

УДК 622.276.06

В. Д. МАКАРЕНКО, І. В. ПЕТРЕНКО, В. І. ХРОПОСТ, М. О. КУЗЬМЕНКО

ВП НУБІПУ «Ніжинський агротехнічний інститут»

ВПЛИВ МОЛІБДЕНУ НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ З'ЄДНАНЬ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Наведені результати дослідження впливу молібдену на корозійно-механічні властивості зварювальних з'єднань котельної сталі. Встановлено, що найбільш високі й стабільні значення ударної в'язкості й характеристик спротиву розвитку тріщин, а також стійкості проти сульфідного корозійного розтріскування металу шва трубних сталей досягаються при концентрації молібдену в ньому від 0,2 до 0,3 %, яка реалізується вводом в електродне покриття молібденового порошку в кількості 0,5-1,0 %. Визначений оптимальний хімічний склад наплавленого металу, який забезпечує отримання дрібнозернистої структури, що містить незначну кількість неметалевих включень глобулярної форми.

Ключові слова: молібден, зварювання, напруження, структура, міцність.

Постановка проблематики. Відомо [1–4; 8], що вибір трубних і зварювальних матеріалів для трубопроводів ТЕЦ аграрно-переробних виробництв проводиться відповідно Правил і Норм котлонадзора України (ПНКУ). Надійність трубопроводів, в значній мірі, залежить від корозійно-механічних властивостей трубних сталей і зварювальних матеріалів, але існуючі до цього часу науково-технічні і технологічні розробки щодо підвищення експлуатаційної надійності і довговічності трубопроводів (ТП) виявляють протиріччя і невизначеність як у дослідників, так і експлуатаційників, відсутність чіткої уяви про причини і чинники, які визивають відмови і руйнування ТП, а також науково обґрунтованих практичних рекомендацій стосовно оптимального вибору зварювальних матеріалів, технології зварювання трубних сталей, що експлуатується в умовах хімічно-агресивних середовищ при змінних температурно-баричних режимах аграрно-переробного виробництва [3–5; 10]. У зв'язку з цим виникла необхідність в пошуку способів підвищення експлуатаційної надійності трубопроводів шляхом забезпечення високих корозійно-механічних властивостей зварювальних швів, що послужить основою для розробки технологічних і експлуатаційних заходів з підвищення безпечного ресурсу трубопроводів аграрно-переробних підприємств.

Аналіз літературних джерел. Аналіз літературних даних [1; 2; 5; 7; 9; 10] показав, що високі і стабільні значення ударної в'язкості металу швів на вуглецевих і низьколегованих сталях в найбільшій мірі забезпечуються при розкисленні і легуванні металу шва марганцем, кремнієм і молібденом. Як слідує із робіт [1; 2; 9; 10], при цьому вміст кремнію і марганцю в наплавленому металі повинен знаходитися в наступних межах: від 0,10 до 0,60 % Si і від 0,60 до 1,50 % Mn.

З метою визначення оптимального вмісту молібденового порошку в покритті, який забезпечує необхідну концентрацію молібдену в металі шва і високу ударну в'язкість швів при температурах до -30 °С, потрібно було виконати додаткові дослідження на трубній котельній сталі марки 20, яка найбільш широко використовується в аграрно-переробному і харчовому виробництві в умовах знакозмінних температур, тисків і навантажень.

Мета роботи – дослідження впливу молібдену на корозійно-механічні властивості зварювальних з'єднань на вуглецевій сталі.

Методика досліджень і матеріали. В якості експериментальних використовували електроди з основним видом покриття марки АНО-26. В процесі виготовлення електродів в шихту вводили мікродобавку молібден у вигляді порошку в кількості (в %): 1,0 (П1); 2,5 (П2); 3,0 (П3); 4,0 (П4). Зварювання виконували електродами діаметром 4 мм від випрямлювача ВДУ-504 на режимах: $U_d = 23-24$ В; $I_{св} = 180$ А (постійний струм, зворотна полярність). Перед зварюванням, електроди прогартовували в термопечі при температурі 400°C протягом 1 год.. В наплавленому металі вміст молібдену змінювався від 0 до 0,60 %. Хімічний склад направленого металу складав (в %): 0,071-0,075 С; 1,08-1,20 Мn; 0,32-0,40 Si; 0,016-0,023 S; 0,020-0,024 P.

