



СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ АУСТЕНИТНОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА, МИКРОЛЕГИРОВАННОГО РЗМ

Н. Г. ЕФИМЕНКО, канд. техн. наук (Укр. инж.-пед. академия, г. Харьков),
С. В. НЕСТЕРЕНКО, инж. (Харьк. гос. акад. город. хоз-ва, г. Харьков)

Изучено влияние микролегирования хромоникелевого наплавленного металла типа 18-10 иттрием и оксидом церия на его сопротивляемость межкристаллитной коррозии. Показана положительная роль модифицирования благодаря очищению границ кристаллитов и более благоприятному распределению неметаллических включений.

Ключевые слова: хромоникельмолибденовый аустенитный наплавленный металл, редкоземельные металлы, микролегирование, коррозионная стойкость, диффузия углерода, межкристаллитная коррозия, неметаллические включения, границы зерен, химическая микронеоднородность, термообработка, карбиды хрома

Диффузия углерода на границы и в пограничные области зерен и кристаллитов в процессе нагрева при сварке в интервале температур его максимальной подвижности является определяющим фактором стойкости аустенитного металла Cr-Ni-Mo против межкристаллитной коррозии (МКК). При этом термоциклирование, связанное с увеличением длительности пребывания металла в условиях высоких температур, при многослойном выполнении сварных швов ускоряет процесс карбидообразования на границах и обеднения приграничных областей хромом.

В работах [1, 2] показано, что микролегирование аустенитного хромоникельмолибденового металла редкоземельными металлами (РЗМ) повышает коррозионную стойкость, однако механизм этого влияния на процесс МКК не рассмотрен. Установлено также [3, 4], что иттрий задерживает диффузию углерода в металле сварных швов низкоуглеродистых и аустенитных сталей Cr-Ni. Можно предположить, что причиной повышения стойкости против МКК микролегированных металлов Cr-Ni-Mo является задержка выхода углерода на границы зерен и кристаллитов и обеднение приграничных участков хромом.

Целью данной работы было изучение влияния микролегирования РЗМ на сопротивляемость металла сварного шва МКК.

Исследованию подвергали металл, наплавленный электродуговым способом электродами, содержащими 0,5 % Y + 0,8 % CeO₂, введенными

через покрытие [2]. Образцы для исследования получали путем многослойной наплавки на торец пластины из стали 08X19H11M2 толщиной 20 мм и длиной 150 мм в соответствии с ГОСТ 6996-78. Наплавку выполняли электродами диаметром 4 мм на токах 130...140 А. Химический состав наплавленного металла, содержащего РЗМ, приведен в табл. 1.

Образцы наплавленного металла подвергали нагреву в аргоне при температуре 660 °С с выдержкой 0,2; 10; 100 ч.

Склонность наплавленного металла к МКК оценивали электрохимическим способом с использованием ячейки с отдельными электродными пространствами [5]. Поляризацию образцов осуществляли с помощью потенциостата П5727-М. В качестве электрода для сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод. Экспериментально полученные значения потенциалов приведены по водородной шкале.

Исследования химической микронеоднородности и распределения элементов на границах зерен, а также состава неметаллических включений (НВ) проводили с помощью электронных микроскопов «Сомебах» и «Comscan-4» с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа «Link System 860». Образцы для растровой электронной микроскопии готовили по общепринятой методике с использованием известных травителей.

Глубину проникновения МКК измеряли в соответствии с ГОСТ 6032-89 (метод АМ) с помощью металлографического микроскопа.

Анодные потенциодинамические кривые металлов, исследуемых в растворе 1М HClO₄ + 0,1м NaCl, приведены на рис. 1. Указанный электролит отличается высоким избирательным действием на пограничные области зерен, кри-

Таблица 1. Химический состав наплавленного металла, мас. %

Образец	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	Y	Ce
Исходный	0,060...0,075	18,2...19,0	10,1,10	0,80...0,95	0,45...0,60	2,0...2,3	0,016	—	—
Опытный	0,065...0,075	18,0,...19,1	10,15	0,80...0,90	0,40...0,60	2,1...2,3	0,015	0,019	0,021

Примечание. В состав наплавленного металла обоих вариантов входит по 0,014 мас. % фосфора.

