

Тема: МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

1. Понятие коррозии металлов
2. Коррозионно-стойкие хромистые стали
3. Жаростойкие стали и сплавы
4. Жаропрочность сталей и сплавов
5. Классификация жаропрочных сталей и сплавов

1. ПОНЯТИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называют разрушение металла под воздействием окружающей среды.

Коррозия помимо уничтожения металла отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики деталей, содействуя всем видам разрушения.

Коррозия в зависимости от характера окружающей среды может быть химической и электрохимической.

Электрохимическая коррозия имеет место в водных растворах, а так же в обыкновенной атмосфере, где имеется влага.

Сущность этой коррозии в том, что ионы металла на поверхности детали, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды.

Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов. Одновременно слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе металл – вода обуславливает скачок потенциала, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла, и уменьшаясь от осаждения ионов из раствора на металле.

Если количество ионов переходящих в раствор и осаждающихся на металле одинаково, то скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии (разрушения металла) не происходит. Этому соответствует равновесный потенциал φ .

За нулевой потенциал принимают равновесный потенциал водородного иона в водном растворе при концентрации положительных ионов водорода, равной 1 моль ионов H^+ на 1 литр.

Стандартные потенциалы других элементов измерены по отношению к водородному потенциалу (табл. 1).

Металлы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала.

Уходящие ионы металла, взаимодействуя с ионами OH^- , образуют гидроксиды, нерастворимые в воде, которые называют *ржавчиной*, а процесс их образования – *ржавлением*.

Схема ржавления железа:

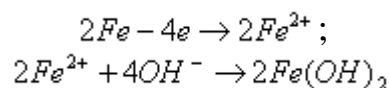


Таблица 1. - Стандартные потенциалы элементов, измеренные по отношению к водородному потенциалу

Элемент	Потенциал
Mg	-1,55 В
Al	-1,3 В
Zn	-0,76 В
Cr	-0,5 В
Fe	-0,44 В
Ni	-0,23 В
H	±0,00 В
Cu	+0,34 В
Ag	+0,8 В
Au	+1,5 В

Гидроксид железа $Fe(OH)_2$ в присутствии кислорода, растворенного в воде, превращается в $Fe(OH)_3$. Так как это нерастворимое соединение, то равновесный потенциал не может быть достигнут и коррозия будет продолжаться до полного разрушения.

В зависимости от структуры коррозия имеет разное проявление:

- при однородном металле – коррозия происходит равномерно по всей поверхности;

- при неоднородном металле – коррозия избирательная и называется точечной.

Это явление наиболее опасно, так как приводит к быстрой порче всего изделия. Избирательная коррозия создает очаги концентрации напряжений, что содействует разрушению.

Химическая коррозия может происходить за счет взаимодействия металла с газовой средой при отсутствии влаги. Продуктом коррозии являются оксиды металла. Образуется пленка на поверхности металла толщиной в 1...2 периода кристаллической решетки. Этот слой изолирует металл от кислорода и препятствует дальнейшему окислению, защищает от электрохимической коррозии в воде. При создании коррозионно-стойких сплавов – сплав должен иметь повышенное значение электрохимического потенциала и быть по возможности однофазным.

Коррозионная стойкость может быть повышена, если содержание углерода свести до минимума, или если ввести легирующий элемент, образующий с железом твердые растворы в таком количестве, при котором скачкообразно повысится электродный потенциал сплава.

2. КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ ХРОМИСТЫЕ СТАЛИ

Важнейшими коррозионно-стойкими техническими сплавами являются нержавеющие стали с повышенным содержанием хрома: хромистые и хромоникелевые. На рис. 1 показано влияние количества хрома в железо-хромистых сплавах на электрохимический потенциал сплава.

