

Шарифов З.З., Ханкишиев И.А.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТАЛИ РСД32 И РСД32Ш В КАСПИЙСКОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ

В статье рассматривается проблема коррозионного поведения сварных соединений стали РСД32 и РСД32Ш корпуса судов, эксплуатируемых в условиях Каспийского моря. Отмечено, что по сравнению с основным металлом сварной шов оказывается менее коррозионностойким. По интенсивности коррозионного процесса коррозия наиболее интенсивно протекает при неполном погружении образцов в морскую воду. Применены два вида сварки – ручная и автоматическая. Наиболее коррозионностойким является сварной шов, полученный автоматической сваркой.

Ключевые слова: морская вода, скорость коррозии, сварной шов, погружение, сварка, потенциал, локальная коррозия.

Анализ современного состояния проблемы. Ранее [1] при рассмотрении закономерностей коррозии сварных соединений сталей РСД32 и РСД32Ш были использованы данные, полученные в лабораторных условиях. Такие данные представляют интерес для выяснения механизма растворения сварных соединений. В практическом отношении важна, в первую очередь, информация о влиянии структуры сварных соединений на их коррозионную стойкость в натуральных условиях, то есть в море, где они эксплуатируются.

Постановка проблемы. Ниже приводятся данные о скоростях коррозии при полном и неполном погружении в морскую воду сварных соединений сталей РСД32 и РСД32Ш, полученных при применении ручной и автоматической сварки.

Для оценки коррозионной стойкости сварных соединений сталей из каждого участка (основного металла, шва и околошовной зоны) изготовлены образцы. На коррозионной станции в море в течение 6 месяцев они были погружены в морскую воду на глубину 2,5-3 м и в зону периодического смачивания. Для испытания также изготовлены образцы из сварных соединений, которые включали в себя участки основного металла, шва и околошовной зоны. В результате определения скоростей коррозии сварных соединений из каждой стали, подвергавшихся ручной и автоматической сварке было установлено, что коррозия на отдельных участках сварного соединения развивается неодинаково.

Анализ последних исследований. К конструкциям судов предъявляется ряд требований, так как они работают при низких и высоких температурах в контакте с морской водой. Поэтому эксплуатационные требования к этим материалам имеет первостепенное значение. В литературе отсутствуют данные о коррозионных свойствах сварных соединений из сталей РСД32 и РСД32Ш.

Цель статьи. Исследование коррозионной стойкости сварных соединений судовых сталей РСД32 и РСД32Ш в условиях эксплуатации в Каспийском море.

Изложение основного материала. Результаты исследования для сварного соединения каждой стали представлены в таблицах 1 и 2. Как видно из таблиц, значения скоростей коррозии зоны сварных соединений независимо от вида плавки стали располагаются так, как было установлено в лабораторных условиях ($K_{ос.м} < K_{шов} < K_{ок.ш.з.}$). При переходе от полного погружения к неполному, как правило, во всех зонах скорость коррозии увеличивается в 3, а иногда в 4 раза. Такая закономерность наблюдается после обоих видов сварки. Однако, при одинаковых условиях в соответствующих зонах сварки в режиме автоматической сварки стали являются более коррозионностойкими, чем в режиме ручной сварки.

Сопоставляя соответствующие данные для каждой стали, можно сделать вывод о том, что характер изменения скорости коррозии в зависимости от режима сварки и от условия

погружения в морскую воду для обеих сталей одинаков. Однако при всех условиях коррозии и режимах сварки сталь РСД32Ш является более коррозионностойкой, чем сталь РСД32.

Визуальный осмотр показал, что все образцы независимо от режима и зоны сварки подвергаются питтинговой и язвенной коррозии. При этом указанные виды коррозии сильно развивались при неполном погружении в морскую воду [4].