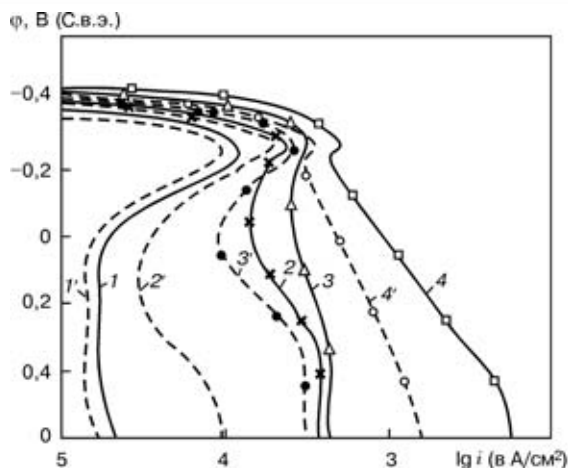


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые наплавленного металла (1-4 — без РЗМ; 1'-4' — с РЗМ) в растворе 1М НСlO₄ + 0,1м NaCl при температуре 650 °С с различной длительностью термообработки: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 10; 4 — 100 ч

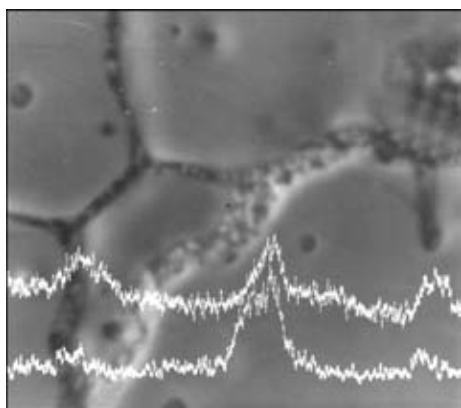


Рис. 2. Выделение карбидов хрома на границах зерен наплавленного металла исходного варианта при термообработке 100 ч, X4000

таллитов, обедненных хромом. Прямой ход анодных потенциодинамических кривых получали после снятия катодной кривой от $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$, начиная с потенциала коррозии ϕ_k .

Анализ поляризационных измерений для образцов наплавленных металлов показывает, что при термообработке в диапазоне значений анодных потенциалов 0,15...0,4 В (рис. 1, кривые 2', 2, 3', 3, 4', 4) появляются активационные участки. При этом на кривых для образцов без термообработки таких участков нет (рис. 1, кривые 1', 1).

Степень склонности наплавленного металла к МКК, согласно работе [5], определяется током

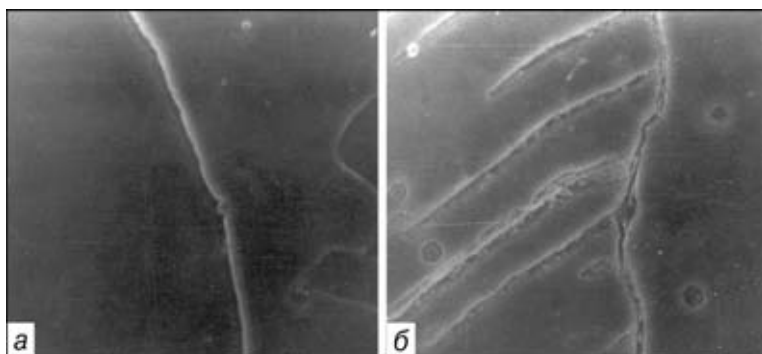


Рис. 3. Границы зерен наплавленного металла (термообработка 100 ч) исходного варианта (а) и с РЗМ (б)

Таблица 2. Коррозионная стойкость и глубина проникновения МКК

Объект исследования	№ варианта	Длительность термообработки, ч	Глубина проникновения МКК, мкм	Скорость коррозии в 1М Н ₂ SO ₄ при 60 °С, мм/год
Металл без РЗМ	1	0	45...57	0,18
	2	2	130...145	—
	3	10	215...226	—
	4	100	355...370	0,32
Металл с РЗМ	5	0	18...24	0,06
	6	2	38...56	—
	7	10	105...115	—
	8	100	145...155	0,12

Таблица 3. Химическая микронеоднородность наплавленного металла (термообработка 100 ч), мас. %