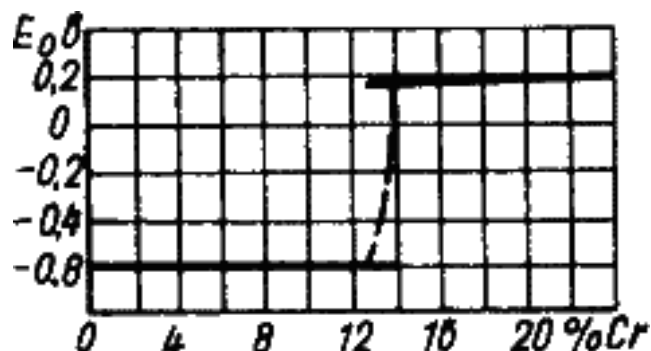


Рисунок 1. - Влияние хрома на потенциал сплавов «Fe – Cr»

В коррозионно-стойких сталях содержание хрома должно быть не менее 13% (13...18%).

Коррозионная стойкость объясняется образованием на поверхности защитной пленки оксида Cr_2O_3 .

Углерод в нержавеющих сталях является нежелательным, так как он обедняет раствор хромом, связывая его в карбиды, и способствует получению двухфазного состояния. Чем ниже содержание углерода, тем выше коррозионная стойкость нержавеющих сталей.

Стали ферритного класса 08X13, 12X17, 08X25T, 15X28.

Стали с повышенным содержанием хрома не имеют фазовых превращений в твердом состоянии и поэтому не могут быть подвергнуты закалке.

Значительным недостатком ферритных хромистых сталей является повышенная хрупкость из-за крупнокристаллической структуры. Эти стали склонны к межкристаллитной коррозии (по границам зерен) из-за обеднения хромом границ зерен. Для избежания этого вводят небольшое количество титана.

Межкристаллитная коррозия обусловлена тем, что часть хрома около границ зерна взаимодействует с углеродом и образует карбиды. Концентрация хрома в твердом растворе у границ становится меньше 13% и сталь приобретает отрицательный потенциал.

Из-за склонности к росту зерна ферритные стали требуют строгих режимов сварки и интенсивного охлаждения зоны сварного шва. Недостатком является и склонность к охрупчиванию при нагреве в интервале температур 450...500 °С

Из ферритных сталей изготавливают оборудование азотно-кислотных заводов (емкости, трубы).

Для повышения механических свойств ферритных хромистых сталей в них добавляют 2...3% никеля.

Стали 10X13H3, 12X17H2 используются для изготовления тяжело нагруженных деталей, работающих в агрессивных средах.

После закалки от температуры 1000 °С и отпуска при 700...750 °С предел текучести сталей составляет 1000 МПа.

Термическую обработку для ферритных сталей проводят для получения структуры более однородного твердого раствора, что увеличивает коррозионную стойкость.

Стали мартенситного класса 20X13, 30X13, 40X13.

После закалки и отпуска при 180...250 °С стали 30X13, 40X13 имеют твердость 50...60 HRC и используются для изготовления режущего инструмента (хирургического), пружин для работы при температуре 400...450 °С, предметов домашнего обихода.

Стали аустенитного класса – высоколегированные хромоникелевые стали.

Никель – аустенитообразующий элемент, сильно понижающий критические точки $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. После охлаждения на воздухе до комнатной температуры имеет структуру аустенита.

Нержавеющие стали аустенитного класса 04X18H10, 12X18H9T имеют более высокую коррозионную стойкость, лучшие технологические свойства по сравнению с хромистыми нержавеющими сталями, лучше свариваются. Они сохраняют прочность до более высоких температур, менее склонны к росту зерна при нагреве и не теряют пластичности при низких температурах.

Хромоникелевые стали коррозионно-стойки в окислительных средах. Основным элементом является хром, никель только повышает коррозионную стойкость.

Для большей гомогенности хромоникелевые стали подвергают закалке с температуры 1050...1100 °С в воде. При нагреве происходит растворение карбидов хрома в аустените. Выделение их из аустенита при закалке исключено, так как скорость охлаждения велика. Получают предел прочности $\sigma_B = 500...600$ МПа, и высокие характеристики пластичности, относительное удлинение $\delta = 35...45\%$.

Упрочняют аустенитные стали холодной пластической деформацией, что вызывает эффект наклепа. Предел текучести при этом может достигнуть значений 1000...1200 МПа, а предел прочности – 1200...1400 МПа.

