

Учреждение образования Республики Беларусь
«Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»
Механико-технологический факультет

Кафедра "Материаловедение в машиностроении"

Лабораторная работа № 4

по теме: «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ
СПЛАВОВ»

Выполнил:
студент группы ТТ-21
Галицкий И.П.
Принял преподаватель:
Поздняков Е.П.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: знакомство с составом сталей, термической обработкой, структурой и свойствами высокохромистых сплавов.

Оборудование и материалы: образцы высоколегированных сплавов, лабораторная тигельная печь, закалочная ванна, полировально-шлифовальная машина, микроскоп металлографический, реактивы для травления микрошлифов, прессы определения твердости по методам Бринелля и Роквелла.

Теоретическая часть

Высокохромистые стали мартенситного класса. Хром является основным легирующим элементом для получения сталей с особыми химическими свойствами, т. е. под влиянием хрома повышается устойчивость стали против окисления и разъедания различными химическими веществами.

Химические свойства металлов зависят от химического сродства металла к кислороду и от способности пассивироваться, т. е. покрываться тонкой защитной (пассивной) пленкой окислов. Хром легко пассивируется, в первые моменты окисления на его поверхности образуется тончайшая прозрачная плотная пленка окислов, она изолирует металл от коррозионной среды и предохраняет его от дальнейшего химического разрушения. При окислении стали, содержащей более 13% Cr, на ее поверхности вместо рыхлой пленки окисла железа появляется плотная пассивная пленка окислов хрома. Такая сталь получила название "нержавеющей". Хромистые нержавеющие стали, содержащие 0,1...0,4% C и более 13...14% Cr, не поддаются коррозии при воздействии влажного воздуха, воды, некоторых кислот, щелочей и многих других реагентов. Однако находясь в таких кислотах, как фтористая, соляная и тому подобных, эти стали реагируют со средой как обычные углеродистые стали.

Структура и свойства сталей зависят от содержания углерода и хрома. Стали с низким содержанием углерода (менее 0.1%) и повышенным содержанием хрома (более 15%) являются ферритными и не закаляются. Стали с меньшим количеством хрома и таким же содержанием углерода попадают при нагреве в аустениновую область, ограниченную "петлей", при охлаждении претерпевают $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение с образованием мартенсита (табл. 1).

Перемещение эвтектоидной точки в сторону меньших содержаний углерода с повышением содержания хрома и уменьшением скорости мартенситного превращения способствуют повышению прокаливаемости хромистых сталей. Полную способность к закалке стали приобретают только после нагрева до более высоких температур, что связано с медленным растворением карбидов хрома при высоких температурах.

Химический состав хромистых нержавеющей сталей

Марки стали	Массовая доля элементов, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
08X13	0,08	0,6	0,6	11-13	0,6	0,25	0,30
12X13	0,09-0,15	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30
30X13	0,25-0,34	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30
40X13	0,35-0,44	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30

Так при нагреве до температуры 800...900°C сталь слабо закаливается, лишь небольшое количество карбидов переходит в твердый раствор. Нагрев до температур выше 900°C вызывает более быстрое растворение карбидов в твердом растворе и при закалке получают сталь большей твердости. В сталях мартенситного класса наличие карбидов задерживает рост зерен при нагреве стали под закалку до тех пор, пока не достигается температура перехода в область δ -феррита. Нагрев стали выше температуры 1050°C уже способствует выделению из аустенита δ -фазы (феррита). Полный переход в δ -ферритную область при нагреве наблюдается в интервале температур более 1200...1350°C.

Структура стали после закалки на воздухе или в масле полностью мартенситная, твердость и прочность этих сталей увеличивается с повышением содержания углерода. Однако при высоком содержании углерода в структуре стали после закалки могут присутствовать карбиды.

После закалки на воздухе или в масле в стали появляются большие внутренние напряжения, которые способны вызвать саморастрескивание. В связи с чем закаленные образцы рекомендуют сразу после закалки подвергать отпуску. Низкотемпературный отпуск способствует снятию внутренних напряжений. Повышение температуры отпуска может принести к снижению твердости (особенно при температуре 500-550°C) и падению ударной вязкости, а также ухудшению коррозионной стойкости. Отпуск в интервале температур 400...600°C и 450...550°C не рекомендуется.

Кроме твердых α - и γ -растворов в структуре железохромистых сталей при температуре ниже 850°C присутствует σ -фаза (FeCr). В свободном состоянии эта фаза очень хрупкая, твердая и немагнитная.