Результати досліджень і їх обговорення. Першочергово за допомогою стандартної методики [2; 5] визначали значення критичних розтягувальних напружень зразків, вирізаних із зварних швів в поздовжньому напрямку. Результати випробувань представлені на рис. 1.

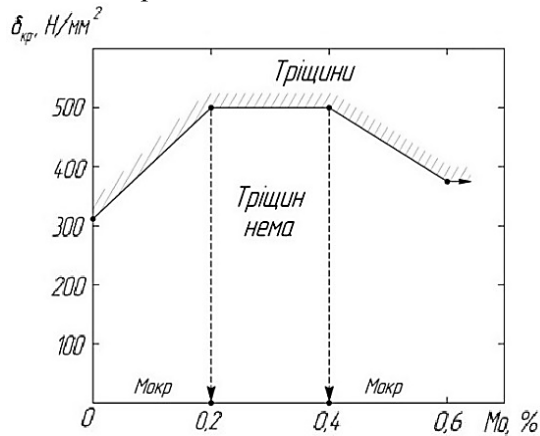


Рис. 1. Залежність критичного розтягуючого напруження від вмісту молібдену в зварювальному шві. Сталь 20.

Видно, що граничні значення вмісту молібдену в наплавленому металі знаходяться в межах 0,20–0,40 % для сталі 20. Величина $\sigma_{кд}$ відповідає критичному значенню розтягуючих напружень, при якому відбувається зародження і ріст тріщини аж до руйнування.

Як показали дослідження, легування металу шва молібденом дозволяє покращити і інші широковикористовувані в механіці руйнування конструкцій характеристики в'язкості наплавленого металу, зокрема, параметри критичної інтенсивності напружень ($K_{Iс}$, МПа · м^{1/2}) і критичного розкриття тріщини (δ_c , мм), що характеризують опір металу шва розкриттю тріщини [6].

Для виготовлення зразків були заварені стики із сталі 20 досліджуваними електродами діаметром 4 мм (варіанти П1-П4) на постійному струмі ($I_{св} = 180$ А, $U_d = 23-24$ В) від джерела живлення – ВДУ-504. Надріз на зварних зразках наносили по шву. В якості досліджуваних електродів використовували електроди АНО-26, в покриття яких замість залізного порошку використовували молібденовий в кількості 0, 1,0, 2,0 і 4,0 %.

Втомні тріщини в зразках вирощували за допомогою гідропульсатора

ЦДМпу-10 (Німеччина) при частоті навантаження 10-15 Гц і коефіцієнті асиметрії циклу $R = 0,1-0,2$.

Випробування з визначення параметрів в'язкості руйнування проводили на установці УМЕ-10 по стандартній методиці [2; 6; 9].

Результати вимірювань приведені на рис. 2. Видно, що метал зварних швів, легований молібденом (0,2-0,4 %), має більші значення коефіцієнтів K_{1C} і δ_C у всьому діапазоні температур, ніж основний метал (сталь 20), тобто характеризується більш високим опором руйнуванню. Найбільш високі значення критичної величини коефіцієнта інтенсивності напружень K_{1C} і коефіцієнта розкриття тріщини δ_C отримані для зварних швів з концентрацією молібдену, рівною 0,2–0,3%.

Покращення механічних властивостей, зокрема, ударної в'язкості і параметрів в'язкості руйнування металу шва, легovanого молібденом, можна пояснити його сприятливим впливом на структурну і хімічну неоднорідність наплавленого металу. Для оцінки ступеню цього впливу стосовно електродів з основним покриттям, проводилися додаткові дослідження за допомогою сучасних методів металографічного аналізу.

