



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

**Е. А. УЛЬЯНИН
Т. В. СВИСТУНОВА
Ф. Л. ЛЕВИН**

**ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ
СПЛАВЫ**

УДК 640.191(08) : 669.245'28'.018.8

Редакционная коллегия серии: Ф. Ф. Ажогин, П. А. Акользин,
Я. М. Колотыркин, Ю. Н. Михайловский, В. М. Новаковский,
В. С. Синяевский, Н. Д. Томашов, Е. А. Ульянин, М. Н. Фокин

Рецензент: проф. докт. техн. наук И. А. Степанов

УДК 640.191(08) : 669.245'28'.018.8

Высоколегированные коррозионностойкие сплавы. Ульянин Е. А.,
Свистунова Т. В., Левин Ф. Л. М.: Металлургия, 1987.
(Защита металлов от коррозии) 88 с.

Описаны основные служебные и технологические свойства наиболее употребляемых в промышленности коррозионностойких сплавов на основе железа и никеля. Рассмотрены выбор коррозионностойких сплавов для различных условий работы, режимы термической обработки указанных сталей и сплавов.

Для инженерно-технических работников и специалистов различных отраслей промышленности. Ил. 36. Табл. 18. Библиогр. список: 10 назв.

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Евгений Александрович УЛЬЯНИН
Тамара Васильевна СВИСТУНОВА
Феликс Львович ЛЕВИН

ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ

Редактор издательства Е. Н. Ставицкая
Художественный редактор Ю. И. Смурыгин
Технический редактор Г. Б. Жарова
Корректор В. М. Гриднева

ИБ № 2979

Сдано в набор 24.11.86. Подписано в печать 13.03.87. Т-09415. Формат бумаги 84×108^{1/32}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 4,62. Усл. кр.-отг. 4,83. Уч.-изд. л. 5,17. Тираж 9400 экз.
Заказ № 359. Цена 25 к. Изд. № 1445

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Областная книжная типография
320091, Днепропетровск, ул. Горького, 20

У 2704070000—119 84—87
040(01)—87

© Издательство «Металлургия». 1987

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
1. Физико-химические свойства некоторых чистых металлов .	5
2. Сплавы на основе железа	11
Состав, структура, коррозионная стойкость	11
Коррозионностойкий сплав ХН32Т	23
Сплавы для работы в сернокислотных средах	26
Высокопрочный коррозионностойкий сплав 03ХН40МТЮБР .	33
Структурно-стабильный коррозионностойкий жаропрочный сплав ХН40МБ	37
Зарубежные высоколегированные сплавы на основе железа .	42
3. Сплавы на основе никеля	44
Сплавы на основе системы Ni—Mo	44
Сплавы на основе системы Ni—Cr	59
Сплавы на основе системы Ni—Cr—Mo	68
Сплавы на основе никеля за рубежом	83
Библиографический список	88

ПРЕДИСЛОВИЕ

XVII съезд КПСС указал на необходимость ускоренного развития машиностроения, в том числе химического и нефтяного. В целях ускоренной химизации народного хозяйства намечено увеличить в 1,3—1,5 раз выпуск оборудования и технологических линий повышенной единичной мощности для производства карбамида, синтетических каучуков, белково-витаминных концентратов; расширить выпуск целлюлозно-бумагоделательного, лесохимического и многого другого оборудования, работающего в контакте с высокоагрессивными средами.

Ускорение химизации народного хозяйства означает также форсирование процессов в химической индустрии за счет повышения температур, давлений, скоростей потоков и концентрации агрессивных компонентов, участвующих в реакциях.

В связи с этим все большую роль в народном хозяйстве будут играть конструкционные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью. Высоколегированные коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля являются одними из наиболее стойких в агрессивных средах конструкционных материалов, получивших достаточно широкое распространение в технике [1—4].

Несмотря на высокую стоимость, применение их в химической промышленности экономически вполне обосновано, так как обеспечивает длительный ресурс работы сложного и дорогого технологического оборудования.

В предлагаемой книге описаны служебные и технологические свойства материалов, которые по ГОСТ 5632—72 относятся к сплавам на железоникелевой (сумма железа и никеля более 65%) и никелевой основах (содержание никеля не менее 55%).

По сравнению с обычными коррозионностойкими сталями получение металлопродукции и изготовление металлоизделий из сплавов на основе железа и никеля связаны с рядом особенностей, которые в целом свидетельствуют, что технология их передела в условиях металлургического и машиностроительного производств более сложна и требует применения специальных приемов при выплавке, формообразовании, сварке и других операциях.

Таким образом, описание коррозионностойких конструкционных материалов, используемых в современной технике, было бы далеко не полным без упоминания о коррозионностойких сплавах на основе железа и никеля. Этим и вызвана необходимость публикации данной брошюры.

Брошюра состоит в основном из двух разделов — коррозионностойкие сплавы на основе железа и на основе никеля; этим разделам предшествует небольшая глава, в которой описаны свойства чистых компонентов, составляющих эти сплавы.

Авторы благодарны докт. техн. наук И. А. Степанову за ценные замечания, сделанные им при рецензировании книги.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим физико-химические свойства железа и никеля, составляющих основу высоколегированных коррозионноустойчивых сплавов, а также хрома и молибдена, являющихся основными легирующими элементами в этих сплавах.

Железо

В твердом состоянии железо существует в трех модификациях. Ниже 911°C железо находится в α -модификации с о.д.к. решеткой и периодом решетки 0,28606 нм, выше этой температуры существует γ -модификация железа с г.д.к. решеткой и периодом 0,3645 нм, которая при 1392°C вновь претерпевает аллотропическое превращение в высокотемпературную δ -модификацию с о.д.к. решеткой, устойчивой вплоть до температуры плавления железа (1539°C). Превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ при охлаждении сопровождается увеличением объема. Меньшая плотность α -Fe по сравнению с γ -Fe способствует повышению значений коэффициентов диффузии. До 768°C железо магнитно; при 768°C (точка Кюри) происходит переход в парамагнитное состояние.

Механические свойства чистого железа при 20°C составляют: $\sigma_B = 250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 120$ МПа, $\delta = 50\%$, $\psi = 85\%$. Основные физические и механические свойства железа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные физические и механические свойства железа, никеля, хрома, молибдена

Металл	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кпл}, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$, при 0—100°C	$\lambda \cdot \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	$\rho \cdot 10^6$, Ом·см	$d, \text{г}/\text{см}^3$	НВ	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$E, \text{ГПа}$
Железо .	1539	2880	11,7	0,71	10	7,86	70	200	40	210
Никель .	1453	3080	13,5	0,61	7,2	8,9	73	450* ¹⁾	50	210
Хром . .	1878	2469	6,2	0,66	12,9	7,2	100	281* ²⁾	0	250
Молибден	2625	4800	5,0	1,42	5,7	10,2	220	370* ³⁾	—	330

*¹⁾ Отожженный никель марки НП4. *²⁾ Рекристаллизованный подвидный хром. *³⁾ Молибден (0,01% С), литой вакуумно-дугового переплава.

Нормальный равновесный потенциал образования двухвалентных и трехвалентных ионов железа составляет $-0,44$ В, $-0,036$ В соответственно. Железо легко пассивируется в кислородной атмосфере, на воздухе железо также пассивируется, при этом потенциал принимает положительные значения.

Анодная поляризационная кривая железа характерна для пассивирующихся металлов (рис. 1) [1]. Критический ток пассивации, соответствующий потенциалу 0,46 В, составляет 0,2 А/см², началу пассивного состояния отвечает потенциал 0,48 В; ток пассивации равен $7 \cdot 10^{-6}$ А/см². Из рис. 1 следует, что, несмотря на ярко выраженную способность железа к пассивации, в пассивном состоянии ток растворения у железа выше, чем у никеля, и значительно (на 2—3 порядка) выше, чем у хрома и молибдена. Этот факт объясняет необходимость легирования железа этими элементами для повышения его коррозионной стойкости. Так, введение в сталь 12% Cr* переводит ее в класс коррозионностойких.

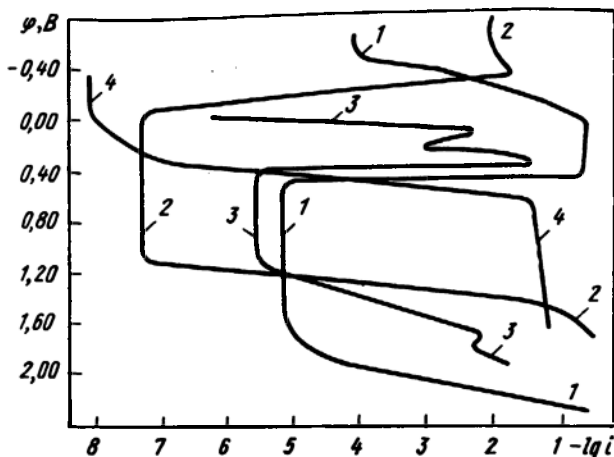


Рис. 1. Скорость растворения железа (1), хрома (2), никеля (3) и молибдена (4) в 1 н. H₂SO₄ при 20 °С

Скорость коррозии железа или малоуглеродистой стали в атмосферных условиях сильно зависит от влажности воздуха и присутствия в нем агрессивных примесей, например SO₂, Cl₂, H₂S, NH₃ и др. В районах с сухим теплым климатом и достаточно чистой атмосферой скорость коррозии железа довольно низка (0,01—0,04 мм/год). В промышленной загрязненной атмосфере с повышенной влажностью скорость коррозии железа составляет 0,1—0,3 мм/год, а в промышленных приморских районах или полосе морского прибоя 0,2—0,6 мм/год. В пресной воде скорость коррозии железа составляет 0,01—0,07 мм/год в зависимости от жесткости, содержания кислорода и температуры; в морской воде она возрастает до 0,15—0,20 мм/год.

Малые добавки меди (до 0,20%), фосфора (до 0,10%) и хрома (0,2—0,5%) повышают коррозионную стойкость железа и малоуглеродистых сталей в атмосферных условиях, что используется на практике. Железо устойчиво в разбавленном аммиаке при невысоких температурах и в концентрированном четыреххлористом углеводе до температуры кипения. В кипящих растворах щелочей и особенно в расплавах железо неустойчиво. Оно активно корродирует

* Здесь и далее проценты даны по массе.

в растворах кислот (минеральных и органических), особенно с повышением температуры.

Железо является металлом с высоким запасом пластичности в холодном и горячем состояниях, что позволяет деформировать его и малоуглеродистые стали в широком диапазоне температур. Вместе с тем для о.ц.к. α - и δ -Fe характерна склонность к хладноломкости. Температура хрупко-вязкого перехода существенно зависит от содержания прежде всего углерода, азота и фосфора, а также других примесных и легирующих элементов.

Никель

Для никеля характерно сочетание высокой коррозионной стойкости во многих агрессивных средах с высокими механическими свойствами, а также хорошей обрабатываемостью в горячем и холодном состояниях. Благодаря этому никель является важным легирующим элементом, а в ряде случаев — основой коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных сплавов. В нем способны растворяться в большом количестве такие элементы, как молибден и хром.

Никель существует в двух модификациях: β -Ni с г.ц.к. решеткой и α -Ni с г.п. решеткой, которую удается получить только путем электролиза (при вакуумной дистилляции). Никель ферромагнитен выше 357°C , ниже этой температуры он становится парамагнитным. Его свойства существенно зависят от содержания таких примесей, как углерод, сера, фосфор, кислород.

В электрохимическом ряду напряжений никель активнее водорода. Нормальный равновесный потенциал образования двухвалентных ионов никеля равен $-0,25\text{ В}$ (см. рис. 1), стационарный потенциал в 0,5 н. растворе NaCl составляет $-0,02\text{ В}$. Он термодинамически устойчив в нейтральных и умеренно щелочных растворах. Скорость коррозии никеля зависит от природы и концентрации компонентов раствора, особенно анионов, электродного потенциала.

Никель пассивируется во многих водных растворах в широкой области значений pH. В кислых средах область пассивации составляет 0,5 В. Пассивация никеля в 1 н. H_2SO_4 наступает в результате адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов с кислородом воды и образования поверхностного слоя оксидной пленки NiO толщиной несколько нанометров. В щелочных растворах пассивация происходит благодаря формированию монослоя $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В соляной кислоте никель не пассивируется.

Пассивируемость никеля повышают хром, кремний, олово, титан, алюминий, железо в присутствии хрома. Добавки меди и молибдена сдвигают электрохимический потенциал коррозии никеля в положительную сторону.

Питтинговая коррозия возникает на никеле лишь в средах, содержащих хлориды. Стойкость никеля к питтинговой коррозии зависит от его чистоты. Примеси снижают коррозионную стойкость никеля, например в серной кислоте. Это в первую очередь относится к углероду, кремнию, фосфору и сере. Никель, содержащий 0,005% С, корродирует в газообразном фтористом водороде значительно медленнее никеля, содержащего, %: С 0,050; Si 0,0024; O_2 0,0017. При этом никель подвержен межкристаллитной коррозии (ММК), так как после испытания при 550°C , 120 ч во фтористом водороде наблюдается коррозия глубиной 0,03—0,05 мкм, тогда как у никеля, содержащего 0,005% С, она отсутствует.

Никель исключительно стоек:

а) в горячих и холодных щелочных и нейтральных растворах солей (карбонаты, нитраты, сульфаты, хлориды, ацетаты);
б) в разбавленных неокислительных неорганических и органических кислотах при низких или средних температурах, причем стойкость в неаэрированных растворах выше. Серная кислота наименее агрессивна для никеля — в неаэрированной 20%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре $v_{кор} < 0,1$ мм/год. Соляная кислота действует на никель довольно сильно, но в неаэрированном 5%-ном растворе HCl никель можно использовать до $55^\circ C$. Никель устойчив лишь в слабых растворах азотной кислоты концентрацией менее 0,5% при $20^\circ C$ и ниже;

в) в контакте с сухим хлором, хлористым водородом, фтором и фтористым водородом до $540^\circ C$, с сухим диоксидом серы до $320^\circ C$; в гидрооксидах натрия и калия до $350^\circ C$;

г) скорость коррозии никеля в атмосфере, содержащей загрязняющие вещества, в значительной степени определяется относительной влажностью. Существенно повышают скорость коррозии никеля SO_2 и Cl_2 , тогда как NH_3 замедляет ее, а H_2S и O_3 влияют незначительно.

Никель не стоек в окислительных кислотах (HNO_3 , HNO_2), в растворах окислительных солей ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $K_2Cr_2O_7$), в аэрированных аммиачных растворах, в гипохлоридах щелочных металлов и в восстановительных средах, содержащих серу при температурах выше $315^\circ C$.

Никель хорошо деформируется в горячем и холодном состоянии любыми методами. Технологическая пластичность его высока при температурах более $900^\circ C$. Временное сопротивление деформированного и отожженного при $1000^\circ C$ никеля при $20^\circ C$ составляет 380—400 МПа.

Для β -никеля характерна низкая чувствительность предела текучести к изменению температуры и сохранению высокой пластичности, а также большая способность к упрочнению при низких температурах. Относительное сужение никеля монотонно возрастает с ростом температуры. Даже в области отрицательных температур пластичность никеля при $600^\circ C$ зависит от содержания в нем примесей. С увеличением в никеле кислорода и серы возрастает его межзеренная хрупкость. При этом концентрация серы на границах в 800—1000 раз выше, чем в объеме зерна. Добавление к никелю нескольких процентов железа уменьшает его относительное сужение и удлинение при $800^\circ C$ в 1,2—2,5 раза.

Молибден

Для молибдена характерны высокие значения температуры плавления ($2625^\circ C$), прочности при высоких температурах и коррозионной стойкости. Поэтому молибден является одним из наиболее важных легирующих элементов, а также основой коррозионно-стойких и жаропрочных сплавов.

Нормальный равновесный потенциал образования трехвалентных ионов молибдена равен $-0,20$ В, стационарный потенциал значительно положительнее и зависит от окислительных условий среды. Для спокойного (аэрированного) 0,5 н. раствора $NaCl$ он равен $+0,1$ В, а в 0,1 н. растворе щелочи, где оксидная пленка на молибдене не устойчива, он снижается до $-0,23$ В.

Молибден относится к легко пассивирующимся металлам. По сравнению с другими пассивирующимися элементами (Cr, Fe, Ni

и др.) молибден чрезвычайно легко подвергается пассивации в водных средах. Даже в контакте с кислыми неокислительными средами его потенциал коррозии ($\Phi_{кор}$) находится в области перепассивации (см. рис. 1).

Скорость растворения молибдена в пассивном состоянии чрезвычайно низка и составляет в 1 н. H_2SO_4 и 1 н. HCl при $22^\circ C$ $5,7 \cdot 10^{-5}$ г/(м²·ч) или $8 \cdot 10^{-8}$ А/см². Ионы Cl^- заметного влияния на скорость растворения не оказывают. Пассивное состояние молибдена объясняется присутствием защитной оксидной пленки Mo_2O или MoO .

Молибден обладает высокой коррозионной стойкостью в неокислительных средах и щелочных расплавах в широком интервале температур и концентраций. Он практически не взаимодействует с холодными и горячими плавиковой, уксусной кислотами любых концентраций, а также с растворами соляной и серной кислот при комнатной температуре. Скорость коррозии молибдена в растворах кипящей соляной кислоты всех концентраций не превышает 0,025 мм/год. В кипящих растворах серной кислоты молибден весьма стоек (скорость коррозии $< 0,025$ мм/год) до 65%-ной концентрации, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты скорость коррозии молибдена резко возрастает. При $190^\circ C$ (в автоклавах) молибден начинает интенсивно растворяться при концентрации серной кислоты выше 80%, а при $250^\circ C$ — выше 30%.

Молибден не стоек в окислительных средах. Присутствие в кислоте даже небольших добавок окислителей приводит к резкому снижению его коррозионной стойкости. Так, при добавлении к 10—20%-ной HCl 0,5% $FeCl_3$ скорость коррозии молибдена возрастает в 100 раз. Молибден легко растворяется в царской водке и смесях кислот $HF + HNO_3$ и $H_2SO_4 + HNO_3$, устойчив в расплавах натрия до $1500^\circ C$, висмута до $1427^\circ C$, свинца до $1100^\circ C$, лития и калия до $900^\circ C$.

Однако он быстро разрушается в расплавленном олове, цинке, алюминии и железе, не стоек в расплавах щелочей и окисляющих солей, например $NaNO_3$.

Молибден взаимодействует с хлором при температурах выше $250^\circ C$, с бромом — выше $450^\circ C$, а с фтором — выше $20^\circ C$, с фосфором молибден не реагирует совсем. При высоких температурах молибден реагирует с углеродом и углеводородами, образуя карбиды, и с кремнием, образуя силициды.

Молибден и его сплавы в литом состоянии обладают малым запасом пластичности, поэтому их первичная обработка связана со значительными трудностями. Правильно выбранные режимы первичной деформации молибденовых сплавов определяют качество получаемой продукции. Для молибдена, имеющего о.ц.к. решетку, характерны быстрое увеличение предела текучести при понижении температуры и переход от вязкого к хрупкому разрушению. Особенностью молибдена является то, что для него температура хрупко-вязкого перехода близка к комнатной. Чистота молибдена наиболее сильно влияет на температуру хрупко-вязкого перехода и в меньшей степени на прочностные свойства.

Прочность молибдена технической чистоты (0,01% С) невелика: временное сопротивление при 20, 1000 и $2000^\circ C$ составляет соответственно 360—400, 70 и 12 МПа. Резкое падение прочностных характеристик наблюдается при температурах выше $400^\circ C$. При этом происходит значительное возрастание характеристик пластичности, что обусловлено переходом металла при этих температурах из хруп-

кого состояния в пластичное. На кривых зависимости характеристик пластичности от температуры наблюдается второй интервал резкого снижения их значений в области 1650—1700 °С. Это явление носит название горячей хрупкости.

Хром

Наиболее стабильной из трех возможных модификаций хрома (α ; β и γ) является α -модификация, имеющая о.ц.к. решетку. Основные физические и механические свойства хрома приведены в табл. 1.

Хром характеризуется высокой температурой плавления, высокой способностью к пассивации и высоким сопротивлением окислению. Сталям и сплавам, в состав которых входит хром, также передаются эти свойства. Поэтому хром является основным легирующим элементом коррозионноустойчивых, жаростойких и жаропрочных сплавов.

Хром имеет большое сродство к кислороду, азоту и углероду. Растворимость в нем азота при 1200 °С составляет $8,71 \cdot 10^{-2} \%$, при 649 °С она становится $< 10^{-4}$; растворимость кислорода при 1200 и 928 °С составляет всего $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $10^{-4} \%$ соответственно.

Нормальный равновесный потенциал образования трехвалентных ионов хрома для процесса $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$ равен $-0,74$ В. В 3%-ном растворе NaCl в результате пассивации потенциал сдвигается в положительную область до значения $+0,23$ В. В активном состоянии хром переходит в раствор в виде двухвалентных ионов. Пассивность хрома объясняется присутствием на его поверхности оксидной пленки Cr_2O_3 . Восстановление данного оксида до двухвалентного приводит к катодной активации хрома, а окисление до шестивалентного — к анодной активации (см. рис. 1).

Хром устойчив в окислительных средах благодаря явлению пассивации. Например, концентрированные азотная, фосфорная, хлорноватая, хлорная кислоты образуют на хrome оксидную пленку, приводя к его пассивности. При 20 °С на хром не действуют дымящая азотная кислота и царская водка. Хром не устойчив в восстановительных средах, содержащих хлор-ионы.

С безводными галогенами, хлористым и фтористым водородом хром реагирует. Водные растворы плавиковой и соляной кислоты, бромистого и иодистого водорода растворяют хром так же, как и разбавленная серная кислота. При растворении хрома в разбавленной серной кислоте выделяется водород, а при растворении в кипящей концентрированной серной кислоте — диоксид серы SO_2 . На воздухе хром устойчив даже в присутствии примесей H_2S , O_2 и CO_2 . При повышенных температурах на хром действуют едкие щелочи, но на него не влияют расплавленные карбонаты щелочных металлов.

Для хрома, как и для всех металлов с о.ц.к. решеткой, характерны возрастание прочности с понижением температуры ниже комнатной, а также переход при определенной температуре от хрупкого разрушения к вязкому.

Механические свойства нелегированного хрома при 20 °С составляют $\sigma_b = 82,5$ МПа, $\delta = 0\%$ после обработки давлением и рекристаллизации и $\sigma_b = 280$ МПа и $\delta = 14\%$ после обработки давлением при 1595 °С.

Температура хрупко-вязкого перехода является главным показателем пластичности материала. Сильное влияние на эту температуру оказывают такие факторы, как чистота хрома, состояние его

поверхности, режимы термомеханической обработки и т. д. Температура перехода возрастает с увеличением содержания азота в растворе. Так, для хрома, прокатанного при 700 °С и содержащего 0,002; 0,0026 и 0,1% N₂, температура хрупко-вязкого перехода составляет -60, -137 и -260 °С соответственно. Углерод и сера охрупчивают хром в результате образования хрупких слоев по границам зерен. Водород и кислород оказывают не столь существенное влияние на температуру перехода.

2. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Промышленные коррозионностойкие сплавы на основе железа относятся главным образом к системе Fe—Cr—Ni. Их отличают высокая коррозионная стойкость, окислительная стойкость, жаропрочность, хладостойкость, особые физические свойства [3].

Состав, структура, коррозионная стойкость

На рис. 2 приведены изотермические разрезы тройной системы Fe—Cr—Ni при 1200, 1000, 900 и 650 °С, а на рис. 3 — положение фазовых областей сталей (до 0,1% С) при комнатной температуре после закалки. При 1200—1000 °С сосуществуют γ - и α -твердые растворы. С уменьшением температуры от 1200—1000 до 900 °С вместо однофазных γ или α образуется двухфазная область $\alpha + \gamma$. При 650 °С двухфазные области $\sigma + \gamma$, $\alpha + \gamma$ еще более увеличиваются (см. рис. 2). На рис. 3 показаны области составов со стабильным (A_c) и метастабильным (A_m) аустенитом, распадающимся как при охлаждении до более низких температур, так и вследствие карбидообразования при нагреве.

Для предотвращения выделений карбидов хрома снижают содержание углерода в сплавах, производят быстрое охлаждение из области γ -твердого раствора либо вводят титан, ванадий, ниобий или цирконий для связывания углерода в более устойчивые карбиды.