Скорость образования σ -фазы зависит от содержания хрома, температуры, длительности нагрева и состояния материала перед ее выделением (наличие наклепа, величины зерна). Чем выше температура в области образования σ -фазы, сильнее наклеп и ниже температура конца прокатки, тем больше скорость ее образования. При нагреве стали выше температуры образования σ -фазы, она полностью переходит в твердый раствор. Медленное охлаждение или длительные выдержки при пониженных температурах способствуют ее выделению. При быстром охлаждении σ -фаза не образуется. Выделение α -фазы сопровождается большими объемными изменениями и является причиной высокой хрупкости стали. В большинстве железо-хромистых сталей скорость образования α -фазы настолько мала, что при сварке и обработке металлов давлением она практически не образуется. При исследовании

микроструктуры α -фаза имеет вид белой или желтоватой составляющей и выявляется специальным травителем. От карбидов σ -фазу можно отличить путем окислительного нагрева ее до цветов побежалости: σ -фаза имеет более высокое содержание хрома и тускнеет меньше, чем карбиды.

У хромистых сталей различают несколько видов хрупкости.

Хладноломкость – хрупкость при низких температурах. Проявляется у ферритных сталей в чувствительности к надрезу и падению ударной вязкости при температуре $-100...+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому детали, подвергающиеся нагреву и охлаждению до низких температур, т.е. воздействию теплосмен и напряжений, не должны иметь резких переходов в сечениях.

Хрупкость при низком отпуске (475°C) – появляется в результате длительного нагрева или медленного охлаждения стали в интервале температур $400...540^{\circ}\text{C}$ и проявляется в резком снижении ударной вязкости и повышении пластичности. Эту хрупкость можно снять нагревом стали до более высоких температур. Однако чтобы избежать выделения σ -фазы, нагрев не должен быть длительным. Для сталей, содержащих не более 20 % хрома, рекомендуется кратковременный нагрев в течение $0,5...1$ ч при температурах $760...800^{\circ}\text{C}$. Отпускная хрупкость у хромистых сталей, особенно в массивных деталях, может появляться в результате сварки – поэтому такие детали рекомендуется подвергать высокому отпуску при 600°C .

Хрупкость при повышенном отпуске – возникает при длительном нагреве стали при температурах $540...580^{\circ}\text{C}$ и связана с образованием σ -фазы.

Высокотемпературная хрупкость – появляется в результате высокого нагрева стали до температур порядка $1100...1200^{\circ}\text{C}$. В этом температурном интервале возможно выделение δ -феррита, что и способствует охрупчиванию стали. При высокотемпературном нагреве ферритных и полуферритных сталей увеличивается растворимость карбидных и интерметаллидных фаз в твердом растворе. Одновременно растет зерно. При быстром охлаждении пересыщенный раствор распадается с выделением этих фаз в самих кристаллах и, особенно, по границам зерен, сообщая стали высокую хрупкость. Отжиг при температурах $730...780^{\circ}\text{C}$ способствует образованию и коагуляции карбидов, а тем самым снятию напряжений с кристаллической решетки феррита. Это устраняет хрупкость и повышает коррозионную стойкость стали. Уменьшение содержания углерода до 0,003% и выплавка хромистых сталей в вакууме исключает высокотемпературную хрупкость. У мартенситных сталей эта хрупкость появляется при температурах $1150...1200^{\circ}\text{C}$, у полуферритных – при температурах $1000...1100^{\circ}\text{C}$.

Сталь марки 20X13 имеет более высокую твердость и применяется для деталей, подвергающихся ударным нагрузкам, от которых требуется повышенная пластичность (лопатки паровых турбин, клапаны гидравлических прессов, арматура крекинг-установок, работающих при повышенных температурах). При отпуске стали при температуре $450...550^{\circ}\text{C}$ наблюдается снижение ударной вязкости и коррозионной стойкости. Для деталей изготовленных из стали 20X13, применяют термическую обработку, состоящую из закалки при температуре $1000...1020^{\circ}\text{C}$ на воздухе или в масле и высокого отпуска (температуре $720...750^{\circ}\text{C}$ с охлаждением на воздухе).

Стали марок 30X13 и 40X13 обладают свойствами, близкими к инструментальным сталям, и их применяют в тех случаях, когда от материала требуется высокая твердость и коррозионная стойкость (режущий и хирургический инструмент, пружины, шариковые подшипники).

