М358448

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ НЕ ВЫДАЕТСЯ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
СССР
Московское
ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени высшее
техническое училище имени Н.Э.Баумана

---

На правах рукописи

ГЕРАСИМЕНКО Галина Прокопьевна

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВАРИВАЕМОСТЬ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ С АЗОТОМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗГОТОВЛЕНИЮ И ЭКСПЛУАТАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ЦИСТЕРН

(05.04.05 – Технология и машины сварочного производства)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

---

Москва 1979

Работа выполнена в Московском ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени высшем техническом училище имени Н.Э.Баумана.

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.И.СТЕПАНОВ

Официальные оппоненты – д.т.н., профессор Л.С.ЛИВШИЦ
к.т.н., доцент Б.Ф.ЯКУШИН

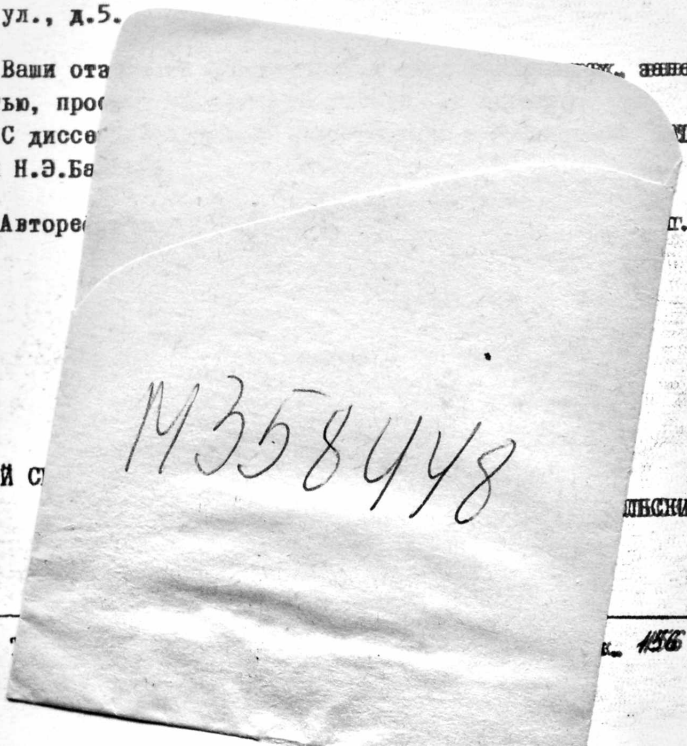
Ведущее предприятие – Воскресенское производственное объединение минудобрений

Защита диссертации состоится " " _____ 1980 г. на заседании специализированного Совета К053.15.03 по технологии и машинам сварочного производства Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени высшего технического училища им. Н.Э.Баумана по адресу: Москва, 107005, 2-я Бауманская ул., д.5.

Ваши ота... ...заверенные печатью, прос...

С диссе... ...ту имени Н.Э.Ба...

Авторе... ...г.


М358448

УЧЕНЫЙ С... ...ЛЬСКИЙ В.М.

...к. 456

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Рост производства и потребления серной кислоты (особенно высококачественных сортов) в X пятилетке с 18,6 до 25 млн.т. в год вызвал значительное увеличение объема перевозок кислоты железнодорожным транспортом. В то же время обследование большого количества цистерн на предприятиях МХП и МПС СССР показало, что сварные котлы сернокислотных цистерн из сталей 12Х18Н10Т и 20К+10Х17Н13М2Т подвергаются значительным коррозионным повреждениям и преждевременно выходят из строя; нередки случаи снижения качества перевозимой кислоты из-за загрязнения её продуктами коррозии. Исходя из фактического состояния парка сернокислотных цистерн, в 1972г. плановый срок их службы был сокращен с 30 до 10 лет.

Повышение долговечности сварных котлов сернокислотных цистерн и сохранение качества перевозимой кислоты является актуальной проблемой, связанной с выполнением Постановлений ЦК КПСС и СМ СССР об интенсификации работ, направленных на усиление борьбы с коррозионными потерями металла и экономию никеля и других дефицитных металлов (1973-1978г.г.), и Постановления ЦК КПСС и СМ СССР "О мерах по развитию железнодорожного транспорта в 1976-1980 годах".

Цель работы - повышение эксплуатационной надежности и долговечности сварных котлов сернокислотных цистерн путем изыскания свариваемой экономнолегированной коррозионностойкой стали и решения вопросов её сварки. Работа выполнялась в соответствии с координационным планом работ ЦНИИ МПС, МВТУ им.Баумана, ЦНИИЧЕРМЕТ, ПО ХДАНОВТЯЖМАШ и НИУИФ, а также по договорам о социалистическом содружестве МВТУ им.Баумана с ЦНИИ МПС и ПО ХДАНОВТЯЖМАШ.

Основными задачами работы являлись:

1. Анализ характера и причин коррозионных повреждений сварных котлов сернокислотных цистерн из сталей марок 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т и обоснование рационального пути повышения их эксплуатационной надежности и долговечности.

2. Теоретическое обоснование системы и уровня легирования стали для сварных котлов сернокислотных цистерн.

