. Изучение поведения сплава, выплавленного не в вакууме и имеющего состав: 0,030% C, 0,005% Mn, 0,054% N₂, менее 0,002% Al, As и Cu (в сумме), не более 0,045% Si, 25% Cr, 0,057% O₂, 0,003% S и 0,021% P показало, что вспучивание начинается после одного-двух периодов нагрева, прерываемого охлаждением на воздухе.

Переплав этого сплава в вакууме с уменьшением содержания углерода, кислорода и азота заметно увеличивает продолжительность нагрева до вспучивания, которое появляется только после 8—12 периодов нагрева. Содержание углерода, азота и кислорода в переплавленном под вакуумом сплаве имело следующие значения: менее 0,003% C, менее 0,003% O₂, 0,005—0,008% N₂.

Для того чтобы выяснить, какой из трех элементов (углерод, кислород, азот) в наибольшей степени ухудшает сопротивление окислению при 1200°, были проведены испытания вакуумных плавок, каждая из которых содержала один из названных элементов. Были получены сплавы, содержащие: а) 0,040% C при очень низком содержании N₂ и O₂; б) 0,037% и 0,048% O₂ при очень низком содержании C и N₂; в) 0,023% и 0,60% N₂ при очень низком содержании C и O₂ (менее 0,003%).

Испытания этих сплавов на окалиностойкость показали, что добавки углерода (0,04%), кислорода (0,037% и 0,048%) или азота (0,06%) оказывают очень неблагоприятное влияние на сопротивление окислению.

Причина вредного влияния углерода вероятно связана с тем, что этот элемент образует при температуре испытания (1200°) аустенитную межкристаллитную прослойку, бедную хромом, окружающую зерна феррита. Обеднение этой фазы хромом объясняет межкристаллитное окисление. Возможно, что влияние азота можно объяснить аналогичным образом, хотя микроскопические исследования не обнаруживают межкристаллитной аустенитной фазы. Влияние кислорода, очевидно, связано с присутствием включений, противодействующих диффузии металла, необходимой для образования окалиностойких окислов (хрома); эта диффузия должна быть достаточно быстрой, ибо при ее замедлении, кислород соединяется с железом, которое всегда имеется в избытке. Образовавшиеся окислы железа растворяют защитную окисную пленку (Cr₂O₃) и в дальнейшем окисление происходит, как в случае нелегированной стали.

Рафинирование сплава может быть также произведено и в твердом состоянии. Например, проволока диаметром 0,8 мм из

сплава 25% Cr, 0,030% C, 0,054% N₂ и 0,057% O₂ после нагрева в вакууме при 1200° в течение 10 час., связанного с удалением углерода, азота и кислорода, обладала сопротивлением окисления при 1100° на 400% более высоким, чем проволока, не отожженная в вакууме (данные Баша и Харша).

Кроме уже названных вредных примесей, можно указать еще и на бор (0,04%) — этот элемент ошлаковывает окисленную пленку, покрывающую хромистые жаропрочные стали, и также оказывает вредное влияние.

Г. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ В РАЗЛИЧНЫХ НЕОКИСЛЯЮЩИХ СРЕДАХ

а) Сопротивление влиянию азота

Входящие в состав жаропрочных сталей хром, алюминий и кремний могут соединяться с азотом в процессе нагрева при высокой температуре. Азот в этом случае может находиться в твердом растворе или образовывать нитриды. Влияние азота существенно отличается от влияния кислорода: нитриды не образуют защитного слоя, и азот глубоко проникает в массу металла.

Увеличение содержания никеля существенно снижает степень влияния азота. Однако в особенно тяжелых условиях, например, при температурах выше 1000° и при отсутствии кислорода, даже аустенитные стали, богатые никелем, могут подвергаться сильному азотированию с образованием игольчатых нитридов и зон перлитного характера.

Когда содержание никеля возрастает до 60 и 80%, явление азотирования заметно ослабляется, но не исчезает полностью при температурах, превышающих 1000°. Как правило, коррозия аустенитных сталей в атмосфере азота происходит постепенно; непредвиденных явлений быстрого разрушения, как в случае окисления, не наблюдается.

Напротив, влияние азота на жаропрочные ферритные сплавы с 20—30% Cr, особенно с добавкой алюминия и кремния, может привести к достаточно быстрому разрушению металла при температурах ~ 1100—1200°. Наблюдается образование игольчатых нитридов хрома или сложных нитридов (алюминия и хрома). Образование этих последних обедняет поверхностный слой металла защитными легирующими элементами и снижает сопротивление окислению на воздухе. В результате происходит вспучивание металла вследствие окисления.

Можно ослабить влияние азота на хромоалюминиевые ферритные стали, подвергая их перед применением окислению при умеренной температуре, для образования защитного (до 1200°) слоя окиси алюминия. Однако подобная защита не является

исполне надежной, так как сплошность окисной пленки может быть легко нарушена при последующем нагреве и охлаждении металла. Следовательно, в тех случаях, когда существует опасность азотирования, рекомендуется применять аустенитные сплавы на хромоникелевой основе с высоким содержанием никеля.

б) Химическая стойкость в водороде

Проблема химической стойкости железных сплавов в водороде при высокой температуре не очень сложна, если речь идет о невысоком давлении. В отличие от меди, которая может подвергнуться полному разрушению вследствие восстановления водородом окислов меди, концентрирующихся по границам зерен, сплавы на основе железа могут применяться в атмосфере водорода при очень высоких температурах, достигающих 1100—1200°. В водородной атмосфере при этой температуре можно даже применять проволоочные элементы сопротивления из нелегированной стали (железа); если же изготовить элементы сопротивления из хромоалюминиевой ферритной стали, то можно достигнуть в этих условиях почти неограниченного срока службы [18].

Решение проблемы становится значительно более трудным, когда речь идет о стойкости в водороде под давлением. Вопрос о химической стойкости железных сплавов в водороде под давлением при температурах, достигающих 700°, имеет большое значение для промышленности синтетического аммиака, в установках для крекинга нефти, а также в производстве спирта и бензина. При синтезе аммиака газообразная среда состоит из трех частей водорода и одной части азота (по объему); давление и температура имеют следующие значения:

	Давление атм	Температура °C
По способу Клода	700—1000	500—550
» » Казая	600—800	500—550
» » Габера-Боша	150—250	400—600
» » Мон-Сени	90	меньше 450

При получении синтетического бензина по способу Бергюса давление достигает 300 атм, а температура — 600°. При таких повышенных давлениях водород при температуре выше 300° вызывает обезуглероживание с образованием метана. Это влияние водорода еще более усиливается в автоклавах при неуравновешенном внутреннем давлении; напряжения, действующие на границах кристаллов, облегчают проникновение водорода.

Обезуглероживание низколегированной стали под влиянием водорода при 600° хорошо видно на приведенных микрострукту-

рах (рис. 184 и 185). Разрушение носит интеркристаллический характер: разъедание границ зерен приводит к охрупчиванию



Рис. 184. Микроструктура стали (0,3% С, 0,7% Cr и 2,5 Ni), нормализованной при 850° после выдержки в течение месяца при 600° на воздухе



Рис. 185. Микроструктура той же стали, что и на рис. 184, после выдержки в течение месяца при 600° в водороде под давлением 150 атм. Сильное обезуглероживание границ зерен. $\times 200$

металла, к снижению предела прочности, относительного удлинения и ударной вязкости.

Добавка хрома значительно улучшает химическую стойкость металла. Достаточно добавить 3% хрома, чтобы почти полностью устранить влияние водорода при 500°.

Карбиды хрома не реагируют с водородом, и межкристаллитное обезуглероживание не имеет места. При содержании хрома 6% химическая стойкость при 600° под давлением 300 атм является весьма хорошей (рис. 186, по данным Наумана).

Титан и ванадий оказывают одинаково сильное благоприятное влияние. Достаточно добавить титан в отношении $Ti : C =$

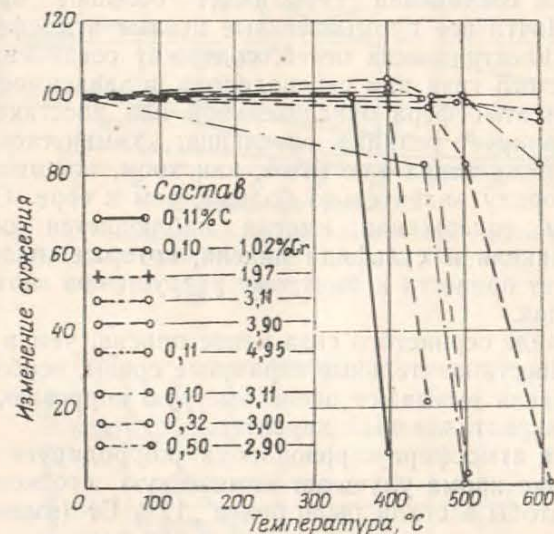


Рис. 186. Влияние содержания хрома на изменение свойств стали в горячем водороде под давлением (изменение сужения металла по сравнению с исходным, которое принято равным 100)

$= 5$ или ванадий в отношении $V : C = 6$, чтобы обеспечить высокую стойкость стали против воздействия водорода под давлением 300 атм при 600° (по Науману). Стали с титаном или ванадием, однако, трудно деформируются; сталь с 3—6% хрома с добавкой приблизительно 0,4% молибдена, который вводится для повышения жаропрочности, наиболее широко применяется в гидрогенизационных установках под давлением, достигающим 300 атм. При еще более высоком давлении при 550° (способ Клода и Казаля) применяют хромоникелевые аустенитные стали с более высоким сопротивлением ползучести. Эти стали не чувствительны к воздействию водорода под давлением до 1000 атм при 550—600°. Их механические свойства после длительной выдержки в этих условиях имеют те же значения, что и после нагрева до этой же температуры на воздухе. В некоторых из аустенитных сталей после нагрева происходят, как известно, структурные изменения и изменения механических свойств

вследствие выделения карбидов или образования сигма-фазы. Но водород под давлением при 550—600° не ускоряет этих процессов.

в) Химическая стойкость в сернистых средах

Проблема химической стойкости жаропрочных сплавов против действия соединений серы имеет большое практическое значение. Почти все промышленные печные атмосферы, за исключением электрических печей, содержат соединения серы в виде сернистого газа или сероводорода, в зависимости от того, является ли атмосфера окислительной или восстановительной. Часто превалирует реакция окисления; химическое средство железа, а также таких элементов, как хром, алюминий и кремний к кислороду значительно больше, чем к сере. Однако при повышенном содержании никеля наблюдается образование эвтектики никеля и сульфида никеля, которая плавится при 645° и может привести к быстрому разрушению металла в сернистых средах.

Сера в виде сернистого газа менее опасна, чем в виде сероводорода. Восстановительные сернистые среды, особенно в присутствии никеля вызывают очень быструю коррозию, имеющую обычно межкристаллитный характер.

Железо в атмосфере сероводорода корродирует уже при 300°. Введение хрома улучшает химическую стойкость, но необходимо, чтобы в стали было более 12% Cr (имеется в виду безникелевая или аустенитная сталь и при условии, что температура не превышает 700—800° (рис. 187). Выше этой температуры влияние никеля становится особенно вредным, но даже при отсутствии никеля химическая стойкость хромистых сталей в сероводороде становится очень низкой при высоких температурах. Например, при 980° введение даже более 25% Cr неэффективно.

Алюминий при содержании приблизительно 1,5% оказывает вредное влияние на химическую стойкость в сероводороде в интервале между 500 и 600°. При увеличении содержания алюминия до 4% стойкость повышается. Выше 800° добавка алюминия в железо не оказывает какого-либо защитного влияния. Напротив, химическая стойкость никеля и хромоникелевых жаропрочных сплавов улучшается даже при 1000° благодаря добавке алюминия (см. рис. 188).

Влияние атмосферы сероводорода при 1000° иллюстрируется данными табл. 48 (по Гессенбруху).

Кремний оказывает благоприятное влияние на стойкость жаропрочных сплавов. Наилучшей химической стойкостью в атмосфере сероводорода обладают ферритные сплавы, содержащие 25—30% Cr без никеля, но с добавкой 3—5% алюминия.

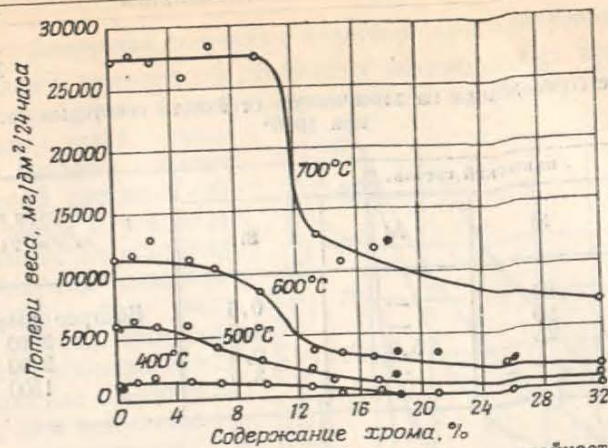


Рис. 187. Влияние хрома на химическую стойкость сталей в атмосфере сероводорода (Науман):

○ — сплавы с Cr;
● — CrNi

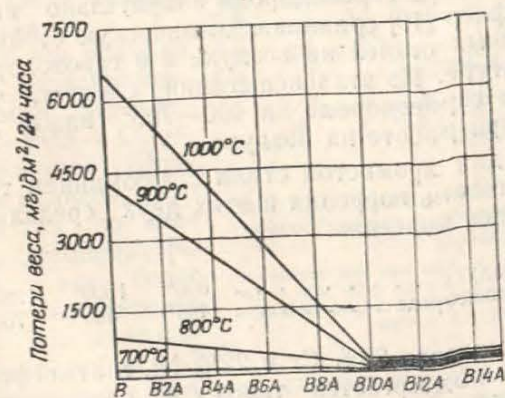


Рис. 188. Влияние алюминия на коррозионную стойкость сталей в атмосфере сероводорода (Грубер):

	Ni	Cr	Al	Fe
B	60	15	—	25
B2A	60	15	2	23
B4A	60	15	4	21
B6A	60	15	6	19
B8A	60	15	8	17
B10A	60	15	10	15
B12A	60	15	12	13
B14A	60	15	14	11

Таблица 48

Влияние сероводорода на химическую стойкость некоторых сплавов при 1000°

Химический состав, %				Потери веса мг/дм ² /24 часа
Cr	Ni	Al	Si	
18,5	60	—	0,6	Быстрое разрушение
25	20	—	2,0	
30	—	5,0	0,5	
30	—	—	3,0	
				2400
				1500

или кремния. В табл. 48 приведены результаты испытаний на коррозию этих сплавов.

Однако температура применения даже наиболее стойких сплавов в атмосфере сероводорода значительно ниже, чем на воздухе. Шиффлер [19] сравнивал химическую стойкость различных жаропрочных сталей на воздухе и в сероводороде при высокой температуре. Из этих испытаний следует, что рабочие температуры в сероводороде на 400—700° ниже допускаемой температуры при работе на воздухе.

Например, для хромистой стали с алюминием температуры, при которых степень коррозии в этих двух средах одинакова, имеют следующее значение:

На воздухе	800°	1000°	1250°
В сероводороде	400°	500°	700°

Сталь, содержащая 23% Cr и 22% Ni, в атмосфере сероводорода при 550° подвергается такому же разъеданию, как на воздухе при 1250°.

Проблема коррозии под действием сернистых соединений в неокисляющей среде имеет большое значение для крекингových установок. Процесс крекинга ведется при 500—600° под давлением, достигающим 80 атм. Сероводород, образующийся из соединений серы, содержащейся в нефти, вызывает коррозию. В настоящее время для крекингových установок применяют сталь, содержащую 6% хрома. Рост содержания хрома до 14% еще в большей степени уменьшает коррозию. На рис. 189 (по данным Райта [20]) приведены результаты сравнительных испытаний на коррозию в лабораторных условиях в сероводороде при 450° и в промышленных условиях на различных стадиях процесса крекинга.

г) Химическая стойкость в атмосфере продуктов горения

Проблема химической стойкости жаропрочных сталей в атмосфере продуктов горения очень сложна. Продукты горения различных углей, газа, мазута, бензина, имеют переменный состав и образуют смеси с воздухом в различных пропорциях. Эти продукты содержат углекислый газ, воду, окись углерода, азот, кислород при избытке воздуха, сернистые соединения, иногда, при неполном горении, углеводороды. В такой среде могут происходить следующие реакции: окисление, науглероживание, азотирование, насыщение серой.

Часто все эти реакции происходят одновременно. Диаграмма равновесия Fe—FeO—CO—CO₂, построенная Шодроном, показывает, что углекислый газ по мере повышения температуры становится все более сильным окислителем (рис. 190). Эта диаграмма позволяет судить о

восприимчивости железа к окислению в смеси CO—CO₂. В случае легированных сталей образование стабильных карбидов может вызвать смещение кривых равновесия.

В продуктах горения чистого светильного газа без примеси серы некоторые стали ведут себя почти так же, как и на воздухе. На основании испытаний, которые состояли из семи циклов нагрева в течение 6 часов, прерываемых охлаждением на воздухе, Гадфильд [12] установил температурные пределы применения сталей (критерий — окисление на глубину 25 мм в год):

Нелегированные стали	600°
Стали с 14% Cr	800°
Стали с 14% Cr и 10% Ni	800°
Стали типа 18-8	900°
Клапанные стали с 7,5% С, 3,5% Si	1000°

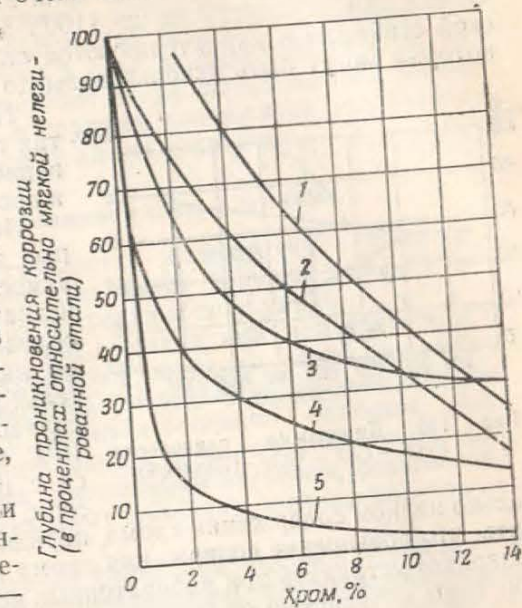


Рис. 189. Влияние хрома на коррозионную стойкость стали в нефтеочистительных установках:

1 — окисление при 690° в течение 6 недель; 2 — ВН₂S при 450°, 168 час.; 3 — реакционные камеры тяжелых масел; 4 — трубки крекирования тяжелых масел; 5 — испаритель

Такой же химической стойкостью при 1000° обладают стали типа 18-8 с вольфрамом и сплавы с 60% никеля + 13% хрома. Широко применяемые стали типа 25-20 и стали с 30% хрома стойки при температурах до 1100°. Наиболее высокой химической стойкостью характеризуются сплавы типа нихром 80-20, которые могут быть использованы до 1200°.

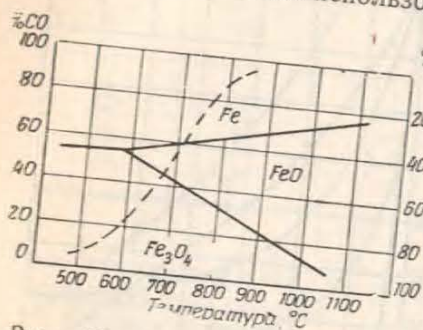


Рис. 190. Диаграмма равновесия Fe—FeO—CO—CO₂ (Шодрон)

При высоком содержании хрома, особенно при содержании хрома приблизительно до 20%, повышение содержания серы в сплаве [12]. Однако практика показывает, что при температурах выше 900° все жаропрочные сплавы подвергаются сульфурации в продуктах горения, содержащих серу. Присутствие серы снижает на 100—200° максимальную температуру применения жаропрочных сплавов по сравнению с атмосферами, не содержащими серы.

Для повышения стойкости жаропрочных сплавов в продуктах горения, содержащих серу, необходимо регулировать печную атмосферу так, чтобы избежать избытка водорода и поддерживать незначительный избыток воздуха. Сернистый газ в большинстве случаев менее коррозионно активен, чем сероводород. Механизм коррозии можно представить себе следующим образом: сначала происходит сильное науглероживание окисью углерода с достаточно глубоким проникновением вглубь металла, затем насыщение серой науглероживаемых зон, связанное, вероятно, с обеднением этих зон хромом. Это явление сульфурации, сопровождающее науглероживание проволочных сопротивлений, наблюдается в печах для цементации при содержании в цементирующем веществе небольших количеств серы [17].

Согласно исследованиям Сикса и Ширлея [14], влияние серы особенно вредным, когда в продуктах горения из-за неполного сгорания газа содержится избыток газа и кисло-

Присутствие серы в продуктах горения оказывает существенное влияние на стойкость жаропрочных сплавов.

Повышение содержания серы до 3 г/м³ в окислительной атмосфере усиливает коррозию сплавов с высоким содержанием никеля. Но в восстановительной атмосфере коррозии сплавов, содержащих менее 16% хрома, резко усиливается с повышением содержания серы, особенно при сравнении порядка 10—12%. Важно отметить, что при лабораторных испытаниях вредное влияние серы независимо от содержания никеля в сплаве [12]. Однако практика показывает, что при температурах выше 900° все жаропрочные сплавы подвергаются сульфурации в продуктах горения, содержащих серу. Присутствие серы снижает на 100—200° максимальную температуру применения жаропрочных сплавов по сравнению с атмосферами, не содержащими серы.

рода; это может иметь место при плохом смешении газа с воздухом. Например, если сгорание газа неполное и соотношение воздуха и газа равно 4:1 при 1100°, потери на окисление стали 25-20 после семи циклов нагрева (продолжительность шесть часов) составляют от 27 до 40,6 мг/см². При той же температуре и том же соотношении воздуха и газа, но при полном сгорании газа, скорость коррозии составляет от 1,6 до 1,3 мг/см². Следовательно, в случаях, когда в горючем содержатся соединения серы, необходимо добиваться полноты сгорания.

д) Коррозия в расплавленных солях и металлах

Проблема химической стойкости жаропрочных сплавов в расплавленных солях и металлах имеет большое практическое значение. Эта проблема еще не решена полностью.

Среди расплавленных солей, применяемых при термической обработке, наиболее агрессивными являются хлориды, потому что они разъедают при высокой температуре защитную окисную пленку. Их влияние становится особенно опасным, когда из-за неудачной конструкции бака или ванны соли загрязняют наружные стенки. Коррозия, вызываемая нагревом, сочетается с вредным влиянием расплавленных хлоридов, и ванна или бак могут быстро разрушиться.

Коррозия в расплавленных солях при высокой температуре носит главным образом межкристаллитный или междендритный характер (в последнем случае — когда речь идет о литых деталях). Тигли и ванны обычно разрушаются вследствие образования пористости, обусловленной межкристаллитной коррозией.

В США была предпринята работа [25] для определения некоторых факторов, определяющих срок службы в различных солях, применяемых для термической обработки сталей при 870°, а именно: в двойных смесях хлористого натрия и калия, углекислого натрия и калия, хлористого бария и натрия; в тройных смесях: хлористых натрия, калия и бария или хлористых натрия, калия и бария. Наиболее распространенные в этих случаях металлические сплавы можно расположить в порядке возрастания их химической стойкости:

	Хром, %	Никель, %	Углерод, %
1. Сплав	25	20	0,45
2. »	25	12	0,45
3. »	15	35	0,45
4. »	11	60	0,50

Улучшение стойкости сплава может быть достигнуто двумя способами: либо рафинированием металла либо регулярной очисткой ванны. В частности, повышению стойкости способствует уменьшение содержания углерода ниже 0,1% и добавка ти-

тана или ниобия. Однако это сопровождается ухудшением литейных свойств и некоторым снижением жаропрочности.

Эффективным средством, существенно увеличивающим срок службы тиглей, является получение с помощью соответствующих способов мелкозернистой структуры. Коррозия в солях носит межкристаллитный характер, а мелкое зерно затрудняет распространение коррозии.

Периодическая очистка ванн от загрязнений, которые отлагаются на дне ее, значительно удлиняют срок службы. Эти загрязнения часто происходят от местного перегрева, ускоряющего коррозию. В цианистых смесях, содержащих хлористые натрий и барий и цианистый натрий, науглероживающее и азотирующее действие циана добавляется к действию хлоридов.

Карбонаты натрия или бария, которые часто содержатся в солях для цементации и цианирования, оказывают очень сильное влияние, разъедая защитную окисную пленку.

В этих солях применяются упомянутые выше сплавы 3 и 4, обладающие более высокой химической стойкостью, чем первые два.

Повышенное содержание никеля в сплаве уменьшает науглероживающее и азотирующее действие циана.

Ванны для расплавленного свинца изготавливают из окалиностойких сплавов, химическая стойкость хромистых ферритных сталей с 20—30% Cr оказывается вполне достаточной. Однако низкая термостойкость этих сталей может привести к разрушению ванны, если не принять мер предосторожности. Поэтому часто применяют более дорогие аустенитные сплавы. Поверхность ванны при высоких температурах (700—900°) покрывается окисной пленкой PbO, которая вызывает быстрое разрушение ванны вблизи поверхности раздела металл—воздух. Это разрушение можно устранить, засыпав поверхность порошком древесного угля или, при более высоких температурах, покрыв ее слоем расплавленного хлористого натрия. Защита увеличивает срок службы ванны до нескольких тысяч часов.

Химическая стойкость в расплавленном цинке и в сплавах, богатых цинком, — проблема, которая до настоящего времени еще не решена. Железо и окалиностойкие сплавы удовлетворительно работают до 480°; выше этой температуры происходит быстрое разрушение. Присутствие в сплаве хрома, несколько замедляющего в общем случае коррозию металла, не оказывает в данном случае заметного влияния. Коррозия обусловлена взаимодействием железа и цинка, которое приводит к образованию соединений FeZn₃ и FeZn₇.

Окалиностойкие стали обладают посредственной химической стойкостью в расплавленном олове, когда температура пре-

вышает 400°, при 600° коррозия становится весьма значительной.

В расплавленном алюминии быстрое разъедание происходит даже при температурах, близких к точке плавления, независимо от марки стали.

В расплавленной латуни химическая стойкость ферритных жаропрочных сталей, содержащих от 13 до 25% хрома, значительно выше стойкости нелегированных сталей, и их применение может быть рекомендовано при 900° для деталей, которые не находятся в постоянном контакте с расплавленным металлом.

е) Химическая стойкость в твердых веществах

Контакт с кремнием и силикатами может уменьшить сопротивление металла окислению при высокой температуре вследствие ошлакования поверхностного окисного слоя. Закись железа FeO и кремнезем образуют две эвтектики, которые плавятся при 1075 и 1115°. Окись марганца MnO образует эвтектику при 1185° с 40% кремния; в тройной системе SiO₂—MnO—FeO температура плавления еще ниже.

Хромистые и хромоникелевые окалиностойкие сплавы менее подвержены этим процессам, чем железо, и их применение позволяет решить ряд практических задач, связанных с соприкосновением деталей с силикатами. Однако во многих случаях присутствие соединений кремния (теплоизоляционные материалы, изоляторы или огнеупоры) снижает химическую стойкость сплавов при очень высоких температурах.

В некоторых случаях хромоникелевые стали и сплавы достаточно стойки, несмотря на присутствие силикатов. Так, решетки, поддерживающие изделия, покрываемые эмалью, изготавливают из сталей типа 25-20 или нихрома, механически прочных и химически стойких при высокой температуре в контакте с эмалями, содержащими кремний, борную кислоту, окислы щелочных металлов, окись алюминия и фториды.

Нихромов типа 80-20 обладают очень хорошей химической стойкостью в контакте с глазурями, которыми покрывают фаянс и фарфор; эти глазури представляют смесь окиси свинца и кварца, в которую добавляют борную кислоту для снижения температуры плавления. При соприкосновении с этими веществами при 1100° через несколько тысяч часов возникает точечная коррозия. Такой срок службы сплавов можно считать удовлетворительным.

Влияние стекла зависит от его состава (присутствие окиси свинца ускоряет коррозию).

Для деталей печей и горелок [2] с успехом применяют аустенитные сплавы типа 25-20, а для прокатки стекла — цилиндры из аустенитной стали типа 18-8 или 25-20. Эти стали, благодаря

их низкой теплопроводности не приводят к закалке стекла. Одно из преимуществ применения нержавеющей стали в производстве стекла состоит в том, что можно избежать появления пузырьков, образование которых некоторые авторы объясняют присутствием следов металла [21], разъедаемого расплавленным стеклом. Для изготовления форм для литья стекла часто применяют стали с 13% Сг.

Во всех этих случаях металл при сравнительно низких температурах находится в соприкосновении с кремнием, насыщенным металлическими окислами. В тех случаях, когда речь идет о силикатах с высокой температурой плавления или сам металл имеет более высокую температуру, коррозия может быть очень сильной.

Некоторые изолирующие материалы на основе кремния, например слюда (силикат магния), асбест (силикат кальция или магния), силикат натрия и др., могут вызвать быструю коррозию окалиностойких сплавов. Слюда при высокой температуре может выделять кремний; примеси, которые она содержит, в присутствии влаги создают гальванические пары и вызывают точечную коррозию. Асбест еще более вреден; действие его связано с присутствием сернистого железа, вызывающего сульфурацию сплава при высокой температуре. Силикат натрия, подобно слюде, опасен в горячем и холодном состояниях. В нагретом состоянии он вызывает ошлаковывание защитной окисной пленки окалиностойких сплавов, а в холодном способствует образованию электролитических пар. Наконец, действие кизельгура связано с сернистыми соединениями, содержащимися в нем и образующими сероводород в присутствии влаги.

Огнеупорные материалы, применяемые для футеровки печей, могут вызывать коррозию металла в результате ошлакования защитной окисной пленки. Это прежде всего относится к нагревательным элементам сопротивления из никельхромовых и, особенно, хромоалюминиевых сталей. Выбор огнеупоров имеет большое значение для улучшения стойкости элементов сопротивления. Огнеупорные кирпичи, которые находятся в контакте с элементами сопротивления, должны содержать 42—45% окиси алюминия при температуре ниже 1000°. При более высокой температуре необходимо применять кирпичи из силлиманита, содержащего ~65% глинозема. Когда температура превышает 1200°, силлиманит не обеспечивает достаточной стойкости и приходится применять специальные огнеупорные кирпичи, содержащие от 70 до 75% глинозема. Но даже при правильном выборе огнеупоров можно наблюдать случаи коррозии элементов сопротивления из-за окисной пыли, образующейся при окислении элементов сопротивления или нагреваемого в печи металла.

В печах с регулируемой атмосферой иногда наблюдается от-

ложение сажи на элементах сопротивления и стенках, вследствие чего между стенкой и нагревательными элементами может возникнуть местная дуга, приводящая к местному оплавлению сопротивления. Эти местные дуги можно наблюдать также и при недостаточной стойкости огнеупоров, которые могут реагировать с защитной окисной пленкой сопротивления (Cr_2O_3 или Al_2O_3), тем самым облегчая возникновение электрической дуги при напряжении 220 в. Нельзя забывать, что электрическое сопротивление огнеупоров заметно снижается с повышением температуры. При насыщении огнеупоров окислами, образующимися, например, при окислении нагревательных элементов, их электрическое сопротивление становится очень низким, точка плавления также снижается, и можно наблюдать разъедание огнеупоров, обусловленное местным оплавлением. В этом отношении силлиманит ведет себя лучше, чем обычные огнеупорные кирпичи.

Важно избежать присутствия в огнеупорах окислов щелочных металлов. Это является основным условием для того, чтобы эти материалы были хорошими изоляторами при высокой температуре и не ошлаковывали защитной окисной пленки жаропрочных сплавов. Что касается различных замазок для швов и наполнительных масс, то необходимо избегать присутствия окислов щелочных металлов, борной кислоты, и главным образом гипса, которые вызывают быстрое разрушение проволочных элементов сопротивления. Магнезит, применяемый в качестве наполнительной массы, дает очень хорошие результаты в контакте с нагревательными элементами, полностью покрытыми этой массой. Эти замечания могут быть отнесены и к замазкам, применяемым при ремонте пода и свода и при уплотнении ванн для термической обработки и цементации.

Кремний и силикаты — не единственные материалы, способные вызывать быстрое разъедание жаропрочных сплавов. Некоторые составные элементы золы, образующейся при сжигании жидкого горючего, могут вызвать усиленную коррозию жаропрочных сталей. Наиболее опасны сернокислый натрий и окислы ванадия. Состав золы меняется в зависимости от состава нефти; средний состав: 25% V_2O_5 ; 6% NiO ; 4% Fe_2O_3 ; 15% Na_2O ; 5% CaO ; 30% SO_3 ; 10% SiO_2 ; 5% других составных элементов [14].

Взаимодействие с чистым сернокислым натрием вызывает сравнительно слабую коррозию при 700—750°, но в присутствии других соединений серы, следов хлористого натрия или при неполном сгорании газа разъедание может стать очень быстрым. Несгоревший газ реагирует с сульфатом при температуре выше 700°, образуя каустическую соду, которая является активным окислителем.

Присутствие сероводорода в продуктах горения также усиливает влияние сернокислого натрия.

Пятиокись ванадия V_2O_5 , содержащаяся в золе [22], плавится уже при 655° и образует еще более низкоплавкие соединения с щелочными окислами (точка плавления около 630°). Она ошлаковывает защитную окисную пленку жаропрочных сплавов; даже при содержании окиси ванадия, равном 1%, происходит значительное разъедание металла. Зола минеральных масел содержит от 5 до 35% окиси ванадия. Влияние пятиокиси ванадия усиливается с повышением температуры, это влияние обусловлено присутствием щелочных окислов и не проявляется в восстановительной атмосфере.

Присутствие молибдена в металле усиливает влияние окиси ванадия и часто приводит к точечной коррозии. Это объясняется низкоплавкостью образующихся соединений и каталитическим действием пятиокиси ванадия, которая, вероятно, служит «переносчиком кислорода» (путем образования промежуточных ванадиевых соединений).

Проблемы, связанные с коррозионным влиянием золы, образующейся при сжигании масел, богатых ванадием, имеют определенное значение в связи с использованием этих масел в газовых турбинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pilling and Bedworth, Journ. Inst. Met., 1923, v. 1.
2. Pfeil, Journ. Ir. St. Inst., 1929, v. 1.
3. Benard, Bull. Cercle d'Etudes des Métaux, 1949, mars.
4. Chaudron and Benard, Bull. Soc. Chim., 1949, janv.—febr., p. D89—D96.
5. Pfeil, Journ. Ir. St. Inst., 1931, v. 1.
6. dans Lebeau: Les hautes temperatures et leur utilisations en chimie (Masson), p. 225—265.
7. Portevin, Preter et Joliver, Rev. Metall., 1934, № 3, 4 et 5.
8. Bash and Harsh, Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 1929, vol. 11, № 29, p. 506. and Met. Progr., 1938, v. 33, p. 143—147.
9. Hessenbruch, Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, p. 56. et Fischer, Jahresversammlung VDI, Vienne, 1939.
10. Hoyt an Schell, Trans. Am. Soc. Met., 1935, v. 23, 1022.
11. Hessenbruch und Rohn. Heraeus—Vakuumschmelze, 1923—33, S. 247—289.
12. Hatfield, Journal of the Institute of Fuel, 1938, apr., vol. 2, № 58 p. 245—304.
13. Gow, Corrosion, 1947, juillet et août.
14. Sykes and Shirley, Symposium on high temperature steels and alloys f. gas turbines (Journ. Ir. St. Inst., 1952).
15. Brasunas, Gow, Harder, Symposium on Materials for Gas Turbines, A.S.T.M., 1946.
16. Hochmann, These Doctorat, Paris, 1950.
17. Hessenbruch, loc. cit., p. 144.
18. Hessenbruch, loc. cit., p. 125.

19. Schiffler, Chem. Fabr., 1935, Bd. 8, S. 382—83.
20. Wright, (in Thum), p. 240.
21. Smith, Metals and Alloys, 1936, p. 217—220 and 263—268.
22. Schlapfer, Amgwerd und Preis, Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik, 1949 Oct., S. 291—299, und Stauffer, ibid., Dez. 1951, S. 358—62.
23. J. H. Jackson and M. H. La Chance, Transactions A.S.M., 1954, vol. 46, p. 157—183.
24. Fontana, Transactions, A. S. M., 1949, vol. 41, p. 1213—47.
25. Brasunas and Grant, Transactions, A. S. M., 1952, vol. 44, p. 1117—49.

ми, предъявленными к жаропрочным сплавам конструкторами газовых турбин и реакторов.

2. Кривые ползучести

Измерение удлинения образца в зависимости от времени испытания при достаточно высокой температуре (для сталей — выше 400°) и постоянной нагрузке позволяет получить кривую,

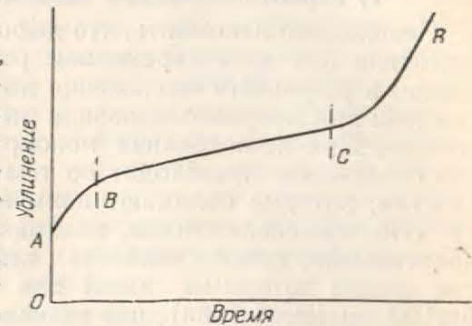


Рис. 191. Кривая ползучести при испытании с постоянной нагрузкой

которая схематически изображена на рис. 191. После мгновенного удлинения OA , которое соответствует упругой деформации образца в момент приложения нагрузки (а иногда, — определенной пластической деформации, если нагрузка превышает предел упругости), наблюдается начальный период ползучести с уменьшающейся скоростью (отрезок AB). Затем в течение достаточно длительного периода скорость ползучести остается постоянной (отрезок BC). Это привело в первых опытах к предположению о стабилизации явления. Наконец, последний период, характеризуется все возрастающей скоростью ползучести вплоть до разрыва образца (CR). Эти три отрезка кривой ползучести соответствуют первому, второму и третьему периодам ползучести.

С увеличением нагрузки при постоянной температуре или с увеличением температуры при постоянной нагрузке, наблюдается постепенное сокращение второго периода ползучести, который в предельном случае исчезает, и остается только два периода: период замедленной и период ускоренной ползучести.

При малых нагрузках или низких температурах второй период настолько удлиняется, что в пределах времени нормального испытания не происходит разрушения. Постоянную скорость ползучести в этом периоде раньше рассматривали как предельную скорость, характеризующую нагрузку, названную «пределом ползучести» по аналогии с пределом усталости.

Анализ кривой ползучести и попытки найти ее математическое выражение привели к выводу, что эту кривую следует рассматривать как результат наложения двух явлений. Одно явление соответствует пластической деформации кристаллов, сопровождаемой наклепом, следовательно, связанное с замедлением ползучести; другое соответствует вязкому течению в результа-

Глава VII

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

1. Ползучесть

При обычной температуре механические свойства стали достаточно точно характеризуются испытаниями на растяжение, но уже при температурах порядка 400° начинает влиять фактор времени испытания.

Кривые, характеризующие изменение длины образца, к которому приложена постоянная нагрузка, при повышенных температурах зависят от продолжительности приложения нагрузки. Установлено, что определенная нагрузка, которая в холодном состоянии не вызывает какой-либо деформации, при повышенной температуре приводит к тому, что удлинение растет во времени. Это явление называется *ползучестью*.

Давно было отмечено явление ползучести некоторых веществ, например стекла и мягких металлов (свинца и цинка). Известно, например, что свинцовая труба постепенно прогибается и удлиняется под действием собственного веса, если она не имеет опоры. На различных металлах были проведены исследования по изучению закономерностей, которым подчиняются эти деформации при обычной температуре (см. работы Ле Шателье, Мартенса, Филлипса). Кроме того, Андраде (1910—1914) изучал свойства сталей при повышенных температурах. Первые исследования явления ползучести стали принадлежат Шенару [1] (1919 г.). После него Дикенсон [2] в 1922 г. показал, что явление ползучести стали при температурах выше 400° характеризуется теми же особенностями, что и ползучесть мягких металлов при обычной температуре, т. е., во-первых, в зависимости от продолжительности испытания удлинение постепенно растет при напряжении ниже предела прочности и даже ниже предела текучести; во-вторых, время до разрушения тем больше, чем меньше приложенная нагрузка.

В последнее время эти явления были предметом многочисленных исследований в связи со все возрастающими требованиями

те рекристаллизации и исчезновения наклепа. Какое из двух явлений преобладает — зависит от температуры; при очень высоких температурах начинает доминировать вязкое течение.

3. Механизм ползучести

Физическая теория ползучести, которая могла бы удовлетворительно объяснить все явление в целом, еще не разработана.

а) Характер деформации металлов в холодном состоянии

Необходимо напомнить, что деформация металла в холодном состоянии при кратковременном растяжении происходит в основном в результате скольжения по кристаллографическим плоскостям: при микроисследовании на шлифе видны «линии скольжения». При исследовании монокристаллов было установлено, что скольжение происходит по тем кристаллографическим плоскостям, которые обладают наименьшим сопротивлением сдвигу. «Полосы скольжения», видимые на поверхности кристалла, представляют собой скопление «линий скольжения», расстояние между которыми имеет для железа величину порядка 5×10^{-5} см (Розенхейн), что значительно больше межатомного расстояния ($1,5 \div 4,0 \times 10^{-8}$ см). Колода карт позволяет составить достаточно ясное представление об этих явлениях. Следует добавить, что при деформации монокристалла напряжение не всегда направлено вдоль плоскостей возможного скольжения, и поэтому простое скольжение сопровождается вращением.

Относительные смещения атомных плоскостей приводят к возникновению напряжений, которые все более и более затрудняют скольжение. Эти напряжения вызывают упрочнение металла; так возникает наклеп, который препятствует дальнейшей деформации.

В металлах и сплавах имеются кристаллы различной ориентации. Между кристаллами (или зернами) расположены зоны, не имеющие определенной кристаллической решетки, образующие границы. Поликристаллы лучше сопротивляются деформации при обычной температуре, чем монокристаллы, и разница тем больше, чем меньше в кристалле вероятных плоскостей скольжения (например, случай гексагональной решетки). Когда к поликристаллу прилагается напряжение, скольжение происходит в тех кристаллах, которые имеют минимальное сопротивление деформации. Деформация вызывает дополнительные напряжения в соседних кристаллах с иной ориентацией; в результате создается скольжение и вращение плоскостей скольжения.

Границы зерен противодействуют скольжению и образуют зоны сопротивления, которые не ограничиваются только участками самих границ, но распространяются на прилегающие к ним области.

б) Характер деформации металлов в нагретом состоянии

Когда речь идет о медленной деформации при повышенной температуре, т. е. о ползучести, характер явления зависит от нагрузки (а следовательно, от скорости деформации) и от температуры.

Исследования ползучести монокристаллов алюминия (Хансен и Велер) показали, что кривая ползучести имеет уже описанную характерную форму (см. рис. 192) с тремя периодами: замедленной, равномерной и ускоренной ползучести. Хансен и Велер отметили появление двух серий линий скольжения, отличающихся от линий скольжения, возникающих в процессе быстрой деформации при обычной температуре, своей неправильностью. В процессе ползучести плотность линий скольжения практически не меняется, т. е. почти не появляется новых линий. На последней стадии ускоренной ползучести и разрыва происходит сужение образца, которое сопровождается появлением небольшого числа утолщенных линий.

В разорванном образце обнаруживается наложение на многочисленные тонкие линии, появляющиеся в начальный период, нескольких утолщенных линий, соответствующих периоду сужения образца, что по-видимому, обусловлено уплотнением отдельных первичных линий. Работы Хансена и Велера приводят к выводу, что линии скольжения появляются всегда, но доказать их существование становится все труднее по мере повышения температуры и замедления ползучести.

На рис. 192—194 показаны две серии линий скольжения: тонкие линии, возникающие в начальный период ползучести, и утолщенные линии, возникающие в конечный период.