Сплавы системы Fe—Cr—Ni приобретают способность к дисперсному твердению при легировании титаном и алюминием. При этом образуются интерметалли-

ческие соединения, например Ni_3Al (γ' -фаза), Ni_3Ti (η -фаза), играющие основную роль в процессах дисперсионного твердения высоколегированных сплавов. Титан сужает область существования Ni_3Al . Хром, молибден и кобальт уменьшают растворимость алюминия и титана в γ -фазе. Ниобий в небольших количествах растворяется в γ' -фазе типа $Ni_3(Ti, Al)$, образуя соединение $Ni_3(Ti, Al, Nb)$. При содержании ниобия 4% и более

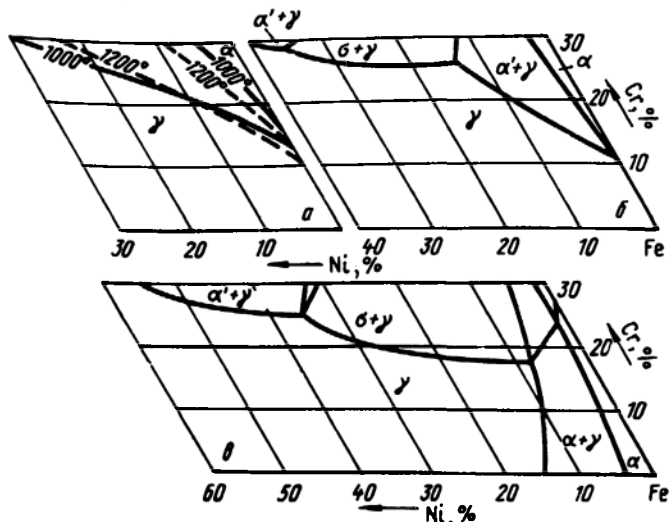


Рис. 2. Изотермические разрезы системы Fe—Cr—Ni при 1200 (а, пунктирные линии), 1000 (а, сплошные линии), 900 (б) и 650 °С (в)

он образует самостоятельную фазу Ni_3Nb . Многокомпонентные системы на основе железа, хрома и никеля при легировании кремнием, кобальтом, молибденом, вольфрамом, ниобием, азотом способны образовывать сложные интерметаллические соединения — фазы σ , κ , μ , Лавеса, ζ .

Коррозионная стойкость сплавов Fe+Cr+Ni зависит от содержания никеля (рис. 4). Результаты испытаний в пароводяной смеси при 300 °С свидетельствуют, что скорость общей коррозии сначала возрастает с повышением содержания никеля с 10 до 15%, достигая максимума, затем уменьшается при концентрации никеля 25 и 35% и достигает минимальных значений при 45% Ni. Дальнейшее увеличение содержания никеля до 65 и 77% нецелесообразно, так как вызывает последующее

увеличение скорости коррозии. Наличие оптимального содержания никеля (в данном конкретном случае 45%) подтверждается и зависимостью коррозионных потерь от продолжительности испытания. В течение всего исследуемого периода испытаний сплав X17H45 имел минимальные коррозионные потери, а сплав X17H15 максимальные.

Положительное влияние на устойчивость сплавов против общей коррозии в пароводяной смеси оказывает легирование кремнием и молибденом. Увеличение содержания кремния или молибдена до 5% сводит к минимуму потери от общей коррозии даже в сплаве X17H15.

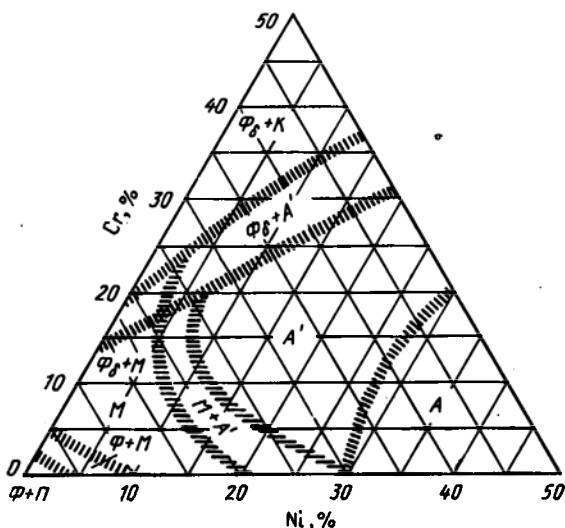


Рис. 3. Положение фазовых областей в системе Fe—Cr—Ni при 0,1% C после закалки с 1200 °C

Изучение состава оксидных слоев в сплавах, содержащих 17% Cr и 15—77% Ni, показало, что с увеличением концентрации никеля толщина оксидной пленки на поверхности металла уменьшается в 2—3 раза, при этом на поверхности сплавов, содержащих более 35% Ni, образуется тончайший слой практически чистого никеля, под которым находится обедненный никелем оксидный слой. Сплав Fe+17% Cr+35% Ni+5% Si имел оксидный слой минимальной толщины.

Ф. Л. Левин с соавторами исследовали влияние ниобия, кремния, марганца, азота, алюминия, хрома, воль-

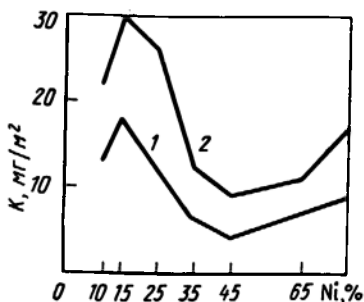


Рис. 4. Зависимость коррозионной стойкости сплавов Fe+Ni+17% Cr от содержания никеля при продолжительности испытаний 1 (1) и 4 мес (2)

фрама и молибдена на склонность к МКК сплавов типа X20H40 (~0,03% C). Сплавы подвергали аустенитизации с температуры 1000°C и длительным (до 5000 ч) провоцирующим нагревам в интервале 500—900°C. Испытания проводили в кипящем растворе по методу АМ (ГОСТ 6032—84). О склонности к МКК судили по появлению поперечных тре-

щин после изгиба образцов на угол 90°. Выявлено, что повышение температуры аустенитизации до 1200°C вызывает склонность к МКК даже при содержании углерода 0,02%. С увеличением содержания кремния от 0,1 до 2,5% время до возникновения МКК практически не изменилось (40 ч при 600°C), однако глубина ее проникновения возросла.

У сплавов типа X20H40 (0,03% C), легированных азотом, склонность к МКК проявляется только при температурах менее 600°C и с увеличением содержания азота уменьшается так, что при 0,2% N сплавы не склонны к МКК после выдержки при 500°C в течение 2000 ч. Увеличение содержания марганца до 12% резко снижает устойчивость сплавов типа 03X20H40 к МКК.

При содержании хрома 13,6% склонность к МКК в сплаве X13H40 (0,03% C) появляется уже после старения при 600°C, 1 ч. После выдержки более 10 ч она устраняется, однако образцы подвержены интенсивной общей коррозии. Повышение содержания хрома до 27% на порядок повышает минимальное время до возникновения МКК (1000 ч при 500°C) и позволяет полностью устранить ее при 600°C.

Алюминий (1,5—2,5%) снижает устойчивость сплавов. При 1,5% Al минимальное время до возникновения МКК составляет всего 1 ч. Области склонности для сплавов, содержащих 2,5% Al и 12,7% Mn, практически совпадают, что свидетельствует о более опасном влиянии алюминия по сравнению с марганцем.

Вольфрам и молибден положительно влияют на устойчивость высоконикелевого сплава X20H40 (0,03% C)

к МКК. С повышением содержания вольфрама от 3 до 8,4% склонность к МКК уменьшается. Действие молибдена еще более эффективное. При 3% Мо МКК имеет место в очень узкой температурно-временной области — после нагрева в течение 100—200 ч при 600 °С; при более высоком содержании молибдена МКК практически не выявляется.

Устойчивость сплавов к МКК в значительной степени определяется содержанием никеля, углерода и элементов стабилизаторов, связывающих углерод в устойчивые карбиды (титан, ниобий) [4]. У нестабилизированных сплавов, содержащих 0,03% С, с повышением концентрации никеля возрастает склонность к МКК. Так, у сплавов Х20Н(12—40) (0,03% С) время, в течение которого они не склонны к МКК, составляет 120 мин при 12% Ni, 60 мин при 20% Ni и 1 мин при 40% Ni.

Если у сплава Fe+18% Cr+12% Ni стабилизация ниобием позволяет полностью исключить МКК, то у 03Х20Н35 даже при 30-кратном по отношению к углероду содержании стабилизирующих элементов этого достигнуть не удастся. При более высокой концентрации углерода (0,06—0,07%) стабилизация сплава Х20Н35 титаном мало эффективна. Наличие карбидов титана в этом случае подтверждают данные фазового анализа. Рентгеноструктурным анализом анодных осадков сплава Х20Н35, содержащего 0,02% С и 0,8% Ti, обнаружен карбид типа $Me_{23}C_6$ на основе хрома.

Образование богатого хромом карбида в сплаве со столь малым содержанием углерода указывает на весьма низкую растворимость углерода в аустените. С повышением содержания никеля растворимость углерода в аустените уменьшается, что и приводит к смещению области МКК в сторону более коротких выдержек в интервале 600—800 °С.

Коррозия под напряжением — один из часто встречающихся видов коррозионного разрушения реальных конструкций [3]. На рис. 5 показано влияние хрома и никеля на склонность сплавов к коррозионному растрескиванию (КР) в кипящем при 154 °С 42%-ном растворе $MgCl_2$. Данные приведены в виде кривых длительной коррозионной прочности. Испытания проводили по методу постоянных нагрузок.

Увеличение содержания никеля в сплавах системы Fe—Cr—Ni приводит к существенному повышению предела длительной коррозионной прочности. Для аусте-

нитных сталей типа 12X18H10 предел длительной коррозионной прочности составляет 140—160 МПа, в то время как для сплавов типа X20H34 и X20H40 он возрастает до уровня 440 и 550 МПа соответственно. С увеличением содержания никеля в этих сплавах существенно замедляется скорость распространения трещин, а время до их возникновения (инкубационный период) изменяется незначительно.

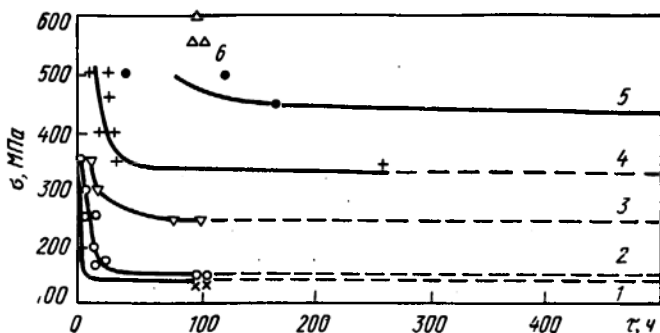


Рис. 5. Кривые длительной коррозионной прочности сплавов X18H10 (1), X17H13 (2), X16H15 (3), X20H24 (4), X20H34 (5) X20H40 (6)

На рис. 6 пределы длительной коррозионной прочности исследованных сталей и сплавов с содержанием хрома 18% и разным содержанием никеля сопоставлены с прочностными характеристиками при температуре 150°C, близкой к температуре кипения 42%-ного хлористого магния (154°C). Никель способствует незначительному увеличению предела текучести и временного

сопротивления, но вызывает существенное увеличение предела длительной коррозионной прочности.

Пределы длительной коррозионной прочности и текучести аустенитных сталей совпадают при концентрации никеля 15%. Сплавы, содержащие <15% Ni, разрушаются в коррозионной среде при $\sigma < \sigma_T$, а стали,

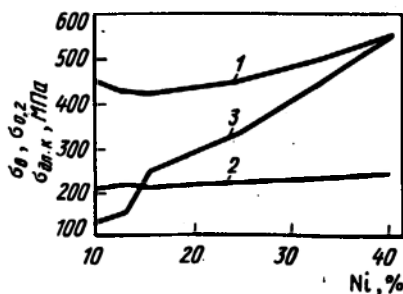


Рис. 6. Влияние концентрации никеля на временное сопротивление (1) и предел текучести (2), а также предел длительной коррозионной прочности сплава Fe+18% Cr+Ni при испытании в хлористом магнии при 154°C

содержащие $>15\%$ Ni,— при $\sigma > \sigma_t$. При содержании никеля 40% значения предела длительной коррозионной прочности и временного сопротивления исследуемого материала совпадают.

Автоклавные испытания высоконикелевых сплавов типа X17H77 ($0,03\%$ С) в перегретом паре при $550\text{—}600^\circ\text{C}$ и давлении 1000 МПа показали, что даже без приложения напряжений металл подвергается поверхностному окислению и МКК. В условиях приложения напряжений, близких к пределу текучести, сплав X17H77 ($0,03\%$ С) растрескался через 4 мес, в то время как стали 02X18H10 и 02X18H25 не разрушались в этих условиях и через 15 мес. Устойчивы к КР в перегретом паре также сплавы X17H35 и X17H40, содержащие $0,02\%$ С.

В условиях воздействия сильноокислительной азотной среды зависимость скорости коррозии от содержания никеля в сплаве носит характер, приведенный на рис. 7.

В сплавах, содержащих $<45\%$ Ni, КР в сильноокислительной среде не наблюдается. При концентрации никеля $\geq 45\%$ межкристаллитное КР имеет место при нагрузках, приводящих к пластической деформации, т. е. выше предела текучести.

Поскольку разрушение наблюдается на закаленных низкоуглеродистых сталях ($\approx 0,02\%$ С) и не связано с выделением карбидов, то можно полагать, что межкристаллитное разрушение происходит вследствие сегрегаций примесных элементов.

Испытания в дистиллированной воде при 350°C и $\sigma = 1,2 \div 1,7 \sigma_t$ показали, что в X17H35 и X17H45, испытанных в течение 9 мес, коррозионного разрушения не наблюдалось, недостаточную устойчивость имели сплавы типа X17H77.

Сплавы, содержащие $17\text{—}20\%$ Cr и $35\text{—}45\%$ Ni, устойчивы к КР в средах, содержащих ионы Cl , в сильноокислительной среде, а также в пароводяных смесях в условиях высоких нагрузок, приводящих к пластической деформации. Снижение или повышение содержания никеля уменьшает их устойчивость.

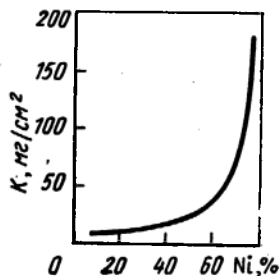


Рис. 7. Влияние концентрации никеля на коррозию сплавов Fe-17% Cr-Ni при испытании в течение 70 ч в кипящей 5 н. HNO_3 .

Механические свойства сплавов Fe+Cr+Ni с различным содержанием углерода и стабилизирующих добавок исследованы при комнатной и повышенных температурах (до 1200°C), а также после длительного старения (5000 ч) при температурах активного карбидообразования: 600, 700 и 850°C.

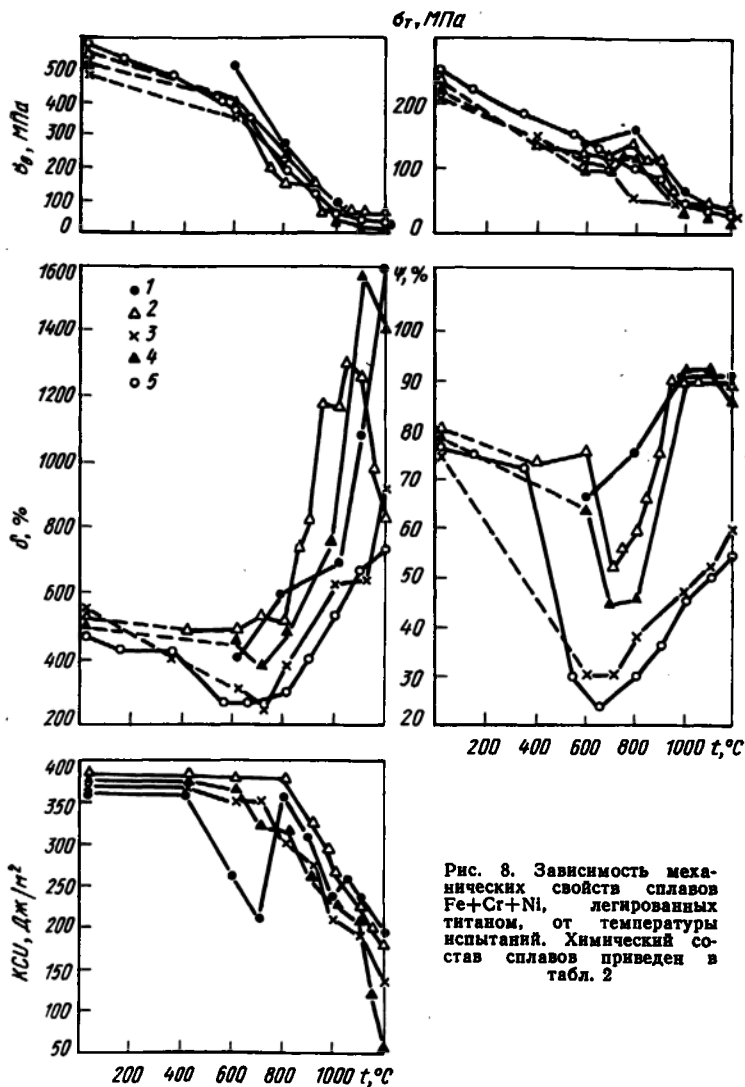


Рис. 8. Зависимость механических свойств сплавов Fe+Cr+Ni, легированных титаном, от температуры испытаний. Химический состав сплавов приведен в табл. 2

На рис. 8 показано изменение механических свойств сплава Х20Н34, легированного титаном в пределах от 0,55 до 1,35%, после закалки с 1130 °С (45 мин, охлаждение в воду) в зависимости от температуры испытания (20—1200 °С). Химический состав этих сплавов приведен в табл. 2. В закаленном сплаве, содержащем 0,03% С, увеличение концентрации титана от 0,185 до 0,87% практически не изменяет механические свойства. Эти сплавы после закалки имеют аустенитную структуру без избыточных фаз. Для сплавов, содержащих ~0,07% С, характерны более высокие прочностные свойства, чем для сплавов с 0,03% С.

Таблица 2. Химический состав опытных сплавов

Номер сплава	Содержание, %							
	С	Cr	Ni	Si	Mn	S	Ti	Ti/C
1	0,06	20,57	34,36	0,67	1,18	0,005	1,35	22
2	0,04	19,92	33,93	0,65	0,85	0,004	0,55	14
3	0,03	19,86	33,72	0,61	1,11	0,004	0,185	6,2
4	0,03	19,22	33,93	0,66	1,13	0,003	0,87	29
5	0,025	19,60	40,30	0,04	2,44	0,006	—	—

Увеличение концентрации титана от 0,55 до 1,35% незначительно уменьшает пластичность и ударную вязкость закаленного сплава Х20Н34 при 20 °С. В сплаве с 1,35% Ti с помощью фазового анализа обнаружено незначительное количество карбидов титана TiC.

По мере повышения температуры прочностные характеристики уменьшаются. Наибольшей прочностью обладает сплав с максимальным количеством углерода. При температурах 1100—1200 °С, соответствующих началу горячей пластической деформации, прочностные характеристики сплавов мало отличаются. Так, при 1200 °С временное сопротивление и предел текучести равны 15—25 МПа.

На кривых изменения пластичности наблюдается минимум при 400—800 °С, что особенно характерно для сплавов без добавок титана и с низким отношением Ti/C (6,2), т. е. недостаточно стабилизированных титаном. Относительное сужение этих сплавов уменьшается от 75 до 25—30%. Снижение пластичности в интервале

400—800 °С в меньшей степени наблюдается на сплавах, содержащих 0,03—0,04% С и 0,55—0,87% Ti, относительное сужение этих сплавов уменьшается с 80 до 50%.

В низкоуглеродистых сплавах (плавки 2—5) не наблюдается резкого снижения ударной вязкости в результате кратковременных испытаний при 700 °С. У сплава, содержащего 0,04% С и 0,55% Ti, уменьшение ударной вязкости не обнаружено до температуры испытаний 800 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °С снижает ударную вязкость до 140—170 Дж/м². У сплава, содержащего 0,06% С, при 700 °С наблюдается провал ударной вязкости, что указывает на его охрупчивание.

Испытание образцов из сплава, содержащего 0,07% С и нестабилизированного титаном, после старения в течение 5000 ч при 600, 700, 850 °С показало, что минимальные значения ударной вязкости (100 Дж/м²) наблюдаются при температуре старения 700 °С, после старения при 600 и 850 °С ударная вязкость составляет 120 и 160 Дж/м² соответственно.

Таким образом, в закаленных аустенитных сплавах типа Х20Н34 титан в исследованных пределах (0,55—1,35%) не влияет на механические свойства. Прочность при комнатной и повышенных температурах зависит от содержания углерода. С увеличением отношения Ti/C до 14 повышаются пластичность и ударная вязкость при высоких температурах, при дальнейшем увеличении отношения до 40 эти характеристики понижаются.

Старение сплавов сопровождается выделением карбидов $Me_{23}C_6$ на основе хрома и при высоком содержании титана карбидов TiC. В низкоуглеродистых сплавах имеют место отдельные выделения первичных карбонитридов титана. Максимальное охрупчивание и упрочнение наблюдается в сплавах с повышенным содержанием титана и при наличии добавок алюминия, в которых наряду с карбидами выделяется интерметаллическая фаза Ni_3Ti .

Исследовали склонность к МКК по методу АМ (ГОСТ 6032—84) промышленных высоконикелевых сплавов типа Х20Н45 после старения продолжительностью до 10 000 ч в интервале 450—750 °С в зависимости от степени холодной пластической деформации (от 5 до 25%), содержания углерода (от 0,03 до 0,07%) и отношения Nb/C (от 16 до 33).

На рис. 9 показаны области МКК в мелкозернистых (I—2 балла) и крупнозернистых сплавах в зависимости от степени холодной пластической деформации. Крупнозернистые сплавы в закаленном и деформированном состоянии более восприимчивы к МКК по сравнению с мелкозернистыми, что объясняется, во-первых, уменьшением общей протяженности границ зерен, а следовательно, увеличением плотности выделений хромистых карбидов по границам зерен, во-вторых, частичным растворением карбонитридов ниобия в процессе роста зерен при 1250 °С вместо 1050 °С и, в-третьих, большей пересыщенностью твердого раствора углеродом при температурах старения.

Холодная пластическая деформация значительно увеличивает склонность к МКК как мелкозернистых, так и крупнозернистых сплавов. В наибольшей степени вредное влияние холодной деформации на минимальное время до возникновения МКК проявляется при температуре порядка 550—600 °С. С увеличением отношения Nb/C закаленные и холоднодеформированные сплавы ведут себя по-разному. В первых склонность к МКК уменьшается по мере увеличения отношения Nb/C, а во вторых не изменяется.

Если крупнозернистый сплав, предварительно аустенизированный при 1250 °С в течение 5 ч, подвергнут вторичной аустенитизации при 1050 °С, то после старения, например, при 550 °С в течение 500 ч склонность к МКК крупнозернистого и мелкозернистого (в том числе холоднодеформированного) сплавов будет одинакова. Объясняется это тем, что при 1050 °С в результате выделения вторичных карбидов ниобия концентрация растворенного углерода в крупнозернистом сплаве сни-

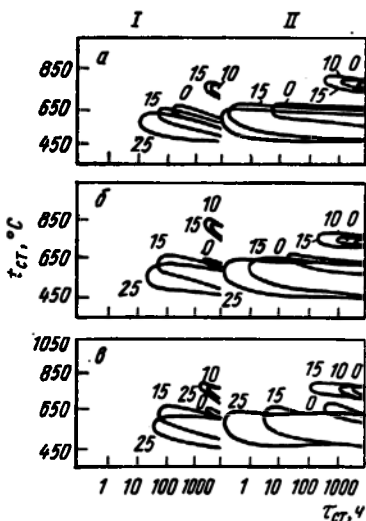


Рис. 9. Склонность мелко- (I) и крупнозернистого сплава X20H45B (II) к МКК при различных степенях холодной деформации и отношении Nb/C, равной 16 (а); 25,5 (б) и 32,6 (в). Цифры у кривых — степень деформаций (данные А. А. Назарова)

жается до уровня ее значений в мелкозернистом материале.

В интервале 700—800 °С у сплавов, подвергнутых холодной пластической деформации, отмечается склонность к МКК при высоких температурах. Это связано с выделением по границам зерен фазы, обогащенной хромом, никелем, ниобием и железом (типа ζ -фазы), которой приписывается состав, близкий к составу интерметаллида $\text{Cr}_{3,5}\text{Fe}_{3,5}\text{Nb}$ либо комплексного нитрида. Сплавы типа Х20Н45Б подвержены КР в кислых и нейтральных растворах, причем более интенсивному в кислых растворах. При отсутствии склонности к МКК как закаленный, так и деформированный сплав устойчив к КР, в том числе в морской воде при 300 °С и 20 МПа.

О влиянии легирующих элементов на свариваемость аустенитных сплавов типа Х20Н30 судят по склонности к образованию горячих трещин. Дополнительное раздельное легирование этих сплавов никелем, кобальтом, ванадием, хромом в количестве до 5% практически не влияет на свариваемость. Медь, кремний, ниобий, титан ухудшают свариваемость. Тантал, хотя и является аналогом ниобия, но в меньшей степени по сравнению с последним ухудшает свариваемость сплавов. К числу элементов, положительно влияющих на свариваемость, относятся вольфрам, марганец, молибден, причем молибден в количестве 2—4% повышает сопротивляемость образованию горячих трещин, а в больших количествах практически нет. Весьма эффективно совместное легирование сплавов молибденом и марганцем. Такие элементы, как гафний и цирконий в количестве 0,1—2,2%, способствует образованию горячих трещин. Углерод и азот (до 0,15%), а также алюминий (до 0,25%) мало влияют на свариваемость, причем если первый ухудшает, то второй даже несколько улучшает ее. Бор сильно увеличивает склонность к трещинообразованию. Следует, однако, иметь в виду, что аустенитные сплавы, легированные значительным количеством бора (0,5%), успешно свариваются. В сплаве, например, 20Н40Б, содержащем углерода 0,03%, концентрацию кремния целесообразно ограничивать не более 0,2%. Для каждого легирующего элемента необходимо подбирать такие пределы легирования, при которых его вредное влияние можно свести к минимуму либо нейтрализовать за счет комплексного легирования элементами, улучшающими свариваемость.

