


От редакции. Эту статью Анатолия Петровича Шлямнева, написанную для журнала «Национальная металлургия» семь лет назад, рекомендовал нам к republicации наш давний партнер компания «Шмолиц&Бикенбах». Наряду с удивительно качественным стилем, обычно не слишком-то характерным для технических текстов, данная статья импонировала нам несуетной выдержанностью интонаций, отточенной корректностью формулировок. А ведь она, по сути, дискуссионная, проблемная, болевая. Иные авторы в таких случаях сбиваются на обиженный и/или обвинительный тон, изливая на бумагу свое возмущение положением дел. А здесь — спокойное внятное изложение буквально «на пальцах» не самой, между прочим, простой темы, за которым чувствуется глубочайшее ее понимание и даже, как нам показалось, происходящее из этой глубины ощущение изначальной тщетности всякого процесса метания бисера.

Действительно, семь лет прошло, упомянутому в статье ГОСТу 4986 уже и тридцать «стукнуло», а воз и ныне там, проблема не потеряла своей актуальности ни на йоту...



Нержавеющие стали с низким содержанием углерода

А.П. Шлямнев, к.т.н., Институт Качественных Сталей в составе ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина

Предисловие компании «Шмолиц&Бикенбах». В качестве поставщика нержавеющей сталей европейского производства мы предлагаем российским потребителям широкий марочный ассортимент для самых различных областей применения. Наши рекомендации по выбору той или иной марки стали опираются на большой опыт металлургических заводов Германии и Франции. Тем не менее, внедрение европейского опыта в вопросах применения нержавеющей сталей затруднено по многим причинам, основными среди которых можно назвать консервативный подход российского потребителя, нежелание менять конструкторскую документацию, некоторые ложные убеждения, особенно касаясь обязательной сертификации иностранных материалов. Никто не хочет брать на себя ответственность и заниматься внедрением новых сталей в производство.

Ещё одной проблемой стала широкая распространённость на российском рынке нержавеющей аустенитных сталей, стабилизированных титаном. В то время как в Европе аустенитные стабилизированные стали заменяются на аустенитные нестабилизированные стали типа 03X18H11 и 03X17H13M2, российский рынок сохраняет свою приверженность таким сталям как 08-12X18H10T и 10X17H13M2T. Заимствование европейского опыта происходит медленно и, в основном, лишь на тех предприятиях, которые проводят инновационную политику.

Выходя со своей продукцией на мировой рынок, отечественный производитель старается повысить ее конкурентоспособность. Но чтобы предлагать сравнимое качество продукции, предприятие должно не только обновить парк оборудования, но и перейти к новым материалам, которые позволят полноценно использовать весь потенциал современного оборудования и обеспечат высокое качество получаемого изделия. Правильный выбор конструкционных материалов поможет также снизить себестоимость выпускаемой продукции не только за счёт повышения производительности, но и за счёт более низкой стоимости материалов. Например, аустенитные нестабилизированные стали стоят на рынке дешевле стабилизированных. Помимо более низкой рыночной стоимости, нестабилизированные стали обладают и другими конкурентными преимуществами, например, лучшей обрабатываемостью. Среди нестабилизированных сталей существует целый класс автоматных сталей.

Сразу оговоримся, что данное сообщение носит не поучительный, а скорее информационный характер и может быть полезно, в основном, людям, которым приходится иметь дело с нержавеющей стали, но которым, по тем или иным причинам, не довелось изучать вопросы производства и применения материалов этого класса специально.

Автор, в силу своей профессиональной деятельности, достаточно отчетливо понимает сложность проблемы и выражает надежду, что специалисты не осудят его за упрощенный подход к рассматриваемым вопросам.

Известно, что около 90% производства и потребления в мире (без СНГ) нержавеющей стали приходится на стали двух структурных классов: аустенитные и ферритные. При этом первых производится 70-75%, вторых 25-30% от упомянутых 90%.

В производимом за рубежом марочном сорimente аустенитных сталей преобладают хромоникелевые стали типа 18-10, и пока в значительно меньших количествах – хромоникельмолибденовые стали типа 17-13-3; в сорimente ферритных сталей преобладают хромистые стали типа X12 и X16.5.