Сталь марки 30X13 используют для валов, крекинг-насосов, пружин, болтов, гаек и других деталей, работающих до температуры 400...450° С в условиях высоких напряжений и агрессивной среды. Из стали марки 40X13 изготавливают пружины, подшипники, режущий и мерительный инструмент.

Стали претерпевают мартенситное превращение при температуре 225°С. Температура закалки выше 1050°С не рекомендуется, так как увеличивается количество остаточного аустенита. Для стали марки 40X13 уменьшается твердость после закалки. Наилучший режим для закалки стали при температуре 980...1050°С, выдержка 15...20 мин и охлаждение в подогретом масле или на воздухе (твердость 53...56 HRCэ). Сразу же после закалки во избежание самопроизвольного растрескивания изделия подвергают отпуску.

StainlessSteel GP1 — это легированная нержавеющая сталь в виде порошка. Этот вид стали отличается высокой коррозионной устойчивостью и механическими свойствами, в частности пластичностью, и применяется в инженерных целях. Этот материал отлично подходит для 3D-печати прототипов, мелкой серии изделий, запасных частей и различных индивидуальных изделий.

Детали, выращенные на 3D-принтере из StainlessSteel GP1, можно подвергать различной финишной обработке: на электроэрозионном станке, дробеструйной обработке, полировке и т.д..

Применяется сплав StainlessSteel GP1:

- для решения инженерных задач: создание функциональных прототипов, индивидуализированных изделий, запасных частей;
- изготовления изделий с высокой устойчивостью к коррозии;
- изготовления деталей с повышенной жесткостью и пластичностью.

Химический состав сплава StainlessSteel GP1 приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав сплава StainlessSteel GP1, масс.%

Fe	Cr	Cu	Ni	C	Mo	Mn	Si	Nb
				не более				
основа	15-17.5	3-5	3-5	0.07	0.5	1	1	0.45

Нержавеющая сталь StainlessSteel PH1 характеризуется хорошей коррозионной стойкостью и отличными механическими характеристиками. Более того, путем дополнительной термической обработки достигается еще более высокая прочность (так называемого явление термического старения при 1038 °С). Материал прочно обосновался в таких областях как медицина, самолетостроение, прототипирование деталей. Детали, изготовленные из нержавеющей стали PH1, могут быть впоследствии обработаны на механических, пескоструйных и электроэрозионных станках, сварены, отполированы или покрыты другим материалом.

Химический состав сплава StainlessSteel PH1 приведен в табл. 3.

Химический состав сплава StainlessSteel PH1, масс.%

Fe	Cr	Cu	Ni	Nb+Ta	C	P	Mn	Si	S
основа	15	3,5	4,5	0,3	не более				
					0,07	0,04	1	1	0,03

Высокохромистые стали аустенитного класса. Аустенитная хромоникелевая сталь широко применяется в технике, благодаря хорошей коррозионной стойкости от низких до повышенных температур. Это один из основных коррозионностойких и жаропрочных материалов.

Основные легирующие элементы этих сталей – Cr и Ni. Эти элементы входят в состав стали в определенном количестве. Они влияют на структурные составляющие стали, соответственно своему содержанию в ней и взаимодействию между собой и другими элементами.

Хром является элементов замыкающим γ -область и значительно повышающим коррозионную стойкость. Введение в сталь, содержащую 18% хрома, никеля увеличивает γ -область. Увеличение содержания никеля влияет на микроструктуру и фазовый состав стали, а именно: повышает количество аустенита при температурах нагрева под закалку, при низком содержании никеля он (аустенит) полностью превращается в мартенсит или частично, никель снижает температуру мартенситного превращения (M_H – понижается). Точка начала мартенситного превращения в стали, содержащей 8% никеля несколько ниже комнатной температуры. Сталь с 18% хрома и 8% никеля считается аустенитной, хотя и может содержать небольшое количество δ -феррита. В присутствии 0,1% C сталь 18-8 % при температурах более 900°C полностью аустенитная. Аустенит превращается в мартенсит либо при обработке холодом, либо при холодной пластической деформации.

Из этого следует, что:

а) при малом содержании хрома углерод действует как астенитобразующий элемент.

б) для стали с 18% хрома требуется минимальное количество никеля для получения полностью аустенитной структуры.

в) при содержании хрома > 18% преобладает его ферритообразующая способность и для получения аустенита требуется введение большого количества никеля.