Для уменьшения дефицитного никеля часть его заменяют марганцем (сталь 40X14Г14Н3Т) или азотом (сталь 10X20Н4АГ11).

Аустенитно-ферритные стали 12X21Н5Т, 08X22Н6Т являются заменителями хромоникелевых сталей с целью экономии никеля.

Свойства сталей зависят от соотношения ферритной и аустенитной фаз (оптимальные свойства получают при соотношении – $\Phi : А = 1 : 1$). Термическая обработка сталей включает закалку от температуры 1100...1150°С и отпуск-старение при температуре 500...750 °С.

Аустенитно-ферритные стали не подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением: трещины могут возникать только на аустенитных участках, но ферритные участки задерживают их развитие.

При комнатных температурах аустенитно-ферритные стали имеют твердость и прочность выше, а пластичность и ударную вязкость ниже, чем стали аустенитного класса.

Кроме нержавеющей сталей в промышленности применяют коррозионно-стойкие сплавы – это *сплавы на никелевой основе*.

Сплавы типа «хастеллой» содержат до 80% никеля, другим элементом является молибден в количестве до 15...30%.

Сплавы являются коррозионно-стойкими в особо агрессивных средах (кипящая фосфорная или соляная кислота), обладают высокими механическими свойствами. После термической обработки – закалки и старения при температуре 800 °С – сплавы имеют предел прочности $\sigma_B \approx 1200$ МПа, и твердость НВ ≈ 360 .

Недостатком является склонность к межкристаллической коррозии, поэтому содержание углерода в этих сплавах должно быть минимальным.

3. ЖАРОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Жаростойкость (окалиностойкость) – это способность металлов и сплавов сопротивляться газовой коррозии при высоких температурах в течение длительного времени.

Если изделие работает в окислительной газовой среде при температуре 500..550°С без больших нагрузок, то достаточно, чтобы они были только жаростойкими (например, детали нагревательных печей).

Сплавы на основе железа при температурах выше 570 °С интенсивно окисляются, так как образующаяся в этих условиях на поверхности металла оксид железа *FO* (вюстит) с простой решеткой, имеющей дефицит атомов кислорода (твердый раствор вычитания), не препятствует диффузии кислорода и металла. Происходит интенсивное образование хрупкой окалины.

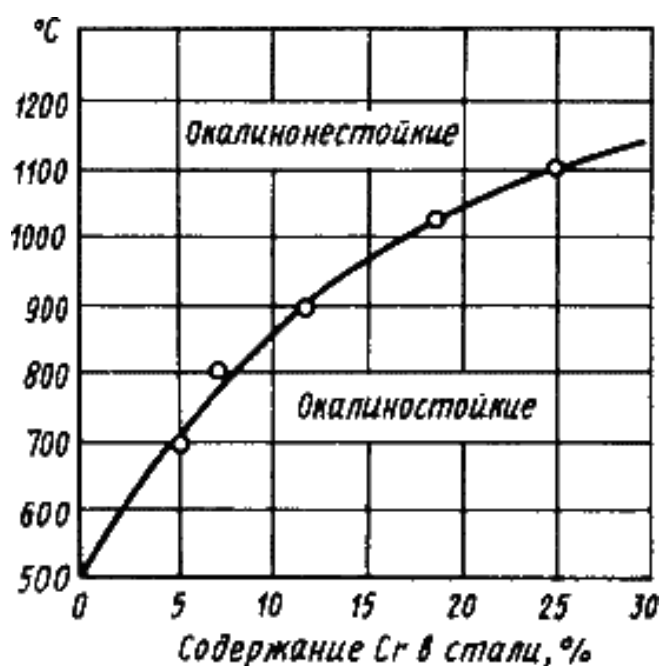


Рисунок 2. - Влияние хрома на жаростойкость хромистой стали

Для повышения жаростойкости в состав стали вводят элементы, которые образуют с кислородом оксиды с плотным строением кристаллической решетки (хром, кремний, алюминий).

Степень легированности стали, для предотвращения окисления, зависит от температуры. Влияние хрома на жаростойкость хромистой стали показано на рис. 2.