Коррозия в морской воде в основном вызвана растворенным кислородом в морской воде. Поэтому, имея в виду, что термодинамическая возможность коррозии определяется величинами равновесных потенциалов ионизации (окисления) и восстановления, можно показать, что коррозионный процесс в морской воде может совершаться с кислородной деполяризацией при $E_p^{me} < E_p^{O_2}$, где E_p^{me} – равновесный потенциал металла, $E_p^{O_2}$ – равновесный потенциал кислорода [8,9].

Таблица 1

**Скорость коррозии зоны сварного соединения
стали РСД32 в морской воде, г/м² час**

Вид сварки	Вид погружения в морскую воду	Зона сварки		
		Основной металл	Шов	Околошовная зона
Ручная сварка	Полное погружение	0,043	0,082	0,101
Ручная сварка	Неполное погружение	0,141	0,214	0,253
Автоматическая сварка	Полное погружение	0,035	0,067	0,166
Автоматическая сварка	Неполное погружение	0,125	0,143	0,290

Таблица 2

**Скорость коррозии зоны сварного соединения
стали РСД32Ш в морской воде, г/м² час**

Вид сварки	Вид погружения в морскую воду	Зона сварки		
		Основной металл	Шов	Околошовная зона
Ручная сварка	Полное погружение	0,032	0,074	0,084
Ручная сварка	Неполное погружение	0,123	0,206	0,226
Автоматическая сварка	Полное погружение	0,024	0,053	0,116
Автоматическая сварка	Неполное погружение	0,113	0,134	0,212

Поскольку морская вода является слабощелочным электролитом (рН=7,6÷8,4), поэтому в рассматриваемом конкретном случае представляет интерес в основном следующая катодная реакция:



Равновесный потенциал указанной реакции определяется из следующего уравнения:

$$E_p^{O_2} = E_0^{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{O_2} \quad (2)$$

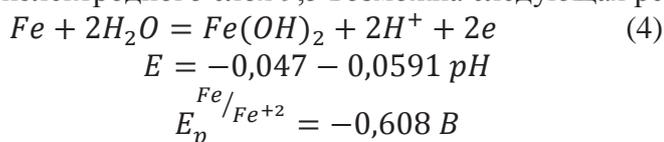
где E_0 – стандартный потенциал - равновесный потенциал при активности электродной реакции a , равной единице, температуре электролита 25°C и давлении 1 атм; R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея, или

$$E_p^{O_2} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} \quad (3)$$

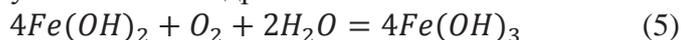
При усредненном значении pH морской воды, равном 8, электровосстановление кислорода отвечает равновесному потенциалу $E_p^{O_2} = 0,756$ В. Причем процесс коррозии протекает с кислородной деполяризацией при $E_p^{Me} < (E_p^{O_2} + a_{O_2})$.

Поскольку исследуемые нами стали углеродистые, их морская коррозия будет протекать идентично коррозии железа в морской воде. В лабораторных условиях установили, что на поверхности корродирующей стали постоянное значение pH равно $9,4 \div 9,5$.

Согласно формуле (2) при $\text{pH}=9,5$ $E_p^{O_2} = 0,668$. Из диаграммы Пурбэ [2] следует, что в морской воде при pH приэлектродного слоя 9,5 возможна следующая реакция



Сопоставление величин равновесных потенциалов ионизации железа с $E_p^{O_2}$ показывает, что термодинамические образования $Fe(OH)_2$ могут сопровождаться кислородной деполяризацией. Можно сделать вывод о том, что коррозия исследованных нами сталей в морской воде происходит с образованием $Fe(OH)_2$. Присутствие в морской воде кислорода приводит к дальнейшему окислению гидрата закиси



Поэтому осадок продуктов коррозии состоит из смеси гидратированных Fe^{+2} и Fe^{+3} , что хорошо согласуется с данными, полученными нами с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии [5].