Анализ влияния легирующих элементов на коррозионную устойчивость высоколегированных немагнитных сплавов и их свариваемость свидетельствует о том, что один и тот же элемент по-разному воздействует на характеристики коррозии.

Так, кремний повышает устойчивость сплавов к общей коррозии в пароводяной смеси, но вызывает образование горячих трещин в зоне сварного шва, поэтому содержание его должно быть минимальным. Последнее необходимо также для предотвращения образования сегрегаций $Ni_{33}TiSi_6$ в больших слитках. Марганец улучшает свойства сварного шва, но снижает стойкость к МКК. Углерод, образуя твердые растворы по типу внедрения, эффективно упрочняет металал, но крайне отрицательно сказывается на стойкости к МКК, поэтому содержание его должно быть по возможности минимальным.

Реальные и наиболее широко используемые способы упрочнения сплавов системы Fe—Cr—Ni — деформационный и интерметаллидный. Карбидное и карбонитридное упрочнение носят ограниченный характер ввиду отрицательного влияния углерода на устойчивость к МКК после провоцирующих термообработок и сварки.

Коррозионностойкий сплав ХН32Т

Малоуглеродистый свариваемый сплав ХН32Т аустенитного класса характеризуется удовлетворительной жаропрочностью, высокой технологичностью, коррозионной стойкостью и структурной стабильностью. Его используют в нефтехимическом производстве. Сплав имеет следующий химический состав по ГОСТ 5632—72, %: $C \leq 0,05$; $Mn \leq 0,07$; $Si \leq 0,7$; Cr 19—22; Ni 32—34; Ti 0,25—0,60; $Al \leq 0,5$; $S \leq 0,02$ и $P \leq 0,03$.

На основании результатов исследований жаропрочности, коррозионной стойкости и структурной стабильности деформированного сплава 05ХН32Т установили оптимальный интервал температур закалки, который составляет 1100—1130 °С. Механические свойства сплава после закалки с указанных температур: $\sigma_b = 520 \div 540$ МПа, $\sigma_{0,2} = 180 \div 240$ МПа, $\delta = 50 \div 54$ %, $\psi = 75 \div 80$ % и $KCU = 350$ Дж/м².

Структура и свойства сплава достаточно стабильны при повышенных температурах. Изменения свойств сплава ХН32Т с 0,04 % С промышленной выплавки под влиянием длительного старения (рис. 10) связаны с вы-

делением определенного количества карбидов типа $Me_{23}C_6$ на основе хрома и карбонитридов титана Ti (C, N). Повышение температуры старения вызывало уменьшение эффекта старения вследствие коагуляции и растворения избыточных фаз.

Старение труб при 700—850 °С в течение 5000 ч или прутков при 800 и 850 °С в течение 10 000 ч не изменяет их ударную вязкость. После выдержки при более низкой температуре 600 °С ударная вязкость для труб снижалась с 360 до 300, а для прутков—с 350 до 150 Дж/м².

После длительного старения сплав ХН32Т обладает высоким уровнем механических свойств. Образцы труб после старения при 500—800 °С в течение 3000 ч и прутков после старения при 700—800 °С, 10 000 ч в процессе

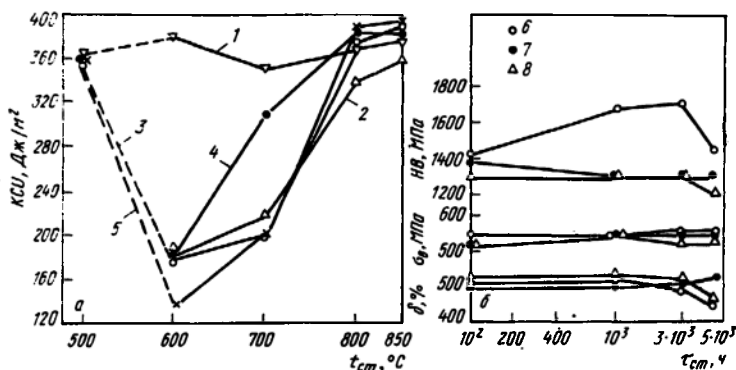


Рис. 10. Зависимость механических свойств сплава промышленной выплавки, содержащего 0,04% С, от температуры старения в течение 100 (1), 1000 (2), 3000 (3), 5000 (4) и 10 000 ч (5), а также от времени выдержки при 700 (6), 800 (7) и 850 °С (8)

испытаний на разрыв при 20 °С имели показатели не ниже следующих: σ_v 50 и 53 МПа; $\sigma_{0,2}$ 20 и 20 МПа; δ 42 и 42%; ψ 70 и 67% соответственно.

Ниже приведены пределы длительной прочности сплава ХН32Т марочного состава. После закалки в воду с 1100—1130 °С (в числителе — по истечении 10^4 ч, в знаменателе — после $2 \cdot 10^4$ ч), МПа:

t, °С	Сортовой прокат	Трубная заготовка	Горячекатаная труба
750	35—40/30—35	30—35/25—30	35/27—30
800	24—30/17—25	25/17—20	25—30/17—25
850	15—21/12—17	15—20/12—17	17/12—17

На длительную прочность сплава ХН32Т промышленных плавок (рис. 11) влияет содержание углерода

и титана. При 800 °С и $\sigma=50$ МПа время до разрушения в зависимости от химического состава было следующим:

Концентрация, %:			
углерода	0,03	0,07	0,07
титана	0,18	—	0,64
Время до разрушения, ч	116	513	1000

У сплавов с низким содержанием углерода и добавками титана при продолжительности испытаний более 1,5 тыс. ч длительная прочность была выше, чем у сплавов с высоким содержанием углерода без титана.

При оценке значения $\sigma_{дл}$ учитывали также относительное удлинение (37—85%) и поперечное сужение (32—77%).

Максимальная скорость ползучести за 2000 ч испытаний при 700 °С наблюдалась при напряжении 50 МПа

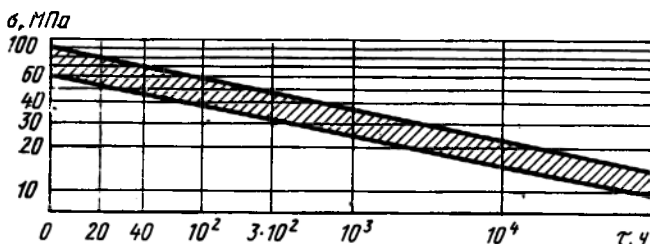


Рис. 11. Длительная прочность сплава ХН32Т при 850 °С

и составляла $7,6 \cdot 10^{-5} \%$ /ч. Минимальная ползучесть отмечена при $\sigma=30$ МПа, причем переход к третьей стадии ползучести начинался после 2600 ч испытаний.

Испытания образцов сплава ХН32Т при рабочих температурах 750—800 °С в условиях газовых сред показали достаточно высокую жаростойкость сплава. При этом средняя относительная потеря массы за 1000 ч составила 56—60 г/м².

Коррозионные испытания под напряжением в кипящем 42%-ном растворе хлористого магния показали, что предел длительной коррозионной прочности сплава ХН32Т за 500 ч составил 400 МПа, что почти вдвое превышает предел текучести.

Горячий предел металла в процессахковки и прокатки на лист осуществляется при нагреве до 1150—1180 °С с окончанием горячей деформации при 850—

900 °С. Сплав удовлетворительно деформируется при прошивке и прокатке в косовалковых станах в интервале 1100—1250 °С.

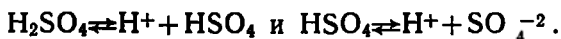
Холоднокатаные трубы испытывали на бортование, раздачу, сплющивание, а горячекатаные — на раздачу и сплющивание (до соприкосновения сторон). При раздаче горячекатаных труб применяли оправку с углом конусности 60° и испытание проводили до увеличения наружного диаметра на 25%. Для холоднокатаных труб раздачу на оправках с углами конусности 6 и 60° доводили до увеличения наружного диаметра соответственно на 12 и 30%. Все образцы выдержали эти испытания, образования каких-либо дефектов не наблюдалось.

Накоплен большой опыт применения сплава ХН32Т в виде горяче- и холоднокатаных труб, сортового и листового проката в оборудовании установок нефтехимической и химической промышленности: крупнотоннажных установках по производству аммиака производительностью 600 и 1360 т/сут, установках для получения водорода (производительностью 20 тыс. т/год), метанола, бензола (методом диметилирования толуола) и нафталина из нефтяного сырья. Рабочая температура эксплуатации составила 800—850 °С при давлении 3—3,3 МПа, а в отдельных случаях до 900 °С при 2 МПа.

Сплавы для работы в сернокислотных средах

В зависимости от концентрации серная кислота проявляет различные окислительно-восстановительные свойства. Серная кислота концентрацией менее 50% проявляет в основном восстановительные свойства, более 50% — окислительно-восстановительные, а при концентрациях порядка 80—95% и высоких температурах — окислительные.

Диссоциация кислоты в жидкой фазе протекает в две стадии:



В концентрированных растворах вторая стадия развивается в меньшей степени.

Влияние основных примесных и легирующих элементов на коррозионное поведение сплавов на основе железа в растворах H_2SO_4 можно охарактеризовать сле-

дующим образом. Углерод увеличивает скорость общей коррозии сплавов на железохромистой и железохромоникелевой основах. Особенно вредное влияние оказывает углерод на устойчивость против МКК.

В сложнoleгированных железных сплавах даже при весьма низком содержании углерода процесс межкристаллитного разрушения может быть спровоцирован не только выделением карбидов хрома, но и выделением богатых хромом и молибденом фаз типа σ -фазы, обедняющих твердый раствор коррозионностойкими элементами.

Никель в небольших количествах не влияет на устойчивость железных сплавов в H_2SO_4 . Повышение его содержания в железохромоникелевых сплавах до 20% и выше существенно улучшает коррозионную стойкость. В кипящей H_2SO_4 скорость коррозии резко уменьшается при содержании никеля 25—28%. Дальнейшее повышение содержания никеля практически не сказывается на скорости общей коррозии в кипящих разбавленных растворах H_2SO_4 .

Положительное влияние на коррозионную стойкость в серной кислоте оказывают кремний, молибден, медь; эффективно комплексное легирование этими элементами при повышенном содержании никеля в сплаве [3].

Стали типа X18H12 даже при комплексном легировании до 20% каждого элемента остаются недостаточно устойчивыми. Легированные молибденом и медью (до 2% каждого элемента) стали типа X18H18 имеют значительно более широкую область применения и при концентрации кислоты 50—80% устойчивы до 40°C. Однако повышение концентрации молибдена и меди вдвое не позволяет расширить область устойчивости. Переход на стали с 28% Ni при комплексном легировании позволяет расширить область устойчивости и уменьшить скорость коррозии. Сплав 06XH28МДТ в 78%-ной H_2SO_4 кислоте при температуре до 100°C корродирует со скоростью 1 мм/год, а при температуре кипения 25 мм/год. В концентрированной серной кислоте при высоких температурах сплавы такого типа тоже не устойчивы, но работоспособны в разбавленных растворах. В 20%-ной кипящей H_2SO_4 сплавы такого типа характеризуются скоростью коррозии, не превышающей 0,5 мм/год.

Влияние 2—4% Mo весьма эффективно. Молибден повышает склонность к пассивированию (снижает ток

пассивации и ток в пассивном состоянии), повышает устойчивость пассивного состояния. Эти сплавы устойчивы против питтинговой коррозии, однако в зоне термического влияния сварки подвержены МКК, для устранения которой необходимо снизить содержание углерода до 0,03% и применить дополнительное легирование элементами, связывающими углерод в устойчивые фазы внедрения.

Нагрев до 1050—1100°C с последующим охлаждением устраняет склонность сплавов 06ХН28МДТ к МКК. Стабилизирующий отжиг при температуре порядка 800°C, в результате которого происходят коагуляция карбидов и выравнивание концентрации легирующих элементов по сечению и границам зерен, способствует устранению обеднения границ зерен элементами, повышающими коррозионную стойкость металла.

Пластическая деформация со степенями обжатия до 50% не оказывает заметного влияния на скорость коррозии в H_2SO_4 сталей и сплавов, содержащих 18—20% Cr, 12—28% Ni, а также легированных молибденом и медью.

Легируя металл хромом и молибденом, не следует забывать их ферритообразующего действия и при необходимости нейтрализовать такое действие добавками аустенитообразующих элементов (никель, медь, азот и др.).

В настоящее время стали и сплавы на базе 18—23% Ni, легированные молибденом, медью, кремнием, получили достаточно широкое распространение в СССР и за рубежом.

В отечественной практике для службы в растворах H_2SO_4 применяют железоникелевые сплавы, которые представлены в ГОСТ 5632—72 «Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные» двумя модификациями: 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ.

Эти сплавы обладают одной и той же стойкостью против общей коррозии в H_2SO_4 , при более высокой стойкости против МКК сплава 03ХН28МДТ вследствие пониженного содержания углерода [2].

Химический состав сплавов, %: С $\leq 0,06$ ($\leq 0,03$); Cr 22,0—25,0; Ni 26,0—29,0; Mo 2,5—3,0; Cu 2,5—3,5; Ti 0,5—0,9; Si до 0,8; S до 0,020; P до 0,035.

После оптимальной термической обработки, состоящей в закалке с 1050—1080°C в воду, сплавы имеют

чисто аустенитную структуру с отдельными вкраплениями первичных карбонитридов титана.

В интервале 600—850 °С в сплавах по границам выделяются преимущественно карбиды хрома типа $Me_{23}C_6$, при 800—900 °С высокохромистая σ -фаза; образование обеих избыточных фаз, содержащих хром, может при определенных условиях стать причиной МКК.

Склонность к МКК в сплаве 06ХН28МДТ проявляется при 700 °С после 60 мин сенсibilизации, а при 800 °С уже после 20 мин. Снижение содержания углерода до 0,020% увеличивает инкубационный период при наиболее опасных температурах нагрева примерно на 1,5 ч.

Сплавы типа ХН28МДТ сохраняют удовлетворительную стойкость при 80 °С в H_2SO_4 концентрацией до 60%. В этих условиях скорость коррозии материала не превышает 0,2 г/м² в год, а при повышении концентрации H_2SO_4 она резко возрастает.

При температуре кипения серной кислоты скорость коррозии сплавов резко увеличивается и материал становится практически непригодным для применения.

На рис. 12 представлены анодные поляризационные кривые сплава 06ХН28МДТ после закалки с 1050 °С в воду, которые характеризуют его как материал, склонный к пассивации.

Сплавы 06ХН28МДТ и 03ХН28МДТ не должны быть склонными к МКК после испытания по методу В и ВУ (ГОСТ 6032—84) с продолжительностью выдержки в контрольном растворе соответственно 144 и 48 ч. При этом продолжительность провоцирующего нагрева перед испытанием составляет для сплава 06ХН28МДТ 20 мин при 700 °С и 1 ч при 650 °С, а для сплава 03ХН28МДТ 60 мин при 700 °С.

Технология сварки сплавов разработана НИИхиммашем совместно с Московским опытно-сварочным заводом.

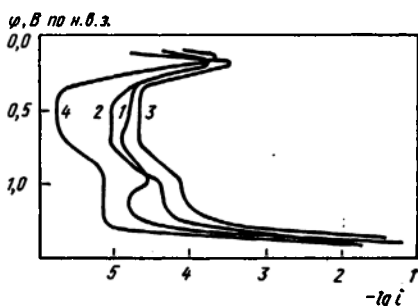


Рис. 12. Анодные поляризационные кривые сплавов ХН40МДТЮ (1—3) и 06ХН28МДТ (4) в 50%-ной H_2SO_4 при 80 °С после различной обработки:

1 — горячая прокатка 1180—900 °С; 2 — то же + старение 650 °С, 5 ч; 3 — горячая прокатка 1180—900 °С + старение 750 °С, 6 ч; 4 — закалка с 1100 °С

Сплав 06ХН28МДТ сваривается ручной и автоматической сваркой в защитном газе и с применением флюса марки АН-18. При ручной электродуговой сварке используют электроды ОЗЛ-17У со стержнем из проволоки 01ХН28МДТ. При автоматической электродуговой сварке, а также аргонно-дуговой сварке используют тот же присадочный материал. Сварные соединения сплава 06ХН28МДТ удовлетворительно противостоят действию серной кислоты в широком диапазоне концентраций при температуре до 80 °С.

Для толщин более 14—20 мм возможно применение электрошлаковой сварки с целью уменьшения склонности к горячим трещинам. Сварку проводят проволокой из сплава 03ХН28МДТ в сочетании с флюсами АНФ-14 и АНФ-7.

Сплав 03ХН28МДТ также удовлетворительно сваривается электродуговой и аргонно-дуговой ручной и автоматической сваркой. Основную сложность при сварке сплава вызывает его склонность к образованию горячих трещин, которая увеличивается с ростом силы сварного тока, толщины свариваемого металла и величины зазора в стыке. Неправильно проведенная сварка может также привести к возникновению МКК шва или окошковой зоны, а у линии сплавления — ножевой коррозии. Согласно рекомендациям НИИХиммаша в случае ручной сварки аргонно-дуговой способ применяют, если толщина листа не превышает 20 мм; лист толщиной до 10 мм удовлетворительно сваривается электродуговой сваркой; при толщине более 10 мм при электродуговой сварке корневых проходов настоятельно рекомендуется применять электроды ВЛ-18УП без ниобия. Кроме того, при сварке листа толщиной более 10 мм применяют комбинированный метод (аргонно-дуговая и сварка электродами). Аргонно-дуговую сварку рекомендуют для заполнения корневых проходов.

Для автоматической сварки пригоден метод сварки под флюсом с металлическим порошком. Если невозможно применить флюсовую подушку или оставшуюся металлическую подкладку, то рекомендуется комбинированный метод. При нем первые проходы в разделке выполняют ручной аргонно-дуговой сваркой, а последующие — автоматической сваркой под флюсом с металлическим порошком. При всех видах сварки швы, обращенные к коррозионной среде, следует заваривать в последнюю очередь.

Сплавы 06ХН28МДТ и 03ХН28МДТ предназначены для работы в условиях производства серной кислоты различных концентраций при температуре до 80 °С, сложных минеральных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты и др. Сплавы используют для изготовления сварной химической аппаратуры, в том числе реакторов, теплообменников, трубопроводов, емкостей, арматуры.

Из сплава 03ХН28МДТ изготавливают сварные экстракторы, работающие в условиях полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты. В этом случае жидкая фаза пульпы содержит, %: P_2O_5 35—49; SO_3 0,9—1,2 и F 1,6—2,1. Температура процесса 90—95 °С, т:ж=1,6:2,0.

Сплав 04ХН40МДТЮ на железоникелевой основе применяют для работы в растворах серной и фосфорной кислот. Отличительной характеристикой сплава является высокая прочность. Сочетание коррозионной стойкости и прочности достигается подбором легирующих элементов, обеспечивающих получение обоих свойств.

Химический состав сплава характеризуется следующим содержанием элементов, %: $C \leq 0,04$; $Mn \leq 0,08$; Cr 14,0—17,0; Ni 39,0—42,0; Ti 2,5—3,2; Al 0,7—1,2; Mo 4,5—6,0; Cu 2,7—3,3; $S \leq 0,020$; $P \leq 0,035$.

После закалки с 1050—1100 °С в воду или на воздухе сплав 04ХН40МДТЮ имеет структуру γ -твердого раствора с включениями первичных карбонитридов титана. Для упрочнения после закалки сплав подвергают старению при 600—750 °С. Возможно проведение старения и непосредственно после горячей или холодной пластической деформации.

В результате старения в сплаве происходит выделение интерметаллической γ' -фазы типа $Ni_3 (Ti, Al)$, имеющей г.ц.к. решетку с параметром, равным 0,3601 нм. После обработки по режиму: закалка с 1050 °С 45 мин на воздухе + старение при 650 °С, 5 ч с охлаждением на воздухе количество упрочняющей γ' -фазы составляет 14%. Как указывалось выше, кроме γ' -фазы, в структуру сплава входит карбонитрид Ti (C, N). Размер частиц упрочняющей γ' -фазы мало зависит от предшествующей старению обработки и составляет 24—29 нм, в то же время количество частиц существенно зависит от предшествующей обработки. Максимальное количество γ' -фазы наблюдается при проведении старения непосредственно после пластической деформации, при

этом чем ниже температура конца деформации, тем больше диаметр частиц в пределах размеров, приведенных выше.

Максимальная прочность сплава 04ХН40МДТЮ достигается после старения, проводимого непосредственно после деформации. Режим, обеспечивающий наиболее высокие прочностные свойства, состоит в деформации при температуре, которая ниже температуры начала рекристаллизации (820°C), охлаждении на воздухе и изотермическом старении после нагрева до 600°C в течение 5 ч с охлаждением на воздухе. После такой обработки сплав характеризуется следующими механическими свойствами: $\sigma_b = 1600$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1400$ МПа, $\delta = 12\%$, $\psi = 37\%$, $KCU = 600$ Дж/м², НВ 430.

Сплав 06ХН40МДТЮ отличается высокой стойкостью против общей коррозии в растворах серной кислоты концентрацией до 60% при температуре до 80°C . При этом минимальная скорость коррозии 0,15—0,2 мм/год соответствует концентрации H_2SO_4 20—30%.

Повышение концентрации H_2SO_4 от 20 до 50% приводит к снижению скорости коррозии. В указанных средах сплав корродирует в активном состоянии; если же он находится в пассивном состоянии, то при повышении концентрации серной кислоты более 50% скорость коррозии возрастает.

В растворах фосфорной кислоты при концентрации до 70% и температуре до 80°C скорость коррозии сплава 04ХН40МДТЮ не превышает 0,05 мм/год. Сталь может быть использована в полифосфорной кислоте концентрацией 110—115% при повышенных температурах (скорость коррозии при 135°C в газовой фазе менее 0,007 мм/год, в жидкой 0,15 мм/год; в 10%-ной HF при 70°C скорость коррозии сплава составляет 0,11 мм/год).

Сплав применяют для аппаратурного оформления газоконденсатных месторождений с содержанием в природном газе до 6% H_2S и до 6% CO_2 . Скорость коррозии сплава в дистилляте, насыщенном сероводородом при температуре до 70°C и давлении до 1,7 МПа, не превышает 0,0003 мм/год.

Сплав 04ХН40МДТЮ не склонен к КР в кипящем 42%-ном растворе MgCl_2 при напряжениях, равных 0,75, и $1,2\sigma_{0,2}$ и $0,92\sigma_b$, а также в технологических растворах кислородных соединений хлора, содержащих 200 г/л NaCl + окислитель, при 90°C .

Все указанные испытания коррозионной стойкости

проводили на сплаве, получившем максимальное упрочнение, т. е. старение при 650 °С в течение 5 ч (с охлаждением на воздухе) непосредственно после горячей пластической деформации.

Сплав имеет удовлетворительную стойкость против сульфидного растрескивания при испытании в насыщенной сероводородом дистиллированной воде и в растворе, содержащем 60 г/л хлористого натрия с добавкой уксусной кислоты до рН 2—3. Сплав испытывали в условиях периодического нагружения пружин (при максимальных напряжениях 70—90% предела текучести), изготовленных из проволоки диаметром 1—3,2 мм с $\sigma_{0,2} = 1250 \div 1850$ МПа. Его можно использовать также в условиях воздействия криогенных температур.

Однако исследования показали, что из этого материала могут быть получены аргоно-дуговой сваркой соединения без образования горячих трещин при толщине сварных элементов до 6 мм. Наивысшую устойчивость против образования горячих трещин в околошовной зоне сплав получает после обработки по схеме: деформация + низкотемпературное старение (650 °С). Контактная шовная сварка сплава 04ХН40МДТЮ в толщинах 0,16—0,26 мм, а также со сталью 12Х18Н10Т и сплавом 03ХН28МДТ обеспечивает получение качественного сварного шва и высокой вакуумной плотности.

Высокопрочный коррозионностойкий сплав 03ХН40МТЮБР

Сплав 03ХН40МТЮБР представляет собой низкоуглеродистый высокопрочный дисперсионно-твердеющий немагнитный свариваемый материал аустенитного класса, устойчивый в пароводяных смесях высоких параметров и горячей морской воде при рабочих температурах эксплуатации до 350 °С в условиях воздействия напряжений. Он пригоден для работы в тропических условиях.

Ниже приведен химический состав сплава 03ХН40МТЮБР, % (по массе): С до 0,03; Si до 0,20; Mn 1—2; S до 0,020; P до 0,030; Cr 15,5—17,5; Ni 40—42; Mo 4,5—6,0; Ti 2,0—2,7; Al 0,4—0,8; Nb 0,4—0,7; В 0,002 (по расчету).

Особенность сплава — высокая чувствительность к термической обработке. Так, в зависимости от режима термической обработки предел текучести изменяется от 550 до 1000 МПа.

После закалки, заключающейся в гомогенизирующей выдержке и последующем быстром охлаждении, сплав характеризуется структурой γ -твердого раствора с незначительным количеством равномерно распределенных выделений фаз внедрения Nb (C, N) и Ti (C, N). Твердый раствор является пересыщенным, поскольку в нем растворены избыточные фазы, присутствующие в сплаве при пониженных температурах нагрева. Степень гомогенности такого структурного состояния определяется температурой закалки, которая может изменяться в широких пределах от 850 до 1200 °С. Чем выше температура закалки, тем однороднее структура сплава. Закаленный сплав характеризуется минимальными прочностными свойствами и максимальной пластичностью. При температурах закалки, близких к 850 °С, не достигается состояние однородного γ -твердого раствора и сплав находится в упрочненном состоянии. При температурах закалки, превышающих 1200 °С, происходит интенсивный рост зерна: при температуре порядка 1250 °С и выше наблюдается оплавление границ зерна и возникновение элементов структуры, характерной для литого состояния.