Чем выше содержание хрома, тем более окалиностойки стали (например, сталь 15Х25Т является окалиностойкой до температуры 1100...1150 °С).

Высокой жаростойкостью обладают сильхромы, сплавы на основе никеля – нихромы, стали 08Х17Т, 36Х18Н25С2, 15Х6СЮ.

4. ЖАРОПРОЧНОСТЬ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Жаропрочность – это способность металла сопротивляться пластической деформации и разрушению при высоких температурах.

Жаропрочные материалы используются для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, когда имеет место явление ползучести.

Критериями оценки жаропрочности являются кратковременная и длительная прочности, ползучесть.

Кратковременная прочность определяется с помощью испытаний на растяжение разрывных образцов. Образцы помещают в печь и испытывают при заданной температуре. Обозначают кратковременную прочность, например:

$$\sigma_{\text{в}}^{300^{\circ}\text{C}} = 300 \text{ МПа.}$$

Прочность зависит от продолжительности испытаний.

Пределом длительной прочности называется максимальное напряжение, которое вызывает разрушение образца при заданной температуре за определенное время:

$$\sigma_{\text{х}}^t$$

Верхний индекс означает температуру испытаний, а нижний – заданную продолжительность испытания в часах.

Например:

$$\sigma_{300}^{900} = 200 \text{ МПа}$$

Ползучесть – свойство металла медленно пластически деформироваться под действием постоянной нагрузки при постоянной температуре.

При испытаниях образцы помещают в печь с заданной температурой и прикладывают постоянную нагрузку. Измеряют деформацию индикаторами.

При обычной температуре и напряжениях выше предела упругости $\sigma > \sigma_{\text{УПР}}$ ползучесть не наблюдается, а при температуре выше $0,6T_{\text{ПЛ}}$, когда протекают процессы разупрочнения, и при напряжениях выше предела упругости $\sigma > \sigma_{\text{УПР}}$ наблюдается ползучесть.

В зависимости от температуры скорость деформации при постоянной нагрузке выражается кривой состоящей из трех участков (рис. 3):

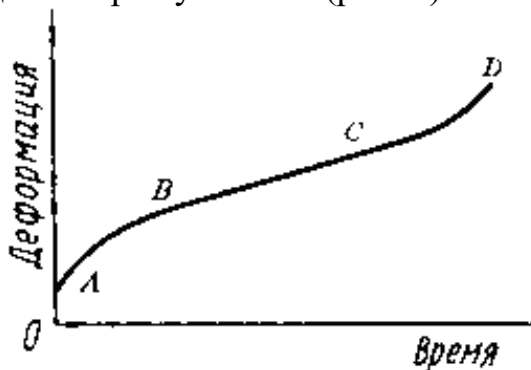


Рисунок 3. - Кривая ползучести

OA – упругая деформация образца в момент приложения нагрузки;

AB – участок, соответствующий начальной скорости ползучести;

BC – участок установившейся скорости ползучести, когда удлинение имеет постоянную скорость.

CD – участок начала разрушения образца (образование шейки).

Для углеродистых сталей ползучесть наблюдается при нагреве выше 400 °С.

Предел ползучести (МПа) – напряжение, которое за определенное время при заданной температуре вызывает заданное суммарное удлинение или заданную скорость деформации:

$$\sigma_{0,2/100}^{700}$$

где верхний индекс – температура испытания в °С;

первый нижний индекс – заданное суммарное удлинение в процентах;

второй нижний индекс – заданная продолжительность испытания в часах.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

В качестве современных жаропрочных материалов можно отметить *перлитные, мартенситные и аустенитные жаропрочные стали, никелевые и кобальтоавые жаропрочные сплавы, тугоплавкие металлы.*

При температурах до 300 °С обычные конструкционные стали имеют высокую прочность, нет необходимости использовать высоколегированные стали.

Для работы в интервале температур 350...500 °С применяют легированные стали перлитного, ферритного и мартенситного классов.

Перлитные жаропрочные стали

К этой группе относятся котельные стали и сильхромы. Эти стали применяются для изготовления деталей котельных агрегатов, паровых турбин, двигателей внутреннего сгорания. Стали содержат относительно мало углерода. Легирование

сталей хромом, молибденом и ванадием производится для повышения температуры рекристаллизации (марки 12Х1МФ, 20Х3МФ).