В поликристаллическом алюминии характер явления зависит от температуры и скорости ползучести. При повышенных температурах (выше 150°) и очень малой скорости ползучести линии скольжения в начальный период обнаруживаются только в наиболее крупных зернах. Изменения наблюдаются главным образом по границам зерен; происходит заметное утолщение границ, ориентированных перпендикулярно направлению растяжения. Последующие стадии ползучести сопровождаются дальнейшим утолщением границ без возникновения новых линий скольжения. Утолщение приводит в конечном счете к образованию межкристаллитных трещин, возникающих по всей массе образца. Эти трещины располагаются не только по границам зерен, но распространяются на зоны, соседние с границами, а на отдельных участках трещины проходят даже через зерно. Одновременно наблюдается уменьшение плотности образца. Разрыв происходит без сужения.

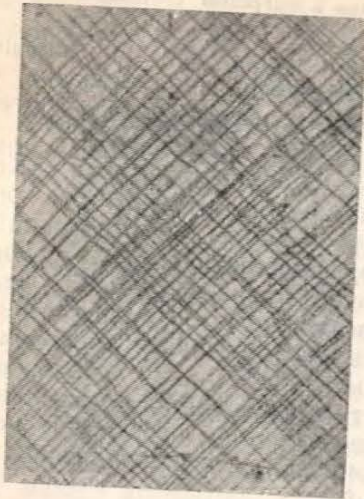


Рис. 192. Монокристалл алюминия после испытания на ползучесть в течение 252 час. при 250°. Удлинение 10%. $\times 150$

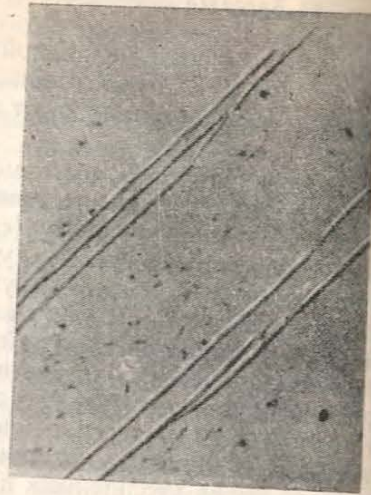


Рис. 193. Тот же монокристалл, что и на рис. 192, но после повторной полировки и нового испытания на ползучесть в течение 400 час. при 250°. Суммарное удлинение 10,6%. $\times 150$

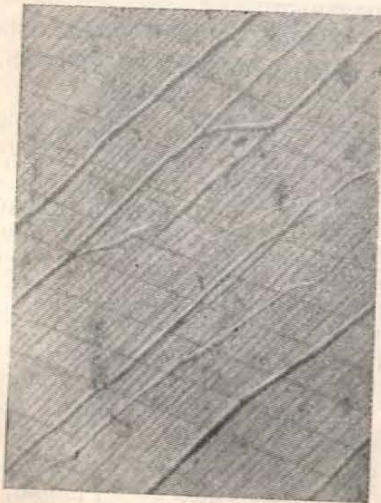


Рис. 194. Монокристалл алюминия в процессе испытания на ползучесть при 300°; непосредственно перед разрывом. Пересечение тонких и толстых линий, возникающих в начальный и конечный периоды деформации. $\times 150$

На рис. 195 показано утолщение границ зерен алюминиевого поликристаллического образца в начальный период ползучести; утолщение развивается во времени (рис. 196). Вид трещин при большом увеличении показан на рис. 197. Следует заметить, что при малой скорости ползучести деформация может происходить без возникновения линий скольжения, хотя общая деформация значительно превосходит ту, которой соответствует утолщение границ зерен; это подчеркивалось Хансеном и Велером. Они нашли (при удлинении 4%) деформацию зерен, которые удлинялись в направлении растяжения и сужались в перпендикулярном направлении без какого-либо проявления скольжения.

Однако Салли считает, что всегда имеет место скольжение, но слишком слабое, чтобы привести к появлению видимых линий скольжения; видимость линий скольжения является функцией амплитуды относительного смещения плоскостей скольжения. В других работах (Анраде и Чалмерс [4], Гиббс и Рембал [5]) было показано, что скольжение, как и в случае холодной деформации, сопровождается вращением отдельных кристаллов, причем средний угол вращения составляет 5°.

При температуре ниже 150° деформация поликристаллов алюминия аналогична деформации монокристаллов и характеризуется появлением линий скольжения без образования межкристаллитных трещин, вплоть до момента сужения образца. Сравнение рис. 197 и 198 показывает, насколько различны структурные изменения при кратковременном и длительном растяжениях. На рис. 199 видны многочисленные линии скольжения, появившиеся внутри зерен.

Таким образом, в работах Хансена и Велера отмечаются два типа ползучести поликристаллов в зависимости от температуры, которая может быть ниже или выше определенного критического значения (температура равного сопротивления отрыву). В результате могут различаться два вида разрыва: с сужением или без него; в последнем случае излом имеет межкристаллитный характер.

Выводы, полученные для алюминия, могут быть распространены на другие металлы. Экспериментальные исследования еще малочисленны; однако они подтверждают возможность обобщения и приводят к заключению, что критическая температура, разделяющая два вида ползучести и разрыва, зависит от температуры плавления; она тем выше, чем выше температура плавления.

В более поздних работах (см., в частности, Крусар [6]) приведены новые данные относительно характера деформации при высоких температурах, роли границ зерен и физического объяснения явления.

в) Деформация и наклеп.

Характерная особенность деформации металлов в холодном или горячем состоянии состоит в относительном смещении атомно-кристаллических плоскостей, которое стремится противодействовать дальнейшему скольжению. В результате происходит упрочнение металла или наклеп. Различные металлы в

большей или меньшей степени склонны к наклепу, и эта склонность снижается при повышении температуры. Тепсел [7] показал, что существует тесная связь между кривой ползучести и восприимчивостью металла к наклепу. На рис. 199 приведены кривые, полученные Тепселом: 1 — кривая ползучести низколегированной стали при 400°, когда имеется заметная склонность к наклепу; 2 — кривая ползучести той же стали при 500°, при меньшей склонности к наклепу; 3 — кривая ползучести мягкой стали при 560°, когда вообще не происходит наклепа. Влияние наклепа сказывается в замедлении ползучести.

Известно, что выдержка деформированного металла при достаточно высокой температуре приводит к исчезновению наклепа и восстановлению первоначальной твердости металла. Это явление сопровождается при достаточно высокой температуре рекристаллизацией, которая связана с зарождением и ростом новых зерен. Рекристаллизация металла зависит от степени наклепа и от температуры последующего нагрева.

При проведении ранних исследований явления ползучести [8] предположили, что две первые стадии ползучести могут быть объяснены равновесием между наклепом и термическим разупрочнением; постоянная скорость ползучести второго периода объясняется тем, что в каждую единицу времени наклепу, создаваемому в результате деформации, соответствует разупрочнение, обусловленное исчезновением наклепа под влиянием температуры. Однако подобное предположение недостаточно для полного объяснения хода кривых ползучести.

Изучение явлений перемещения дислокаций дает возмож-

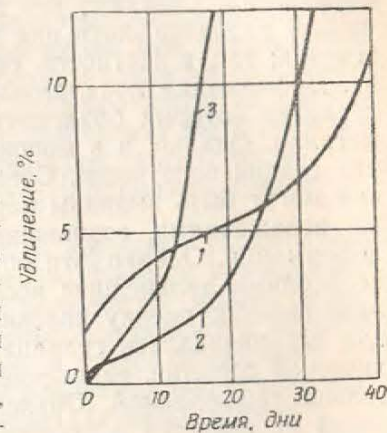


Рис. 199. Кривые ползучести сталей, обладающих различной восприимчивостью к наклепу: 1 — низколегированная сталь при 400°; 2 — низколегированная сталь при 500°; 3 — низкоуглеродистая сталь при 560°



Рис. 195. Поликристаллический алюминий; границы зерен утолщены в результате растяжения в течение 20 мин. при 250°. Удлинение 4%. $\times 150$

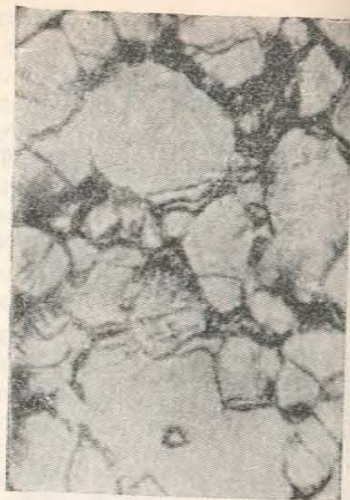


Рис. 196. Поликристаллический алюминий; аналогичный снимок после 210 час. растяжения. Удлинение 21%. $\times 150$



Рис. 197. Поликристаллический алюминий; интеркристаллические трещины. $\times 600$



Рис. 198. Поликристаллический алюминий, линии скольжения при быстром растяжении. $\times 150$

ность количественно объяснить первую стадию ползучести¹. Поскольку те же соображения лежат в основе объяснения характера кривых деформации в холодном состоянии и наклепа, то нет ничего удивительного в попытке установить связь между этими двумя явлениями.

Вторая стадия ползучести, отличающаяся постоянной скоростью деформации, не нашла удовлетворительного физического объяснения. Считают, что деформация на этой стадии имеет вязкий характер, хотя она не следует точно законам вязкого течения; так, в частности, скорость не пропорциональна нагрузке. Деформация локализована по границам зерен, аморфный характер которых объясняет склонность к этому виду течения металла. Однако и в монокристаллах также наблюдается вторая стадия ползучести. Следует допустить, что подобные явления могут быть вызваны нарушениями кристаллической решетки, искажениями, возникшими в результате предшествующей деформации. Однако эти объяснения малоудовлетворительны и необходимы дальнейшие исследования для того, чтобы дать количественную оценку явления. В частности, если бы деформация ограничивалась границами зерен и нарушениями кристаллической решетки, ее величина не соответствовала бы действительно наблюдаемой. Объяснение на основании теории дислокаций не является достаточно удовлетворительным².

Третья стадия ползучести — ускорение деформации и разрыв — не получила еще какого-либо удовлетворительного физического объяснения. Существует предположение, что переход к третьей стадии обусловлен увеличением напряжения в результате уменьшения сечения, в связи с удлинением образца на первых двух стадиях ползучести. Но увеличение скорости в течение этого периода, как правило, значительно больше, чем это непосредственно следует по вычисленной нагрузке на новое сечение. Третья стадия ползучести возникает иногда в результате удлинения только в несколько десятых долей процента и обнаруживается в процессе испытаний на ползучесть при сжатии, когда в результате деформации происходит не уменьшение, а, напротив, увеличение сечения.

г) Характер разрушения

Наблюдаются два вида разрушения при ползучести. В первом случае разрыв характеризуется значительным удлинением и сужением образца, причем сечение образца может стать почти нитеобразным в месте разрыва. Этот вид излома обычно на-

¹ Более подробное объяснение явления ползучести с точки зрения теории дислокации см. в цитируемой работе Салли, а также в работе Крусара [6].

² Авторы в весьма общей, почти примитивной форме касаются теории дислокации и поэтому для такого заключения у них нет достаточных оснований (Прим. ред.).

блюдается в монокристаллах, а также в поликристаллах при испытании в холодном состоянии или в результате ползучести при сравнительно умеренных температурах или достаточно больших нагрузках. Такой излом является внутрикристаллическим и связан со сдвиговым механизмом деформации. Как было показано, сужение сопровождается утолщением отдельных линий скольжения.

Во втором случае разрыв происходит без заметного сужения, и излом имеет межкристаллитный характер. Образование подобного излома происходит преимущественно при повышенных температурах и низких нагрузках. Вблизи излома часто наблюдаются многочисленные трещины, распространяющиеся вдоль границ зерен. В отдельных случаях излом может быть смешанным. Межкристаллитные трещины возникают тогда, когда ползучесть происходит «без скольжения» с утолщением границ зерен.

Уменьшение плотности алюминия, о котором упоминалось выше, очевидно, связано с раскрытием внутренних межкристаллитных трещин. Конечное ускорение ползучести можно объяснить возникновением этих трещин, которое приводит к повышению напряжения. Но может быть дано и другое объяснение: ускорение определяется недостаточной пластичностью границ зерен, приводящей к раскрытию межкристаллитных трещин. Трещины образуются сначала на поверхности образца, что подтверждается значительным снижением предела усталости образца после испытания на ползучесть, и распространяются затем внутрь, играя роль надрезов и вызывая местную концентрацию напряжений.

Джефрис [10] предполагает, что вид излома зависит от температуры испытания, т. е. от того, была ли она выше или ниже определенной критической температуры, названной температурой равного сопротивления отрыву, выше которой границы зерен менее прочны, чем сами кристаллы, в то время как ниже этой температуры они, напротив, лучше сопротивляются отрыву. Следовательно, разрыв происходит по границам зерен, если испытания проведены выше критической температуры, и по зерну — при более низких температурах.

Это объяснение недостаточно, поскольку характер излома зависит не только от температуры, но и от нагрузки и от скорости ползучести; только при очень низких или очень высоких температурах излом всегда имеет либо внутрикристаллитный либо межкристаллитный характер, независимо от нагрузки и скорости ползучести. На практике существует некая-то определенная критическая температура, а имеется интервал критических температур, который может быть очень широким для некоторых металлов.

Таким образом, в настоящее время отсутствует общая физическая теория ползучести и необходимы дальнейшие исследования в этом направлении. Такая теория, по-видимому, может быть создана на основании теории дислокаций.

4. Методы исследования ползучести

Существуют различные экспериментальные методы исследования явления ползучести, предусматривающие испытания на кручение, изгиб, сжатие или растяжение. Этот последний вид испытаний является наиболее распространенным. Испытания на ползучесть отличаются от обычных испытаний на растяжение тем, что они предполагают длительное воздействие нагрузки при постоянной температуре и измерение в процессе испытаний очень малых деформаций в зависимости от времени.

В данной работе не приводятся описания различных испытательных машин, предложенных различными конструкторами или сконструированных самими лабораториями. Почти во всех этих машинах нагрузка передается на образец с помощью рычага или блока, увеличивающего нагрузку в определенном соотношении. Испытание производится при постоянной суммарной нагрузке. Однако, учитывая необходимость испытаний исследовательского характера, были созданы и такие устройства, с помощью которых нагрузка на единицу сечения образца поддерживается постоянной, несмотря на уменьшение сечения при удлинении. Были предложены машины для испытаний, при которых образец подвергается растяжению с постоянной скоростью удлинения (Ранк); однако этот принцип не нашел распространения.

Размеры образцов различны в зависимости от вида испытания и определяются характером измерений: при испытании на ползучесть замеряют удлинение в зависимости от времени, а при испытании на длительную прочность — только суммарное удлинение после разрыва и время до разрыва при определенной нагрузке. Чем больше длина образца, тем больше точность при измерении удлинения, но размеры образца ограничиваются необходимостью поддерживать постоянную температуру по всей его рабочей длине.

Постоянство температуры в процессе испытания имеет большое значение, потому что для некоторых сплавов отклонение в 10° достаточно для того, чтобы скорость ползучести удвоилась. Следовательно, необходимо обратить большое внимание на регулирование и измерение температуры. Равномерное распределение температуры по длине образца обеспечивается специальной конструкцией нагревательной печи. Измерение температуры производят в двух или трех точках термодарами, укреплен-

ными на образце и защищенными от прямого излучения печи; термодарами должны быть тщательно проградуированы, температура холодного спая должна быть постоянной. Во Франции очень часто постоянство температуры поддерживают с помощью дилатометрического регулятора Шевенара. Современные успехи в области электронной пирометрии позволяют повысить точность регулирования температуры; точность регулирования при работе с электронными пирометрами составляет $\pm 1^\circ$, но можно довести ее и до $\pm 0,1^\circ$. Необходимо, чтобы установки были защищены от потоков воздуха и были расположены в помещении с достаточно постоянной температурой.

Измерение удлинения следует производить с большой точностью, так как деформация образца обычно очень мала.

Получаемые удлинения могут иметь величину порядка тысячной доли миллиметра. Запись при измерении может быть непрерывной или может производиться через определенные промежутки времени. Замеры через каждый час или через день практикуют при применении обычного зеркального экстензометра Мартенса или при непосредственном измерении длины образца через контрольное окошко в стенках печи (Кантер и Шпринг)¹; этот последний метод часто применяют в США. Кривая изменения удлинения в зависимости от времени может быть записана при применении оптических (фотографическая запись) или механических (графическая запись) увеличителей. Во Франции широко применяют экстензометр Шевенара с механическим увеличением 1:1000. При длительных испытаниях, доводимых до разрыва, не всегда необходима такая точность измерения удлинений и можно ограничиться увеличением 1:10 или 1:20, которое создается перемещением конца рычага, передающего нагрузку; суммарное удлинение после разрыва или через определенный отрезок времени может быть измерено непосредственно на образце после испытаний.

Длительные испытания приобретают все большее значение в практике заводских лабораторий. Вначале при изучении ползучести сталей и жаропрочных сплавов стремились производить кратковременные испытания для получения сравнительных характеристик металлов. Во Франции комиссия под председательством Гийе нормализовала одно из таких кратковременных испытаний, в результате которого получают предел ползучести, названный «истинным пределом», и отвечающий нагрузке на единицу площади при скорости ползучести $5 \times 10^{-4} \%$ в час между 25-м и 35-м часами испытания. Позднее было установлено, что сравнительные характеристики сплавов, полученные при таких испытаниях, носят случайный характер и не

¹ С помощью катетометров (Прим. ред.).

дают правильного представления о действительном поведении металла при эксплуатации в течение длительного времени.

Все шире начали применять длительные испытания (300—1000 и более час.). Основываясь на результатах этих испытаний, позволяющих построить кривые

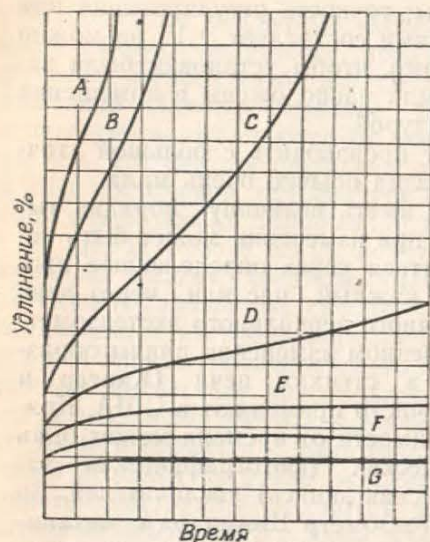


Рис. 200. Семейство кривых ползучести при уменьшении напряжения от A до G

зависимости удлинения и скорости ползучести от времени при различных нагрузках и данной температуре (рис. 200 и 201), получают характеристики ползучести, необходимые для конструкторских расчетов. Это могут быть кривые:

а) зависимости нагрузки, вызывающей удлинение, равное 0,01%, 0,1%, 1%, от продолжительности испытания, или зависимости нагрузки от времени до разрыва при определенной температуре; эти кривые обычно строят в логарифмических координатах и они часто имеют вид прямых. Однако они могут также иметь форму, изображенную на рис. 202 пунктирной линией;

б) зависимости скорости ползучести в течение периода равномерной ползучести; кривые строят в логарифмических координатах (рис. 203);

в) зависимости нагрузки, вызывающей деформацию, равную 0,01%, 0,1%, 1%, или разрыв в конце определенного отрезка времени от температуры (рис. 204).

Как правило, продолжительность испытаний на ползучесть в лабораторных условиях не превышает нескольких тысяч часов. Потребитель вынужден почти всегда производить экстраполяцию на несколько десятков тысяч часов. Эта экстраполяция не всегда оправдана, особенно, когда речь идет о малоизвестных сталях и сплавах. Наблюдаются случаи, когда классификация сталей, основанная на результатах испытаний продолжительностью в несколько сот часов, получается совершенно противоположной по сравнению с результатами испытаний продолжительностью ~10 000 час. (рис. 105) [17]. Так, например, сплав, который при испытаниях сравнительно небольшой продолжительности показал хорошие свойства, может быть рекомендован для изготовления лопаток реактивных двигателей с

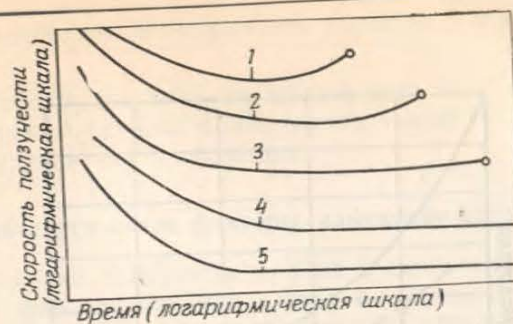


Рис. 201. Семейство кривых: скорость ползучести — время при уменьшении напряжения от 1 до 5 (Там и Рихард)

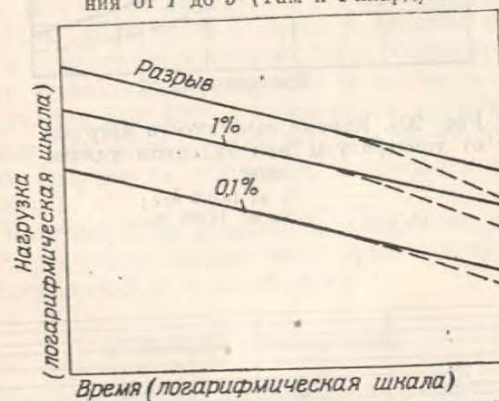


Рис. 202. Кривые зависимости напряжения, вызывающего определенную деформацию или разрушение

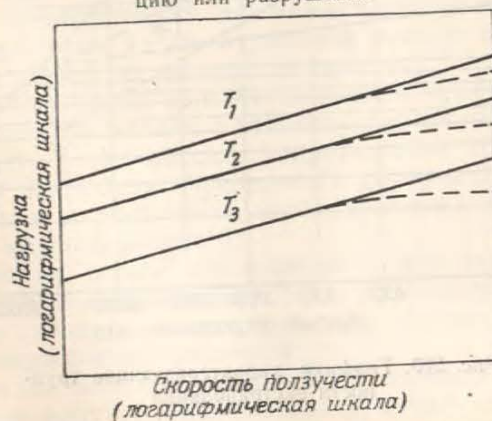


Рис. 203. Кривые зависимости скорости ползучести от напряжения при трех температурах T_1 ; T_2 ; T_3

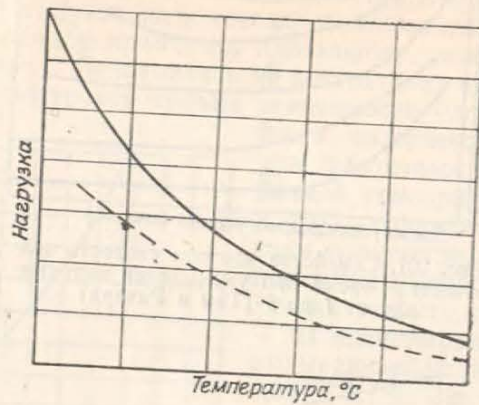


Рис. 204. Кривые зависимости нагрузки от температуры при заданном удлинении:

— 1% за 10 000 час;
- - - 0.1% за 10 000 час.

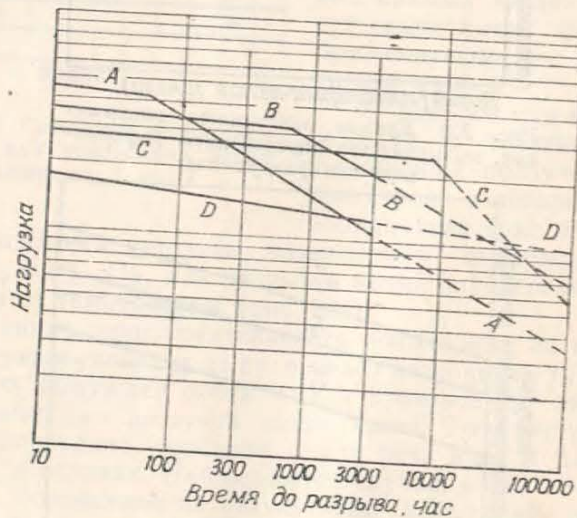


Рис. 205. Графики, характеризующие трудности экстраполяции

небольшим сроком службы, но применение того же сплава для турбин со сроком службы более десяти тысяч часов может оказаться совершенно неоправданным.

5. Металлургические факторы, влияющие на ползучесть

Сопротивление ползучести крайне чувствительно к слабым колебаниям физического или физико-химического состояния сплава. Ни одна из других характеристик прочности не обладает столь высокой чувствительностью, как сопротивление ползучести. Сплавы близкого состава могут существенно различаться по сопротивлению ползучести. Тепсел установил при исследовании 47 плавок среднеуглеродистой стали близкого состава, что относительные колебания в скорости ползучести в конце пятидневного испытания при 450° и одинаковой нагрузке составляли от 1 до 500 раз. Нередко наблюдается существенная разница в сопротивлении ползучести образцов, изготовленных из различных частей слитка.

Из всего многообразия факторов, влияющих на сопротивление ползучести, изучены только некоторые. Здесь обобщены результаты исследований в этой области.

а) Влияние размера зерна

Как уже было отмечено, на поведение металла при ползучести влияет относительное сопротивление деформации самих зерен и их границ.

Очевидно, отношение объема межкристаллитных зон к объему собственно зерен (а это отношение зависит от размера зерен), должно влиять на явление ползучести.

Следовательно, когда ползучесть связана с деформацией зерен, мелкозернистый металл с относительно малым объемом зерен будет иметь более высокое сопротивление ползучести. Напротив, когда ползучесть определяется деформацией границ зерен, сопротивление ползучести мелкозернистого металла будет меньше, чем крупнозернистого.

Следовательно, можно предположить, что при повышенных температурах более устойчивым будет крупнозернистый, а при сравнительно низкой — мелкозернистый металл. Этот вывод обычно подтверждается практикой.

Так, у свинца явление ползучести наблюдается при обычной комнатной температуре (эта температура уже является повышенной, так как температура плавления свинца очень низка). Установлено, что скорость ползучести во втором периоде обратно пропорциональна средним линейным размерам зерен, следовательно, скорость тем больше, чем меньше размеры зерен.

Другое экспериментальное подтверждение было найдено при исследовании сплавов медь-цинк-олово. Сплав с крупнозернистой структурой обладает более высоким сопротивлением ползучести, чем с мелкозернистой при температурах выше 315° ; при температурах ниже 150° — наблюдается обратное явление. В промежуточном интервале температур (температуры «равного сопротивления отрыву») поведение этих сплавов зависит от нагрузки.

Однако эти результаты нельзя обобщать безоговорочно. На пример, Хансен и Зандфорд показали [11], что для олова существует оптимальный размер зерна, которому соответствует минимальная скорость ползучести и максимальная длительная прочность. Аналогичные наблюдения были сделаны на алюминии и цинке Крусаром [12], который отмечал, что найденные закономерности вполне согласуются с фактом высокой скорости ползучести монокристаллических образцов.

Исследования влияния размера зерна были проведены также на многих сталях. Среди ряда работ следует упомянуть об исследованиях Кларка и Уайта [13], которые, изучая мелко- и крупнозернистые углеродистые стали с молибденом, показали, что сопротивление ползучести выше определенной температуры становится тем больше, чем крупнее зерно. Ниже этой температуры мелкозернистые стали являются более крипоустойчивыми. Так, при 600 и 750° сопротивление ползучести выше у крупнозернистой стали, а при 450° мелкозернистая сталь обладает большим сопротивлением ползучести, по крайней мере, при малых нагрузках, но это преимущество уменьшается по мере увеличения нагрузки и в конце концов сводится на нет.

Остановимся на работах Морле [14], который изучал жаропрочные стали типа 18-8, легированные вольфрамом, имеющие аустенитно-карбидную или аустенитно-феррито-карбидную структуру. Он установил, что сталь с крупным зерном обладает при 750° более высоким сопротивлением ползучести, чем сталь с мелким зерном. Оказалось возможным установить зависимость скорости ползучести (при продолжительности испытания от 25 до 35 часов) от количества зерен на квадратный миллиметр. Эта зависимость в логарифмических координатах имеет линейный характер. Длительные испытания подтвердили эти выводы.

Влияние размера зерна может быть связано с влиянием других факторов, относящихся к выплавке. Известна, например, роль алюминия, применяемого для раскисления и влияющего на размер зерна. Следует выяснить, отражается ли добавка алюминия на изменении сопротивления ползучести, и если это так, то связано ли это изменение с присутствием алюминия или с изменением размера зерен.

Систематические исследования Беннека и Банделя [15] позволили сделать некоторые выводы относительно влияния алюминия на сопротивление углеродистых сталей ползучести. Эти результаты получены на нескольких сталях, выплавленных в одинаковых условиях (индукционная печь емкостью 50 кг с кислородной футеровкой, одинаковые шихтовые материалы, одинаковые способы разлива иковки). Наиболее важный вывод из этих исследований состоит в том, что главным фактором является размер зерен аустенита, а не зерен альфа-фазы.

В литом состоянии и после нормализации с 950° добавка 0,1% Al, которая заметно уменьшает размер зерен феррита, но не оказывает существенного влияния на зерна феррита, наполовину снижает сопротивление ползучести не легированных сталей при 500° . Наоборот, влияние добавки алюминия не ощущается при температуре испытания 400° . Нормализация при 950° не влияет на характеристику ползучести. Такой же вывод относительно добавки алюминия может быть сделан для кованых нормализованных сталей. При одном и том же размере зерна феррита сопротивление ползучести стали, рафинированной алюминием при 500° , было почти вдвое меньше сопротивления стали без добавки алюминия. Здесь также добавка алюминия вызывала значительное измельчение зерен аустенита. Интересно отметить, что нагрев при $1100-1150^\circ$, вызывая рост зерен аустенита, повышает сопротивление ползучести стали, раскисленной алюминием, до значений, свойственных стали без добавки алюминия. Напротив, сильный рост зерен аустенита стали без алюминия после нагрева при $1100-1150^\circ$ не повышает ее сопротивление ползучести. Таким образом, видно, что влияние размера зерен аустенита на сопротивление ползучести еще недостаточно хорошо изучено. Гипотеза Джефриса о различном сопротивлении ползучести самих зерен и их границ не объясняет влияния размера зерна аустенита. Было доказано, что величина зерна феррита не является определяющим фактором. Влияние размера зерна отчасти объясняют выделением по границам зерен избыточной фазы, природа которой еще не установлена, а появление определяется способом выплавки. Размер зерен может играть значительную роль в процессах выделения. Присутствие зародышей в виде окиси алюминия также может оказать значительное влияние на эти явления. Однако все эти вопросы недостаточно изучены.

б) Влияние термической обработки и структуры

1. *Ферритные стали.* Первоначальные исследования влияния термической обработки и структуры на явления ползучести дали противоречивые результаты. На основании этих исследований

вначале был сделан лишь один достоверный вывод — главным условием высокого сопротивления ползучести является получение стабильной структуры, неизменной в течение продолжительного срока работы металла.

Влияние структуры и термической обработки наиболее полно исследовано в работах Беннека и Банделя, а также Дельбарта.

Беннек и Бандель [15] изучали влияние термической обработки и структуры на большом количестве малолегированных сталей, содержащих по 1% каждого из следующих элементов: молибдена, вольфрама, ванадия, никеля, кремния, алюминия, хрома, марганца, ниобия, титана, циркония. При постоянной температуре аустенизации они, изменяя условия охлаждения, получали различные структуры: ферритно-перлитную, бейнитную и мартенситную структуры. После трех вариантов закалки (различные способы охлаждения) образцы подвергали отпуску. Температура закалки составляла 1100°, за исключением сталей с титаном, ниобием и цирконием, для которых с целью растворения карбидов была выбрана температура 1300°. Содержание углерода составляло от 0,15 до 0,20%. Для большинства этих сталей бейнитная структура получалась после изотермической обработки при 400°. Подобная структура в нелегированной стали, взятой для сравнения, образовывалась непосредственно при закалке в масло от 1100°; для сталей с цирконием и ниобием для получения этой бейнитной структуры требовалась закалка в масло от 1300°, а для сталей с титаном — закалка на воздухе с 1300°. Бейнитная структура в чистом виде наблюдалась только у некоторых сталей (в стали с молибденом); в большинстве случаев это были смешанные структуры, что, однако, не противоречит выводам, сделанным на основании исследования.

Режимы отпуска были выбраны так, чтобы получить одинаковую твердость после всех вариантов закалки. Влияние структуры на сопротивление ползучести при 500° (35-часовые испытания) было очень существенным для большинства изученных сталей. Бейнитная структура по сравнению с ферритно-перлитной приводит к повышению предела ползучести на 25—30%. Только нелегированная сталь и стали с никелем и хромом не обнаружили какого-либо улучшения. Повышение сопротивления ползучести при введении различных элементов характеризуется данными табл. 49.

Может возникнуть вопрос, является ли полученная структура достаточно стабильной, не подвергается ли она изменениям при длительном нагреве и сохраняет ли свои свойства при температурах выше 500°. 1000-часовые испытания, проведенные на сталях, содержащих приблизительно 0,17% углерода и 1% молибдена, вольфрама или ванадия, полностью подтвердили ре-

зультаты, полученные при испытании в течение 35 час. Испытания на ползучесть при 500° продолжительностью до 50 000 час. также подтверждают преимущество бейнитной структуры при очень длительных выдержках под нагрузкой.

Таблица 49

Влияние добавки 1% различных элементов на сопротивление ползучести малоуглеродистой (0,2% C) стали при 500°

Добавка 1% элементов	Увеличение пределов ползучести по сравнению с отожженным состоянием, %	
	бейнитная структура	мартенситная структура
Ниобий	300	230
Титан	200	130
Ванадий	175	110
Молибден	130	70
Вольфрам	100	20
Алюминий	40	70
Марганец	30	Менее 10

С повышением температуры значительно выше 500° картина меняется. Вследствие коагуляции и сфероидизации карбидов, а возможно, и других фаз, определяющих сопротивление ползучести, бейнитные и мартенситные структуры переходят в состояние, приближающееся к ферритно-перлитным структурам, и преимущество, которое имело место при 500°, исчезает при 550—600°.

Некоторые стали, например сталь с 1% Мо или 4% Cr, приобретают после отжига ферритно-перлитную структуру, которая оказывается наиболее благоприятной при температуре испытания 600°. Благоприятное влияние закаленной и бейнитной структуры исчезает при повышении температуры, и при 600° иногда становится наиболее стойкой самая стабильная ферритно-перлитная структура. Если бы бейнитная структура обладала преимуществом только по сравнению с ферритно-перлитной, можно было бы попытаться объяснить это тем, что во время медленного охлаждения упрочняющая фаза (карбиды или интерметаллическая фаза) подвергается сфероидизации, и сталь разупрочняется. Однако то обстоятельство, что сталь с бейнитной структурой обладает более высоким сопротивлением ползучести, чем сталь с мартенситной структурой, свидетельствует о том, что основную роль играет тип структуры. Можно также предположить, что при отпуске закаленного сплава механизм выделения упрочняющей фазы отличен после закалки на мартенсит и закалки на бейнитную структуру.

Необходимо подчеркнуть, что хотя структура и играет важную роль, сопротивление ползучести определяется содержанием легирующих элементов в сплаве.

Эти выводы были подтверждены работами Дельбарта и Равери [16] по изучению сопротивления ползучести хромомолибденовой стали (0,6% хрома и 0,6% молибдена).

Испытания на ползучесть длительностью 1000 час. производили на образцах с ферритно-перлитной, сорбитной, а также бейнитной структурой, полученной при изотермической обработке при 300°; испытания при 450° подтвердили, что наилучшие результаты получают при бейнитной структуре. Структуры отжига дают наихудшие, а сорбитовая — промежуточные результаты. При 575° большую роль играет величина нагрузки. При низких напряжениях лучше ведут себя стали с ферритно-перлитной структурой после отжига, но они теряют свое преимущество при повышенных нагрузках: при больших напряжениях наблюдается перегиб на кривых зависимости удлинения от времени после нескольких сот часов испытаний.

Таким образом, при сравнительно низких температурах структуры закалки и главным образом бейнитные структуры характеризуются наиболее высоким сопротивлением ползучести. При температурах выше 550° и относительно низких нагрузках ферритно-перлитные структуры отжига оказываются наиболее стойкими.

Эти результаты имеют большое практическое значение. ими можно руководствоваться при выборе современных жаропрочных хромомолибденовых, хромоникельмолибденовых и хромомолибденованадиевых сталей. Для получения наилучших характеристик ползучести необходимо выбрать такую температуру закалки и главным образом скорость охлаждения, чтобы по возможности была получена целиком бейнитная структура. Первостепенную роль играют состав и способ выплавки. При закалке имеет значение величина (сечение) детали. Для данной стали и при определенном способе закалки получают, например, у деталей с тонким сечением мартенситную структуру с низким сопротивлением ползучести; при большем сечении получают бейнитную структуру и высокое сопротивление ползучести. При дальнейшем увеличении сечения структура приобретает перлитный характер, а сопротивление ползучести снижается. При данном сечении сопротивление ползучести зависит от способа закалки и марки стали. Так, например, хромомолибденовая сталь с определенным сечением после закалки в масло обнаруживает лучшие свойства, чем после закалки с охлаждением на воздухе. Хромоникельмолибденовая сталь, которая обладает более высокой закаливаемостью, дает лучшие результа-

ты при закалке на воздухе (бейнитная структура), чем при закалке в масле (мартенситная структура).

Для стали каждой марки при определенной величине сечения необходимо подобрать оптимальные условия закалки; задача достаточно трудная, когда одна деталь имеет разные сечения.

Влияние на сопротивление ползучести легирующих элементов, изменяющих критическую скорость закалки, можно объяснить отчасти влиянием на микроструктуру, получаемую после закалки.

2. Аустенитные стали и сплавы. Высокое сопротивление ползучести некоторых ферритных сталей, в частности сталей, содержащих 10 ÷ 14% Cr, позволяет применять их до температур, близких к 600°. Еще несколько лет назад этот предел был значительно ниже, и аустенитные стали типа 18-8 рекомендовалось применять до температур не выше 550°. При температурах выше 650°, например в газовых турбинах, применяют более сложные аустенитные сплавы.

Механическая прочность сталей типа 18-8 обусловлена их аустенитной структурой и составом. Аустенитная структура, обладающая более компактной кристаллической решеткой, чем ферритная, обнаруживает более высокое сопротивление горячей деформации. Известно, что мягкие углеродистые стали подвергаются определенному упрочнению непосредственно выше точки превращения альфа-гамма. Большое значение имеет состав аустенита. Для аустенитных сталей с 30% Ni и 15% Mn характерно низкое сопротивление ползучести.

в) Влияние наклепа

Известно, что предварительный наклеп может в значительной степени изменить сопротивление металла ползучести; еще в 1914 г. Андраде установил, что под влиянием наклепа первая стадия ползучести исчезает. Это вполне понятно, так как и наклеп, и первая фаза ползучести связаны с одинаковыми изменениями в решетке — перемещением дислокаций. Если перемещение дислокаций уже произошло под воздействием напряжения, приложенного к металлу при наклепе, при ползучести такое перемещение исключено и таким образом первая стадия ползучести исчезает; практика дает много подтверждений этой точки зрения. Кроме того, известно, что существует оптимальная степень наклепа, зависящая от температуры испытания, выше которой замедление ползучести уменьшается.

Среди многочисленных работ, касающихся влияния наклепа, следует остановиться на работах Чокке и Нихуса [17], которые изучали аустенитные сплавы и в частности сталь 18-8, со-

державшую 1% вольфрама и 0,7% Ti. Была исследована ползучесть этого сплава в температурном интервале от 550° до 750° при различной степени предварительного наклепа, достигающего 35%. По кривым рис. 206 можно определить предел ползучести в зависимости от степени деформации при различных температурах.

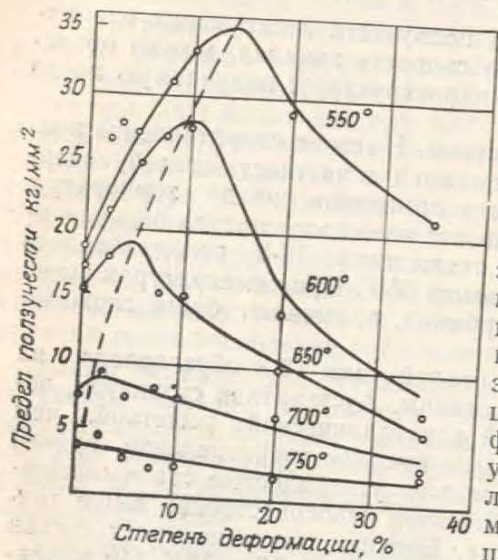


Рис. 206. Влияние наклепа на предел ползучести

печь наклепа смещается в сторону меньших значений при повышении температуры.

Наклеп при условии правильного выбора степени деформации в зависимости от температуры применения, представляет удобный способ повышения сопротивления ползучести сплава. Наклеп можно производить в холодном и в горячем (но ниже температуры интенсивной рекристаллизации) состоянии. Его влияние, очевидно, будет тем значительней, чем выше температура рекристаллизации сплава.

Снимаемое упрочнение, созданное наклепом, рекристаллизация играет важную роль в процессе ползучести. Рекристаллизация характеризуется тремя стадиями: первая, названная «возвратом», связана с исчезновением напряжений и упрочнения, вызванного этими напряжениями без видимых структурных изменений. При несколько более высокой температуре, на второй стадии, названной «рекристаллизацией обработки», появляются новые кристаллы. Третья стадия, «собирательная рекристаллизация», характеризуется ростом этих новых кристаллов; по за-

вершении последней стадии не остается каких-либо микроскопически видимых следов первоначальной деформации кристаллов при наклепе.

Температура, при которой происходят эти процессы, зависит от природы металла или сплава (в основном от его температуры плавления) и от степени деформации. Как правило, эта температура снижается при увеличении степени деформации. Однако, для каждого металла существует минимальная температура рекристаллизации, ниже которой не происходит каких-либо структурных изменений независимо от степени предварительной деформации и времени выдержки.

Влияние рекристаллизации на ползучесть проявляется уже на первой стадии. Процесс возврата не вызывает структурных изменений, которые бы обнаруживались при микроскопическом исследовании, однако, он связан с перемещением атомов в решетке, которое приводит к местному разупорядочению. Согласно теории Орована [9], эти неупорядоченные зоны подвергаются вязкому течению со скоростью, пропорциональной напряжению, что уменьшает крипоустойчивость.

Как показала практика, скорость ползучести меди, алюминия и свинца при рекристаллизации больше, чем у предварительно отожженного металла. После рекристаллизации скорость ползучести снижается, и металл ведет себя так же, как если бы он не был деформирован.

Испытания Чокке и Нихуса, результаты которых воспроизведены на рис. 201, подтверждают эти выводы. Уменьшение благоприятного влияния наклепа выше определенной степени деформации обусловлено снижением температуры рекристаллизации при увеличении степени деформации. Это уменьшение наблюдается также при повышении температуры. Можно видеть, что при 750° наклеп связан со снижением сопротивления ползучести.

г) Влияние легирующих элементов

Как и следовало ожидать, добавление легирующих элементов к чистому металлу оказывает сильное влияние на сопротивление ползучести. Это влияние может быть очень существенным даже при наличии следов элемента, как, например, в случае легирования алюминия.

Рассматривая влияние элементов, образующих с основным металлом твердый раствор, можно отметить, что их роль может быть связана либо с воздействием на дислокации, либо с искажениями кристаллической решетки. Не останавливаясь на этих вопросах, напомним, что очень малые количества элементов, вводимые в кристаллическую решетку металла, стремятся обра-

зовать вокруг дислокации «облако», которое изменяет в большой степени их подвижность и, следовательно, сильно воздействует на ползучесть металла. Но даже независимо от возможности образования такого облака присутствие инородных атомов вызывает искажение кристаллической решетки, что влечет за собой изменение условий ползучести.