Оптимальная термическая обработка сплава — закалка с 1100 °С с охлаждением в воде или на воздухе. Для толстостенных изделий желательно резкое охлаждение в воде или душирование. В результате такой обработки устраняется наклеп от предшествующей горячей пластической деформации, обеспечиваются сравнительно мелкозернистая структура, получение достаточно гомогенного γ -твердого раствора и разупрочненное состояние металла с пределом текучести 200—400 МПа при высоких показателях пластичности ($\delta \geq 50\%$).

Старение в интервале 600—850 °С сопровождается интенсивным упрочнением сплава, обусловленным в основном процессом выделения из твердого раствора интерметаллической γ' -фазы типа Ni_3 (Ti, Al) глобулярной формы с г.д.к. решеткой. Размер выделяющихся частиц γ' -фазы составляет 10—25 нм. Упрочнение сопровождается уменьшением пластичности сплава. На листе толщиной 0,2—1 мм после старения при 750 °С в течение 15 ч достигается следующий уровень свойств: $\sigma_b = 1200$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1000$ МПа; $\sigma_{0,002} = 860$ МПа; $\delta = 12\%$; HV 480. В структуре состаренного сплава обнаружено около 15% упрочняющей γ' -фазы. В случае повышения температуры старения до 850 °С уже после

старения продолжительностью 15 ч в структуре сплава обнаружены выделения частиц интерметаллической η -фазы (типа Ni_3Ti) с г.ц.к. решеткой, что вызывает уменьшение достигнутого уровня свойств. Образование η -фазы свойственно перестаренному состоянию, характеризующемуся неблагоприятными пластинчатыми выделениями этого интерметаллида.

Пластическая деформация существенно влияет на свойства сплава. В табл. 3 приведены свойства сплава,

Таблица 3. Влияние различных способов обработки на механические свойства сплава 03ХН40МТЮБР

(лист толщиной до 1 мм)

Режим обработки	σ_y , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	HV
Закалка 1100 °С, старение 750 °С, 15 ч	1250	1000	14	16	450
ВТМО, охлаждение в воде	1100	900	22	21	290
ВТМО, старение 750 °С, 3 ч	1400	1200	18	20	490
ВТМО, закалка 925 °С, 1 ч в воду, старение 750 °С, 5 ч	1300	1100	16	20	—
Закалка 1100 °С, закалка 925 °С, 1 ч в воду, старение 750 °С, 15 ч	1070	850	7	10	420
ВТМО, охлаждение на воздухе	1200	900	10	14	—
ВТМО, охлаждение на воздухе, старение 750 °С, 3 ч	1450	1300	5	10	—

подвергнутого регламентированной горячей прокатке и быстрому охлаждению, т. е. по существу высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО). Прокатку выполняли в интервале 1100—950 °С при $\epsilon=30\%$, охлаждение проводили сразу после прокатки, в воде. Охлаждением фиксировали субструктуру, полученную при прокатке.

Высокий уровень прочностных свойств может быть достигнут посредством использования эффекта упрочнения при холодной пластической деформации. Табл. 4 дает представление о свойствах сплава, подвергнутого после закалки холодной пластической деформации (прокатки) и последующему старению, т. е. механотермической обработке.

При сравнительно высокой пластичности (14%) уровень предела текучести достигает 1200 МПа в результате старения металла, деформированного со степенью холодной пластической деформации 25—30%.

Таблица 4. Механические свойства сплава 03ХН40МТЮБ после механотермической обработки

Режим обработки	$\sigma_{\text{в}}$, МПа, при ϵ , %			$\sigma_{0,2}$, МПа, при ϵ , %			δ , %, при ϵ , %		
	0	25	75	0	25	75	0	25	75
Закалка 1100 °С	720	1040	1490	320	900	1350	50	12	8
Закалка 1100 °С + хлорная пластическая деформация + старение 750 °С, 15 ч	1090	1290	1450	770	1160	1310	24	14	4,5

Большая деформация усиливает эффект дисперсионного твердения, ускоряя процесс распада твердого раствора, однако вызывает уменьшение пластичности сплава.

В табл. 5 даны показатели релаксационной стойкости и предела упругости рассматриваемого сплава.

Таблица 5. Релаксационная стойкость и предел упругости сплава 03ХН40МТЮБР за 500 ч испытаний

Режим обработки	$\sigma_{\text{в}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{0,002}$	δ , %	HV	$(\Delta\sigma/\sigma_0)100\%$	
	МПа					20 °С	350 °С
Закалка 1100 °С + $\epsilon=5+$ +30% + старение 750 °С, 1 ч	1360	1280	1000	11	500	0,5	1,0
Закалка 1100 °С + $\epsilon=75\%$ + старение 750 °С, 1 ч	1680	1600	1150	1,5	520	1,0	6,5
Закалка 1100 °С + старение 750 °С, 1 ч	1290	1060	900	14	480	2,0	3,3

Релаксация напряжений значительно уменьшается (особенно при 350 °С) в случае промежуточной холодной пластической деформации $\epsilon=25\div 30\%$. Увеличение степени деформации до 75% ухудшает релаксационную стойкость вследствие структурной нестабильности сильно деформированного металла. Предел упругости возрастает с увеличением степени холодной пластической деформации.

При всех исследованных условиях термообработки и деформации сплав сохраняет аустенитную немагнитную структуру ($\mu=1,01$). Немагнитность сохраняется

и после воздействия отрицательных температур до -253°C , и после любых нагревов как в области умеренных температур ($20-800^{\circ}\text{C}$), так и в области высоких (свыше 800°C) вплоть до температуры плавления металла.

Сплав и его сварные соединения не склонны к МКК в пароводяной смеси высоких параметров (350°C , 1,6 МПа, 200 мг/л хлор-иона) и в синтетической морской воде при 70°C . Сплав устойчив против КР в морской воде.

По устойчивости против общей коррозии сплав и его сварные соединения относятся к группе совершенно стойких материалов в пароводяной смеси высоких параметров и морской воде (балл 1 по ГОСТ 13819—68) и не подвержены питтинговой коррозии.

Сплав удовлетворительно сваривается дуговой сваркой (электродом ЦТ-37) и электронно-лучевой. Он предназначен для изготовления высокопрочных ($\sigma_{0,2} = 800$ МПа) немагнитных упрочняемых без применения наклепа сварных конструкций, элементов машин и упругих элементов приборов, работоспособных в интервале температур от -196 до 350°C , в том числе в высокоагрессивных средах, содержащих хлор-ионы.

Структурно-стабильный коррозионностойкий жаропрочный сплав ХН40МБ

Сплав ХН40МБ обладает высокой общей коррозионной стойкостью и стойкостью против МКК и КР, жаропрочностью, жаростойкостью, устойчивостью против теплового охрупчивания, свариваемостью и рядом других свойств, обеспечивающих возможность его длительной эксплуатации при температурах до 650°C пароводяных и других средах.

Химический состав ХН40МБ, % (по массе): С до 0,020, Si до 0,2, Mn 1,5—2,5, S до 0,015, P до 0,010, Cr 18—20, Ni 30—40, Mo 4—5, Nb 0,4—0,7, N до 0,02.

Сплав производят в виде трубной заготовки, сварочной проволоки и сортового профиля. Он относится к аустенитному классу и отличается высокой структурной стабильностью. Термообработка заключается в аустенитизации при 1000°C в течение 20 мин и охлаждении в воде. Механические свойства при комнатной и повы-

Таблица 6. Механические свойства сплава ХН40МБ при 20 °С (числитель) и при температуре старения (знаменатель) после 10000 ч старения

$t_{от.}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$KCU, \text{Дж/м}^2$ (не менее)
450	660/510	300/180	48—51	86—78	370/370
650	700/470	310/190	40—45	62—70	130/170

шенных температурах испытаний при кратковременном разрыве приведены в табл. 6.

В процессе длительного (до 10 000 ч) воздействия повышенных температур (450—650 °С) сплав сохраняет достаточно высокую структурную стабильность и, следовательно, стабильность свойств. Отмечено лишь незначительное увеличение прочностных характеристик сплава. При этом максимальное упрочнение в результате 1000-ч старения не превышает 60—70 МПа.

Длительная прочность после испытаний при 650 °С, 10 000 ч составляет не менее 140 МПа при значениях относительного удлинения и сужения ~50 и 80% соответственно.

Сплав остается устойчивым к МКК после провоцирующих нагревов продолжительностью до 10 000 ч в интервале 450—750 °С (испытания по методу АМ ГОСТ 6032—84).

Структура сплава в закаленном от 1000 °С состоянии представляет собой гомогенный γ -твердый раствор с отдельными включениями первичных карбидов ниобия.

При температуре старения 450 °С продолжительностью 10 000 ч избыточные фазы не выделяются.

Структурные превращения при 600 °С изучали после выдержек 500, 1000, 1500, 4500, 10 000 ч.

Старение сплава в течение 500 ч практически не изменяет ни структуру, ни механические свойства по сравнению с закаленным состоянием. Однако на отдельных наиболее благоприятно ориентированных границах зерен можно наблюдать единичные частицы второй фазы.

В результате старения в течение 1000 ч число таких границ с выделениями увеличивается. В некоторых случаях обнаружены частицы и на некогерентных границах двойников. Количество выделений столь незначительно, что изменения механических свойств не замечено.

При увеличении продолжительности старения до 1500 ч выделения второй фазы в виде разрозненных цепочек образуются на многих границах зерен, которая методом микродифракции идентифицирована как кубический карбид хрома Cr_{23}C_6 . Карбиды хрома представляют собой тонкие пластинообразные частицы произвольной или удлиненной формы, расположенные по границам зерен, а также на некогерентных границах двойников.

В микроструктуре сплава ХН40МБ после изотермического старения продолжительностью 4500 ч наблюдаются четко выраженные цепочки карбидов хрома, расположенные по границам зерен и некогерентным границам двойников. Тонкая структура сплава, наблюдаемая с помощью реплик, хорошо коррелирует с результатами исследования микроструктуры тонких фольг методом трансмиссионной электронной микроскопии.

При старении сплава в течение 4500 ч выделяется небольшое количество частиц Cr_{23}C_6 во внутренних областях зерен. Общее количество выделившихся частиц второй фазы после старения продолжительностью 4500 ч достигло 0,16%.

Сопоставление микроструктуры со свойствами закаленного сплава показывает, что исследуемый сплав проявляет высокую структурную стабильность в процессе длительных тепловых выдержек. Увеличение продолжительности нагрева при 600°C до 4500 ч вызывает образование карбидных выделений (типа Cr_{23}C_6) по большинству границ зерен. Однако общий уровень прочностных и пластических свойств сохраняется прежним, устойчивость сплава к МКК, определенная по методу АМ ГОСТ 6032—84, не изменяется. Это наряду с низким содержанием углерода и азота объясняется пассивирующим влиянием молибдена при высоком содержании хрома в системе.

С повышением температуры и продолжительности старения наблюдается выделение карбидов (Me_{23}C_6 и Me_6C) и интерметаллидов (AB_2 и σ -фаза), количество и тип которых определяются температурой и продолжительностью старения. Так, после 10 000 ч старения суммарное количество их составляет 0,5 и 1,5% соответственно при 600 и 650°C . Высокая структурная стабильность сплава позволяет использовать его как коррозионностойкий жаропрочный материал с длительной работоспособностью.

Коррозионными средами служили кипящие растворы кислот, применявшиеся в стандартных испытаниях на стойкость против МКК: 10%-ная HCl; 14,6%-ная H₂SO₄ + 145 г/л CuSO₄·5H₂O в присутствии медной стружки (метод АМ ГОСТ 6032—84); 50%-ная H₂SO₄ + 40 г/л Fe₂(SO₄)₃·9H₂O (метод ВУ, ГОСТ 6032—84); 65%-ная HNO₃ (метод Д, ГОСТ 6032—84).

Зависимость скорости коррозии от времени испытания представлена на рис. 13.

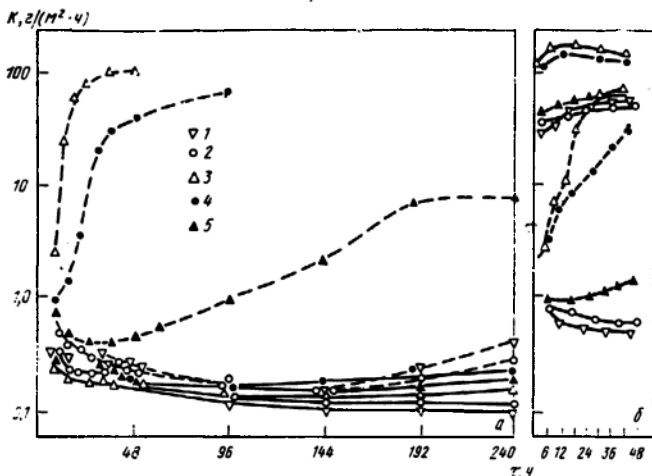


Рис. 13. Зависимость скорости коррозии от продолжительности испытаний сплава XH40MB (0,02% С) после 10 000-ч старения при 375 (1), 450 (2), 600 (3), 650 (4) и 750 °С (5): а — электролит метода АМ (сплошные линии) и электролит метода Д (пунктирные линии); б — 10%-ная соляная кислота (сплошные линии) и электролит метода ВУ (пунктирные линии)

Стойкость сплава против МКК при испытании по методу АМ в течение 24 ч как аустенитизированных, так и состаренных образцов характеризует зависимость скорости коррозии от температуры и продолжительности старения. Пребывание в пассивном состоянии способствует тому, что сплав корродирует с низкой скоростью. Увеличение продолжительности испытаний до 240 ч приводит к следующим различиям в коррозионном поведении: скорость коррозии образцов, подвергнутых старению при 600 и 650 °С, вдвое выше, чем металла после низкотемпературного старения при 375 и 450 °С соответственно. Металлографически установлено протекание МКК на образцах, состаренных при 600 и 650 °С, и ее

отсутствие при 375 и 450 °С. Однако выяснено, что при испытаниях по методу АМ в течение 24 ч МКК не наблюдается во всем исследованном диапазоне температур и при продолжительности старения до 10 000 ч.

Значительная зависимость скорости коррозии от температуры старения выявляется в окислительных условиях при испытаниях по методам ВУ и Д. Высокая скорость коррозии и ее рост во времени соответствуют протеканию МКК за 48 ч. Наблюдается выкрашивание зерен после старения при 600, 650 и 750 °С. Максимум склонности к МКК наблюдается после старения при 600 °С.

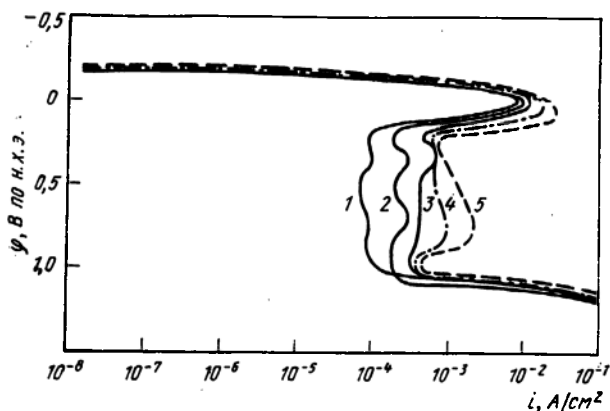


Рис. 14. Потенциодинамические кривые для сплава ХН40МБ (0,02% С) после 100-ч старения при 375 (1), 450 (2), 600 (3), 650 (4) и 750 °С (5)

Коррозия сплава в активном состоянии (при испытаниях в 10%-ной НСl) характеризуется высокими скоростями растворения, на фоне которых влияние температур старения не столь сильно, но также имеет место в интервале 600—700 °С.

Зависимость скорости растворения от потенциала, полученная различными методами, в общих чертах воспроизводит характер растворения, выявляемый электрохимическим методом (потенциостатические или потенциодинамические кривые). Четко выраженные различия в потенциодинамических кривых можно наблюдать в хлоридном электролите (рис. 14), причем плотность тока растет (особенно явно в пассивном состоянии) с повышением температуры старения. При этом наблю-

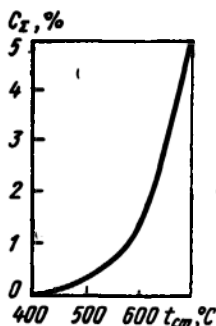


Рис. 15. Зависимость суммарного количества карбидных и интерметаллических фаз (C_Σ) в сплаве ХН40МБ (0,03% С) от температуры старения. Продолжительность старения 4500 ч

дается увеличение в сплаве суммы выделившихся избыточных карбидных и интерметаллических фаз (фаза Лавеса, σ -фаза) (рис. 15).

Преимущественное растворение фаз, распределенных по границам зерен, приводит к возникновению МКК при испытаниях по методам ВУ и Д. Увеличение количества фаз с ростом температуры старения сопровождается, однако, их коагуляцией и разрывом непрерывной их сетки вокруг зерен. Этим, возможно, и объясняется уменьшение скорости коррозии после старения при 750°C .

Испытания сплава в интервале $375\text{—}750^\circ\text{C}$, предварительно состаренного в этом же диапазоне температур, показали, что с увеличением длительности старения до 10 000 ч механические свойства, в том числе прочность, пластичность и ударная вязкость, в процессе старения изменяются в целом незначительно.

Таким образом, особонизкоуглеродистый сплав 02ХН40МБ не склонен к дисперсионному твердению при длительном (до 10 000 ч) воздействии температур в интервале $375\text{—}750^\circ\text{C}$ и характеризуется высокой стабильностью механических свойств; он устойчив против МКК при испытаниях по методу АМ ГОСТ 6032—84 и в пароводяных средах высоких параметров.

Зарубежные высоколегированные сплавы на основе железа

Типичные сплавы на основе железа с содержанием никеля 20% и более, пригодные для использования в агрессивных средах, выпускаемые в ФРГ, приведены в табл. 7.

В качестве элементов, дающих прочные и плотные защитные оксидные пленки, эти сплавы содержат, как правило, хром и алюминий. Минимальное содержание хрома составляет 12,5% и достигает на отдельных сплавах 48%. Хром, обладая наименьшей склонностью к образованию интерметаллических фаз, в больших количе-

Таблица 7. Коррозионностойкие высоколегированные сплавы на основе железа [4]

Сплав	Химический состав *, %						Рабочая среда	
	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe	другие		
904	21	25	4,8	1,5	46	—	Серная, фосфорная кислоты, слабая соляная кислота	
19—25	21	25	6,2	0,8	46	0,14 Nb		
Mo								
27—31	27	31	3,5	1,3	35	—		
28	20	38	2,4	3,4	34	0,6 Nb		
20	21	40	2,7	2,2	33	0,8 Ti		
21—42	21	41	6,1	2,2	28	0,8 Ti		
20—45	22	45	6,4	2,0	19	0,3 Nb		
625	22	63	9,0	—	2	3,4 Nb		
21—56	21	57	13	—	4	3,2 Ti		Соляная, серная, фосфорная кислоты Азотная кислота
C—22	16	57	16	—	6	3,5 Ti		
25—21	25	21	—	—	53	—		
25—21	25	21	—	—	53	0,2 Ti		
630	29	61	—	—	9	0,25 Ti		
18—15	18	15	—	—	—	4,0 Co		
25—22	25	22	2,1	—	48	0,13 N	Мочевина	
25—25	25	25	21	—	46	0,25 Ti		
825	21	40	2,7	2,2	33	0,8 Nb	Щелочи, соляные растворы Среды, загрязненные хлор-ионами, сероводородом, углекислотой	
904	21	25	4,8	1,5	46	—		
19—25	21	25	6,2	0,8	46	0,14 Nb		
Mo	21	25	4,8	1,5	46	—		
904	27	31	3,5	1,3	35	—		
28								
825	21	40	2,7	2,2	33	0,8 Ti		
21—42	21	41	6,1	2,2	28	0,8 Ti		
Mo								

* Приведены средние значения содержания легирующих элементов.

ствах растворим в железе, никеле, кобальте и обеспечивает наилучшую защиту против коррозии и окисления при температурах вплоть до 800 °С.

Ниже приведены химические составы коррозионно-стойких сплавов системы Fe—Ni—Cr, обладающих высокой окалиностойкостью и жаропрочностью (США), %:

	C	Ni	Cr	Fe	Ti	Al
Инколой-800	<0,04	32	21	45	0,4	0,3
Инколой-801	<0,05	32	20,5	45	1,1	—
Инколой-802	<0,35	32	21	45	0,7	0,5
Инколой-825*	<0,04	42	21,5	30	1	—
Хастеллой Д**	<0,06	37	18,0	42	—	—

* Также содержит 3,0% Mo и 2,2% Cu.

** Также содержит <1,0% Mn.

Сплавы типа инколой (800, 825 и др.) устойчивы к водородному охрупчиванию и сероводородной коррозии, а также к КР в хлоридсодержащих средах. Их с успехом используют в науглероживающей и окислительной атмосферах (инколой 800), для эмалирования стекловидными эмалями (хастеллой Д), работы в серной, фосфорной, уксусной кислотах (инколой 825), установок крекинга углеводородов и т. д.

3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Современные коррозионностойкие деформируемые свариваемые никелевые сплавы относятся к трем основным системам легирования: Ni—Mo, Ni—Cr, Ni—Cr—Mo [3].

Сплавы на основе системы Ni—Mo

Сплавы Ni+25—32% Mo составляют группу материалов, имеющих исключительно высокую коррозионную стойкость во многих восстановительных средах: в соляной, серной, фосфорной кислотах, галогенах, влажном хлористом водороде, хлоридах, органических кислотах и т. д.

Никельмолибденовые сплавы отличаются высокой пластичностью от минусовых температур до 1200°C, в 1,5—2 раза более высокие значения прочностных свойств, твердости и электросопротивления, чем у широко распространенной стали 12X18H10T, и более низкие значения коэффициентов линейного расширения и теплопроводности, чем у широко распространенных коррозионностойких сплавов на основе железа [5].

Состав, структура, коррозионная стойкость

Коррозионная стойкость никельмолибденовых сплавов в кислых восстановительных средах (соляная, серная кислоты и т. д.) определяется прежде всего содержанием в сплаве молибдена и степенью агрессивности среды. Увеличение агрессивности среды диктует необходимость использования сплавов с более высоким содержанием молибдена.

В 10%-ной HCl при 70°C коррозионностойкими являются сплавы Ni+15—20% Mo. Повышение содержания молибдена до 50% в этих условиях не влияет на их коррозионную стойкость. При эксплуатации в кипящих растворах 10—21%-ной HCl содержание молибдена в сплаве должно быть не менее 28%. В кипящих растворах 21%-ной HCl и 40%-ной H₂SO₄ коррозионная стойкость бинарных деформированных никельмолибденовых сплавов непрерывно повышается с увеличением в них содержания молибдена до 40% (рис. 16), что равноценно уменьшению плотности тока в активной области и смещению потенциала коррозии в область положительных значений (рис. 17). В кипя-

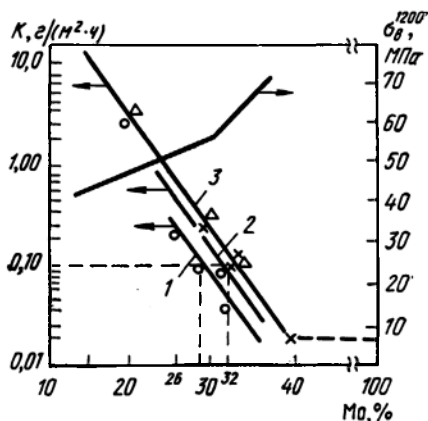


Рис. 16. Скорость коррозии сплавов Ni+Mo в кипящих растворах 40%-ной H₂SO₄ (1), 60%-ной H₂SO₄ (2) и 21%-ной HCl (3), а также их временное сопротивление при 1200°C

щих растворах 21%-ной HCl и 40%-ной H₂SO₄ сплав Ni+40% Mo корродирует в 10 раз медленнее сплава Ni+28% Mo, являющегося основой большинства промышленных сплавов (см. рис. 16). Скорость коррозии

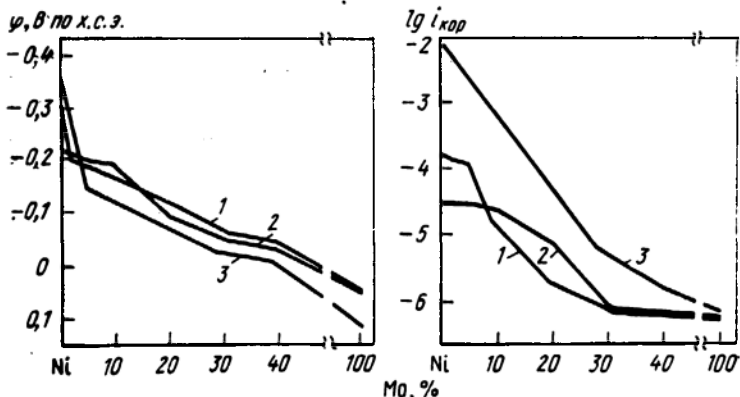


Рис. 17. Зависимость потенциала коррозии и плотности тока в 1 н. растворах HCl (1) и H₂SO₄ (2) при 50°C и в 21%-ной кипящей HCl (3) от содержания молибдена в сплавах (данные Т. Е. Центы)

щих растворах 21%-ной HCl и 40%-ной H₂SO₄ сплав Ni+40% Mo корродирует в 10 раз медленнее сплава Ni+28% Mo, являющегося основой большинства промышленных сплавов (см. рис. 16). Скорость коррозии

сплава Ni+40% Mo равна 0,01—0,02 г/(м²·ч), т. е. близка к скорости коррозии молибдена в этих средах. Однако деформированные сплавы, содержащие 36 и 40% Mo, могут быть получены лишь методом порошковой металлургии вследствие их нетехнологичности при изготовлении по традиционной металлургической технологии. Следует отметить, что значения коррозионной стойкости деформированных сплавов Ni+Mo, полученных по традиционной металлургической технологии и методом порошковой металлургии, близки.