Термическая обработка аустенитных сталей заключается в закалке их от 1100...1050°C в воде. После такой обработки сталь имеет высокую пластичность и вязкость, которая сохраняется до низких температур (-160°C) и может быть использована до температур >600°C. В связи с этим, данные стали применяют для ответственных деталей машин и аппаратов, работающих при особо низких температурах.

При комнатной температуре скорость диффузии углерода и хрома очень мала. С повышением температуры более 400°C увеличивается подвижность атомов и их способность к диффузии, что приводит к образованию и выделению карбидов из перенасыщенного твердого раствора. Выделение карбидов начинается при 400...500°C, но вследствие малой скорости диффузии в этом интервале температур

процесс образования карбидов идет очень медленно и преимущественно по границам зерен. При 600...700° С скорость диффузии увеличивается, карбиды выделяются быстрее, в большом количестве и более крупные. При 800...900°С образование карбидов происходит еще быстрее, сопровождается усиленной коагуляцией, поэтому число карбидов уменьшается, а размеры их увеличиваются. При температуре выше 900°С наряду с коагуляцией начинается обратный процесс перехода карбидов в твердый раствор с образованием однофазной аустенитной структуры.

Изучение фазового состава аустенитных хромоникелевых сталей после различных режимов термической обработки позволило установить, что при умеренных температурах выделяются преимущественно карбиды хрома типа Cr_{23}C_6 . Выделение карбидов хрома из аустенита при отпуске сталей 18-8 % приводит к появлению межкристаллитной коррозии.

Согласно существующим в настоящее время представлениям межкристаллитная коррозия связана с особенностями перераспределения углерода при различной термической обработке.

При выделении карбидов хрома на границах зерен вследствие недостатка времени для выравнивания состава аустенита происходит обеднение приграничных участков хрома. Когда концентрация хрома в этих участках станет ниже 12% (концентрации, обеспечивающей устойчивость стали против коррозии) коррозия будет распространяться по границам зерен аустенита. Существенное влияние оказывает и наружный слой карбидов. Как показывают электронномикроскопические исследования в стали 18-8 % при температурах и выдержках, вызывающих появление чувствительности к межкристаллитной коррозии, карбиды Cr_{23}C_6 выделяются в тонкодисперсном виде.

При температурах выше 500°С в хромоникелевых аустенитных сталях может выделяться σ -фаза, которая образуется очень медленно. Выделение σ -фазы ускоряется приложением растягивающей нагрузки или предварительной холодной деформацией. σ -фаза представляет собой твердый раствор хрома в железе с концентрацией >45% хрома (с тетрагональной решеткой), растворимость углерода в нем небольшая и составляет менее 0,016% при 600° С.

В σ -фазе растворяются кремний, никель, марганец, молибден. Титан, ниобий или ванадий не предотвращают выделение σ -фазы. Образование ее сопровождается уменьшением объема. При повторном нагреве выше 800°С σ -фаза снова растворяется в аустените. Вследствие твердости и хрупкости этой фазы ее выделение ухудшает прочностные свойства стали. На коррозионную стойкость σ -фаза не влияет. Образованию σ -фазы обычно предшествует выделение карбида Me_{23}C_6 , обогащенного хромом. Возможно, что Me_{23}C_6 является промежуточной фазой по отношению к σ -фазе, которая также обогащена хромом.

Для улучшения свойств стали 18-8 % необходимо в первую очередь стабилизировать ее карбиды. Если карбиды будут стойкими, т.е. в меньшей степени будут растворяться и выделяться из раствора в процессе термической обработки, то тем самым будет стабилизирован весь состав стали, так как обеднение твердого раствора хромом происходит, главным образом, за счет образования его карбидов. Кроме этого, стабильные карбиды будут располагаться по всему объему зерна, а не только по границам. С этой целью сталь дополнительно легируют ниобием, титаном, вольфрамом. Наша промышленность выпускает кислотостойкую сталь 12X18H10T с добавлением 0,5...0,7% титана (табл. 4).

Химический состав стали 12X18H9T, масс.%

C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	S	P
						не более	
0,12	0,8	1-2	17-19	8-9,5	0,5-0,7	0,020	0,035

Титан образует инертные карбиды, располагающиеся по всему объему зерна и мало влияющие на механические свойства стали. Стойкость против межкристаллитной коррозии значительно повышается. Остаточный титан входит в твердый раствор и упрочняет его. При отношении содержания титана к углероду равному 4 весь углерод связывается в карбиды, где он и остается при нагреве до высоких температур. При закалке твердость стали высокая и не увеличивается после отпуска. Если же отношение титан-углерод больше 4, то избыток титана переходит в раствор; твердость после закалки также низкая, но повышается при отпуске за счет дисперсионного твердения при выделении титанидов железа.

