

# Страшна ли медь в аустенитных сталях?

**Д. Фофанов**, ведущий специалист научно-исследовательского центра завода DEW GmbH, группа компаний SCHMOLZ+BICKENBACH,

**О.В. Павлов**, зам. директора департамента нержавеющей металлопродукции «АГИС СТАЛЬ»

**П**ольза и вред — понятия относительные. В том смысле, что, допустим, одна таблетка анальгина вполне может пойти на пользу, зато пять упаковок разом почти наверняка пойдут во вред. Мягко говоря. Или взять обычную пищевую соль. Одно дело бросить щепотку в любимое блюдо, и совсем другое — полкило туда случайно бухнуть. То, что получится — съесть будет непросто.

Содержание различных элементов в сталях подчиняется тем же принципам. Они допустимы в строго нормированных количествах, «от и до». Или просто «до», если элемент бесполезен, а его чрезмерное присутствие сделает свойства металла ниже требуемых.

Да, всему есть своя разумная норма. Однако эта норма не всегда одна и та же, она может зависеть от разных факторов. Многие лекарства, действенные сами по себе, нельзя применять в сочетании с рядом других препаратов, а также при определенном состоянии организма. Или, допустим, всем известно, что потреблять слишком много сахара — вредно. Но большинству из нас в голову не придет отказываться в гостях от лишней чашки свежего чая с сахаром. А вот больные диабетом вынуждены высчитывать каждый грамм. Так часто бывает: что одному по вкусу, другому — яд.

В данной статье речь пойдет, конечно, не о соли и не о сахаре, а о меди. Точнее, о ее содержании в аустенитных нержавеющих сталях, таких как 08X18H10, 03X18H11, 08X18H10T, 12X18H10T и т.п., и в их зарубежных аналогах AISI 304, 304L, 321 и EN 1.4301, 1.4306, 1.4541. В них медь не является полезной легирующей добавкой, она не нужна для формирования основных полезных свойств этих сталей. Но вредна ли она, и если да, то насколько, в каких конкретно количествах? Вот в чем вопрос.

И вопрос этот далеко не праздный! Потому что большинство российских потребителей, в том числе производителей ТПА, ведут себя по отношению к меди в аустенитных сталях подобно диабетикам по отношению к сахару в чае. Хотя вроде бы совершенно здоровы. Отказ от применения высококачественных импортных сталей данного класса оправдывается ими тем, что содержание меди в них превышает нормы, допустимые по регулируемому их химсоставу ГОСТ 5632-72, пускай даже содержание всех остальных элементов в этот стандарт укладывается. При этом внятно объяснить, чем же именно вредно то или иное содержание меди в аустенитных сталях, не легированных медью, мало кто способен. И в данной статье мы хотели бы внести некоторую ясность в этот вопрос.

Из чего исходят российские потребители? Из того, что в п.2.4 действующего сегодня в России ГОСТ 5632-72 «Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» установлено, что допустимое содержание остаточной меди должно быть не более 0,3%, а по согласованию изготовителя с потребителем не более 0,4%. Но задумаемся, почему же тогда в современных зарубежных стандартах (ASTM и EN) содержание остаточной меди вовсе не регламентируется? Да потому, что упомянутому ГОСТ уже давно «за тридцать», он сильно устарел и попросту отстал от уровня развития мировой металлургии!

Дело в том, что изложенные в ГОСТ 5632-72 требования предполагают в аустенитных сталях завышенное содержание серы (S). Но современное зарубежное (в т.ч. и в Китае) металлургическое оборудование по выплавке нержавеющих сталей, а также более чистая шихта, позволяют добиваться содержания серы на уровне 0,001-

0,004%, тогда как в отечественных нержавеющей сталях сера находится в пределах 0,015-0,020%. Такое содержание серы действительно требует резкого ограничения содержания меди. Ведь на свойства аустенитных нержавеющей сталей, не легированных медью, влияет не сама медь, а сульфиды меди, которые могут приводить к возникновению эффекта *красноломкости*.

*«КРАСНОЛОМКОСТЬ» – свойство стали давать трещины при горячей обработке давлением (ковка, штамповка, прокатка) в области температур красного или жёлтого каления (850-1150° С). Красноломкость обуславливается главным образом распределением некоторых примесей (меди, серы) по границам зёрен металла. В поверхностном слое стали, содержащей более 0,4-0,5% меди (Cu) и до 0,020% серы (S) при высоких температурах иногда образуются местные скопления сульфидов меди, в результате чего при деформации металла могут возникнуть поверхностные надрывы и трещины. Красноломкость наблюдается также в стали с повышенным содержанием серы и пониженным – марганца. В этом случае сера находится в стали не в виде сравнительно тугоплавкого сернистого марганца MnS, а в виде сернистого железа FeS, которое образует с железом эвтектику, располагающуюся по границам зёрен. При 988° С эта эвтектика плавится, что нарушает связь между зёрнами и при деформации вызывает появление трещин. Для ослабления вредного влияния и устранения красноломкости в сталь вводят элементы (алюминий, титан, цирконий и др.), образующие тугоплавкие сульфиды. Концентрация меди на границах зёрен может быть в некоторой мере предотвращена легированием (никелем, молибденом, бором) [1].*

