Изследване на устойчивостта срещу корозия на ВИГ съединения, заварени с постоянен и импулсен ток, от аустенитна стомана 1.4301 (AISI 304)

Теофил Ямболиев, Елена Хорозова, Нина Димчева

Study of the corrosion resistance of normal and pulsed GTA welds of austenitic steel 1.4301 (AISI 304): *In the as-welded condition based on ISO 3651-2 the intergranular corrosion resistance of the pulsed GTA welds was equal to that of the normal GTA welds. Based on the anodic polarization curve obtained in 1M $HClO_4$+ 0,1M NaCl for 60 min the IGC resistance of the pulsed GTA welds was superior to that of the normal GTA welds. The latter applied for the general corrosion resistance of the sensitized welds.*

Keywords: *austenitic stainless steel, pulse GTAW,* intergranular corrosion

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Заварените конструкции от аустенитни стомани са изложени на действието на различни агресивни среди. Известно е, че в интервала 450-800 °С по границите на зърната в аустенитните стомани се образуват хромови карбиди и нитриди. Пограничните зони обедняват на хром и губят способност за пасивиране [1-2]. При наличие на агресивна среда започва развитие на междукристална корозия /МКК/, която се изразява в анодното им разтваряне и образуване на пукнатини [3-5]. При заваряване условия за МКК възникват в част от основния метал и зоната на термично влияние /ЗТВ/ [3, 4, 6].

За да се съкрати престоят на метала в посочения температурен интервал, се изисква повишена концентрация на топлинния източник. Такава възможност предлага импулсното ВИГ заваряване /ИВИГ/. При него топлината, необходима за стопяване, постъпва чрез краткотраен импулс със скорост, превишаваща скоростта на топлообмен [3, 4, 6].

Корозионното поведение на аустенитните Cr-Ni стомани и съединения, заварени по метод ВИГ, е предмет на обстойни изследвания [7-9]. Макар че ИВИГ съединенията се отличават с подобрени структура и механични свойства [6], оскъдни са данните за поведението им в агресивна среда. Настоящата работа цели да изследва устойчивостта на ВИГ и ИВИГ заварени съединения от аустенитна стомана 1.4301 срещу обща корозия и МКК в разтвор на сярна киселина.

2. МЕТОДИКА

Основен метал е стомана 1.4301 (X5CrNi 18-8, AISI 304) по EN 10088-2 с химически състав: 0.05 % C, 0.42 % Si, 1.61 % Mn, 0.003 % S, 0.027 % P, 18.1 % Cr, 8.1 % Ni. Използвани са образци с размери 35x25x2 мм от основния метал, ВИГ образци, заварени на режим: I=115 а, U=10,5 в, v=4мм/с, $q_л$ =172,35 кдж/м, и ИВИГ образци, заварени на режим: Iи=144 а, $I_ф$=61 а, $t_и$/T=55 %, f=1 хц, U=10,2 в, v=4 мм/с, $q_л$ =149,57 кдж/м; η=0,55. Подробни данни относно заваряването се съдържат в [11].

Част от образците са подложени на провокиращо отгряване - 650 °С, 60 мин, охлаждане на въздух, за повишаване чувствителността на метала към корозия. Обгарът след отгряването се отстранява чрез байцване [12].

2.1 ХИМИЧЕН МЕТОД

Изпитването на устойчивост срещу корозия се провежда по БДС 7039-85, модификация на БДС ISO 3651-2, метод А. Образците се изваряват 8 часа в разтвор: 50 г $CuSO_4$+250 $см^3$ конц. H_2SO_4 в 1 л вода, поместен в колба с медни стружки и хладник. Количеството му се определя по площта на образците - 8 мл/$см^2$. Измерва се масата им. Преди претегляне корозионните продукти се отстраняват с HNO_3,

d=1,41г/см^3. Загубите на маса в HNO_3 се отчитат със заварен образец без продукти на корозия. Загубите му се изваждат от тези на изварените образци [12, 13].

Критерий за устойчивост срещу обща корозия е относителната загуба $\Delta m_i/m_0$, %, където: Δm_i - изменение на масата през 2 часа; m_0 - начална маса. След изваряване образците се огъват до ъгъл >90^o върху дорник с диаметър 4 мм. При отсъствие на пукнатини, установени при увеличение x10, се приема, че стоманата е устойчива срещу МКК [12, 13]. Изследвана е микроструктурата на образците.

