Seria: MECHANIKA z. 43

Nr kol. 265

WŁADYSŁAW ZĄBIK, STANISŁAW KRÓL Katedra Metaloznawstwa

WPŁYW STRUKTURY NA PĘKANIE KOROZYJNE STALI 18G2A W ATMOSFERZE ROZPYLONEGO ROZTWORU AZOTANU AMONOWEGO

<u>Streszczenie</u>: Przeprowadzono badania laboratoryjne korozji naprężeniowej stali 18G2A dla ujawnienia wpływu spawania i obróbki cieplnej na jej pękanie. Badania ujawniły, że w próbkach ze spoiną pęknięcia korozyjne najczęściej występują w materialne rodzimym, bardzo rzadko w spoinie. Porównanie przebiegu pękania korozyjnego próbek pobranych z blachy stali 18G2A nie obrobionej cieplnie i próbek obrobionych cieplnie ujawniło, że największą odporność na pękanie korozyjne w określonych warunkach posiadają próbki stali nie obrobionej cieplnie, najmniejszą próbki hartowane. Próbki normalizowane i ulepszone cieplnie wykazały pośrednią odporność na pękanie korozyjne.

1. Wstep

Stal konstrukcyjna 18G2A, w porównaniu do stali węglowych o tej samej zawartości węgla, charakteryzuje się, podobnie jak inne stale tej grupy, podwyższoną wytrzymałością i na ogół dobrą spawalnością. Używana jest między innymi do budowy zbiorników, zwłaszcza ciśnieniowych, oraz na inne odpowiedzialne konstrukcje stalowe. Ze względu na podwyższone własności wytrzymałościowe zastosowanie tego rodzaju stali pozwala na racjonalną oszczędność materiału przez zmniejszenie ciężaru konstrukcji. Odnośnie stali o podwyższonej wytrzymałości, jak dotychczas, brak jest danych dotyczących ich odporności na pękanie korozyjne w warunkach jednoczesnego działania ośrodka korozyjnego i statycznych naprężeń, przede wszystkim rozciągających [1].

Warunki w jakich pojawiają się pęknięcia korozyjne są bardzo specyficzne. Zarodkiem pęknięcia korozyjnego jest najczęściej mikro- wżer korozyjny, wytworzony na powierzchni metalu w wyniku elektrochemicznego oddziaływania ośrodka korozyjnego. W strcfie wierzchołka wżeru występuje spiętrzenie naprężeń, co może wywołać miejscowe odkształcenie plastyczne materiału.Dalsze pogłębienie i poszerzenie się wżeru oraz utworzenie się pęknięcia korozyjnego ma złożony charakter i zachodzi w wyniku procesów elektrochemicznych i mechanicznych [2].

Zgodnie z poglądem szeregu autorów pękanie korczyjne składa się z dwóch głównych etapów, a w szczególności z okresu inkubacji pęknięć i następnie z fazy ich rozprzestrzeniania się, przy czym proces inkubacji stanowi najczęściej zasedniczy okres czasu do chwili zniszczenia materiału.

Istotną rolę w procesie pękania korozyjnego odgrywa wartość przyłożonego naprężenia oraz rodzaj i warunki działania środowiska korozyjnego. Zwiększenie naprężeń powoduje najczęściej wzrost szybkości powstawania i rozprzestrzeniania się pękania. Stale węglowe wykazują szczególnie dużą skłonność do pękania korozyjnego w roztworach różnych azotanów, a największą w azotanie amonowym.

Ujawnienie wpływu czynników fizykochemicznych i strukturalnych na proces pękania korozyjnego stali konstrukcyjnych ma podstawowe znaczenie dla praktyki przemysłowej, szczególnie dla przemysłu chemicznego i energetycznego. Straty spowodowane tego rodzaju uszkodzeniem są olbrzymie, a zniszczenia urządzeń i aparatury przebiega najczęściej nagle, bez możliwości wczesnego ich wykrycia.

W Katedrze Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej prowadzone są od 2 lat wstępne badania dotyczące korozji naprężeniowej stali 18G2A, których fragment przedstawiono w niniejszym artykule.