Таким образом, одним из основных механизмов красноломкости является образование на границах зёрен фаз, плавящихся при температурах обработки давлением (850-1200° С). Температура плавления меди составляет всего 1084° С, ее сульфида – 1100° С, образование других легкоплавких медесодержащих фаз в стали маловероятно. Следовательно, высокие содержания меди и/или серы теоретически могут привести к красноломкости.



Фото с сайта: allday.ru

Но теперь давайте учтем, что благодаря достижениям современной вторичной металлургии среднее содержание серы в сталях незначительно, всего 0,001-0,004%. То количество сульфидов, которое способно образоваться при подобном содержании серы, не играет сколь-нибудь значимой роли, помимо этого, их температура плавления повышается благодаря хрому, всегда присутствующему в нержавеющей сталях [2].

Другой неблагоприятно влияющий элемент – олово, оно одновременно снижает растворимость меди в стали и, выделяясь вместе с ней на границах зёрен, образует легкоплавкие фазы, могущие привести к красноломкости [4]. Но такой вариант на сегодняшний день представляет скорее академический интерес, содержание олова в современных сталях ничтожно мало.

Ну а в тех случаях, когда сталь намеренно легируется серой (автоматные стали, например NIROCUT и UGIMA), сера связывается марганцем, образуя тугоплавкий сульфид MnS (температура плавления 1620° С).

Совокупность вышеизложенных фактов позволяет нам заключить, что красноломкость из-за образования сульфидов меди или соединений меди с оловом можно исключить из рассмотрения, когда речь идет о современных аустенитных нержавеющей сталях.

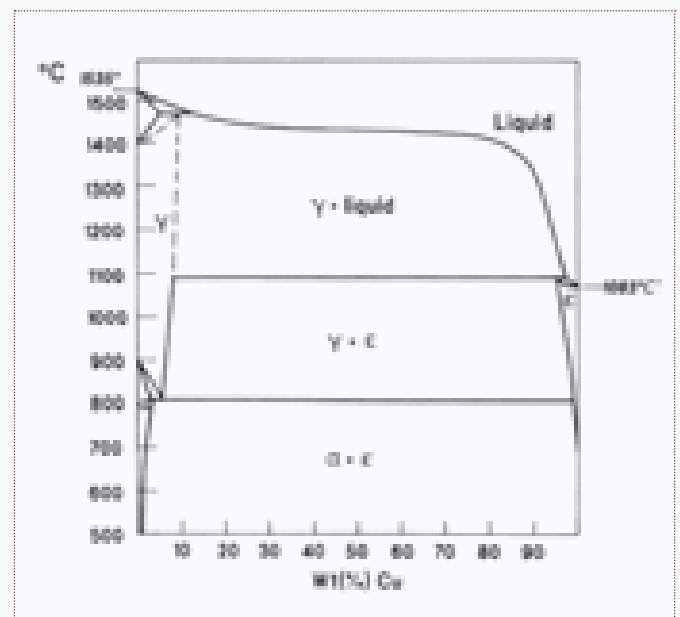


Рис. 1. Диаграмма равновесия фаз Fe-Cu [3]

Остается вопрос, насколько вероятны выделения меди самой по себе, ведущие к образованию трещин при температурах горячей деформации.

Растворимость меди в аустенитной кристаллической решетке можно оценить исходя из диаграммы равновесия фаз (рис. 1). Она значительно превышает растворимость в «обычной» ферритной решетке.

К сожалению, невозможно оценить из этой диаграммы растворимость меди в аустените при комнатной температуре. Но можно с уверенностью заявить, что она в разы превышает растворимость меди как в низколегированных, так и в нержавеющей мартенситных и ферритных сталях.