Как ранее отмечалось, локальная коррозия исследованных нами сталей в морской воде в основном развивается за счет изменения структуры и образования новых фаз под воздействием температуры при сварке. Можно предполагать, что эти структурные составляющие и фазы по отношению к коррозии ведут себя как неметаллические включения. Значение процессов локального растворения у неметаллических включений не исчерпывается их связью с обычным питтингообразованием и представляется более широким. На эту мысль наводит, например, давно известное [3] отрицательное влияние примесей серы (т.е. практически частиц сульфидов) в углеродистых сталях на их коррозионные свойства.

Наши исследования топографии локального растворения сталей РСД32 и РСД32Ш в морской воде показали, что образцы, изготовленные из околошовной зоны сварного соединения, оказываются наиболее подверженными локальному виду коррозии. Более коррозионностойким является основной металл. При этом зона сварного шва на своей коррозионной стойкости занимает промежуточное положение.

На рисунках 1-6 иллюстрируются электронные микрофотографии локального растворения зоны сварного металла, сварного шва и околошовной зоны, подвергшихся ручной и автоматической сварке, стали РСД32 в морской воде при полном и неполном погружении. Как видно из рисунков, при всех условиях, независимо от вида плавки и режима сварки, сварные соединения более интенсивно корродируют при неполном погружении, чем в случае только полного погружения. Это явление хорошо согласуется с литературными данными [6].

Как видно, характер соприкосновения сварных соединений с морской водой оказывает большое влияние на скорость коррозии. Сильное развитие коррозионного процесса образцов при неполном погружении в морскую воду наблюдается несколько выше уровня ватерлинии в зоне капиллярного поднятия воды. Анализ полученных данных показывает, что участок максимальной коррозии находится в зоне наиболее частого орошения поверхности при налегании волны, на верхнем уровне прилива или обрызгивания [7].

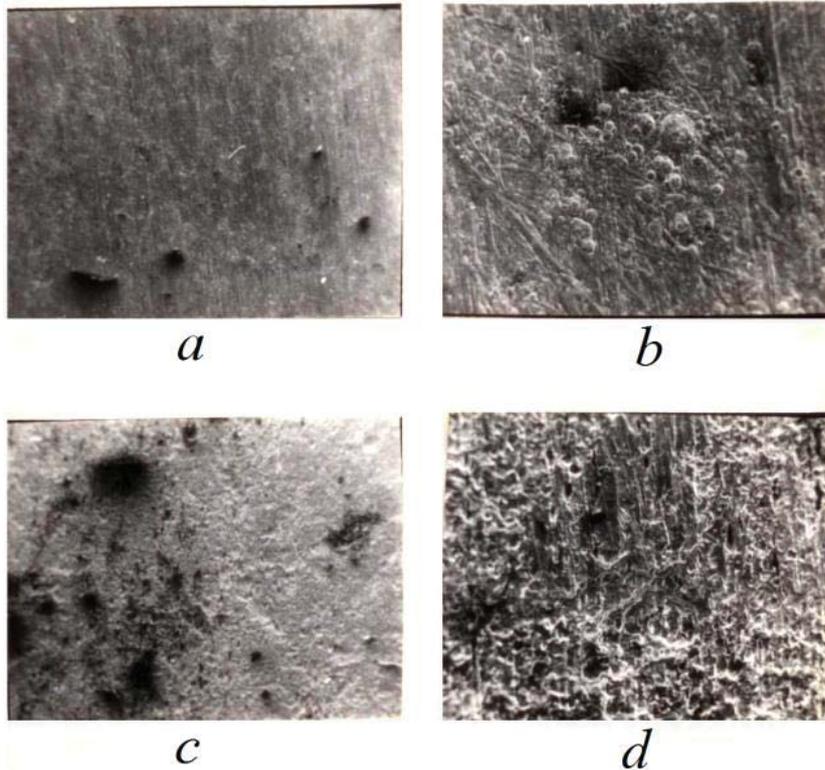


Рис.1. Электронные микрофотографии локального растворения зоны основного металла из подвергшейся ручной сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)