Сталь слишком сложна по составу, чтобы можно было четко наблюдать это явление. Но было установлено, например, для

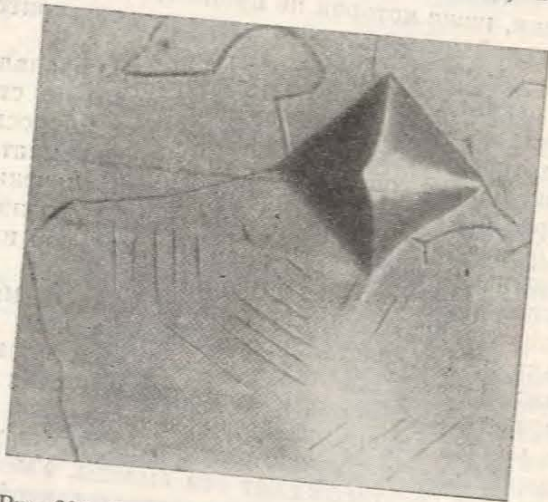


Рис. 207. Отпечаток при замере твердости на внутренней окисленной зоне сплава медь-алюминий

свинца высокой чистоты, что добавки кальция, меди или магния в количестве 0,1% снижали скорость ползучести в отношении 1:10 или 1:30. Некоторые добавки могут вызвать, наоборот, ускорение ползучести; установлено, например, что добавка в свинец 0,1% Sb увеличивает скорость ползучести вдвое.

Влияние добавок легирующих элементов, вводимых в значительном количестве, является более сложным. Если искажение решетки влияет благоприятно на сопротивление ползучести, то добавки легирующего элемента в достаточном количестве обычно приводят к снижению температуры плавления, а следовательно, к увеличению подвижности атомов и снижению сопротивления ползучести. Это влияние может стать еще более сложным, когда добавки, как это имеет место в сталях, вызывают изменение структуры, например превращения на осадках. Понятно, что эта проблема крайне сложна и трудно в осмыслении логических рассуждений предсказать характер воздей-

ствия добавки элемента; это тем более трудно, когда структура сплава многофазна. Однако можно утверждать, что наличие второй фазы часто приводит к росту сопротивления ползучести, однако это влияние крайне переменное и зависит от распределения второй фазы. Типичным примером являются дисперсионно-твердеющие сплавы. Блокирование плоскостей скольжения выделившимися частицами играет в процессе ползучести такую же роль, как и искажения при холодной деформации. Дьюжерст [18] на сплавах медь-алюминий наблюдал вызванное окислением появление дисперсной фазы (рис. 207). Можно видеть, что в неокисленной зоне отпечаток при измерении твердости вызывает образование линий скольжения. Но эти линии не переходят через границу окисленной зоны, ибо дисперсные фазы препятствуют их распространению.

Повышение сопротивления ползучести под влиянием выделений второй фазы не пропорционально росту твердости и не всегда минимальная скорость ползучести имеет место после термической обработки, приводящей к получению наибольшей твердости. Это относится особенно к высоким температурам, близким к температурам выделения. Установлено, что деформация вызывает либо ускорение процессов выделения и превращения второй фазы, либо изменение распределения выделений. Здесь трудно сделать общие выводы, каждый частный случай следует изучать специально. Например, в аустенитном жаропрочном сложнолегированном сплаве после закалки с высокой температуры и 6000-часового старения при 700° хорошо видны различия в характере выделений (рис. 208 и 209); в первом случае (рис. 208) металл не подвергался действию механических напряжений, во втором случае (рис. 209) к образцу было приложено растягивающее напряжение 10 кг/мм².

При изучении жаропрочных сплавов можно наблюдать структурное упрочнение как следствие явления выделения дисперсной фазы.

1. *Углеродистые стали.* Ползучесть железа и углеродистых сталей — очень сложное и еще мало изученное явление. На характеристики ползучести углеродистых сталей оказывают большое влияние факторы, связанные с термической и иной обработкой, а также с присутствием некоторых легирующих элементов. При изучении влияния отдельных элементов, входящих в состав углеродистой стали (углерода, кремния и марганца), необходимо тщательно устранить влияние обработки и размера зерна.

Влияние углерода на сопротивление ползучести нелегированных сталей, заметное в температурном интервале от 350 до 400°, становится слабее при повышении температуры (рис. 210). Даже при содержании углерода около 1,2% не наблюдается заметного улучшения сопротивления ползучести в интервале между

500 и 600° [19, 20]. Из числа элементов, обычно присутствующих в нелегированной стали, марганец повышает сопротивление ползучести (рис. 211). Его влияние заметно главным образом при не очень высоких температурах и сравнительно малых на-

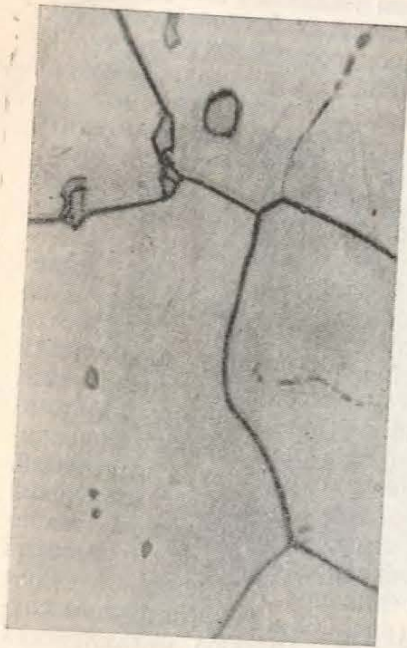


Рис. 208. Микроструктура сплава железо-хром-никель-кобальт-титан (Спрун) после выдержки в течение 6000 час. при 700° без напряжения. $\times 1150$

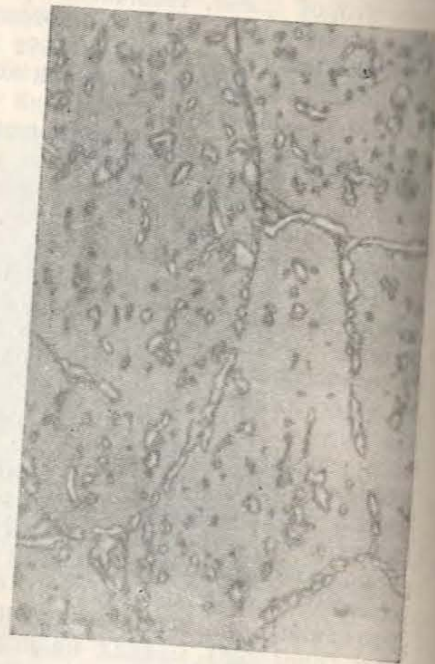


Рис. 209. Микроструктура того же сплава, что и на рис. 208, после выдержки в течение 6000 час. при 700° под напряжением 10 кг/мм². $\times 1150$

грузках. Добавки кремния, по данным Глена [21], оказывают неблагоприятное воздействие при больших нагрузках и относительно высоких значениях предела ползучести порядка 0,1% на 1000 час. Кремний уменьшает в этом случае скорость ползучести в начальный период, но сокращает продолжительность периода с постоянной скоростью ползучести и, следовательно, ускоряет появление точки перегиба на кривой, т. е. переход к третьей стадии ползучести.

Алюминий, часто применяемый для раскисления, влияет на величину зерна и таким образом оказывает косвенное влияние на сопротивление ползучести. Кроме того, алюминий благоприятствует явлениям графитизации и сфероидизации, которые от-

рицательно влияют на сопротивление ползучести. Установлено, что нелегированные стали, выплавляемые в США, где для их

раскисления вводят около 0,1% Al, более подвержены графитизации, чем европейские, раскисляемые в 10 раз меньшим количеством алюминия. Гленом было изучено влияние содержания алюминия на сопротивление ползучести при постоянном размере зерна и одинаковой структуре. Опыты были проведены на сталях, содержащих 0,1% С, 0,150% Si и переменное количество марганца (от 0,4 до 1,6%). Испытание длилось 120 час. при 450° и напряжении 12,6 кг/мм². Для всех исследованных сталей, выплавленных в высокочастотной печи, скорость ползучести заметно увели-

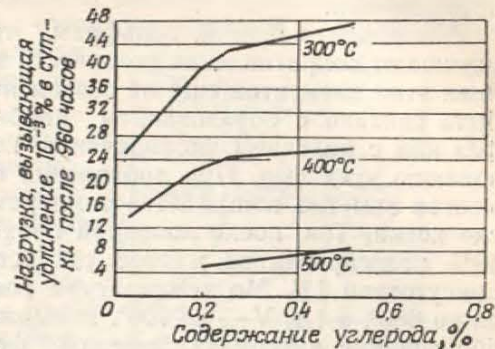


Рис. 210. Влияние углерода на сопротивление ползучести нормализованной нелегированной стали

чилась с увеличением содержания алюминия. При этом критическое содержание алюминия, вызывающее снижение сопротивления ползучести, тем выше, чем выше содержание марганца в стали. Предельное содержание алюминия составляет около 100 г/т при 0,4% Mn и приблизительно 200 г/т при 1,0% Mn. Выше определенного содержания алюминия (1 кг/т) не наблюдается увеличения скорости ползучести. Все стали имели одинаковое по размеру зерно; следовательно, влияние алюминия связано не только с размером зерна.

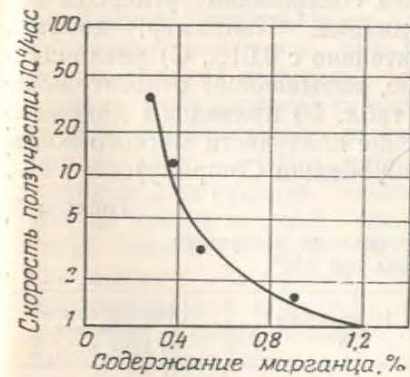


Рис. 211. Влияние марганца на сопротивление ползучести стали с 0,1% С. Температура 510°. Напряжение 12,6 кг/мм²

2. Легированные стали с ферритной или мартенситной структурой. К этой группе относятся стали, основа которых имеет объемноцентрированную кристаллическую решетку. В зависимости от состава и термической обработки стали могут иметь мартенситную, бейнитную, перлитную или ферритную структу-

ры; часто они называются «ферритными сталями», но их не следует смешивать с ферритными сталями, не имеющими точки превращения.

Молибден, ванадий, вольфрам, титан и ниобий заметно улучшают сопротивление ползучести этих сталей. Характер влияния этих элементов еще не совсем ясен. Их воздействие может быть связано с образованием карбидов, интерметаллических фаз или с явлением упорядочения, которое предшествует образованию этих фаз. При добавлении одного из названных элементов заметно повышается температура рекристаллизации послековки. Так, после холодной прокатки со степенью обжатия 40% нелегированное железо рекристаллизуется при 480°. В присутствии 1% Mo температура рекристаллизации повышается до 680°, а 1% V — до 700°. Возможно, что оба эти явления — образование интерметаллической фазы (или упорядоченной структуры) и более высокая температура рекристаллизации — связаны между собой и что повышение температуры рекристаллизации обусловлено присутствием дисперсной фазы или сверхструктуры. В присутствии углерода влияние этих элементов можно объяснить, кроме того, образованием после соответствующей термической обработки бейнитной структуры, обладающей значительно большим сопротивлением ползучести, чем перлитная. Но даже при очень низком содержании углерода эти элементы оказывают сильное влияние. Например, добавка 1% Mo в мягкое железо (приблизительно с 0,01% C) увеличивает более чем на 100% напряжение, вызывающее относительное удлинение 0,16% за 1000 час. В табл. 50 приведены данные о влиянии молибдена на сопротивление ползучести мягкого железа при 538° (по данным Climax Molybdenum Company).

Таблица 50

Влияние молибдена на сопротивление ползучести технического железа при 540°

C, %	Mo, %	Напряжение кг/мм ²	Относительное удлинение за 1000 час., %
0,012	0	3,5	0,16
0,010	0,51	5,25	0,032
0,009	1,01	8,4	0,078

Ферритообразующие элементы: молибден, вольфрам, ванадий, титан и ниобий, повышающие сопротивление ползучести сталей, при определенном содержании их в стали начинают препятствовать альфа→гамма превращению. Но даже частичное подавление альфа→гамма превращения снижает сопротив-

ление ползучести; следовательно, нельзя увеличивать количество этих элементов в сплаве выше определенного критического содержания, которое зависит от общего количества альфаобразующих элементов (к ним относятся кремний и хром, которые не улучшают сопротивление ползучести и способствуют подавлению альфа→гамма превращения), а также от содержания углерода. Известно, что увеличение содержания углерода позволяет повысить содержание ферритообразующих элементов, не подавляя альфа→гамма превращения. На рис. 212 схематически показано влияние содержания углерода на положение кривых, разделяющих гамма и альфа области на диаграмме состояния. Кривые на рис. 213 дают более точную зависимость между содержанием углерода и максимальным содержанием легирующих элементов, при котором можно получить полностью аустенитную структуру при температурах нагрева под закалку; в этом случае влияние легирующих элементов на сопротивление ползучести наиболее эффективно. По данным Гольдмана [28],

действие ферритообразующих элементов, введенных в сталь, суммируется. Можно получить выражение, которое определит для данного состава предельное суммарное содержание альфаобразующих элементов:

$$\frac{(\%Cr) 100}{Cr_c} + \frac{(\%Si) 100}{Si_c} + \frac{(\%Mo) 100}{Mo_c} + \frac{(\%V) 100}{V_c} + \dots = M.$$

Здесь Cr_c , Si_c , Mo_c , V_c и т. д. — максимальное содержание хрома, кремния, молибдена, ванадия, ограничивающее при данном содержании углерода аустенитную область при высокой температуре. При $M > 100$ сплав содержит избыток ферритообразующих элементов. Когда M значительно ниже 100 оптимальное сопротивление ползучести не достигается. Формула ха-

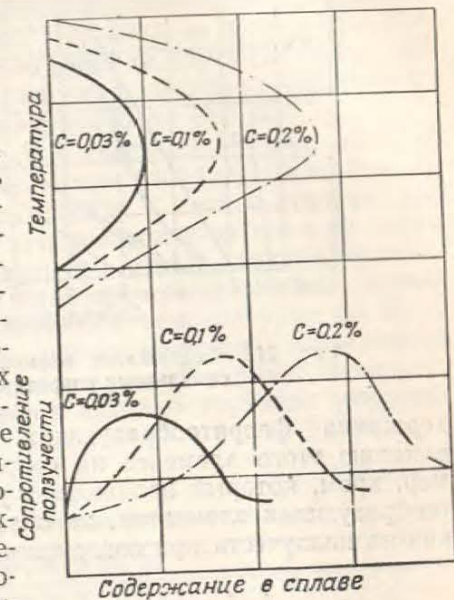


Рис. 212. Схематические кривые, указывающие оптимальное содержание элементов в сплаве с точки зрения сопротивления ползучести. Эти значения в основном совпадают со значениями, ограничивающими область гамма-фазы (Гольдман)

рактически только близость к «равновесному» составу для стали данного типа; она не характеризует сопротивления ползучести, потому что коэффициент, величина которого зависит от со-



Рис. 213. Содержание элементов, соответствующее максимальному сопротивлению ползучести

держания ферритообразующих элементов, непропорционален влиянию этого элемента на сопротивление ползучести. Например, хром, который необходимо учесть в этой формуле ферритообразующих элементов, не оказывает благоприятного влияния на ползучесть при содержании выше 2%.

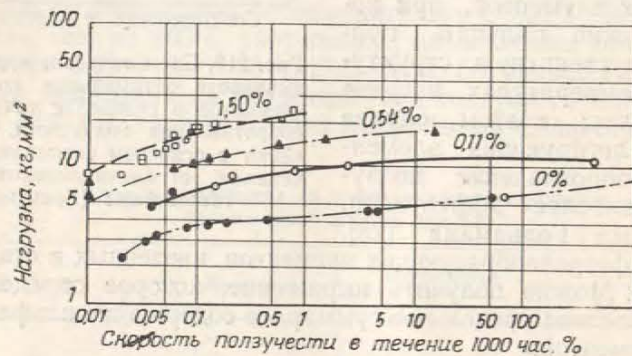


Рис. 214. Влияние молибдена на сопротивление ползучести при 427°

Ниже дан обзор влияния различных элементов на сопротивление ползучести ферритных и мартенситных сталей.

Молибден. Этот элемент наиболее часто применяется для повышения сопротивления ползучести. Его влияние, заметное уже при содержании около 0,1%, усиливается с повышением содержания углерода в стали (рис. 214) [20]. В сталях, содержа-

щих 0,1—0,2% С, добавка 0,5% Мо удваивает предел ползучести при 500° для 0,1% деформации за 1000 час. (Тепсел).

Влияние углерода на сопротивление ползучести стали с 0,5% Мо противоречиво; согласно работам одних авторов, углерод благоприятно влияет на сопротивление ползучести при сравнительно низких температурах (427°) и почти не влияет при температурах выше 500° [20]; согласно работам других авторов, увеличение содержания углерода приводит к снижению сопротивления ползучести даже при температурах ниже 450° [22].

Ванадий. Добавка 0,4% V в сталь с 0,5% Мо заметно улучшает сопротивление ползучести при 540° [23]. Даже без молибдена нормализованная сталь с 0,2% V имеет в десять раз меньшую скорость ползучести, чем углеродистая сталь с таким же размером зерна. Ванадий входит в состав сталей, выплавляемых в Англии, Франции и США; некоторые составы приведены в табл. 51. Стали применяют при температурах до 550—600°; в некоторых случаях ими можно заменять аустенитные стали, предназначенные для дисков газовых турбин. Использование этих сталей целесообразно в паровых турбинах высоких параметров.

Таблица 51

Состав некоторых теплоустойчивых ванадиевых сталей

Содержание элементов, %						
C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W
0,20	0,3	0,5	0,2	0,65	0,26	—
0,17	0,3	0,5	3,0	0,50	0,70	0,50
0,10	0,3	0,5	1,5	1,0	0,5	—

Вольфрам. Данных о влиянии вольфрама на сопротивление ползучести очень мало. Согласно работам Бюлленса, влияние вольфрама в два раза слабее влияния молибдена (например, в быстрорежущих сталях). Этот факт в сочетании с высокой стоимостью вольфрама ограничивает его применение.

Титан. Титан оказывает очень сильное влияние на сопротивление ползучести. Оптимальное содержание титана соответствует его отношению к углероду, равному 9. По-видимому, сопротивление ползучести сталей с титаном обусловлено не только образованием карбида титана, в котором отношение титана к углероду равно 4. Отметим две особенности стали этого типа: во-первых, ее необходимо термически обрабатывать при очень

высокой температуре (1150—1200°) для получения максимального сопротивления ползучести (это связано с трудностью растворения карбида титана), во-вторых, некоторые из этих сталей в начальный период ползучести испытывают значительное мгновенное удлинение с последующей слабой ползучестью или даже ползучестью с отрицательной скоростью; удлинение при нагрузке может превысить 5%, что делает эти стали во многих случаях неприменимыми. Титан иногда добавляют в стали, содержащие 5% Сг и 0,5% Мо, применяемые в нефтяной промышленности. Титан ухуждает закаляемость, но облегчает получение сварных соединений с хорошей вязкостью.

Ниобий. Влияние ниобия становится заметным, когда его содержание превышает отношение ниобий:углерод, необходимое для образования карбида ниобия. Очевидно, в этом случае речь идет о влиянии интерметаллических соединений (Вефер и Петер).

Хром. Хром повышает сопротивление ползучести, когда его содержание не превышает ~2%; при большем количестве он снижает сопротивление ползучести. Хром обычно вводят в молибденовые стали, так как они подвергаются эксплуатации при сравнительно низкой температуре (400°) и должны быть закалены на всю глубину сечения для получения высоких свойств в холодном и горячем состоянии, а добавка хрома улучшает прокаливаемость больших сечений. Добавка примерно до 1% Сг в стали, содержащие 0,5% Мо и приблизительно 0,2% С, слегка повышает сопротивление ползучести. При содержании хрома выше 2% сопротивление ползучести хромомолибденовых сталей снижается. Это, очевидно, можно объяснить тем, что стали становятся самозакаливающимися и после охлаждения на воздухе приобретают мартенситную структуру. Кроме того, при содержании хрома выше 2—3% резко изменяется характер и состав карбидов; это влияет на процессы выделения и коагуляции при термической обработке и длительных испытаниях на ползучесть.

Никель. Добавление до 5% Ni оказывает очень слабое влияние (рис. 215); стали, легированные только никелем, никогда не применяются, если сопротивление ползучести должно быть достаточно высоким. Несмотря на широкое применение хромоникельмолибденовых сталей, точных данных о специфическом влиянии этого элемента в присутствии других элементов сплава нет.

Кобальт. Кобальт не оказывает заметного влияния на сопротивление ползучести (рис. 216).

Фосфор. Кросс и Краузе [24] нашли, что добавка 0,2% фосфора в сталь с 0,12% С и 1% Сг оказывает при 450° такое же влияние, как 0,2% Мо; при 510° добавка 0,5% Р действует

также, как и 0,5% Мо, но сталь становится хрупкой. Аналогичные выводы, касающиеся влияния фосфора, были сделаны при испытании сталей с 5% Сг и 0,5% Мо и сталей с 0,5—1% Мо.

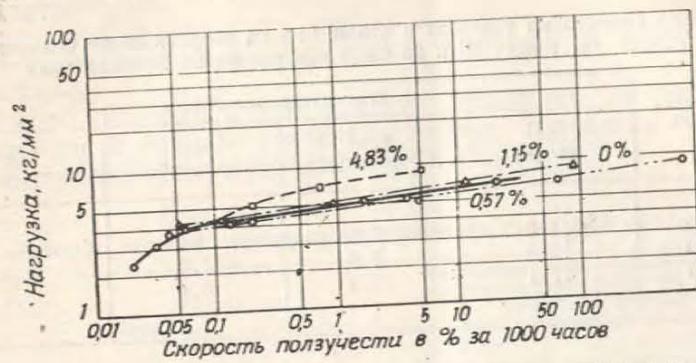


Рис. 215. Влияние никеля на сопротивление ползучести при 427°

Например, предел ползучести стали с 1% Мо, содержащей 0,09% Р, на 30% выше, чем той же стали без фосфора при относительном удлинении 1% в течение 10 000 час. при 538°.

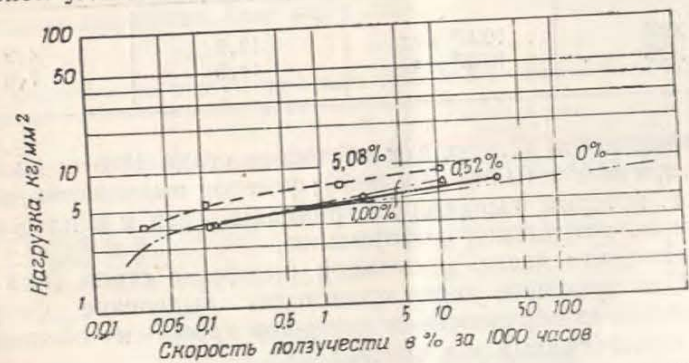


Рис. 216. Влияние кобальта на сопротивление ползучести при 427°

3. **Аустенитные стали типа 18-8.** В противоположность ферритным сталям сопротивление ползучести сталей 18-8 зависит от содержания углерода. В табл. 52 приведены значения напряжения, вызывающего удлинение $5 \times 10^{-4}\%$ между 25 и 35 часами испытания сталей 18-8 с различным содержанием углерода. Влияние углерода сказывается также и при длительных испыта-

ниях. Деформацию, равную 1% за 10 000 час. [27]*, вызывали напряжения, значения которых приведены в табл. 53.

Таблица 52

Влияние содержания углерода в стали 18-8 на сопротивление ползучести (5×10^{-4} % между 25 и 35 час.) при различных температурах

Содержание углерода %	Температура испытания			
	550° кг/мм ²	600° кг/мм ²	700° кг/мм ²	800° кг/мм ²
0,020	11,8	7,5	—	—
0,070	12,3	8,6	4,0	2,4
0,200	17,1	16,3	6,4	3,8

Таблица 53

Влияние содержания углерода в стали 18-8 на сопротивление ползучести (1% за 10000 час.) при длительных испытаниях при различной температуре

Содержание углерода	Термическая обработка	Температура испытания, °C	
		538° кг/мм ²	649° кг/мм ²
0,067	1093° вода	12,2	4,9
0,125	1093° »	14,0	7,0

Растворимость углерода в аустените стали 18-8 очень мала (0,02% при 550° и 0,05% при 800°); углерод выделяется в виде карбидов, которые, выпадая по границам зерен и в плоскостях скольжения, затрудняют деформацию.

Известно, что после длительной выдержки стали типа 18-8 при 600° по границам зерен происходит выделение феррита, что обусловлено образованием карбидов хрома и обеднением хромом периферийных зон кристаллов.

Феррита образуется тем больше, чем выше содержание углерода; в этом случае можно скорее ожидать снижения сопротивления ползучести, так как феррит менее жаропрочен, чем аустенит.

Необходимо напомнить, что феррит, который образуется в стали 18-8 после нагрева при 600°, имеет относительно низкую

* В американской литературе 1% за 10000 или 100000 час. означает скорость ползучести в течение второго периода (10^{-4} или 10^{-5} % в час), а не общее удлинение за 10000 или 100000 час.; приведенные данные воспроизведены из американского источника.

температуру превращения, находящуюся между 350 и 600° [25], и что при 600° (интересующая нас температура испытания) феррит не существует; если принять гипотезу обеднения хромом пограничных зон, то следует учесть смещение температуры превращения сплава с 8% никеля и низким содержанием хрома; подобный сплав как раз имеет температуру превращения ~ 550° [26].

Азот. Добавка азота заметно повышает сопротивление ползучести. В табл. 54 приведены данные о влиянии азота на сопротивление ползучести сталей 18-8 с 0,07% С.

Таблица 54

Влияние азота на сопротивление ползучести стали 18-8 (0,07% С)

Азот, %	Напряжение, при котором скорость ползучести равна 5×10^{-4} % между 25 и 35 час., кг/мм ²	
	550°	600°
0,040 (без специальной добавки)	12,3	8,6
0,200	19,8	11,0

Интересно отметить, что добавка 0,5% Al ослабляет или устраняет влияние азота, вероятно, вследствие образования нитридов алюминия (см. табл. 55).

Таблица 55

Сопротивление ползучести сталей типа 18-8 с алюминием и азотом

Марка стали	Скорость ползучести 5×10^{-4} между 25 и 35 час., %		
	550° 20 кг/мм ²	600° 18 кг/мм ²	700° 7 кг/мм ²
18-8 с 0,07% С и 0,040% N	100	250,0	65,0
18-8 с 0,06% С и 0,180% N	1,8	37,0	8,1
18-8 с 0,06% С, 0,200% N и 0,5% Al	90,8	248,0	22,4

Молибден, добавленный в количестве 1—3%, заметно повышает сопротивление ползучести малоуглеродистых сталей типа 18-8 при условии сохранения чисто аустенитной структуры за счет увеличения содержания никеля. Например, аустенитные стали типа 18-8 с молибденом в течение многих лет до разработки современных высокожаропрочных сталей (так называемых сверхсплавов) использовали как сплавы с высоким сопротивлением ползучести.

Среди других изученных добавок очень благоприятное влияние оказывают кобальт, ванадий, ниобий, тантал и титан.

Кобальт (до 2%) оказывает очень заметное влияние при 600—700°; добавка 0,5% V оказывается очень эффективной; ниобий и титан в количестве около 0,5% значительно повышают сопротивление ползучести в интервале 550 ÷ 700° (несмотря на очень сильное мгновенное удлинение в момент нагружения). При 700° хорошее сопротивление ползучести достигается без этой предварительной деформации, которая может быть устранена при всех температурах путем увеличения содержания ниобия или титана до 1,5%. Но это уже относится к области «сверхсплавов». В табл. 56 приведены данные о влиянии различных элементов на сопротивление ползучести стали 18-8 с 0,05—0,08% С (приведены значения напряжения, при котором скорость ползучести составляет $5 \cdot 10^{-4}\%$ между 25 и 35 час.).

Таблица 56

Влияние легирования различными элементами на сопротивление ползучести стали 18-8

Леггирующий элемент	Напряжение, кг/мм ² , при котором скорость ползучести равна $5 \cdot 10^{-4}\%$ между 25 и 35 час. при температурах:			
	550°	600°	700°	800°
Без добавки	13—14	10—11	4,5	3
2% Со	—	13—14	7—8	—
0,5% V	—	12—13	8—9	4,5
0,6% Ti	более 25	25	12—13	5—6
0,7% Nb	более 25	20—21	10—11	2,5

4. **Сверхсплавы**¹. К ним относятся стали и сплавы, обладающие повышенным сопротивлением ползучести при температурах выше 700° и используемые в конструкциях газовых турбин и реактивных двигателей.

По химическому составу эти сплавы можно разделить на три группы: а) сложные аустенитные сплавы на основе железа; б) сплавы на основе никеля, в которых железо находится только в виде примесей; в) сплавы на основе кобальта.

Прочность этих сплавов при высокой температуре объясняется образованием интерметаллической фазы, упрочняющей твердый раствор скорее всего за счет искажения кристаллической решетки в период, предшествующий выделению.

Элементами, наиболее эффективно образующими интерметаллическую фазу, являются ниобий и титан. Часто их влияние

¹ Перевод с английского «Superalloys», имеющий в виду высокожаропрочные аустенитные сложлегированные стали и сплавы.

усиливается добавкой молибдена, ванадия или вольфрама, которые также способствуют образованию интерметаллических фаз. Все эти элементы обладают большим сродством к углероду, и в присутствии достаточного количества этого последнего они переходят в карбиды и не образуют интерметаллических соединений.

В зависимости от температуры испытания на сопротивление ползучести в большей степени влияют либо интерметаллические соединения, либо карбиды этих элементов. Так, если в сплаве содержится ~ 1,5% Ti (и небольшое количество углерода — 0,1% С), титан образует интерметаллические соединения, и сопротивление ползучести при 700° повышается; относительно повышенное содержание углерода (0,2—0,4%) оказывается неблагоприятным. Очевидно, влияние интерметаллических соединений на сопротивление ползучести в сплавах этого типа при 700° сильнее, чем влияние карбидов. Наоборот, при 800° сплав с повышенным содержанием углерода (0,2—0,4%) характеризуется более высоким сопротивлением ползучести, чем малоуглеродистый; следовательно, при этой температуре превалирует влияние карбидов. Существует промежуточная температура примерно около 750°, при которой титан действует одинаково эффективно, находится ли он в виде карбидов или в виде интерметаллической фазы.

В современные жаропрочные сплавы в значительных количествах входит кобальт. Считают, что кобальт тормозит коагуляцию и сфероидизацию интерметаллических соединений и карбидов.

Иногда благоприятное влияние кобальта объясняют иначе: кобальт при 850° претерпевает аллотропическое превращение — имеет кубическую решетку выше 850° и гексагональную решетку ниже этой температуры. Превращение идет очень медленно, и две модификации сосуществуют в широком диапазоне температур. Такие смешанные структуры создают большее сопротивление скольжению, чем гомогенные, благодаря существованию многочисленных границ, разделяющих эти фазы; этим объясняют повышение сопротивления ползучести.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Chevenard, Comptes Rendus Ac. Sc., 1919, v. 69, p. 712.
2. J. H. S. Dickenson, J. Iron Steel Inst., 1922, v. 106, p. 103.
3. D. Hanson and A. Wheeler, J. Inst. Met., 1931, v. 55, p. 229.
4. E. N. da C. Andrade and B. Chalmers, Proc. Roy. Soc. A., 1922, v. 138, p. 348.
5. R. E. Gibbs and N. Rambal, Phil. Mag., 1934, v. 18, p. 949.
6. C. Crussard, Rev. Met., 1946, V. XLIII, p. 307—17 et 1951, V. XLVIII, p. 121—130.
7. H. J. Tapsell, The Creep of metals, Oxford 1931, p. 478.

8. R. W. Bailey, J. Inst. Met., 1926, v. 35, p. 27.
 9. E. Orowan, J. W. Scott, Iron Steel Inst., 1947, v. 54, N.—F. Moll and Nobarro, Report of conference on strenght of solids, J. Phys. Soc. London., 1948.—C. L. Smith. Proc. Phys. Soc., London, 1948, v. 64, p. 201.
 10. Z. Jeffries, Transactions Amer. Inst. Min. Metall. Eng., 1919, v. 60, p. 474.
 11. Hanson and Sandford, Transactions AIME, v. 133, p. 55.
 12. C. Crussard, C.R.A.S., 1944, v. 219, p. 219.
 13. Clark and A. E. White, Transactions A. S. M., 1936.
 14. E. Morlet, Rev. Metall., 1944, v. XLI, № 161, p. 284 and 346.
 15. Bennek und Bandel, Stahl und Eisen, 1943, S. 653 und 673.
 16. Delbart et Ravery, Rev. Metall, mars 1950, p. 215—234; mars 1951, p. 67—88.
 17. H. R. Zschokke and K. H. Niehus, J. Iron and Steel Inst., 1947, v. 156, p. 271 and Revue Brown Boverie, 1946, v. XXXII, № 9, p. 225.
 18. A. G. Metcalfe, Metal Treatment, 1949—50, vol. XVI, p. 235.
 19. Jenkins and. coll. Transactions Chem. eng. Congr. World power conf., London, 1936, p. 122—62.
 20. Austin, St John and Lindsay, Transactions AIME, 1945, p. 84—105.
 21. Glen, J. Iron and Steel. Inst., 1947, v. 155, p. 501, and 1948, v.—158, p. 37.
 22. White, Clark and Wilson. Transactions ASM., 1935, p. 995—1015.
 23. Bailey, J. West. Scot., Iron and Steel Inst., 1937—38, p. 111.
 24. Cross and Krause, Met. and Alloys, 1937, p. 53.
 25. U. S. Steel Corporation.
 26. Kinzel and Franks, Alloys of iron and chromium, vol. 11, p. 275, and Uhlig, A.S.M., 1942, p. 947.
 27. Smith G. V., Properties of metals at elevated temperatures, 1950, p. 225.
 28. Holtmann, Mitteilungen, Kohle und Eisenforschung, 1941.

Глава VIII

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

1. Низколегированные молибденовые и хромомолибденовые стали (<3% Cr)

Стали этого типа нельзя было бы отнести к числу жаропрочных, если бы это понятие было связано только с химической стойкостью при высокой температуре, так как с этой точки зрения эти стали не обладают заметными преимуществами по сравнению с нелегированной сталью. Однако благодаря хорошему сопротивлению ползучести, низколегированные стали часто используют для изготовления пароперегревательных труб, паровых котлов высокого давления, для болтовых соединений, работающих при повышенных температурах, а также для изготовления деталей нефтеочистительных установок. Ограничимся характеристиками ползучести тех сталей, которые применяются при 400—550°. По кривым на рис. 21 можно найти значение напряжения, вызывающего удлинение, равное 1% за 10 000 час., некоторых молибденовых и хромомолибденовых сталей с кремнием, нашедших промышленное применение. Эти стали содержат от 0,1 до 0,2% С; их состав приведен в табл. 57. Рабочее напря-

Таблица 57

Составы некоторых марок низколегированной стали, применяемой в промышленности

Сталь	Химический состав, %					Термическая обработка
	С	Si	Mn	Cr	Mo	
1,25 Cr—Mo	0,15 макс	0,50—1,00	0,30—0,60	1,00—1,50	0,40—0,60	Отжиг при 850°
2,5 Cr—Ni	0,15 То же	0,50—1,00	0,50 макс	2,25—2,75	0,40—0,60	
Si—Mo	0,15 »	1,15—1,65	0,30 То же		0,40—0,60	Нормализация при 1000° и отпуск
С—Mo	0,10—0,20	0,25 макс	0,30—0,60		0,45—0,65	
5 Cr—Mo	0,15 макс	0,50 То же	0,50 макс	4,00—6,00	0,45—0,65	
Mn—Mo	0,15 То же	0,15—0,30	1,10—1,40		0,20—0,30	

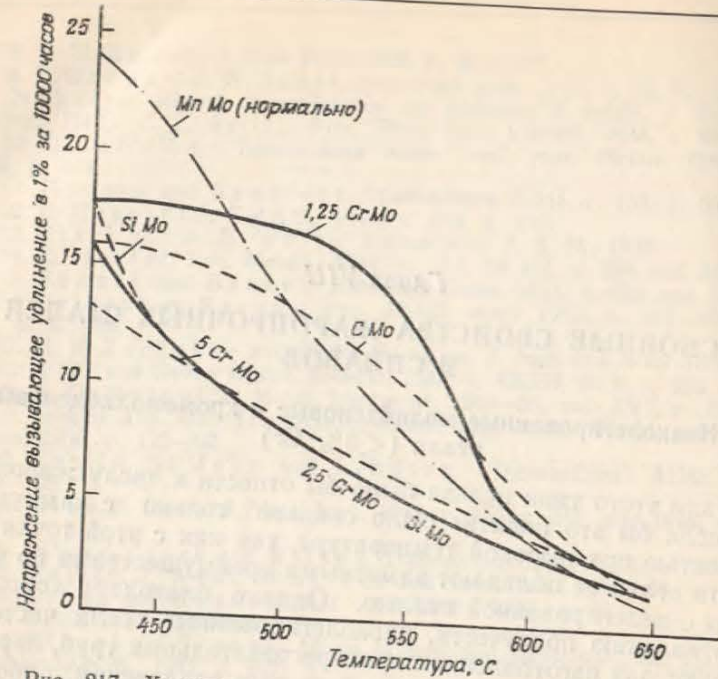


Рис. 217. Характеристики ползучести молибденовой стали. Температурная зависимость предела ползучести для деформации, равной 1% за 10 000 час.

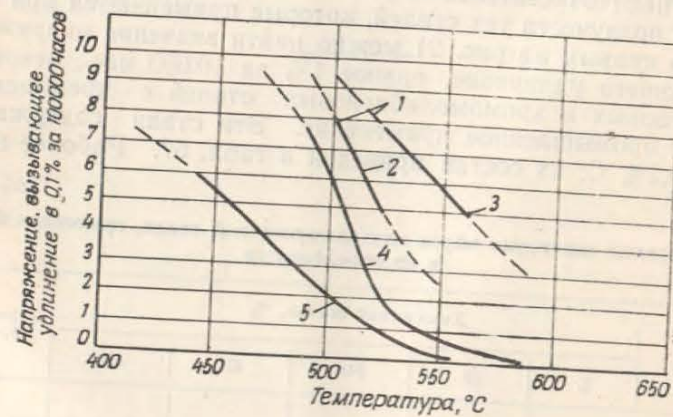


Рис. 218. Сопротивление ползучести углеродистых сталей, углеродистых сталей с молибденом и с молибденом и ванадием. Температурная зависимость предела ползучести для деформации, равной 0,1% за 100 000 час. 1 — 0,5% Mo; 0,25% V; 2 — нормализованная при 970°; 3 — нормализованная при 970° + 700°; 4 — 0,5% Mo; 5 — углеродистая сталь

жение в котлах и болтовых соединениях, как правило, значительно ниже значений, приведенных на рис. 218; эти реальные напряжения соответствуют примерно расчетным напряжениям, создающим удлинение 1% или даже 0,1% через 100 000 час. (рис. 218).

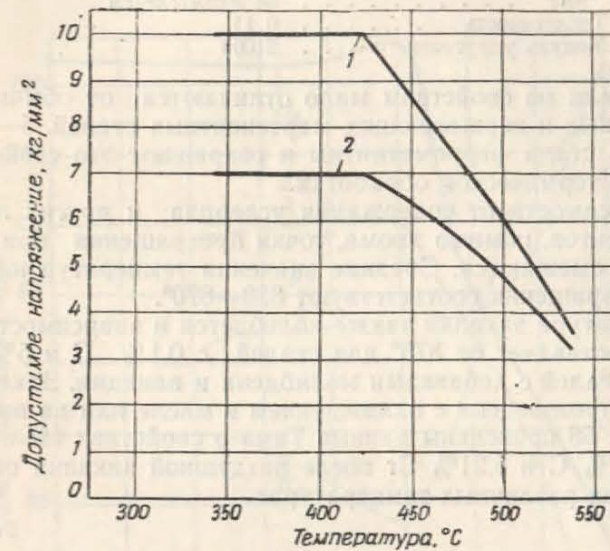


Рис. 219. Напряжения, допустимые для конструкций паровых котлов (США): 1 — сталь ковкая, закаленная на 50 кг/мм²; 2 — сталь с Mo литая, закаленная на 50 кг/мм²

На рис. 219 приведены кривые (по ASME), характеризующие пределы ползучести сталей с 0,5% Mo, применяемых в конструкциях паровых котлов. Эти данные получены на основании длительных испытаний на ползучесть с учетом коэффициента запаса и соответствуют реальным значениям напряжений.

2. Стали с 5—6% Cr

Стали этой группы широко применяют при производстве водорода и углеводородов. Кроме хрома, эти стали часто содержат молибден, ванадий или вольфрам, которые вводят для повышения механических свойств при высоких температурах; кроме того, иногда добавляют алюминий и кремний, повышающие сопротивление окислению при высоких температурах. В связи с разнообразием марок сталей этого типа здесь приведены только некоторые средние значения свойств:

Плотность	7,7
Средний коэффициент тер- мического расширения:	
от 0 до 200°	$11,5 \times 10^{-6} \%$
от 0 до 700°	$13,4 \times 10^{-6} \%$
Теплопроводность	0,050 кал/см/сек·град
Электрическое сопротивле- ние	65 мком/см ² /см
Теплоемкость	0,11
Модуль упругости	21000

Эти стали по свойствам мало отличаются от обычных конструкционных и нержавеющей мартенситных сталей. 5—6%-ные хромистые стали ферромагнитны и сохраняют это свойство после любой термической обработки.

В зависимости от содержания углерода и других легирующих элементов, помимо хрома, точки превращения при нагреве несколько смещаются. Средние значения температур начала и конца превращения соответствуют 830—870°.

Температура закалки также колеблется в зависимости от состава и составляет от 875° для сталей с 0,1% С и 5% Сг до 925° для сталей с добавками молибдена и ванадия. Закалка может быть произведена с охлаждением в масле или на воздухе.

В табл. 58 приведены данные Тама о свойствах стали, содержащей 0,1% С и 5,21% Сг после воздушной закалки от 875° и отпуска при различных температурах.

Таблица 58

Свойства хромистой стали с 0,1% С и 5,2% Сг

Температура отпуска, °С	Предел текучности, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение на длине 50 мм, %
Без отпуска	77	127,5	15,5
550	90	119	16,5
600	72	80	20,0
650	61	70,5	23,0
700	54	64,5	25,0
750	47,5	59,5	28,0

На рис. 220 приведены характеристики предела прочности, предела упругости, относительного удлинения и ударной вязкости стали того же типа, но с добавками молибдена и ванадия. После улучшения предел прочности практически не изменяется до температуры 500°; после отпуска при 500° ударная вязкость резко падает. Следовательно, использовать сталь для работы при температуре 500° нельзя. Однако было установлено, что

металл, предварительно отожженный и имеющий высокую ударную вязкость, после отпуска при 650 или 700° не склонен к отпускной хрупкости и сохраняет повышенную ударную вязкость и после длительной выдержки при 500°.

Значения предела прочности, приведенные на рис. 221, характерны для кратковременного отпуска. Известно, что, начи-

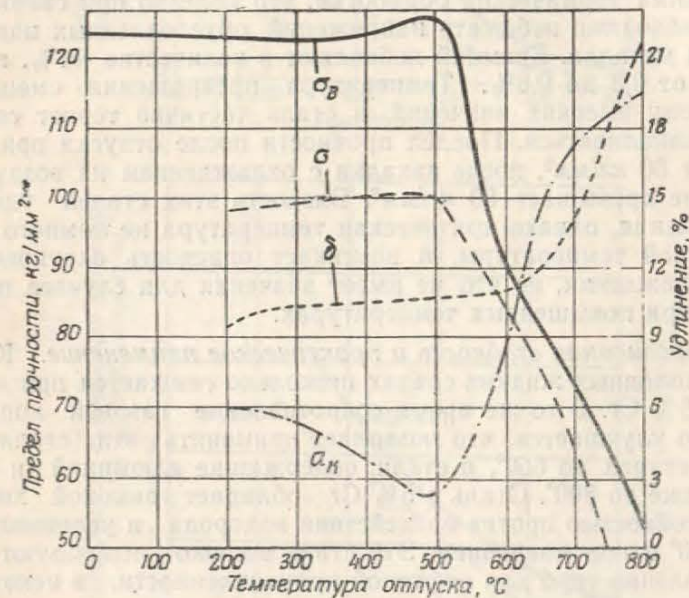


Рис. 220. Механические свойства стали, содержащей 0,1% С, 6,3% Сг, 0,46% Мо, 0,17% V; закалка на воздухе от 920°

ная с 500°, металл разупрочняется при продолжительном отпуске, приобретая после очень длительной выдержки при температуре отпуска ту твердость, которую имел в отожженном состоянии. Для сохранения стабильной структуры после длительных выдержек при высокой температуре стали этого типа следует применять либо в отожженном состоянии, либо после высокотемпературного разупрочняющего отпуска. В таком состоянии они имеют структуру зернистого перлита, которая не изменяется независимо от продолжительности выдержки при рабочих температурах.