Растворимость меди при комнатных температурах можно оценить, рассмотрев дисперсионнотвердеющие

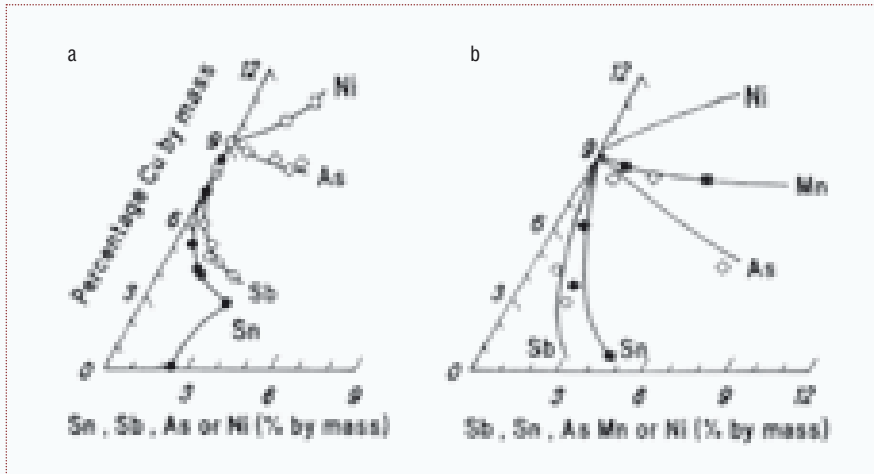


Рис. 2. Влияние различных легирующих элементов на растворимость меди в стали, а [7], б [8]

стали, где медь используется достаточно давно как упрочняющий элемент (дисперсионное упрочнение достигается через выделение упрочняющих фаз из матрицы при длительных выдержках при повышенных температурах). Она находится в растворенном состоянии как в процессе горячей деформации (прокатка), так и после него, и начинает выделяться после длительных (2-4 часа) выдержек при повышенных температурах (450-550° С). Содержание меди в подобных сталях можно принять за верхнюю границу растворимости меди, при которой явление красноломкости не находит места. Hornbogen [5], DePaul и Kitchin [6] описали низколегированные дисперсионно-твердые стали с содержанием меди 1%. То есть верхнюю границу растворимости меди в ферритных сталях можно принять за 1%.

Никель увеличивает растворимость меди, как это показано на диаграмме на рис. 2, причем настолько сильно, что при содержании никеля всего 4-5%, когда сталь всё еще имеет объемноцентрированную решетку (не является аустенитом), она способна растворить от 3 до 5% меди (1.4542, 1.4545, 1.4548). Медь в этих сталях начинает выделяться в количествах, достаточных для проявления красноломкости, лишь после 24 часов при температурах 800-1200° С.

Стандартные аустениты содержат от 8 до 12% никеля, эффект которого проявляется в высокой растворимости меди в аустенитной кристаллической решетке.

Например, Cheng описывает дисперсионно упрочненную аустенитную сталь, содержащую до 5% меди [9], Isheim – Ni–Mn аустенитную сталь, содержащую до 6% меди [10]. Программа поставок аустенитных нержавеющей сталей «Deutsche Edelstahlwerke» включает 1.4567 (Cu 3-4%), 1.4578 (Cu 3-3,5%), 1.4539 (Cu 1,2-2%), 1.4529 (Cu 0,5-1,5%). Все эти стали проходят стадию горячей деформирования без каких-либо проблем с красноломкостью.

Тем самым можно заключить, что стандартные никелевые аустениты могут содержать до 3% меди без ущерба для обрабатываемости давлением при высоких температурах, в три раза выше, чем ферритные стали.

Из результатов одной из наших еще не опубликованных работ аустениты, не содержащие никеля (легированные марганцем, снижающим растворимость меди [8]), могут содержать до 2% меди без ущерба для обрабатываемости давлением при высоких температурах.

Этот результат хорошо согласуется с выводами, сделанными из фазовой диаграммы (рис. 1), о том, что растворимость меди в аустените многократно превышает ее растворимость в феррите.

Помимо вызывания красноломкости при очень высоком содержании и использовании как дисперсионный упрочнитель, медь обладает рядом других интересных свойств, а именно:

1. Медь, подобно никелю, является стабилизатором аустенита, учитывается при расчете так называемого никелевого эквивалента:

$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0,5 \cdot Mn + 30 \cdot C + 0,3 \cdot Cu + 25 \cdot N$$

Медь предоставляет, таким образом, возможность для частичного замещения никеля.

2. Медь существенно снижает температуру мартенситного превращения и уменьшает вероятность образования деформационного мартенсита при холодной деформации. Что снижает риск охрупчивания стали и возникновение нежелательных (для ряда применений) магнитных фаз. Влияние меди может быть описано формулой для расчета  $Md_{30}$  (температура, при которой после 30% деформации 50% аустенита трансформируются в мартенсит):

$$Md_{30} = 551 - 462 \cdot (C + N) - 9,2 \cdot Si - 8,1 \cdot Mn - 13,7 \cdot Cr - 29 \cdot (Ni + Cu) - 18,5 \cdot Mo - 68 \cdot Nb [11]$$

3. Медь снижает энергию образования планарных дефектов, уменьшая, таким образом, степень упрочнения при холодной деформации и увеличивая степень обрабатываемости холодной деформацией.



Фото с сайта: art-coll.narod.ru

4. В сочетании с другими легирующими элементами медь улучшает обрабатываемость резанием (1.4567, 1.4570, 1.4578).