Используются в закаленном и высокоотпущенном состоянии. Иногда закалку заменяют нормализацией. В результате этого образуются пластинчатые продукты превращения аустенита, которые обеспечивают более высокую жаропрочность. Предел ползучести этих сталей должен обеспечить остаточную деформацию в пределах 1 % за время 10000...100000 ч работы.

Перлитные стали обладают удовлетворительной свариваемостью, поэтому используются для сварных конструкций (например, трубы пароперегревателей).

Мартенситные жаропрочные стали

Для деталей газовых турбин применяют сложнолегированные *стали мартенситного класса* 12Х2МФСР, 12Х2МФБ, 15Х12ВНМФ.

Увеличение содержания хрома повышает жаростойкость сталей. Хром, вольфрам, молибден и ванадий повышают температуру рекристаллизации, образуются карбиды, повышающие прочность после термической обработки. Термическая обработка состоит из закалки от температур выше 1000°С в масле или на воздухе и высокоотпуска при температурах выше температуры эксплуатации.

Жаропрочные хромокремнистые стали

Для изготовления жаропрочных деталей, не требующих сварки (клапаны двигателей внутреннего сгорания), применяются хромокремнистые стали – *сильхромы*: 40Х10С2М, 40Х9С2, Х6С.

Жаропрочные свойства растут с увеличением степени легированности. Сильхромы подвергаются закалке от температуры около 1000 °С и отпуску при температуре 720...780 °С.

Аустенитные жаропрочные стали

При рабочих температурах 500...700 °С применяются стали *аустенитного класса*. Из этих сталей изготавливают клапаны двигателей, лопатки газовых турбин, сопловые аппараты реактивных двигателей и т.д.

Основными жаропрочными аустенитными сталями являются хромоникелевые стали, дополнительно легированные вольфрамом, молибденом, ванадием и другими элементами. Стали содержат 15...20% хрома и 10...20% никеля. Обладают жаропрочностью и жаростойкостью, пластичны, хорошо свариваются, но затруднена обработка резанием и давлением, охрупчиваются в интервале температур около 600 °С, из-за выделения по границам различных фаз.

По структуре стали подразделяются на две группы:

1. Аустенитные стали с *гомогенной структурой* 17Х18Н9, 09Х14Н19В2БР1, 12Х18Н12Т. Содержание углерода в этих сталях минимальное. Для создания большей однородности аустенита стали подвергаются закалке с 1050...1100°С в воде, затем для стабилизации структуры – отпуску при 750 °С.

2. Аустенитные стали с гетерогенной структурой 37X12H8Г8МФБ, 10X11H20ТЗР.

Термическая обработка сталей включает закалку с 1050...1100 °С. После закалки старение при температуре выше эксплуатационной (600...750 °С). В процессе выдержки при этих температурах в дисперсном виде выделяются карбиды, карбонитриды, вследствие чего прочность стали повышается.

Жаропрочные никелевые стали

Детали, работающие при температурах 700...900 °С, изготавливают из сплавов на основе *никеля и кобальта* (например, турбины реактивных двигателей).

Никелевые сплавы преимущественно применяют в деформированном виде. Они содержат более 55 % никеля и минимальное количество углерода (0,06...0,12 %). По жаропрочным свойствам превосходят лучшие жаропрочные стали.

По структуре никелевые сплавы разделяют на *гомогенные (нихромы)* и *гетерогенные (нимоники)*.

Нихромы. Основой этих сплавов является никель, а основным легирующим элементом – хром (ХН60Ю, ХН78Т).

Нихромы не обладают высокой жаропрочностью, но они очень жаростойки. Их применяют для малонагруженных деталей, работающих в окислительных средах, в том числе и для нагревательных элементов.

Нимоники являются четвертными сплавами никель – хром (около 20%) – титан (около 2%) – алюминий (около 1%) (ХН77ТЮ, ХН70МВТЮБ, ХН55ВМТФКЮ). Используются только в термически обработанном состоянии. Термическая обработка состоит из закалки с 1050...1150 °С на воздухе и отпуска – старения при 600...800 °С.