Скорость коррозии сплавов Ni+Mo контролируется анодным процессом. Повышение коррозионной стойкости сплавов на никелевой основе при легировании их молибденом обусловлено высокой способностью его пассивироваться в кислых неокислительных растворах. Я. М. Колотыркиным с сотр. показано [6], что увеличение количества молибдена в сплаве значительно уменьшает не только скорость растворения сплава, но и парциальные скорости растворения молибдена и никеля.

I_{gi} (А/см²)

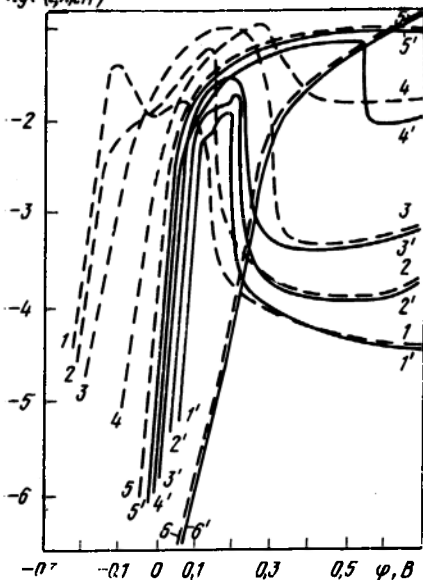


Рис. 18. Анодные потенциодинамические кривые (0,9 В/ч), снятые в 1 н. H₂SO₄ (1—6) и в 1 н. H₂SO₄+0,5%-ный пропаргильовый спирт (1'—6') при 50°С на никеле (1, 1'), сплавах Ni+5% Mo (2, 2'), Ni+10% Mo (3, 3'), Ni+20% Mo (4, 4'), Ni+30% Mo (5, 5') и молибдена (6, 6')

При этом процессы растворения компонентов сплавов тесно взаимосвязаны: торможение парциальной скорости растворения никеля сопровождается уменьшением парциальной скорости растворения молибдена. Последнее подтверждено также исследованием влияния на электрохимическое поведение сплавов ингибиторов (ионы иода, пропаргильовый спирт), тормозящих растворение никеля и не влияющих на растворение молибдена (рис. 18).

Зависимость скорости анодного растворения никельмолибденовых сплавов от pH раствора позволила сде-

дать вывод [6], что для сплавов, содержащих менее 20% Мо, растворение определяется кинетическими закономерностями никелевой составляющей сплава. Тормозящее действие молибдена и ингибиторов обусловлено блокировкой активных центров растворяющейся поверхности. Наряду с этим при достаточно отрицательных потенциалах возможен дополнительный тормозящий эффект от формирующейся здесь пассивирующейся пленки, обогащенной оксидами молибдена.

В связи с сильным влиянием потенциала коррозии на скорость растворения никельмолибденовых сплавов их успешная эксплуатация в промышленных условиях

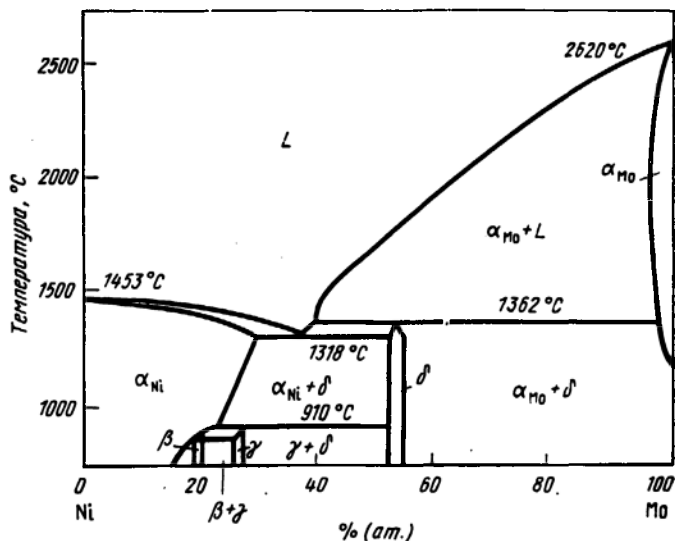


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Ni—Mo

возможна лишь при условии контроля и поддержания потенциала на уровне $-0,2 \div 0,1$ В.

Максимальным сопротивлением коррозии сплавы обладают в состоянии закалки на α -твердый раствор (рис. 19). Гетерогенизация структуры никельмолибденовых сплавов, обусловленная выделением интерметаллических (Ni_4Mo , Ni_3Mo) и карбидных фаз ($Me_{12}C$, Me_6C , Mo_2C), снижает их коррозионную стойкость в высокоагрессивных средах. При этом наибольшую опасность представляет выделение избыточных фаз по границам зерен. Режимы термической обработки, способствующие формированию взаимосвязанной цепочки выделений кар-

бидных фаз по границам зерен, инициируют развитие в никельмолибденовых сплавах МКК, сопровождаемой увеличением коррозионных потерь.

В сварных соединениях из сплава Ni+20—29% Мо МКК в зависимости от конкретного химического состава может развиваться в зоне термического влияния в двух температурных областях: 600—900 °С и ≥ 1250 °С (так называемая коррозия ножевого типа, возникающая вдоль линии сплавления шва с основным металлом). Наиболее надежным методом выявления склонности никельмолибденовых сплавов (особенно при содержании молибдена $\geq 25\%$) к МКК является применение кипящего раствора 21%-ной HCl ($\varphi=0,175$ В) при продолжительности испытаний не менее 200 ч.

Развитие МКК в никельмолибденовых сплавах происходит вследствие наличия обедненных молибденом локальных приграничных зон, возникающих в результате выделения карбидов по границам зерен. Тип, морфология, размер выделяющихся карбидов зависят от конкретного химического состава сплава и температурно-временного режима обработки. Увеличение содержания молибдена в сплаве повышает сопротивляемость его МКК после нагревов при 600—900 °С, так как молибден сдвигает температурно-временную область склонности сплава к МКК в сторону более продолжительных выдержек и сужает температурно-временной интервал ее возникновения (рис. 20, 21). Последнее может быть связано с уменьшением степени обеднения приграничной зоны молибденом.

В сплаве Ni+20% Мо развитие МКК (см. рис. 20, а) после отпуска при 600—900 °С обусловлено выделением в данном интервале температур по границам зерен карбидов Mo_2C , а в сплаве Ni+26—29% Мо+0,03% С — карбида типа $Me_{12}C$ (рис. 22, а, в). Максимальная глубина МКК отмечена при формировании сплошной цепочки мелкодисперсных карбидов по границам зерен (рис. 22, в, область I). Кроме того, в сплавах, содержащих 24—29% Мо, развитие МКК после кратковременных нагревов (до 10 ч) при 700—800 °С и рост коррозионных потерь после более длительных обработок (рис. 22, г) усугубляется распадом α -твердого раствора с образованием упорядоченной фазы Ni_4Mo (рис. 22, в, область II). Наличие в структуре указанной фазы является причиной хрупкости сплава после отпуска при 700—800 °С (рис. 22, а, заштрихованная область). Ле-

гирование сплава Ni+27% Mo ванадием в количестве 1,5% изменяет температурный интервал и кинетику развития процесса упорядочения. При 800 °С полностью подавляется упорядочение по типу Ni₄Mo, при выдержках свыше 1 ч при 800 °С образуется фаза Ni₃Mo (рис. 22, г, область III), а при 700 °С — фаза Ni₄Mo+Ni₂Mo

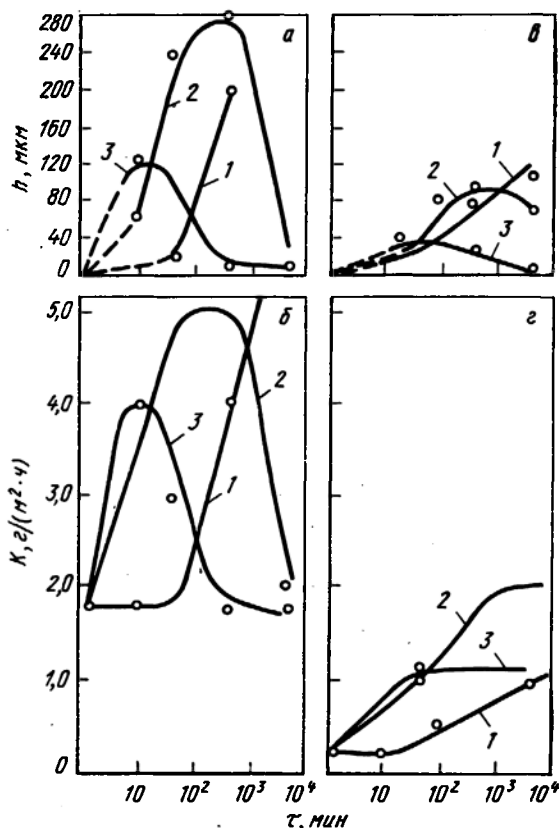


Рис. 20. Влияние температуры и продолжительности отпуска на глубину МКК h (а, б) и скорость коррозии K (в, г) сплавов НМ20 (а, б) и НМ28 (в, г). Содержание углерода в сплавах 0,01—0,03%:
1 — 600 °С; 2 — 700 °С; 3 — 800 °С

(рис. 22, б, область II). Смещение развития процесса упорядочения к более длительным выдержкам является одной из причин замедления выделения карбидов типа $Me_{12}C$ по границам зерен (рис. 22, г, область I). Вследствие этого повышается стойкость сплава против МКК

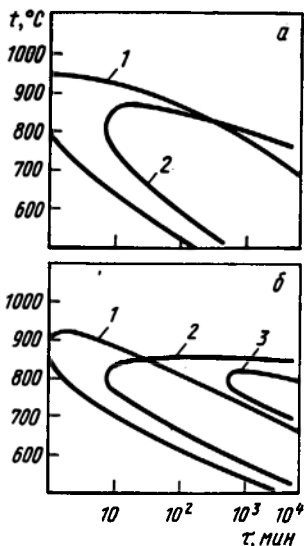


Рис. 21. Влияние температуры и продолжительности нагрева на стойкость против МКК (а) и скорость коррозии (б) сплавов НМ20 (1), НМ28 (2), НМ32 (3). Внутри областей глубина МКК более 20 мкм, скорость коррозии для сплава Ni+20% Mo > 3,0 г/(м²·ч), а для сплавов Ni+28% Mo и Ni+32% Mo > 0,5 г/(м²·ч)

ной цепочки карбидов по границам зерен при кратковременных нагревах сплавов Ni+Mo при 600—800 °С можно микролегированием сплава НМ27 бором (0,005—0,01%), концентрирующимся на границах зерен и вытесняющим углерод внутрь зерна, или кальцием.

Карбидные фазы, выделяющиеся по границам зерен, содержат большее количество молибдена (40—56%), чем твердый раствор (25—29%), и благодаря этому обладают более высокой коррозионной стойкостью в восстановительных средах. В связи с этим возникновение МКК в сплавах Ni+Mo после старения при 600—800 °С связывают с преимущественным растворением приграничных зон, обедненных молибденом (рис. 24).

Коррозия ножевого типа, возникающая в сварных соединениях сплавов (26—29% Mo) вдоль линии сплавления шва с основным металлом, нагреваемым при сварке до температур выше 1250 °С, как правило, раз-

после кратковременных нагревов (рис. 22, б).

Присутствующие в сплавах примеси кремния и фосфора, воздействуя на углерод (уменьшая его растворимость), активизируют процесс выделения карбидной фазы $Me_{12}C$, в состав которой они сами входят, по границам зерен и тем самым уменьшают сопротивляемость сплава МКК в среднемтемпературном интервале (рис. 23). Например, сплавы НМ27 с 0,007—0,015% С, 0,05% Р и 0,8% Si склонны к МКК аналогично сплаву НМ27 с 0,035% и содержанием фосфора 0,01% и кремния (~0,1%). Повышение кремния или фосфора как бы увеличивает эффективное содержание в сплаве углерода. В связи с этим содержание обоих элементов в сплаве должно быть сведено к минимуму.

Уменьшить возможность формирования взаимосвязан-

вивается в том случае, когда в структуре закаленного металла ($T_3 < T_p$) наблюдается значительное количество карбидной фазы типа Me_6C и $Me_{12}C$ в виде ликвационных строчек. Растворение данной фазы при температурах более $1250^\circ C$, перераспределение углерода и выделение при последующем охлаждении по границам зерен преимущественно карбидов типа Mo_2C (возможно и

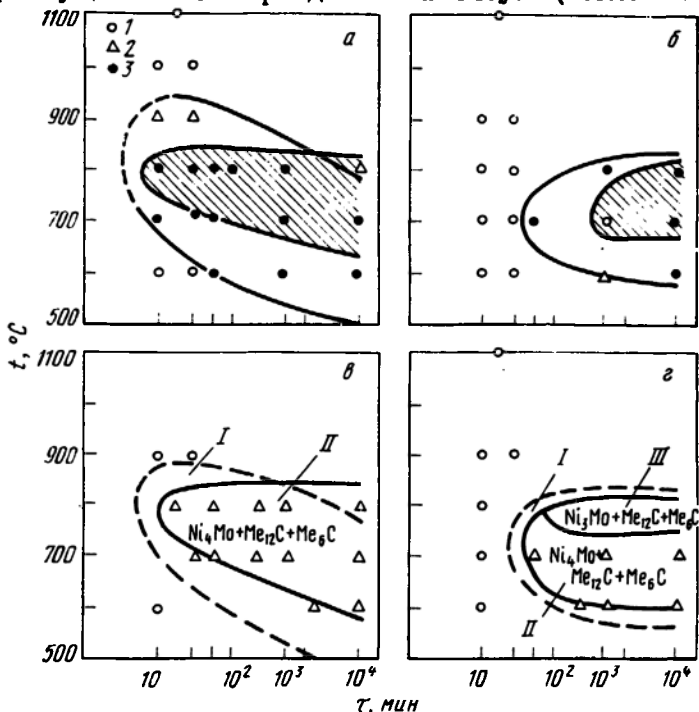


Рис. 22. Влияние температуры и времени отпуска на стойкость против МКК (а, б), хрупкость (а, б) и на распределение избыточных фаз (в, г) сплавов Ni27Ф (1,5% V) (б, г) и Ni4Mo (1,5% V) (а, в), закаленных с $1100^\circ C$ в воду. Испытание в 21%-ной HCl, кипение 200 ч:

1 — нет МКК; 2 — МКК глубиной менее 20 мкм; 3 — МКК глубиной более 20 мкм

Me_6C) в форме дендритов и приводит к развитию МКК в узкой области вдоль линии сплавления шва с основным металлом.

Увеличивают склонность сплавов Ni+26—29% Mo к коррозии ножевого типа такие элементы, как углерод, кремний, фосфор, железо, т. е. все элементы, которые уменьшают растворимость углерода в сплаве и способствуют развитию ликвационной карбидной неоднород-

ности. Это положение справедливо и для сплава типа Н70МФ. Поэтому содержание углерода, кремния и железа в нем также должно быть строго регламентировано ($<0,02\%$ C; $<0,1\%$ Si; $<1,0\%$ Fe). В противном

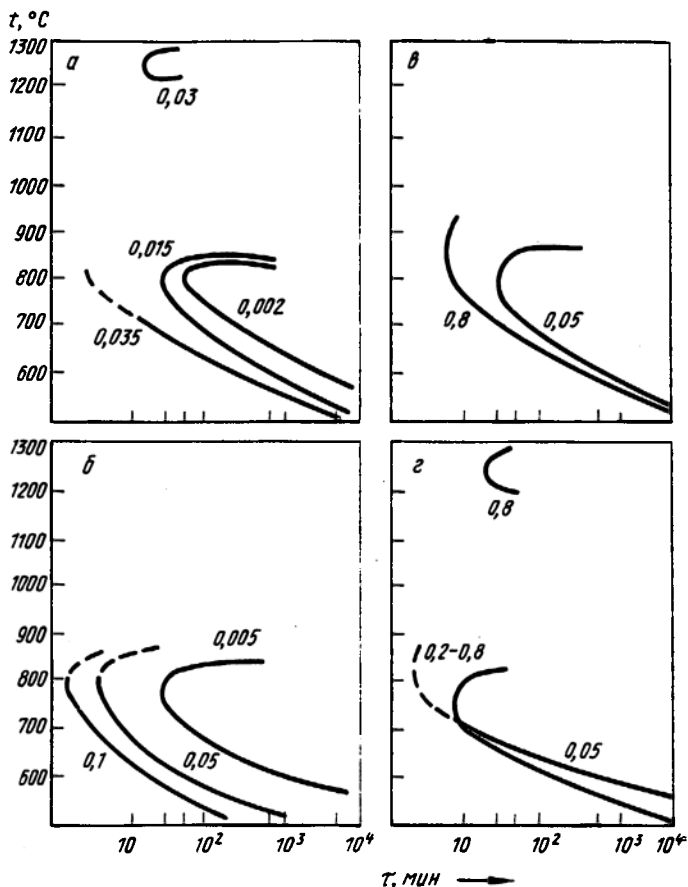


Рис. 23. Влияние температуры и продолжительности нагрева на стойкость против МКК сплава НМ27 с переменным содержанием углерода (цифры приведены у кривых) при Si=0,05%, P=0,005% (а), фосфора при C=0,015%, Si=0,005% (б), а также кремния при C=0,007%, P=0,005% (в) и C=0,028%, P=0,005% (г). Испытание проводили в кипящем 21%-ном растворе HCl в течение 200 ч (данные Н. Д. Сакуты, Т. В. Свистуновой)

случае в сварных соединениях этого сплава развивается коррозия ножевого типа.

Таким образом, для исключения МКК в сварных соединениях сплавов Ni+Mo необходимо:

1) низкое содержание углерода ($<0,01\%$) с целью предотвращения образования цепочки карбидов по границам зерен при технологических нагревах. Предельно допустимое содержание углерода определяется содержанием в сплаве основных, дополнительных и примесных элементов;

2) легирование сплава элементами, понижающими термодинамическую активность углерода ($>25\%$ Mo), и элементами, замедляющими ($1,5\text{--}2,0\%$ V или Nb, до 3% Fe) развитие распада твердого раствора при 700--

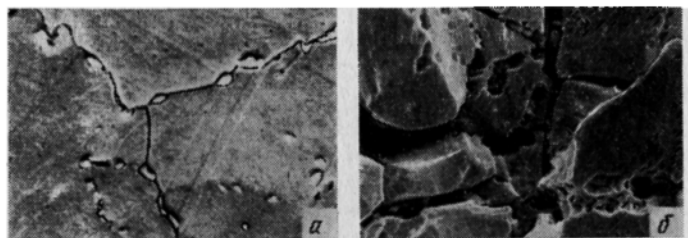


Рис. 24. Межкристаллитный характер разрушения поверхности образцов из сплава HM28 после отпуска при 800°C , 30 мин. Испытания проводили в кипящем 21%-ном растворе HCl в течение 5 ч (а) и 200 ч (б):
а — $\times 2000$; б — $\times 1000$

800°C при кратковременных (до 1—10 ч) нагревах (см. рис. 22, б, з);

3) низкое содержание элементов, уменьшающих растворимость углерода в никель-молибденовом твердом растворе ($<0,1\%$ Si, $<0,01\%$ P, $\leq 3,0\%$ Fe);

4) микролегирование сплавов поверхностно-активными элементами (B, Ca).

Промышленные сплавы, свойства, применение

Сплав Н70МФВ-ВИ. Химический состав сплава согласно ГОСТ 5632—72 приведен в табл. 8.

Сплав применяют в химическом машиностроении для изготовления сварного емкостного оборудования и трубопроводов, работающих в производстве ионообменных смол, уксусной кислоты, галонидоводородных кислот, хлоропренового каучука, полипропилена, в процессах органического синтеза, в производстве химико-фармацевтических препаратов и др.

Сплав предназначен для изготовления сосудов и аппаратов, работающих при температурах сред от -70 до 300°C и давлении до 1,0 МПа.

Таблица 8. Химический состав коррозионностойких деформируемых сплавов на основе никеля, производимых в СССР

Марка сплава	Содержание элементов, %							
	C ^{*1}	Si ^{*1}	Mn ^{*1}	S ^{*1}	Mo	Cr	Fe	W
H70MФВ-ВИ ^{*2}	0,02	0,1	0,5	0,012	25—27	0,3 ^{*1}	0,8 ^{*1}	0,3
H65М-ВИ ^{*3}	0,02	0,1	0,5	0,015	31	—	2,5	0,3
H70М-ВИ	0,03	0,25	0,5	0,015	26	0,3 ^{*1}	1,5 ^{*1}	0,3
XH58В	0,03	0,15	1,0	0,015	—	39—41	0,5 ^{*1}	0,5—1,5
XH65МВ	0,03	0,15	1,0	0,012	15	16	1,0 ^{*1}	3,0—4,5
XH65МВУ	0,02	0,1	1,0	0,012	15	16	0,5 ^{*1}	3,0—4,5

Примечания: 1. Остальное никель. 2. Все сплавы также содержат не более 0,015% Р.

^{*1} Максимальное содержание. ^{*2} Содержит 1,6% V, а также церий. ^{*3} Содержит бор.

Структура сплава H70MФВ после оптимальной термической обработки, состоящей из закалки от $1070 \pm 20^\circ\text{C}$ (выдержка 5 мин на 1 мм толщины) с охлаждением в воде или ускоренно на воздухе, состоит из α -твердого раствора с размером зерен 31—44 мкм и разрозненных частиц типа $Me_{12}C$ ($a=1,089$ нм) размером 0,1—0,8 мкм. Процент площади, занимаемой кислородными, сульфидными и нитридными включениями размером 1,65—4,3 мкм, составляет (метод II, ГОСТ 1778—70) соответственно 0,0035, 0,0005 и 0,0003%.

При нагреве в интервале $600\text{—}800^\circ\text{C}$ в зависимости от продолжительности старения по границам зерен могут выделяться частицы карбида типа $Me_{12}C$ ($a=1,089$; $a=1,095$ нм) размером 20—40 нм. В интервале $700\text{—}800^\circ\text{C}$ при выдержках 30—60 мин выделение карбидов сопровождается развитием процесса упорядочения α -твердого раствора с образованием интерметаллических фаз Ni_4Mo (при 700°C) и Ni_3Mo (при 800°C) (см. рис. 22, в).

Указанные превращения приводят к развитию МКК (см. рис. 22, б), ухудшению общей коррозионной стойкости, повышению твердости и снижению пластичности. Присутствие в сплаве H70MФВ 1,5% V повышает структурную стабильность никель-молибденового твердого раствора за счет смещения температурно-временных областей карбидобразования и упорядочения к более про-

должительным нагревам по сравнению с бинарным сплавом (см. рис. 22, в, г).

Сплав не склонен к МКК после провоцирующего нагрева при 800 °С в течение 30 мин с охлаждением на воздухе; испытания проводили в кипящей 21%-ной HCl в течение 200 ч. Сплав имеет исключительно высокую коррозионную стойкость в широкой гамме высокоагрессивных сред восстановительного характера:

1) в HCl любой концентрации и температуры, включая температуру кипения. В интервале концентраций 1—37% HCl при 20 и 70 °С, в кипящих растворах HCl концентрацией до 10% скорость коррозии сплава с 27% Mo не превышает 0,2 мм/год, а в кипящих растворах 15—21%-ной HCl 0,3—0,4 мм/год;

2) в 10—93%-ной H₂SO₄ при 95 °С и в кипящих растворах 10—40%-ной H₂SO₄ скорость коррозии не превышает 0,1 мм/год, в 1—10%-ной H₂SO₄ при 70 °С, когда кислота обладает окислительными свойствами, скорость коррозии равна 0,2 мм/год;

3) в H₃PO₄ всех концентраций, за исключением 94%-ной, до 140 °С скорость коррозии сплава составляет менее 0,02 мм/год. В 77%-ной и 94%-ной H₃PO₄ при 150 °С, в 100%-ной при 160 и 200 °С сплав представляет собой относительно стойкий материал. В полифосфорных кислотах при 100—200 °С скорость коррозии не превышает 0,4 мм/год;

4) в галогенах (фтор, бром, иод) — чистых или содержащих кислоты восстановительного характера, такие как фтористоводородная (концентрацией до 80% при комнатной температуре и до 10% при 70 °С), бромистоводородная, иодистоводородная и хлорсульфоновая;

5) во влажном хлористом водороде;

6) в органических кислотах (уксусная, муравьиная и т. д.). В уксусной кислоте сплавы стойки в присутствии бромидных катализаторов;

7) в хлоридах (AlCl₃, MgCl₂, SbCl₃, ZnCl₂).

Сплав стоек к КР в среде хлоридов (например, в 42%-ном MgCl₂) и к питтинговой коррозии.