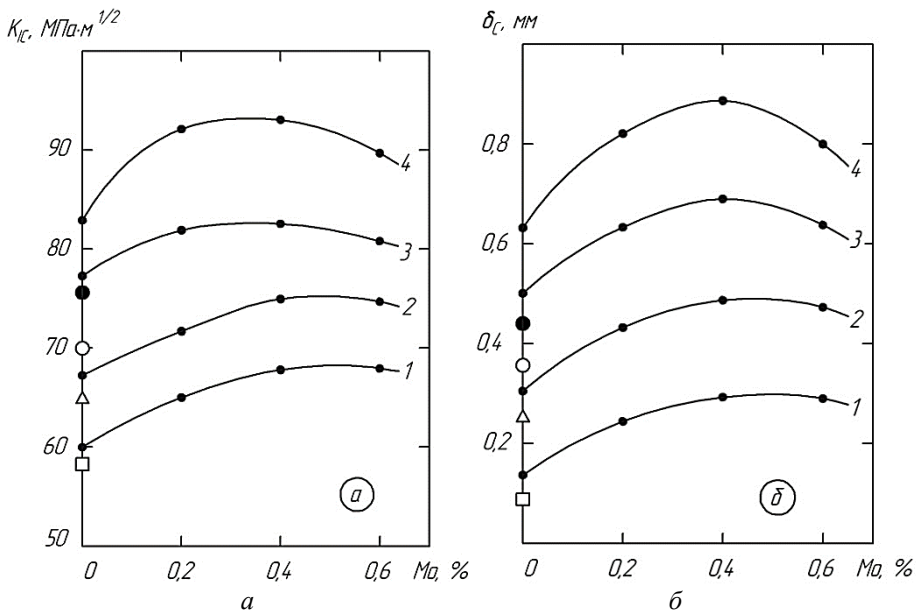


Рис. 2. Залежності коефіцієнтів тріщиностійкості K_{1C} (а) і δ_C (б) від вмісту молібдену в зварювальному шві. Температура (в °С): 1 – -30; 2 – -20; 3 – -10; 4 – +20.

Сталь 20: □ – -30°C; Δ – -20 °С; О – -10 °С; ● – +20 °С.

Досліджували метал одношарових зварних швів, виконаних досліджуваними електродами зі змінним вмістом молібдену в покритті (електроди з індексом П1, П2, П3 і П4). Хімічний склад наплавленого металу приведений вище по тексту.

Зварювання виконували на постійному струмі при зворотній полярності від випрямлювача моделі ВДУ-504 на режимі: $I_{св} = 180$ А, $U_d = 23-24$ В.

Структуру металу шва вивчали на растровому електронному мікроскопі моделі «JSM-35CF» (фірма «Джеол», Японія). Результати досліджень показали, що структура металу шва дослідних електродів характеризується наступними особливостями. Нерівномірні зерна верхнього бейніту (діаметром 200-600 мкм і довжиною 0,5-1,6 мм) оточені полікристалічною доєвтектоїдною феритною оторочкою шириною 15-25 мкм, яка не містить виділень фаз впровадження, але з не-

металевими включеннями і перлітними колоніями по її границях. В тілі зерен спостерігаються пластинки карбідів (в основному, карбіди заліза) товщиною 10-15 мкм, невеликі перлітні колонії і неметалеві включення як правило сферичної форми діаметром 0,5-2,5 мкм.

Із даних рис.3 слідує, що в металі зварювального шва мікродобавка – молібден визиває зменшення протяжності стовпчастих дендритів (ℓ), причому одночасно зменшується їх ширина (h). Помітно, що із збільшенням концентрації молібдену в металі до 0,4 % протяжність дендритів зменшується приблизно в 1,5-2,5 рази, а ширина їх в 1,5-2 рази. Так, коли довжина і ширина дендритів металу швів, які не містять молібден, складає 4,7-5,6 мм і 3,7-3,9 мкм відповідно, то при легуванні мікродобавкою – молібден в об'ємі 0.25 % стовпчасти дендрити мають такі параметри: $\ell=3-3,7$ мм і $h=25-3$ мкм. Крім того, видно, що зміна цих величин вже помітна при легуванні зварювального шва молібденом в кількості 0,1–0,2%. Для цих значень мікроструктурні параметри мають наступні величини $\ell = 3,5-4,1$ мм і $h = 28-32$ мкм. Слід зауважити, що одночасно мікродобавка молібдену позитивно впливає на роздрібнення рівновісних дендритів – параметр d (див. рис. 3).