3. Исследование влияния легирующих элементов (Ni, Mo, Cu, N, B) на структуру, свариваемость и свойства хромоникельмолибденомедистых сталей с азотом и определение оптимальной композиции сварива-

НТБ МГТУ им.Н.Э.Баумана
1358448
Герасименко Г.П.Исследова
М.В.Т.У. им. Н. Э. Баумана ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА

емой стали.

4. Определение оптимального содержания легирующих элементов (Mo и Cu) в наплавленном металле типа 06Х20Н10 и разработка сварочных электродов для изготовления котлов цистерн из опытной стали.

Научная новизна работы заключается в следующем:

I. Установлено, что основной причиной пониженной эксплуатационной надёжности сварных котлов сернокислотных цистерн из сталей I2Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т является недостаточная коррозионная стойкость указанных сталей и их сварных соединений в специфических условиях эксплуатации, приводящая к потере конструкционной прочности изделия при наличии высокого уровня остаточных сварочных и эксплуатационных напряжений, а также к снижению сортности перевозимой продукции.

2. Теоретически и экспериментально обоснована композиция экономнолегированной свариваемой коррозионностойкой стали системы Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B (авторское свидетельство на изобретение № 579338) и установлены закономерности влияния легирующих элементов (Ni, Mo, Cu, N, B) на структуру, свариваемость, механические свойства и коррозионную стойкость сталей данной системы и их сварных соединений:

- увеличение содержания Ni с 6 до I0% повышает стойкость сталей против горячих трещин и уменьшает гетерогенность свойств зоны термического влияния сварки;

- увеличение содержания Mo свыше 2% приводит к снижению стойкости против горячих трещин, что объясняется вытеснением Cu из твердого раствора;

- микролегирование B и N уменьшает рост зерна в околошовной зоне, однако при содержании бора свыше 0,007% и увеличении азота до 0,2% несколько снижается стойкость против трещинообразования;

- наряду с Ni, Mo и Cu стойкость против общей коррозии в серной кислоте повышает азот;

- введение Mo, N и B обеспечивает стойкость сварных соединений исследованных аустенито-ферритных сталей против межкристаллитной и ножевой коррозии без использования активных карбидообразователей (Ti, Nb).

3. Установлено, что граница области существования мартен-

сита в свариваемых сталях системы Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B с 0-16% α-фазы находится на 1,2 $Ni_{экв.}$ выше, чем обозначено на диаграмме Шеффлера, что необходимо учитывать при разработке сталей и сварочных материалов для конструкций, эксплуатирующихся при минусовых температурах и ударных нагрузках.

4. Определен диапазон оптимального легирования молибденом и медью наплавленного металла типа 06Х20Н10, обеспечивающий двухфазную аустенито-ферритную структуру, высокие механические свойства и коррозионную стойкость. Получено положительное решение по авторской заявке на изобретение № 2537063 "Состав электродного покрытия".

Практическая ценность и реализация результатов работы. Полученные результаты исследований использованы при разработке:

1. Свариваемой коррозионностойкой стали 06Х17АН7М2Д3Р и технических условий (ТУ 14-132-145-77) на её поставку.

2. Новых сварочных электродов для ручной электродуговой сварки стали 06Х17АН7М2Д3Р.

3. Технологических "Рекомендаций по ручной электродуговой сварке коррозионностойкой стали 06Х17АН7М2Д3Р".

Внедрение разработанной стали (в виде монометалла и плакирующего слоя двухслойного проката) и сварочных электродов позволит увеличить срок службы сварных котлов сернокислотных ж.д. цистерн в 2-3 раза, повысить их эксплуатационную надёжность (безопасность перевозок, сохранность кондиции кислоты и т.д.), снизить расход никеля на 20-40%.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научных семинарах кафедры "Машины и автоматизация сварочных процессов" МВТУ им.Баумана (сентябрь 1974г., май 1975г.), на научно-технической конференции "Совершенствование технологии механосборочного и сборочно-сварочного производства в вагоностроении" НО КДАНОВТЯЖМАШ (г.Жданов, июнь 1975г.), на семинарах "Коррозионно-механическая прочность сварных соединений и конструкций" (ЛДНТП им.Ф.Э.Дзержинского, октябрь 1976г.) и "Новые сварочные материалы"(ЛДНТП, февраль 1978г.), на научном семинаре кафедры "Технология металлов и пищевого машиностроения" МТИПП (1979г.).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 3-х статьях, в 3-х научно-технических отчетах ЦНИИ МПС и авторском свидетельстве на изобретение.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения,

пяти глав, выводов по работе, списка литературы (119 наименований) и приложения. Работа содержит 227 страниц машинописного текста, в том числе 29 таблиц, 49 иллюстраций и 6 страниц приложения.

В главе I "Анализ опыта эксплуатации сернокислотных цистерн" рассмотрены конструкции и материалы сварных котлов цистерн, характерные коррозионные повреждения и возможные причины их возникновения, обоснован рациональный путь повышения эксплуатационной надежности котлов.