2.2 ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН МЕТОД

Основава се на електролиза и различия в пасивно-активния преход на стомани, склонни към МКК. Тя се оценява чрез анодни поляризационни криви, които показват зависимост между потенциала на образеца и скоростта на корозия, изразена чрез плътността на тока [7-10, 14, 15].

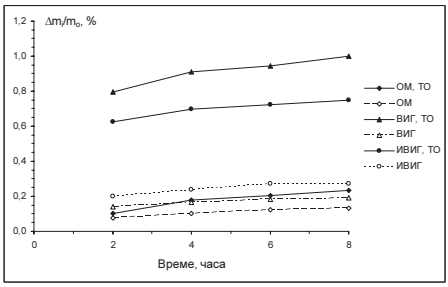
Образец с размери 10x10x2 мм с активна площ 1 см^2 е свързан като работен електрод в триелектродна електрохимична клетка. Използвани са спомагателен Pt-електрод, сравнителен електрод от Ag/AgCl, 1M KCl, агресивна среда: 1M $HClO_4$ и 0,1M NaCl, смесени в съотношение 1:1. Този състав на електролита съчетава пасивиращото действие на ClO_4^- по отношение на зърно с нормално съдържание на Cr и разяждащото действие на Cl^- по обеднелите на Cr граници на зърната [7, 9, 14]. Кривата е снета с ниска скорост -10 мв/с, в интервала от потенциали от 600 до 1700 мв [14]. За всеки образец са проведени по три опита.

Критерии за устойчивост срещу МКК е големината на корозионния потенциал, критичния потенциал и критичната плътност на тока при постоянен критичен потенциал в продължение на 60 мин [13]. Плътността на тока съответства на скоростта на разтваряване на анода, т. е. скоростта на корозия. Тъй като работната площ на образеца е 1 см^2, плътността на тока съвпада с големината му. Изследванията са проведени паралелно с два апарата: електрохимична станция Palm Sens (Palm Instruments BV, Холандия) и високоволтов аналогов потенциостат П-5848 (Завод измерительных приборов, Гомель, Русия).

3. РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

3.1 ХИМИЧЕН МЕТОД

Относителната загуба на маса е показана на фиг. 1. В нетермообработено състояние най-малка е загубата на образците от основния метал, следвана от тази на ВИГ образците. ИВИГ образците показват около 1,4 пъти по-голяма загуба от загубата на ВИГ образците. Като се вземе предвид, че разликата между относителните им загуби е 0,07-0,08 %, тя може да се счита за несъществена.



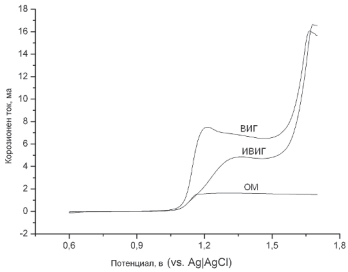
Фиг. 1. Относителна загуба на маса преди и след провокиращо отгряване

След отгряване загубата на маса нараства за всички образци в зависимост от времето на изпитване: основен метал 1,4-1,8 пъти, ИВИГ образци - 2,6-3,1 пъти, ВИГ образци – 5,1-5,7 пъти. Загубата при ИВИГ образците е 75-79 % от тази на ВИГ образците. Скоростта на корозия се понижава с времето.

Образците са огънати до 180^o, без да са установени пукнатини. Следователно според критериите на стандарта след заваряване и след провокиращо отгряване образците имат достатъчен запас от пластичност и са устойчиви срещу МКК [12, 13].

3.2 ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН МЕТОД

Стойностите на характерни потенциали на анода са поместени в табл. 1. Стационарният потенциал $E_{ст}$, за различните образци има близки стойности.



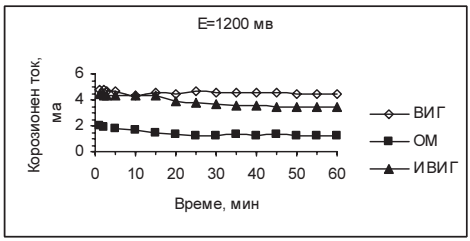
Фиг. 2. Анодни потенциодинамични криви на образци, неподложени на провокиращо отгряване

На фиг. 2 са представени анодни потенциодинамични криви на образци, неподложени на провокиращо отгряване. С повишаване на потенциала е налице преход от пасивен към активен участък, който свидетелства за корозионен процес - разтваряне на анода и протичане на ток. Корозионният потенциал $E_к$, който се изменя в интервала 950-1100 мв, табл. 1, определя началото на прехода. Долната му граница за ИВИГ образеца е с 30 мв по-висока от тази на ВИГ образеца, т. е. анодното разтваряне на ИВИГ образеца започва по-трудно.