Видно, що із збільшенням вмісту в наплавленому металі молібдену, наприклад з 0,1 до 0,25 % діаметр дендритів зменшується від 30–36 до 18–22 мкм, тобто значення діаметра дендритів скорочуються в середньому 1,5–2,0 рази.

Слід зауважити, що оптимальний вміст легуючої мікродобавки – молібдену слід вибирати, виходячи одночасно не тільки з впливу молібдену на розмір структурних складових, але, саме головне, з її впливу на корозійно-механічні властивості металу зварювального шва.

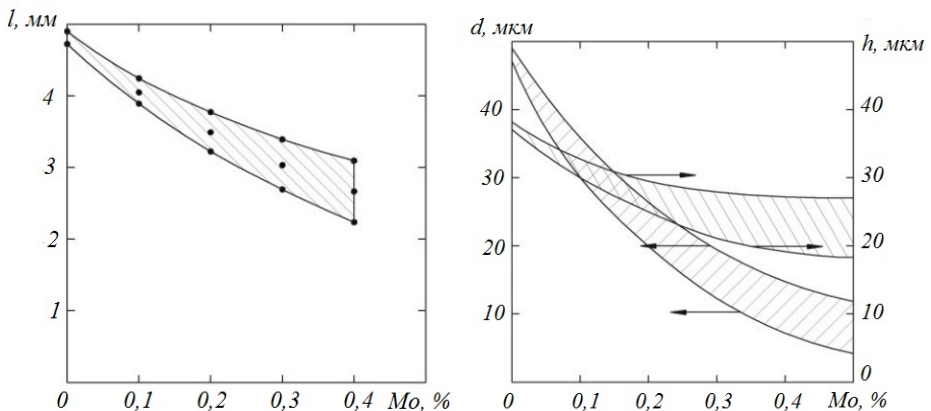


Рис. 3. Вплив мікродобавки молібдену на протяжність дендритів (ℓ) та розмір в зварювальному шві. Позначення: h – ширина стовпчастих дендритів; d – діаметр рівновісних дендритів

Порівняння даних структурного і мікрорентгеноспектрального аналізу дозволяє передбачити, що покращення пластичних властивостей металу шва при легуванні молібденом пов'язано з тим, що молібден зміщає область $\gamma - \alpha$ - перетворення в сторону більш низьких температур, сприяючи тим самим утворенню достатньо дисперсної і однорідної структури нижнього бейніта з мінімальною шириною доєвтектоїдної феритної оторочки. Така структура, як відомо [7; 9; 10], сприяє забезпеченню високих механічних властивостей металу шва, зокрема його ударної в'язкості.

Дані фрактографічного аналізу зразків, які були випробувані на ударний згин

(в інтервалі температур $+20 \dots -30$ °С), показав, що зломи металу шва, легованого молібденом, представляють собою в'язкі ділянки ямкового типу. При цьому частка в'язкої складової в зломі таких зразків складає не менше 90 %, в той час як в зразках без молібдену вона не перевищує 40-50 %.

В той же час зварні шви, які леговані 0,2 % молібдену, руйнуються по площині сколу пакетів нижнього бейніта. Описані вище зміни характеру руйнування шва по мірі збільшення концентрації молібдену від 0,2 до 0,4%, мабуть, являються причиною росту його ударної в'язкості, яка спостерігається.

Підвищення ударної в'язкості в результаті легування шва молібденом зумовлено не тільки роздрібленням структури металу шва, але і впливом молібдену на дислокаційну структуру феритної матриці і бейнітних пакетів [5]. Молібден, що входить в склад бейнітних пакетів, знижує їх твердість, тим самим сприяє пластичній деформації [7].

Враховуючи те, що метал труб аграрно-переробного виробництва, зокрема випарних апаратів, парових котлів, паропроводів та ін. знаходиться довготривалий час в контакт з хімічно-агресивним середовищем, що містить сірку, яка викликає сульфідну корозію, в тому числі і специфічний її вид - сульфідне розтріскування зварювальних з'єднань, то проводились випробування зразків на сульфідне розтріскування по методиці згідно стандарту NACE TM-01-77 [11]. В якості модельного середовища служив, насичений сірководнем розчин, який містить 5 % NaCl і 0,5 % оцтової кислоти. При цьому вміст H_2S складав 50 г/л. Початкове значення рН складало 3,8, кінцеве – 4,1. Температура середовища 22°С, базовий час випробувань – 680 год.