Обследование, проведенное на предприятиях МХП и МПС СССР показало, что цистерны со сварными котлами из сталей 12Х18Н10Т и 20К+10Х17Н13М2Т имеют коррозионные повреждения, локализирующиеся преимущественно на сварных соединениях. Замеры толщины стенок котлов цистерн свидетельствуют о том, что в условиях эксплуатации скорости растворения как основного металла, так и сварных соединений, превышают таковые для концентрированной серной кислоты. При этом становится очевидным отрицательное влияние теплофизического и химико-металлургического воздействия процесса сварки - сварные соединения подвергаются ножевой коррозии, а металл швов и зоны термического влияния на определенных участках конструкции корродирует с более высокими скоростями, чем основной металл. Наиболее опасным повреждением являются трещины, образующиеся в течение первых 2-5 лет эксплуатации в зоне термического влияния шва приварки колпака.

Анализ топографии повреждений сварных котлов цистерн из сталей 12Х18Н10Т и 20К+10Х17Н13М2Т, а также изучение опыта их эксплуатации позволили сделать вывод о том, что причинами снижения эксплуатационной надежности котлов сернокислотных цистерн являются недостаточная коррозионная стойкость применяемых сталей и их сварных соединений, связанная с усилением агрессивности среды в условиях эксплуатации (разбавление кислоты, повышение температуры и т.д.) и неблагоприятное напряженное состояние конструкции в зоне постановки колпака.

Цистерны с котлами из двухслойной стали ВСт3сп+06ХН28МДТ обеспечивают сохранность качества перевозимой улучшенной серной кислоты и после 15 лет эксплуатации внутренняя поверхность котлов находится в хорошем состоянии, сквозных повреждений нет. Однако серийное производство цистерн с котлами из двухслойной стали ВСт3сп+06ХН28МДТ сдерживается высокой стоимостью металла и де-

фицитностью высоконикелевого сплава (28% никеля).

Анализ возможных путей повышения долговечности и эксплуатационной надежности котлов цистерн, отечественный и зарубежный опыт решения этой проблемы показал, что наиболее перспективным в настоящее время является применение металлических конструкционных материалов, отвечающих трем основным требованиям:

1) высокая коррозионная стойкость стали и сварных соединений в условиях эксплуатации;

2) технологичность при изготовлении, в том числе хорошая свариваемость;

3) экономное легирование дефицитными элементами.

Первому и третьему требованиям (одновременно) не удовлетворяют промышленные стали (ГОСТ 5632-72), в связи с чем возникла необходимость разработки новой свариваемой стали и сварочных материалов.

Глава 2 посвящена теоретическому обоснованию системы легирования и выбору композиции свариваемой экономно легированной коррозионностойкой стали применительно к условиям эксплуатации сернокислотных цистерн. Известно, что путем регулирования химического состава и структуры стали и её сварных соединений может быть достигнуто целенаправленное изменение термодинамической устойчивости материала и кинетики коррозионного процесса, повышение стойкости против трещинообразования при сварке и получение требуемого сочетания механических свойств. Для повышения коррозионной стойкости сталей, контактирующих в процессе эксплуатации с серной кислотой различных концентраций, необходимо легировать их элементами, повышающими стойкость как в окислительных, так и восстановительных средах (**Ni**, **Mo**, **Cu**, **Cr** и др.). Анализ возможных путей предотвращения склонности к межкристаллитной коррозии сталей и сварных соединений показал целесообразность создания сталей с двухфазной аустенито-ферритной структурой при одновременном легировании **Cr**, **Mo**, **N**, **B** и ограниченном содержании углерода. Однако, вышеуказанные элементы оказывают различное влияние на структуру и свариваемость сталей. Трудами советских (А.А.Бочвара, Н.Н.Прохорова, М.Х.Шоршорова, Т.А.Черныховой, Б.И.Медовара, О.И.Стеклова, Н.И.Каховского, Л.С.Лившица, Ю.И.Казеннова, Б.Ф.Якушина и др.) и зарубежных (Г.Тильша, А.Шеффлера, Д.Сефериана и др.) ученых установлен ряд закономерностей, характеризующих свариваемость коррозионностойких высоколе-

гированных сталей, в том числе стойкость против образования трещин, локальных коррозионных разрушений и др. Наиболее высокими показателями свариваемости обладает двухфазный аустенито-ферритный металл. Требуемое количество ферритной фазы может быть получено путем правильного выбора соотношения элементов-ферритизаторов (Cr, Mo, Si, Ti, Nb, Zr, V, Al, W и др.) и элементов-аустенизаторов (Ni, C, Mn, Cu, B, Co и др.). Проведенный теоретический анализ влияния легирующих элементов и расчет по диаграмме Шеффлера позволили определить систему легирования (Cr-N-Ni-Mo-Cu-B) и композиции аустенито-ферритных (3-15% $\alpha$- фазы) сталей для экспериментальной проверки.

В главе 3 описаны материалы и методы исследований. Изучению были подвергнуты стали лабораторных плавок, содержащие: 0,03-0,06%C, 0,2-0,8%Mn, 0,1-0,6%Si, 16,5-19,3%Cr, 6-10%Ni, 1-3,6% Mo, 2,5-3,2% Cu, 0,03-0,10%N, 0,001-0,01% B, Fe-ост. Для сравнения использовали менее и более легированные Ni, Mo, Cu и N опытные, а также промышленные стали 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т. Для сварки опытных сталей использовали электроды ОЗЛ-17У, присадочный материал одноименного состава и разработанные в процессе данного исследования специальные электроды. Для сварки промышленных сталей 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т использовали электроды марок ЦЛ-11 и ЭА-400/10У, соответственно.