2. MATERIAL I PARAMETRY BADAN

Badania przeprowadzono na próbkach pobranych z blach stali 18G2A o następującej zawartości składników: 0,19% C, 1,20% Mn, 0,39% Si, 0,034% P, 0,025% S, 0,05% Cr, 0,08% Ni, 0,10% Cu i 0,045% Al.

26





Podany skład chemiczny odpowiadał warunkom stawianym w tym zakresie przez PN-63/H-84021 dla gatunku stali o znaku 18G2A.

Miejsce i sposób pobrania próbek do badań korozyjnych zilustrowano na rys. 1. Odcinki blach stali 18G2A o grubości ok. 26 mm w stanie nieobrobionym cieplnie spawano automatycznie łukiem krytym z zastosowaniem drutu (elektrody) o gatunku SP3 i topnika wysokomanganowego TMn IIa (1,5 ÷ 2,5% Mn). Do spawania zastosowano blachy w stanie surowym, dla uzyskania danych porównawczych wpływu zmiany struktury na przebieg pękania. Próbki z części spawanej blachy pobrano w taki sposób, aby w połowie ich długości znajdowała się część środkowa spoiny rys. 2.

Do badań korozyjnych wykonano próbki okrągłe o średnicy d_o = 3 mm, wycięte z środkowej części przekroju blachy.

Obróbkę cieplną określonej ilości próbek przeprowadzono w elektrodowym piecu solnym, co pozwoliło na uniknięcie powierzchniowego odwęglenia stali. W celu znormalizowania materiału, próbki nagrzewano do temperatury 900°C, wygrzewano przez 15 minut, a następnie po wyjęciu z kąpieli studzono w spokojnym powietrzu. W przypadku hartowania - próbki poddano austenityzacji w temperaturze 880°C i po odpowiednim wygrzaniu oziębiono w wodzie. Dla uzyskania stanu ulepszonego cieplnie część próbek, uprzednio zahartowanych, odpuszczono wysoko w temperaturze 650°C przez 30 minut.



Rys. 2. Sposób pobierania próbek spawanych

Ze względu na to, że norma PN-63/H-84021 nie podaje parametrów obróbki cieplnej badanej stali, temperaturę i czas odpowiednich zabiegów cieplnych ustalono uprzednio doświadczalnie na podstawie wstępnie przeprowadzonych obróbek cieplnych oraz badań mechanicznych i metalograficznych.

Własności mechaniczne stali 18G2A w stanie nieobrobionym cieplnie (surowym), wyżarzonym normalizująco, hartowanym i ulepszonym cieplnie podaje tablica 1.

Ta	b]	10	8	1
----	------------	----	---	---

Własności mecha- Obróbka niczne cieplna	Rn kG/nn ²	Re kG/nm ²	Re Rm	₽ ₅ %	Z %	HB kG/mm ²
Stan surowy (nie obrobiony cieplnie)	55,0	34,0	0,62	32,6	60,0	145
W yżar zanie no rmali zujące - 900 ⁰ C/15 min	56,7	37,8	0,67	32,8	65,5	175
Hartowanie - 880 ⁰ C/15 min	139,0	-	-	8,7	23,0	417
Ulepszanie cieplne H.880 ⁰ C/15 min Odp. 650 ⁰ /30 min	58,5	44,0	0,75	31,8	62,1	225

Zestawione dane własności mechanicznych są wartościami średnimi z 3 prób.

Do badań korozyjnych próbki wycięte ze strefy spawania oraz próbki w stanie surowym i po odpowiedniej obróbce cieplnej szlifowano wykańczająco, a następnie polerowano elektrolitycznie w celu usunięcia warstwy zgniecionej, powstałej podczas uprzedniej obróbki. Średnice próbek mierzono z dokładnością do 0,01 mm. Głowy próbek i strefę przejściową do części walcowej pokryto lakieriem NITRO w celu wyeliminowania w tych obszarach procesów korozyjnych.

29

Badania korozji naprężeniowej przeprowadzono w odpowiednio skonstruowanej komorze korozyjnej, w której rozpylano cyklicznie (co 15 minut przez okres 2 minut) 45 procentowy wodny roztwór azotanu amonowego (NH₄NO₃).