Отжиг сталей с 5—6% Сг производят при 875—925° (в зависимости от марки стали) с последующим медленным охлаждением с печью; температура высокого отпуска 800°, охлаждение

с любой скоростью. В том и в другом случае предел прочности металла равен $\sim 50 \text{ кг/мм}^2$.

Кроме молибдена и ванадия, иногда в эти хромистые стали вводят и другие элементы. Титан добавляют в количестве, в 5—8 раз превышающем содержание углерода. Сталь при этом теряет способность закаливаться и остается мягкой независимо от режима термической обработки; это полезно при сварке, когда необходимо избежать напряжений, обусловленных подкаливанием металла. Кремний добавляют в количестве $\sim 1\%$, а алюминий от 0,3 до 0,6%. Температура превращения смещается в сторону высоких значений, и сталь частично теряет способность закаливаться. Предел прочности после отпуска при 800° , равный 50 кг/мм^2 , после закалки с охлаждением на воздухе от 1000° не превышает 60 кг/мм^2 . Вязкость этих сталей удовлетворительная, однако критическая температура не намного ниже комнатной температуры, и возникает опасность охрупчивания при охлаждении, но это не имеет значения для случаев применения при повышенных температурах.

Коррозионная стойкость и практическое применение. Коррозия в холодных жидких средах несколько снижается при добавлении 5% Cr. В то же время сопротивление газовой коррозии заметно улучшается, что позволяет применять эти стали при температурах до 650° , а стали, содержащие алюминий и кремний, даже до 800° . Сталь с 5% Cr обладает высокой химической стойкостью против воздействия водорода и углеводородов при 500° и под давлением. Эту сталь широко используют при изготовлении труб для нефтяной промышленности, в некоторых отраслях химической промышленности и для пароперегревателей паровых котлов. В нефтяной промышленности часто предпочитают применять сталь с 5% Cr с добавками вместо сталей типа 18-8, ввиду ее хорошей стойкости против воздействия сернистых соединений. 5%-ную хромистую сталь часто применяют для литья деталей в нефтяной промышленности. Отливка не представляет особых трудностей, но ввиду склонности сталей к закалке на воздухе необходимо принимать меры предосторожности при охлаждении и повторном нагреве. Те же меры предосторожности должны быть приняты при проведении всех операций сварки.

Механические свойства при высоких температурах. Если для стали с 4—6% Cr характерно посредственное сопротивление ползучести, то добавка 0,5% Mo позволяет применять сталь для работы при $450\text{—}550^\circ$ и при сравнительно высоких напряжениях. При рассмотрении кривых на рис. 221 [1] можно видеть, что добавка 0,5% Mo увеличивает в два раза предел ползучести (1% за 100 000 час.) при температурах 500 и 650° .

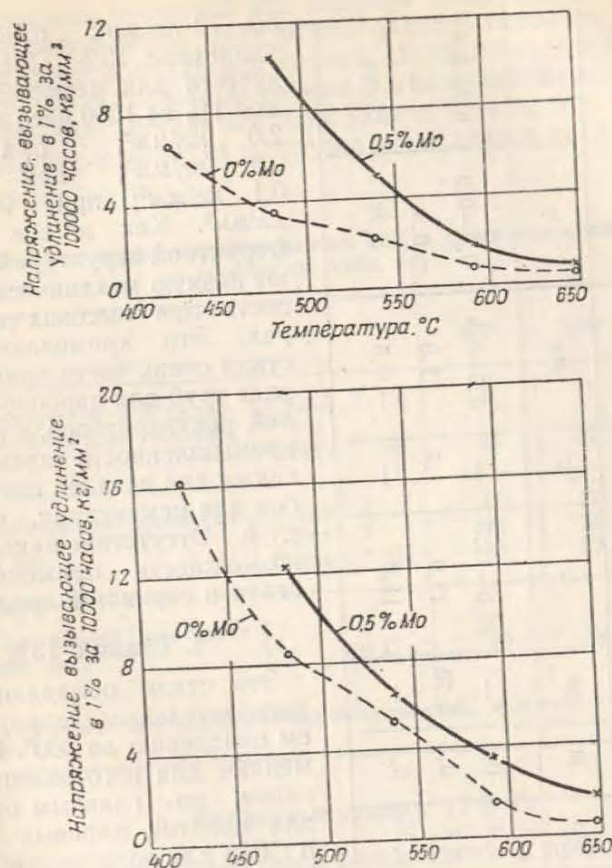


Рис. 221. Сопротивление ползучести стали (5% Cr, 0,5% Mo, $<0,15\%$ C, $<0,5\%$ Si)

3. Стали с 7—10% Cr

Стали с 7—10% Cr с добавками кремния и молибдена широко применяют для изготовления клапанов двигателей внутреннего сгорания.

При добавке алюминия (от 1 до 2%) эти стали приобретают удовлетворительное сопротивление окислению до 900° . Сталь этого типа (сихромаль 9) имеет следующий состав: 0,10% C; 1,0% Si; 0,45% Mn; 6,5—8,5% Cr; 1,2—2,0% Al. Сталь магнитна и приближается по своим свойствам к ферритным или полуперлитным (феррито-мартенситным сталям).

После закалки от 800° на воздухе сталь имеет следующие свойства: предел текучести больше 30 кг/мм^2 ; предел прочности

Таблица 59
Состав некоторых комплекснолегированных 12%-х хромистых сталей, применяемых в промышленности

Стали	Химический состав, %									
	C	Mn	Si	Ni	Cr	W	Mo	V	Nb	
Сталь I	0,10	1,0	0,5	—	10,0—13,0	—	0,6—0,9	0,1—0,2	0,3—0,6	
Сталь II	0,20	0,8	0,5	0,70	13,0	1,0	1,0	0,3	—	
Сталь III	0,15—0,20	0,35	0,4	—	11,0	—	0,5	0,75	0,15	

50—70 кг/мм²; относительное удлинение 15%. Пределы ползучести для деформации, равной 1% за 1000 час.; при 600° — 2,0 кг/мм²; при 700° — 0,5 кг/мм²; при 800° — 0,1 кг/мм²; при 900° — 0,02 кг/мм². Как и все стали с ферритной структурой, они имеют низкую механическую прочность при высоких температурах. Эти хромоалюминиевые стали очень часто применяют в виде труб для пароперегревателей, рекуператоров, в нефтяной промышленности (крекинг), а также для деталей печей, коробок для цементации, отжига и т. д. Отсутствие никеля дает возможность применять эти стали в сернистой среде.

4. Стали с 13% Cr

Эти стали обладают удовлетворительным сопротивлением окислению до 800°. Их применяют для изготовления клапанов, но, главным образом, для лопаток паровых турбин. В США для лопаток применяют специальную сталь марки 403, для которой необходимы особые методы обработки.

Добавление алюминия позволяет значительно повысить температуру применения стали. До 1000° можно применять сталь состава (сихромаль 10): <0,12% C; 0,5—1,0% Si; 0,5% Mn; 12—15% Cr; 2,5—3,5% Al; эта сталь имеет ферритную структуру, а ее свойства и назначение достаточно близки описанному для сихромала 9, но температура применения сихромала 10 несколько выше.

Механическая прочность при высокой температуре сталей с 13% Cr посредственная, но ее можно заметно повысить добавлением молибдена, ванадия или ниобия. Особый интерес представляют стали, обладающие высокими характеристиками ползучести при 550—600°, состав которых указан в табл. 59. Свойства этих сталей после закалки и отпуска приведены в табл. 60.

Таблица 60

Свойства комплекснолегированных 12%-х хромистых сталей (состав см. табл. 59)

		550°	600°	650°
Предел ползучести для деформации, равной 0,1% за 1000 час., кг/мм ²	Сталь I [3]	21	11	5,5
	Сталь II [4]	23	12,5	—
Предел длительной прочности за 1000 час.	Сталь I	41	27	16
	Сталь II	36	24	14
	Сталь III [5]	36	22	12,5
Предел длительной прочности за 100000 час.	Сталь II	29	14	

Примечание. Эти характеристики выше значений, получаемых на аустенитных сталях типа 18-8.

5. Ферритные стали с 17% Cr

Свойства этих сталей были рассмотрены в предыдущей главе, где были отмечены их преимущества и недостатки. Стали могут в ряде случаев применяться до температуры 850°, однако им часто предпочитают аустенитные стали типа 18-8, которые обладают более высокими свойствами, исключение представляют случаи, когда имеет место воздействие сернистых сред.

На рис. 222 приведены кривые изменения предела прочности (продолжительность испытания 30 мин.) в зависимости от температуры. Для остаточной деформации, равной 0,1% за 1000 час., могут быть приняты следующие значения предела ползучести [2]:

°C	525	550	600	650	700	750
кг/мм ²	7	5,5	3,5	1,5	1,0	0,7

Как уже было отмечено, эти значения свойств относительно низкие.

6. Ферритные стали с 25—30% Cr

Свойства этих сталей уже были описаны раньше. По сравнению с другими ферритными сталями, они обладают максимальным сопротивлением окислению: их можно применять до 1100° в окислительной атмосфере и до 1000° в восстановительной или сернистой. На рис. 223 приведены кривые изменения предела прочности и относительного удлинения (продолжительность испытания 30 мин. в зависимости от температуры). Ниже приведены также средние значения предела ползучести.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	550	600	650	700	750
Напряжение, $\text{кг}/\text{мм}^2$, вызывающее удлинение 0,1% за 1000 час.	4	2	1	0,5	0,2
Предел длительной прочности, $\text{кг}/\text{мм}^2$ за 1000 час.	5	4	3	2	—

Эти стали применяют в литом и ковном состояниях для изготовления коробок для цементации и отжига, топков газогенераторов, горелок и топочных колосников, для муфельных печей, стержней и зубьев механической шуровки пиритных печей, тиглей для плавки свинца и т. д.

Добавка алюминия в стали, содержащие 20—30% хрома, значительно усиливает их сопротивление окислению. Сплавы этой группы, в основном, применяют для производства нагревательных проволочных элементов сопротивления.

7. Аустенитные хромоникелевые стали

Аустенитные стали 18-8, 25-12 и 25-20 имеют высокое сопротивление окислению.

Стали типа 18-8, помимо коррозионной стойкости во влажной среде, обладают также хорошей окалиностойкостью при температуре до 900° в окислительной и до 700° в восстановительной сернистой среде. По сравнению с ферритными сталями, имеющими такое же содержание хрома, эти стали обладают определенными преимуществами: легче обрабатываются (в частности, лучше свариваются), но, главным образом отличаются более высокой механической прочностью при повышенных температурах. На рис. 223 показано, что при 800° предел прочности (продолжительность испытания 30 мин.) составляет $20 \text{ кг}/\text{мм}^2$, в то время как у ферритной стали с 17% Cr он не превышает $4 \text{ кг}/\text{мм}^2$. Аналогичные выводы можно сделать относительно сопротивления ползучести. Удлинение 0,1% за 1000 час. при 650° вызывается напряжением в $6 \text{ кг}/\text{мм}^2$, в то время как сталь с 17% Cr подвергается такой же деформации при напряжении $1,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$. Добавка молибдена, титана или ниобия улучшает сопротивление ползучести этих сталей.

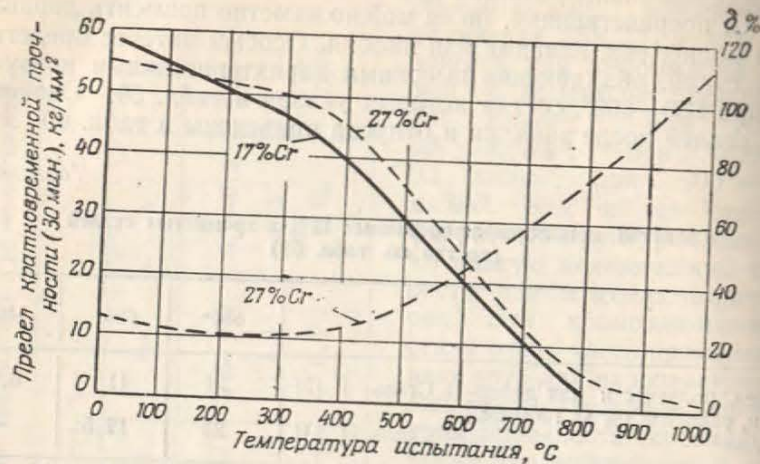


Рис. 222. Механические свойства ферритных сталей с 17 и 27% Cr в зависимости от температуры испытания

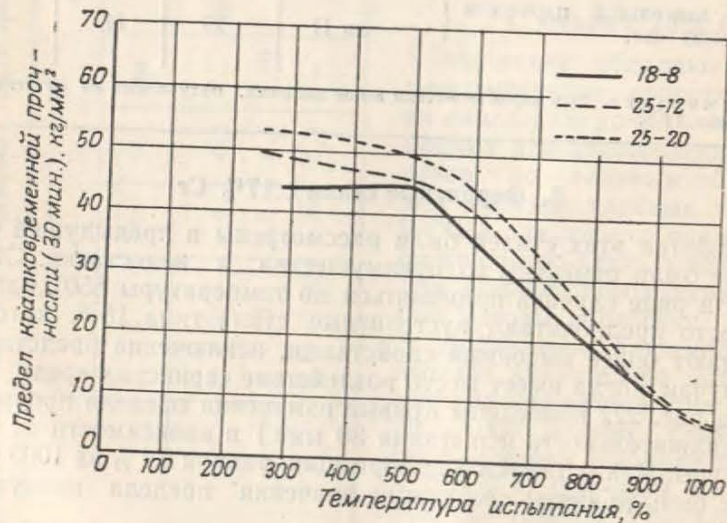


Рис. 223. Температурная зависимость предела кратковременной прочности аустенитных сталей

На рис. 224, 225 и 226 приведены характеристики ползучести аустенитных сталей с добавками или без добавок других элементов. В качестве критерия было взято напряжение, создаю-

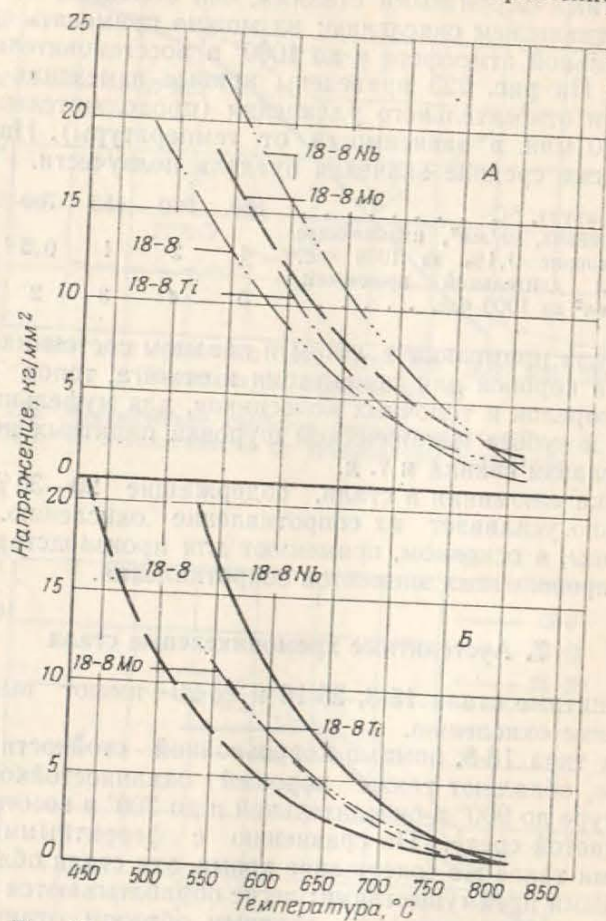


Рис. 224. Температурная зависимость предела ползучести для деформации, равной 1%, за 10 000 час (А) и за 100 000 час (Б), аустенитных сталей типа 18-8.

щее удлинение, равное 1% (рис. 225) или вызывающее разрыв (рис. 226 и 227) за 10 000 или 100 000 час.

Введение вольфрама в сталь 18-8 повышает предел прочности в холодном и горячем состояниях и улучшает сопротивление ползучести. Температурные пределы применения, связанные с сопротивлением окислению, лежат несколько ниже.

Стали типа 25-12 можно применять в окислительной атмосфере до 1100°; в присутствии сернистых соединений в восстановительной среде эта предельная температура снижается до

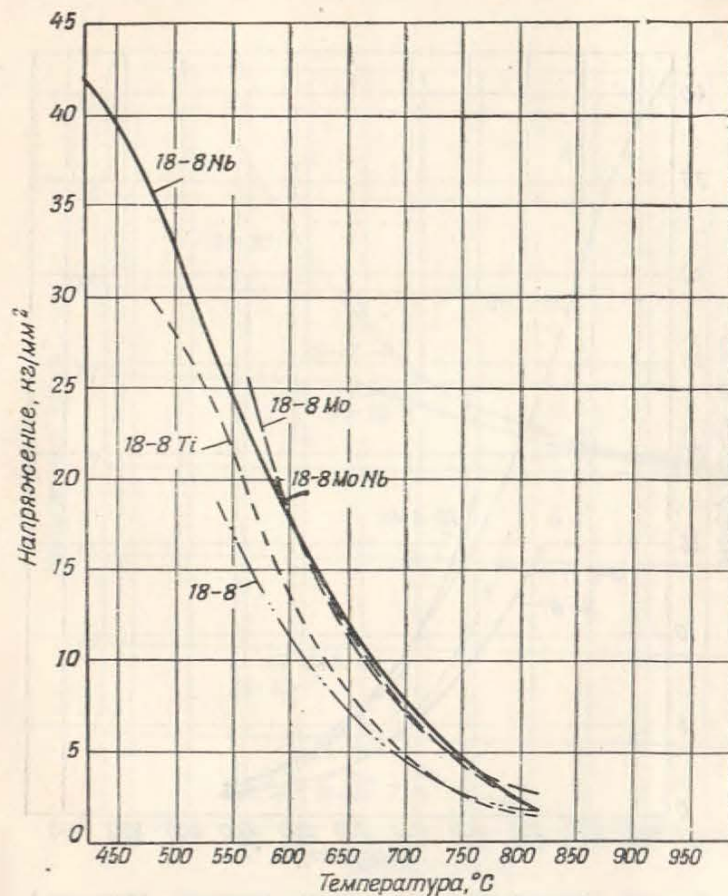


Рис. 225. Температурная зависимость предела длительной прочности за 10 000 час аустенитных сталей типа 18-8

900°. Значения длительной прочности приведены на рис. 227, а характеристики ползучести на рис. 228; в основном эти свойства соответствуют свойствам стали 18-8. Стали типа 25-12 используют при изготовлении коробок для отжига и цементации, различных деталей печей и тиглей соляных ванн.

Широко применяются также стали типа 25-20. Очень часто они содержат дополнительно 1—2% кремния и обладают хорошим сопротивлением окислению в обычной окислительной атмо-

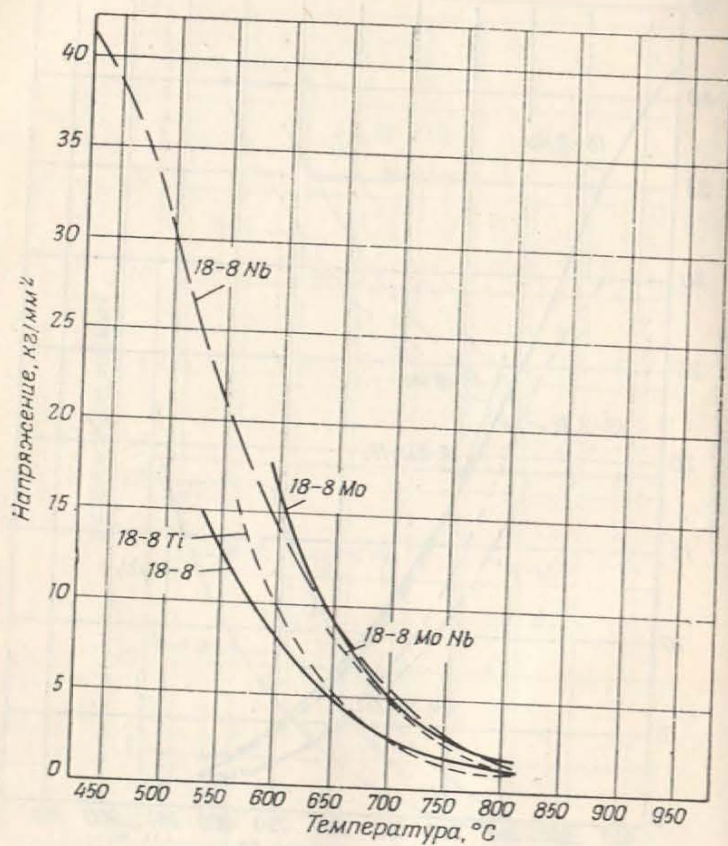


Рис. 226. Температурная зависимость пределов длительной прочности за 100 000 час. аустенитных сталей типа 18-8 (экстраполяция)

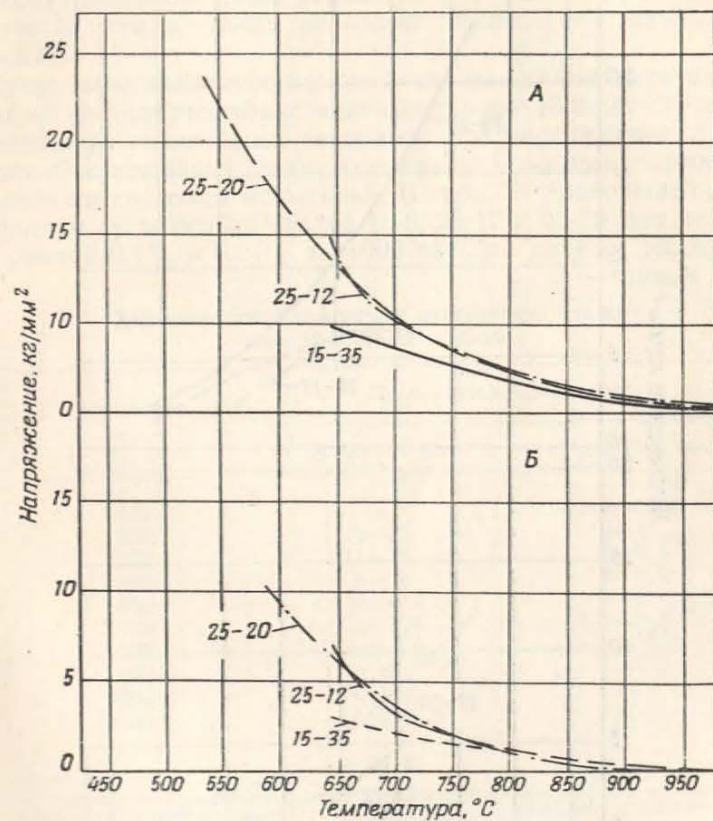


Рис. 227. Температурная зависимость пределов длительной прочности за 10 000 (А) и 100 000 (Б) час. аустенитных сталей типа 25-12, 25-20 и 15-35

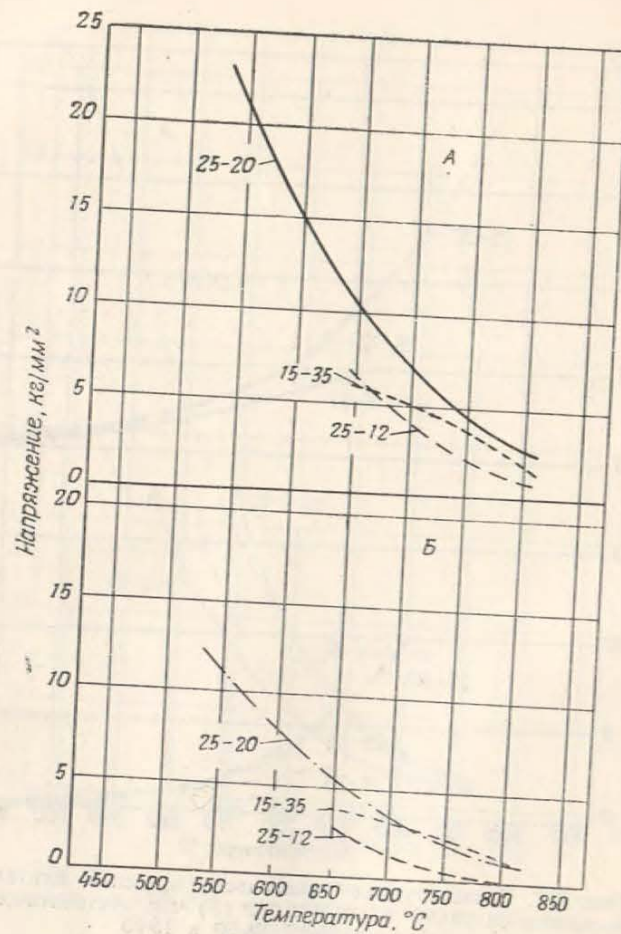


Рис. 228. Температурная зависимость пределов ползучести для 1%-ной деформации за 10 000 (А) и 100 000 (Б) час. аустенитных сталей 25-12, 25-20 и 15-35

сфере — до 1100°, в слабосернистой атмосфере — до 1000°, в присутствии значительных количеств сернистых соединений — до 900°. В последнем случае вместо сталей 25-20 следует применять ферритные стали с 28% хрома. Предел прочности при высоких температурах стали 25-20 указан на рис. 224. Характеристики ползучести стали 25-20 несколько выше, чем стали 25-12 (рис. 229).

Существует некоторое расхождение между результатами испытаний на ползучесть аустенитных сталей 18-8, 25-12 и 25-20, выполненных различными авторами. Это расхождение связано со способом выплавки, размером зерна, режимом термической обработки и способом испытаний. В табл. 61 приведены пределы ползучести аустенитных сталей 18-8, 25-12 и 25-20 для деформации, равной 0,1% и 0,01% за 1000 час., по данным ряда работ.

Таблица 61

Характеристики ползучести аустенитных сталей типа 18-8, 25-12 и 25-20

Температура °C	Предел ползучести, кг/мм ²	
	0,1% за 1000 час.	0,01% за 1000 час.
450	—	13,5—18,5
500	14—21	9—14
550	11—16	6—9,5
600	8—10	4—6,5
650	4,5—6,5	3—4
700	2,5—3,5	1,5—2,5
800	Около 1,0	Около 0,5
900	0,6*	—
1000	0,1*	—
1100	0,07*	—

* При этих температурах стали 18-8 не применяют, так как их сопротивление окислению недостаточно. Приведенные значения относятся к сталям 25-20 и 25-12.

Стали типа 25-20 применяют для изготовления опор пароперегревателей, теплообменников и рекуператоров, для деталей топков котлов и печей, коробок для цементации и отжига, соляных ванн, камер сгорания турбореакторов и газовых турбин. Их применяют в виде кованных, штампованных или литых деталей.

8. Сплавы с высоким содержанием никеля

Сплавы с 35% Ni и 10—15% Cr были предложены в 1914 г. Шевенаром для изготовления лопаток паровых турбин. Позднее такие сплавы получили применение и в других областях, так как

благодаря хорошему сопротивлению окислению они могут быть использованы для работы при температурах до 1050°. Добавка 1,5% Si или повышение содержания хрома до 20% позволяет применять их до 1100°. Одно из очень важных свойств этих сплавов состоит в стабильности их структуры в процессе длительной выдержки при высокой температуре; в отличие от сталей типа 25-12 и 25-20 длительный нагрев в интервале между 500 и 900° не вызывает хрупкости вследствие образования сигма-фазы. Эти сплавы обладают хорошим сопротивлением окислению до 1050°, но вследствие высокого содержания никеля исключается их применение в сернистых средах. Ниже приведены их основные физические свойства:

Плотность	7,95
Теплоемкость	0,12
Теплопроводность	0,03—0,04 кал/см/сек·град
Температура плавления	1400—1430° С
Коэффициент линейного расширения в интервале 20—1000°	$17,5 \times 10^{-6}$

Сплавы обладают аустенитной структурой, но при комнатной температуре притягиваются магнитом, так как аустенит обладает ферромагнетизмом никеля. После закалки от 1100° сплавы имеют следующие примерные механические свойства: предел прочности 50—60 кг/мм², предел текучести 25—35 кг/мм², относительное удлинение 30—40%. Предел прочности при высоких температурах (продолжительность испытания 30 мин.) характеризуется следующими данными: при 700° — 43 кг/мм²; при 800° — 24 кг/мм²; при 900° — 12 кг/мм².

Характеристики ползучести приведены на рис. 227 и 228. Допустимые рабочие напряжения имеют следующие значения:

Температура, °С	800	900	1000	1100
кг/мм ²	2,5	1,5	0,6	0,2

Эти сплавы, которые раньше использовали для изготовления лопаток паровых турбин, теперь широко применяют в стекольной промышленности (для литейных форм и цилиндров) и для оборудования печей; из них изготавливают коробки для цементации и отжига и т. п., а также проволоку для нагревательных элементов сопротивления.

Сплавы с 60% Ni и 15—20% Cr, разработанные лабораторией Имפי, могут быть использованы до 1150° в окислительной атмосфере: высокое содержание никеля снижает их стойкость в сернистых средах. Ниже приведены основные физические свойства сплавов этого типа:

Плотность	8,1
Теплоемкость	0,113
Теплопроводность	0,03 кал/см/сек·град

Температура плавления 1380—1420°
Коэффициент линейного расширения при 20—1000° $17,5 \times 10^{-6}$

Структура сплавов аустенитная; сплавы немагнитны. Их используют главным образом для изготовления проволочных элементов сопротивления, а также благодаря высокой стойкости в

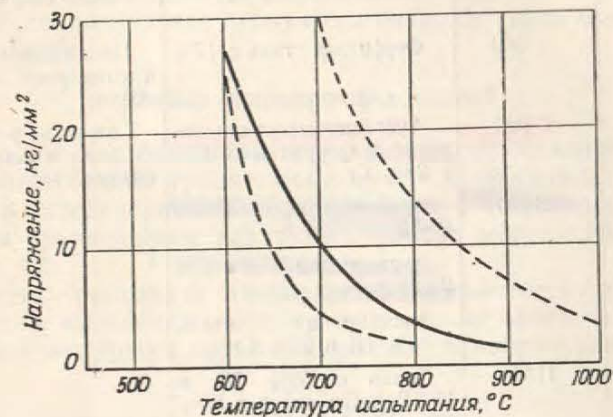


Рис. 229. Характеристики ползучести сплавов типа 80-20:

— разрыв через 100 час.;
— > > 1000 час.;
- - - > > 30 мин.

расплавленных солях (в частности, цианистых) для изготовления тиглей соляных ванн.

Сплавы с 80% Ni и 15—20% Cr («Нихром 80-20»), могут применяться до 1150° в окислительных атмосферах; однако ввиду высокого содержания никеля их стойкость против окисления в сернистых средах низка. Сплавы типа нихром обладают хорошей стойкостью в расплавленных солях и силикатах.

Сплавы находят ограниченное применение ввиду их высокой себестоимости. Физические свойства сплавов типа нихром 80-20:

Удельный вес	8,3
Температура плавления	1390—1420° С
Теплоемкость	0,115
Теплопроводность	0,03 кал/см/сек·град
Коэффициент линейного расширения при 20—1000°	18×10^{-6}

Эти сплавы немагнитны и имеют аустенитную структуру. Механические свойства после закалки от 1100—1150°: предел прочности 65—80 кг/мм², предел текучести 30—40 кг/мм², отно-

Таблица 62
Некоторые рекомендации по выбору жаропрочных сталей (окалиностойких)

Атмосфера	Максимальная рабочая температура °С	Применяемая сталь	Примечание
Окислительная	650	Сталь с 5—6% Сг	Плохо сваривается
	850	Ферритная сталь с 17% Сг	Плохо сваривается, сопротивление ползучести низкое
	900	Аустенитные стали типа 18-8; ферритные стали с 28% Сг	
	1100	Аустенитная сталь 25-12	Сварка не рекомендуется; низкое сопротивление ползучести
		Аустенитная сталь 25-20	
	1150	Аустенитная сталь с 35% Ni и 20% Сг Сплав с 60% Ni и 15—20% Сг; сплав с 80% Ni и 15—20% Сг	
Восстановительная, науглероживающая	900	Аустенитная сталь 25-12 Аустенитная сталь 25-20	
	1000	Аустенитная сталь с 35% Ni; 30% Сг	
	1100	Сплав с 60% Ni и 15—20% Сг; сплав с 80% Ni и 15—20% Сг	
Восстановительная сернистая	700	Аустенитная сталь 18-8	
	750	Ферритная сталь с 17% Сг	Сварка не рекомендуется
»	900	Аустенитная сталь 25-12	Сварка не рекомендуется, низкое сопротивление ползучести
	1000	Аустенитная сталь 25-20 Ферритная сталь с 28% Сг	

сительное удлинение 30—40%. Пределы прочности при высоких температурах при различной продолжительности испытания (30 мин., 100 и 1000 час.) приведены на рис. 229. Сопротивление ползучести сплавов нихром 80-20 при температуре до 550° несколько выше, чем у сталей типа 18-8; при температурах от 550 до 750°, крипоустойчивость нихромов меньше, чем стали 18-8, а выше 750° сопротивление ползучести нихрома снова оказывается более высоким.

Выбор жаропрочных сталей

Учесть все факторы, влияющие на стойкость стали в эксплуатации иногда бывает трудно, поэтому и выбрать сталь для применения в определенных условиях не просто. Некоторым, далеко неполным руководством для такого выбора могут служить данные табл. 62.

Следует учитывать также обрабатываемость металла и структурные изменения, которые могут происходить в процессе длительной выдержки при определенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babcock and Wilcox, Techn. Bull., 1941, № 6—D.
2. Metals Handbook, 1948, p. 565.
3. Kirkby, Metal Treatment, jan. 1952, p. 53—58.
4. Gi-Young—Chow and Kaufman, Iron Age, 1952, vol. 170, № 19, p. 166.
5. Olliver and Harris, Symp. on High. Temp. Steels, J. Iron Steel Inst., 1952, p. 59.

лые добавки таких элементов, как кальций, цирконий и церий, увеличивают стойкость защитной пленки и таким образом являются благоприятными.

Основным требованием, предъявляемым к материалам нагревательных элементов, является высокое электрическое сопротивление, мало изменяющееся с температурой (табл. 63).

Таблица 63

Электросопротивление нихромов при различных температурах

Состав, %		Электросопротивление при обычной температуре (микроом·см ² /см)	Температурный коэффициент	
Ni	Cr		0—200 °C	200—1000 °C
85	15	95	0,0003	0,000066
80	20	110	0,0004	0,00005

Сплав 80-20 применяется наиболее часто. При испытании по методу Баша и Харша долговечность этого сплава характеризуется величиной порядка 100 час. при 1175°.

На воздухе нагревательные элементы остаются стойкими при 1200°, в печи — до 1100°. В восстановительной атмосфере, состоящей из смеси окиси углерода и углекислого газа с бóльшим или меньшим содержанием кислорода и главным образом углеводородов, стойкость уменьшается вследствие науглероживания металла. В этих условиях температура нагревательного элемента не должна превышать 1000°. Химическая стойкость еще менее удовлетворительна в сернистой атмосфере, особенно в восстановительной. Целесообразно в этих условиях работать при температуре не выше 800° или применять сплавы, менее богатые никелем.

б) Железохромоникелевые сплавы, бедные железом

При замене части никеля железом электрическое сопротивление в холодном состоянии изменяется мало, но увеличивается температурный коэффициент электросопротивления; свойства сплавов указаны в табл. 64. Сплавы обладают рядом преимуществ по сравнению с никельхромовыми, в частности, они более дешевые и не только вследствие пониженного содержания никеля, но и в связи с лучшей обрабатываемостью и возможностью применения менее чистых шихтовых материалов.

Рабочая температура сплавов в окислительной среде на 100° ниже, чем для сплавов 80-20. Электрическое сопротивление сплавов типа 65-15 в холодном состоянии может быть повышено до 130—140 микроом·см²/см при добавлении 4—5% Ti или

Глава IX

ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ

Сплавы для проволочных элементов сопротивления

Жароупорные стали и сплавы находят широкое применение в качестве материала для проволочных элементов сопротивления. Сплавы, применяемые для этой цели, могут быть разделены на четыре группы.

- а) хромоникелевые сплавы, не содержащие железа;
- б) хромоникелевые сплавы с 10—20% Fe;
- в) аустенитные хромоникелевые стали, богатые железом;
- г) ферритные стали, легированные хромом и алюминием.

Способ оценки качества проволочных элементов сопротивления состоит в определении срока службы (долговечности) проволоки, подвергаемой переменному нагреванию и охлаждению; этот способ стандартизован и широко применяется в США (метод Баша и Харша).

Долговечность проволоки оценивается также и при различных лабораторных испытаниях. Проволока из хромоникелевого сплава в огнеупорной массе более стойка, чем на открытом воздухе, но проволока из хромоалюминиевых сплавов имеет больший срок службы (долговечность) на открытом воздухе, так как при недостатке воздуха затруднено образование защитной окисной пленки. Кроме того, хромоалюминиевые сплавы менее стойки против химического воздействия некоторых огнеупоров.

На поведение проволочных элементов сопротивления могут влиять многие факторы, в частности конструкция печи; например, если имеются препятствия для излучения, может наблюдаться местный перегрев; характер крепления нагревательных элементов может в ряде случаев способствовать ползучести и изменить срок их службы.

а) Хромоникелевые сплавы

Наиболее широко применяются сплавы, содержащие 80% Ni и 20% Cr. Иногда содержание хрома снижают до 15% и одновременно увеличивают никель до 85%. Как уже сообщалось, ма-

Таблица 64

Электросопротивление никельхромжелезных сплавов при различных температурах

Состав, %			Электросопротивление при обычной температуре (микроом·см ² /см)	Температурный коэффициент	
Cr	Ni	Fe		0—200°C	200—1000°C
15	63	22	112	0,0003	0,00011
20	70	10	108	0,0002	0,000086

3% Al и 6% Si. Сплавы этого последнего типа применяют в радиотехнике.

в) Железохромоникелевые сплавы, богатые железом

Сплавы этой группы содержат 28—40% Ni и 15—22% Cr. Их электрическое сопротивление в холодном состоянии составляет около 106 микроом·см²/см и быстро возрастает с температурой. Так, температурный коэффициент в интервале между 200 и 1000° равен 20×10^{-6} . Прочность этих сплавов при высоких температурах выше прочности сплавов двух предыдущих групп. Типичный сплав этой группы имеет следующий состав: 35% никеля, 20% хрома, остальное железо; он обладает следующими свойствами: предел текучести 28,5 кг/мм²; предел прочности 65 кг/мм²; относительное удлинение 32%; электрическое сопротивление в холодном состоянии 106 микроом·см²/см. При добавлении небольшого количества кальция или церия сплав этого типа не уступает по стойкости сплавам 80-20.

Особый интерес представляет применение сплавов в сернистой атмосфере, так как они меньше разбедаются ввиду меньшего содержания никеля. Из этих сплавов также изготавливают нагревательные элементы печей для цементации.

г) Ферритные хромоалюминиевые стали

Введение алюминия в ферритные стали с 25% хрома сильно повышает сопротивление окислению. Сплавы этой группы широко применяют для изготовления нагревательных элементов. Содержание алюминия ~5—6%; содержание хрома от 25 до 35%; дальнейшее повышение содержания хрома сильно затрудняет деформацию сплава. По сравнению с хромоникелевыми аустенитными сплавами, ферритные сплавы обладают некоторыми преимуществами. Более высокое, чем у хромоникелевых сплавов, сопротивление окислению может быть еще повышено введе-

нием кальция или церия: рабочая температура сплава с 30—35% Cr и 6% Al достигает 1300—1325°, т. е. приблизительно на 100° выше по сравнению со сплавами типа 80-20. Вторым преимуществом этих сплавов является более высокая химическая стойкость в сернистых средах; в самом неблагоприятном случае допустимая рабочая температура составляет 950°, т. е. приблизительно на 150° выше, чем для нихрома. Наконец, еще одно преимущество состоит в более высоком электрическом сопротивлении, равном 130—140 микроом·см²/см, при очень низком температурном коэффициенте. Электрическое сопротивление практически остается постоянным до температуры 1300°; последнее связано с возможностью давать большую электрическую нагрузку (табл. 65), т. е. иметь меньшие габариты нагревательных элементов.

Таблица 65

Допустимые электрические нагрузки на проволочное сопротивление вт/см²

Сплав	При температуре, °C				
	800	900	1000	1100	1150
Нихром 80-20	2	1,5	1,1	0,5	—
80-20 с добавками	2,2	1,7	1,3	0,7	0,5
Ферритный хромоалюминиевый сплав	3	2,5	1,9	1	0,7

Наряду с преимуществами ферритных сплавов следует отметить и их недостатки. Наиболее крупным из них является хрупкость, приобретаемая сплавами этого рода после длительной выдержки при температурах, превышающих 900°. Как и в других ферритных сплавах, которые не имеют превращений, при нагреве сильно растет зерно, что приводит к повышенной хрупкости в холодном состоянии. Эта хрупкость исчезает при температуре выше 200° C. Следовательно, при эксплуатации нагревательных элементов, даже после нескольких часов работы следует проявлять осторожность. Целесообразно, в частности, изменять форму элементов сопротивления только после нагрева выше 200°. Рекомендуются также постоянно поддерживать в печи температуру выше 200° так, чтобы расширение и последующее сжатие не вызывали разрыва нагревателей.

Второй недостаток ферритных сталей — их низкая жаропрочность. Поэтому элементы сопротивления по форме должны быть такими, чтобы они не подвергались деформации под влиянием собственного веса.

Наконец, как мы уже упоминали, окисная пленка, которая защищает эти сплавы от более глубокого окисления, разрушается при соприкосновении с некоторыми огнеупорами, в частности, содержащими большое количество кремния. Поэтому при весьма высоких температурах рекомендуется применять глиноземные огнеупоры: силикат алюминия, силлиманит или даже чистый глинозем.

Несмотря на все эти недостатки (которые, кстати, можно избежать, принимая простые меры предосторожности), ферритные хромоалюминиевые стали широко используются для изготовления нагревательных элементов. Они особенно хорошо работают в окислительной атмосфере, а также в смеси окиси углерода и углекислого газа, в сернистом газе, в сероводороде, аммиаке, при условии, что эти газы являются сухими; ферритные сплавы оказываются достаточно стойкими при действии малых количеств хлора, встречающегося в эмалировочных печах.

д) Практические выводы и правила выбора сплавов для проволочных нагревательных элементов сопротивления

Области применения сплавов для нагревательных проволочных элементов сопротивления указаны в табл. 66.

Эти данные применимы к нагревательным элементам, работающим на открытом воздухе. Предельные рабочие температуры в других атмосферах несколько иные; в табл. 67, по данным Гессенбруха, указаны допустимые рабочие температуры в различных средах.

2. Клапанные стали

Стали, предназначенные для изготовления выхлопных клапанов двигателей внутреннего сгорания, должны иметь следующие свойства:

а) обладать стойкостью против газовой коррозии при высокой температуре в атмосфере продуктов сгорания; в автомобильных моторах температура достигает 750°, а в авиационных моторах еще выше;

б) быть износоустойчивыми и стойкими против эрозии, вызываемой частицами, содержащимися в продуктах сгорания;

в) сохранять механическую прочность при высокой температуре;

г) температура превращения должна быть выше рабочей температуры;

д) обладать достаточным уровнем прочности и при комнатной температуре.

Кроме того, клапанные стали должны легко поддаваться горячей (прокатка, ковка) и холодной механической обработкам.