Никельмолибденовые сплавы не стойки: в азотной кислоте, хлоридах металлов (железа, меди и т. д.) и других средах, обладающих окислительными свойствами. Даже весьма незначительные количества (10⁻⁴%) окислителей (хлор, кислород, ионы трехвалентного железа и меди и т. д.) в растворах соляной и серной кислот резко снижают коррозионную стойкость ни-

кельмолибденовых сплавов. Поэтому присутствие в этих средах окислителей недопустимо.

Отличительной особенностью никельмолибденовых сплавов является их высокая стойкость против коррозии под напряжением в высокоагрессивных восстановительных средах, например в кипящих растворах соляной кислоты. Стойкость этих сплавов против данного вида локального разрушения, возникающего при одновременном воздействии растягивающих напряжений и коррозионной среды, также зависит от структурного состояния сплава. Т. В. Свистуновой, Г. В. Казаковой и Н. Д. Сакутой, исследовавших стойкость против КР в кипящем 21%-ном растворе HCl сплав трех составов: Ni+27% Mo+1,5% V, Ni+27% Mo+3% Fe и Ni+30% Mo+3% Fe, обработанных по различным режимам, показано, что чем выше структурная стабильность сплава при таких технологических режимах, как холодная деформация+старение при 700 или 800 °С, тем выше его коррозионная стойкость против растрескивания по механизму водородного охрупчивания.

Сплав Н70МФВ-ВИ производят на металлургических заводах в виде сортового проката, толстого листа, ленты, электросварных труб в соответствии с технической документацией. В табл. 9 приведены механические свойства толстого листа из этого сплава при 20 °С.

Таблица 9. Механические свойства закаленного листа из сплава Н70МФВ-ВИ при 20 °С с 1070 °С в воду

Толщина листа, мм	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, Дж/см ²
6	970—1000	470—550	48—60	57—66	260—320
10	980—1000	460—510	53—60	62—66	220—330
20	960—970	460—480	57—59	71—72	140—160

Температурный интервал горячей пластической деформации сплава 1220—950 °С. Рекомендуется длительная выдержка при температуре нагрева под деформацию.

Термическая обработка сплава Н70МФВ-ВИ состоит в нагреве при 1070±20 °С с выдержкой 3—5 мин на каждый 1 мм толщины и охлаждения в воде или под водяным душем. Рекомендуется проводить термическую обработку деталей и заготовок после штамповки в го-

рячем и холодном состояниях, после технологических операций при 1070—500 °С, а также при использовании металлургических полуфабрикатов без термической обработки.

Сплав Н70МФВ сваривается ручной аргоно-дуговой и электродуговой сварками. Для аргоно-дуговой сварки используют проволоку Н70М-ВИ (см. табл. 8), а для электродуговой — электроды ОЗЛ-23. Сварку необходимо вести с минимальным тепловложением, для чего применяют интенсивное охлаждение. Использование этих сварочных материалов позволяет обеспечить высокие механические свойства наплавленного металла или металла шва: при ручной аргоно-дуговой сварке $\sigma_B = 720$ МПа; $\sigma_{0,2} = 350$ МПа; $\delta_5 = 35\%$; $KCU = 150$ Дж/см². Механические свойства сварных соединений должны соответствовать: при аргоно-дуговой сварке $\sigma_B \geq 9\sigma_B$ основного металла, $KCU \geq 100$ Дж/см², угол статического изгиба $\geq 80^\circ$; при электродуговой сварке $\sigma_B \geq 0,8\sigma_B$ основного металла.

Сварные соединения обладают стойкостью против МКК, в том числе ножевой. Скорости коррозии основного металла сплава Н70МФВ-ВИ и его сварных соединений в контрольном кипящем растворе 21%-ной HCl (200 ч) соответственно равны 0,4 и 0,4—0,5 мм/год.

Сплаву может быть придана форма большинством известных методов в горячем (ковка, прокатка, штамповка, прессование и т. д.) и холодном состояниях (прокатка, штамповка, волочение). Детали, требующие значительной степени деформации металла, штампуют в горячем состоянии. Сплав Н70МФВ подобно всем сплавам на никелевой основе нагартовывается в значительно большей степени, чем аустенитные коррозионностойкие стали. Поэтому требуется большее количество промежуточных подогревов при штамповке или холодной деформации. После окончательной деформации необходима термическая обработка.

Сплав обрабатывается резанием (точением, сверлением, фрезерованием), но значительно труднее, чем сталь 12Х18Н10Т. При точении резцы должны быть оснащены пластинами твердосплавных сплавов ВКЗ, ВКЗМ, ВК6М и др. Для сверления применяют монолитные твердосплавные сверла ВК10, ВК10М, ВК15 и ВК15М или спиральные сверла из быстрорежущей стали марок Р9К5, Р9К10, Р18 и др. При этом обработку ведут с пониженными скоростями резания.

Сплав Н65М-ВИ. Отличительной особенностью сплава Н65М-ВИ являются большие коррозионная стойкость и структурная стабильность его α -твердого раствора при технологических нагревах по сравнению со сплавом Н70МФВ-ВИ. Это достигнуто (см. табл. 8) легированием сплава железом (в среднем 2,5%) и обеспечением низкого содержания в нем углерода (<0,02%) и кремния (<0,1%).

После оптимальной термической обработки, состоящей из закалки с 1060—1070 °С в воду, сплав имеет структуру α -твердого раствора с разрозненными выделениями карбидов типа $Me_{12}C$. Размер зерна составляет 31—62 мкм. Сплав структурностабилен в отношении выделения интерметаллических фаз в процессе изотермического отпуска при 600—800 °С. В структуре сплава Н65М-ВИ интерметаллические фазы $Ni_2Mo + Ni_4Mo$ образуются после часовой выдержки при 700 °С. После отпуска при 800 °С фаза Ni_3Mo в сплаве Н65М-ВИ присутствует в структуре после выдержки более 5 ч. Появление в структуре указанных фаз сопровождается ростом твердости и снижением пластичности.

Сплав стоек против МКК после провоцирующего нагрева при 800 °С в течение 30 мин с охлаждением на воздухе, а также в сварных соединениях; испытания проводили в кипящей 21%-ной HCl в течение 200 ч.

Сплав Н65М-ВИ, отличающийся от Н70МФВ-ВИ более высоким содержанием молибдена, имеет вдвое более высокую коррозионную стойкость в кипящих растворах соляной кислоты и на порядок более коррозионностоек в кипящих растворах серной кислоты (табл. 10). В связи с этим сплав Н65М-ВИ рекомендуется для более агрессивных сред взамен Н70МФВ-ВИ.

Таблица 10. Коррозионная стойкость сплавов Н65М-ВИ и Н70МФВ-ВИ в кипящих растворах соляной и серной кислот

Состав среды	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)		Состав среды	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	
	Н65М-ВИ	Н70МФВ-ВИ		Н65М-ВИ	Н70МФВ-ВИ
HCl:			H ₂ SO ₄ :		
5%-ная	0,08	0,15	20%-ная	0,01	0,09
10%-ная	0,07	0,20	40%-ная	0,040	0,15
21%-ная	0,15	0,4	50%-ная	0,08	0,20

Сплав стоек против общей и локальных видов коррозии, межкристаллитного КР после технологических нагревов, включая сварку.

Основные технологические рекомендации, приведенные для сплава Н70МФВ-ВИ, справедливы и для сплава Н65М-ВИ. Следует отметить, что в отличие от сплава Н70МФВ-ВИ он более технологичен при машиностроительных переделах благодаря его бóльшей структурной стабильности.

Сплав хорошо сваривается аргоно-дуговым методом с использованием в качестве присадочной проволоки сплава Н65М-ВИ. Технологичен при изготовлении металлургической и машиностроительной продукции. Из рассматриваемого сплава производят сортовой прокат, горяче- и холоднокатаный лист, холоднодеформированную проволоку.

Сплавы на основе системы Ni—Cr

Легирование никеля хромом (до 50%) повышает его стойкость в окислительных средах, например в кипящих растворах азотной и хромовой кислот. Минимальное содержание хрома, необходимое для обеспечения анодной пассивации, определяется свойствами среды (состав, температура, pH) и возрастает с увеличением ее агрессивности [3].

Основное преимущество никельхромовых сплавов ($\geq 20\%$ Cr) по сравнению со сталью типа 12X18H10T состоит в их высокой коррозионной стойкости в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона и высокой жаростойкости при высоких температурах. Сплавы никеля, содержащие до 20% Cr, являются основой ряда жаростойких и жаропрочных сплавов. Например, сплав ХН78Т наряду с высокой жаростойкостью характеризуется повышенной стойкостью в таких агрессивных средах, как хлор, хлористый водород, фтористый водород (до 500 °С) и т. д.

Состав, структура, коррозионная стойкость

Легирование никеля более пассивирующимся элементом (хромом) обеспечивает повышение коррозионной стойкости сплавов за счет торможения анодных процессов (в данном случае повышается анодная пассивируемость).

Сплавы Ni+30—50% Cr в окислительных средах самопроизвольно пассивируются (рис. 25). В кипящих растворах 10—50%-ной HNO₃ скорость коррозии бинарных сплавов никеля с хромом непрерывно уменьшается при увеличении содержания хрома от 20 до 55%. Например, сплав Ni+50% Cr корродирует в 2—5 раз медленнее сплавов Ni+30—40% Cr и в 13—16 раз медленнее стали 12X18H9T (рис. 26). В 60%-ной HNO₃ сплавы Ni+40—50% Cr корродируют с одинаковыми скоростями.

Очень высокой корро-

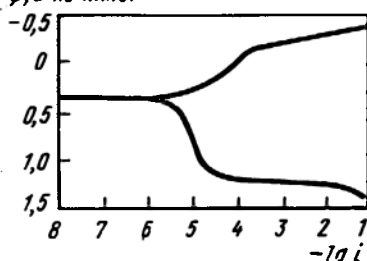


Рис. 25. Катодно-анодная потенциодинамическая поляризационная кривая закаленного с 1100 °С в воду сплава ХН58В в электролите состава: 15%-ная HNO₃+4%-ная HF при 20 °С

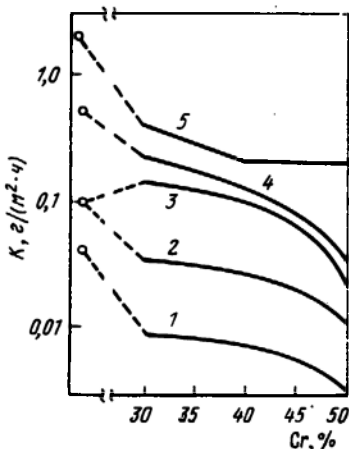


Рис. 26. Влияние концентрации хрома на коррозионную стойкость сплава Ni+Cr в 10%-ной (1), 20%-ной (2), 40%-ной (3), 50%-ной (4) и 60%-ной HNO₃ (5) при температуре кипения

зионной активностью характеризуются азотно-фторидные растворы, широко применяемые в таких технологических процессах, как снятие окалины с высоколегированных сталей и сплавов, травление полупроводников, при обработке топливных элементов и т. д. Присутствие в азотнокислом растворе фтор-иона нарушает пассивное состояние большинства металлов. Являясь энергичным комплексообразователем и окислителем, фтор-ион понижает концентрацию собственных ионов металла (хрома, железа и т. д.) в сплаве, что приводит либо к понижению термодинамической устойчивости (для более благородных металлов), либо к повышению скорости анодного растворения, а следовательно, и скорости коррозии. Никель в отличие от большинства металлов не образует устойчивых фторидных комплексов.

Сплавы системы Ni—Cr, содержащие более 30% Cr,

в отличие от большинства сталей и сплавов на основе железа сохраняют устойчивое пассивное состояние в азотно-фторидных растворах.

Коррозионная стойкость сплавов Ni+Cr в азотно-фторидных растворах зависит от содержания в сплаве хрома и никеля, а также соотношения структурных составляющих. Оптимальный состав сплава определяется агрессивностью среды (рН, температура, состав). Наибольшей коррозионной стойкостью никельхромовые сплавы обладают в закаленном состоянии, обеспечивающем гомогенность γ -твердому раствору. Гетерогенизация структуры в той или иной степени снижает стойкость сплавов, что обусловлено типом выделений. После закалки с 1100 °С в воду повышение содержания хрома в сплаве в пределах однофазного γ -твердого раствора (30—40% Cr) снижает его коррозионные потери (рис. 27). Так, сплав Ni+40% Cr корродирует в травильном азотно-фторидном растворе (16—18%-ная HNO₃+3—4%-ная HF) при 60 °С втрое медленнее, чем Ni+30% Cr. Если содержание хрома превысит 40%, то это вызовет гетерогенизацию структуры в результате образования α -фазы (после закалки с 1100 °С), что несколько снижает эффект его влияния. Однофазный сплав Ni+40% Cr и двухфазные сплавы Ni+45—50% Cr растворяются в азотно-фторидном растворе практически с одинаковыми скоростями. Установлено, что увеличение количества α -фазы в структуре с 10—15 до 35—40% при повышении содержания хрома в сплаве от 45 до 50% практически не влияет на скорость его коррозии.

При эксплуатации никель-хромового сплава в азотно-фторидном травильном растворе состава 16—18%-ная

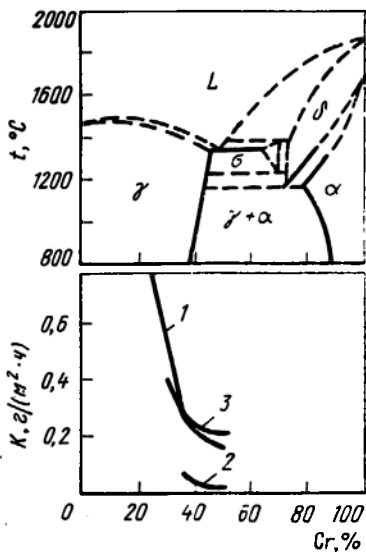


Рис. 27. Диаграмма состояния Ni—Cr и скорость коррозии сплавов Ni+Cr в 16—18%-ной HNO₃+4%-ной HF при 60 °С (1), 60%-ной HNO₃ при температуре кипения (2) и 12—15%-ной HNO₃+2—3% HF при 40 °С (3) [4]

$\text{HNO}_3 + 3-4\%$ -ная HF при температурах до 70°C оптимальным является содержание хрома $\sim 40\%$, так как в этом случае сплав обладает коррозионной стойкостью $0,1-0,2$ мм/год.

В зависимости от конкретного химического состава, режима термообработки и агрессивности среды в сплавах Ni+30—50% Cr может развиваться либо МКК, либо структурно-избирательная коррозия. Вид коррозии определяется типом и морфологией выделения вторичных фаз, что зависит от температурно-временных условий их образования.

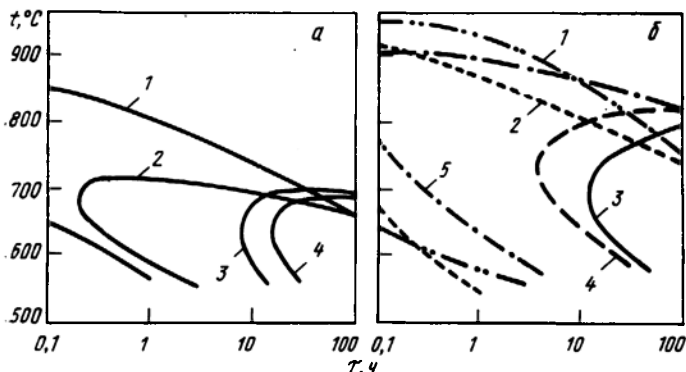


Рис. 28. Влияние температуры и продолжительности нагрева на стойкость против МКК (а) и скорость коррозии (б) [$v_{\text{кор}} = 0,3$ г/(м²·ч)] сплавов никеля с 30% Cr (1), 35% Cr (2), 40% Cr (3), 45% Cr (4) и 50% Cr (5) при 0,03% С и 0,1% Si. Испытание проводили в травильном растворе: 16—18%-ная HNO_3 + 4%-ная HF; $t = 60^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{ноп}} = 500$ ч (данные Т. С. Киреевой, Т. В. Сангуновой):

1 — $v_{\text{кор}} = 0,8$ г/(м²·ч); 2—5 — $v_{\text{кор}} = 0,3$ г/(м²·ч)

В однофазном сплаве Ni+30% Cr после старения при $600-900^\circ\text{C}$ развивается МКК (рис. 28, а). Увеличение концентрации хрома до 40% повышает стойкость сплава к МКК. При этом температурно-временной интервал ее проявления сдвигается в область более низких температур с ($600-900$ до $550-700^\circ\text{C}$) и более длительных выдержек (приблизительно от 10 мин до 6 ч).

Причиной возникновения МКК в однофазных сплавах является выделение карбидов типа Me_{23}C_6 в виде взаимосвязанной цепочки по границам зерен (рис. 29). Однако коррозия этого вида в данном случае развивается, по-видимому, вследствие образования приграничных зон, обедненных хромом, так как карбид Me_{23}C_6 , со-

держаний до 60% Cr, имеет в азотно-фторидном растворе более высокую коррозионную стойкость, чем γ -твердый раствор. Степень обеднения приграничных зон уменьшается с увеличением содержания хрома в сплаве. Развитие МКК сопровождается ростом коррозионных потерь вследствие выкрашивания зерен (см. рис. 28, б; рис. 29, в).

Если пограничные сосредоточенные выделения фаз на основе хрома ($Me_{23}C_6$, α -фаза) приводят к развитию МКК, то ячеистые выделения α -фазы (рис. 30) способ-

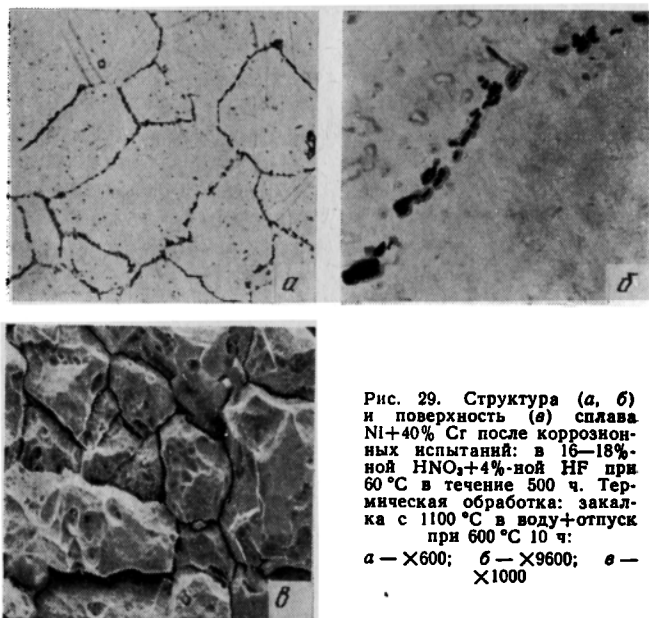


Рис. 29. Структура (а, б) и поверхность (в) сплава Ni+40% Cr после коррозионных испытаний: в 16–18%-ной HNO_3 +4%-ной HF при 60 °С в течение 500 ч. Термическая обработка: закалка с 1100 °С в воду+отпуск при 600 °С 10 ч:
а — $\times 600$; б — $\times 9600$; в — $\times 1000$

ствуют развитию структурно-избирательной коррозии. Из сравнения кривых равных уровней скорости коррозии [$v_{кор} \geq 0,3$ г/($m^2 \cdot ч$)] для сплавов с 35–50% Cr видно (см. рис. 28, б), что сплав Ni+50% Cr после кратковременного старения при 700–900 °С корродирует аналогично сплаву Ni+35% Cr. У сплава Ni+40% Cr подобные коррозионные потери [0,3 г/($m^2 \cdot ч$)] наблюдаются лишь после отпуска продолжительностью более 10 ч при 600–800 °С. Рост коррозионных потерь сплава Ni+50% Cr по сравнению со сплавом Ni+40% Cr связан с увеличением в структуре количества ячеистых

выделений α -фазы. После 10 ч отпуска при 700°C в сплаве Ni+40% Cr количество α -фазы равно 20—30%, а в сплаве Ni+50% Cr 70—80%.

Т. С. Киреевой и Т. В. Свиштуновой методом локального рентгеноспектрального анализа было определено содержание хрома в α - и γ' -твердых растворах сплава Ni+40% Cr+1% W после 10—100 ч старения при 700°C . Показано, что в сплаве 40% Cr в α -фазе содержится около 50% Cr, а в γ' -фазе 30%. На основании анализа поверхности сплавов после коррозионных испы-

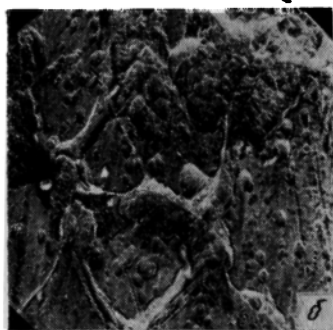


Рис. 30. Структура (а) и поверхность (б) сплава Ni+45%Cr после коррозионных испытаний в 16—18%-ной HNO_3 +4%-ной HF при 60°C в течение 500 ч. Термическая обработка: закалка с 1100°C в воду+отпуск при 700°C 10 ч:
а — $\times 600$; б — $\times 1000$

таний и характера распределения хрома в α -фазе и прилегающих к ней областях Т. С. Киреева и Т. В. Свиштунова считают, что при наличии в структуре никель-хромовых сплавов ячеистых выделений α -фазы коррозионная стойкость снижается вследствие селективного вытравливания обедненного хромом твердого раствора, расположенного между пластинами α -фазы (см. рис. 30).

Влияние легирующих и примесных, а также поверхностно-активных элементов на коррозионное поведение никельхромовых сплавов осуществляется преимущественно посредством воздействия на формирование фаз на основе хрома.

Такие элементы, как С, N, Si, Al, Nb, Zr, Mo, Ti, W (>2%), Fe, инициирующие образование вторичных фаз на основе хрома ($Me_{23}C_6$ и α -фазы), снижают стойкость против МКК сплава ХН58В и его коррозионную стойкость после отпуска при 600—900 °С. Введение до 1,5% W в сплав Ni+40% Cr повышает стабильность его γ -твердого раствора, в результате чего замедляются выделение карбидов $Me_{23}C_6$ по границам зерен при 600—650 °С и формирование колоний ($\alpha+\gamma'$) при 700—800 °С; как следствие, повышается и коррозионная стойкость сплава после отпуска. При этом температурно-временные интервалы развития МКК и повышенной скорости коррозии смещаются в сторону больших времен выдержки (с 8—10 ч при 650 °С для сплава без вольфрама до 20—30 ч при введении 1,5% W). Добавки 3,0% Mo, >2% W, а также Si, Fe, Ti и Nb стабилизируют α -фазу. Кремний, кроме того, повышая термодинамическую активность углерода, инициирует выделение карбидов $Me_{23}C_6$ по границам зерен при 600—700 °С. Если ввести до 1,5% Mn, то практически это не повлияет на стабильность γ -твердого раствора и, следовательно, на коррозионную стойкость сплава.

Поверхностно-активные элементы, например церий, кальций, а также бор (при оптимальном содержании их в сплаве) стабилизируют γ -твердый раствор и изменяют кинетику и характер выделения карбидов, сдерживая прежде всего выделение фаз по границам зерен, что повышает стойкость сплава ХН58В против МКК.

Таким образом, в однофазных сплавах Ni+30—40% Cr основной вредной примесью, от которой зависит МКК, является углерод. Содержание его в сплаве должно быть ограничено (<0,02%) при строгом регламентировании элементов, понижающих его растворимость, (Si, Fe).

В двухфазных сплавах Ni+40—50% Cr для повышения коррозионной стойкости их сварных соединений, кроме ограничения содержания углерода, необходимо ограничить содержание элементов (Ti, Al, Mo, Nb, Si, Fe), ускоряющих распад γ -твердого раствора с образованием ячеистых выделений α -фазы на основе хрома.

**Промышленный сплав ХН58В, свойства,
применение**

Это деформируемый свариваемый структурно-стабильный коррозионностойкий сплав системы Ni—40% Cr—1% W с низким содержанием углерода, кремния и железа (см. табл. 8).

Сплав ХН58В применяют для изготовления сварного оборудования, работающего в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона, например травильных ванн с азотно-фторидными растворами. В табл. 11 при-

**Таблица 11. Коррозионная стойкость сплава ХН58В
и стали 12Х18Н10Т в различных средах
(термическая обработка: закалка с 1070 °С в воду)**

Состав среды	$t_{исп}$, °С	Скорость коррозии, мм/год	
		ХН58В	12Х18Н10Т
16—18%-ная HNO ₃ + +4%-ная HF *	50—60	0,20	1,0
8,8%-ная HNO ₃ +0,01%-ная HF	70	0,14	1,0
8,8%-ная HNO ₃ +0,02%-ная HF	94	0,4	1,0
	70	0,14	1,0
	94	0,6	1,0
0,6%-ная HNO ₃ +0,4%-ная HF	50	0,15	80
40—45%-ная HNO ₃ + +0,2—0,9%-ная HF+ +0,2—0,1%-ная HCl	105	0,2	4—13
10—58%-ная HNO ₃	$t_{кип}$	0,02	—
20%-ная H ₃ PO ₄	$t_{кип}$	0,1	—
40%-ная H ₃ PO ₄	70	0,04	—
20—70%-ная CH ₃ COOH	70	0,01—0,04	—
50—70%-ная CH ₃ COOH	$t_{кип}$	0,1	—
	70	0,14	1,0
	94	0,6	1,0

* Травильный раствор.