Po zamocowaniu próbek w uchwytach urządzenia dźwigniowego wbudowanego w komorę i uzyskaniu w komorze temperatury 90°C, dźwignie odpowiednio obciążano wywołując w próbkach stan osiowego naprężenia rozciągającego. Dla każdego parametru (naprężenia) stosowano po 3 próbki.

Wartość naprężeń ustalono w zależności od granicy plastyczności, wyznaczonej dla stanu surowego ($R_{_{\odot}} = 34 \text{ kG/mm}^2$). Umożliwiło to porównanie odporności próbek na pękanie korozyjne dla tych samych wartości naprężeń (obciążeń).

3. WYNIKI PRÓB KOROZYJNYCH I BADAN METALOGRAFICZNYCH

3.1. Wyniki prób korozyjnych

Czas pękania korozyjnego próbek, zgodnie z oczekiwaniem, zależał od wielkości przyłożonego naprężenia i od stanu stali (rys. 3). Porównując czasy pękania poszczególnych próbek przy obciążeniu $\sigma = 1,2R_{\odot}$, a szczególnie dla zakresu $\sigma = 1,4R_{\odot}$ można stwierdzić, że największą odporność na pękanie wykazały próbki stali w stanie surowym, a najmniejszą po hartowaniu.

3.2. Badania metalograficzne mikroskopowe

Badania te przeprowadzono na przekrojach wzdłużnych próbek za pomocą mikroskopu świetlnego firmy Reichert. Zgłady trawiono 5% roztworem kwasu azotowego. Wyniki badań mikroskopowych były następujące:

Próbki niekorodowane

a) spawane:

- w materiale rodzimym niezmienionym wpływem cieplnym spawania: częściowo pasmowy układ drobnych i średniej wielkości ziarn ferrytu z perlitem ścisłym;
- w strefie wpływu cieplnego spawania: drobne ziarna ferrytu i perlitu ścisłego (struktura znormalizowana);



Rys. 3. Wykres zależności czasu pękania korozyjnego próbek od przyłożonego naprężenia rozciągającego i stanu stali

- w spoinie i strefie przetopienia: w charakterystycznym układzie dendrytycznym i widmanstetenowskim ziarna ferrytu i perlitu.
- b) nie obrobione cieplnie: struktura jak w materiale rodzimym próbek spawanych;
- c) normalizowane: drobnoziarnisty ferryt z perlitem ścisłym
 z częściowo zachowanym układem pasmowym stanu surowego;
- d) hartowane: drobnoziarnisty martenzyt z bainitem;
- e) ulepszone: sorbit z częściowo zachowanym układem iglastym struktury martenzytycznej.

Ponadto we wszystkich próbkach stali 18G2A stwierdzono występowanie znacznej ilości skupień wtrąceń niemetalicznych.

Próbki korodowane

Badania makroskopowe wykazały, że w warunkach przeprowadzonych prób korczyjnych na powierzchniach zewnętrznych próbek, obok charakterystycznych dla korczji naprężeniowej pęknięć, występują także miejscowe głębokie wżery, które niekiedy decydowały o zerwaniu się próbki.

Zarówno pęknięcia korozyjne, jak i wżery najczęściej usytuowane były od strony działania dysz rozpylających mgłę roztworu azotanu amonowego, w miejscu krystalizowania się soli. Badania mikroskopowe wykazały, że w próbkach stali 18G2A (ze spoiną) poddanych naprężeniom w zakresie naprężeń 6= 1,2 R_e pęknięcia korozyjne występują w zasadzie w materiale rodzimym, w strefie rozdrobnienia ziarn w wyniku wpływu cieplnego spawania (rys. 4).

Ujawnione ponadto na powierzchni próbek głębokie wżery korozyjne rozmieszczone były w różnych miejscach na długości próbek również i w spoinie (rys. 5). Jak wynika z rys. 3 zwiększenie obciążenia do $\mathcal{O} = 1,4$ R spowodowało niemal dwukrotne zmniejszenie czasu do momentu urwania się próbek, przy czym pęknięcia korozyjne w dalszym ciągu występowały głównie w materiale rodzimym; tylko w jednej próbce ujawniono pęknięcie w spoinie (rys. 6).