№ варианта	Содержание					
	среднее		на границе зерна		в непосредственной близости от границы зерна (10 мкм)	
	Ni	Cr	Ni	Cr	Ni	Cr
4	9,228	19,209	8,562	21,756	9,246	19,246
8	9,872	19,810	10,250	20,201	10,382	20,208

активации i_a при $\phi_a = 0,3 \text{ В}$. Экспериментально установлено, что токи i_a для микролегированных образцов (рис. 1, кривые 1'-4') значительно меньше, чем для исходного металла (рис 1, кривые 1-4). Кроме того, значение i_a возрастает с увеличением длительности термообработки, причем для микролегированного металла этот рост выражен меньше, чем для металла исходного варианта. Стойкость против МКК оценивали по глубине ее проникновения. Параллельно были проведены гравиметрические коррозионные испытания образцов в растворе 1М Н₂SO₄ при температуре 60 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Данные табл. 2, как и электрохимические измерения, свидетельствуют о более высокой стойкости против МКК и замедлении общей коррозии микролегированного металла в растворах Н₂SO₄.

Установлено, что в металле без РЗМ, подвергнутом 100-часовой термообработке, зафиксирована более значительная сегрегация хрома на границах зерен (0,8...2,0 мас. %) по сравнению со средним содержанием, а также уменьшение количества никеля на 0,90...0,96 мас. % (табл. 3, вариант № 4).

В металле с РЗМ, подвергнутом такой же термообработке, подобно не зафиксировано (табл. 3, вариант № 8). На образцах металлов, подвергнутых термообработке менее 10 ч, существенной сегрегации элементов не выявлено.

Микроструктура металла с РЗМ измельчена в отличие от металла исходного варианта. Установлено также, что границы зерен при термообработке металла исходного варианта значительно утолща-



Таблица 4. Типичный химический состав неметаллических включений

Остаточное содержание РЗМ в металле, мас. %	Свечение в отраженных электронах	Массовая доля элементов, %								
		Si	Mn	Cr	Mo	Ti	S	Ca	Y	Ce
Нет	Светлое	3,02	3,18	—	—	0,405	0,65	—	—	—
»»	»»	3,05	3,60	—	—	0,30	0,350	—	—	—
»»	»»	—	1,38	35,66	6,10	0,18	0,086	—	—	—
»»	»»	—	1,20	25,84	2,23	0,12	0,054	—	—	—
»»	Темное	17,46	32,10	—	—	0,252	1,69	0,082	—	—
»»	»»	13,78	16,01	—	—	0,458	0,082	0,011	—	—
»»	»»	7,30	14,07	—	—	0,66	1,016	0,050	—	—
»»	»»	6,82	10,83	—	—	0,802	1,14	0,071	—	—
»»	»»	6,256	13,849	—	—	1,45	0,711	0,070	—	—
0,0019Y + 0,0021Ce	»»	20,54	34,60	—	—	15,19	0,67	0,770	0,870	4,160
0,0019Y + 0,0021Ce	Светлое	1,50	2,80	26,059	—	0,128	1,80	0,258	—	0,60
0,0019Y + 0,0021Ce	»»	6,82	10,81	—	—	0,80	1,14	1,080	—	0,187
0,0019Y + 0,0021Ce	»»	6,25	13,80	—	—	1,46	0,711	0,451	0,623	0,519
0,0019Y + 0,0021Ce	Темное	11,39	20,95	—	—	1,24	1,38	0,220	0,210	1,110
0,0019Y + 0,0021Ce	»»	24,76	26,76	—	—	3,55	1,33	6,690	—	1,010
0,0019Y + 0,0021Ce	»»	19,046	25,38	—	—	2,30	1,80	1,980	0,469	0,924