ведена коррозионная стойкость сплава ХН58В и стали 12Х18Н10Т в ряде агрессивных сред.

После оптимальной термической обработки, состоящей из закалки с 1070 °С в воду, сплав ХН58В имеет структуру γ -твердого раствора с размером зерна 22—31 мкм и выделениями карбонитридов в объеме зерна. При отпуске в интервале 600—900 °С из γ -твердого раствора выделяются карбиды типа $Me_{23}C_6$ и α -фаза. Ко-

личество, тип и морфология вторичных фаз определяются температурой и продолжительностью нагрева. Во время кратковременных выдержек (≤ 1 ч) при 600—700 °С образуются пограничные выделения карбида $Me_{23}C_6$, а во время более длительных (> 1 ч) при 700 °С и кратковременных (до 1 ч) нагревах при 800—900 °С образуется α -фаза. Так, после 10 ч старения при 700 °С наблюдаются лишь пограничные колонии α -фазы. Повышение температуры отпуска до 800—900 °С (при 10-ч выдержке) вызывает изменение морфологии α -фазы и переход к α -фазе, равномерно распределенной в объеме зерна. При температуре порядка 950 °С растворяется α -фаза, а при 1100 °С карбид. Фазовый состав сплава ХН58В после различных режимов термообработки приведен в табл. 12.

Таблица 12. Влияние режима термической обработки на фазовый состав сплава ХН58В

Термическая обработка	Фазовый состав	Общее количество фазы, %
Закалка 1100 °С, 30 мин, вода	Ti (C, N)	0,2
Закалка +700 °С, 1 ч, воздух	$Me_{23}C_6$; Ti (C, N); α -фаза	0,4
Закалка +700 °С, 10 ч, воздух	α -фаза; $Me_{23}C_6$; Ti (C, N)	0,7
Закалка +800 °С, 1 ч, воздух	α -фаза; $Me_{23}C_6$; Ti (C, N)	0,4
Закалка +800 °С, 10 ч, воздух	α -фаза; $Me_{23}C_6$; Ti (C, N)	1,1

Сплав ХН58В стоек против МКК в азотно-фторидных растворах.

Стойкость сплава ХН58В к МКК, а также скорость его коррозии в промышленном растворе, содержащем 16—18% $HNO_3 + 4\%$ HF ($t_{раст} = 50 \div 60$ °С, $\tau_{исп} = 500$ ч) характеризуют следующие данные: минимальное время, вызывающее склонность к МКК, при 650 °С равно 20 ч, а в области повышенной скорости коррозии, т. е. при $v_{кор} \geq 0,3$ г/(м²·ч), составляет 30 ч при 675 °С.

Сплав ХН58В производят на металлургических заводах в виде сортового, тонкого и толстого листового проката, сварочной проволоки. В табл. 13 приведены механические свойства при 20 °С различных видов металлопродукции из сплава ХН58В.

Таблица 13. Механические свойства при комнатной температуре различных видов металлопродукции из сплава ХН58В

Сортамент	Режим термической обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
Сортовой прокат, $d_{вн}=90$ мм	1100 °С, 5 мм/мин,	750—	380—	50—	56—	150
	вода	880	480	57	77	
Тонкий лист, $\delta=3$ мм	1070 °С, 3 мм/мин,	850—	400—	40—	47—	—
	вода	980	590	50	50	
Трубы $d_{вн}=38$, $\delta=5$ мм	1080 °С, 3 мм/мин,	890	500	44	—	—
	вода					

Примечание: $d_{вн}$ — внешний диаметр, δ — толщина.

Сплав обладает удовлетворительной деформируемостью при горячих и холодных переделах. Температурный интервал горячей пластической деформации 1200—950 °С. Формообразование может осуществляться деформацией всех видов: ковкой, прокаткой, прессованием, волочением, гибкой и т. д. Сплав удовлетворительно обрабатывается резанием, хорошо сваривается. Возможно применение ручного электродугового и аргонно-дугового способов сварки (последний предпочтительнее). Дуговую сварку выполняют электродами ФХ-13 и ФХ-26; при аргонно-дуговой сварке присадочным материалам может быть только сплав ХН58В в виде проволоки. Аргонно-дуговую сварку малых толщин можно вести без присадки. Сварку рекомендуется проводить на пониженных режимах с малой погонной энергией (0,6—1,5 кДж/мм). Сварные соединения сплава ХН58В не склонны к образованию холодных трещин в шве и околошовной зоне, высоко устойчивы против образования горячих трещин в околошовной зоне ($v_{кр}=4,0 \div \div 10,0$ мм/мин) стойки против МКК в азотно-фторидных растворах, обладают коррозионной стойкостью на уровне основного металла.

Сплавы на основе системы Ni—Cr—Mo

Одновременное легирование никеля хромом и молибденом позволяет создать сплавы весьма высокой коррозионной стойкостью в широкой гамме высококоррозионноактивных сред окислительного и восстановительного характера.

В промышленности наиболее распространенные сплавы на основе системы Ni—15% Cr—15% Mo. Наряду с высокой коррозионной стойкостью они имеют исключительную стойкость против локальных видов коррозии (межкристаллитной, щелевой, питтинговой, коррозионного растрескивания в кислых окисляющих хлоридных растворах. Кроме того, сплавы жаростойки и жаропрочны при высоких температурах.

Для сплавов системы Ni—Cr—Mo характерны сочетание высокой пластичности от минусовых температур до 1200 °С с высокой прочностью, в 1,5—2 раза превышающей прочность стали типа 12X18H10T; низкие значения теплопроводности (в 1,5—2 раза ниже, чем у сплавов на основе железа). Подобно всем сплавам на основе никеля сплавы данной группы нагартовываются в значительно большей степени, чем аустенитная коррозионностойкая сталь. Сплавы немагнитны.

Состав, структура, коррозионная стойкость

На рис. 31, а приведены анодные потенциокINETические кривые сплавов Ni+15% Mo+10—30% Cr, закаленных на γ -твердый раствор, в 30%-ной H₂SO₄ при 90 °С. Видно, что с повышением содержания в сплаве хрома от 10 до 25% значительно увеличивается его коррозионная стойкость во всем интервале потенциалов: при $\varphi = +0,65$ В у сплава Ni+25% Cr ток в 5 и 65 раз меньше, чем у сплавов Ni+15% Cr и Ni+10% Cr соответственно. Увеличение концентрации хрома в сплаве до 30% практически не изменяет его коррозионную стойкость. На рис. 31, б показано влияние молибдена на коррозионную стойкость сплавов Ni+Mo+10% Cr. Видно, что 5% Mo недостаточно для перевода сплава в пассивное состояние; при концентрации молибдена 10% и более коррозионная стойкость повышается в восстановительных ($\varphi_{ст} < +0,35$ В), но ухудшается в окислительных средах ($\varphi_{ст} > +0,45$ В). Повышение содержания молибдена от 5 до 15% в сплаве системы Ni—Mo—10% Cr улучшает коррозионную стойкость сплавов в 10%-ной HCl при комнатной температуре при всех потенциалах вследствие образования защитных пленок типа MoOCl₂ (рис. 31, в).

Эффект взаимного влияния хрома и молибдена на коррозионную стойкость сплава определяется свойствами агрессивной среды. В окислительных средах коррозионная стойкость сплавов повышается в основном за

счет увеличения в них концентраций хрома, а в восстановительных — за счет повышения концентрации молибдена.

Установлено, что из числа изученных сплавов (Ni + 10—30% Cr + 5—20% Mo) во всех исследованных

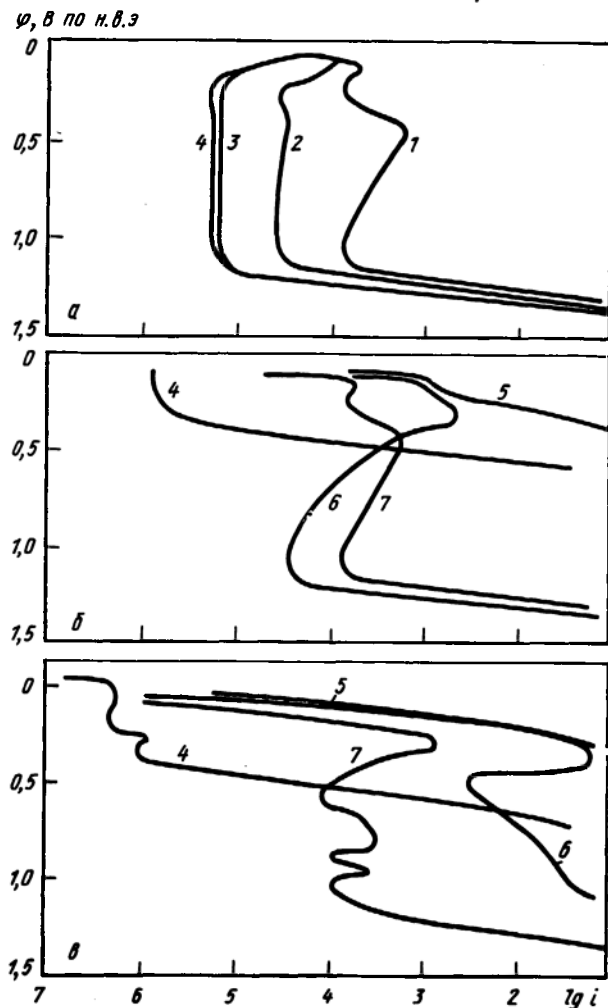


Рис. 31. Анодные поляризационные кривые сплава Ni+15% Mo+Cr, содержащего 10 (1), 15 (2), 25 (3) и 30% Cr (4) в 30%-ной H_2SO_4 при 90 °C (а), сплава Ni+Mo+10% Cr, содержащего 5 (5), 10 (6) и 15% Mo (7), а также чистого молибдена (пунктирные линии) в 30%-ной H_2SO_4 при 90 °C (б) и в 10%-ной HCl при 20 °C (в)

окислительных и восстановительных средах наиболее высокую коррозионную стойкость имеет однофазный сплав, содержащий суммарно хрома и молибдена 36% при отношении Cr:Mo=1,25:1.

Максимальной стойкостью против общей коррозии сплавы системы Ni+15% Mo +15—25% Cr обладают в гомогенном состоянии (закалка на γ -твердый раствор). Гетерогенизация структуры (при технологических нагревах и прежде всего при сварке), обусловленная присутствием карбидных и интерметаллических фаз, в зависимости от агрессивности среды (состава, температуры, окислительно-восстановительного потенциала) может привести к снижению коррозионной устойчивости сплавов. Установлению связи между структурой сплавов с их коррозионными свойствами посвящены работы Прётца, Грэфена с соавторами, Штрайхера, Свистуновой, Черменской, Бабакова, Леонарда, Ходжа и Кирхнера, Льва. Например, наличие в структуре закаленного с 1200°C в воду сплава ХН55М (с 0,04% С, 0,3% Si, 2,0% Fe, 15% Cr и 15% Mo) значительного количества μ -фазы со следами Me_6C (суммарный объем обеих фаз равен 6,5%) является причиной в два раза более низкой его коррозионной стойкости в кипящем растворе 30%-ной H_2SO_4 +40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$, чем сплава ХН65МВ (с 0,03% С, 0,09% Si, 0,3% Fe, 15% Cr и 16% Mo), в структуре которого после аналогичной термической обработки присутствует лишь до 0,5% Me_6C . Значительное количество μ -фазы в первом сплаве является также причиной образования активационного участка на потенциостатической кривой при потенциалах положительнее 0,3 В (рис. 32, кривая 3) вследствие селективного травления данной фазы.

После закалки с 1200°C в воду сплавы не подвержены МКК после 48-ч испытания образцов в кипящем растворе 30%-ной H_2SO_4 +40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$. Температурно-временные интервалы

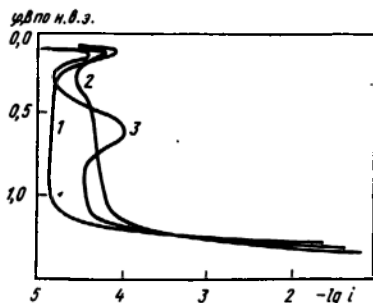


Рис. 32. Потенциокинетические поляризационные кривые в 30%-ной H_2SO_4 при 90°C трех сплавов: Х15Н70М15, содержащего 0,02% С, 0,06% Si, 0,8% Fe (1). Х15Н66М16В4, содержащего 0,03% С, 0,09% Si, 0,2% Fe (2) и Ni+15% Cr+15% Mo+4% W, содержащего 0,04% С, 0,2% Si, 2,5% Fe (3) (данные Н. Ф. Черменской, Г. В. Казаковой)

склонности к МКК сплавов X15H70M15 и X15H65M15B4 определяются содержанием в них углерода (0,004—0,08%), кремния (0,06—0,9%), железа (0,4—7,0%) и вольфрама (0—4%), ускоряющих распад γ -твердого раствора при технологических нагревах (рис. 33).

Развитие МКК сопровождается увеличением коррозионных потерь и токов анодного растворения в пассив-

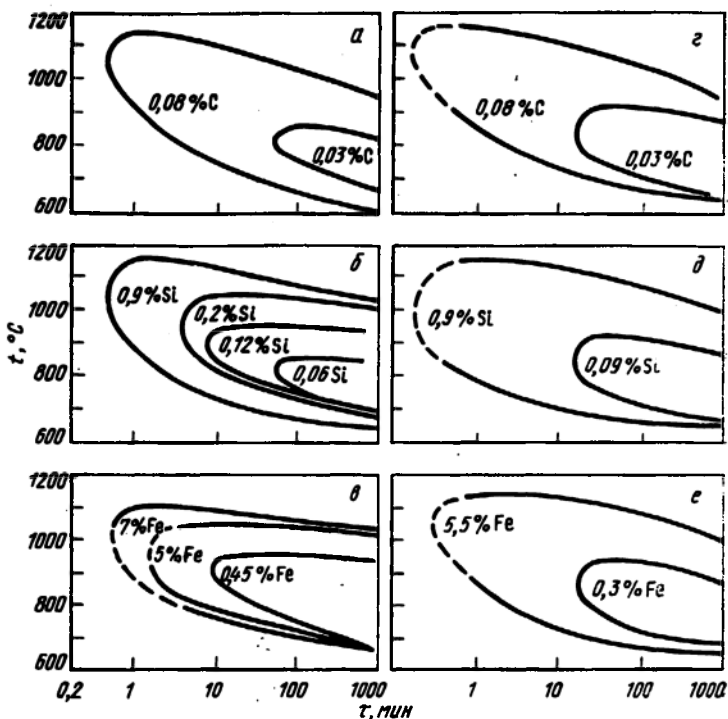


Рис. 33. Влияние температуры и продолжительности нагрева на стойкость против МКК сплавов X15H70M15 (а—в) и X15H65M15B4 с переменным содержанием углерода (а, з), кремния (б, д) и железа (в, е):

а — 0,06% Si, 0,4% Fe; б — 0,03% C, 0,5% Fe; в — 0,03% C, 0,12% Si; з — 0,09% Si, 0,3% Fe; д — 0,03% C, 0,3% Fe; е — 0,03% C, 0,09% Si (данные Н. Ф. Черменской, Т. В. Свистуновой)

ной области (см. рис. 32). Но не всегда увеличение этих характеристик связано с развитием МКК. Оно может быть обусловлено также селективным вытравливанием фаз, выделяющихся в объеме зерен, что наблюдалось на сплаве ХН55МВ (0,04% C, 0,20% Si и 2,0% Fe) после старения при 1000°C в течение 17 ч. В этом случае ток анодного растворения сплава в

30%-ной H_2SO_4 при $\varphi = +0,65$ В увеличивается в 20 раз по сравнению с i_a в закаленном сплаве, но при этом развивается неглубокая МКК (до 20 мкм).

Согласно данным, представленным на рис. 34, избыточные карбидные и интерметаллические фазы в зависимости от режима термической обработки могут распределяться в структуре сплава следующим образом:

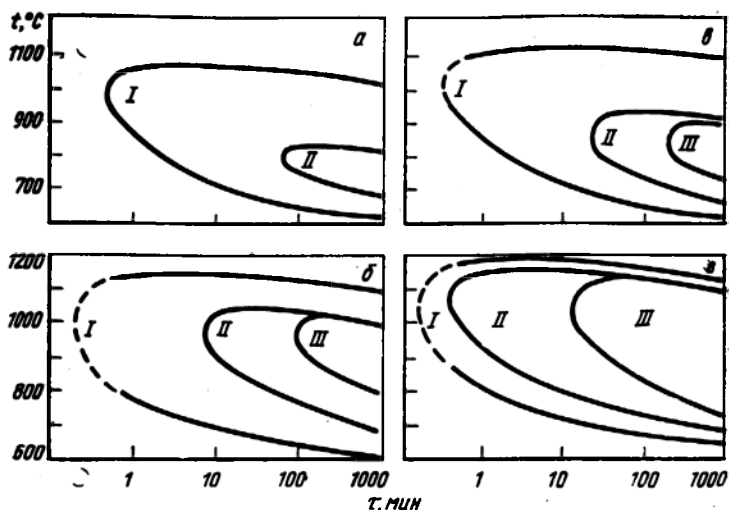


Рис. 34. Влияние температуры и продолжительности нагрева на фазовый состав и распределение избыточных фаз в сплавах X15H70H15 (а, б) и X15H66M1534 (в, г) с различным содержанием примесей, %:
 а — С 0,03, Si 0,06, Fe 0,4; б — С 0,03, Si 0,2, Fe 0,4; в — С 0,03, Si 0,09, Fe 0,4; г — С 0,03, Si 0,25, Fe 2,0

в виде разрозненных частиц на границах зерен (область I), взаимосвязанных частиц, занимающих всю протяженность границ (область II), либо относительно взаимосвязанных частиц на границах зерен при наличии выделений в объеме зерен (область III). Температурно-временной интервал каждой из областей определяется конкретным химическим составом сплава.

Сопоставляя температурно-временные области склонности к МКК (рис. 33, а, в, г, е) и выделение избыточных фаз (рис. 34, а—г) для сплавов Ni+Cr+Mo, можно отметить совпадение температурно-временных интервалов развития МКК и образования взаимосвязанных выделений на границах зерен. На этом основании Т. В. Свистуновой и Н. Ф. Черменской сделан вывод

о том, что развитие МКК сплавов системы Ni+Cr+Mo обусловлено выделением карбидных и интерметаллических фаз, обогащенных молибденом и хромом, по границам зерен в виде взаимосвязанных выделений.

В сплаве ХН70М основной фазой, ответственной за развитие МКК, является карбид типа Me_6C , а после более длительного (>10 ч) отпуска при $800-1000^\circ C$ и интерметаллические фазы, тогда как в ХН65МВ зернограницные выделения карбидов Me_6C и μ -фазы, количество последней возрастает с повышением температуры ($>800^\circ C$) и продолжительности отпуска, а также с увеличением в сплаве содержания кремния и железа (см. рис. 33, 34).

Механизм развития МКК в сплавах Ni+Cr+Mo определяется не только их фазовым составом и структурой, но и окислительно-восстановительным потенциалом среды (рис. 35).

$K, g/(m^2 \cdot ч)$

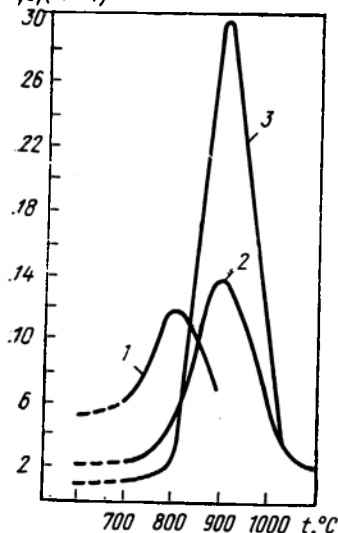


Рис. 35. Влияние режима проводящего нагрева и агрессивности среды на скорость коррозии сплава Х20Н64М16, содержащего 0,01% С; 0,1% Si и 0,3% Fe, закаленного с $1100^\circ C$ в воду и отпущенного в течение 1 ч [7]:

1 — 10%-ная HCl, $t_{кнп} = 24$ ч, $\Phi_{кор} = +0,06$ В; 2 — 50%-ная $H_2SO_4 + 40$ г/л $Fe_2(SO_4)_3$, $t_{кнп} = 18$ ч, $\Phi_{кор} = +0,84$ В; 3 — 10%-ная H_2CrO_4 , $t_{кнп} = 72$ ч, $\Phi_{кор} = +1,18$ В

восстановительным потенциалом среды (рис. 35). В восстановительных средах, например кипящие растворы 10—15%-ной HCl ($\Phi_{кор} = +0,06$ В), МКК развивается вследствие избирательного растворения приграничных зон, обедненных молибденом, ответственным за стойкость сплава в этих средах (рис. 36).

Действие данного механизма проявляется, как правило, после кратковременного (до 1 ч) низкотемпературного нагрева ($<800^\circ C$), когда на границах зерен выделяются дисперсные карбиды типа Me_6C или интерметаллические фазы, богатые молибденом.

В окислительных средах (кипящий раствор 10%-ной H_2CrO_4 , $\Phi_{кор} = 1,1$ В) МКК развивается за счет избирательного растворения избыточных фаз, богатых молибденом, и благодаря этому

химически нестойких в этих растворах (см. рис. 36, б). Как правило, в этих средах наблюдаются максимальные коррозионные потери тогда, когда в структуре присутствует богатая молибденом μ -фаза.

Для оценки стойкости никельхроммолибденовых сплавов Ni+Cr+Mo к МКК используют следующие растворы: 30% H_2SO_4 +40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$ ($\varphi_{кор} = +0,85$ В) и 50%-ную H_2SO_4 +42 г/л $Fe_2(SO_4)_3$ ($\varphi_{кор} = +0,84$ В), содержащие пассивирующий ингибитор — сульфат железа.

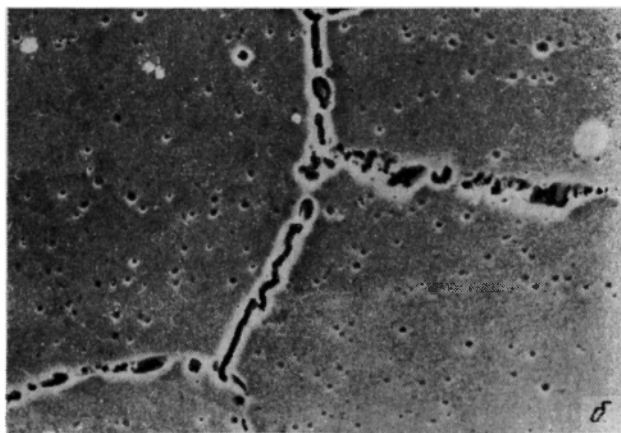


Рис. 36. Характер разрушения поверхности образцов из сплава X20H64M16 после 1-ч отпуска при 800 (а) и 900 °С (б):
 а — 10%-ная HCl, $t_{кип}$, $\tau_{исп} = 1$ ч. $\times 6700$; б — 10%-ная H_2CrO_4 ,
 $t_{кип}$, $\tau_{исп} = 2$ ч. $\times 2800$

В сплавах Ni+Cr+Mo так же, как и в сплавах Ni+Mo, возможно развитие в сварных соединениях МКК ножевого типа. Коррозия этого вида развивается в том случае, когда в структуре закаленного металла присутствует много избыточных карбидных и интерметаллических фаз. Например, это имеет место в сварных соединениях сплава Ni+15% Cr+15% Mo+4% W+5% Fe с 0,04% C, 0,5% Si, закаленного перед сваркой даже с 1150—1200 °С в воду. Растворение избыточных фаз при температурах ≥ 1250 °С, перераспределение углерода и легирующих элементов, рост зерна и последующее выделение по границам зерен при охлаждении из пересыщенного твердого раствора карбидов типа Me_6C и интерметаллической μ -фазы — все эти факторы приводят к развитию МКК в узкой области вдоль сварного шва.

Увеличивают склонность сплавов Ni+Cr+Mo к ножевой коррозии все элементы, снижающие стабильность γ -твердого раствора (углерод, кремний, железо, хром и молибден).

В сплавах Ni+15% Mo+20—25% Cr закономерности развития МКК аналогичны описанным выше для сплавов Ni+15% Cr+15% Mo. Следует отметить, что для обеспечения стабильности γ -твердого раствора к выделению интерметаллической μ -фазы суммарное содержание хрома и молибдена в сплаве не должно превышать 36%.

Таким образом, основным методом борьбы с МКК и в сплавах Ni+Cr+Mo является повышение стабильности их γ -твердого раствора. Это может быть достигнуто за счет низкого содержания в сплаве углерода (<0,01%), кремния (<0,1%) и железа (<0,5%), а также сбалансированного содержания хрома, молибдена и вольфрама с целью исключения возможности образования интерметаллических и карбидных фаз на границах зерен в процессе технологических нагревов.

Стабилизация этих сплавов титаном или ниобием недостаточно эффективна, потому что оба элемента лишь несколько уменьшают МКК в восстановительных средах, вызванную зернограницными выделениями карбидов. Вместе с тем ниобий, инициируя выделение μ -фазы, несколько расширяет верхнюю границу температурно-временной области склонности к МКК к более высоким температурам.