Rys. 4. Pęknięcia korozyjne w materiale rodzimym próbki spawanej, w strefie wpływu ciepła (rozdrobnienia ziarn)

Traw. Nital. Pow. 100 X



Rys. 7. Charakterystyczne pęknięcia korozyjne w pobliżu głównego miejsca urwania się próbki

Traw. Nital. Pow. 100 X



Rys. 5. Wżer korozyjny w strefie spoiny

Traw. Nital. Pow. 100 X



Rys. 8. Wźer korozyjny z pęknięciami na jego dnie Nietraw. Pow. 500 X



Rys. 6. Miejsce urwania się próbki w spoinie

Traw. Nital. Pow. 100 X



Rys. 9. Międzykrystaliczny przebieg pęknięcia korozyjnego

Traw. Nital. Pow. 500 X





Rys. 12. Wzdłużne pęknięcia w strofie urw się próbki ulepszonej cieplnie Traw. Nital. Pow. 100 x W próbkach nie obrobionych cieplnie i wyżarzonych normalizująco, poddanych procesom korozyjnym przy 6 = 1,2 R_e stwierdzono, że obok zasadniczego miejsca pęknięcia, w którym nastąpiło urwanie się próbek, występuje szereg drobnych pęknięć, niekiedy również na dnie wżerów korozyjnych (rys.7 i 8).Wszystkie pęknięcia miały w zasadzie charakter międzykrystaliczny (rys. 9), podobnie jak to stwierdzono w badaniach stali węglowej [3].

Przy zwiększeniu obciążenia do zakresu $\mathcal{G} = 1,4 R_e$ w próbkach nie obrobionych cieplnie ujawniła się większa odporność na pękanie w porównaniu do próbek normalizowanych, ale charakter pęknięć był podobny.

Próbki zahartowane, poddane procesom korozji naprężeniowej, wykazały na ogół bardzo małą odporność na pękanie korozyjne. Analiza przebiegu pęknięć wykazała, że obok przebiegu poprzecznego do kierunku działania siły rozciągającej (rys. 10), pęknięcia wykazują układ wzdłużny i nachylony do osi próbek (rys. 11).

Ulepszone cieplnie próbki badano, podobnie jak zahartowane, tylko przy naprężeniu $\tilde{o} = 1,4 R_e$. Obserwacje makroskopowe powierzchni urwanych próbek wykazały dużą ilość głębokich wżer korozyjnych, przy czym były one niekiedy początkiem pęknięć korozyjnych. Pęknięcia miały przebieg zarówno prostopadły do działającego naprężenia, jak również niekiedy (zwłaszcza w obrębie urwania) zmieniały kierunek, uwidaczniając się jako pęknięcia podłużne (rys. 12 i 13).

Odporność na pękanie korozyjne próbek ulepszonych cieplnie przy $\mathcal{O} = 1,4 \text{ R}_{e}$ była nieco wyższa od odporności próbek wyżarzonych normalizująco, ale niższa od próbek nie obrobionych cieplnie (rys. 3).

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania wskazują na złożony charakter procesów korozyjnych, zachodzących w próbkach stali 18G2A. Zaobserwowane uszkodzenia w postaci pęknięć korozyjnych i wżerów były wynikiem współdziałania czynników fizykochemicznych oraz strukturalnych. Czas, w którym następowało urwanie próbek w stałej temperaturze 90°C, zależał od przyłożonego naprężenia i struktury stali i zmniejszał się w miarę wzrostu przyłożonych naprężeń rozciągających.

Próbki spawane wykazały skłonność do występowania pęknięć korozyjnych w strefie wpływu ciepła spawania, szczególnie w strefie rozdrobnienia ziarn, wywołanego częściowym normalizowaniem.

Przy porównaniu przebiegu pękania próbek normalizowanych i nieobrobionych cieplnie ujawniła się również mniejsza odporność struktury uzyskanej w wyniku wyżarzania normalizującego. Pozostaje to być może w związku z większymi naprężeniami wewnętrznymi, jakie powstały w stali w czasie normalizowania.