Там же, за рубежом, отдают предпочтение производству нестабилизированных сталей (марки 304, 304L, 316, 316L, 430 по ASTM). Стабилизированных аустенитных сталей (марки 321, 316 Ti) производится значительно меньше, главным образом по заказам из России.

Наиболее распространенная зарубежная хромистая сталь марки 409 (типа X12), используемая, как правило, для выхлопных систем автомобилей, производится со стабилизацией титаном в количестве $6 \cdot \%C \leq Ti \leq 1,0\%$.

На всем пространстве СНГ, так уж сложилось, до сих пор используются и производятся в основном стабилизированные нержавеющей стали, как аустенитного, так и ферритного классов. Причина тому – отставание во внедрении на наших заводах современных сталеплавильных агрегатов, таких как АОД, ВОД и др., позволяющих экономически эффективно производить стали с низким содержанием углерода без использования дорогостоящего низкоуглеродистого феррохрома.

Межкристаллитная коррозия

При уникальном комплексе физико-механических свойств нержавеющей стали всех структурных классов в той или иной степени могут быть подвержены межкристаллитной коррозии (МКК) – одному из наиболее опасных видов коррозионного разрушения.

Другие виды коррозионного разрушения, которым наряду с МКК подвергаются нержавеющей стали, по понятным причинам не могут быть рассмотрены в рамках одной журнальной статьи.

Напомним вкратце, что за «зверь» – межкристаллитная коррозия, как она возникает, и какие существуют методы ее устранения.

Теорий, объясняющих возникновение в нержавеющей сталях МКК, несколько, но мы остановимся на одной из

них, которая получила наиболее полное подтверждение и признание специалистов, – на теории обеднения. Согласно этой теории МКК возникает из-за обеднения границ зерен металла хромом. Ответственными за появление в стали склонности к МКК (по всем существующим теориям) являются избыточные фазы, и, в первую очередь, хромосодержащий карбид $Cr_{23}C_6$, частицы которого выпадают по границам зерен в виде сплошных цепочек (рис. 16). Условия образования этого карбида определяются термодинамикой процессов карбидообразования и способностью к растворимости углерода в структурных составляющих сталей: в аустените аустенитных сталей и в феррите – сталей ферритных. Для аустенитных сталей температурный интервал интенсивного карбидообразования составляет $450-750^\circ C$, для ферритных – от $1000^\circ C$ и выше.



Рис. 1. Микроструктура стали типа 18-10: а) не склонна к МКК; б) склонна к МКК

Процесс карбидообразования самопроизвольный и начинается, как только металл попадает в указанные интервалы температур.

Почему и когда происходит выпадение этих карбидов? В аустенитных сталях при температурах $450-750^\circ C$ (интервал зависит от содержания углерода в стали) происходит резкое увеличение диффузионной подвижности, а следовательно, и скорости диффузии углерода, растворенного в твердом растворе, в то время как диффузионная подвижность хрома при этих температурах во много раз меньше. Углерод, находящийся в приграничных участках зерен, расходует на образование карбидов тот хром, который находится рядом, то есть на границах зерен. Израсходованный у границ зерен углерод пополняется благодаря высокой скорости диффузии из тела зерна, а хром из-за малой диффузионной подвижности не успевает подойти к границам из глубины зерна для образования очередной частицы карбида и вновь расходует из приграничных зон зерна. С достаточной для практики точностью можно считать, что процесс будет идти столько, сколько времени сталь будет находиться в данном интервале температур. В итоге зерна аустенита, на границах которых среднее содержание хрома было, например, 18%, спустя час или более будут иметь концентрацию хрома 8-9%, что недостаточно для пассивации этих зон, и сталь становится некоррозионностойкой. Коррозионное разрушение стали в таком состоянии (это состояние называют еще сенсibilизированным) пойдет по границам и приграничным зонам зерна.

В хромистых ферритных сталях этот процесс протекает при более высоких температурах, потому что растворимость углерода в феррите при температурах начиная с $900^\circ C$ и выше в 4-5 раз меньше, чем в аустените, и

она (растворимость) при охлаждении стали от этих температур снижается резко, чем в аустените.