Отличительной особенностью рассматриваемых сплавов является их высокая стойкость против КР в растворах хлоридов. В то же время стойкость против коррозионного разрушения данного вида, возникающего при одновременном действии растягивающих напряжений и коррозионной среды, также зависит от структурного состояния сплава. На примере сплава типа хастеллой С-276, содержащего 0,004—0,01% С, Штрайхером показано, что стойкость против КР является функцией содержания в нем углерода, определяющего развитие процессов карбидообразования. Такое локальное разрушение в этом сплаве отмечено только при содержаниях в нем $>0,006\%$ С и после отпуска при 871°C (1 ч). Увеличение содержания углерода в сплаве с 0,006 до 0,01% приводит к уменьшению времени до разрушения U-образных образцов сплава в кипящем 45%-ном растворе MgCl_2 с 2414 до 905—2100 ч. Степень развития КР определяется количеством, размерами и распределением карбидов Me_6C . Наибольшую опасность представляют сосредоточенные выделения карбидных частиц по границам зерен после относительно низких температур отпуска (до 900°C). Характер разрушения при КР полностью межкристаллитный.

Сплав хастеллой С-276 — материал, наиболее устойчивый к водородному охрупчиванию и хлоридно-сульфидному растрескиванию в среде сероводорода (до 35%) при 200°C и давлении 140—210 МПа. Максимальным сопротивлением водородной хрупкости, так же как и КР под напряжением, сплав обладает в состоянии закалки на γ -твердый раствор. Если же закаленный сплав дополнительно упрочняют холодной деформацией и последующим старением, в нем за весьма короткое время может развиваться водородная хрупкость в водных растворах, содержащих Cl^- и S -ионы при 300°C .

Промышленные сплавы, свойства, применение

Сплавы ХН65МВ и ХН65МВУ. Химический состав этих сплавов приведен в табл. 8. Сплавы применяют в химическом машиностроении для изготовления сварных колонных аппаратов, теплообменников, реакторов и емкостного оборудования, работающего в средах производства уксусной кислоты по методу окисления ацетальдегида, бензойной кислоты, ацетилцеллюлозы, этилбен-

зола и стирола, эпоксидных смол, минеральных удобрений, винилацетата, меламин, сложных органических соединений.

Сплавы предназначены для изготовления сосудов и аппаратов, работающих при температурах стенки от -70 до 500°C и давлении среды до $5,0$ МПа.

После закалки с $1070^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в воду или ускоренно на воздухе сплавы имеют структуру γ -твердого раствора на основе никеля с выделениями первичных карбидов типа Me_6C . Размер зерна (листового проката) соответствует $31-44$ мкм. При нагреве закаленных сплавов в интервале $600-1000^{\circ}\text{C}$ в зависимости от температуры и продолжительности нагрева возможно выделение избыточных фаз по границам зерен и в их объеме. Количество и скорость выделения фаз определяются содержанием в сплавах углерода, кремния и железа. Фазовый состав сплава ХН65МВ после различных видов термической обработки приведен в табл. 14.

Таблица 14. Влияние термической обработки на фазовый состав сплава ХН65МВ

Термическая обработка	Общее количество фазы, %	Фазовый состав
1070°C , вода	0,8	Me_6C
1070°C , вода + 800°C , 1 ч, воздух	1,1	Me_6C
1070°C , вода + 800°C , 100 ч, воздух	2,0	μ -фаза, Me_6C
1070°C , вода + 900°C , 1 ч, воздух	1,0	Me_3C , μ -фаза

Предпочтительный химический состав кубического η -карбида, %: Мо 38; Cr 21; Ni 34; W 5; Si 1,5; остальное С соответствует формуле $(\text{Ni}, \text{Cr})_3(\text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Si})_3\text{C}$; параметр решетки $a = 1,106$ нм. Состав гексагональной μ -фазы соответствует формуле $(\text{Ni}, \text{Cr})_7(\text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Si})_6$. Формирование взаимосвязи цепочки выделений вторичных фаз в процессе старения при $600-900^{\circ}\text{C}$ происходит при выдержках, превышающих 30 мин, в то время как в сплаве ХН55МВ (0,5% С, 0,2% Si, 5,0% Fe) это наблюдается после выдержки менее 5 мин.

Сплав ХН65МВУ, являющийся модификацией сплава ХН65МВ с более низким содержанием углерода и кремния (в среднем 0,01% С, 0,08% Si), характеризуется в отличие от последнего большей стабильностью

γ -твердого раствора. Формирование взаимосвязанной цепочки выделений вторичных фаз по границам зерен в сплаве ХН65МВУ в процессе старения при 600—900 °С происходит после более продолжительных нагревов (>1 ч). Это обеспечивает дальнейшее повышение стойкости сплава против МКК в зоне термического влияния сварных соединений, особенно в толщинах более 10 мм.

Сплав ХН65МВ поставляется металлургическими заводами в виде сортовой заготовки, толстого и тонкого листа, ленты, электросварных труб и холоднотянутой проволоки, сплав ХН65МВУ — в виде толстого листа и бесшовных труб.

Температурный интервал горячей пластической деформации 1220—950 °С. Рекомендуется длительная выдержка при температуре нагрева под деформацию слитков.

Термическая обработка металлопродукции из сплавов ХН65МВ и ХН65МВУ состоит в нагреве при 1070 °С ± 20 °С с выдержкой 3—5 мин на 1 мм и охлаждении в воде или ускоренно на воздухе.

Все виды металлопродукции из сплавов стойки против МКК после провоцирующего нагрева при 800 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением на воздухе и после сварки; испытание проводят в контрольном кипящем 30%-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$ в течение 48 ч ($v_{кор} = +0,85$ В).

В состоянии закалки сплавы ХН65МВ и ХН65МВУ стойки против питтинговой коррозии в 10%-ном $FeCl_3$ и КР в 42%-ном кипящем $MgCl_2$.

Сплавы стойки в различных средах:

1) в растворах солей неорганических кислот (хлористый алюминий, хлористый аммоний, сернокислое железо, хлорное железо, хлористый кальций и т. д.). В водных растворах хлоридов меди (до 20%) и железа (до 35%) сплавы стойки до 70—95 °С, скорость коррозии 0,05 мм/год;

2) в окислительных средах кислот: хромовой (в 10—13%-ном растворе при 95 °С $v_{кор} = 0,3 \div 0,6$ мм/год), хлорсульфоновой (при 20 и 200 °С $v_{кор} = 0,1$ мм/год), хлорной и хлорноватой (всех концентраций при 20 °С $v_{кор} = 0,1$ мм/год);

3) во влажном и сухом хлоре, хлористом водороде до 540 °С, сухом фтористоводородном газе до 650 °С, во влажном и сухом сернистом газе при 70 °С;

4) в серной кислоте концентрацией от 1 до 93%, вплоть до 70°C ($v_{кор} \leq 0,1$ мм/год), при температурах кипения только в разбавленных растворах ($\leq 30\%$ -ная H_2SO_4). Присутствие в серной кислоте HNO_3 , H_2CrO_4 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2 , Cl^- значительно повышает стойкость сплавов;

5) в соляной кислоте всех концентраций при комнатной температуре ($v_{кор} = 0,06$ мм/год), а при 70°C только в очень разбавленных растворах (до 2%). Сплавы стойки в растворах, содержащих окисляющие хлориды;

6) в азотной кислоте. Скорость коррозии при концентрации HNO_3 вплоть до 50%-ной при 65°C составляет менее 0,5 мм/год;

7) в фосфорной кислоте до 50%-ной концентрации при температуре кипения. Сплавы хорошо сопротивляются смеси фосфорной кислоты с такими компонентами, как плавиковая кислота или окислительные соли;

в) во фтористоводородной кислоте при 20°C до 80%-ной концентрации и в 10- и 30%-ной кислоте соответственно при 95 и 75°C;

9) в органических кислотах (уксусной, муравьиной, масляной), уксусной кислоте в присутствии перекисных соединений и хлор-иона;

10) в продуктах сгорания диоксида углерода и гидрокарбоната при ~ 1000 °C, гидросульфате водорода и во влажном диоксиде серы при 800°C.

Увеличение в сплаве Ni+15% Mo+15% Cr концентрации последнего до 20% повышает стойкость сплава в окислительных средах.

Нормы механических свойств различных видов металлопродукции из сплавов ХН65МВ и ХН65МВУ при 20°C в состоянии закалки с 1070°C в воду равны: $\sigma_B \geq 800 \div 950$ МПа; $\sigma_{0,2} > 350 \div 450$ МПа; $\delta \geq 30 \div 40\%$.

Сплавы ХН65МВ и ХН65МВУ сваривают ручной аргоно-дуговой и электродуговой сварками. Для аргоно-дуговой сварки обоих сплавов в качестве присадочного материала используют проволоку ХН65МВ. Для электродуговой сварки применяют электрод ОЗЛ-21. Сварку рекомендуется проводить с минимальной энергией, с перерывами между наложением очередных валиков или промежуточным охлаждением, обеспечивать хорошую защиту сварочной ванны и обратной стороны шва. Применение этих сварочных материалов обеспечивает при 20°C высокие механические свойства метал-

ла шва при аргонно-дуговой сварке: $\sigma_b > 750$ МПа; $\sigma_{0,2} > 350$ МПа; $\delta > 25\%$; $KCU > 80$ Дж/см². Минимальные значения механических свойств сварного соединения при аргонно-дуговой сварке: $\sigma_b \geq 0,9\sigma_b$ основного металла по соответствующей нормативно-технической документации; сопротивление динамическим нагрузкам ≥ 100 Дж/см², угол статического изгиба $\geq 100^\circ$; при электродуговой сварке $\sigma_b = 0,8\sigma_b$ основного металла. Временное сопротивление сварного соединения сплава ХН65МВ (10-мм листовой прокат) при температуре испытаний 20, 200, 400 и 500 °С составляет 830, 810, 790 и 770 МПа соответственно.

Сварные соединения сплавов ХН65МВ (до 10 мм) и ХН65МВУ (до 20 мм) не склонны к образованию горячих и холодных трещин, стойки против МКК. Скорость коррозии основного металла и его сварных соединений в контрольном кипящем растворе 30%-ной $H_2SO_4 + 40$ г/л $Fe_2(SO_4)_3 \sim 1,0$ мм/год. Сварные соединения не требуют термической обработки.

Сплавам может быть придана форма большинством известных методов в горячем (ковка, прокатка, штамповка, прессование) и холодном состояниях (прокатка, штамповка, гибка, вальцовка, волочение). Обладая повышенной склонностью к упрочнению при холодной пластической деформации, сплавы требуют большого количества промежуточных нагревов при штамповке или холодной деформации.

Рекомендуется выполнять термическую обработку деталей и заготовок после штамповки в горячем и холодном состоянии, после технологических операций при 1070—500 °С, а также при использовании металлургических полуфабрикатов без термической обработки.

Сплавы обрабатывают всеми видами резания (точение, сверление, фрезерование). Однако вследствие их высокой вязкости и способности к наклепу, а также низкой теплопроводности рекомендуется применение пониженных скоростей резания. При точении резцы оснащают пластинками из твердого сплава ВК8, ВК3М, ВК6М и др. Для сверления сплавов применяют монолитные твердосплавные сверла ВК10, ВК10М, ВК15 и ВК15М. Можно также использовать спиральные сверла из быстрорежущей стали Р9К5, Р9К10, Р18. Фрезерование пазов и обработку заготовок осуществляют монолитными твердосплавными обрезающими фрезами марок

ВК10 и обрезными фрезами из быстрорежущей стали Р18.

Сплав ХН63МБ. В отличие от ХН65МВ и ХН65МВУ сплав ХН63МБ не содержит вольфрама, но в нем содержится больше хрома, что обеспечивает более высокую коррозионную стойкость по сравнению со сплавом ХН65МВ в окислительных средах.

Сплав предназначен для изготовления сварного оборудования для службы в растворах 10—12%-ной кремнефтористоводородной кислоты при 60—80 °С, в кипящих 10- и 40%-ной азотной и фосфорной кислотах, в 36%-ном хлорном железе при 80 °С, кислых сернокислых растворах вискозного производства, в 15%-ной хромовой кислоте при 95 °С. Сплав используют для изготовления сварных сосудов и аппаратов, работающих при температурах среды не ниже -70 °С и до +500 °С.

Наилучшее сочетание высокой коррозионной стойкости и сопротивляемости МКК сплав ХН63МБ имеет после закалки с 1070 °С в воду. Структура закаленного сплава представляет собой γ -твердый раствор с небольшим количеством первичных карбидов типа Me_6C . Сплав ХН63МБ отличается стабильностью γ -твердого раствора при технологических нагревах, особенно при температурах выделения μ -фазы. В данном сплаве выделения μ -фазы в структуре наблюдаются после 10-ч отпуска при 800 °С, 1-ч отпуска при 900 °С. После нагрева при 1000 °С присутствуют лишь разрозненные выделения карбидов Me_6C .

Сплав стоек против МКК после провоцирующего нагрева при 800 °С в течение 30 мин и после сварки и испытания в контрольных кипящих растворах: 1) 30%-ной H_2SO_4 +40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$ (продолжительность испытания 48 ч); 2) 50%-ной H_2SO_4 +40 г/л $Fe_2(SO_4)_3$ (продолжительность испытания 18 ч).

Сплав ХН63МБ коррозионностоек в растворах 10%-ной кремнефтористоводородной кислоты при различных соотношениях F:SiO₂ (табл. 15).

Сплав ХН63МБ рекомендуется для аппаратурного оформления стадии адсорбции фтористоводородных газов при производстве сложных минеральных удобрений из фосфорсодержащего сырья. Металлургические заводы поставляют его в виде толстого листа и холоднотянутой проволоки. Толстый лист в состоянии поставки (закалка с 1070 °С в воду) должен иметь следующие

**Таблица 15. Скорость коррозии сплава ХН63МБ
в 10%-ной кремнефтористоводородной кислоте
(закалка с 1070 °С в воде)¹**

Соотношение F : SiO ₂	t _{исп.} °С	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	
		основной металл	сварное соединение
4,5—5,0 : 1	60	0,028	0,018
4,5—5,0 : 1	80	0,05	0,07
6,0 : 1	60	0,25	0,20
6,0 : 1	80	0,6	—
8 : 1	60	0,64	—

¹ Данные В. А. Петровской.

механические свойства при 20 °С: $\sigma_b \geq 850$ МПа; $\sigma_{0,2} \geq 450$ МПа; $\delta > 30\%$.

Сварку сплава ХН63МБ осуществляют аргоно-дуговым методом с использованием в качестве присадочной проволоки сплава ХН63МБ.

Сварные соединения сплава ХН63МБ, выполненные ручной аргоно-дуговой сваркой с присадочной проволокой состава, аналогичного составу сплава, стойки против МКК в контрольных кипящих растворах 30%-ной H₂SO₄+40 г/л Fe₂(SO₄)₃ (кипение 48 ч) и 50%-ной H₂SO₄+40 г/л Fe₂(SO₄)₃ (кипение 18 ч).

Технологические параметры, приведенные выше для сплавов ХН65МВ и ХН65МВУ, справедливы и для ХН63МБ.

Сплавы на основе никеля за рубежом

Сплав хастеллой В-2

Химический состав сплава согласно стандарту США ANSI/ASTM В333—77 приведен в табл. 16.

В зарубежной практике хастеллой В-2 получил широкое распространение благодаря его стойкости к коррозионно-активным катализаторам. Его используют в среде галогенов (хлор, фтор, бром), чистых или содержащих восстановительные кислоты, такие как фтористоводородная, серная. Сплав стоек в хлористом алюминии, применяемом в качестве катализатора процесса

Т а б л и ц а 16. Химический состав коррозионностойких сплавов Corroga

Марка сплава	C*	Si*	Mn*	S*	P*
Хастеллой В . .	0,05	1,0	1,0	0,03	0,04
Хастеллой В-2 . .	0,02	0,1	1,0	0,03	0,04
Хастеллой С . .	0,08	1,0	1,0	0,03	0,04
Хастеллой С-276 .	0,02	0,08	1,0	0,03	0,04
Хастеллой С-4 . .	0,015	0,08	1,0	0,03	0,04
Хастеллой С-445 .	0,02	0,05	0,35	0,03	0,04
Хастеллой S . .	0,02	0,4	0,5	0,03	0,04
Корронель 230** .	0,08	0,4	1,0	0,04	0,03

П р и м е ч а н и е. Остальное никель.

* Максимальное содержание.

** Производство английской фирмы «Henry Wiggen and Company Limited».

алкилирования бензола; в этилбензоле; в смеси хлорид сурьмы—хлорид алюминия, необходимой для изомеризации парафиновых углеводородов. Как все никель-молибденовые сплавы, хастеллой В-2 боится присутствия в растворе окислителей. Сплав применяют для изготовления оборудования, контактирующего с бромидными катализаторами, работающими в высокоэкономичных процессах получения уксусной кислоты. Сплав служит при криогенных температурах в производстве жидких газов.

В окислительной атмосфере, например на воздухе, он выдерживает температуры до 538 °С; в восстановительных газах или в вакууме — свыше 816 °С. Интервал 538—816 °С следует проходить быстро, так как в нем снижается пластичность металла.

После оптимальной термической обработки, состоящей из закалки с 1066 °С в воду, структура сплава представляет собой α -твердый раствор со средним диаметром зерна 0,214 мм (максимальным для листа толщиной >3,2 мм) и некоторым количеством выделений δ -фазы (NiMo).

на основе никеля, производимых американской фирмой «Cabot
tion», %

Mo	Cr	Fe	W	Другие элементы
26—30	1,0*	4,0—6,0	—	Co 2,5*
26—30	1,0*	2,0*	—	Co 1,0*
15—17	14,5—16,5	4,0—7,0	3,0—4,5	Co 2,5*, V 0,35*
15—17	14,5—16,5	4,0—7,0	3,0—4,5	Co 2,5*, V 0,35
14—18	14—17	3,0*	—	Co 2,5* Ti 0,7*
15,9—17,2	15,0—15,6	1,0	0,1	Co 0,6 Ti 0,5*
15,5	14,5	1,0*	0,16	La 0,02, B 0,009, Al 0,2
—	34—37	5,0	—	—

В интервале 538—816 °С в сплаве, несмотря на весьма низкое содержание углерода (0,002%), по границам зерен выделяются карбиды типа $Me_{12}C$ ($a=1,089$ нм), а при 700—800 °С интенсивно развивается процесс упорядочения α -твердого раствора с образованием фазы Ni_4Mo . Указанные превращения вызывают развитие МКК, снижение коррозионной стойкости и резкое снижение пластичности.

Сортовой прокат ($d=8\div 89$ мм) и листы толщиной: от 4,67 до 6,35 мм из сплава хастеллой В-2 при 20 °С имеют следующие механические свойства: $\sigma_B \geq 758$ МПа, $\sigma_T \geq 352$ МПа, $\delta \geq 40\%$ и HRB ≤ 100 (только для листов).

Сплав производят также в виде труб, проволоки и сварочных электродов. В качестве контрольного раствора для оценки склонности сварных соединений сплава к МКК принят кипящий раствор 20%-ной HCl при продолжительности испытаний в течение трех недель. Металл считается не склонным к МКК при глубине ее в зоне термического влияния сварного соединения $< 0,18$ мкм.

Сварные соединения сплава хастеллой В-2 в отличие от сплава хастеллой В (см. табл. 16) стойки против МКК и не требуют термической обработки после сварки [8]. Коррозионная стойкость в 20%-ной кипящей HCl сплавов хастеллой В и В-2 при продолжительности испытания 21 сут составляет соответственно 0,61 и 0,38 мм/год для основного металла, а также 1,49 и 0,51 мм/год для сварных соединений.

Температурный интервал горячей деформации 1180—982 °С. Рекомендуются обжатия умеренной силы (25—40%) для более длительного сохранения внутреннего тепла, а также минимального огрубления зерна и количества повторных нагревов. Сплаву может быть придана форма всеми известными видами деформации.

Сплав сваривают вольфрамовым электродом в среде инертного газа или с использованием присадочного материала состава, аналогичного основному металлу. Свариваемые поверхности перед сваркой тщательно очищают. Механические свойства сварного соединения листа толщиной 12,7 мм составляют:

$t_{исп}$, °С	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
20	891	542	28
427	735	400	29

По комплексу свойств отечественные сплавы Н70МФВ-ВИ и Н65М-ВИ не уступают хастеллоу В-2 и даже имеют ряд преимуществ, например более пластичные сварные соединения и меньшую склонность к хрупкому разрушению после кратковременных нагревов (до 30 мин) при 760—800 °С; сплав Н65М-ВИ, кроме того, отличается более высокой коррозионной стойкостью.

Корронель 230. Деформируемый свариваемый коррозионностойкий и жаростойкий сплав корронель-230 (см. табл. 16). Стоек в расплавах NaCl—Na₂SO₄ и продуктах сгорания топлив, содержащих V₂O₅—Na₂SO₄ и NaCl—V₂O₅—Na₂SO₄ в виде солей и оксидов при 700—1000 °С. В кипящих растворах азотной кислоты более коррозионностоек, чем аустенитные хромоникелевые стали (см. табл. 17) (данные Е. Ф. Холмерда).

Главной отличительной особенностью сплава корронель 230 является стойкость его в азотно-фторидных растворах (табл. 18) (данные Е. Ф. Холмерда).

Таблица 17. Коррозионная стойкость сплава корронель 230 и стали X18H10B в азотной кислоте

Концентрация HNO ₃ , %	t _{исп.} , °C	Скорость коррозии, мм/год	
		корронель 230	X18H10B
40	120	0,025/—	—/—
40	140	0,178/—	—/—
60	120	0,203/—	—/—
60	140	0,381/—	—/—
70	t _{нп}	0,050/0,076	0,0330/0,635
95	60	0,127/0,152	0,863 /1,4

Примечание. В числителе — в отожженном, в знаменателе — в отпущенном.

Таблица 18. Коррозионная стойкость сплава корронель 230 в азотно-фторидных растворах

Среда	Скорость коррозии, мм/год, при t _{исп.} , °C			
	40	60	70	80
55%-ная HNO ₃	0,0025	0,0076	—	0,025
55%-ная HNO ₃ +0,4 г/л HF	0,05	0,127	—	0,203
55%-ная HNO ₃ +1,8 г/л HF	0,228	0,457	—	—
10%-ная HNO ₃ +3%-ная HF	—	—	0,254	0,608

Сплав хастеллой С и его модификации

Химический состав сплавов типа хастеллой С приведен в табл. 16.

Хастеллой С-276 является улучшенной модификацией сплава хастеллой С и в отличие от последнего характеризуется значительно более низким содержанием углерода (<0,02%) и кремния (<0,08%). Не уступая сплаву хастеллой С по стойкости в различных агрессивных средах, он превосходит его по стойкости против локальных видов коррозии, прежде всего МКК. Сварные соединения этого сплава не требуют термической обработки после сварки.

Хастеллой С-4 и хастеллой С-445 являются более структурно-стабильной модификацией сплава хастеллой С-276, в отличие от которого они имеют сбалансированное содержание элементов, образующих твердый раствор замещения (не содержит вольфрама, железа и кобальта) и стабилизированы титаном.

Хастеллой S рекомендуется как высокотемпературный сплав для применения в определенных циклических условиях нагрева, при которых элементы конструкций должны сохранять прочностные и пластические свойства после длительной эксплуатации. Он жаропрочен до 980 °С, окалиностоек до 1093 °С, имеет повышенную стойкость против коррозии в гелии при 1000 °С.

Хастеллой С-276 применяют для изготовления реакторов, колонн, центрифуг, теплообменников в различных отраслях промышленности — химической при производстве сложных аминов, хлорида кальция, хлора, плавиковой кислоты, в насосах для перекачки сухого брома и т. д.; нефтехимической при производстве акрилового мономера, пропионовой кислоты и т. д.; пищевой при производстве томатной пасты, деминерализации и обезоливании сырной сыворотки, при переработке сахара и т. д.; целлюлозно-бумажной для защиты подшипников распределительного вала или клапанов при переработке хлорированной пульпы, а также в виде облицовок бумагоделательных машин. Предполагается использование сплава хастеллой С-276 в скважинах глубокого бурения при повышенных температурах (до 600 °С) и давлении (до 150 МПа) и высоком содержании сероводорода. Хастеллой С-4 и С-445 используют взамен сплава хастеллой С-276 при высокотемпературных процессах и термоциклировании в окислительных атмосферах до 1038 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колотыркин Я. М. *Металл и коррозия*. М.: *Металлургия*, 1985. 88 с.
2. Ульянин Е. А. *Коррозионностойкие стали и сплавы: Справочник*. М.: *Металлургия*, 1980. 208 с.
3. Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л. *Коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля*. М.: *Металлургия*, 1986. 262 с.
4. Cihal V. *Intergranular corrosion of Steels and alloys*. Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, 1984. 367 p.
5. Свистунова Т. В. — В кн.: *Новые стали и сплавы в машиностроении*. М.: *Машиностроение*, 1976, с. 143—151.
6. Колотыркин Я. М., Княжева В. М., Цента Т. Е. в др. — *Физико-химическая механика материалов*, 1980, № 1, с. 7—13.
7. Свистунов Т. В., Рунова З. К., Ногина М. М. — В кн.: *Влияние легирования и термической обработки на свойства качественных сталей и сплавов*. М.: *Металлургия*, 1985, с. 9—12.
8. Hodge F. G. — *Metallurgia*, 1979, v. 46, № 2, p. 108—110.
9. Hodge F. G., Kirchner R. W. — *Corrosion*, 1976, v. 32, № 8, p. 332—336.
10. Streicher M. A. — *Corrosion*, 1976, v. 32, № 3, p. 79—93.