Zgodnie z wynikami badań szeregu autorów struktura drobnoziarnista winna wykazywać większą odporność na pękanie korozyjne aniżeli struktura o większym ziarnie [4]. Z drugiej jednak strony większa długość granic ziarn w stali drobnoziarnistej, a przez to większa energia wewnętrzna (swobodna) tych stref sprzyjać może, zgodnie z uzyskanymi wynikami w przedstawionych badaniach, szybszemu pękaniu międzykrystalicznemu stali drobnoziarnistej. Struktury martenzytyczno-bainistyczne stali niskowęglowych otrzymane w wyniku hartowania są szczególnie podatne na pękanie korozyjne ze względu na duże naprężenia wewnętrzne wywołane hartowaniem.

W strukturze sorbitycznej wydzielanie i koagulacja węglików, częściowo zlokalizowanych na granicach ziarn, powoduje znaczną podatność tej struktury na powstawanie wżerów, będących początkiem pęknięć korozyjnych.

Różnokierunkowy przebieg pęknięć korozyjnych w próbkach hartowanych i ulepszonych cieplnie pozostaje w związku ze strukturą stali zahartowanej, nie udało się jednak jednoznacznie wyjaśnić przyczyn tego zjawiska. Być może w czasie hartowania powstał w materiale określony układ mikropęknięć hartowniczych, który decydował później o przebiegu pęknięć korozyjnych.

34

5. WNIOSKI

1) W określonych warunkach korozji naprężeniowej ujawnia się wyraźny wpływ struktury stali na czas i charakter pękania korozyjnego.

2) Spawanie automatyczne stali nie wpływa w istotny sposób na jej odporność na pękanie korozyjne.

3) Pęknięcia korozyjne w przypadku struktury ferrytycznoperlitycznej stali miały przebieg międzykrystaliczny, w zasadzie o układzie prostopadłym do kierunku działania sił (naprężeń) rozciągających.

4) W próbkach hartowanych i ulepszonych cieplnie pęknięcia korozyjne miały przebieg różnokierunkowy.

5) Na czas pękania korozyjnego stali ma duży wpływ obecność naprężeń wewnętrznych, wywołanych zabiegami obróbki cieplnej, szczególnie hartowaniem.

LITERATURA

[1] ZĄBIK W.: Ochrona przed korozją,- Nr 4, 1969 r.
[2] SHREIER L.L.; Korozja, t.1. WNT - Warszawa 1966 r.
[3] ZĄBIK W.: Ochrona przed korozją, Nr 5, 1964 r.
[4] ŚMIAŁOWSKI M.: Przegląd spawalnictwa, Nr 1, 1967 r.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУНЫ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛИ 18G2A В СРЕДЕ РАСПЫЛЕННОГО РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ

Резюме

Были произведены лабораторные исследования коррозии напряженного материала стали 18G2А для обнаружения сварки и термообработки на её растрескивание.

Исследования показали, что в сварных образцах коррозионные трещины выступают чаще всего в основном металле и очень редко в сварном шве.

Сравнение хода коррозионного растрескивания образцов отобранных из стали 18G2А термически обработанных и необработанных показало, что самой высокой стойкостью на коррозионное растрескивание в определённых условиях обладают образцы стали термически необработанные; самой малой стойкостью - закалённые образцы.

Образцы подвергаемые нормализации и термическому улучшению проявили среднюю стойкость на коррозионное растрескивание.

INFLUENCE OF THE STRUCTURE ON THE CORROSION CRACKING OF 18G2A STEEL IN THE ATMOSPHERE OF A SPRAYED AMMONIUM NITRATE SOLUTION

Summary

The laboratory investigations have been curried out to establish the influence of the welding and heat treating of steel 18G2A on stress corrosion cracking.

In the specimens, which have been taken from the welded plate, corrosion cracking appeared most often in the parent metal but rarely in the weld.

The corrosion cracking was concentrated in the heat effected regions of the parent metal.

A comparison of the corrosion cracking of specimens without heat-treatment with those which have been heat treated revealed that the former ones had the greatest resistance to corrosion cracking while for the same conditions the hardened specimens showed the smallest resistance.

The normalised and toughened specimens of 18G2A steel for the same conditions showed a mean resistance to corrosion cracking.