Таблица 66

Максимальные рабочие температуры для различных сплавов, используемых при изготовлении нагревательных элементов, работающих в воздушной атмосфере

Состав сплава, %				Максимальная рабочая температура, °C	
Ni	Cr	Fe	Al	без добавки церия или кальция	с добавкой церия или кальция
80	20	—	—	1100—1150	1200
60—65	15—18	Остальное	—	1000—1050	1150
28—40	15—22	»	—	1000	1100
—	30	»	5	—	1300—1350

Таблица 67

Максимальные рабочие температуры для различных сплавов, используемых при изготовлении нагревательных элементов, работающих в различных атмосферах

Атмосфера	Состав сплава, %			Максимальная температура, °C	Примечание
	Ni	Cr	другие элементы		
Азот без примеси кислорода	80	20	—	1000	В присутствии соединений углерода снижается на 100—150°C
	80	20	С добавкой	1200	
Сухой водород	35	20	С добавкой	1300	
	80	20	—	1200	
Влажный водород	80	20	—	1200	
	35	20	С добавкой	1000	
	—	30	5% Al	1400	
Галогены (хлор, бром, иод) Водяные пары	80	20	С добавкой	300	
	80	20	—	1100	
	60	18	—	1000	
	35	20	С добавкой	1000	
	35	20	Без добавки	900	
Углеводороды	80	20	С добавкой	1050	
	—	30	5% Al	1100	
Углекислый газ и окись углерода	80	20	С добавкой	1000	
	—	30	5% Al	1180	
Газ, содержащий сероводород	35	20	—	700	В присутствии небольших количеств соединений серы температура может быть повышена на 100—150°C
	35	20	С добавкой	800	
	—	30	5% Al	900	
Газ, содержащий сернистый ангидрид	35	20	—	800	
	35	20	С добавкой	850	
	—	30	5% Al	950	

Стойкость против газовой коррозии при высокой температуре. Продукты сгорания в двигателях внутреннего сгорания вызывают коррозию вследствие присутствия кислорода, углекислого газа, альдегидов, окиси углерода, углекислого газа, водорода, водяных паров, сернистого газа, сернистого ангидрида, окислов азота, свободного углерода, которые образуются при разложении органических веществ.

Когда применяемое горючее содержит антидетонирующие вещества типа тетраэтилового свинца, присутствие соединений свинца делает продукты сгорания особенно агрессивными; добавляется еще влияние соединений брома и хлора, содержащихся в антидетонирующих веществах. В табл. 68 приведены сравнительные результаты испытаний в продуктах сгорания углеводородов (85% C и 15% H₂) с добавкой 2,2 см³ тетраэтилового свинца на литр горючего [1]. Продолжительность этих испытаний составляла 200 час., а температура колебалась между 345 и 980°. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной 50 мм. Из таблицы видно, что хром является основным элементом, обеспечивающим коррозионную стойкость стали. Если принять за критерий потерю веса менее 100 мг на образец, то только стали, содержащие 20% и более хрома, оказываются удовлетворительно стойкими. Типичная клапанная сталь, содержащая 8,5% Cr и 3,2% Si, почти не уступает по свойствам сталям, содержащим около 20% и более хрома.

Хотя результаты этих испытаний позволяют оценить различные типы клапанных сталей по их сопротивлению окислению, однако данные недостаточны для того, чтобы определить поведение этих сталей в эксплуатационных условиях. В действительности, конец клапана вследствие «прогорания» часто подвергается деформации, обусловленной недостаточной механической прочностью в горячем состоянии. Это приводит к утечкам газа, который воспламеняется на выходе. При этом происходят местные перегревы, которые выводят клапан из строя. На рис. 230 (по данным Тама) приведены примеры такого рода повреждений клапанов.

Успешное применение клапанов из аустенитной стали, химическая стойкость которой, по результатам лабораторных испытаний (стали 9—11 в табл.), хуже, чем мартенситных сталей с 8—9% Cr и 3% Si, обусловлено их более высокой жаропрочностью.

Хотя среди экспериментальных клапанных сталей насчитывается очень большое число марок, в настоящее время применяют в основном стали следующих четырех составов:

1. Мартенситные стали, легированные хромом и кремнием, (8 ÷ 12% Cr).

Таблица 68
Результаты испытаний различных клапанных сталей в продуктах сгорания углеводородов с добавкой тетраэтилового свинца

C	Химический состав сталей, %							Общие потери веса, мг	
	Cr	Ni	Mn	Si	W	Mo	Другие элементы	окислительные условия*	восстановительные условия*
0,45	8,5	—	—	3,2	—	—	—	50	140
0,40	2,9	—	—	4,0	—	—	—	160	360
0,50	8,0	—	—	1,5	—	0,75	—	10000	12000
0,72	21,0	1,5	—	2,9	—	0,70	2,5% Co	40	75
1,35	13,3	0,65	—	0,65	—	—	—	5000	2200
1,1	13,0	0,5	—	0,5	—	—	—	19000	19000
0,38	19,0	8,0	—	2,9	—	—	—	90	70
0,25	21,5	11,5	—	2,8	—	—	—	50	90
0,45	14,0	14,0	—	0,55	2,4	0,5	—	2000	1600
0,45	14,0	14,0	—	3,0	2,4	0,5	—	100	150
0,50	14,0	26,0	—	1,25	3,5	—	—	840	370
0,45	25,0	14,0	—	0,55	—	2,5	—	50	40
1,10	15,5	14,0	—	2,5	—	—	—	140	160
0,50	20,0	32,0	1,0	1,0	—	—	—	60	40
0,55	3,5	12,0	5,0	0,5	—	—	—	11000	11000
0,07 ^a	18	8,0	—	0,75	—	—	—	2400	1700
0,30	12,8	7,4	—	2,5	—	—	—	2800	2300
0,45	23,8	4,8	—	1,0	—	3,0	—	40	50

* Для осуществления окислительных условий используют 15—16 г, а для осуществления восстановительных, 12—13 г сухого воздуха на 1 г углерода.
** Сталь 18-8 не применяют для изготовления клапанов.

2. Мартенситные стали, легированные хромом и кремнием (20—22% Cr).

3. Аустенитные стали, содержащие 13—15% Cr и столько же никеля.

4. Аустенитно-ферритные стали, упрочняемые за счет структурных (фазовых) превращений.

Ниже приведено краткое описание сталей этих групп.

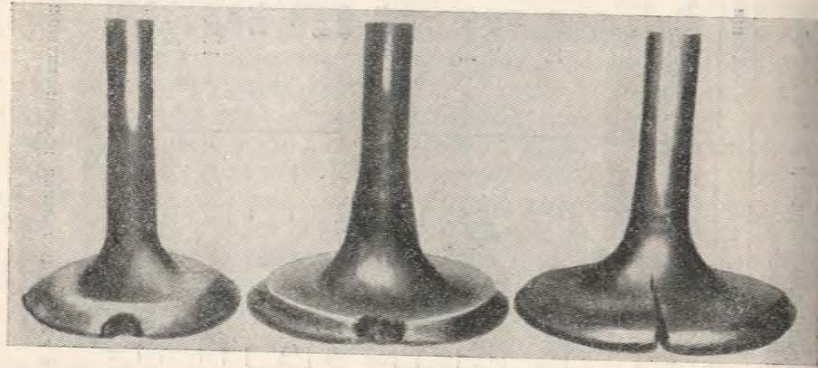


Рис. 230. Прогар выхлопных клапанов (Там)

Мартенситные стали, легированные хромом и кремнием (8—12% Cr). Предельное содержание элементов в сталях первой группы: 0,35—0,5% C; 2,5—3,5% Si; около 0,5% Mn; 8—11% Cr. Во Франции часто добавляют в стали этого типа от 0,5 до 1% Mo, увеличивающего горячую твердость и повышающего температуру превращения.

Закалку производят с 1025—1075°, охлаждение в масле; отпуск при температурах 750—850°. Кривые на рис. 231 [2] характеризуют влияние температуры закалки на твердость. Максимальная твердость получается после закалки приблизительно с 1050°. Максимальное разупрочнение создается после отпуска при температуре около 850°. Механические свойства после закалки от 1050° в масло и отпуска при 800° имеют следующие значения: предел текучести от 70 до 90 кг/мм², предел прочности от 80 до 110 кг/мм², относительное удлинение от 12 до 20%, ударная вязкость от 3 до 5 кгм/см².

После длительной выдержки при рабочей температуре эти свойства не претерпевают заметных изменений (табл. 69).

Температурная зависимость предела прочности этих клапанных сталей типа силхром показана на рис. 232. Можно отметить небольшое повышение прочности при добавлении 0,9% Mo.

Мартенситные стали, легированные хромом и кремнием (20—22% Cr). В присутствии антидетонирующих веществ на

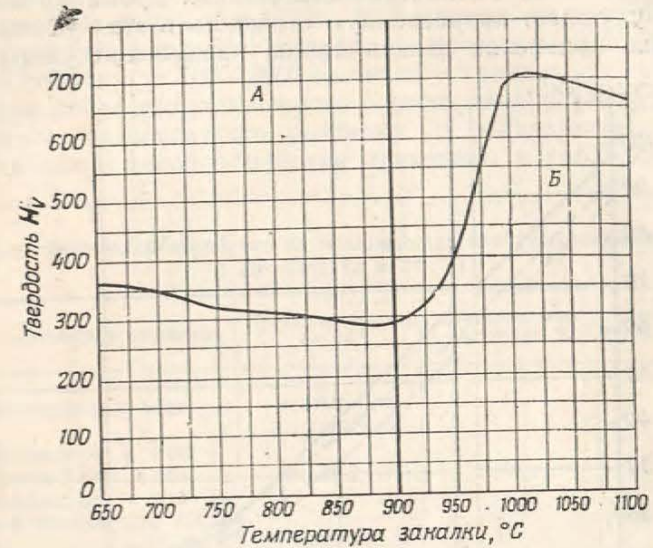


Рис. 231. Влияние температуры закалки и отпуска на твердость клапанной стали: 0,4% C; 3,5% Si; 8% Cr (Камерон):

A — отпуск после закалки с 1000—1050° в масло; B — закалка в масло

Таблица 69

Механические свойства клапанных сталей типа силхром после различной термической обработки

Состав, %					Режим термической обработки	Предел текучести кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²	Относительное удлинение %	Ударная вязкость кгм/см ²
C	Cr	Si	Mn	Mo					
0,4	12,0	2,0	0,4	—	1050° масло +800°, 30 мин.	70,7	88,9	19,0	3,5
					1050° масло +800°, 30 мин. +700°, 100 час.	65,4	84,8	19,0	3,0
0,38	10,4	2,4	0,4	0,9	1050° масло +800°, 30 мин.	77,5	99,0	18,0	3,1
					1050° масло +800°, 30 мин. +700°, 100 час.	74,0	97,0	20,0	2,5

основе тетраэтилового свинца коррозионная стойкость клапанов из кремнехромистых сталей типа силхром может оказаться недостаточной. Увеличение содержания хрома до 20—22% заметно улучшает коррозионную стойкость в этих условиях. Во избежание появления дельта-железа повышение содержания

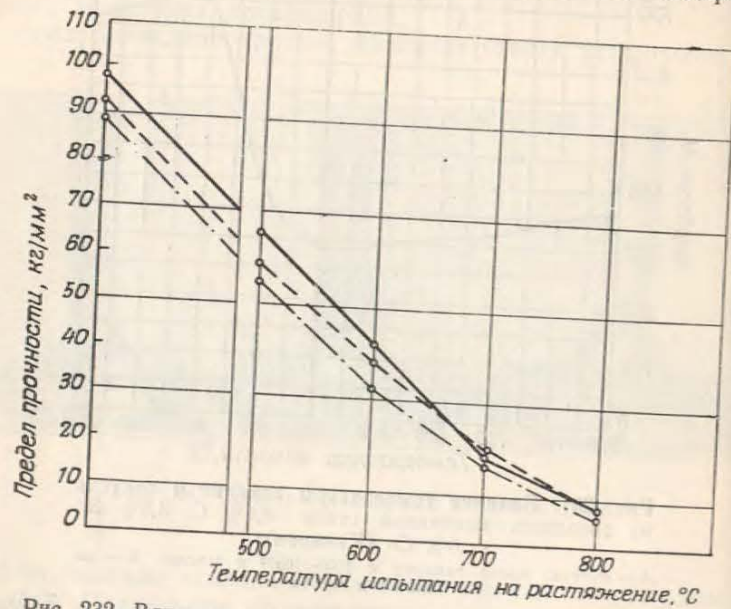


Рис. 232. Влияние температуры на предел прочности хромокремнистых клапанных сталей. Закалка от 1050° в масло:

Состав	C	Si	Cr	Mo	W
—	0,4	2,3	10	1	—
—	0,4	2,3	10	—	1
—	0,4	2,3	12	—	—

хрома должно сопровождаться повышением содержания углерода и аустенито-образующего никеля (примерный состав 0,70% C, 2% Si, 0,4% Mn, 21% Cr, 1,5% Ni).

Температура превращения в сталях этого типа не может быть точно определена, так как превращение очень растянуто; оно начинается приблизительно при 820° и продолжается при температурах выше 1000°.

Благодаря повышенному содержанию хрома и углерода, стали этой группы легко перегреваются при закалке от температуры выше 1050° (рис. 233).

После отпуска при 700 или 800° аустенит становится неустойчивым и превращается в мартенсит при охлаждении, так что после закалки с температур выше 1050° с охлаждением в воде или в масле и отпуска при 700—800° металл приобретает хрупкую структуру: *мартенсит отпуска + неотпущенный мартенсит*; двойной отпуск при 700—800° частично устраняет эту хрупкость; структура после второго отпуска состоит из продуктов распада мартенсита, подвергнутого двойному и одинарному отпуску; свойства после такой обработки приведены в табл. 70.

Таблица 70

Влияние термической обработки на механические свойства клапанной стали с 20—22% Cr и 2% Si

Режим термической обработки	Предел прочности кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Диаметр отпечатка по Бринелю
1100° охлаждение в воде	разрыв при нагружении	0	32
1100° охлаждение в воде + отпуск при 800°, 15 мин.	122,5	0	30
1100° охлаждение в воде + двойной отпуск при 800°, 15 мин.	106,7	10	34

Для получения высоких характеристик пластичности рекомендуется обработка по режиму: закалка в масло с 950° + двойной отпуск при 750°. Механические свойства после такой обработки: предел текучести 80 кг/мм², предел прочности 100—110 кг/мм², относительное удлинение — 10—15%. Ударная вязкость имеет очень низкие значения, близкие к нулю, независимо от режима обработки, но если проводить испытания на ударную вязкость на образцах без надреза, то выявляется оптимальная температура закалки (между 900 и 1000° C), выше которой ударная вязкость получает очень низкие значения (рис. 234 [2]).

Механическая прочность, по данным кратковременных испытаний на растяжение, имеет такие же значения, как и для сталей с 8—12% хрома. Преимущество сталей с 20—22% хрома обусловлено, следовательно, только их повышенной коррозионной стойкостью в атмосфере продуктов сгорания.

3. *Аустенитные стали.* Основное преимущество аустенитных клапанных сталей — их высокая жаропрочность. Наиболее часто применяемая сталь имеет состав: 0,4—0,5% C, 13—15% Cr, 13—15% Ni, 2—3% W. Эта сталь после закалки с 1050—1150° обладает следующими свойствами: предел текучести 45—55 кг/мм², предел прочности 80—90 кг/мм², относительное удлинение 30—40%, ударная вязкость 10 кгм/см².

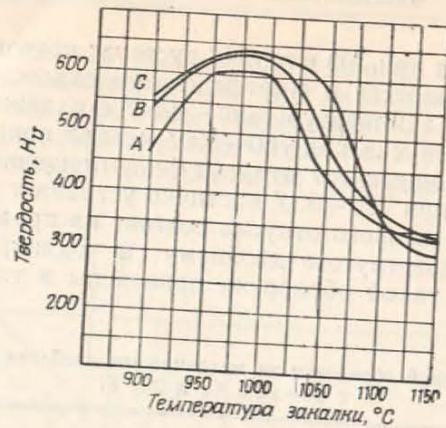


Рис. 233. Влияние температуры заалки на твердость клапанной стали с 0,7—0,8% С, 20% Сг, 1,5% Ni (Камерон)

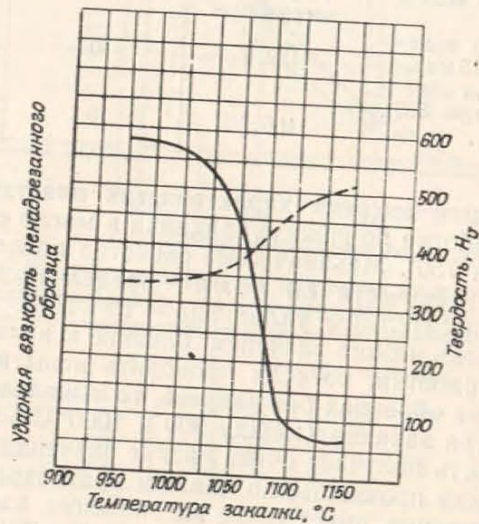


Рис. 234. Влияние температуры заалки на твердость (----) и ударную вязкость (—) клапанной стали, содержащей 0,7—0,8% С, 20% Сг, 1,5% Ni. Образцы после заалки подвергались отпуску при 750—800°. Ударная вязкость определялась на гладких образцах (Камерон)

Прочность на растяжение при высокой температуре заметно выше, чем у мартенситных сталей, легированных хромом и кремнием. При кратковременном испытании на растяжение при высоких температурах предел прочности (по данным Гудремона) имел следующие значения. Для стали с 0,4% С, 14% Сг, 14% Ni и 2—3% W при 700° С — 45,5 кг/мм², при 800° С — 27,5 кг/мм²;

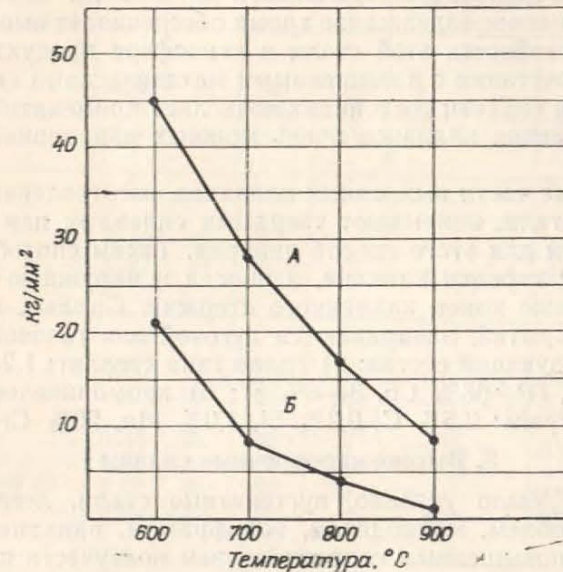


Рис. 235. Испытание на разрыв клапанных сталей при высоких температурах (Гудремон): А—аустенитная сталь 0,4% С; 13% Сг; 13% Ni; 2% W; Б—хромкремнистая сталь 0,4% С; 8,5% Сг; 3,0% Si

для стали с 0,4% С, 8—12% Сг, 3% Si при 700° С — 18,7 кг/мм², при 800° С — 6,5 кг/мм².

На рис. 235 приведены результаты горячих кратковременных испытаний на растяжение; эти кривые также служат доказательством значительно большей механической прочности аустенитных сталей. Одним из недостатков этих последних является сравнительно низкая твердость в холодном состоянии, что может привести к расплющиванию клапанного стержня. Поэтому иногда приходится подвергать стали азотированию. Предварительное травление поверхности и добавка летучих хлоридов или хлористого водорода в аммиак облегчают азотирование при 550—600°. Можно также закрепить на конце клапанного стержня пластинку из закаливающейся стали.

4. Аустенитно-ферритная сталь со структурным упрочнением; типичный состав: 0,45% С, 0,5% Si, 23—24% Cr, 5% Ni, 3% Mo. Стали этого типа подвергаются очень значительному структурному упрочнению при отпуске в течение 15—20 час. при 750°. Твердость после закалки от 1050—1150° ~28 R_C и увеличивается до 38—42 R_C после отпуска; упрочнение создается за счет выделения из ферритной составляющей дисперсных частиц сгма-фазы. Повышенное содержание хрома обеспечивает высокую коррозионную стойкость этой стали в атмосфере продуктов сгорания, что в сочетании с повышенными механическими свойствами в холодном и горячем состояниях позволяет применять эту сталь для изготовления клапанов очень мощных авиационных двигателей.

Отдельные части выхлопных клапанов, изготовленные из жаропрочной стали, покрывают твердыми сплавами или нихромами, применяя для этого способ наварки. Таким способом защищают фаску тарелки клапана, а иногда и наружную часть тарелки, а также конец клапанного стержня. Сплавы, применяемые для покрытий, навариваются дуговой или газовой сваркой и имеют следующий состав: а) сплав типа стеллит: 1,2—2,6% С, 25—30% Cr, 60—65% Co, 3—6% W; б) хромоникелевый сплав типа «Брайтрей»: 0,5% С, 0,3% Si, 1,0% Mn, 20% Cr, 74% Ni.

3. Высокожаропрочные сплавы

Как уже было указано, аустенитные стали, легированные титаном, ниобием, молибденом, вольфрамом, ванадием, характеризуются повышенным сопротивлением ползучести при температурах выше 600° за счет образования упрочняющей интерметаллической фазы.

Аустенитные сплавы этого типа были названы «сверхсплавами». Первые работы по исследованию влияния упрочняющих элементов на свойства аустенитных сплавов принадлежат Шевенару; разработанный им сплав ATVS с 35% Ni, 10—12% Cr с добавкой титана и алюминия является прообразом некоторых современных жаропрочных сплавов.

Высокожаропрочные стали и сплавы можно разделить на три группы:

- аустенитные стали и сплавы, содержащие больше 20% Fe;
- сплавы на никелевой основе, содержащие менее 20% Fe;
- сплавы на кобальтовой основе.

а) Аустенитные сплавы и стали, содержащие более 20% Fe

В табл. 71 приведены составы основных сплавов этой группы. Термическая обработка, как правило, предусматривает гомогенизацию при 1050—1300° и отпуск, который приводит к выделению упрочняющей интерметаллической или карбидной фазы.

Таблица 71

Составы некоторых высокожаропрочных сталей

Обозначение сплавов	Содержание элементов, %						Прочие
	C	Cr	Ni	Co	Ti	Nb	
(Франция)							
ATV7	0,05	18	30	25	2	—	
Сириус НТ	0,20	17	14	10	2,0	—	3% W
ASR	0,30	18	11	11	—	—	10% W
(Англия)							
G 18	0,40	13	13	10	—	3	2% Mo, 2% W
G 32	0,27	10	10,5	47	—	1,4	2,2% Mo; 3% V
(США)							
Тимкен	0,10	16	25	—	—	—	6% Mo; 0,15% N
N 155	0,15	20	20	20	—	1,0	3% Mo; 2% W; 0,15% N
S 588	0,45	20	20	—	—	4	4% Mo; 4% W
S 590	0,45	20	20	20	—	4	4% Mo; 4% W
Рефракталлой 70	0,05	20	20	30	—	—	8% Mo; 4% W
Дискаллоу 24	0,03	13,5	26	—	1,8	—	3% Mo

Температура гомогенизации играет весьма существенную роль, определяя, с одной стороны, размер зерна, а с другой, в случае сплавов с повышенным содержанием углерода, полноту растворения карбидов. На рис. 236 видно, как увеличивается жаропрочность сплава S588, при повышении температуры гомогенизации с 1150 до 1350° [3].

Холодный наклеп или деформация при умеренной температуре (ниже 900°) после гомогенизации значительно повышает сопротивление ползучести некоторых жаропрочных сплавов, главным образом тех, которые испытывают слабое структурное упрочнение при старении. Очень важно отметить, что в то время как аустенитные стали типа 18-8 разупрочняются при температуре выше 650°, некоторые жаропрочные сплавы сохраняют упрочнение, вызванное наклепом в процессе очень длительных выдержек при температурах 750—800°. На рис. 237 показано благоприятное влияние наклепа (степень деформации 15%) в температурном интервале 550—800° на длительную прочность при 1000-часовых испытаниях сплава типа N155. Другой пример характеризуется данными табл. 72, в которой приведены значения

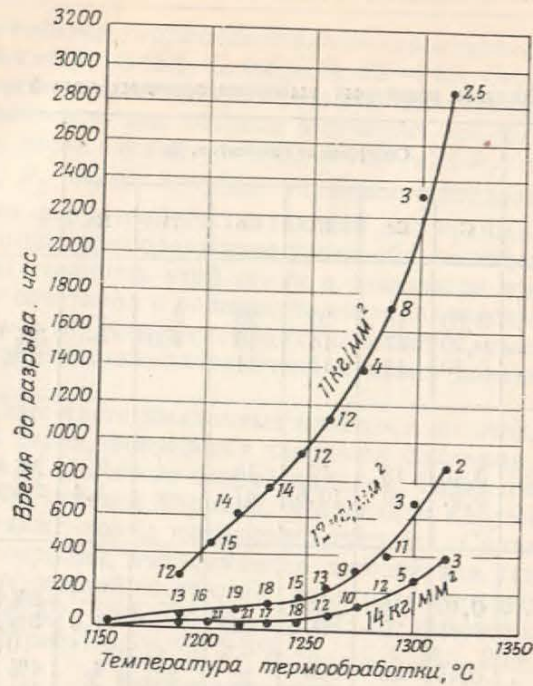


Рис. 236. Влияние температуры гомогенизации на сопротивление ползучести сплава типа S588. Цифры около кривых показывают удлинение при разрыве. Температура испытания 817°

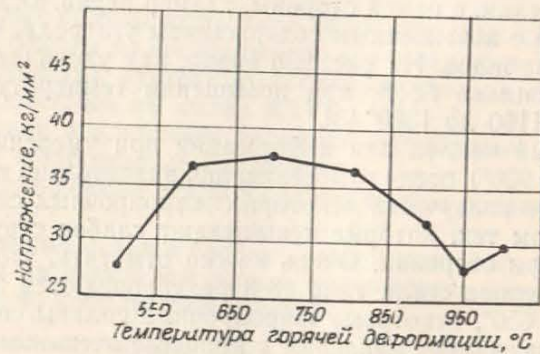


Рис. 237. Влияние наклепа на предел длительной прочности за 1000 час. сплава типа N155

предела ползучести сплава Сириус НТ для 1%-ной деформации за 1000 час.

Таблица 72

Влияние режима обработки на предел ползучести (кг/мм²) для 1% деформации за 1000 час. сплава Сириус НТ

Режим обработки	Температура испытания, °C		
	700	750	800
Закалка с 1200° C	14 кг/мм ²	9 кг/мм ²	5,5 кг/мм ²
Закалка с 1200° C + наклеп на 15%	18 кг/мм ²	13 кг/мм ²	7,5 кг/мм ²

На рис. 238 приведены значения длительной прочности за 1000 час. наиболее широко применяемых жаропрочных сталей этой группы.

б) Сплавы на никелевой основе

Сплавы типа «нимоник». В лаборатории фирмы «Монд Никель» был разработан сплав на основе нихрома 80-20. Введение 1,8—2,7% Ti заметно повысило сопротивление ползучести¹. Модифицированный таким образом сплав широко применяется при изготовлении турбинных лопаток для авиационных двигателей. Известны три марки этого сплава, изготовляемые фирмой «Монд Никель»: «нимоник 80», «нимоник 80А» и «нимоник 90». Составы первых двух практически одинаковы; «нимоник 90», дополнительно легированный 15—21% Со (табл. 73), обладает наиболее высокими характеристиками ползучести².

Таблица 73

Составы сплавов типа «нимоник»

Сплавы	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Cr	Co	Ti	Al	Fe	Ni
Нимоник 80 и 80А	0,1	1,0	1,0	18—21	2,0	1,8—2,7	0,5—1,8	<5,0	Остальное
Нимоник 90	0,1	1,5	1,0	18—21	15—21	1,8—2,7	0,8—1,8	<5,0	Остальное

¹ Кроме того, решающее значение имеет легирование алюминием (0,5—1%), о котором авторы здесь почему-то ничего не говорят (Прим. ред.).

² В последнее время наиболее жаропрочным сплавом из серии нимоников является нимоник 100 — см. специальную литературу (Прим. ред.).

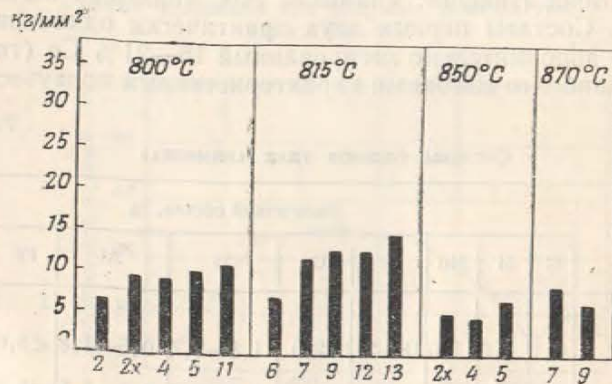
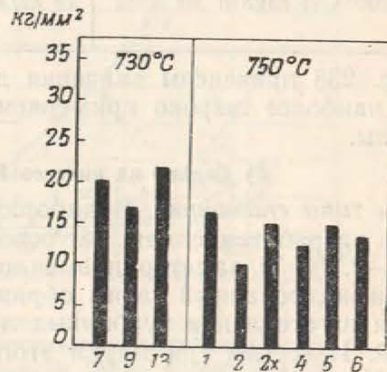
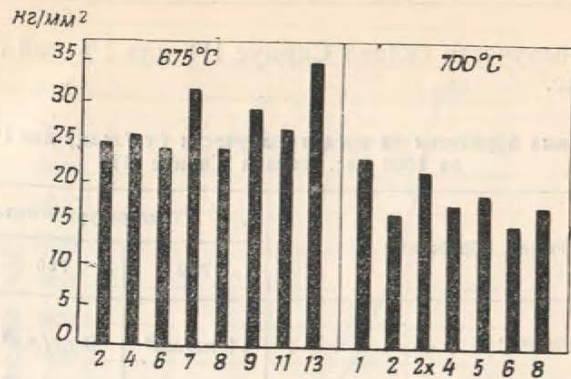


Рис. 238. Пределы длительной прочности за 1000 час. некоторых жаропрочных сплавов (по данным журнала «Molybdene» Climax Molybdenum Company):

- 1 — ATV, 8 — S588
- 2 — Сириус HT, 9 — S590
- 2x — Сириус HT, 10 — Рефракталлой 70
- 4 — G18, 11 — Дискаллоу 24
- 5 — U32, 12 — Рефракталлой 26
- 6 — Тимкен, 13 — S816
- 7 — N155

Термическая обработка этих сплавов состоит в нагреве при 1080° в течение 8 час. с последующим охлаждением на воздухе и старении при 700° продолжительностью 16 час. с охлаждением на воздухе. После такой обработки сталь имеет твердость 245 H_B; физические свойства сплавов приведены в табл. 74.

Таблица 74

Физические свойства сплавов типа «Нимоник»

Свойства	Нимоник 80 и 80А	Нимоник 90
Удельный вес	8,2—8,25	8,27
Температура плавления, °С	1360—1390	1360—1390
Теплоемкость при:		
20—100°С	0,103	—
20—900°С	0,128	—
Теплопроводность:		
при 100°С	0,029	0,030
при 900°С	0,066	0,069
Коэффициент линейного расширения α × 10 ⁻⁶ :		
20—100°С	11,9	11,6
20—300°С	13,0	12,7
20—500°С	13,7	13,7
20—700°С	14,5	15,0
20—900°С	15,8	17,0
Электросопротивление при 20°С мком·см ² /см	124	115

Кривые на рис. 239 характеризуют сопротивление ползучести этих сплавов. Сплавы «нимоник 80» и «нимоник 80А», имеющие в основном одинаковый состав, отличаются по характеристикам ползучести (табл. 75).

Сплавы типа нимоник широко применяют в авиационном моторостроении, в стационарных турбинах для длительной службы (в течение нескольких десятков тысяч часов) их применяют еще очень редко из-за низкой пластичности.

Сплав типа Рефракталлой. Замена железом 15—20% Ni в сплаве типа нимоник 90 не вызывает заметного снижения сопротивления ползучести. Сплавы этого типа применяют в США под названием «Рефракталлой 26» и «К-42-В» [4]; они имеют следующий состав, %:

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Al	Fe
Рефракталлой 26	0,03	0,7	0,65	17,9	37	3,0	20	3,0	0,25	17
К-42-В	0,06	0,7	0,34	18,0	42	—	22	2,6	0,60	13

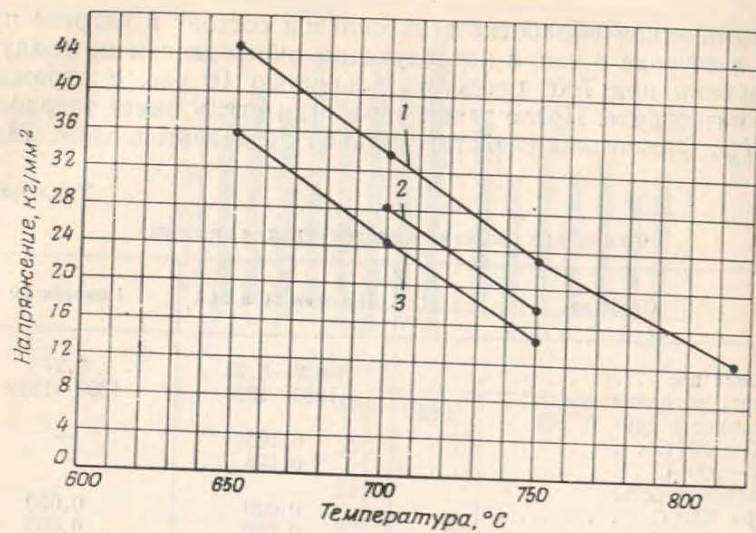


Рис. 239. Характеристика жаропрочности сплавов Нимоник 90 (1), 80А (2) и 80 (3). Температурная зависимость пределов длительной прочности за 1000 час.

Таблица 75
Характеристики ползучести и длительной прочности сплавов типа Нимоник

Температура °C	Нагрузка кг/мм²	Нимоник 80	Нимоник 80А	Нимоник 90
а) Продолжительность периода равномерной ползучести				
650	37,8	75 час.	—	—
700	29,9	50 час.	—	—
750	26,8	25 час.	50 час.	—
750	29,9	—	—	50 час.
б) Длительная прочность				
650	37,8	100 час.	—	—
700	29,9	75 час.	—	—
750	26,8	35 час.	75 час.	—
750	29,9	—	—	75 час.
815	18,9	—	—	75 час.

Сплав типа Хастеллой. В американской авиации применяют лопатки из сплава типа Хастеллой В и С. Первый из этих сплавов нельзя применять в окислительной атмосфере при температуре выше 750°, потому что он подвергается очень сильной кор-

розии. Второй сплав с добавкой хрома обладает хорошим сопротивлением окислению при высокой температуре. Эти сплавы, обладая хорошим сопротивлением ползучести, близки по свойствам к аустенитным сталям, перечисленным в табл. 71. Предел длительной прочности сплавов типа Хастеллой за 1000 час. при 815° составляет 7,6 кг/мм².

в) Сплавы на основе кобальта

Сплавы на основе кобальт-хром (типа стеллит) широко применяют в США для изготовления лопаток. Все эти сплавы, практически недеформируемые, используют в виде литых деталей, изготавливаемых методом прецизионного литья. Первоначально применяемый сплав имел следующий состав (стеллит 22): 0,20—0,35% С, 0,5% Si, 0,5% Mn, 25,0—30,0% Cr; 1,5—3,5% Ni, 4,5—6,5% Mo, железа максимум 2,0%, остальное — кобальт.

Исследования, проведенные Грантом [5], позволили заметно улучшить сплав этого типа путем добавки 2% тантала и 6% никеля. Другой состав предусматривает замену молибдена вольфрамом (стеллит 23). Предел длительной прочности этих сплавов за 1000 час. при 815° имеет следующие значения (по данным Гранта):

стеллит 21 (с молибденом) — около 12 кг/мм²;
стеллит 23 (с вольфрамом) — около 15 кг/мм²;
сплав (с танталом) — около 20 кг/мм².

Оптимальная термическая обработка сплавов состоит в отпуске отливок при 750—800°; гомогенизация при высокой температуре не оказывает, как правило, благоприятного влияния.

Существенную роль играет способ отливки; необходимо очень горячо разливать металл, чтобы он обладал высоким сопротивлением ползучести. По данным рис. 240, видно влияние температуры разлива на свойства сплава на основе кобальт — хром-никель с добавкой вольфрама и молибдена [3]. Длительная прочность за 1000 час. при 817° возрастает приблизительно на 40%, когда температура разлива повышается с 1430 до 1600°. Введение никеля в количестве 20% в сплав типа стеллит делает его ковким и менее хрупким при высокой температуре. В США под маркой S816 применяют сплав состава: 0,35% С, 0,5% Si, 1,5% Mn, 20% Cr, 20% Ni, 4% Mo, 4% W, 4% Nb, менее 5% Fe, кобальт — остальное; кривые ползучести приведены на рис. 239.

г) Дальнейшая разработка высокожаропрочных материалов

Кривые на рис. 241 и 242 характеризуют преимущество современных высокожаропрочных сплавов по сравнению с аустенитными сталями типа 18-8 и другими менее легированными

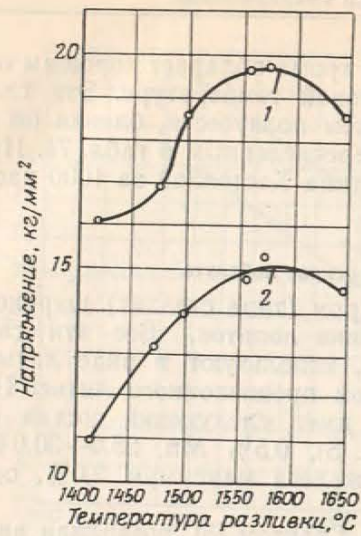


Рис. 240. Влияние температуры разливки на сопротивление ползучести сплава типа «стеллит». Температура испытания 815°:
1 — разрыв за 100 час.; 2 — за 1000 час.

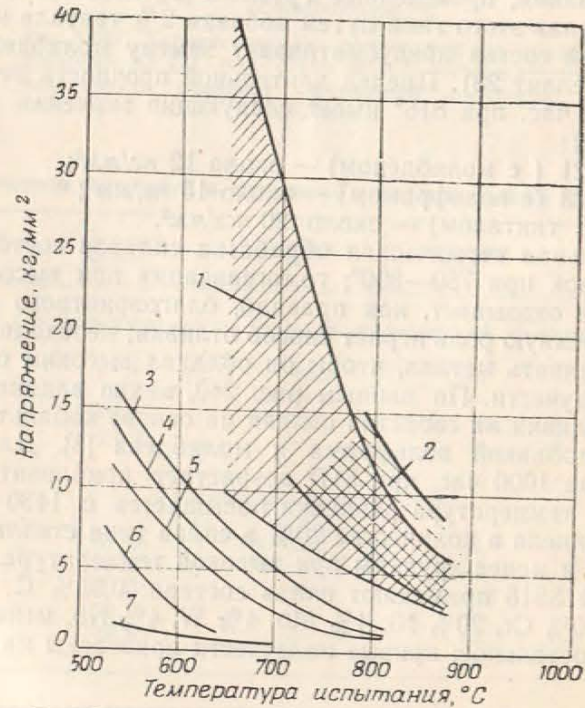


Рис. 241. Сравнение жаропрочных сплавов и аустенитных и ферритных сталей. Нагрузки, определяющие скорость ползучести $1 \cdot 10^{-4}\%$ /час (1% в течение 10 000 час.):
1 — катанный сплав; 2 — литые сплавы; 3 — 18-8 Мо; 4 — 25-20; 5 — 18-8; 6 — 0,5% Мо; 7 — углеродистая сталь

сталими. Эти сплавы могут быть использованы в турбореактивных двигателях при температурах до 850—900°. Однако проблема жаропрочности решена не полностью. В связи со все возрастающими требованиями, предъявляемыми конструкторами

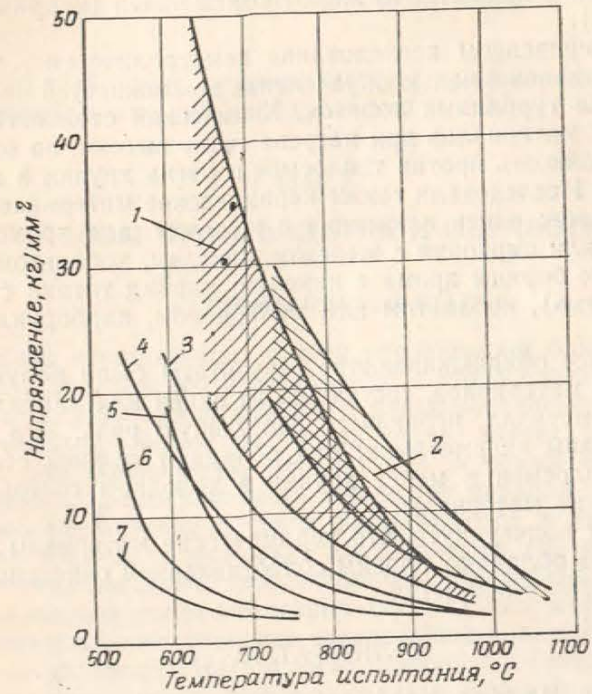


Рис. 242. Сравнение жаропрочных сплавов и аустенитных и ферритных сталей. Нагрузки, определяющие скорость ползучести, $1 \cdot 10^{-2}\%$ /час (1% в течение 100 час.):
1 — катанный сплав; 2 — литые сплавы; 3 — 18-8 Мо; 4 — 25-20; 5 — 18-8; 6 — 0,5% Мо; 7 — углеродистая сталь

газовых турбин, разработка жаропрочных сплавов происходит в направлении дальнейшего повышения химической и механической стойкости при высоких температурах.

Сплавы на железной, никелевой и кобальтовой основах имеют сравнительно низкую температуру плавления. Следует, по-видимому, создавать сплавы с более высокой температурой плавления и более высоким сопротивлением окислению, используя такие элементы, как хром, титан, ниобий, тантал, цирконий. Интересные результаты дали испытания сплавов, содержащих 60% хрома, 25% молибдена и 15% железа [6]. Молибден и воль-

фрам, металлы с очень высокой температурой плавления, могут служить основой для высокожаропрочных сплавов, но плохое сопротивление окислению ограничивает их применение при высоких температурах. Эти сплавы можно защитить от окисления, применив покрытие из жароупорной окиси (например, окиси алюминия).

Были проведены исследования неметаллических, керамических материалов с целью определения возможностей использования их для турбинных лопаток. Химическая стойкость и прочность этих материалов при нагреве очень высока, но они имеют низкую стойкость против теплосмен и очень хрупки в холодном состоянии. Исследовали также керамические материалы следующих составов: окись алюминия с железом или хромом; окись бериллия или циркония с железом, никелем, кобальтом, хромом или медью; бориды хрома с никелем; карбид титана с никелем («кентаниум»), кобальтом или молибденом; карборунд с железом.

Наиболее обнадеживающие результаты были получены при испытании материалов, состоящих из окиси или карбидов и какого-либо металла, играющего связующую роль. Эти металлы были названы «керметами»; они обладают лучшей стойкостью против теплосмен и менее хрупки в холодном состоянии, чем керамические материалы.

Следует подчеркнуть, что керамические материалы на основе карбидов обладают плохим сопротивлением окислению и требуют защитного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heron, Harder, Nestor, Symposium on New materials on transportation. A. S. T. M. 1940, p. 1—25.
2. Cameron, Metal Treatment, Apr. 1953, p. 149—154 and May 1953, p. 213—218.
3. Freeman, Frey, Reynolds and White, Symposium on plasticity and creep of metals, A. S. T. M., 1949.
4. Cross and Simons, Symposium on materials for gas turbines, A. S. T. M., 1946, p. 3.
5. Grant, Trans. Amer. Soc. Met., 1947, p. 281, 355, 368; 1948, p. 584.
6. Parke and Bens, Symposium on materials for gas turbines, A. S. T. M., 1946, p. 80.