Поэтому контроль сталей на склонность к МКК осуществляется после провоцирующего нагрева при 650°C в течение одного часа для аустенитных сталей и после высокотемпературного (1100°C в течение 30 мин с охлаждением в воде) нагрева для сталей ферритного класса.

Пути предотвращения МКК

Существуют два основных метода предупреждения возникновения в нержавеющей сталях склонности к МКК. Первый заключается в том, что в состав стали добавляют один или несколько элементов, обладающих большим сродством к углероду, чем хром (Ti, Nb, Ta, Zr, W, V). Чаще всего используется титан, реже ниобий, которые образуют наиболее устойчивые карбиды TiC и NbC. Называют этот метод стабилизацией, а стали, содержащие в своем составе эти элементы, — стабилизированными.

Механизм стабилизации заключается в том, что указанные элементы (их называют карбидообразующими) в силу своего большего сродства к углероду, в первую очередь, «вытягивают» его из твердого раствора и образуют указанные типы карбидов, при этом хром на образование этих карбидов не расходуется и, следовательно, обеднения границ зерен по хрому не происходит. Располагаются эти карбиды в теле зерна и на коррозионные свойства стали заметного влияния практически не оказывают.

Второй метод предотвращения склонности стали к МКК состоит в том, что в стали снижают содержание углерода до 0,03% и меньше. При этом карбидообразующие элементы в сталь не вводятся, и называют такие стали нестабилизированными.

В ходе многочисленных исследований вопросов, связанных с условиями возникновения в нержавеющей сталях склонности к МКК, установлена общая закономерность, заключающаяся в том, что в хромоникелевых сталях типа 18-10 с уменьшением содержания углерода существенно возрастает время нагрева, и снижается температура, при которой появляется склонность к МКК (рис. 2). Отсюда вытекает, что снижение содержания углерода в нержавеющей сталях имеет большое значение для предотвращения в них склонности к МКК. Это положение справедливо и для хромистых нержавеющей сталей ферритного класса.

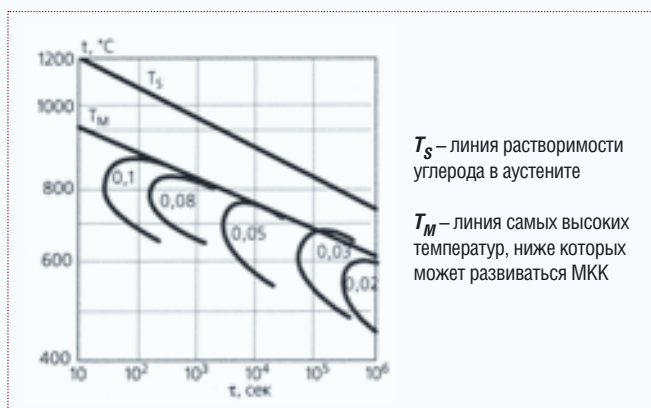


Рис. 2. Области склонности к МКК сталей с различным содержанием углерода

Как же работает «механизм» снижения углерода в нестабилизированных сталях в плане предотвращения склонности к МКК?

Когда в стали содержится 0,03% и меньше углерода, то, как было отмечено выше, карбидообразование (в сталях с аустенитной структурой) идет при более низких температурах (начинается при 450°C и заканчивается при 650°C), и для карбидообразования в этих условиях требуются значительно более длительные выдержки — 10^5 - 10^6 с. При температурах порядка 450 - 500°C диффузионная подвижность углерода еще мала, и за время пребывания в этом опасном интервале температур, например, после сварочного цикла металла даже достаточно больших сечений, карбид Cr_{23}C_6 в стали образоваться не успевает, потому что при остывании металл пройдет этот температурный интервал за гораздо меньшее время, чем требуется для образования карбидов. Следовательно, отторжения хрома с границ и приграничных участков зерна не происходит, его концентрация в этих зонах не уменьшается, и условия для снижения коррозионной стойкости металла не создаются.

Итак, получается, что и стабилизированные стали, и нестабилизированные могут быть свободными от склонности к МКК.

Тогда по какой причине весь мир использует преимущественно нестабилизированные стали? Частично ответ на этот вопрос был дан выше: нестабилизированные стали получили распространение после внедрения сталеплавильных агрегатов, которые позволяли экономически эффективно получать низкое содержание углерода без использования дорогостоящего низкоуглеродистого феррохрома.