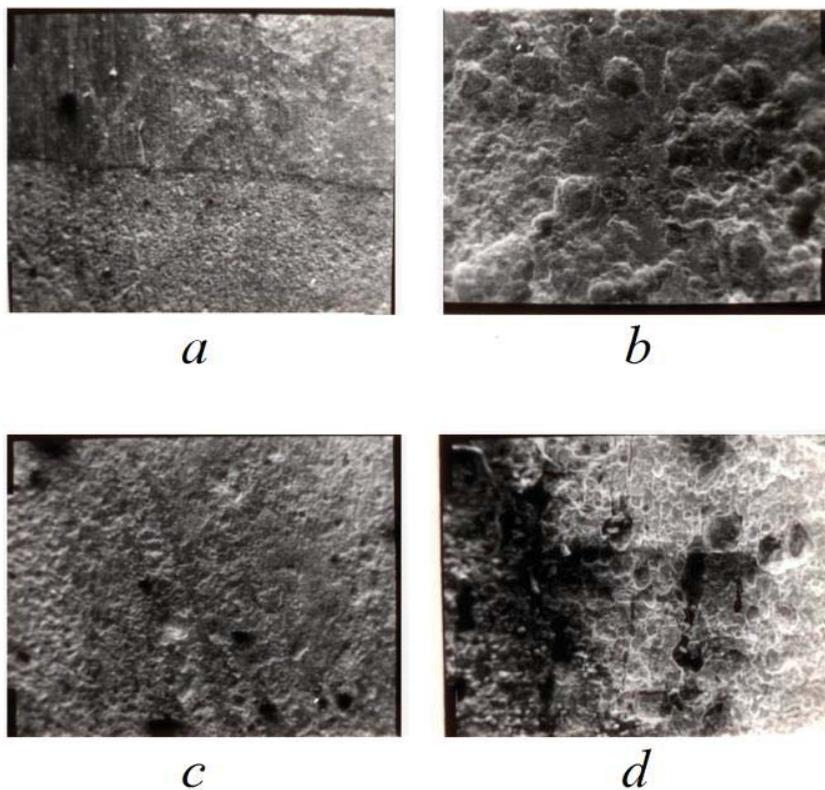


Рис.2. Электронные микрофотографии локального растворения зоны сварного шва из подвергшейся ручной сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)



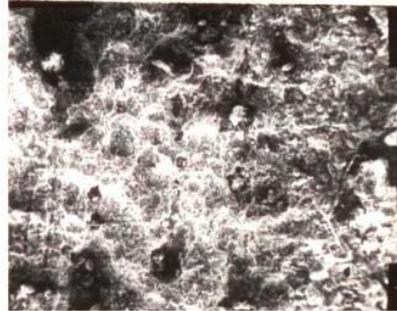
a



b



c

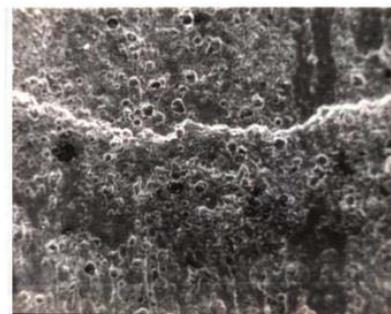


d

Рис.3. Электронные микрофотографии локального растворения околошовной зоны и подвергшейся ручной сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)



a



b



c



d

Рис.4. Электронные микрофотографии локального растворения зоны основного металла из подвергшейся автоматической сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)