Учитывая технологию производства сварных котлов сернокислотных цистерн, а также эксплуатационные условия, методикой работы предусматривалось:

- изучение структуры и физико-механических свойств сталей, наплавленного металла и сварных соединений;
- выбор оптимального режима термической обработки сталей с учетом их последующей сварки;
- исследование стойкости сталей и сварных соединений против трещинообразования при сварке;
- изучение коррозионной стойкости сталей, наплавленного металла и сварных соединений в лабораторных и производственных условиях.

Известно, что структурное состояние сталей, определяемое соотношением легирующих элементов и режимом термической обработки, оказывает значительное влияние на свариваемость сталей, их механические свойства и коррозионную стойкость. С целью определения оптимального режима термической обработки исследовали стали после закалки в воде с температур 950-1200°С. Для оценки ста-

бильность структуры, стали подвергали комплексной термообработке (закалка+обработка холодом+старение), пластической деформации растяжением, термодеформационным сварочным воздействиям. При изучении структурного состава сталей, сварных соединений и наплавленного металла применяли металлографические исследования, рентгеноструктурный (камера РКД), термомагнитный и дилатометрический анализы. Для количественной оценки магнитной составляющей дополнительно использовали ферритометры (ФЦ-2 и ФТ-1). Механические свойства сталей, наплавленного металла и сварных соединений определяли при температурах от 20 до -186°С.

Возникновение и развитие горячих трещин в сталях и сварных соединениях определяется комплексом факторов (металлургических, технологических, конструкционных). С целью более полной характеристики технологической прочности при сварке опытных сталей были использованы следующие методики:

- определения технологических свойств сталей в подсолидусном интервале температур (методика ВНИИНМ);
- определения сопротивляемости переплавленного металла образованию продольных (методика МВТУ им. Баумана) и поперечных (методика ИМЕТ-ЦНИИЧМ) горячих трещин при принудительном деформировании;
- определения сопротивляемости сварных соединений образованию горячих трещин с помощью технологических проб - "пробы на место" (на кратерные трещины) и жесткой пробы.

Критериями оценки стойкости сталей против трещинообразования являлись: величина и темп восстановления пластичности в подсолидусном интервале температур, ширина температурного интервала хрупкости (ТИХ), критическая скорость деформации при принудительном деформировании, отсутствие трещин в пробах.

Для оценки влияния на коррозионную стойкость сталей и сварных соединений напряженного состояния конструкции и изменения агрессивности среды в условиях эксплуатации (изменение концентрации кислоты, гидродинамики её движения и условий контактирования с металлом, повышение температуры) образцы были подвергнуты испытаниям в серной кислоте различных концентраций (50-93,5%), многоцикловым испытаниям при периодическом воздействии концентрированной кислоты и влажного ($\varphi$=100%) воздуха (3 и 5 суток, соответственно, для каждого цикла испытаний); в движущейся кислоте (на специально созданной установке); при

повышенной до 50-80°С температуре; при воздействии остаточных сварочных напряжений, а также воздействии концентрированной кислоты и жесткого двухосного поля остаточных сварочных напряжений и приложенной внешней циклической нагрузки ($\sigma_{нагр} \leq 0{,}9\sigma_{0,2}$) на стенде УДИМ-3. Ускоренная сравнительная оценка стойкости сталей против общей коррозии проводилась электрохимическим методом.

Учитывая, что в процессе изготовления сварной конструкции металл может изменять свою термодинамическую устойчивость под действием пластической деформации и термических (сварка, горячая штамповка) воздействий были проведены испытания:
- сталей на стойкость против общей коррозии в 55% $H_2SO_4$ после пластической деформации (удлинение до 30%);
- сталей на стойкость против межкристаллитной коррозии (МКК) по методу АМ ГОСТ 6032-75 в закаленном состоянии и после термических воздействий (400-1300°С) различной длительности, имитирующих технологические операции сварки и горячей штамповки;
- сварных соединений с одним и перекрестными швами и наплавленного металла на стойкость против МКК по методу АМ ГОСТ 6032-75.

Длительность лабораторных испытаний составляла от 24 до 100-3000 часов и более в зависимости от условий испытаний, производственных - от 670 до 6370 часов.

Стойкость материалов против общей коррозии оценивали гравиметрически, выявление склонности к МКК и коррозионно-усталостному растрескиванию осуществляли путем загиба образцов и металлографически.

В главе 4 "Исследование свариваемости опытных сталей и свойств сварных соединений" рассмотрен комплекс вопросов, позволяющих оценить пригодность опытных сталей для изготовления сварных конструкций, в т.ч. для котлов сернокислотных цистерн.