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ОБРАБОТКИ

В настоящей главе описаны методы производства и обработки деталей и изделий из нержавеющей стали.

Глава X

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ОБРАБОТКИ

А. ПРОИЗВОДСТВО СТАЛЕЙ

Выплавка нержавеющей сталей представляет одну из сложных задач. Это связано прежде всего с трудностью получения заданного состава ввиду большого числа составных элементов сплава, необходимостью получения очень низких содержаний углерода для большинства этих сталей, а также с высокими требованиями, предъявляемыми к качеству металла.

Обычно нержавеющей стали выплавляются в электродуговых печах. Опыты по выплавке нержавеющей сталей в мартеновских печах не дают удовлетворительных результатов.

Нержавеющие стали некоторых специальных марок с очень низким содержанием углерода выплавляют в высокочастотных индукционных печах. Не касаясь подробно технологической стороны вопроса, чему посвящены специальные работы [1], кратко напомним принципы получения сталей этого класса.

1. Выплавка в электродуговой печи

В электродуговой печи расплавление шихты производится за счет тепла электрической дуги, образующейся между электродами и металлом. Электроды изготовлены из угля или графита. Ток подводится к электродам от специального трансформатора, напряжение от 70 до 180 в; более высокое напряжение применяют при плавлении шихты, а более низкое — в конечный период рафинирования стали. Емкость печей, применяемых для выплавки нержавеющей сталей, обычно составляет от 2 до 25 т, но может достигать 70 т. Печи почти всегда имеют основную футеровку (магнезитовую), что позволяет выполнять все операции рафинирования. Рекомендуются применение хромитовой футеровки; в этом случае часть хрома из футеровки переходит в металл.

Выплавка нержавеющей стали чаще всего производится обычным (классическим) способом; плавка включает два периода: окисление и рафинирование; в конце этой последней стадии, протекающей в восстановительной атмосфере, вводят специальные добавки.

В печь вместе с железной рудой и известняком загружают нелегированный скрап хорошего качества.

Плавку ведут при повышенной температуре в сильно окислительных условиях; все окисляющиеся элементы выгорают и переходят в шлак или удаляются в виде газа. Углерод удаляется в виде газообразной окиси, в то время как кремний, марганец, фосфор переходят в шлак. Хром, если он содержится в скрапе, также в значительной части окисляется и переходит в шлак. Менее окисляемые металлы — никель и медь — остаются в жидком металле. Было предложено при введении никеля в сталь заменить железную руду в шихте окисью никеля, которая восстанавливается.

В конце этой операции жидкая ванна, в достаточной степени окисленная и свободная от примесей, содержит незначительное количество углерода. После этого следует удалить шлак, богатый окислами железа, и заменить его новым, состоящим из известняка и плавленого шпата. В ванну добавляют необходимое количество ферросилиция, который восстанавливает окислы железа в шлаке; последние растворяются в металлической ванне. Среда становится восстановительной; происходит рафинирование стали. Заметим, что в этот период происходит очищение жидкого металла от серы.

После раскисления ванны добавляют различные легирующие элементы. Менее окисляемые элементы (никель) можно вводить несколько раньше, но хром вводят только тогда, когда в ванне восстановлены окислы железа. Хром добавляют обычно в виде феррохрома. Феррохром поставляется с различным содержанием углерода. Выбор феррохрома следует производить в соответствии с предельным содержанием углерода в выплавляемой стали. Один из наиболее сложных моментов выплавки нержавеющей стали состоит в том, что на этой второй стадии выплавки содержание углерода либо вследствие контакта с электродами, либо в результате введения материалов с высоким содержанием углерода может превысить заданный предел. Это часто наблюдается, например, при выплавке аустенитных сталей типа 18-8, в которых, как правило, должно быть низкое предельное содержание углерода. Трудность сохранения низкого содержания углерода является одним из недостатков выплавки в электродуговой печи по сравнению с выплавкой в индукционной.

После введения некоторых добавок отбирают пробу для экспресс-анализа. В процессе корректировки состава дополни-

тельно вводят недостающие элементы. Незадолго перед разливкой обычно добавляют кремний либо в виде ферросилиция, либо в виде силикокальция для регулирования содержания этого элемента и полного раскисления ванны.

Нержавеющие стали в расплавленном состоянии в значительном количестве растворяют газы, с которыми они соприкасаются. Это особенно относится к водороду, который попадает в металл из водяного пара. Было вычислено, что из водяного пара при атмосферном давлении переходит в нержавеющую сталь столько водорода, сколько бы могло раствориться в другом металле при давлении этого газа в 50 атмосфер. Еще в большей степени, чем при выплавке обычных или малолегируемых сталей, необходимо принимать все меры предосторожности, чтобы избежать попадания вместе с шихтовыми материалами в печь влаги, особенно во время второй стадии плавки. В частности, следует остерегаться попадания воды с известняком (он должен быть обожжен непосредственно перед загрузкой в печь) и внесения влаги с железной рудой и феррохромом, которые, благодаря их пористости, легко поглощают влагу. Обжиг этих железных руд перед вводом в печь является необходимой мерой предосторожности. Но независимо от принятых мер трудно полностью устранить попадание влаги, а следовательно, и растворения водорода в металлической ванне. Водород стремится выделиться во время затвердевания металла, вызывая при быстром выделении выбрасывание металла из литейной формы и образование в металле в процессе затвердевания различных раковин и пористости при более медленном выделении. При выплавке аустенитных сталей (возможно, в связи с относительно большой растворимостью водорода в аустените) влияние водорода менее опасно, чем при выплавке ферритных сталей, по-видимому, в связи с тем, что эти стали затвердевают в виде дельта-фазы.

Эта склонность к выделению газов очень часто вынуждает производить раскисление непосредственно перед разливкой, например, алюминием или титаном, которые связывают газы и препятствуют их выделению. Раскислители вызывают образование тугоплавких окислов, которые в очень дисперсном виде сохраняются в жидком металле и образуют неметаллические включения, оказывающие большое влияние на свойства затвердевшей стали, в частности на внешний вид и качество поверхности при полировке. Задача металлургов состоит в том, чтобы путем выбора соответствующего раскислителя и момента его введения в металл избежать вредного влияния образующих неметаллических включений.

Хотя описанный способ выплавки стали широко применяется, он не лишен серьезных недостатков. Главный из них состоит в необходимости загружать печь в начале плавки нелегированным

или, по крайней мере, не содержащим хрома скрапом (в противном случае в период окисления и обезуглероживания большая часть хрома в виде окислов может перейти в шлак). Это исключает использование скрапа и отходов нержавеющей стали, что, конечно, крайне неэкономично. Для устранения этого недостатка были предложены различные изменения обычного способа выплавки.

Один из вариантов состоит в введении хромистой металлической стружки в шихту и проведении кислой плавки, с неизбежным окислением хрома. Но по окончании первой стадии, вместо тщательного удаления шлака, которое имеет место при обычном способе, производят восстановление металлических окислов.

Для этого вводят порошкообразный ферросилиций. Окислы хрома восстанавливаются и хром переходит в ванну. Конечно, одновременно переходят в металл и другие элементы, в частности фосфор. Следовательно, следует выбирать скрап и стружку, по возможности бедные фосфором, что ограничивает возможности этого способа. После перехода хрома в металл, как правило, наводят новый шлак и дальше продолжают плавку обычным способом.

Второй вариант предусматривает аннулирование стадии окисления и введение вместе с шихтой отходов нержавеющей стали; плавка проводится в восстановительной среде. В этих условиях хром не теряется, но и не происходит какого-либо обезуглероживания и удаления фосфора из металла. Однако, если при использовании особенно чистой шихты можно обойтись и без удаления фосфора, то обезуглероживание необходимо во всех случаях, так как отходы и стружка всегда в большей или меньшей степени загрязнены углеродсодержащими компонентами и, кроме того, неизбежно науглероживание из-за контакта электродами. Следовательно, этот способ применим только для производства сталей, имеющих сравнительно высокое содержание углерода, например, некоторых мартенситных сталей или сталей для отливок. В последнее время нашли пути решения и этой трудной задачи. Можно обезуглеродить ванну без потерь хрома при введении в нее газообразного кислорода. Было установлено, что преимущественное окисление углерода или хрома зависит от температуры. При сравнительно невысокой (обычной) температуре в расплавленной ванне хром окисляется раньше углерода, в то время как при высоких температурах, например выше 1700° , окисляется вначале углерод. При введении кислорода в горячую ванну сильно повышается температура и создаются условия, при которых обезуглероживание происходит без потерь хрома. При этом можно получить очень низкое содержание углерода в стали, даже при использовании углеродистой или загрязненной маслом стружки, непригодной при другом способе выплавки.

Предлагаются и другие варианты выплавки, в частности, введение добавок не в виде чистого металла, а в виде окислов. Мы уже упоминали о никеле: то же относится и к хрому, который можно вводить в печь в виде руды; в этих случаях хром переходит в металлическую ванну при восстановлении ферросилицием. Молибден также может быть введен в виде окислов. Однако эти способы не приобрели еще значительного распространения, по крайней мере во Франции. Наконец, следует упомянуть о возможном применении способа перемешивания жидкого металла со шлаком. Этот способ дает удовлетворительные результаты при выплавке малоуглеродистых нержавеющей сталей.

Независимо от способа выплавки стали конечная стадия всегда является восстановительной и связана с рафинированием и раскислением металла. В случае сильного перегрева ванны дается небольшая выдержка для доведения температуры металла до нормальной температуры разливки.

2. Выплавка в высокочастотной индукционной печи

Хотя нержавеющей стали выплавляют в основном в электродуговых печах, некоторые виды специальных сталей и сплавов изготовляют в высокочастотных индукционных печах. Напомним, что индукционная печь представляет своеобразный трансформатор, где расплавляемый металл является вторичной обмоткой, а первичная обмотка образована катушкой, через которую протекает переменный ток высокой частоты (выше 1000 гц). Ток, индуктируемый в металлической шихте, нагревает ее до расплавления. Плавление производится в огнеупорном тигле; таким образом, металл защищен от любых загрязнений, от насыщения продуктами сгорания топлива, от науглероживающего влияния электродов. Температуру расплавленного металла можно легко регулировать, а легирующие элементы, вводимые в тигель, почти не угорают. Эта особенность позволяет получать при очень чистой исходной шихте металл высокой чистоты.

Наряду с преимуществами индукционный способ имеет ряд недостатков. Исходная шихта должна быть очень чистой по примесям, так как практически невозможно какое-либо рафинирование, кроме обезуглероживания, которое может быть достаточно сильным при кислой футеровке.

Особенности выплавки в индукционных печах подробно рассмотрены в работе [1]. При применении печей этого типа создается возможность вести плавку в вакууме или в регулируемой газовой атмосфере. Высокочастотную печь можно без особых трудностей полностью заключить в закрытый кожух и создать в нем вакуум или, вытеснив воздух, ввести инертный газ и проводить плавку в искусственно созданной атмосфере.

Вакуумная плавка — это единственный способ получения нержавеющей стали с крайне низким содержанием углерода (ниже 0,02%). Напомним, что нельзя превышать это содержание, если следует получить чисто аустенитную структуру в обычной стали типа 18-8, не склонную к межкристаллитной коррозии независимо от термической обработки.

Влияние вакуума на обезуглероживание связано со смещением равновесия в реакции $\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Fe}$. Применение закона действующих масс к этому равновесию [2] позволяет показать, что константа равновесия, равная произведению концентраций кислорода и углерода, пропорциональна давлению и, следовательно, становится малой при низком давлении. Легко вычислить на основании экспериментальных данных, что одно и то же содержание кислорода 0,01% является равновесным для содержания углерода 0,25% при обычном давлении и 0,025% при давлении в одну десятую атмосферы.

Кроме того, в присутствии легко окисляющихся элементов, например хрома, в обычных условиях невозможно какое-либо обезуглероживание, за исключением случаев перегрева до очень высоких температур. Однако при пониженном давлении и без повышения температуры происходит преимущественное окисление углерода даже в присутствии хрома.

Во Франции осуществлена в промышленных масштабах вакуумная выплавка чрезвычайно мягких нержавеющей сталей с содержанием углерода 0,01—0,02%.

3. Разливка стали

После рафинирования, раскисления и доведения до требуемой температуры нержавеющая сталь разливается в изложницы. Разливку почти всегда производят через разливочный ковш, чаще сверху, чем снизу. Обычно применяют изложницы с уширением в верхней части. Отливки, как правило, делают небольшими, они редко превышают несколько тонн. Прибыльные части засыпают огнеупорным порошком, замедляющим кристаллизацию, что уменьшает распространение усадки и пустот вглубь отливки. В разливке нержавеющей сталей нет ничего специфического; применяют обычные способы, известные для легированных сталей.

При затвердевании отливок из нержавеющей стали наблюдается склонность к транскристаллизации и вообще к образованию крупных кристаллитов. Зона столбчатых или «ориентированных» дендритов, характеризуемая направленным ростом кристаллов (перпендикулярно к стенкам изложницы), часто бывает очень сильно развита, так что зона дезориентированных кристаллов почти совсем исчезает. Подобная кристаллизация часто

наблюдается в высоколегированных ферритных и аустенитных сталях, что приводит к созданию в отливках слабых участков, особенно на стыке двух столбчатых зон. Такие ослабленные места не устраняются термической обработкой, их можно уничтожить только ковкой или прокаткой. Склонность к транскристаллизации связана с химическим составом металла и присуща, в частности, сталям с высоким содержанием никеля. Можно изменить характер кристаллизации, снижая температуру разливки.

Мартенситные стали с 13—15% Сг при разливке ведут себя, как все обычные стали; если иногда происходит образование несколько более крупного зерна, то термическая обработка позволяет провести измельчение зерна. Склонность этих сталей к закалке на воздухе делает их восприимчивыми к образованию трещин при охлаждении или нагревании; это относится особенно к средним и высокоуглеродистым сталям; отливки из этих сталей рекомендуется переносить еще горячими в печи для нагрева под ковку или прокатку. Если это невозможно, то следует производить очень медленное охлаждение отливок, а затем осторожный нагрев.

4. Литье

Детали из нержавеющей стали очень часто получают методом отливки. Технологический процесс производства отливок из нержавеющей стали не отличается от способа получения отливок обычной стали, исключение составляет аустенитная сталь, имеющая несколько большую усадку (в 1,25 раза больше, чем обычная сталь). Как правило, предусматривают усадку 15—25 мм на метр в зависимости от размера детали, ее толщины, формы и т. д. Подготовка форм — обычная.

Состав сталей несколько изменяется по сравнению с составом металла, предназначенного для горячей деформации. Увеличение содержания углерода и кремния приводит к жидкотекучести металла, которая у нержавеющей сталей более низкая, чем у обычных сталей. Одновременно с изменением содержания углерода и кремния корректируется содержание других элементов для получения нужной структуры.

Литые детали обычно подвергают термической обработке для снятия напряжений и получения нужной структуры металла. Мартенситные стали можно перед обычной закалкой и отпуском подвергать полному отжигу с выдержкой при 1050—1100° для протекания перекристаллизации. Ферритные стали подвергают низкому отжигу при 850° для снятия напряжений. Аустенитные стали после нагрева при 1150° закаливают в воду или охлаждают на воздухе, в зависимости от размера детали. Эта обработка делает сталь невосприимчивой к межкристаллитной коррозии при условии, что она не будет в дальнейшем подвер-

гаться повторным нагревам (даже местным — например, при сварке) в интервале температуры восприимчивости. В случае, когда такие нагревы неизбежны, отливают стали легированные титаном или ниобием, или стали с аустенитно-ферритной структурой. Практика показывает, что эти стали, в особенности при добавке молибдена, обладают хорошими литейными свойствами.

После термической обработки отливки подвергаются пескоструйной очистке и травлению, а затем — контролю. В зависимости от того, насколько легко поддается металл сварке, производят исправление местных поверхностных дефектов; на мартенситных и ферритных сталях такое исправление следует проводить с большой осторожностью.

Б. ГОРЯЧАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА — КОВКА И ПРОКАТКА

Горячая деформация нержавеющей сталей в большинстве случаев возможна, но при этом необходимо принимать некоторые меры предосторожности, причем способыковки и прокатки несколько отличны от способов, применяемых при деформации обычных сталей. Эти предосторожности необходимы из-за ряда особенностей нержавеющей сталей. К ним относятся.

Низкая теплопроводность. За исключением высокоуглеродистых мартенситных сталей, слитки которых в горячем состоянии следует непосредственно загружать в печи для нагрева под ковку или прокатку, слитки других марок сталей можно охлаждать до температуры цеха. Но нагрев под деформацию необходимо производить очень медленно до 850°, так, чтобы температура равномерно распределялась по всему объему металла. Выше 850° можно вести ускоренный нагрев до температуры обработки. Низкая теплопроводность этих сталей вынуждает применять более длительные выдержки, чем для обычных сталей.

Повышенная механическая прочность в нагретом состоянии. Это относится главным образом к сталям аустенитного класса, обладающим значительно более высокой прочностью, чем обычные стали. Отсюда вытекает необходимость в более мощном оборудовании, меньших обжатиях и более повышенных температурах нагрева под обработку.

Ликвационная неоднородность слитков. Структура слитков нержавеющей стали, как правило, крупнозернистая и характеризуется значительной ликвацией, что связано с ослаблением отдельных объемов. Чтобы предупредить расслаивание и образование интеркристаллических трещин, необходимо уменьшить неоднородность. Для некоторой гомогенизации металла его подвергают длительной выдержке при повышенной температуре.

Кроме того, необходимо начинать обработку с очень малыми обжатиями.

Склонность к росту зерна. Все нержавеющие стали обладают сравнительно большой склонностью к росту зерна. Это особенно опасно в случае ферритных сталей из-за большой хрупкости их крупнозернистой структуры. Чтобы избежать роста зерна, следует сокращать время выдержки при высоких температурах; поэтому и рекомендуется быстрый нагрев выше 850°.

Склонность к образованию поверхностных трещин. Все виды поверхностных трещин, особенно образующихся на углах и гранях слитков, а также растрескивание поковок — все это характерно для нержавеющей сталей. Появление трещин часто связано с заниженной температурой нагрева под деформацию; об этом свидетельствует возникновение трещин преимущественно на ребрах прутков, всегда более холодных, чем сердцевина. Вследствие образования слоя окалины эти разрывы не свариваются при последующей горячей обработке. При появлении трещин в процессековки или прокатки необходимо прервать деформацию, устранить разрыв шлифовкой или вырубкой и вновь нагреть деталь перед дальнейшей обработкой. Если металл должен подвергаться холодной деформации, например, в случае ферритных сталей, то эту обработку необходимо производить после тщательного удаления всех поверхностных трещин на металле.

Когда сталкиваются с труднодеформируемыми сталями или сложными способами деформации (например, с прошивкой труб) в каждом отдельном случае экспериментально определяют условия обработки. Для этого существуют различные способы испытаний, основными из них являются:

1. Испытание на растяжение при высокой температуре. Образец нагревают либо в печи, либо при непосредственном пропускании электрического тока. При определенной температуре образец разрывается под действием нагрузки. Удлинение может быть показателем ковкости при данной температуре.

2. Испытание на кручение при высоких температурах, распространенное в США и состоящее в определении числа оборотов при скорости скручивания 180 об/мин до разрыва круглого образца диаметром 16 мм, нагреваемого до различных температур. С повышением температуры число оборотов до разрыва вначале увеличивается, достигает максимума, а затем снижается. Максимум соответствует температуре наилучшей ковкости. Практически принимают температуру на 25° ниже.

Обычно ковку нержавеющей сталей различных марок производят при следующих условиях.

Мартенситные стали — температура началаковки 1150°. Температура концаковки несколько изменяется в зави-

симости от марки стали: 850° — для малоуглеродистых и 925° для более твердых сталей; во всех случаях эта температура лежит выше точки превращения. Высокоуглеродистые стали следуют охлаждать послековки очень медленно. Если горячая обработка заканчивается при чрезвычайно низкой температуре, повторный нагрев позволяет устранить возможный наклеп и избежать больших напряжений. Эта предосторожность рекомендуется для сталей, содержащих более 0,35% углерода, и безусловно необходима, когда содержание углерода превышает 0,5%.

Ферритные стали — температура началаковки 1120°, а концаковки ~ 700—800°. Верхний предел температур ограничен опасностью роста зерна. Чтобы получить металл с достаточно мелким зерном и лишенный хрупкости, необходимо осуществить определенную деформацию при достаточно низкой температуре. Как правило, обжатие при температуре ниже 875° составляет не менее 10%. Диаграмма рекристаллизации ферритной стали с 18% и 30% Сг (см. работу Гудремона [3]) показывает, что минимальная степень деформации, необходимая для измельчения зерна, зависит от температуры и составляет при 700° — 5%, при 800—900° — 10 ÷ 15%. Ферритные стали послековки и прокатки необходимо подвергать дополнительному нагреву до 800—900° для устранения напряжений с последующим быстрым охлаждением во избежание появления хрупкости в результате длительной выдержки в температурном интервале, характеризующим так называемую «хрупкость при 475°».

Аустенитные стали — ковка начинается при 1150—1200° в зависимости от марки и заканчивается при 825—950°. Ковка сталей типа 18-8 как стабилизированных, так и нестабилизированных, может начинаться при 1200°. Для аустенитных сталей типа 25-12 и 25-20, а также сталей типа 18-8 с молибденом или с высоким содержанием кремния, максимальная температураковки не должна превышать 1150°. Несмотря на это, температура концаковки не может быть ниже 925°, таким образом у сталей этого типа интервал температурковки сужен. Ограничение максимальной температурыковки обусловлено склонностью некоторых из этих сталей образовывать дельта-фазу при высоком нагреве; температураеще больше снижается при высоком содержании ферритообразующих элементов, например кремния или молибдена. Присутствие даже малых количеств феррита сильно затрудняет ковку; островки феррита являются слабыми местами, где возникают трещины.

Двухфазные аустенитно-ферритные стали плохо поддаются ковке и прокатке. Начальная температураковки 1100—1150°, конечная 950° (табл. 76). Снижать температуру ниже этого предела опасно из-за образования сигма-фазы в ферритных островках при длительной выдержке ниже 950°. При очень боль-

ших степенях деформации, например в случае прошивки цельнотянутых труб, недопустимо присутствие даже малых количеств феррита. Целесообразно тогда выбирать аустенитные стали, богатые никелем; часто в этих случаях вместо сталей типа 18-8 применяют стали 18-10 или 12-12, или даже 18-14, особенно когда в составе стали присутствует молибден, увеличивающий склонность к образованию феррита. По данным работ, про-

Таблица 76

Состав стали, %			Температура, °С		
С	Сг	Ni	подогрева	началаковки	концаковки
<i>Хромистые мартенситные стали</i>					
<0,15	11,5—14		815	1120—1180	870—925
>0,15	12—14		815	1095—1150	870—925
0,5—1,0	14—18		815	1065—1120	870—925
<i>Хромистые ферритные стали</i>					
>0,12	14—16		760	1040—1120	705—790
>0,35	18—27		760	1040—1120	705—790
<i>Аустенитные хромоникелевые стали</i>					
<0,20	17—20	8—10	815	1175—1205	870—925
<0,20	22—26	12—15	815	1150—1175	925
<0,25	25—26	19—22	815	1150—1175	925
<0,25	19—21	24—26	815	1150—1175	925

веденных в США [4], введение 0,02—0,5% церия + лантана («мишметалл») заметно улучшает ковкость аустенитных и аустенитно-ферритных сталей. Напротив, присутствие некоторых количеств свинца или олова может затруднить горячую обработку; в частности, аустенитные стали и сплавы с высоким содержанием никеля обладают склонностью к образованию трещин при ковке, когда содержание свинца составляет около 0,01%. Образование трещин объясняется очень низкой растворимостью свинца, который концентрируется вдоль границ зерен при первичной кристаллизации [19]. Все сказанное о горячей деформации нержавеющей стали характерно для различных видовковки, в частности, для штамповки. Высокое сопротивление деформации нержавеющей и особенно аустенитных сталей заставляет применять более мощные штампы и производить большее число подогревов, чтобы получить такую же степень деформации, как для обычных сталей. Кроме того, аустенитные стали имеют большую усадку вследствие повышенного коэффициента линейного

расширения, что необходимо учесть при определении размеров штампов. Обрезку после штамповки рекомендуется производить на горячем металле.

Все эти замечания справедливы и для прокатки. Способы прокатки те же, что и в случае обычной стали, но оборудование должно быть более мощным, а скорость прокатки и величина обжатия меньше, особенно в начале деформации, до уменьшения сечения на 25%. Во всех случаях уменьшение сечения за каждый проход не должно превышать $\frac{6}{10}$ значений, принятых для обычных сталей. Перед окончательной обработкой полуфабрикаты (сугунки или слябы) следует тщательно проверять после зачистки или травления: все поверхностные дефекты должны быть удалены. Внутренние дефекты могут быть обнаружены при использовании ультразвуковых дефектоскопов. Устранение поверхностных дефектов производят вырубкой, шлифовкой или полной механической обработкой заготовки.

При шлифовке необходимо устранить все дефекты и следы окалины, представляющие опасность при проведении последующих операций; потери металла обычно всегда значительно больше, чем в случае обычных сталей. Однако при шлифовке, особенно высоколегированных сталей, необходимо избегать чрезмерного нагрева поверхности; ввиду низкой теплопроводности этих сталей местный нагрев может вызвать образование трещин.

После тщательной подготовки заготовок дальнейшая горячая обработка не связана с особыми трудностями, но необходимо соблюдать указанные температурные пределы и допустимые степени обжатия.

При прокатке толстых листов (больше 5 мм) толщина исходных заготовок в 15—20 раз больше толщины прокатанного листа. Длина заготовки в 1,5—2 раза больше ее ширины. Зачистки должны быть тщательно зачищены; при удалении включений и трещин следует избегать глубокой зачистки или шлифовки, нельзя допускать также, чтобы продольные кромки заготовок были вогнуты, так как это может вызывать утонение кромок листа. Наконец, необходимо рассчитать размеры листа так, чтобы, отрезав кромки и концы его, получить нужный формат.

Заготовки загружают в печь при 850—900° и прогревают при этой температуре. Медленный предварительный нагрев необходим для того, чтобы избежать трещин из-за внезапного неравномерного расширения. Затем металл медленно нагревают до 1100° и выдерживают при этой температуре до прогрева сердцевины. После этого быстро нагревают до температуры прокатки. Все этапы нагрева необходимо тщательно контролировать.

Для сохранения высокой температуры металла иногда рекомендуется прокатка без охлаждения валков; это, естественно,

значительно увеличивает опасность их разрыва. Чрезмерный нагрев валков иногда устраняют, прокатывая попеременно один лист из нержавеющей специальной стали (без охлаждения), а затем один лист из обычной стали (с охлаждением).

Прокатку следует производить, по возможности, с одним подогревом, но без снижения температуры ниже 900°; следовательно, очень важна быстрота проведения всех операций.

Более тонкие листы, однако, подвергают обычно двум или трем подогревам, так как сопротивление деформации при охлаждении становится настолько большим, что дальнейшая прокатка невозможна.

После прокатки листы должны быть подвергнуты отжигу перед дрессировкой. Обычно рекомендуется следующая последовательность операций окончательной обработки: отжиг при 750—800° для сталей с 16—18% Cr, нагрев до 1050—1150° для аустенитных сталей с охлаждением этих последних в воде; пескоструйная обработка и травление; дрессировка на правильном стане.

При прокатке тонких листов рекомендуется (согласно Тамму) придерживаться следующих температурных пределов деформаций:

Тип стали	Температура начала прокатки, °C	Температура конца прокатки, °C
10—14% Cr	825	650
16% Cr	825	650
30% Cr	825—1000	650—825
18-8	1025	900
Сложные сплавы	1100	975

Низкие температуры конца прокатки двух первых типов сталей дают возможность получить мелкое зерно и хорошую пластичность. Эти стали не так легко наклепываются, как более легированные, опасность образования трещин по краям значительно меньше, что делает возможным прокатку при менее высоких температурах. Во всех случаях уменьшение толщины за каждый проход должно быть меньшим, чем у обычных сталей: если обычные стали можно прокатывать с уменьшением сечения на 25%, то для нержавеющей сталей не допускается степень деформации более 14—16%.

При прокатке листов поверхность заготовок тщательно подготавливается. Прокатку можно производить на реверсивных станах с правильным выбором маршрута во избежание появления дефектов на поверхности или на кромках. Рекомендуется поддерживать достаточное давление пара или воды для удаления окалины с поверхности. Следует принять меры, чтобы избежать царапин: стали мало окисляются и поверхность незащищенного металла легко повредить.

Следует еще раз подчеркнуть значение контроля на всех стадиях производства ввиду больших трудностей при обработке нержавеющей сталей.

Изготовление труб составляет особую область горячей обработки, которая касается главным образом аустенитных сталей 18-8 и 18-8+Mo, а также сталей с 16% Cr; деформация других, более сложнелегированных марок настолько затруднена, что производство труб не может быть осуществлено на существующей промышленной базе по обычной технологии (речь идет о трубах без сварного шва, изготовление которых состоит из двух операций: горячая прокатка трубной заготовки и обработка ее холодным волочением).

При горячей прокатке исходная заготовка, как правило, круглого сечения, тщательно зачищается или обтачивается. Прошивка заготовок производится либо на наклонном стане, либо на пилигримовом, либо на стане типа Маннесман. Эта операция достаточно затруднительна, особенно для сталей типа 18-8+Mo. Очень часто в исходной заготовке отверстие прошивается предварительно, что уменьшает степень деформации, производимой трубопрокатным станом, и устраняет эксцентриситет.

При прошивке труб из нержавеющей стали требуется более мощное оборудование, допускаются значительно меньшие обжатия за один проход, более сужен температурный интервал деформации и более строго контролируется температура, чем при прошивке труб из обычных углеродистых сталей.

В последние годы получило распространение производство нержавеющей труб путем волочения под давлением. Это стало возможным благодаря применению в качестве смазки жидкого стекла, а также благодаря увеличению мощности агрегатов (способ Сежурне [5]).

В. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Термическая обработка оказывает большое влияние на свойства нержавеющей сталей. Неправильный выбор режима обработки или его нарушение может иметь для большинства нержавеющей сталей более тяжелые последствия, чем для других специальных сталей. Поэтому термическую обработку следует проводить особенно внимательно.

Оборудование (газовые или электрические, подовые или муфельные печи, соляные ванны, печи с контролируемой атмосферой и т. д.) не отличается от применяемого для обработки обычных сталей.

Особое внимание должно быть обращено на состояние поверхности после термообработки. Окисления, как правило, приходится опасаться меньше, чем в случае углеродистых сталей.

Термообработка в сильно окислительной среде вызывает образование слоя окислы, который легко удаляется травлением. Однако, если слой окислы слишком велик, качество поверхности после травления может ухудшиться. Следует избегать длительных выдержек при очень высоких температурах.

Термическая обработка в восстановительной или в окислительно-восстановительной среде может оказаться значительно более опасной, потому что восстановление окислов железа и никеля делает пористой окисную пленку, которая при этом теряет свои защитные свойства.

Если образование окислы недопустимо, то применяют контролируемые атмосферы (светлый отжиг). Чаще всего используют тщательно осушенный диссоциированный аммиак. Из-за склонности хрома к окислению очень трудно избежать потускнения или легкого окрашивания поверхности. Необходимо добиваться полного отсутствия следов водяных паров и других соединений, содержащих кислород. Одновременно при выборе и применении контролируемых атмосфер следует помнить, что мартенситные и некоторые ферритные стали могут стать хрупкими в результате адсорбции водорода. Следовательно, «светлый» отжиг этих сталей можно производить только в атмосфере чистого азота без следов кислорода.

Обезуглероживание опасно только для мартенситных сталей, твердость которых обусловлена высоким содержанием углерода. Обезуглероживание ферритных и аустенитных сталей создает трудности, главным образом, тогда, когда стали содержат карбидообразующие элементы, например, молибден, титан и ниобий. В других случаях обезуглероживание не является существенным недостатком и часто даже желательным.

Мартенситные стали подвергаются сильному обезуглероживанию при длительном нагреве в окислительной среде при температуре выше 1000°. Обезуглероживание проходит точно так же, как и в обычных сталях. С ним связано образование на поверхности чисто ферритного слоя с крупным зерном. Необходимо избегать подобного обезуглероживания этих сталей, которые после термической обработки должны иметь высокую твердость. Обезуглероживание в этом случае тем опаснее, чем выше должна быть твердость. В случае обработки режущего и хирургического инструмента, подшипников, трущихся деталей и т. д. рекомендуется поддерживать слегка науглероживающую атмосферу, добавляя 1—2% метана, пропана или бутана. Однако наиболее простое решение представляет нагрев в тщательно нейтрализованных или слегка науглероживающих соляных ваннах.

Напротив, науглероживание, представляет очень серьезную опасность для большинства нержавеющей и, особенно, для аустенитных сталей. Общее или местное поверхностное науглеро-

живание может создать восприимчивость металла к межкристаллитной коррозии, что выражается в поверхностном разъедании при последующем травлении или эксплуатации стали. Чтобы предупредить возможность науглероживания, необходимо использовать окислительные атмосферы и избегать непосредственного контакта с пламенем в подовых печах. Следует предпочитать муфельные печи. Однако науглероживание возможно не только в печах. Необходимо избегать при нагревании стали контакта с любым веществом, содержащим углерод. Следы жирных веществ или мыла на металле при нагреве в печи могут оказаться вредными. Необходимо тщательно обезжирить детали промывкой в щелочах или в органических растворителях с последующей просушкой перед загрузкой в печь. Эти предосторожности очень важны для аустенитной стали с низким содержанием углерода и для сталей, содержащих такие элементы, как молибден, которые благоприятствуют связыванию углерода. Следует отметить, что науглероживание не только создает восприимчивость к межкристаллитной коррозии, но и ухудшает состояние поверхности и обрабатываемость металла.

Следует также отметить, что в процессе термической обработки нержавеющей стали при высоких температурах возможно поверхностное азотирование. Однако оно не вызывает существенного ухудшения свойств стали. Гораздо опаснее такие изменения поверхности, как вспучивание и местная коррозия, возникающие при соприкосновении с огнеупорами, главным образом, силикатными. При этом ошлаковывается окисная пленка хрома, защищающая металл от окисления, и окисление распространяется в глубь металла. Соприкосновение с огнеупорами может носить случайный характер. Известно, что вспучивание на деталях из нержавеющей стали было связано с выпадением огнеупорных частиц из свода печи. Необходимо, следовательно, выбирать высокоглиноземистые огнеупоры, бедные кремнеземом, если нельзя заключить детали полностью в металлический муфель.

При выборе способа термической обработки необходимо учитывать влияние различных факторов на состояние поверхности.

Способы термической обработки можно разделить на три группы в зависимости от температуры нагрева.

В интервале от 200 до 650° производится, в основном, отжиг для снятия напряжений и отпуск мартенситных сталей. Эти температуры недостаточны для устранения наклепа, особенно для аустенитных сталей. Напротив, подобный отжиг позволяет устранить напряжения, обусловленные механической обработкой, или штамповкой.

При выборе температур отпуска после закалки мартенситных сталей следует руководствоваться тем соображением, что

максимальная коррозионная стойкость достигается при низком отпуске.

При термической обработке аустенитных сталей следует помнить, что выдержка в интервале температур от 400 до 800° может вызвать восприимчивость к межкристаллитной коррозии сталей этого типа, если не приняты специальные меры для предупреждения этого явления. Наконец, ферритные стали становятся хрупкими при выдержке в районе 475°.

Осуществление термической обработки в температурном интервале 200—650° не представляет особых трудностей и не вызывает заметного изменения поверхности, за исключением появления небольшого слоя окалины, которая тем легче удаляется при травлении, чем более окислительной была печная атмосфера. Лучшие условия создаются в муфельной печи, где металл не соприкасается с пламенем и где атмосфера всегда окислительная, а самые лучшие — в ваннах.

При термической обработке нельзя обойтись без точного контроля температуры. Следует отметить, что цвета побежалости на нержавеющей сталях отличны от характерных для обычных углеродистых сталей [6]:

Цвета побежалости	Температура для мартенситных или ферритных нержавеющей сталей, °С	Температура для углеродистых сталей °С
Бледный соломенный . . .	290	225
Соломенный	340	235
Пурпурно-коричневый . . .	390	265
Пурпурный	450	280
Светло-синий	530	290
Темно-синий	600	315

В интервале 650—900° производится отпуск и отжиг мартенситных и ферритных сталей, а также предварительный подогрев этих сталей, предшествующий высокотемпературной обработке.

Мартенситные стали могут быть подвергнуты двум видам отжига: ниже или выше точки превращения.

Отжиг первого типа является по существу высоким отпуском и может сопровождаться быстрым охлаждением. Второй вид отжига представляет собой полный отжиг, приводящий к максимальному разупрочнению; этот отжиг сопровождается очень медленным охлаждением после выдержки при заданной температуре.

Отжиг ферритных сталей производится при 750—900°; превышение этой температуры может привести к росту зерна и охрупчиванию металла. Охлаждение после отжига должно быть быстрым, чтобы быстро пройти температурный интервал хрупкости при 475°.

При температурах 800—850° производится предварительный нагрев нержавеющей стали, предшествующий термической обработке при более высокой температуре. Поскольку теплопроводность нержавеющей стали очень низка, нагрев должен быть медленным и постепенным.

Термическая обработка при нагреве на 650—850° не представляет каких-либо особых трудностей. Подовые и муфельные, электрические и газовые печи или соляные ванны одинаково удобны; выбор типа оборудования зависит от возможностей и условий работы (серийное или штучное производство, размеры деталей, тоннаж и т. д.).

В интервале 900—1150° производится закалка мартенситных и гомогенизация аустенитных сталей.

Закалку мартенситных сталей производят от 950—1150°. Особенности такой обработки были отмечены в главе, посвященной этим сталям. Напомним, что температура закалки должна быть тем выше, чем выше содержание углерода и больше требуемая твердость (имея в виду более полное растворение карбидов). Этой более высокой твердости соответствует, естественно, и меньшая вязкость. Охлаждение после нагрева производят на воздухе или в масле в зависимости от марки стали, размеров и формы детали. На воздухе охлаждают стали с более высоким содержанием углерода и детали малых размеров, а также изделия сложной формы во избежание образования трещин.

Гомогенизацию аустенитных сталей обычно производят в интервале 1050—1150°; более высокую температуру выбирают для достижения максимальной вязкости. Напряжения после холодного наклепа этих сталей весьма устойчивы и полностью не устраняются у некоторых марок при нагреве до 1100°. Гомогенизация по причинам, изложенным выше, должна сопровождаться быстрым охлаждением, желательнее в воде, а если это невозможно, — на воздухе. Необходимо принять особые меры предосторожности при нагревании до этих высоких температур.

Можно применять печи всех типов и все способы нагрева. Однако, особенно следует рекомендовать применение муфельных печей, где защита металла от продуктов сгорания обеспечена лучше, а наличие окислительной атмосферы, благодаря доступу воздуха, создает лучшие условия для последующего удаления окалины травлением. Необходимо помнить, что всегда желательна окислительная атмосфера при условии, что никакая случайная причина не должна вызывать местного нарушения защитной окисной пленки.

Очень часто аустенитные стали подвергают светлому отжигу в нейтральной атмосфере. Чаще всего применяют диссоциированный аммиак, т. е. смесь азота и водорода, которая должна быть очень тщательно осушена. В этих условиях наиболее легко

осуществить непрерывное производство лент и проволоки. Скорость протяжки в зависимости от условий нагрева может достигать нескольких десятков метров в минуту. «Светлый» отжиг очень часто производят в колпаковых печах, например, отжиг рулонов. Напомним, что светлый отжиг нержавеющей сталей всегда труднее осуществить, чем обычной стали, из-за химического сродства хрома с кислородом. Минимальные следы кислорода или соединений, содержащих кислород, в частности водяных паров, вызывают легкое окрашивание металла в условиях, когда обычная сталь остается неизменной.

Наконец, необходимо отметить, что если описанные условия вполне пригодны для светлого отжига аустенитных сталей, то мартенситные и ферритные стали могут быть восприимчивы к насыщению водородом: атмосфера диссоциированного аммиака становится непригодной и приходится применять либо азот, либо другой газ, если не опасаются науглероживания. Между прочим, мартенситную и ферритную стали редко подвергают светлому отжигу.

Соляные ванны широко применяют во всех случаях, когда обрабатываемые детали имеют небольшие размеры. В качестве рабочей среды соляных ванн используют смеси хлористого натрия и бария, часто с добавкой углекислого натрия, а иногда цианистого натрия или калия (когда желательнее слабое науглероживание). Преимущество применения соляных ванн заключается в том, что при этом исключается какое-либо насыщение металла газом (водородом или азотом); ванны могут быть нейтральными (без науглероживания или обезуглероживания) и в них легко получить необходимую температуру, причем с большей степенью точности, чем в каком-либо другом агрегате. Вместе с тем ванны обладают двумя недостатками: а) некоторая нестабильность состава; соли разлагаются и образуют окислы, которые могут взаимодействовать с металлом, что требует постоянного контроля состава ванны; б) в процессе выдержки при очень высоких температурах образуются вредные газы, что требует организации хорошей вентиляции. Несмотря на эти недостатки, которые не так трудно устранить, рекомендуется широко применять соляные ванны, в особенности при серийном производстве и для обработки небольших деталей.

В табл. 77 обобщены данные по термической обработке нержавеющей сталей.

Г. ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ — ПРОТЯЖКА, ВОЛОЧЕНИЕ И ПРОКАТКА

Стержни и проволоку малых сечений из нержавеющей сталей часто получают путем протяжки и волочения горячекатаных отожженных прутков.

Некоторые данные о термической обработке нержавеющей стали

Таблица 77

Температура °С	Тип стали	Вид обработки	Примечания
200—400	Мартенситная	Отпуск после закалки	Любой способ нагрева; без особой предосторожности
	Ферритная Аустенитная	Нагрев для частичного устранения напряжений	
550—650	Мартенситная	Отпуск после закалки	Электрическая или газовая печь, или соляные ванны
	Ферритная	Выдержки в этом интервале температур избегают	
	Аустенитная	Выдержки в этом интервале следует избегать	
650—900	Мартенситная	Отжиг и отпуск	Электрическая или газовая печь, или соляные ванны
	Ферритная Аустенитная	Отжиг Выдержки в этом интервале следует избегать, исключая стабилизированные стали (с титаном или ниобием), которые нагревают для снятия напряжений после горячей обработки	
950—1050	Мартенситная	Закалка	Электрическая или газовая печь, или соляные ванны
	Ферритная	Выдержки в этом интервале следует избегать	
	Аустенитная	Гомогенизация Рекомендуются муфельные печи. Следует проводить предварительный нагрев при 800—850° для мартенситных и сильно наклепанных аустенитных сталей. Необходимо принять меры против поверхностных изменений	
1050—1150	Мартенситная и ферритная Аустенитная	Выдержки в этом интервале следует избегать Гомогенизация	Желательны окислительные атмосферы, если невозможен нагрев в контролируемой атмосфере

Способы протяжки и волочения нержавеющей стали не отличаются от способов, применяемых для обычных сталей, но скорости должны быть несколько меньше, так же как и изменение сечения при переходе от одной фильеры к другой.

Горячекатаные отожженные прутки обычно протравливают, а иногда обтачивают для удаления всех поверхностных дефектов. В качестве смазки используют известь или свинец в зависимости от величины обжатия. После протяжки прутки правят вручную и иногда шлифуют на бесцентровом станке.

При волочении аустенитных сталей следует иметь в виду их большую восприимчивость к наклепу.

Исходной заготовкой обычно служит горячекатаная проволока диаметром 6—10 мм. Бунты проволоки закаливают от 1050—1150° с охлаждением в воде и протравливают. Смазку проволоки производят известью и свинцом, как и при протяжке прутков. Для смазки фильер применяют различные материалы: мыло, воск, искусственные смолы (силиконы), мыльные и масляные суспензии с тальком, графитом, известью и др. Наиболее часто в качестве смазки применяют мыло. Для покрытия проволоки свинцом погружают рулон в расплавленный свинец или пропускают раскрученную проволоку через свинцовую ванну. Поверхность ванны часто покрывают слоем древесноугольного порошка. После волочения перед отжигом необходимо удалить свинец травлением в азотной кислоте, чтобы избежать загрязнения поверхности. Покрытие известью производится путем погружения в известковую ванну с последующей сушкой.