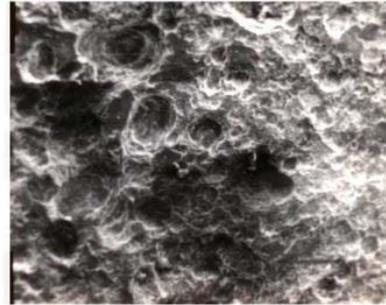
a



b



c



d

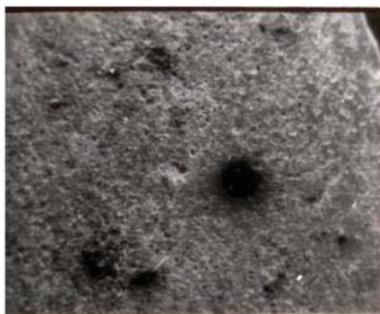
**Рис.5. Электронные микрофотографии локального растворения зоны сварного шва из подвергшейся автоматической сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)**



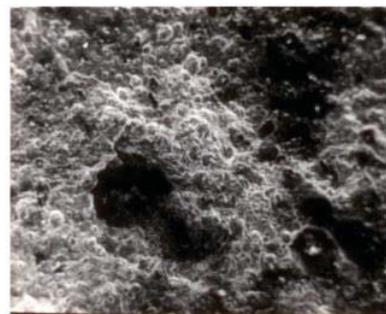
a



b



c



d

**Рис.6. Электронные микрофотографии локального растворения околошовной зоны и подвергшейся автоматической сварке стали РСД32 в морской воде:
полное погружение: *a* (x 30), *b* (x 300);
неполное погружение: *c* (x 30), *d* (x 300)**

В этих условиях одновременно действует несколько ускоряющих факторов: достаточное и периодически часто возобновляемое увлажнение поверхности, максимально возможные скорости диффузии кислорода через тонкие слои влаги и чисто механическое действие прибойных волн, непрерывно разрушающих слои продуктов коррозии, которые после некоторого утолщения могли бы оказать частичное защитное действие.

Понижение коррозии при полном погружении на глубину 2,5-3 метра объясняется затруднением доставки кислорода на поверхность металла. Аналогичные данные получение и для стали РСД32Ш [10].

Сопоставление данных для этих двух плавок позволяет сделать заключение о том, что и в натуральных условиях сварные соединения плавки РСД32Ш оказываются более коррозионностойкими, чем сварные соединения плавки РСД32.

Для сварных соединений обеих сталей при применении автоматической сварки вместо ручной коррозионностойкость улучшается. Это явление наблюдается независимо от условий проведения опыта и зоны сварных соединений.

Выводы.

1. Полученные данные шести месяцев коррозионных испытаний в Каспийской морской воде (в условиях моря) показали, что во всех зонах сварного соединения протекает интенсивная коррозия при неполном погружении образцов в морскую воду. При полном погружении в море, интенсивность коррозии на сварных соединениях относительно уменьшается, что также подтверждается результатами, полученными с помощью электронной микроскопии. Выявлено, что поверхность образцов из сварных соединений подвергается в основном локальной коррозии, преимущественно в виде питтингов и язв.