Исследования структуры показали, что в зависимости от содержания легирующих элементов опытные стали имеют аустенитную, аустенито-ферритную или аустенито-феррито-мартенситную структуру, граница между которыми проходит на $I{,}2\%Ni_{экв.}$ выше, чем это обозначено на диаграмме Шеффлера. Стали, содержащие 7-10%Ni и 2,6-4% Mo при 2,5-3,2% Cu и средней концентрации углерода, марганца, кремния, хрома и азота, имеют двухфазную аустенито-ферритную структуру с 2-16% $\alpha$-фазы. Аустенит таких сталей достаточно стабилен при термических и деформационных воздействиях. Коли-

чество мартенсита, образующегося в них при 15% пластической деформации, не превышает 5% и вызывает незначительное увеличение скорости коррозии (в 1,2-1,5 раза). Менее легированные молибденом и никелем стали проявляют большую чувствительность к деформационным и термическим воздействиям. Термодеформационное воздействие процесса сварки не приводит к образованию мартенсита в сталях типа 06Х17АН6М3Д3Р и более легированных.

Механические свойства опытных сталей в состоянии закалки существенно изменяются в зависимости от содержания легирующих элементов: для сталей 06Х18АН6 и 06Х17АН4МД2 они находятся на уровне свойств сталей мартенситного класса, для сталей 06Х17АН6М3, 06Х17АН6 с 1-2% молибдена и 2% меди - на уровне свойств сталей переходного класса. Для более легированных сталей типа 06Х17АН7-06Х17АН10 с 2-4% молибдена и 2,5-3,2% меди прочностные и пластические свойства соответствуют свойствам сталей аустенито-ферритного класса ($\sigma_в \geq 60$ кгс/мм$^2$; $\sigma_{0,2} \geq 35$ кгс/мм$^2$; $\delta \geq 30\%$, $\Psi \geq 40\%$, $a_н \geq 10$ кгс·м/см$^2$), а высокая ударная вязкость сохраняется при температурах до -186°С.

Комплексное исследование структуры, свариваемости, механических свойств и коррозионной стойкости опытных сталей после закалки с температур 950-1200°С позволило определить оптимальный режим термообработки: закалка в воду с температур 1020-1050°С, обеспечивающий получение наилучшего сочетания указанных свойств. Для практических целей этот диапазон может быть расширен до 1080°С.

Одним из основных технологических процессов изготовления котлов цистерн является сварка плавлением. Исследования технологической прочности сталей при сварке позволило определить закономерности влияния легирующих элементов (**Ni, Mo, Cu, N, B**). Установлено, что стойкость против трещинообразования повышается при увеличении содержания никеля от 4 до 10% и снижается при дальнейшем увеличении его количества до 14% в связи с аустенизацией структуры. Роль **Mo** проявляется двояко в зависимости от содержания **Ni** и **Cu** в стали: при содержании в сталях около 7% **Ni** и до 2% **Cu** увеличение содержания **Mo** от 1 до 2% повышает стойкость против трещинообразования. При дальнейшем увеличении содержания **Cu** до 3,2% и **Mo** до 4% происходит снижение критической скорости деформации ($A_{кр}$), что, по-видимому, связано с вытесне-

нием Cu из твердого раствора. В связи с этим повышение содержания Ni, увеличивающего растворимость Cu в твердом растворе, приводит к повышению стойкости сталей против трещинообразования. При достаточно высоком содержании Ni(I3-I4%) и Cu(2,8%) увеличение содержания Mo с 2 до 3% оказывает благоприятное влияние.

Введение Mo в хромоникелевые стали сужает температурный интервал хрупкости, а дополнительное легирование Cu - расширяет его. Тем не менее ТИХ опытных сталей на I0-I5°С уже, чем у стали I2XI8HI0T. Микролегирование сталей В допустимо до 0,007%, так как при большем его содержании происходит заметное снижение стойкости против трещинообразования. Увеличение содержания N до 0,2% приводит к некоторому снижению величины $A_{кр}$, однако она остается на достаточно высоком уровне (4,I мм/мин).

В подсолидусном интервале температур прочностные свойства опытных и промышленной стали I2XI8HI0T достаточно высоки, в то время как уровень восстановленной пластичности опытных сталей значительно выше.

Рассматриваемые опытные стали меньше, чем сталь I2XI8HI0T, подвержены структурным изменениям и росту зерна в околошовной зоне, особенно при микролегировании бором. Имеющаяся гетерогенность прочностных свойств отдельных участков ЗТВ уменьшается с увеличением содержания Ni до I0%, Mo до 4% и микролегировании B.

Механические свойства опытных сталей в ЗТВ характеризуются высокой ударной вязкостью при комнатной и минусовых температурах (до -I86°С). Ударная вязкость зоны сплавления при наличии острого надреза значительно ниже, чем основного металла, но сохраняется на достаточно высоком уровне - при температурах до -60°С превышает 5 кгс·м/см$^2$.

Одной из основных служебных характеристик материала котлов сернокислотных цистерн является высокая коррозионная стойкость. Исследование опытных сталей и их сварных соединений показало, что увеличение содержания Ni от 4 до I4%, N до 0,I% и введение до 4% Mo повышает коррозионную стойкость сталей во всем исследованном диапазоне концентраций $H_2SO_4$. Введение в сталь Cu до 3,2% приводит к повышению коррозионной стойкости в 50-86% $H_2SO_4$ и несколько снижает её в 93,5% кислоте при температурах 50-80°С.

Показано, что опытные стали с 6-I4% Ni, 2-4% Mo и 2,5-3,2% Cu также, как и стали I2XI8HI0T и I0XI7HI3M2T в 93,5% серной кислоте I0.