Степень обжатия в промежутке между отжигами должна быть значительно меньше, чем для других сталей:

Диаметры фильер	Смазка	Материал фильер
5,3—4,45—3,8 мм	Мыло	Хромистая сталь
3,13—2,54 мм	—	
1,7—1,4 мм	—	
От 1,4 до 1,02 мм	—	Твердые сплавы (карбиды вольфрама)
Несколько фильер	—	
От 1,02 до 0,55 мм	—	
Несколько фильер	—	
От 0,55 до 0,102 мм	—	
Несколько фильер	Растворимое масло	Алмаз

Как видно, уменьшение диаметра при переходе от одной фильеры к другой составляет 15—20%. После каждой серии операций, связанных с уменьшением диаметра на 30—50%, проволоку нагревают до 950° и закаливают в воде. Эта температура вполне достаточна для разупрочнения стали; при этом сохраняется хорошее качество поверхности. Однако для сталей, содер-

жащих более 0,07% углерода, эту температуру следует немного повысить. Отожженную проволоку подвергают травлению в горячей серной кислоте (в 10%-ном растворе) или в 30%-ном горячем растворе соляной кислоты, после чего промывают, нейтрализуют известью и высушивают. Скорость волочения изменяется в достаточно широком диапазоне в зависимости от применяемого оборудования. Скорость волочения сталей типа 18-8 на 30—40% меньше скорости, принятой для обычной мягкой стали. Достаточно полное исследование волочения проволоки из аустенитной стали 18-8 было проведено Фрэнсисом [7]. Основное внимание в работе уделялось изучению влияния свинцового покрытия; ниже приведены выводы из этой работы.

Свинцовое покрытие облегчает образование стабильной мыльной пленки, что позволяет значительно увеличить степень обжатия. В обоих случаях с покрытием и без покрытия, суммарное обжатие составляло 90%; в первом случае последний проход осуществлялся со смазкой проволоки вручную мылом, в то время как без свинцового покрытия смазку мылом приходилось производить, начиная со степени обжатия, равной 73%, т. е. при четырех последних проходах и, несмотря на это, последние проходы были крайне затруднены. Это связано с плохим сцеплением смазки с неосвинцованной поверхностью.

Работа позволяет сделать два важных заключения.

1. Возможное суммарное обжатие не зависит от количества промежуточных проходов, т. е. большое число проходов с малыми обжатиями может быть заменено небольшим числом проходов с более значительными частными обжатиями. Например, с одинаковым успехом можно осуществить два маршрута деформации: 1,86—1,74—1,55—1,42—1,22—1,07—0,96—0,91—0,76—0,66 и 0,58 мм или 1,86—1,74—1,34—1,07—0,91—0,76—0,66 и 0,58 мм.

2. Механические свойства проволоки не зависят от примененной схемы деформации; они также не зависят от наличия свинцового покрытия.

Все эти данные характерны для процессов волочения аустенитных сталей. О волочении сталей других групп можно сказать следующее.

Мартенситные стали с высоким содержанием углерода очень трудно поддаются волочению из-за их склонности к разрыву даже при тщательном отжиге. Кроме того, они восприимчивы к хрупкости после травления, вследствие поглощения водорода, о чем будет сказано дальше.

Волочение ферритных сталей не представляет особых трудностей. Однако при отжиге необходимо иметь в виду, что эти стали склонны к хрупкости в определенных интервалах температур.

Стали для режущего инструмента, содержащие многочисленные карбидные частицы, мало пригодны для волочения. Во вся-

ком случае, изменение сечения при переходе от одной фильеры к другой должно быть меньше, чем для стали 18-8.

Холодную прокатку листов и лент часто применяют для улучшения состояния поверхности. Листы прокатывают на четырехвалковых станах, с двумя рабочими валками, обычно достаточно малого диаметра, и двумя опорными валками значительно большего диаметра. После обжатия, составляющего 10%, производят отжиг и травление листа, который затем проходит через правильный стан. В случае необходимости можно применить несколько проходов с обжатием от 10 до 20%, каждый раз подвергая листы отжигу и травлению.

Ленты прокатывают на станах того же типа или на непрерывных станах Sendzimir. Заготовкой служит горячекатаная лента, которая поставляется в виде отожженных и протравленных рулонов. Устройство стана должно обеспечивать регулировку скорости и постоянство натяжения ленты, предупреждая скольжение между валками и лентой.

Ниже приведены данные из работы Тама по прокатке лент различных нержавеющей сталей. Лента шириной 200 мм из ферритной стали с 16—18% Cr прокатывается по следующей схеме:

Исходная заготовка,	толщина 4,95 мм,	твердость 90 R_B
Первый проход	> 4,2 >	> 98 R_B
Второй >	> 3,4 >	> 101 R_B
Третий >	> 3,3 >	> 102 R_B
Шестой >	> 2,4 >	> 104 R_B
После отжига	> 2,4 >	> 83 R_B

Сталь с 0,09% С и 14% Cr

Первоначальное состояние,	толщина 3,32 мм,	твердость 93 R_B
Первый проход	> 2,82 >	> 18 R_C
Второй >	> 2,4 >	> 21 R_C
Третий >	> 2,24 >	> 22 R_C

Сталь с 0,09% С и 18% Cr

Первоначальное состояние,	толщина 3,10 мм,	твердость 90 R_B
Первый проход	> 2,54 >	> 13 R_C
Второй >	> 2,4 >	> 18 R_C
Третий >	> 2,24 >	> 19 R_C

Сталь с 0,08% С, 18% Cr и 8% Ni

Первоначальное состояние,	толщина 3,28 мм,	твердость 84 R_B
Первый проход	> 2,82 >	> 24 R_C
Второй >	> 2,46 >	> 31 R_C
Третий >	> 2,24 >	> 34 R_C

Окончательный отжиг производят в муфельных печах: при температуре 800° — для стали с 12—14% Cr; в интервале от 800

до 850° — для сталей с 16—18% Сг; выше 1000° — для сталей типа 18-8.

Листы и ленты из холоднокатаной нержавеющей стали подвергают обычно поверхностной отделке. В табл. 78 приводятся данные о состоянии поверхности листов нержавеющей стали после различных видов обработки по стандарту США; во Франции не существует какой-либо стандартизации. Цельнокатаные

Таблица 78

Состояние поверхности листов нержавеющей стали
(по стандарту США)

Степень	Обработка поверхности	Примечание
—	Горячекатаная и отожженная	Окисленная поверхность; пригодна для применения при повышенных температурах, в частности для деталей печей
№ 1	Горячекатаная, отожженная и травленая	Чистая протравленная поверхность; пригодна для изготовления штампованных деталей, не требующих полировки
№ 2D	Холоднокатаная матовая	Пригодна для котельных работ, штамповки, полировки
№ 2B	Холоднокатаная блестящая	Применяется для декоративных целей, несколько менее вязкая из-за наклепа
№ 4	Стандартная полированная	Блестящая полированная поверхность, пригодна для изготовления кухонной посуды и ресторанного оборудования
№ 6	Стандартная полированная, очищенная	Бархатистый вид после сведения лоска
№ 7	Блестящая полированная	Сильно полированная, с блеском, близким к полированному мрамору

трубы, изготавливаемые путем прошивки и горячей прокатки, очень часто подвергают холодному волочению. Фильтры обычно делают из хромистой стали. Основная трудность при проведении этой операции состоит в подборе смазки. Применяют либо свинец, который дает недостаточно хорошее сцепление с нержавеющей сталью некоторых марок, либо жиры или мыло. Однако следует обратить внимание на возможность науглероживания сталей некоторых марок при промежуточном отжиге. В процессе сгорания смазочных веществ образуется углерод, который может насыщать поверхность металла, ухудшая сопротивление межкристаллитной коррозии и уменьшая пластичность стали. Это относится ко всем нержавеющей сталям.

Волочение труб через фильтры не представляет особых трудностей по сравнению с волочением проволоки или ленты. Степень обжатия за каждый проход должна быть меньше, чем при волочении обычной стали; она не превышает 20% для сталей типа 18-8 и 15% для сталей с 18% Сг. Если необходимо несколько проходов, предусматривают несколько циклов отжига, травления, освинцовывания, волочения, удаления свинца, отжига и т. д. Чаще всего трубы поставляют в отожженном состоянии.

Все, что было сказано о цельнокатаных трубах, применимо и к сварным трубам. Волочение сварных труб очень часто сводится к калибровке.

Д. ШТАМПОВКА И ВЫТЯЖКА

Аустенитные и ферритные нержавеющей стали подвергают вытяжке и штамповке, но предпочтение отдают аустенитным сталям ввиду их хорошей деформируемости в холодном состоянии.

Хорошая деформируемость аустенитных сталей в гомогенизированном состоянии создает возможность их широкого применения, но в то же время эти стали способны к сильному упрочнению в результате наклепа. Это вносит некоторые изменения в обычные способы деформации и некоторые ограничения в выборе марок сталей. Так, если при прокатке хотят получить металл высокой прочности, то следует выбирать сталь, восприимчивую к наклепу; если же металл подвергается глубокой вытяжке, то выбирают сталь, не склонную к слишком большому упрочнению при наклепе. Выше уже говорилось о связи между составом и восприимчивостью к наклепу. Напомним только, что увеличение содержания никеля благоприятствует сохранению пластичности даже при значительной деформации.

Отклонение содержания хрома и никеля от среднего значения для сталей 18-8 позволяет разделить эти стали на три марки:

- 1) сталь с 16—18% Сг и 6—8% Ni для сильнонагруженных деталей, от которых требуется высокая механическая прочность;
- 2) сталь с 17—20% Сг и 8—11% Ni для неглубокой вытяжки (сталь средней пластичности);
- 3) стали с 17—18% Сг и 10—12% Ni для глубокой вытяжки (сталь высокой пластичности).

Первая сталь не рекомендуется для штампованных изделий, хотя она обладает высоким относительным удлинением при растяжении.

Стали, стабилизированные титаном и ниобием, как правило, хуже деформируются, чем соответствующие нестабилизированные. Для компенсации этой недостаточности пластичности следует повысить содержание никеля; в табл. 79 приведены результаты соответствующего исследования [9].

Таблица 79

Химический состав, %					Деформируемость
C	Ni	Cr	Mn	Nb	
0,045	8,4	17,1	0,55	0,72	Очень плохая
0,05	9,8	17,5	0,60	0,87	Плохая
0,06	11,0	18,5	1,36	0,74	Хорошая
0,06	12,4	18,4	1,26	0,88	Очень хорошая

Стали 18-8 с молибденом и стали типа 20-12 или 25-20 хуже штамуются, чем стали 18-8. Однако, они могут быть подвергнуты значительной деформации и только в крайних случаях приходится видоизменять для этих сталей способ обработки, предусмотренный для стали 18-8.

Аустенитно-ферритные стали менее пластичны, чем аустенитные; они хуже поддаются глубокой вытяжке и при их деформации необходимо предусмотреть еще меньше переходы и более частые промежуточные отжиги, чем для аустенитных сталей.

Как правило, перед штамповкой металл подвергают гомогенизации при 1050—1150°, при которой он приобретает максимальную вязкость. Однако получает распространение и холодная обработка листов и лент с различной степенью наклепа. Способность к деформации в этом случае значительно уменьшается, но штамповка возможна при некотором изменении способа деформации. Напомним, что листы и ленты из стали 18-8 при поставке имеют в основном четыре степени наклепа: одна четверть, одна вторая, три четверти или четыре четверти твердости после гомогенизации; по американским нормам при этом получают свойства, указанные в табл. 80.

Таблица 80

Изменение свойств наклепанной стали типа 18-8

Степень наклепа	Предел прочности кг/мм ²	Предел текучести кг/мм ²
Без наклепа (после гомогенизации)	55—77	>21
1/4 } от твердости после	>88	>53
1/2 } гомогенизации	>105	>77
3/4 }	>123	>95
4/4 }	>130	>98

Относительное удлинение, составляющее 50—60% для гомогенизированной стали, после наклепа не превышает 25—10% в зависимости от степени деформации.

Состояние поверхности деформируемого листа должно соответствовать условиям штамповки, а также эксплуатации деталей. За исключением случаев изготовления изделий, сложная форма которых затрудняет последующую полировку, рекомендуется подвергать штамповке отожженные и протравленные листы. Считают, что такая поверхность облегчает деформацию, благодаря лучшему сцеплению смазки и инструмента.

Когда у окончательно обработанных деталей требуется полированная поверхность, а эти детали по своей конфигурации трудно поддаются полировке, используют предварительно полированные листы.

Следует обращать внимание также на горизонтальность листа и равномерность его толщины; колебания толщины могут быть причиной возникновения неравномерных напряжений и могут привести к образованию трещин и сгибов. Допуск на толщине 2 мм составляет $\pm 0,15$ мм.

Раскрой листов. Изготовление штампованных деталей часто начинается с раскроя листов на ножницах или путем черновой штамповки. Последняя производится главным образом при серийном производстве для получения заготовок деталей сложной формы или заготовок с отверстиями, которые не подвергаются деформации при последующей вытяжке. Инструменты (матрицы и пуансоны) должны быть прочными; их изготавливают обычно из стали, содержащей 12—14% Cr и 1,5—2% C. Инструменты должны быть термически обработаны на высокую твердость (приблизительно 60 R_C). При определении размеров матриц и пуансонов необходимо учитывать зазоры, устанавливаемые на практике. Можно допустить зазор до 0,07 мм для листа толщиной 1 мм и до 0,13 мм для листа толщиной 7 мм и больше.

Следует отметить, что резка нержавеющей сталей связана со значительно большими трудностями, чем мягких углеродистых сталей. Сопротивление резанию, которое изменяется от 34 до 36 кг/мм² для горячекатаных и деформированных на 30% мягких углеродистых сталей, для сталей 18-8 после гомогенизации составляет 50 кг/мм², а после деформации на 30% — 68 кг/мм². Пресс для резки нержавеющей сталей должен иметь по крайней мере двойную мощность по сравнению с прессом для мягкой углеродистой стали.

При специальных работах, например, при обработке труб или толстых листов могут быть применены другие способы раскроя, например, распиловка, обточка или фрезерование. Независимо от способа раскроя, необходимо удалить края, которые наклепы-

ваются при раскрое, что делают на точильном круге или напильником.

Инструменты для штамповки и вытяжки. В зависимости от формы детали и масштабов серийного производства можно применять различные материалы для изготовления инструментов для штамповки, вытяжки и др. Можно применять инструментальные стали; наиболее часто применяется хромистая сталь (1,5—2% С и 12—14% Cr, иногда с добавкой специальных элементов: вольфрама, молибдена или ванадия, повышающих износостойкость). Эти стали применяют после термической обработки на твердость 55—60 R_C . Высокая твердость обеспечивает высокую износостойкость инструмента и хорошее состояние поверхности листов (штамповок).

Для изготовления штампов малых габаритов применяют также быстрорежущую сталь.

При малосерийном производстве и не слишком тяжелых условиях работы применяют закаленные углеродистые или малолегированные стали. Были сделаны попытки применения цементованного или азотированного инструмента, но они не дали положительных результатов. То же можно сказать и об инструменте, упрочненном хромированием, применяемом только при небольших давлениях для неглубокой вытяжки.

Применяют также другие материалы, а именно: чугуны, как правило, термически обработанные для получения твердости $\sim 450 H_B$; твердые сплавы на основе карбида вольфрама для изготовления малых штампов, которые должны выдерживать очень высокие давления в условиях крупносерийного производства; алюминидные бронзы, содержащие до 15% Al — для штамповки деталей, не имеющих острых углов; сплавы цинка; легкоплавкие сплавы для заполнения труб при гибке; каучук; дерево (клен, ясень, бук).

Смазка играет большую роль при штамповке и вытяжке. Несомненно, при неудачной конструкции или плохом изготовлении инструмента, смазка не улучшит качества штамповки, но она является одним из факторов, облегчающих штамповку. Выбор смазки зависит от характера операции (загиб в V-образном штампе является, например, менее трудным, чем изгиб квадратным пуансоном); от материала инструмента (для мягкого металла, например, для сплавов цинка, смазка менее необходима, чем для закаленных сталей), и, наконец, от состояния поверхности (про травленная или окисленная поверхность лучше сохраняет смазку, чем полированная).

Составными частями смазки являются: минеральные масла (из нефти); жиры и масла животного и растительного происхождения; жирные кислоты, например, стеариновая и олеиновая; хлорированные масла, парафины или жиры, обработанные хло-

ром; сернистые масла, углеводороды, обработанные серой при повышенной температуре; сульфонированные масла, полученные при обработке определенных соединений серной кислотой с последующей нейтрализацией, например, сульфонированное касторовое масло; растворимые масла, минеральные масла с добавкой эмульгаторов, как правило, сульфонных; мыла, растворимые или нерастворимые (металлические мыла); твердые нерастворимые частицы: мел, тальк, литопон, графит, глина.

Сочетание всех этих составных элементов позволяет изготовить четыре вида смазки.

1) Смазка для работы на повышенных давлениях на основе сернистых или хлорированных масел, иногда разбавленных минеральными; наиболее эффективна для штамповки и вытяжки. При высоком давлении входящие в состав смазки соединения разлагаются и хлор или сера образуют неметаллическую пленку.

2) Смазки, содержащие твердые частицы. Они основаны на жирах или жирных маслах, образующих пасту с одним из перечисленных выше веществ (например, литопон, смешанный в равных пропорциях с льняным маслом, разбавленным керосином; добавляют тальк или серу в случае очень трудной вытяжки).

3) Смазочные жиры, не содержащие твердой составляющей; они, как и предыдущие, основаны на жирных маслах, минеральных жирах и маслах, или, наконец, на растворимом масле, разбавленном водой.

4) Смазки на основе мыла (жидкие или порошкообразные) применяют, главным образом, при протяжке проволоки или труб.

Удаление смазки с готовых деталей в зависимости от ее состава производят либо органическими, либо (в случае смазок, содержащих растительные или минеральные масла) щелочными растворителями.

Мощность оборудования для вытяжки и штамповки нержавеющей стали должна быть приблизительно вдвое больше по сравнению с оборудованием, применяемым для штамповки обычных сталей, так как сопротивление деформации нержавеющей сталей значительно больше. Скорость деформации должна быть значительно меньше. Установлено, что относительное удлинение аустенитной стали изменяется в зависимости от скорости растяжения, что не имеет места в случае мягкой углеродистой стали.

Например, при испытании на растяжение относительное удлинение, равное 59% при продолжительности растяжения в 3 мин., достигает 87%, когда растяжение продолжается 45 мин. Поэтому при обработке нержавеющей стали целесообразно уменьшить скорость деформации. Кроме того, при этом меньше нагревается инструмент. При производстве глубокой вытяжки рекомендуется руководствоваться данными табл. 81 (данные Информационного центра по никелю).

Условия глубокой вытяжки нержавеющей стали

Основные факторы, определяющие условия вытяжки	Состояние металла	Примечание
Состав металла	Заводы могут поставлять сталь специального состава для глубокой вытяжки	При правильном выборе состава металл менее склонен к наклепу и образованию трещин
Условия применения, состояние металла	Термическая обработка на максимальное удлинение	Чем металл мягче, тем меньше опасность образования складок и тем больше степень деформации, которую он может выдержать
Поверхность металла	Холоднокатаный, отожженный, протравленный	Протравленная поверхность лучше задерживает смазку, чем полированная, холоднокатаный металл имеет более равномерную толщину, чем горячекатаный
Толщина металла	Следует избегать применения слишком тонких листов Толщина должна быть по возможности постоянной	Склонность металла к образованию складок растет по мере уменьшения его толщины Этот фактор особенно важен для деталей, которые должны подвергаться волочению или иметь очень равномерную толщину
Обработка кромок	Резку или штамповку следует производить очень острыми инструментами. Если кромки нечистые, необходимо их обработать	Грубые и наклепанные кромки обладают склонностью к образованию трещин
Размеры	Максимальный размер в два раза больше пуансона при первом проходе	Очень большие заготовки могут разорваться
Матрица, радиус кривизны	В 5—8 раз больше толщины металла	Большой радиус кривизны создает опасность образования складок; слишком малый радиус вызывает разрывы и сильный наклеп металла
Материал	Очень твердые металлы с высоким содержанием углерода и хрома	См. раздел «Инструменты»
Полировка	По возможности наиболее высокий класс чистоты	Во избежание точечной коррозии, отслаивания или заедания
Пуансон, радиус кривизны	По крайней мере в четыре раза больше толщины металла	Слишком малый радиус кривизны влечет за собой разрыв. Слишком большой радиус требует более высокого давления, чтобы избежать складок, в особенности, при малой толщине листа

Продолжение табл. 81

Основные факторы, определяющие условия вытяжки	Состояние металла	Примечание
Форма	Должна быть цилиндрической	Пуансон со снятой фаской облегчает образование складок
Материал и полировка	Те же условия, что и для матриц	Те же замечания, что и для матриц
Зажим заготовки, давление	Должно быть достаточным, чтобы избежать складок	Это особенно важно для тонких заготовок больших размеров, чтобы избежать складок и разрывов
Материал и полировка	Те же требования, что и для матриц	Те же замечания, что и для матриц
Зазор между пуансоном и матрицей	а) на 20—35% больше толщины металла б) зазор, равный толщине металла или немного меньше	Такой зазор не опасен для повреждения инструмента и устраняет полосчатость В этом случае можно получить однородную вытяжку, что позволяет при следующих проходах увеличить степень обжатия, но необходимо иметь матрицы из твердых сплавов на основе карбидов вольфрама
Смазка	По возможности должна быть эффективной	Позволяет избежать царапин и облегчает вытяжку. См. раздел «Смазка»
Скорость	Незначительная, от 10 до 15 м/мин	При высокой скорости деформации аустенитная сталь подвергается сильному наклепу и может давать трещины

Необходимо отметить, что в процессе вытяжки стальной лист деформируется неравномерно. Его толщина может увеличиваться в отдельных частях, уменьшаясь в других. Этой разнице по толщине соответствует разная степень наклепа, что приводит к значительным колебаниям твердости. Детали очень часто невозможно получить за один проход, их приходится термически обрабатывать и травить перед последующими проходами; при термической обработке и травлении необходимо принимать все меры предосторожности. Глубокая вытяжка мягких мартенситных и ферритных сталей осуществляется при тех же условиях, как и при обработке других легированных сталей. Однако у ферритных сталей способность подвергаться вытяжке уменьшается с повышением содержания хрома. Можно уменьшить сопротивление деформации, проводя нагрев на температуру 150—200°. В этих условиях можно применять те же скорости и ту же степень дефор-

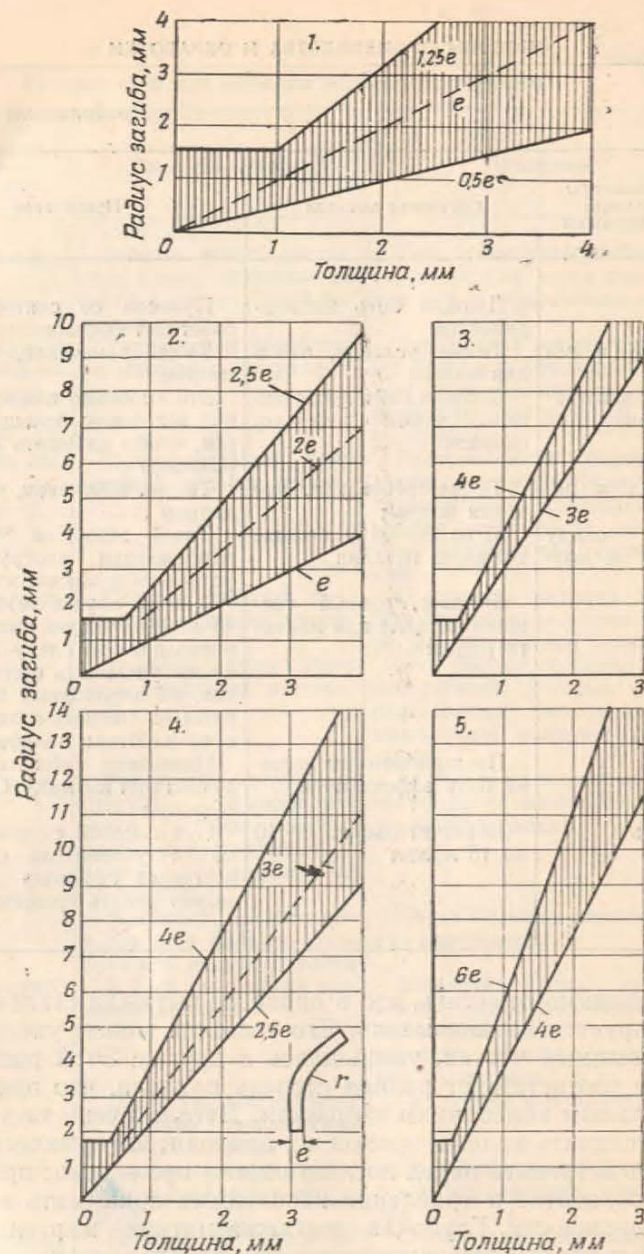


Рис. 243. Зависимость радиусов загиба от толщины при различной степени наклепа:

1 — закаленная сталь	($\sigma_{0,2} = 22 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 60 \text{ кг/мм}^2$);
2 — нагартованный металл	($\sigma_{0,2} = 54 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 88 \text{ кг/мм}^2$);
3 — >	($\sigma_{0,2} = 95 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 122 \text{ кг/мм}^2$);
4 — >	($\sigma_{0,2} = 78 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 105 \text{ кг/мм}^2$);
5 — >	($\sigma_{0,2} = 98 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 121 \text{ кг/мм}^2$);

мации, что и для нелегированных сталей, только мощность пресов должна быть значительно больше, чем при обработке углеродистых сталей.

Минимальный радиус загиба меняется в зависимости от толщины листа и степени наклепа. По диаграмме рис. 245, взятой из работы Кривобока [11], можно выбрать минимальный радиус загиба при различной степени наклепа; заштрихованные области соответствуют допустимым пределам. Как видно, радиус загиба для гомогенизированных сталей может составлять от 0,5 до 1,25

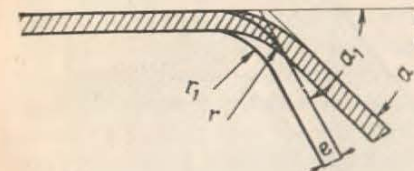


Рис. 244. Зависимость между радиусом кривизны детали и радиусом кривизны матрицы после снятия усилия:

a_1 — угол матрицы; a — угол детали;
 r_1 — радиус кривизны матрицы; r — радиус кривизны детали; e — толщина листа

толщины листа, в то время как для наклепанных с пределом прочности 120 кг/мм^2 он не должен быть меньше 4—6-кратного значения толщины.

Следует отметить, что при загибе угол стремится уменьшиться после снятия усилия из-за явлений пружинности, как это показано на рис. 244. Значения различных параметров загиба связаны формулой

$$\frac{a}{a_1} = \frac{2r_1 + e}{2r + e} = K,$$

где a_1 — угол матрицы;
 a — угол детали;
 r_1 — радиус кривизны матрицы;
 r — радиус кривизны детали;
 e — толщина листа.

Величина K изменяется в зависимости от твердости металла и отношения радиуса кривизны матрицы к толщине листа. Например, для отожженного металла K изменяется от 0,97 до 0,80, когда указанное отношение возрастает от 1 до 20. Если принять неизменными радиус кривизны детали и угол загиба, т. е. размеры изделия, то можно вычислить по специальным формулам размеры штампов.

Гибка труб из нержавеющей стали производится так же, как и труб из мягкой углеродистой стали. Эту операцию можно производить без оправки, с жесткой или гибкой оправкой, с направляющим роликом или без него; маленькие детали могут быть изготовлены с заполнением труб песком, смолой или легкоплавким

сплавом. На рис. 245 показаны рекомендуемые способы в зависимости от диаметра и толщины труб и радиуса загиба. Необходимо учесть пружинящий эффект, который определяется практически.

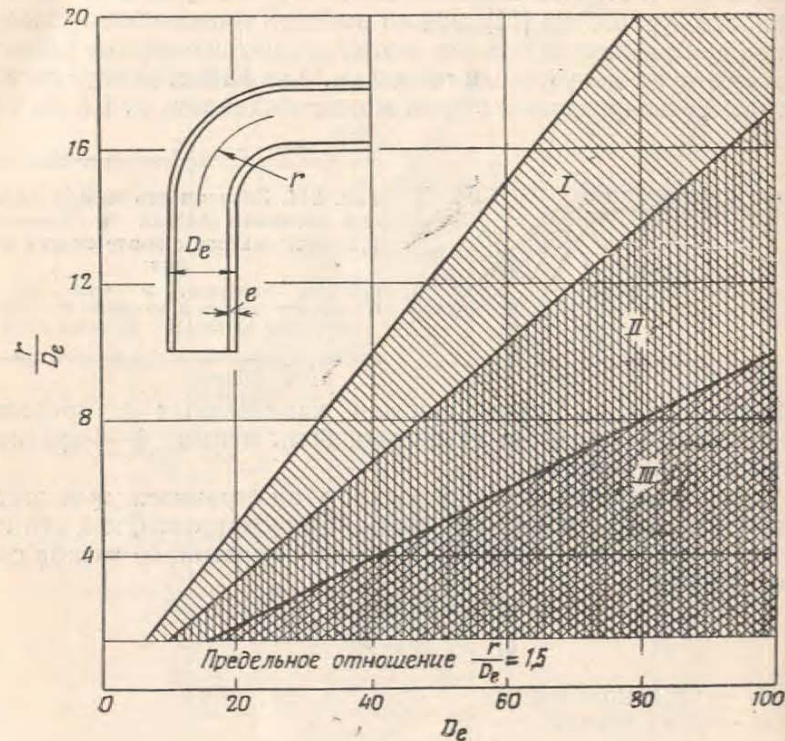


Рис. 245. Выбор инструмента для загиба труб:

$$\begin{aligned}
 I - \frac{r}{D_e} &= 0,25 \frac{D_e}{e}; & r & \text{— радиус кривизны;} \\
 II - \frac{r}{D_e} &= 0,175 \frac{D_e}{e}; & D_e & \text{— наружный диаметр;} \\
 III - \frac{r}{D_e} &= 0,1 \frac{D_e}{e}; & e & \text{— толщина стенки трубы}
 \end{aligned}$$

Е. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Нельзя переносить способы механической обработки обычных сталей на нержавеющие, так как при этом сталкиваются со снижением производительности и качества обработки. Но при соответствующем изменении условий резания можно без особых труд-

ностей обрабатывать большинство нержавеющих сталей. Условия механической обработки в значительной степени изменяются в зависимости от типа сталей и должны быть выбраны в соответствии со свойствами каждой марки.

Мартенситные стали могут иметь различную твердость после термической обработки. Кроме того, при одинаковой твердости обрабатываемость зависит от микроструктуры. Отожженные стали обрабатываются плохо; гораздо лучше обрабатывается сталь после закалки и высокого отпуска, хотя она имеет и несколько повышенную твердость по сравнению с отожженной. При обработке мартенситных сталей скорость резания должна составлять приблизительно 55% от скорости резания, принятой для обычной малоуглеродистой стали. При повышенном содержании углерода инструмент очень быстро изнашивается и необходимо еще больше снизить скорость резания. При 0,35—0,40% С, например в случае нержавеющих сталей для ножей, скорость резания должна составлять не больше 45% скорости резания мягких сталей. При содержании углерода выше 0,6% скорость резания должна быть снижена до 30—35%. Рекомендуется применять инструменты из твердых сплавов на основе карбидов вольфрама или сплавов типа стеллит.

Имеются мартенситные стали с улучшенной обрабатываемостью благодаря введению в их состав серы или селена. Включения, создаваемые этими добавками, делают стружку хрупкой, что позволяет повысить скорость резания.

Ферритные стали обрабатываются легче. Стали с 16—18% Сг обрабатываются как мягкие (высокоотпущенные) мартенситные стали. Ферритные стали с 25—30% Сг обрабатываются несколько труднее вследствие выкрошивания инструмента из-за нароста металла на режущей кромке. В этом случае рекомендуется применять малую скорость резания при большой подаче; давление на стружку увлекает металл, не допуская образования нароста.

В ферритные стали с 16—18% Сг иногда вводят серу; такие стали легко обрабатываются, образуя очень короткую и хрупкую стружку. В ферритные стали с 25—30% Сг серу не добавляют.

В связи с обрабатываемостью мартенситных и ферритных сталей (это относится также и к обработке аустенитных сталей) следует напомнить, что теплопроводность этих сталей очень низка. Вследствие этого возникает опасность местного перегрева, что способствует разрушению режущей кромки инструмента. Поэтому рекомендуется выбирать возможно более массивный инструмент, чтобы обеспечить охлаждение через тело инструмента и работать с обильным охлаждением.

Наиболее трудно поддаются обработке аустенитные стали [12]. Это объясняется рядом причин, главная из которых состоит в склонности этих сталей к наклепу; незначительная деформа-

ция приводит к сильному упрочнению металла. Большая вязкость металла приводит к образованию длинной стружки, что также ухудшает условия обработки.

Расход энергии, необходимой для снятия определенной объема стружки с аустенитной нержавеющей стали, приблизительно на 50% выше, чем в случае снятия такого же объема стружки мягкой углеродистой стали. Следовательно, обработку нержавеющей сталей следует производить на более мощных станках жесткой конструкции.

Для предотвращения образования царапин на обрабатываемой поверхности при удалении стружки рекомендуется на передней грани инструмента делать стружколом.

Сильно наклепанная стружка имеет высокую твердость и стремится противодействовать перемещению инструмента; необходимо остро затачивать режущую кромку инструмента, чтобы резать металл без выкрошивания. Заточку следует выполнять тщательно, чтобы иметь острую и ровную режущую кромку.

Поверхность обрабатываемой детали наклепывается и создаваемое упрочнение противодействует перемещению инструмента. Поэтому рекомендуется применять низкую скорость резания и достаточно большую глубину подачи, чтобы режущая кромка инструмента срезала металл, расположенный глубже наклепанного слоя.

Эти общие замечания относятся к аустенитным сталям всех марок; их следует учитывать при всех видах механической обработки.

Иногда для улучшения обрабатываемости в аустенитные стали вводят серу или селен. Однако это улучшение обрабатываемости достигается, к сожалению, за счет уменьшения коррозионной стойкости. Обрабатываемость стали типа 18-8 можно улучшить, подвергнув ее отжигу в температурном интервале 800—900°, что приводит к выделению карбидов, вследствие чего стружка делается более хрупкой и легче удаляется, уменьшая износ инструмента. После механической обработки, чтобы обеспечить максимальную коррозионную стойкость, такую сталь необходимо для растворения карбидов подвергнуть вновь термической обработке при 1050—1150° с быстрым охлаждением.

Материал инструмента, рекомендуемого для обработки нержавеющей аустенитных сталей, зависит от характера обработки. Быстрорежущие стали с 18% вольфрама пригодны для сверления, для нарезания резьбы, для резки, фрезерования со средней скоростью. Стали с вольфрамом и кобальтом (13% W, 10% Co) пригодны для всех этих видов работ, а также для расточки и токарной обработки.

Применение инструмента из литых сплавов типа стеллит или с пластинками из твердых сплавов допустимо для всех видов механической обработки и дает возможность заметно увеличить скорости резания. Однако применение этого инструмента требует более жесткого и прочного оборудования, обладающего значительно большей мощностью.

Смазка и охлаждение играют особо важную роль при обработке нержавеющей стали. Низкая теплопроводность этих высоколегированных сталей вызывает местные перегревы, так как тепло, выделяющееся при работе инструмента, удаляется очень медленно через массу металла. В случае обработки аустенитных сталей высокий коэффициент расширения, превышающий на 50% коэффициенты расширения других сталей, усугубляет недостатки, связанные с этими местными перегревами, в виду чего необходимо обильное охлаждение и смазка маслом, способным выдержать высокие давления, применяемые при этой обработке. При обработке нержавеющей сталей рекомендуется применять сернистые масла. Существует два вида сернистых нефтяных масел, дополнительно содержащих или не содержащих жиры для изменения вязкости. Иногда при быстром изнашивании инструмента добавляют некоторое количество парафина. Во всех случаях следует создавать обильное охлаждение под давлением, причем струю направляют непосредственно на деталь и режущую кромку инструмента. При больших скоростях резания во избежание сильных перегревов применяют преимущественно водные эмульсии.

В табл. 82 приведены данные Цапфа [13] о рекомендуемых материалах для режущего инструмента и охлаждающих маслах для различных видов обработки аустенитных нержавеющей сталей.

Сверление аустенитных сталей производят инструментом из быстрорежущей стали типа 18-4-1 (18% W, 4% Cr, 1% V) или из быстрорежущей стали, дополнительно легированной кобальтом (5 ÷ 10% Co). Применяются стандартные сверла с углом при вершине 188° и углом спирали 30°. Во избежание поломки сверла вследствие изгиба применяют короткие сверла; это относится в особенности к сверлам малого диаметра, длина которых не должна превышать стандартной.

Для сверл малого диаметра и для сверл, предназначенных для сверления глубоких отверстий, рекомендуется делать угол при вершине, равным 130°. Выпускают специальные сверла для нержавеющей стали, заточенные под углом 140°; более короткие и более прочные, чем обычные сверла, они имеют ширину перемычки, равную 1/8 диам. (рис. 246).

Для сверления отверстий малого диаметра и глубоких отвер-

Таблица 82

Рекомендации по выбору материала, инструмента и охлаждающих сред при механической обработке аустенитных сталей

Операция	Материал инструмента		Охлаждающая жидкость	
	наилучший	хороший	наилучшая	хорошая
Сверление	Быстрорежущая сталь 18-4-1 с кобальтом	Быстрорежущая сталь 18-4-1	Растворимое масло	Сернистое масло
Расточка: с умеренной скоростью с большой скоростью	То же	То же	Сернистое масло Растворимое масло	
	Твердые сплавы	Стеллиты		
Нарезка резьбы	Быстрорежущая сталь 18-4-1		Сернистое масло	
Распиловка	То же		Растворимое масло	Сернистое масло
Фрезерование: с умеренной скоростью; с большой скоростью	То же		То же	То же
	Твердые сплавы		То же	То же
Строгание	Быстрорежущая сталь 18-4-1 с кобальтом	Быстрорежущая сталь 18-4-1	Сернистое масло	
Точение с малой скоростью	То же	То же	Растворимое масло	Сернистое масло
То же с большой скоростью	Твердые сплавы	Стеллиты	То же	То же
Чистовая обработка	То же	То же	То же	То же

стей делают сверла с меньшим шагом, чтобы облегчить удаление стружки.

Сверление глубоких отверстий производят обычно в несколько приемов; когда глубина отверстия становится равной 3—4 диам. сверла, сверло вынимают для удаления стружки, а затем продолжают сверление. Эту операцию повторяют как только глубина отверстия становится равной 1—2 диам. сверла, затем 3—

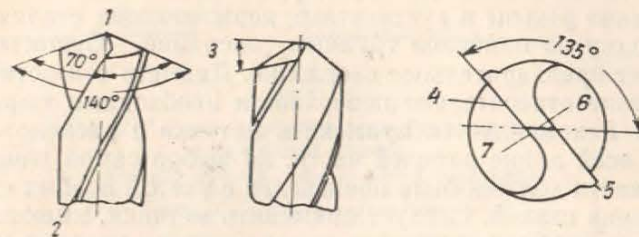


Рис. 246. Углы заточки сверл для нержавеющей стали:

1 — угол при вершине 140°; 2 — угол спирали 30°; 3 — задний угол 12—15°; 4 — режущая кромка; 5 — направляющая фаска; 6 — заостренная кромка; 7 — центральная переходная кромка 12,5% диаметра

4 диам. сверла и т. д. Иными словами, с каждым разом глубину сверления следует уменьшать, учитывая наклеп и возрастающую твердость металла. При сверлении сквозного отверстия рекомендуется подкладывать под деталь пластину чугуна или мягкой стали, чтобы предотвратить разбивку отверстия в детали, вершиной сверла. В табл. 83 приведены режимы сверления аустенитных нержавеющей сталей, рекомендуемые при применении сверл из быстрорежущих сталей типа 18-4-1.

Скорость резания меняется от 7,5 м/мин при очень малых ди-

Таблица 83

Режимы резания при сверлении аустенитных нержавеющей сталей (сверла из быстрорежущей стали 18-4-1)

Диаметр сверла	Число оборотов в минуту	Подача, мм/об
1,59	1500	0,025
3,18	800	0,065
6,35	400	0,125
12,70	150	0,280
20,64	180	0,255
25,40	150	0,280

аметрах сверл до 12 м/мин для сверл диам. 25,4 мм. Эти значения могут изменяться в зависимости от глубины отверстий и характера деталей. Во всяком случае эти скорости меньше, чем при сверлении обычных стальных, для которых рекомендуется скорость порядка 350 об/мин при диаметре сверла 25 мм и подаче 0,280 мм. Уменьшение скорости для нержавеющих сталей составляет 55—60%; для охлаждения рекомендуется применять растворимые масла (масляную эмульсию).

Нарезание резьбы в аустенитных нержавеющих сталях представляет одну из наиболее трудных операций. Существенную роль играет предварительное сверление. Диаметр отверстий и их расположение относительно поверхности необходимо тщательно проверить. Рекомендуется применять метчики с расположением зубьев по всей длине рабочей части, но выбор самой длины нарезанной части должен быть произведен с учетом особых свойств нержавеющих сталей. Следует применять метчики, имеющие нарезку на всю глубину отверстия, когда толщина металла меньше или равна половине диаметра или на $\frac{2}{3}$ глубины отверстия в случае нарезки резьбы в деталях, имеющих двукратную толщину по отношению к диаметру отверстия. При больших толщинах протяженность нарезки на метчиках должна составлять 50% от глубины отверстия [14]. Рекомендуется производить нарезку резьбы за один проход и избегать обратного хода инструмента. Крепление метчика должно быть жестким. Скорость резания — 3—7 м/мин; для охлаждения рекомендуется применять сернистые масла.

При расточке надлежит учитывать наклеп металла в отверстии; предпочитают вначале просверливать отверстие малого диаметра. Скорости резания при расточке диаметра от 6,35 до 25,4 мм составляют 6—18 м/мин, а подача 0,076—0,2 мм/об.

Токарную обточку следует производить по возможности массивным инструментом, чтобы облегчить отвод тепла от режущей кромки. В общем случае размеры инструмента зависят от условий резания, от формы и размера обрабатываемой детали, состояния оборудования и практики работы на данном предприятии. В табл. 84 приведены рекомендуемые геометрические параметры резцов и режимы резания по данным американских фирм. Значения углов даны по американской терминологии.

В таблице указаны скорости для резцов из быстрорежущей стали 18-4-1 с 10% Со. Ван Гамбах [14] рекомендует несколько другие углы (рис. 247) и скорости ~12—25 м/мин; он считает необходимым делать на инструменте стружколом для скручивания стружки, размеры которого зависят от условий резания, т. е. от размера стружки. На рис. 248 показаны стружколомы различной формы. Стружколом типа А применяют главным образом на резцах из твердых сплавов. Стружколом В часто приме-

няют на инструменте из быстрорежущей стали. Для резцов из твердых сплавов стружколом формы С должен быть изменен при окончательной заточке в зависимости от угла резания.