Таблица 1 Електроден потенциал и плътност на критичния ток

Образец	Потенциал, мв			Плътност на критичния ток, ма/см^2
	стационарен $E_{ст}$	корозионен $E_к$	критичен $E_{кр}$	
ОМ	-217	950-1090	1170	1,3-1,5
ВИГ	- 210	950-1100	1210	6,1-7,1
ИВИГ	-220	980-1050	1280	4,8-5,3

Максимумът на кривите определя критичния потенциал $E_{кр}$ и критичния ток $I_{кр}$. Тъй като големината на тока е пропорционална на скоростта на корозия, от табл. 1 следва, че по устойчивост срещу МКК образците се подреждат в низходящ ред: ВИГ образци, ИВИГ образци, основен метал. Плътността на тока в ИВИГ образеца съставлява 75 % от тази на ВИГ образеца. Този извод е потвърден и от резултатите, получени при потенциостатичните изследвания.



Фиг. 3. Потенциостатични криви на основния метал и заварените образци при аноден потенциал 1200 мв

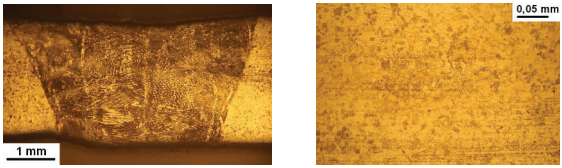
Следващо повишаване на потенциала над критичния предизвиква спад на корозионния ток, фиг. 2, което, по всяка вероятност, се дължи на образуване на адсорбционен защитен слой в близост до повърхността на образеца. Той затруднява прехода на преминаващите метални йони от анода, но пропуска електрони, т. е. настъпва частично пасивиране на металната повърхност. Допълнително повишаване на анодната поляризация води до нарастване на корозионния ток вследствие промени в електролита, несвързани с корозията [2, 14].

Потенциостатични криви са снети при $E_{кр}$=1200 мв, фиг. 3. Критичният ток се понижава леко, след което запазва постоянна стойност. ИВИГ образците кородират по-бързо от основния метал, но по-бавно от ВИГ обраците.

3.3 МИКРОСТРУКТУРА

Микроструктурата на ИВИГ образец, изпитан за устойчивост срещу МКК след заваряване, е представена на фиг. 4. В най-уязвимия участък на ЗТВ не са установени изменения, характерни за МКК.

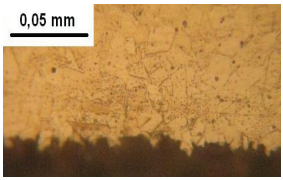
Приема се, че ако критичната плътност на тока превиши 0,003 ма/см^2, стоманата е склонна към МКК [109, 112]. От резултатите в табл. 1 следва, че изпитаните образци са склонни към МКК, макар и с различна скорост. От друга страна структурата на ЗТВ, фиг. 4, която е представителна за образците, не показва белези за МКК. Следва, че вероятно МКК е в начален стадий, трудно доказуем по металографски път.



а б

Фиг. 4. Структура на ИВИГ образец, изпитан за устойчивост срещу МКК след заваряване: а) общ вид; б) ЗТВ в средата по дебелина на образеца

Общата корозия е причина за загубата на маса. За образци след заваряване тя е минимална и повърхността им е гладка, включително в участъка на ЗТВ. След отгряване повърхността става грапава, фиг. 5, поради разтваряне на граници между зърната и откъртване на зърна вследствие отслабената им връзка с околните.



Фиг. 5. Микроструктура на ЗТВ на ВИГ образец, изпитан за устойчивост срещу МКК след провокиращо отгряване

4. ИЗВОДИ

1. По устойчивост срещу обща корозия е установен следният низходящ ред:

- ИВИГ образци, ВИГ образци, основен метал. Разликата в относителната загуба на маса между заварените образци е несъществена;

- след провокиращо отгряване: ВИГ образци, ИВИГ образци, основен метал. Относителната загуба на маса нараства спрямо тази на нетермообработените образци, както следва: основен метал - 1,8 пъти, ИВИГ образци - 3,1 пъти, ВИГ образци – 5,7 пъти. Загубата на маса на ИВИГ образците съставлява 75-79 % от тази на ВИГ образците.

2. В заварените образци, огънати до 180^o, не са установени пукнатини. В микроструктурата на образците отсъстват признаци за МКК.