те при 20°С обладают высокой коррозионной стойкостью (П≤0,001 мм/год за 1500-3000 ч испытаний), а при повышенной температуре (50°С) промышленные и опытные стали равноценны при содержании в последних более 2,5% Mo. В диапазоне концентраций кислоты 50--86% более высокой коррозионной стойкостью, чем промышленные стали, обладают опытные стали с 2,5-3,2% Cu при содержании не менее 7,5%Ni и 2,5% Mo.

Характер коррозии сварных соединений сталей с 7-10% Ni, 2--4% Mo, 2,5-3,2% Cu, выполненных в среде аргона с присадкой металла одноименного состава, равномерный. Использование промышленных электродов марки ОЗЛ-17У (наплавленный металл типа Э-08Х23Н27М3Д3Г2Б) приводит к усилению коррозии околошовной зоны вследствие значительного отличия химического состава шва от основного металла. В связи с этим возникла необходимость разработки специальных электродов.

Провоцирующие нагревы, имитирующие температурно-временное воздействие на металл процессов сварки и горячей штамповки, не вызывают склонности к межкристаллитной коррозии сталей с 6 - 10%Ni, 2-4% Mo и 2-3% Cu. Сварные соединения, в т.ч. с перекрестными швами, стойки против ножевой и межкристаллитной коррозии.

Пластическая деформация растяжением (до 30%) приводит к снижению коррозионной стойкости как опытных, так и промышленной стали 12Х18Н10Т в серной кислоте. Влияние пластической деформации уменьшается по мере повышения стабильности аустенита и снижения степени деформации. В условиях воздействия жестких двухосных напряжений, возникающих от остаточных сварочных напряжений и внешней повторно-статической нагрузки ($\sigma_{нагр} = 0,5\text{-}0,9\sigma_{0,2}$), сварные соединения опытных и промышленных сталей не подвергались растрескиванию в 93,5% серной кислоте. В этих условиях не наблюдалось увеличения скорости коррозии сварных соединений.

Испытания в условиях эксплуатации сернокислотных цистерн показали, что опытные стали, содержащие 7,5-8% Ni, 2,6-3% Mo и 2,5-3,2% Cu, и их сварные соединения, выполненные разработанными электродами, имеют более высокую коррозионную стойкость, чем стали 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т. При содержании Ni 6,5-6,9%, Mo 2--2,1%, Cu 2,8-2,9% опытные стали по коррозионной стойкости практически не имеют преимуществ перед сталью 10Х17Н13М2Т.

На основании проведенных испытаний и исходя из требований

по коррозионной стойкости и экономному легированию, для изготовления сварных котлов сернокислотных цистерн может быть рекомендована сталь следующего состава : 0,03–0,06% **C**, 0,2–0,6% **Mn**, 0,2–0,6% **Si** , I7–I9% **Cr**, 7,5–8% **Ni** , 2,6–3% **Mo**, 2,5–3,2% **Cu**, 0,05–0,I% **N** , 0,00I–0,007% **B**, **Fe** – остальное.

В главе 5 "Разработка электродов для сварки опытной стали" сформулированы требования к свойствам наплавленного металла и обоснована необходимость разработки электродов на проволоке Св-0IXI9H9 (Св-04XI9H9). При определении рационального содержания **Mo** и **Cu** в рутиловом электродном покрытии (наплавленном металле) использован метод математического планирования эксперимента. Параметрами оптимизации являлись механические свойства ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, $\delta$, $a_н$) и коррозионная стойкость наплавленного металла в 55% $H_2SO_4$ при 20°С ($П_I$) и 93,5% $H_2SO_4$ при 50°С ($П_2$). В результате испытаний наплавленного металла и расчетов по методу наименьших квадратов были получены уравнения поверхностей отклика нескольких степеней. Проверка адекватности моделей позволила выбрать следующие уравнения регрессий:

$\sigma_в$, кгс/мм$^2$ = 69,0356 + 2,4438·(%Mo) – I,9834·(%Cu)

$\sigma_{0,2}$, кгс/мм$^2$ = 56,0263 – 2,I406·(%Mo) – I,8786·(%Cu) + 0,5243·(%Mo)·(%Cu)

$\delta$, % = 24,0083 + 3,5383·(%Mo) – 2,9070·(%Cu) – I,2055·(%Mo)·(%Cu)

$a_н$, кгс·м/см$^2$ = I2,9687 + 3,843I·(%Mo) – 2,7I64·(%Cu) – 0,2785·(%Mo)$^2$ + +0,3506·(%Cu)$^2$ – 0,4873·(%Mo)·(%Cu)

$П_I$, мм/год = I4,808 – 4,533·(%Mo) – 2,902·(%Cu) + 0,46I·(%Mo)$^2$ + +0,I73·(%Cu)$^2$ + 0,338·(%Mo)·(%Cu)

$П_2$, мм/год = 0,07838 + 0,00009·(%Mo) – 0,00I03·(%Cu) – 0,00293·(%Mo)$^2$ – –0,00007·(%Cu)$^2$ + 0,002I5·(%Mo)·(%Cu)

На основании полученных уравнений и исходя из требований к свойствам наплавленного металла и экономических соображений, был определен необходимый уровень легирования **Mo** и **Cu**.