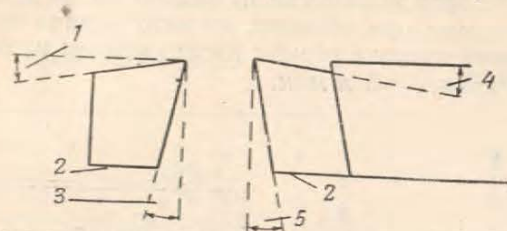


Рис. 247. Заточка резцов для обработки нержавеющих сталей:

1 — передний боковой угол 5—10°; 2 — плоскость основания; 3 — боковой задний угол; 4 — передний угол 5—10°; 5 — главный задний угол 7—10°

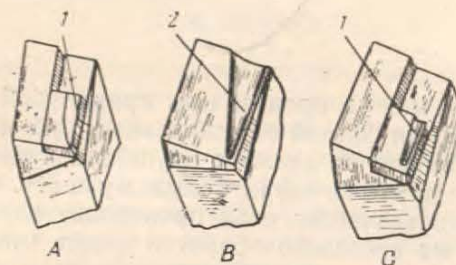


Рис. 248. Рекомендуемые формы стружколомов:

А и С — тупой угол; В — острый угол

Таблица 84

Рекомендуемые режимы резания аустенитных сталей

	Обработка малых деталей		Обработка крупных деталей	
	черновая	чистовая	черновая	чистовая
Скорость резания, м/мин	9—15	24—30	14	12—18
Глубина резания, мм	1,6	0,05—0,07	4,8	0,1
Подача, мм	0,7	0,5	0,6—1,6	0,3—0,5
Угол наклона главной режущей кромки	10—20°	15—20°	10—20°	15—20°
Передний угол	10—15°	0—5°	10—15°	0—5°
Главный задний угол	5—10°	5—10°	5—10°	5—10°
Боковой задний угол	5—10°	5—10°	5—10°	5—10°

На инструменте из твердых сплавов, применяемом при черновой обработке, часто делают задний угол отрицательным (-5 и -15°), боковой угол при этом равен 15° .

Скорости чистовой обработки примерно на 50% больше скоростей, применяемых при обдирке, но зато подача меньше. Скорости резания при нарезке резьбы инструментом из быстрорежущей стали составляет ~ 6 м/мин.

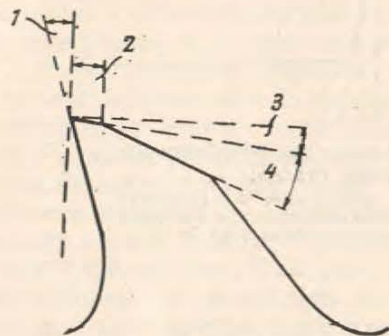


Рис. 249. Заточка зубьев фрезы:

1 — передний угол $5-10^\circ$; 2 — ширина задней грани 4—8 мм; 3 — задний угол $5-12^\circ$; 4 — вторичный задний угол

Фрезерование можно производить прямозубой фрезой диаметром до 19 мм или фрезой со спиральным зубом большего диаметра. При применении фрезы с крупными зубьями удаление стружки облегчается благодаря большому шагу. Фрезерование должно быть непрерывным; если происходит перерыв, необходимо вернуться на несколько оборотов назад, чтобы избежать резких толчков и вырывания металла.

При заточке зубьев фрезы задние грани должны быть срезаны (затылованы); на рис. 249 показана рекомендуемая заточка. Скорости резания близки к скоростям резания, применяемым при точении и зависят от типа фрезы и фрезерного станка. При черновой обработке рекомендуется невысокая скорость и большая глубина резания насколько это позволяет мощность станка. При чистовой обработке увеличивают скорость и уменьшают глубину резания. Наиболее чистая поверхность получается при применении спиральных фрез и большой скорости резания. Рекомендуется проводить обильное охлаждение масляной эмульсией.

Распиловка нержавеющей сталей не имеет особенностей; для прутков до 25 мм можно применять ленточную пилу с 5—6 зубьями на сантиметр при скорости резания 33 м/мин. Для прутков больших диаметров предпочитают применять пилу с переменным ходом с 3 или 4 зубьями на сантиметр. Пилы и их крепления должны быть очень жесткими.

В табл. 85 [15] приведено сравнение скоростей резания при обработке нержавеющей и других марок сталей.

Таблица 85

Скорости резания при обработке различных марок сталей

Обрабатываемый металл	Скорость резания	Твердость H_B
Малоуглеродистая сталь	100	179—229
Среднеуглеродистая сталь (0,3% С)	65	170—212
Никелевая сталь (0,17% С, 3,5% Ni)	55	174—217
Хромоникелевая сталь (0,1% С; 3,5% Ni; 1,5% Cr)	40	187—229
Сталь типа 18-8 с селеном	45	179—212
Сталь типа 18-8	25	150—160
Мартенситная сталь 12% Cr	70	163—207
Инковель (78% Ni, 14% Cr, 6% Fe) холоднокатанный	35	130—170

Ж. СВАРКА

Сварка нержавеющей сталей является весьма распространенной операцией и осуществляется всеми известными способами, применяемыми для обычных сталей. Исключение составляет кузнечная сварка, которая в случае нержавеющей сталей является невозможной из-за образования окисного слоя, богатого хромом. Все остальные способы (электродуговая, газовая, точечная, искровая сварка и др.) могут быть с успехом применены при некотором изменении технологии.

При сварке мартенситных сталей необходимо иметь в виду, что эти стали в зонах, близких к сварному шву, подкалываются. В результате возникают напряжения, могущие вызвать трещины. Сам сварной шов в случае применения электрода из той же стали также подкалывается при охлаждении и становится восприимчивым к трещинам. Для устранения всех этих недостатков необходимо принять некоторые меры предосторожности.

Следует применять в качестве электродов проволоку из аустенитной стали, которая при резком охлаждении от высоких температур не только не упрочняется, напротив, становится весьма вязкой, благодаря чему создается возможность снятия напряжений, возникающих при подкалке зон, близких к сварному шву.

Рекомендуется предварительно нагревать свариваемые части, а после сварки — подвергнуть нагреву всю конструкцию, чтобы устранить неоднородность распределения температурных напряжений, способствующих появлению короблений и трещин. Температура предварительного подогрева должна быть выше 250° и чаще всего $300-350^\circ$. После сварки рекомендуется производить либо полную термическую обработку (закалку и отпуск), либо только отпуск сварной конструкции при $600-750^\circ$.

Обычно, когда размеры конструкции позволяют произвести полный цикл термической обработки, применяют малоуглеродистые мартенситные хромистые стали. Не рекомендуется сваривать стали, содержащие больше 0,15% углерода; в тех случаях, когда сварка неизбежна, необходимо принять все указанные меры предосторожности, т. е. предварительный подогрев и окончательную термическую обработку. Кроме того, необходимо отметить, что при сварке стали с 0,15% С можно получить после закалки и низкого отпуска прочность $\sim 150 \text{ кг/мм}^2$.

Если условия эксплуатации стали с 12—13% Сг таковы, что наиболее важным свойством является их коррозионная стойкость, а не механическая прочность, рекомендуется применять почти чисто ферритные стали с алюминием, не упрочняющиеся при закалке.

Для изготовления электродов применяют, как правило, аустенитные стали. При сварке неизбежно сплавление металла электрода с основным металлом; для того, чтобы сварной шов и после сплавления сохранил и аустенитную структуру, рекомендуется применять электроды из стали, содержащей 25% Сг и 20% Ni.

Аустенитный сварной шов не дает трещин, но имеет два существенных недостатка: а) коэффициенты линейного расширения сварного шва и основного металла весьма различны и это может вызывать возникновение напряжений; б) контакт двух металлов с различным содержанием хрома может создать гальваническую пару и вызвать ускоренную коррозию.

Ферритные стали имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать при сварке. Эти стали восприимчивы к обратному росту зерна, который сопровождается большой хрупкостью. Кроме того, при выдержке в области температур выше 1000° эти стали становятся восприимчивыми к межкристаллитной коррозии.

Поэтому при сварке ферритных сталей необходимо, чтобы разогрев был минимальным. Это ограничивает возможность сварки малых толщин и применение небольших сварных электродов и заставляет применять электродуговую сварку, при которой зона нагрева ограничена и продолжительность нагрева значительно меньше, чем при газовой сварке. После сварки рекомендуется нагреть сварную конструкцию до $750\text{—}850^\circ$ и быстро охладить ее в воде (если речь идет о массивных деталях), чтобы избежать специфической хрупкости, к которой восприимчивы эти стали.

При сварке ферритных и мартенситных сталей рекомендуется применять в качестве материала для электродов аустенитную сталь. В этом случае содержание хрома в сварном шве и в основном металле мало отличается и не приходится опасаться элект-

рохимической коррозии. Однако существующая разница в коэффициентах линейного расширения может привести к возникновению напряжений. Это можно предотвратить при проведении термической обработки при 850° . Сварка ферритных сталей — трудная операция, особенно при высоких содержаниях хрома (например сталей с 25% Сг). Стали с меньшим содержанием иногда подкачиваются после высокотемпературного нагрева; чтобы избежать этого, целесообразно для сварки использовать стали с титаном, ниобием или алюминием.

При сварке аустенитных сталей возникают трудности несколько иного рода. Несмотря на низкую теплопроводность и повышенное электросопротивление этих сталей, при умелом ведении сварки можно избежать образования трещин и появления хрупкости. В случае аустенитных сталей вредные последствия сварки могут сказаться на свойствах основного металла, если он восприимчив к межкристаллитной коррозии. На некотором расстоянии от сварного шва происходит разогрев, связанный с выделением карбидов. Таким образом околошовная зона оказывается восприимчивой к межкристаллитной коррозии (см. рис. 98). Отметим, что существуют аустенитные стали, невосприимчивые к межкристаллитной коррозии, независимо от термической обработки; к ним относятся либо стали с очень низким содержанием углерода, либо двухфазные аустенитно-ферритные стали, либо стабилизированные стали с добавками титана или ниобия. При сварке таких сталей не возникает опасности межкристаллитной коррозии в околошовной зоне.

При сварке нестабилизированных аустенитных сталей для предотвращения межкристаллитной коррозии в околошовной зоне следует проводить термическую обработку — нагрев на $1050\text{—}1150^\circ$ с последующим быстрым охлаждением.

Если размеры деталей или опасность деформации делают термическую обработку невозможной, следует применять стабилизированные стали.

Межкристаллитная коррозия может возникнуть не только в околошовной зоне. К этому виду коррозии может быть восприимчив сам сварной шов; опасность устраняется, если металл электрода невосприимчив к этому виду коррозии. Например, можно рекомендовать применение весьма малоуглеродистой стали типа 18-8 или стали, легированной ниобием. Титановые стали непригодны, поскольку титан окисляется при плавлении металла и сварной шов содержит недостаточное количество этого элемента для стабилизации стали. Наилучшим решением является применение такого материала для электродов, чтобы после плавления сварной шов имел двухфазную аустенитно-ферритную структуру. Практика применения таких электродов показала, что полученный шов не только не склонен к межкристаллитной кор-

розии, но и практически не имеет дефектов, трещин, волосовин и т. д. В последние годы все шире применяют сварочные электроды из сталей, имеющих аустенитно-ферритную структуру. В особо тяжелых условиях, при отсутствии возможности свободного расширения (стыковая сварка, сварка массивных деталей, Т-образная сварка) эти электроды позволяют наваривать шов без трещин. Их применение, в частности, рекомендуется при сварке конструкций газовых турбин [16].

Сварные соединения частей ротора из жаропрочной аустенитной стали, содержащей титан или ниобий, могут иметь небольшие трещины при температуре выше 1000°. Можно устранить эту склонность к образованию трещин, если снизить содержание кремния ниже 0,2—0,3% и применить сварочные электроды с аустенитно-ферритной структурой.

Хорошие результаты можно получить при применении сварочных электродов из металла следующих составов:

	Тип I	Тип II
Углерод, %	0,1—0,13	0,06
Кремний, %	0,2—0,3	0,2
Марганец, %	1,0—2,0	0,5
Хром, %	20,0	21,0
Никель, %	13,0—14,0	10,0
Молибден, %	—	3,0
Ниобий, %	1,0—2,0	2,5

Феррит в этой смешанной микроструктуре обладает повышенной пластичностью при высоких температурах, что определяет уменьшение внутренних напряжений, вызывающих трещины. Напомним, что сварочные электроды из аустенитной и аустенитно-ферритной стали с успехом применяются для сварки других не только нержавеющей сталей. Ниже приведены данные Граньона [18] о составе металла сварочных электродов, имеющих аустенитно-ферритную структуру.

	A	B	C
Углерод, %	0,08	0,08	0,05
Кремний, %	0,4	0,5	0,6
Марганец, %	0,8	1,2	0,8
Хром, %	21,0	20,5	19,5
Никель, %	11,0	9,4	8,9
Молибден, %	3,0	3,0	3,6

1. Способы сварки

а) Газовая сварка

При автогенной сварке для расплавления металла используют кислородно-ацетиленовое пламя. Этот способ применяют

главным образом при сварке тонких сечений. Нагрев металла происходит в широкой зоне, в результате чего скорость охлаждения металла в районе шва значительно меньше, чем при электродуговой сварке. Это имеет свои преимущества и недостатки. Преимущество состоит в том, что имеется меньше риска прожечь лист в случае сварки тонких сечений (электрическая дуга дает почти точечный нагрев), недостаток — в том, что нагрев охватывает значительно больший объем металла, в котором происходят при этом структурные изменения. Поэтому газовая сварка не рекомендуется для ферритных сталей, а также для нестабилизированных аустенитных сталей в случае массивных деталей, когда охлаждение не может быть произведено достаточно быстро, чтобы предупредить выпадение карбидов.

Стараются производить газовую сварку в нейтральном пламени. При сварке в окислительном пламени могут образоваться включения в сварном шве, который в связи с этим становится пористым, однако не теряет коррозионной стойкости. Восстановительное пламя создает опасность науглероживания металла и недопустимо при сварке сталей с низким содержанием углерода, которые до сварки были невосприимчивы к межкристаллитной коррозии. Практически создают пламя, близкое к нейтральному.

Применяют горелки с меньшим расходом горючего, чем в случае сварки малоуглеродистой стали; рекомендуемый расход 75 л/час на миллиметр толщины свариваемого металла. Подготовка листов к сварке состоит в травлении, обезжиривании и обработке кромок (сделать скосы) при толщине листа больше 4 мм. Во всех случаях, когда это возможно, производят двойную сварку двумя горелками с общим расходом, составляющим ~1,5 от расхода при одинарном шве. Часто применяют флюс для защиты сварного шва. Флюс может состоять из дегидрированного силиката натрия, смешанного с бурой и борной кислотой или только из буры. Его наносят кисточкой на присадочный металл и на свариваемые кромки. Конец сварочного прутка (электрода) всегда должен находиться в пламени, во избежание окисления. Наплавляемая проволока должна быть очень чистой и тщательно обезжиренной. Ее размеры несколько меньше, чем для сварки обычной стали. Диаметр сварочной проволоки должен соответствовать толщине свариваемых листов (см. табл. 86).

Интенсивность нагрева при газовой сварке немного ниже, чем при электродуговой, вследствие большей продолжительности нагрева при газовой сварке, околошовные зоны более длительное время находятся в температурном интервале выпадения карбидов, в связи с чем возрастает восприимчивость к межкристаллитной коррозии.

Таблица 86

Рекомендуемые диаметры электродов при газовой сварке нержавеющей сталей (в зависимости от свариваемой толщины)

Свариваемая толщина, мм	Диаметр сварочной проволоки, мм	Свариваемая толщина, мм	Диаметр сварочной проволоки, мм
1,0	1	4,0	4
1,5	2	5,0	4—5
2,0	3	6,0	5
3,0	3—4	8,0	5—6

б) Электродуговая сварка

Тепло, необходимое для плавления металла, создается электрической дугой между электродом и свариваемой деталью. Этот метод наиболее широко применяется тогда, когда речь идет о сравнительно большой толщине, например, больше 2 мм. Преимущества этого способа сварки состоят в минимальном разогреве металла и в малой величине зоны термического влияния.

Для сварки нержавеющей сталей применяют преимущественно постоянный ток. Генератор постоянного тока должен давать очень устойчивую электрическую дугу и позволять точно регулировать силу тока. Рекомендуются следующие значения силы тока:

Для листов толщиной 1 ÷ 3 мм — 15 ÷ 150 а;

Для листов толщиной 3 ÷ 10 мм — 50 ÷ 300 а.

При сварке нержавеющей сталей электрод присоединяют к положительному полюсу генератора, а свариваемую деталь — к отрицательному; в результате тепло концентрируется, главным образом, в электроде, а не в свариваемой детали. При сварке больших толщин применяют обратную полярность, чтобы создать более высокую температуру в основном металле; благодаря этому облегчается проникновение расплавленного металла электрода в основной металл.

Необходимо принимать следующие меры предосторожности:

а) тщательно очищать свариваемые конструкции от жира, пыли и т. п.;

б) применять чистые и сухие электроды, чтобы избежать внесения водорода, который делает сварной шов пористым и увеличивает склонность к образованию трещин;

в) очищать после каждого прохода наплавленный слой, чтобы полностью удалить шлак;

г) поддерживать небольшой интервал между электродом и свариваемой деталью для получения короткой электрической дуги; применение флюсов позволяет получить более стабильную дугу и избежать перегрева;

д) применять регламентированную силу тока, необходимую для плавления; при слишком большом токе получается некачественный сварной шов.

При сварке нержавеющей стали большое значение имеет состав материала электрода и характер обмазки. Как правило, электродная проволока по своему химическому составу аналогична основному металлу с небольшими изменениями для компенсации потерь элементов, которые имеют место в процессе плавления. Потери хрома составляют около 1% в то время, как содержание никеля и молибдена мало изменяется. Электродная проволока, предназначенная для сварки стали 18-8, содержит 19% Cr, а при сварке стали 25-20 применяют присадочный металл, содержащий не менее 25% Cr. Как правило, имеется повышенное содержание кремния и марганца, что увеличивает жидкотекучесть расплавленного металла; выгорание кремния, кроме того, защищает от окисления другие элементы.

Углерод, содержащийся в сварочной проволоке, переходит в сварной шов; обычно содержание углерода немного выше 0,02—0,03%.

Всегда стремятся применять электродную проволоку с очень низким содержанием углерода и, когда это возможно, например в случае сталей, близких по составу к 18-8, с таким содержанием легирующих элементов, чтобы металл имел двухфазную аустенитно-ферритную структуру.

При сварке стабилизированной стали наплаваемый металл также должен быть невосприимчивым к межкристаллитной коррозии. В этом случае применяют электроды из аустенитно-ферритной стали, содержащей: 20—22% хрома, 7—9% никеля и 2—3% молибдена, или из стабилизированной стали, содержащей ниобий. Не рекомендуется применение стали с титаном, потому что этот элемент почти полностью окисляется в процессе плавления.

Обмазка электрода также имеет существенное значение: она создает шлаки в процессе сварки. Применение органических веществ типа целлюлозы исключается. Используется обмазка только на минеральной основе, обычно из ферросилиция, углекислого кальция, окиси титана и др. Существуют различные рецепты изготовления обмазки, изменяющиеся в зависимости от способа сварки и характера основного металла. Следует обратить внимание на количество влаги, которое может внести обмазка. Известно, что поглощение водорода сварным швом не

только вызывает пористость, но и увеличивает хрупкость и способствует появлению трещин.

Существуют различные технологические приемы электродуговой сварки.

Сварка в атмосфере аргона производится с применением вольфрамового электрода. Дуга горит в струе инертного газа (аргона или иногда гелия). При применении гелия расход газа значительно больше, но сварку можно произвести быстрее, дуга получается более стабильной и при низких напряжениях. Применение присадочного металла находится в зависимости от толщины свариваемого металла.

Атомно-водородная сварка использует тепло, которое выделяется в результате рекомбинации молекул водорода, предварительно диссоциированных на атомы. Дуга возникает между концами вольфрамовых электродов в струе водорода. Напряжение подается от генератора переменного тока. При высокой температуре дуги молекулы диссоциируют на атомы, которые вновь соединяются при соприкосновении с относительно холодной поверхностью изделия со значительным выделением тепла, добавляемого к теплу электрической дуги. Таким образом, создается более высокая температура, чем при обычном способе электродуговой сварки. Кроме того, водород восстанавливает окислы и сварной шов получается более чистым. Используемые флюсы не должны содержать окислов, восстанавливаемых водородом; в противном случае восстановленный из флюса металл может легировать сталь и ухудшить ее свойства.

Скорость сварки следует тщательно регулировать; слишком большая скорость может вызвать возникновение трещин после затвердевания сварного шва.

Атомно-водородную сварку применяют, главным образом, для соединения тонких листов; если необходим присадочный металл, то применяют проволоку того же состава, что и основной металл.

Способ сварки отличается от обычной электродуговой сварки отсутствием обмазки на электродной проволоке; применяют проволоку в бунтах, разматывающихся в процессе сварки. Обмазку заменяют порошкообразной смесью, защищающей сварной шов от окисления. Преимущество этого способа состоит в том, что можно осуществлять длительную сварку, не прерывая ее для смены электрода. Этим способом можно сваривать толстые листы за один проход.

Скорость сварки, покрытие расплавленным металлом и электрические показатели характеризуются значительным постоянством.

Электродуговая сварка, осуществленная любым, из описанных способов, не предотвращает изменений структуры основно-

го металла при прохождении через опасный температурный интервал, но продолжительность выдержки в этом интервале значительно меньше, чем при газовой сварке. Тем не менее необходимо принять описанные выше меры предосторожности при выборе марки основного металла и электрода, а после сварки желательно произвести термическую обработку.

Сварка по методу сопротивления, точечная или стыковая, производится очень быстро и позволяет избегать применения сварочного металла и флюса. Свариваемые листы сжимают между двумя медными зажимами и создают местное оплавление. Этот способ имеет то преимущество, что зона вблизи сварного шва находится крайне непродолжительное время в температурном интервале восприимчивости к межкристаллитной коррозии.

Говоря о сварке нержавеющей сталей следует остановиться на газовой резке.

Образование тугоплавких окислов хрома затрудняет газовую резку нержавеющей сталей. Для осуществления процесса резки этих сталей применяют флюсы, которые растворяют и окисляют окислы хрома. Применяют также железный порошок, который сгорает с выделением большого количества тепла и образованием окислов железа, которые сплавляются с окисью хрома, переводя ее в шлак. Применяют также двууглекислый натрий, который с окисью хрома образует легкоплавкие шлаки. Образовавшуюся окись хрома можно удалить механически (пескоструйной очисткой).

2. Твердая и мягкая пайка

Только автогенная сварка нержавеющей сталей обеспечивает сохранение достаточной коррозионной стойкости и механической прочности, пайку применяют когда нагрузки незначительны и детали работают не в очень тяжелых коррозионных условиях.

Твердую пайку производят сплавами, содержащими медь, серебро, марганец и др. Для нержавеющей сталей целесообразно выбрать твердый припой, у которого температура плавления невысокая. Поэтому медный припой не рекомендуется, так как снижает коррозионную стойкость и повышает хрупкость, вследствие проникновения меди в сталь.

Медный припой можно с успехом использовать для пайки турбинных лопаток из 13%-ной хромистой стали, но при условии применения защитной атмосферы из диссоциированного аммиака или другого очень чистого нейтрального газа, имеющего точку росы ниже -35° .

Пайка серебром находит широкое применение и дает вполне

удовлетворительные результаты. Однако, необходимо сделать следующие замечания. Во-первых, температура при которой проводится твердая пайка серебром совпадает с опасным для аустенитной стали температурным интервалом, в котором развивается склонность к коррозии, поэтому следует применять этот способ пайки только для стабилизированных сталей. Во-вторых, температура пайки совпадает с интервалом температур закалки мартенситных сталей, и вызывает рост зерна ферритных сталей. Поэтому, необходимо выбирать серебряный припой с низкой температурой плавления.

Пайку оловом (мягкую пайку), как правило, не рекомендуют и ее следует применять только в исключительных случаях. Используют чистое олово или сплавы олова со свинцом, богатые оловом; содержание свинца в припое не должно превышать 50%. Удовлетворительные результаты получены с припоями, содержащими 80 или 95% олова, имеющими наибольшую жидкотекучесть.

Для пайки нержавеющей стали чаще применяют паяльник, чем паяльную лампу. При применении паяльной лампы рекомендуется произвести предварительное лужение поверхности, избегая перегрева металла, при котором образуется окисная пленка, затрудняющая пайку. В случае мягкой пайки не происходит нагрева в опасном температурном интервале. При твердой и мягкой пайке необходимо, чтобы поверхности предварительно были тщательно очищены. Для этого применяют травление смесью фосфорной кислоты с нашатырем, или соляной кислоты с хлористым цинком. После пайки необходимо тщательно удалить все следы реактива, могущие вызвать коррозию. Рекомендуется применять щелочную промывку (аммиачную или содовую) с последующей промывкой в воде.

Указанные два способа пайки широко применяют в серийном производстве с использованием индукционного нагрева.

3. ТРАВЛЕНИЕ

После горячей или холодной деформации и термической обработки нержавеющей стали часто подвергают травлению. Пескоструйную обработку стремятся исключить из-за поверхностного наклепа (упрочнения); кроме того, при пескоструйной очистке с трудом удаляются остатки окалина. Это создает необходимость применения химического травления. Однако эта операция связана с особыми трудностями ввиду присутствия окислов хрома, образующих плотную и прочную окалину.

1. Кислотное травление

Применяют травильные ванны двух типов: либо водные растворы кислот, либо расплавленные щелочи; с электролизом или

без электролиза. Обычно кислотное травление заключается в последовательной обработке в двух ваннах, одна из которых сернико-кислотная, а другая азотно-кислотная с небольшой добавкой плавиковой кислоты. Обычно применяют следующий способ.

1. Первая стадия — разъедание окалина в 10—12% (по объему) сернико-кислотной ванне или в смеси серной и соляной кислот, содержащей 6—8% (по объему) серной кислоты и 2—4% концентрированной соляной кислоты. Температура ванны поддерживается в интервале 60—80°. Продолжительность пребывания в ванне зависит от характера окисного слоя; для сталей типа 18-8, обработанных в печах с нерегулируемой атмосферой, продолжительность травления составляет 20—40 мин.; она может быть сокращена до 10—15 мин., если проводить термическую обработку в контролируемой атмосфере. Необходимо контролировать постоянство состава сернико-кислотной ванны и, особенно, ванны из смеси соляной и серной кислот, так как эти растворы могут вызвать точечную коррозию, когда ванна истощается.

2. После тщательной промывки водой следует погружение на 8—15 мин. в азотно-кислотную ванну, содержащую 10—20% (по весу) азотной и 1—2% (по весу) плавиковой кислоты; температура ванны 60—70°. Затем опять обильная промывка водой.

Разработано много вариантов этого обычного способа. Иногда травление производят только в одной азотно-кислотной ванне с добавкой плавиковой кислоты, при этом продолжительность травления увеличивается до 30 мин. Иногда плавиковую кислоту заменяют фтористым натрием. Часто применяют составы с большим содержанием плавиковой кислоты, что позволяет осуществлять травление при обычной температуре. Например, смесь, содержащую 20% (по объему) азотной и 5—10% плавиковой кислоты, можно использовать в холодном состоянии, причем изделия можно не подвергать предварительному травлению в сернико-кислотной ванне.

При травлении в двух ваннах, в сернико-кислотную ванну часто добавляют 2—4% хлористого натрия или 5% сернико-кислого железа; в этом случае продолжительность травления может быть снижена до 10—15 мин.

Отметим, наконец, что иногда смесь азотной кислоты с плавиковой заменяют раствором, содержащим 1,5—2% плавиковой кислоты и 6—7% безводного сернико-кислого железа при температуре 50—70°. Ванна этого состава не образует вредных для здоровья паров.

Необходимо отметить, что результаты травления зависят от состояния окалина. При описании термической обработки было указано на преимущества нагрева в окислительных средах, так как толстая окисная пленка менее плотно пристает и легче разрушается при травлении в кислотных ваннах. Имеет значение и

состояние поверхности металла перед термической обработкой, в частности, при гомогенизации металла, покрытого окалиной послековки, прочность сцепления окисной пленки с основным металлом увеличивается.

Способ травления выбирают в зависимости от состава и структуры окисной пленки и, следовательно, в зависимости от условий обработки.

О характере пленки можно судить по внешнему виду окалины; например, зеленая окисная пленка, богатая окислами хрома, всегда трудно протравливается.

В крайних случаях, когда окисная пленка удаляется с большим трудом, необходимо дополнить химическое травление механической очисткой. Эту операцию обычно производят после серноокислотной обработки, перед азотнокислотной ванной.

Одним из способов кислотного травления является электролитическое травление.

В процессе обработки через кислотную ванну пропускают электрический ток, переменный или постоянный, причем металл, подвергаемый травлению, играет роль либо анода, либо катода. По-видимому, электрический ток оказывает главным образом механическое воздействие: выделение газообразного кислорода или водорода облегчает отделение окисной пленки.

2. Щелочное травление

При щелочном травлении металл обрабатывают расплавленной каустической содой, которая разъедает окисную пленку, не затрагивая металл. Повышенная температура облегчает разъедание окисной пленки и позволяет получать чистую поверхность; этому иногда способствует резкая закалка в воде. Однако никогда не удается получить совершенно блестящую поверхность; на металле остается пленка, состоящая из низших окислов хрома и почти полностью восстановленных окислов железа и никеля. В подобных случаях в качестве окончательной обработки рекомендуется обычное кислотное травление, например, в азотнокислотной ванне, но очень кратковременное.

Рассмотрим три способа щелочного травления.

1. Металл выдерживают в ванне из каустической соды, содержащей 20—40% нитрата натрия, нагретого до 450—500°. Обычно травление продолжается 15 мин., причем при обработке аустенитной стали 18-8 избегают повышать температуру выше 450° из-за опасности возникновения восприимчивости к межкристаллитной коррозии.

После травления в щелочной ванне металл погружают в холодную воду, а затем в обычную травильную ванну, сократив до 3—5 мин. продолжительность выдержки в серноокислотной (вме-

сто 15—20 мин.) и до 5—10 мин. (вместо 8—15) в азотнокислотной ванне.

2. Можно применять этот же способ, пропуская одновременно электрический ток. В английском патенте 1936 г. рекомендуется применение плотности тока порядка 11 a/dm^2 при продолжительности погружения от 10 до 15 сек., причем металл является катодом. Такая быстрота травления обусловлена электролизом каустической соды с выделением на катоде натрия и водорода, восстанавливающих окислы. На поверхности образуется слой восстановленного металла. Такое травление дает возможность получить более чистую и однородную поверхность, полностью обезжиренную; при этом, травитель не воздействует на основной металл. Для электролитической ванны применяют чистую каустическую соду, а иногда каустическую соду с добавкой нитрата натрия или хлористого кальция. Этот способ широко применяют для травления проволоки, стержней и лент.

3. Понт де Немур, используя восстановительное действие натрия и водорода, предложил способ травления гидридами натрия. Детали нагревают до 370—380° в расплавленной ванне из каустической соды, содержащей 1—2% гидрида натрия. Последний образуется при воздействии водорода на расплавленный натрий. В расплавленную соду погружают металлическую корбочку без дна, закрытую сверху крышкой с отверстием, через которое вводится натрий. Натрий расплавляется и держится на поверхности ванны. Через натрий пропускают струю водорода; образуется гидрид, диффундирующий в ванну. Водород может быть заменен диссоциированным аммиаком. Таким образом можно легко добиться содержания гидрида натрия порядка 1—2%.

При длительности погружения от 5 до 15 мин. осуществляется хорошее травление нержавеющей сталей, более полное, чем в одной каустической соде. После травления достаточно простой промывки водой, однако рекомендуется дополнительно погрузить детали в обычную травильную или азотнокислотную ванну. Себестоимость такого травления немного выше, чем при кислотном травлении, но этот способ имеет ряд преимуществ, в частности, основной металл почти не взаимодействует с травителем и потери его малы. Другое преимущество состоит в более низкой температуре процесса по сравнению с травлением в каустической соде.

Независимо от способа травления, чтобы получить удовлетворительные результаты, необходимо принять ряд мер. Имеет значение, например, вопрос о подготовке поверхности металла перед травлением, в частности, состав окисной пленки и условия нагрева в процессе термической обработки, а также обез-

жирование поверхности. Следует обратить внимание на непосредственное травление.

1. Необходимо помнить, что некоторые кислотные ванны, особенно азотнокислотные с добавкой плавиковой кислоты, создают опасность межкристаллитной коррозии, особенно если металл приобрел восприимчивость к этому виду коррозии в результате предыдущей выдержки в опасном температурном интервале. Поэтому никогда не следует обрабатывать в подобных ваннах стали, восприимчивые к коррозии; нестабилизированные стали необходимо предварительно подвергать термической обработке при 1050—1100° с последующим быстрым охлаждением.

2. Ранее упоминалось о восприимчивости к хрупкости мартенситных и некоторых ферритных сталей при воздействии водорода. Применение расплавленной каустической соды, при котором не происходит поглощения водорода металлом, исключает возникновение хрупкости. Азотная кислота с добавкой или без добавки плавиковой кислоты также не представляет в этом смысле большой опасности. Но все другие кислоты (соляная, серная и др.) могут вызывать адсорбцию водорода и тем самым привести к охрупчиванию металла.

Для устранения этой хрупкости достаточно выдержать детали определенное время после травления при умеренной температуре — в интервале от 100 до 400°; продолжительность выдержки тем меньше, чем выше температура. Скорость удаления водорода возрастает в 10 раз при повышении температуры на каждые 50°. Естественно, что размеры деталей играют существенную роль. Например, проволока диаметром 1,5 мм из нержавеющей мартенситной стали с содержанием углерода 1% должна быть выдержана в течение 30 мин. при 100° для восстановления вязкости после травления.

3. В мартенситных сталях, содержащих 1% С и 15% Cr, в закаленном состоянии влияние водорода может быть обнаружено по возникновению трещин или поверхностных волосовин, появляющихся в процессе травления или через некоторое время после травления. Появление этих трещин обусловлено повышением ранее существовавших напряжений из-за адсорбции водорода. Отжиг для снятия напряжений перед травлением позволяет устранить этот недостаток.

4. Наконец, нельзя пренебрегать обычными мерами предосторожности при любом травлении: необходимо полностью удалять следы кислоты промывкой в горячей воде или нейтрализацией в слабощелочной ванне; контролировать состав ванны и ее температуру.

Для сталей типа 18-8 часто рекомендуют обработку, называемую «пассивацией». Этой обработке подвергают готовую продукцию: листы, трубы, проволоку. Обработка состоит в погру-

жении на 20—40 мин. в раствор достаточно концентрированной (25—50%) азотной кислоты, при температуре 50—60°. Обработка оказывает благоприятное влияние на последующую стойкость против коррозии. Причины этого влияния еще полностью не выяснены. Предполагают, что это связано с действительной пассивацией, т. е. с образованием на металле защитной пленки окиси хрома. Но вероятнее всего эта обработка вызывает растворение частиц, остающихся после травления и, главным образом, частиц металлического железа (например, следов инструментов, пил и т. д.). Доказательством справедливости этой гипотезы может служить тот факт, что обработка соляной кислотой оказывает такое же благоприятное влияние, как и азотной, хотя в этом случае пассивации нет.

Таким образом, состояние поверхности существенно влияет на коррозионную стойкость нержавеющей сталей. Причиной коррозии может быть любое загрязнение поверхности химически активными частицами (в частности, железными опилками), остатками окалина, которые также способствуют появлению ржавчины.

Необходимо обратить внимание на вредное влияние, которое может оказать пескоструйная обработка, если после нее не производить тщательного травления.

Обработка песком не только не удаляет полностью окалина, но и вдавливает частицы ее в металл. Эта окалина может иметь сложную структуру, состоящую из высших окислов снаружи и неокисленных металлических частиц на границе с металлом.

Наличие частиц окалина на поверхности металла опасно и вредно для последующего использования нержавеющей стали. Например, детали из стали типа 18-8, обработанные пескоструем и не подвергнутые последующему травлению, через некоторое время оказались покрытыми слоем ржавчины. Естественно, что опасность коррозии становится еще более значительной, если вместо обработки песком очистку производят свинцовой дробью; в этих случаях к остаткам окалина добавляются частицы свинцовой дроби. Поэтому обработка дробью не рекомендуется или во всяком случае неизбежно после такой обработки требуется кислотное травление и заключительная «пассивация» в сильной кислоте, преимущественно в азотной.

Выбор материала для кислотных ванн представляет довольно сложную задачу. Для сернокислотных ванн можно применить керамические чаны или чаны из специального остеклованного кирпича, деревянные или бетонные, покрытые свинцом, или асфальтовой массой. Кроме того, применяют некоторые производные резины, например, «вулканит», а также некоторые нержавеющей стали типа 20-25-4.

Для ванн, содержащих азотную кислоту с добавкой плавиковой или соляной кислоты можно применить те же материалы, за исключением освинцованных чанов и всех керамических материалов на основе кремния, которые разъедаются плавиковой кислотой.

Для щелочных ванн можно применить сталь, но при этом нужно учесть возможность электролиза в местах наиболее близких к аноду.

В зависимости от характера кислоты, ее концентрации и температуры можно применять нержавеющие стали типа 18-8+Мо или 20-25-4 для изготовления различных приспособлений, корзин, прокладок и т. д.

И. ПОЛИРОВКА. ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА

Изделия из нержавеющей стали часто применяют непосредственно после травления, но в некоторых случаях требуется дополнительная полировка. Способ полировки не отличается существенно от способа, применяемого для обычных сталей, но при полировке нержавеющей стали необходимо принять ряд мер предосторожности. В основном, они состоят в тщательном обезжиривании и промывке поверхности. Необходимо перед полировкой очистить поверхность от всех видимых дефектов, особенно в зоне сварки. Это производится с помощью мягкого бакелитового круга, вращающегося со скоростью 40—45 м/сек. При этой подготовке и при всех операциях окончательной обработки важно удалить абразивные частицы, которые могут принести с собой следы железа; рекомендуется применять специальные шлифовальные круги и специальное оборудование для обработки нержавеющей стали, тщательно избегая попадания опилок или железной пыли на поверхность стали.

Механическая полировка производится обычным способом. После черновой обработки на круге начинают полировать все более и более тонкими абразивами; обработка каждым последующим абразивом (по зернистости) — производится в направлении, перпендикулярном предыдущей обработке. Полировку производят фетровыми, льняными и хлопчатобумажными дисками, смазанными специальными пастами на основе окислов хрома или алюминия. Эти операции производят с немного большей скоростью, доходящей до 50—60 м/сек.

В последние годы все шире применяется электролитическая полировка. Принцип этого метода был открыт Жаке.

Обычно применяют ванны двух типов. Первые имеют низкое сопротивление, причем работают при малом напряжении и сравнительно повышенной температуре; они состоят из раствора фосфорной или серной кислоты:

А. 44% фосфорной кислоты, 40% серной, 6% хромовой, 6% воды.

Полировку производят при 50° при плотности тока 50 а/дм² в течение одного часа.

Б. 20% серной кислоты, 55% лимонной, 25% воды.

Полировку производят при 85° с плотностью тока от 10 до 25 а/дм² в течение пяти минут.

Ванны второго типа содержат электролиты с высоким сопротивлением и работают при повышенном напряжении и низкой температуре; например, ванны, содержащие хлорную кислоту. Например, применяют 75%-ный водный раствор хлорной кислоты при плотности тока порядка 50 а/дм²; в ванне поддерживают температуру окружающей среды с помощью соответствующей охлаждающей системы; продолжительность полировки не превышает 5 мин.

Применение хлорнокислотных ванн очень распространено в лабораториях, но ограничено в промышленности, из-за образования газов и опасности взрыва. Можно принять необходимые меры предосторожности, благодаря которым этот способ не будет представлять какой-либо опасности. Иногда в ванны добавляют органические вещества для уменьшения склонности к точечной коррозии. Устанавливают строго определенные режимы электролитической полировки; это особенно касается плотности тока, которая всегда должна превышать некоторое предельное значение, ниже которого начинается электролитическое травление. Выше этого предельного значения, наоборот, полировка производится быстро и хорошо.

Электролитическая полировка обладает тем преимуществом, что в результате получают поверхность с высокой отражательной способностью; поверхность не загрязняется остатками полировочных веществ, потери металла очень малы. Наконец, при полировке сварных конструкций обнаруживаются дефекты сварки, что облегчает контроль. Но, с другой стороны, необходимо иметь хорошо предварительно шлифованную поверхность; дефекты, включения и глубокие царапины не могут быть удалены при электролитической полировке.

Кроме того, детали, подвергнутые сильной деформации, при электролитической полировке дают шероховатую поверхность, а сварные швы, которые можно сделать невидимыми при механической полировке, резко выявляются при электролитической. Наконец, этим способом нельзя получить зеркальной полировки [20].

Ванны для электрополировки могут быть изготовлены из любых материалов, покрытых свинцом или нержавеющей сталью. Катоды обычно делают из меди или свинца. Их форма должна соответствовать форме полируемых деталей, чтобы обеспечить

правильное распределение тока. Расстояние между анодом катодом должно составлять несколько сантиметров.

Окончательная обработка. Независимо от состояния поверхности готовых изделий из нержавеющей стали (механически обработанная поверхность, протравленная или полированная) чтобы обеспечить максимальную коррозионную стойкость, необходимо принимать определенные меры по окончательной отделке. Изделия должны быть обезжирены промывкой в органических растворителях, затем в мыльной воде и, наконец, после промывки чистой водой, высушены. Ржавые участки необходимо полностью удалить промывкой 10%-ным раствором лимонной кислоты.

Никогда не следует применять для очистки металлических щетки. Необходимо помнить, что любые частицы железа на поверхности нержавеющей стали, как и любые остатки окислов, нижние слои которой содержат металлическое железо, могут вызвать образование ржавчины. В большинстве случаев коррозия нержавеющей стали в условиях, когда она должна проявлять нормальную стойкость, происходит в связи с наличием подобных загрязнений поверхности металла. В частности, существенное улучшение, создаваемое пассивацией, обусловлено устранением этих загрязнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Colombier, *Métallurgie du fer*, 1948, vol. I, Dunod.
2. L. Colombier, *Rev. Métal.*, 1948, v. 45, p. 374.
3. Houdremont, *Handbuch der Sonderstahlkunde*, 2. Auf. S. 554.
4. *Journal of Metals*, nov. 1951.
5. *Iron Age*, 19 march, 1953, p. 129—133.
6. Zappfe, *Stainless Steels*.
7. E. L. Francis, *Carnegie Memoirs. Iron and steel Institute* XXII 1934, p. 47—63.
8. Zappfe, *Stainless Steels*.
9. Krivobok et Sachs, *Forming of austenitic chromium-nickel stainless steel* (publié par «The International Nickel Co»).
10. Krivobok et Sachs, loc. cit. et Puel: «Aciers inoxydables au nickel chrom austéniques 18-8» (Centre l'Information du Nickel).
11. Krivobok et Sachs, Loc. cit.
12. Cette étude de l'usinage des aciers inoxydables s'inspire largement la brochure «Aciers inoxydables au nickelchrome austénique 18-8. II. Propriétés générales. Mise en oeuvre», éditée par le Centre d'Informations du nickel et où figure l'exposé le meilleur et le plus complet que nous ayons trouvé sur cette question.
13. Zappfe, loc. cit.
14. E. Van Hambach, *Machining stainless steels* «Steel», 30 sept. 1950, cité par Centre d'information du nickel, loc. cit.

- Centre d'information du nickel, loc. cit. et *Metals Handbook*, 1948, p. 68.
- L. Evans, *Journ. of Ir. and St. Inst.*, 1944, v. 149, p. 275.
- High Temperature steels and alloys for gas turbines, Symposium The Steel Institute, Jul., 1952, p. 225—232 and 337—342.
- Granjon, *Rev. Métal.*, avril 1954, p. 221—232.
- Legue Bergh, *Jenrkontor Ann.*, 1948, v. 132, № 6, p. 213—220.
- A. Charlesworth, *L. Electrodeposition techn. soc.*, 1950, v. 25, № 2.

123376

БИБЛИОТЕКА
Запорожского
машиностроительного
института

15334
Редактор издательства *Е. Н. Берлин*
Технический редактор *П. Г. Ислентьева*

Сдано в производство 27/III 1958 г.
Подписано в печать 19/IX 1958 г.
Бумага 60×92¹/₁₆—15 бум. л.=30 печ. л.
Уч.-изд. л. 29

Т-08687

Тираж 6000

Заказ 281

Цена 22 р. 30 к.

Типография *Металлургиздата*,
Москва, Цветной б., 30