5. Медь улучшает коррозионную стойкость, особенно в присутствии серной кислоты.

Таким образом, стандартные никелевые аустенитные стали могут содержать до 3% меди без ущерба для обрабатываемости горячей деформацией, одновременно улучшая ряд других параметров, включающих:

- обрабатываемость холодной деформацией;
- обрабатываемость резанием;
- сопротивление коррозии.

В основном, вышесказанное относится также к марганцевым аустенитам, с тем исключением, что в случае полного отсутствия никеля содержание меди следует ограничить 2%.

Мы видим, что заложенное в ГОСТ 5632-72 ограничение на остаточное содержание меди бессмысленно занижено, когда речь идет о сталях, выплавленных по современным технологиям. Даже фактическое содержание меди до 1,0% при низком содержании серы гарантировано не приводит к возникновению эффекта краснотомкости. Так же как лишняя ложка сахара в чай гарантировано не приведет к летальному исходу для здорового человека.

Пример с ГОСТ 5632-72, который регулирует содержание меди в аустенитных нержавеющей сталях на основе технологических принципов прошлого века, увы, далеко не единственный. Устаревшая нормативная база – мощный тормоз технического развития! Особенно в России, где местные стандарты с упорством, достойным лучшего применения, воспринимаются техническими специалистами как нормативные акты, обязательные к исполнению даже в большей степени, чем Уголовный кодекс, и такое их восприятие поддерживается всей сложившейся системой технического регулирования, несмотря на прямое указание Закона о добровольности применения стандартов.

Очевидно, что база стандартов требует непрерывного своевременного обновления. Но переработка стандартов – это долгий и сложный процесс. И для того, чтобы устаревшие нормы не создавали искусственных препон развитию российской промышленности, следовало бы прямо указать в технических регламентах возможность доказывать безопасность продукции на основе современных мировых стандартов в тех случаях, когда аналогичные российские нормы устарели и не адекватны передовому уровню промышленных технологий.

*Статья написана до принятия поправок в Закон «О техническом регулировании», см. стр. 14 (прим. ред.)*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меськин В. С., Основы легирования стали, 2 изд., М., 1964.
2. Buehler H.E.: Rudex-Rundschau, 1975, 3, 464-516
3. Mayland K., Welburn R. W. and Nicholson A.: Met. Technol., 1976, 350-375
4. Huchtemann B., Wulfmeier E.: Stahl und Eisen, 1998, 118, 129-135
5. Hornbogen E.: Trans. ASM, 1964, 57, (1), 120-132
6. DePaul R.A., Kitchin A.L.: Metall. Trans., 1970, 1, 389-393
7. Melford D.A.: Philos. Trans. R. Soc., 1980, A295, 89-103
8. Melford D.A.: J. Iron Steel Inst., 1966, 204, 495-496
9. Cheng S.C., Liu Z.D.: «Copper in Super304H heat resistant steel»
10. Isheim D., Vaynman S.: Scripta Materialia, 2008, 59, 1235-238
11. Nohara K., Ono Y.: J. of ISIJ 63 (1977) 5, 212-222

SCHMOLZ + BICKENBACH  
Providing Special Steel Solutions



## Готовые решения в области спецсталей со склада в Москве

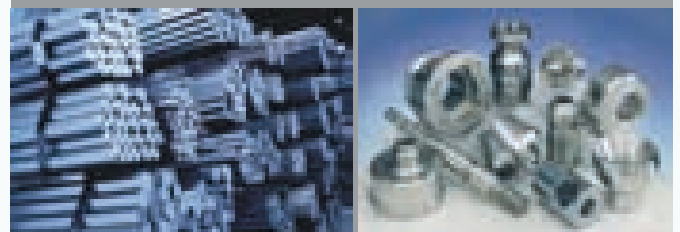


### ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СТАЛИ

- для переработки пластиков
  - для холодного деформирования
  - для горячего деформирования
- быстрорежущие**

Горячекатаные и кованые прутки, полосы и плиты в ассортименте

### НЕРЖАВЕЮЩИЕ СТАЛИ



- коррозионностойкие
- кислотостойкие
- жаропрочные

Калиброванный сортовой прокат (круги и шестигранники), горячекатаные и кованые заготовки

УСЛУГИ ПО ПИЛЕНИЮ МАТЕРИАЛА В РАЗМЕР

## ООО «ШМОЛЦ+БИКЕНБАХ»

Москва, ул. Подольских Курсантов, д. 34.

Тел. (495) 641-23-24; (495) 384-68-82;

Факс: (495) 385-09-63

E-mail: moscow@schmolz-bickenbach.ru;

Web: [www.schmolz-bickenbach.ru](http://www.schmolz-bickenbach.ru)