Результати випробувань на корозійне сульфідне розтріскування приведені на рис. 4, звідки видно, що вміст молібдену в об'ємі 0,2-0,4 % сприятливо впливає на стійкість металу проти сульфідного розтріскування, причому ця тенденція проявляється так же, як і при дослідженнях на тріщиностійкість металу шва (параметри K_{Ic} і δ_c).

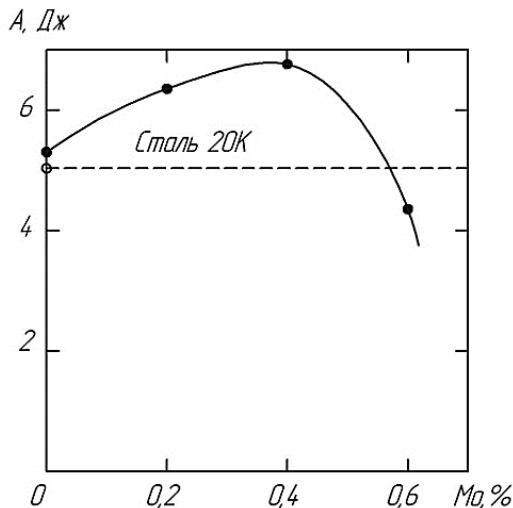


Рис.4. Робота руйнування зварних швів в залежності від вмісту молібдену. Середовище NACE.

Висновки:

Встановлено, що найбільш високі й стабільні значення ударної в'язкості ($65-77$ Дж/см² при $t = -30$ °С) і характеристик спротиву розвитку тріщин

($K_{Ic} = 65-75 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ і $\delta_c = 0,23-0,47 \text{ мм}$ при $t = -30 \text{ }^\circ\text{C}$), а також стійкості проти сульфідного корозійного розтріскування металу шва трубних сталей досягаються при концентрації молібдену в ньому від 0,2 до 0,4 %, яка реалізується вводом в електродне покриття молібденового порошку в кількості 0,5–1,0. Визначений оптимальний хімічний склад наплавленого металу, який забезпечує отримання дрібнозернистої структури, що містить незначну кількість неметалевих включень глобулярної форми (в %): C < 0,18–0,22; 0,25–0,35 Si; 0,8–1,0 Mn; 0,2–0,4 Ni; S, P < 0,025, що реалізується оптимальним вмістом і співвідношенням феросплавів у електродному покритті: 4–6 % FeMn, 6–8 % FeSi, 8–10 % FeTi; FeTi : FeSi : FeMn = 2 : 1,5 : 1.

Список літератури

1. Походня И.К., Горпенюк В.Н., Миличенко С.С. Металлургия дуговой сварки. – Киев: Наукова думка. – 1990. –224с.
2. Макаренко В.Д., Ковенский И.М., Прохоров Н.Н. и др. Коррозионная стойкость сварных металлоконструкций нефтегазовых объектов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр» – 2000. –500с.
3. Сухенко Ю.Г., Литвиненко О.А., Сухенко В.Ю. Надійність і довговічність устаткування харчових і переробних виробництв. –Київ: НУХТ. – 2010. –547с.
4. Процеси і апарати харчових виробництв . Підручник// За ред. І.Ф.Малежика. – Київ: НУХТ. –2003. –400с.
5. Похмурский В.И. Коррозионно-механическое разрушение сварных конструкций. – Киев:Наукова думка. – 1993.–262с.
6. Мешков Ю.Я.Физические основы разрушения стальных коснструкций. – Киев:Наукова думка. – 1981. –229 с.
7. Меськин В.С. Основы легирования стали. –М.: Металлургия. –1977.–196с.
8. Макаренко В.Д., Бутко М.П., Мурашко М.І., Кіндрачук М.В. Екологічні аспекти руйнувань агропромислового обладнання.–Київ:Видавничий Центр НУБіПУ. – 2013.–423с.
9. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов.- М.:Металлургия, 1996. – 294 с.
10. Макаренко В.Д., Палий Р.В., Галиченко Е.Н. и др. Физико–механические основы сероводородного коррозионного разрушения промышленных трубопроводов. – Челябинск: изд-во ЦНТИ, 2002. – 412с.
11. NACE Standard TM-01-77(90). Standard Test Method // NASE. –Houston. P.O.BOX 218340. –2009. –22р.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2017