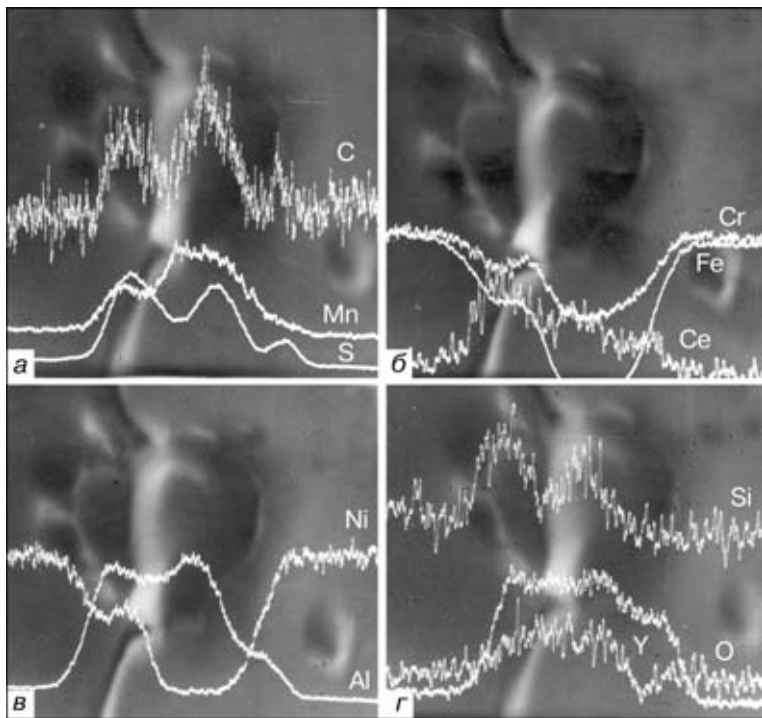


Рис. 4. Распределение химических элементов в НВ, расположенном на границе зерна (металл с РЗМ, термообработка 100 ч)

ются из-за выделений карбида хрома (рис. 2).

Выявлен интенсивный рост игольчатой фазы (рис. 3, а, табл. 3, вариант № 4), которая берет начало у границ зерен. Причем количество игл углеродсодержащей фазы зависит от продолжительности термообработки. Появление видимого количества этой фазы для микролегированных образцов не было отмечено даже при термообработке 100 ч (рис. 3, б, табл. 3, вариант № 8). Кроме того, в аналогичных условиях для микролегированных образцов на границах зерен выделений карбидов и утолщения границ не обнаружено (рис. 3, б, табл. 3, вариант № 8).

При исследовании НВ установлено, что в исходном металле они располагаются преимущественно на границах зерен. В металле с РЗМ НВ измельчаются (0,8... 1,0 мкм), распределяются равномерно в матрице, форма их приближается к шаровидной. Изредка встречаются НВ размером 3... 8 мкм, часть из них расположена на границах зерен.

В отраженных электронах НВ имеют различный цвет — светлые, темные, иногда светло-серые. Их цвет, как установлено при анализе, зависит от содержания в них того или иного химического элемента. Химический состав НВ сложный. В НВ темного цвета в металле с РЗМ преобладают марганец, кремний, сера. Здесь также содержится значительное количество кислорода и углерода (рис. 4). Светлые включения идентифицированы как окисульфиды и окискарбосульфиды РЗМ. НВ металла исходного варианта являются темными (силикаты, оксиды кремния, марганца, сульфиды марганца) и светлыми (в основном оксиды марганца и сернистые соединения). Химический состав типичных НВ приведен в табл. 4.

Положительное влияние РЗМ на сопротивляемость металла МКК можно представить, исходя из полученных экспериментальных данных и результатов работ [3, 4, 6, 7]. Высокое сродство РЗМ к кислороду и сере способствует образованию высокотемпературных НВ [4, 6] в предкристаллизационный период. При этом меняется характер распределения НВ в закристаллизованном металле. Они обнаруживаются преимущественно в теле зерен и кристаллитов [7]. Междендритные и межзеренные границы становятся чище, утоняются. Происходит модификация структурных составля-



ющих [4]. Образовавшиеся НВ, содержащие РЗМ, имеют сложный химический состав, в них наряду с кислородом, серой присутствует углерод, т. е. образуются карбиды [4]. Происходит задержка диффузии углерода в интервале температур его максимальной диффузионной подвижности [3, 4]. Снижается химическая микронеоднородность в пограничных областях [3, 6]. Задержка диффузии углерода уменьшает вероятность образования карбидов хрома на границах. Изменение характера процессов структурообразования способствует уменьшению интенсивности коррозионных процессов в пограничных областях.