При больших содержаниях титана (>3%) в аустенитных нержавеющей сталях после закалки и отпуска при 500°C эффект дисперсионного твердения увеличивается и твердость стали повышается до >500 НВ, что дает возможность использовать ее для режущего инструмента, например, хирургического.

Титан повышает теплоустойчивость стали, так как его карбид, как упрочняющая фаза, стоек при высоких температурах и медленно коагулирует. Титан увеличивает стойкость против водородной хрупкости, трещин, флокенов, которые образуются от воздействия водорода при высоких температурах и давлениях. Чтобы это влияние титана проявилось в полной мере, необходимо связать весь углерод в карбиды.

EOS MaragingSteel MS1 — это легированная ультра-прочная сталь в виде мелкой пудры. Эта сталь обладает очень хорошими механическими свойствами и поддается термообработке при помощи упрочнения старением. Благодаря этому изделие имеет отличные показатели по жесткости и прочности. Этот материал подходит для применения в сфере инструментальной оснастки. Например, для литья под давлением, литья из легких металлических сплавов, штамповки, экструзии и так далее. MaragingSteel MS1 также подходит для создания изделий с высокими прочностными характеристиками, например, для аэрокосмической промышленности и других изделий, работающих при температурах до 400°C.

Стандартные параметры 3D-печати металлом MaragingSteel MS1 применяют полное плавление по всей геометрии изделия, обычная толщина слоя в этом режиме 40 мкм, но также можно использовать режим “Skin&Core”, чтобы увеличить скорость выращивания. При 3D-печати со стандартными параметрами механические свойства распределяются по изделию однородно. Детали, напечатанные из металла MaragingSteel MS1, легко поддаются механической обработке, их прочность может быть увеличена путем упрочнения при старении в течение 6 часов при температуре 490 °C. Как просто после 3D-печати, так и после искусственного старения детали можно подвергать различным видам постобработки: на электроэрозионном станке, сварке, обдувание микродробью, грунтовка, полировка и так далее. Химический состав MaragingSteel MS1 приведен в табл. 5.

Применение MaragingSteel MS1: создание пресс-форм для тяжелых условий эксплуатации; создание закладных для литья обычных термопластиков, увеличивающих срок жизни форм; для создания форм для литья легких сплавов под давлением; функциональные прототипы; мелкие серии изделий; запчасти; продукты с индивидуальными параметрами.

Таблица 5

Химический состав сплава MaragingSteel MS1, масс.%

Fe	Co	Mo	Ni	Al	Ti	Cr	C	Mn, Si	P, S
						не более			
основа	8,5-9,5	4,5-5,2	17-19	0,05-0,15	0,6-0,8	0,5	0,03	0,1	0,01

StainlessSteel 316L (российский аналог 03X16H15M3). Этот сплав идеально подходит для создания изделий бытового потребительского назначения (часы, украшения, оправы для очков, функциональные изделия, аксессуары), применения в автотранспортной и отраслевой промышленности, применение в аэрокосмической промышленности, при создании турбин. Изделия, выращенные при помощи 3D-печати из материала StainlessSteel 316L, могут подвергаться постобработке: обдувка дробью, полировка и т.д. Химический состав сплава StainlessSteel 316L приведен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав сплава StainlessSteel 316L, масс.%

Fe	Cr	Mo	Ni	C	Cu	Mn	P	Si	N
				не более					
основа	17-19	2,25-3	13-15	0,03	0,5	2,0	0,025	0,75	0,1

Контрольные вопросы

1. Какие стали называются нержавеющейими?
2. Какие из коррозионностойких сталей относятся к сталям аустенитного класса?
3. Какие из коррозионностойких сталей относятся к сталям ферритного и мартенситного класса?
4. Почему сталь становится нержавеющейей?
5. Какими свойствами обладает сталь MaragingSteel MS1?
6. Расскажите о стали StainlessSteel GP1.
7. Охарактеризуйте сталь StainlessSteel PH1.
8. Расскажите о сплаве StainlessSteel 316L.
9. Какая термическая обработка предполагается для сталей мартенситного класса?
10. В чем сущность термообработки для сталей аустенитного класса?
11. Какие бывают виды хрупкости у хромистых сталей?