Наплавленный металл, соответствующий диапазону рационального содержания **Mo** (2,7–3,I%) и **Cu** (3,2–3,6%) при **C** ≤ 0,06%, **Cr** I9–2I%, **Ni** 9–I0%, **Mn** I–I,5%, **Si** 0,5–0,8%, характеризуется аустенитной структурой с разобщенными выделениями ферритной фазы (6–I4%) по границам зерен и обладает удовлетворительной стойкостью против трещинообразования и высокими механическими свойствами: $\sigma_в \geq 60$ кгс/мм$^2$, $\sigma_{0,2} \geq 40$ кгс/мм$^2$, $\delta \geq 25\%$, $\psi \geq 35\%$, $a_н \geq I0$ кгс·м/см$^2$. Скорость коррозии наплавленного металла в серной кислоте различных концентраций не превышает соответствующих показателей

для основного металла. Наплавленный металл не склонен к межкристаллитной коррозии, коррозия сварных соединений равномерная

Испытания электродов на производственном объединении ЖДАНОВТЯЖМАШ и в ЦНИИ МПС подтвердили возможность их использования при изготовлении сернокислотных цистерн из новой стали.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. На основании результатов обследования сернокислотных цистерн со сварными котлами из сталей марок I2XI8HIOT, 20К+ +IOXI7HI3M2T, ВСт3+06ХН28МДТ на предприятиях МПС и химической промышленности проведен подробный анализ характера и причин их повреждений. Установлено, что основной причиной пониженной долговечности и эксплуатационной надежности сварных котлов сернокислотных цистерн из сталей I2XI8HIOT и IOXI7HI3M2T является недостаточная коррозионная стойкость указанных сталей и их сварных соединений в специфических условиях эксплуатации, приводящая к потере конструкционной прочности изделия при наличии высокого уровня остаточных сварочных и эксплуатационных напряжений, а также к снижению сортности перевозимой продукции.

Оценена степень влияния различных факторов на снижение коррозионной стойкости сталей I2XI8HIOT и IOXI7HI3M2T и их сварных соединений в условиях эксплуатации сернокислотных цистерн и установлено, что основными причинами являются снижение концентрации кислоты, повышение температуры, а также изменение свойств металла под действием термического цикла сварки.

2. На основании проведенного теоретического анализа данных по свариваемости, структурному состоянию и коррозионной стойкости обоснован выбор для экспериментальных исследований композиций сталей системы **Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B** (0,03-0,06% **C**, 0,2-I% **Mn**, 0,2-0,8% **Si** , I6,7-I9% **Cr**, 6-I0% **Ni** , I-3,5% **Mo**, 2-3,5% **Cu**, 0,04--0,I% **N** , 0,00I-0,0I% **B**, **Fe**-остальное). Проведена комплексная оценка технологической прочности при сварке, структуры, механических свойств и коррозионной стойкости указанных сталей и их сварных соединений.

3. Экспериментально установлено, что опытные стали имеют двухфазную аустенито-ферритную структуру (2-I6% $\alpha$-фазы) при содержании 7-I0% **Ni** , 2,6-4% **Mo**, 2,5-3,2% **Cu** и средней концентрации **C** (0,05%), **Mn** (0,5%), **Si** (0,4%), **Cr** (I8%), **N** (0,06%). Аустенит таких сталей достаточно стабилен при термических и деформа-

ционных воздействиях, в т.ч. при термодеформационном воздействии процесса сварки.

Установлено, что граница области существования мартенсита в аустенито-ферритных низконикелевых сталях системы Fe-Cr-N - -Ni-Mo-Cu-B находится на 1,2% $Ni_{экв}$ выше, чем обозначено на диаграмме Шеффлера, что необходимо учитывать при разработке сталей и сварочных материалов для конструкций, эксплуатирующихся при минусовых температурах и ударных нагрузках.

4. Изучение структуры, механических свойств, свариваемости и коррозионной стойкости опытных сталей позволило определить оптимальный режим их термической обработки: закалка в воду с температуры 1035±15°С, обеспечивающий получение наилучшего сочетания указанных свойств.

5. Механические свойства сталей в состоянии после закалки существенно изменяются в зависимости от содержания легирующих элементов и для сталей с 7-10% Ni, 2-4% Mo и 2,5-3,2% Cu они соответствуют свойствам сталей аустенито-ферритного класса ($\sigma_в \geq 60$ кгс/мм$^2$, $\sigma_{0,2} \geq 35$ кгс/мм$^2$, $\delta \geq 30\%$, $a_н \geq 10$ кгс·м/см$^2$).

Механические свойства опытных сталей в зоне термического влияния сварки характеризуются достаточно высокими показателями ударной вязкости как при комнатной, так и при пониженных (до -186°С) температурах. Имеющаяся гетерогенность прочностных свойств отдельных участков зоны термического влияния уменьшается с увеличением содержания никеля до 10%, молибдена до 4%. Коэффициент прочности сварного соединения составляет не менее 0,95 от прочности основного металла.