Низкоуглеродистые стали, кроме того, обладают еще одним значительным преимуществом по сравнению со стабилизированными, обычное содержание углерода в которых составляет 0,08-0,12%. Нестабиллизированные стали, в отличие от стабилизированных, не склонны еще к одному опасному виду коррозионного разрушения — ножевой коррозии.

Немалое преимущество нестабилизированных сталей заключается и в том, что при всех видах разливки (в слиток или в непрерывнолитые заготовки) в них отсутствуют условия для образования титанистой неоднородности, которая приводит к значительной отбраковке металла, а также в том, что качество поверхности готовой продукции из них существенно выше качества продукции из стабилизированных сталей (как раз потому, что в них не образуются специальные карбиды и карбонитриды титана или ниобия).

Особенно это важно в производстве плоских видов проката: тонкого листа и ленты, которые используются для изготовления декоративных деталей, штамповки деталей сложной конфигурации для электронного машиностроения, в пищевой и легкой промышленности, — где проблема МКК не возникает даже в том случае, если детали и узлы подвергаются различным видам сварки.

При выплавке нестабилизированных сталей отпадает необходимость в проведении приемов по снижению содержания азота. Правда, это относится в основном к сталям аустенитного класса.

Некоторое снижение прочности, наблюдаемое у нестабилизированных хромоникелевых сталей типа 18-10

по сравнению со стабилизированными, может быть полностью компенсировано добавлением в сталь азота до содержаний 0,08-0,20%. При этом пластичность стали остается на высоком уровне, а коррозионные свойства и стабильность структуры (имеется в виду склонность сталей типа 18-10 к образованию мартенсита деформации) повышаются.

Пути устранения склонности к МКК

Если сталь по каким-то причинам (неправильная термообработка, плохо подобранный режим сварки и т.д.) все-таки приобрела склонность к МКК, то ее можно устранить путем последующей термообработки. Для аустенитных сталей это закалка от температур порядка 950-1050° С с охлаждением на воздухе или в воде, либо стабилизирующий отжиг при 850-900° С в течение нескольких часов (4-6 ч) с охлаждением на воздухе; для ферритных сталей — отжиг при 700-800° С с охлаждением на воздухе или в воде.

Указанные виды термической обработки преследуют одну и ту же цель: растворить карбиды, переводя в твердый раствор составляющие карбидной фазы, и зафиксировать относительно быстрым охлаждением (для аустенитных сталей закалкой) структуру стали, или путем длительной выдержки при указанных температурах (отжиг) создать условия для разобшения карбидной сетки на отдельно расположенные фрагменты карбидов с частичным их растворением и выровнять концентрацию хрома в зернах аустенита или феррита.

Контроль сталей на выявление МКК осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 6032.

Визуально сталь, склонную к МКК, от не склонной к МКК стали отличить практически невозможно, но при простукивании образцов друг о друга первая не будет издавать «металлического» звука, звук у нее будет глухим.

Склонную к МКК сталь нельзя использовать не только в динамически нагружаемых конструкциях, но даже в статически нагруженных деталях и узлах. Бывали случаи, когда неправильно термически обработанные слитки нержавеющей стали весом более 10 т разрушались в момент их подъема краном или разваливались при прокатке в первых проходах обжимного стана.

В заключение можно сказать, что для большинства областей применения металлопродукции из нержавеющей сталей (особенно плоской), предпочтительнее использовать нестабилизированные стали, поскольку их производство сопряжено с меньшими затратами, в том числе на материалы (не требуется дорогой титан или ниобий), а качество поверхности — один из основных показателей качества готовой продукции — будет выше. Ленточный сортмент аустенитных нержавеющей сталей (ГОСТ 4986-79) вообще должен производиться из нестабилизированных сталей, содержание углерода в которых может достигать до 0,05%; в ферритных нестабилизированных сталях, содержащих даже 16,5-17,5% хрома, во избежание появления игольчатых составляющих в структуре, содержание углерода следует поддерживать ближе к 0,03%.

Статья впервые опубликована в журнале «Национальная металлургия» № 6 за 2003 год.