2. Измерением глубины питтингов установлено, что условия неполного погружения и применение ручной сварки способствуют ускорению коррозионного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sharifov Z. Z. Methods of increasing of the resistance to corrosion of the powder materials / Z. Z. Sharifov // 2-nd Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean, Ankara, Turkey, 20-24 may 2001. – 2001. – 2 p.
2. Sadawy M. M. Influence of heat treatment on the corrosion and electrochemical behavior of austenitic stainless steel type (14X17H11Г) / M. M. Sadawy, T. I. Shirinov, R. Q. Heseinov [etc.] // Tenth international conference. – Cairo, Egypt: Al Azhar University, 2008. – Pp. 7–11.
3. Sadawy M. M. Corrosion and electrochemical behavior of austenitic-ferritic stainless steel in Sulfuric acid solutions / M. M. Sadawy, R. Q. Heseinov, T. I. Shirinov // “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETŞ Elmi əsərləriç Bakıç. – 2009. – Pp. 327–332.
4. Sharifov Z. Z. Ways of Increase of corrosion resistance provider materials / Z. Z. Sharifov // Journal of Metallurgy. – 2002. – Vol. 8. – Is. 2. – Pp. 7.
5. Sharifov Z. Z. Improvement of a corrosion stability of composite materials on the ferrum’s base. International valium of scientific lab our / Z. Z. Sharifov // Progressive Technology and Machine building systems. – 2002. – Is. 19. – Pp. 7.
6. Ширинов Т. И. Коррозионно-электрохимическое поведение термообработанных аустенитных нержавеющей сталей в различных кислотах / Т. И. Ширинов, Р. К. Гусейнов, Мосад Мохаммед // AzTU, professor-müəllim heyətinin və aspirantların 54-cü elmi-texniki və tədris-metodiki konfransı, məruzə materialları, I hissə, Bakı-2009. – 2009. – С. 313–314.
7. Sadawy M. M. Effect of Alloying Elements on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Stainless Steel in Hydrochloric Acid solution / M. M. Sadawy, R. Q. Heseinov, T. I. Shirinov // Egyptian Second International Conference in chemistry (The 18th Egyptian Chemical Conference). – Hurgada, Egypt, 2009. – Pp. 12–20.
8. Sadawy M. M. The effect of heat treatment on the corrosion and electrochemical properties of ferric-austenitic stainless steel in sulfuric acid soluteon / M. M. Sadawy, T. I. Shirinov, R. Q. Heseinov // Труды международного форума «Наука и инженерное образование без границ». – Алма-Аты: Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева, 2009. – Т. 1. – С. 496–499.

-
-
9. Пат. 2167954 Российская Федерация, МПК С22С 38/60 (2000.01). Конструкционная сталь / Шарифов З. З., Гусейнов Р. К., Насибов А. Г., Мамедов В. М.; Заявитель и Патентообладатель Азербайджанский технический университет (AZ). – № 98109674/02. Заявл.: 19.05.1998; опубл. 27.05.2001. Бюл. № 15.
 10. Шарифов З.З., Ханкишиев И.А. Сопротивление хрупкому разрушению металла судовых конструкций и их сварных соединений при испытаниях на ударный изгиб до и после коррозии / Вестник Государственного Университета Морского и Речного Флота Имени Адмирала С.О. Макарова выпуск 1 (35), Санкт-Петербург. – 2016 с. 85-91.

Шарифов З.З., Ханкишиев И.А.

КОРОЗИЙНА ПОВЕДІНКА ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ СТАЛІ РСД32 ТА РСД32Ш У КАСПІЙСЬКІЙ МОРСЬКІЙ ВОДІ

У статті розглядається проблема корозійної стійкості зварних з'єднань сталі РСД32 та РСД32Ш корпусу суден, які експлуатуються в умовах Каспійського моря. Відзначено, що порівняно з основним металом зварний шов є менш корозійностійким. За інтенсивністю корозійного процесу корозія найінтенсивніше протікає при неповному зануренні зразків у морську воду. Використані два види зварювання – ручне та автоматичне. Найбільш корозійностійким є зварний шов, отриманий автоматичним зварюванням.

Ключові слова: морська вода, швидкість корозії, зварний шов, занурення, зварювання, потенціал, локальна корозія.

Sharifov Z., Khankishiev I.

CORROSIVE ACTION OF STEEL WELDED JOINTS OR РСД32 РСД32Ш IN THE CASPIAN SEA WATER

In this article the problem of corrosion effect of steel welded joints РСД32 and РСД32Ш of the ship hulls exploited in the Caspian Sea is considered. It is noted that compared with the base metal, weld appears to be less corrosion-resistant. The most intensity corrosion process proceeds at partial immersion of samples into the seawater. Two kinds of welding were applied – manual and automatic. Most corrosion-resistant is weld obtained with automatic welding.

Keywords: sea water, the rate of corrosion, weld, immersion, welding, potential, local corrosion.