Выводы

1. Высокотемпературная обработка металла исходного варианта способствует появлению карбидной фазы на границах зерен и игольчатой фазы, содержащей углерод. Количество этих фаз зависит от продолжительности выдержки металла при температуре максимальной подвижности углерода. В металле, содержащем РЗМ, таких фаз не обнаружено, что объясняется снижением диффузионной активности углерода, т. е. стабилизацией структуры.

2. Введение РЗМ в наплавленный металл снижает химическую микронеоднородность, приводит к модификации структурных составляющих, очищению границ зерен и кристаллитов.

3. В металле с РЗМ образовавшиеся НВ имеют сложный химический состав, распределены преимущественно в теле зерен и кристаллитов, содержат значительное количество серы и кислорода, а также углерод.

4. Электрохимические исследования и измерения глубины проникновения МКК свидетельствуют о более высокой стойкости металла с РЗМ против МКК.

1. Лазебнов П. П., Александров А. Г. Влияние модифицирования на структуру и свойства металла сварных соединений стали 12Х18Н10Т // Свароч. пр-во. — 1988. — № 6. — С. 33–36.
2. Нестеренко С. В., Ефименко И. Г. Повышение коррозионной стойкости в кислых средах аустенитного наплавленного металла путем комплексного легирования РЗМ // Там же. — 1990. — № 10. — С. 19–21.
3. Ефименко Н. Г., Балаи Л. Н. Влияние иттрия на диффузию углерода в сварных соединениях // Там же. — 1988. — № 7. — С. 32–36.
4. Ефименко Н. Г. О механизме влияния РЗМ на процесс кристаллизации и формирование первичной структуры шва при сварке стали // Там же. — 1990. — № 7. — С. 38–34.
5. Электрохимический способ количественного определения склонности нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии / П. А. Медведева, В. М. Княжева, Я. М. Колотыркин, С. Т. Бабич // Защита металлов. — 1975. — 11, № 6. — С. 699–705.
6. Solidification microstructure of ingot and continuously cast slabs treated with rare earth metal / Y. Nuzi, T. Ohashi, T. Hiromoto, O. Kitamuza // Tetsu-To-Hagane = Iron and Steel Inst. Japan. — 1980. — 66, № 6. — P. 618–627.
7. Ефименко Н. Г., Балаи Л. Н., Бакакин Г. Н. Влияние иттрия на структуру металла шва при сварке плавлением // Свароч. пр-во. — 1985. — № 4. — С. 19–21.

Investigations were performed of the influence of microalloying chromium-nickel deposited metal of 18-10 type with yttrium and cerium oxide on its intercrystalline corrosion resistance. A positive role of modifying by cleaning the crystal boundaries and more favorable distribution of intermetallic inclusions is demonstrated.

Поступила в редакцию 13.03.2002,
в окончательном варианте 25.07.2002

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!
ИЭС им. Е. О. Патона в 2003 г.
проводит международные конференции при
информационной поддержке журнала "Автоматическая сварка"

**ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СВАРКЕ
И ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ**
19–23 мая 2003 г.
Украина, Крым, пос. Кацивели

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СВАРКИ И РЕСУРСА КОНСТРУКЦИЙ**
24–26 ноября 2003 г.
Украина, г. Киев, ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ

Адрес оргкомитета:
Украина, 03680, г. Киев, ул. Боженько, 11
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины
Тел: (380-44) 261-53-49, 269-26-23
Факс: (380-44) 268-0486, 274-0277
E-mail: journal@paton.kiev.ua
E-mail: kovinst@sovamua.com
http://www.nas.gov.ua/pwj

**ПРОИЗВОДСТВО
ПРОДАЖА
СЕРВИСНОЕ
ОБСЛУЖИВАНИЕ**

Малогабаритное, высокоэффективное энергосберегающее сварочное оборудование на токи 110–300 А с ограничением холостого хода до 12 В

Автономные мобильные сварочные комплексы на базе резонансных преобразователей

Сварочные инверторы для MMA и TIG сварки на токи 80–300А

Украина, 03150, г. Киев, ул. Горького, 94-96, к. 14,
тел./факс: (044) 261 51 02, 261 58 44
"ИЭС - ЭЛС" Специализированный магазин: "ИНПАТ-СЕРВИС",
тел.: (044) 220 92 89