3. По устойчивост срещу МКК след заваряване, установена електрохимично, образците се подреждат в низходящ ред: ВИГ образци, ИВИГ образци, основен метал. В областта на критичния електроден потенциал скоростта на МКК на ИВИГ образците е с 25 % по-ниска от измерената за ВИГ образците.

4. Изпитването по БДС ISO 3651 допуска качествено определяне на устойчивостта срещу МКК и субективизъм. Електрохимичните методи разполагат с количествен критерий - плътност на тока, чието измерване осигурява висока точност.

БЛАГОДАРНОСТ

Т. Я. благодари на дипломанта си инж. Т. Иванов за участието му в изследването, финансирано по договор № 102ни051-24/2010 г. с НИС на ТУ София. Е.Х. и Н.Д. изказват благодарност на фонд „Научни изследвания" към ПУ за финансовата подкрепа по договор НИ11-ХФ-007.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Гуляев, А. Металловедение, М., Машиностроение, 1977.

[2] Томашов, Н. Теория коррозии и корозионностойкие конструкционные сплавы, М., Металлургия, 1986.

[3] Велков, К. Технология на заваряването, ВМЕИ, София, 1987.

[4] Желев, А. Материалознание. Техника и технология, т. II: Технологични процеси и обработваемост, Булвест 2000, София, 2002.

[5] Райчев, Р. Корозия и защита на материалите, София, Нови знания, 2001.

[6] Balasubramanian M., V. Jayabalan, V. Balasubramanian Effect of pulsed GTAW on corrosion behavior of Ti–6Al–4V Ti alloy.Materials and Design, 29,2008,1359–63.

[7] Цанева, Д. Б. Матеев, С. Раевска Корозионни изпитвания на заварени съединения от неръждаема стомана 316L. Proc. of the 5th int. conf. AMTECH'99, v. Welding, Plovdiv, 1999, 415-422.

[8] Илинкина, А. Електрохимично изпитване на азотни аустенитни хром-манганови стомани в сярна киселина, Техническа мисъл, 2004, 12, 114-118.

[9] Ibrahim, M., S. Rehim, M. Hamza Corrosion and passivation behavior of stainless steel 304 in tyocianat ion containig sodium chloride solution. Journal of Materials Science and Technology, BAS, v. 11, 2003, 4, 36-45.

[10] Панчишин, Ю., В. Горбань, С. Поляков Оценка устойчивости Cr-Ni наплавленного металла типа 20-10 к межкристаллитной коррозии. Сварочное производство, 1990, 10, 11-13.

[11] Ямболиев, Т., Т. Иванов ВИГ заваряване на аустенитна неръждаема стомана с обикновена и импулсна дъга. Journal of the TU Sofia, Branch Plovdiv, "Fundamental Sciences and Applications", Techsys 2011, Vol. 16, 2011, 243-247.

[12] БДС 7039-85 Стомани и сплави корозионноустойчиви. Методи за определяне устойчивостта на междукристална корозия.

[13] БДС ISO 3651-2 Определяне на устойчивостта срещу междукристална корозия на корозионноустойчиви стомани. Част 2: Феритни, аустенитни и аустенито-феритни неръждаеми стомани. Изпитване в среда на сярна киселина.

[14] Райчев, Р., Л. Фачиков, В. Запрянова Корозия и защита на материалите. Ръководство за лабораторни упражнения София, ХТМУ, 2002.

[15] Медведева, Л., В. Княжева, Я. Колотыркин, С. Бабич Электрохимический способ количественного определения устойчивости нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозией. Защита металлов, 1975, т. XI, 6, 699-705.

За контакти:

Доц. д-р инж. Теофил Ангелов Ямболиев, кат. "МТТ", ТУ София, ф-л Пловдив, „Ц. Дюстабанов" 25, 4000 Пловдив, тел.: +359 32 659 622; tiamb@tu-plovdiv.bg

Доц. д-р Елена Георгиева Хорозова, кат. „Физикохимия", ПУ „Паисий Хилендарски"; ул. „Цар Асен" № 24; 4000 Пловдив; тел.: +359 32 261 309; horozova@uni-plovdiv.bg ;

Доц. д-р Нина Димитрова Димчева, кат. „Физикохимия", ПУ „Паисий Хилендарски"; ул. „Цар Асен" № 24; 4000 Пловдив; тел.: +359 32 261 336; ninadd@uni-plovdiv.bg;

Докладът е рецензиран