Макаренко Валерій Дмитрович – доктор технічних наук, професор; професор кафедри природничих дисциплін. Наукової діяльності – дослідження надійності сталевих конструкцій. Телефон офісу: 287 2136; клітини. тел. 099 137 52 42 адреса компанії: місто Ніжин, Чернігівської області, вул. Шевченка, 10. Е-пошта: leotar@ukr.net.

Петренко Ілля Володимирович – асистент Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Хропост В'ячеслав Іванович – студент Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Кузьменко Михайло Олегович – студент Національного університету біоресурсів і природокористування України.

V. D. MAKARENKO, I.V. PETRENKO, V. I. HROPOST, M. O. KUSMENKO

INFLUENCE MOLYBDENUM ON THE CORROSION-MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON STEEL WELDED JOINTS

The paper studies the impact of molybdenum on the corrosion and mechanical properties of welded joints of steel boiler. Found that the most high and stable toughness values and resistance to cracks and sulfide stress corrosion cracking of the weld metal pipe steels are achieved when the concentration of molybdenum in it from 0.2 to 0.3%, which implemented in electrode input molybdenum powder coating in an amount of 0.5-1.0%. The optimum chemical composition of weld metal provides getting fine-grained structure, holding a small amount of non-metallic inclusions of globular form.

Keywords: molybdenum, welding, stress, structure, strength.

References

1. Pohodnja I.K., Gorpenjuk V.N., Milichenko S.S. *Metallurgija dugovoj svarki*. –Kiev: Naukova dumka. – 1990. –224s.
2. Makarenko V.D., Kovenskij I.M., Prohorov N.N. i dr. *Korroziionnaja stojkost' svarnyh metallokonstrukcij neftegazovyh obektov*. – M.: OOO «Nedra-Biznescentr» – 2000. –500s.
3. Sukhenko Yu.H., Lytvynenko O.A., Sukhenko V.Yu. *Nadiynist' i dovhovichnist' ustakuvannya kharchovykh i pererobnykh vyrobnytstv*. –Kyiv: NUKhT. – 2010. –547s.
4. *Protsey i aparaty kharchovykh vyrobnytstv*. Pidruchnyk// Za red. I.F.Malezhyka. – Kyiv: NUKhT. –2003. –400s.
5. Pohmurskij V.I. *Korroziionno-mehaničeskoe razrushenie svarnyh konstrukcij*. – Kiev:Naukova dumka. – 1993.–262s.
6. Meshkov Ju.Ja. *Fizicheskie osnovy razrushenija stal'nyh kosntrukcij*. –Kiev:Naukova dumka. – 1981. –229 s.
7. Mes'kin B.C. *Osnovy legirovanija stali*. –M.: Metallurgija. –1977.–196s.
8. Makarenko V.D., Butko M.P., Murashko M.I., Kindrachuk M.V. *Ekolohichni aspekty ruy-nuvan' ahropromyslovoho obladnannya*.–Kyiv:Vydavnychy Tsentr NUBiPU. – 2013.–423s.
9. Romaniv O.N., Nikiforčin G.N. *Mehanika korroziionnogo razrushenija konstrukciynyh splavov*.- M.:Metallurgija, 1996. – 294 s.
10. Makarenko V.D., Palij R.V., Galichenko E.N. i dr. *Fiziko–mehaničeskije osnovy serovodorodnogo korroziionnogo razrushenija promyslovyh truboprovodov*. – Chelja-binsk: izd-vo CNTI, 2002. – 412s.
11. NACE Standard TM-01-77(90). *Standard Test Method* // NASE. –Houston. P.O.BOX 218340. –2009. –22p.