6. Выявлены закономерности влияния легирующих элементов (Ni, Mo, Cu, N, B) на технологическую прочность при сварке сталей системы Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B. Показана целесообразность увеличения содержания Ni до 10% и снижения содержания Cu. Легирование Mo повышает стойкость сталей против трещинообразования, однако при наличии 3% Cu увеличение содержания Mo с 2 до 4% снижает критическую скорость деформации, что объясняется вытеснением Cu из твердого раствора. Степень снижения $A_{кр}$ при увеличении содержания Mo с 2 до 4% уменьшается с увеличением содержания Ni, что связано с повышением растворимости меди и молибдена в твердом растворе.

Установлено, что технологическая прочность переплавленного металла, содержащего 0,03-0,06% C, 6-14%Ni, 17-19 Cr, 2-4% Mo, 14.

2,5-3,2% Cu, 0,03-0,2% N, 0,001-0,007% B, 0,2-0,6% Si, 0,2-0,8% Mn, Fe-остальное, находится на уровне соответствующих показателей для промышленных сталей 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т или превосходит их.

7. Изучено влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость сталей системы Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B и их сварных соединений в растворах серной кислоты. Установлено, что Ni, Mo и N повышают коррозионную стойкость во всем исследованном диапазоне концентраций серной кислоты при комнатной и повышенных температурах; медь повышает стойкость в 50-86% $H_2SO_4$ и несколько снижает её в 93,5% $H_2SO_4$ при повышенных (50-80°С) температурах.

8. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования низконикелевых двухфазных сталей системы Fe-Cr-N-Ni-Mo-Cu-B в сварных конструкциях без применения активных карбидообразователей (Ti, Nb) при содержании C≤0,06%. Стойкость против межкристаллитной коррозии обеспечивается за счет легирования сталей азотом (0,04-0,1%), молибденом (2-4%) и бором (0,001-0,007%).

9. Сварные соединения опытных сталей с 6-10 Ni, 2-4% Mo, 2,5-3,2% Cu, как и сталей 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т, не проявляют склонности к коррозионно-усталостному растрескиванию в концентрированной серной кислоте в условиях воздействия жесткого двухосного поля остаточных сварочных напряжений и приложенной внешней нагрузки. При этом не наблюдается увеличения скорости общей коррозии.

10. На основании лабораторных и производственных испытаний установлено, что внедрение новой свариваемой коррозионностойкой стали, содержащей 7,5-8% Ni, 2,6-3% Mo, 2,5-3,2% Cu, вместо сталей 10Х17Н13М2Т и 12Х18Н10Т позволит увеличить срок службы сернокислотных цистерн в 2-3 раза, устранить внеплановые ремонты котлов, повысить безопасность перевозок, обеспечить сохранность качества высокосортной серной кислоты и сократить на 20-40% расход никеля на 1 т металла.

11. Комплексное изучение закономерностей влияния легирующих элементов (Ni, Mo, Cu, N, B) на структуру, свариваемость механические свойства и коррозионную стойкость сталей вышеуказанных составов и их сварных соединений, а также данные исследований ЦНИИЧЕРМЕТ и ЦНИИ МПС позволили рекомендовать для

МВТУ им. Н. Э. Баумана
ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА

транспортного машиностроения новую свариваемую экономнолегированную коррозионностойкую сталь 06Х17АН7М2Д3Р (ТУ 14-132--145-77).

12. На основании изучения влияния легирующих элементов на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость наплавленного металла определено рациональное содержание легирующих элементов в наплавленном металле: Mo 2,7-3,1%, Cu 3,2--3,6%, при 9-10% Ni и 19-21% Cr. Разработанные сварочные электроды обеспечивают получение наплавленного аустенито-ферритного металла (6-14% $\alpha$-фазы) с высокими механическими свойствами ($\sigma_в \geq 60$ кгс/мм$^2$, $\sigma_{0,2} \geq 40$ кгс/мм$^2$, $\delta \geq 25\%$, $\psi \geq 35\%$, $a_н \geq 10$ кгс·м/см$^2$) и равноценного стали по коррозионной стойкости. Наплавленный металл не проявляет склонности к межкристаллитной коррозии и обладает высокой технологической прочностью при сварке. Совместно с ЦНИИ МПС и Московским опытным сварочным заводом разработаны и переданы ПО ХДАНОВТЯЖМАШ "Рекомендации по ручной электродуговой сварке коррозионностойкой стали 06Х17АН7М2Д3Р". На состав электродного покрытия получено положительное решение по авторской заявке на изобретение № 2537063.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Герасименко Г.П., Стеклов О.И., Журавлева Л.В., Конюхов А.Д. Коррозионные повреждения сварных котлов цистерн, транспортирующих улучшенную серную кислоту.- Химическое и нефтяное машиностроение, 1976, № 9, с. 20-21.

2. А. с. 579338 (СССР). Сталь / Г.П. Герасименко, О.И.Стеклов и др.- Опубл. в Б.И., 1977, № 41.

3. Герасименко Г.П., Сидлин З.А., Стеклов О.И. Новые электроды для сварки стали 06Х17Н7М2Д3Р.- В кн.: Новые сварочные материалы: Тезисы докладов семинара. Л., 1978, с. 34-36.

4. Герасименко Г.П., Стеклов О.И. Коррозионная стойкость свариваемых экономнолегированных никелем сталей при транспортировании серной кислоты.- Химическое и нефтяное машиностроение, 1979, № 5, с. 18-20.