Увеличение жаропрочности сложнолегированных никелевых сплавов достигается упрочнением твердого раствора введением кобальта, молибдена, вольфрама.

Жаропрочные сплавы на основе тугоплавких металлов

Основными материалами, которые могут работать при температурах выше 900°С (до 2500 °С), являются *сплавы на основе тугоплавких металлов* – вольфрама, молибдена, ниобия и других.

Температуры плавления основных тугоплавких металлов: вольфрам – 3400 °С, тантал – 3000 °С, молибден – 2640 °С, ниобий – 2415 °С, хром – 1900 °С.

Высокая жаропрочность таких металлов обусловлена большими силами межатомных связей в кристаллической решетке и высокими температурами рекристаллизации.

Наиболее часто применяют сплавы на основе молибдена. В качестве легирующих добавок в сплавы вводят титан, цирконий, ниобий. С целью защиты от окисления проводят силицирование, на поверхности сплавов образуется слой $MoSi_2$ толщиной 0,03...0,04 мм. При температуре 1700 °С силицированные детали могут работать 30 часов.

Вольфрам – наиболее тугоплавкий металл. Его используют в качестве легирующего элемента в сталях и сплавах различного назначения, в электротехнике и электронике (нити накала, нагреватели в вакуумных приборах).

В качестве легирующих элементов к вольфраму добавляют молибден, рений, тантал. Сплавы вольфрама с *рением* сохраняют пластичность до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеют предел прочности 150 МПа при температуре $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как и все тугоплавкие металлы, вольфрам требует защиты при работе в окислительной среде при высоких температурах ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для сплавов на основе вольфрама также характерна низкая окислостойкость при высокой температуре (жаростойкость). Пленки образующихся оксидов превышают объем металла более, чем в три раза, поэтому они растрескиваются и отслаиваются. Изделия из этих сплавов необходимо покрывать силицидной защитой при работе в окислительной среде или без защиты использовать для работы в вакууме.

Для получения вольфрамовых сплавов применимы лишь методы порошковой металлургии. В этом случае порошок при высокой температуре в специальных печах и определенной созданной среде спекаются. Далее под прессом формируются куски, слитки, штабики, в зависимости от требований к готовому продукту и этапов технологического процесса.

Характеристика некоторых видов сплавов на основе вольфрама:

- **Рений-вольфрам.** Имеет более высокие показатели пластичности после термической обработки, чем чистый металл. При высоких температурах именно рений добавляет сплаву прочности, позволяя работать в экстремальных температурах. В промышленности из сплава изготавливают термопары для измерения темп. металлов в углеродной среде.

- **Вольфрам-молибден.** Из марки МВ-МП производят горячекатаные листы, изделия для высокотемпературных печей. МВ-2-МП – обработанные либо экструдированные заготовки, тигли. МВ10-МП – марка, которая востребована при изготовлении распыляемых мишеней. Вольфрам-молибденовые сплавы идеальны для изготовления частей высокотемпературных печей и теплообменников, установок для отжига уранового топлива.

- **Вольфрам-железо-никель.** ВНЖ сплавы, несмотря на содержание W от 80% до 97%, имеют высокий коэффициент поглощения гамма-излучения, превосходя свинец. Поэтому из тяжёлых сплавов (ВНЖ-97,5, ВНЖ-95, ВНЖ 7-3) часто изготавливаются защитные контейнеры и транспортировочные кейсы для хранения, перевозки радиоактивных веществ. Сплавы с добавлением никеля и железа идут на изготовления сердечников снарядов, балансиров, деталей центрифуг.

- **Медно-вольфрамовый** сплав может состоять из двух химических элементов или содержать также никель. Самые распространённые марки в России – ВНМ 3-2, ВНМ 5-3, ВНМ 2-1, ВД-30, ВД-25, ВД-20. Используются в оборудовании постоянного контроля, защитных экранах, коллиматорах. Из сплавов создают электрические контакты, части снарядов в оборонной промышленности.