

# ДУПЛЕКС НЕРЪЖДАЩАЩИ СТОМАНИ - СВОЙСТВА И ЗАВАРЯВАНЕ

## DUPLEX STAINLESS STEELS – PROPERTIES AND WELDING

проф. д-н. Н. Лолов - Технически университет – София

В настоящия доклад се разглеждат свойствата и приложението на една сравнително нова група високолегирани неръждащи стомани, които започват да се внедряват в практиката през 1970-те години. Това са дуплекс неръждащите стомани (ДНС), чиято микроструктура се състои от приблизително равни количества аустенит и ферит. Тези стомани имат редица предимства пред традиционните аустенитни неръждащи стомани (АНС), заключаващи се в следното:

- Много по-висока корозионна устойчивост, особено когато се разглежда локализираната корозия – точкова и ножова, и по-специално под въздействието на агресивни среди съдържащи хлориди или флуориди;
- Много по-високи механични свойства – почти два пъти по-висока механична якост в сравнение с АНС, което може да доведе до съществено намаляване масата на съоръженията и постигането на значителни икономии;
- По-малко проблеми при изработването на заварени конструкции от ДНС, поради тяхната много добра заваряемост;
- Значително по-добра съвместимост с С-Мп конструкционни стомани – коефициентите на термично разширение са сравнително близки, което има за резултат възникването на по-ниски термични напрежения;
- Химическият състав се влияе по-малко от ескалацията на цената на никела, тъй като ДНС съдържат по-малко никел.

Поради гореизброените качества ДНС се използват все по-широко в редица отрасли на промишлеността като в нефтодобивната промишленост и по-специално в офшорните съоръжения, в химическата промишленост – в инсталациите на хартиено - целулозните заводи, в инсталациите за производство на изкуствени торове, в енергетиката – в инсталациите за

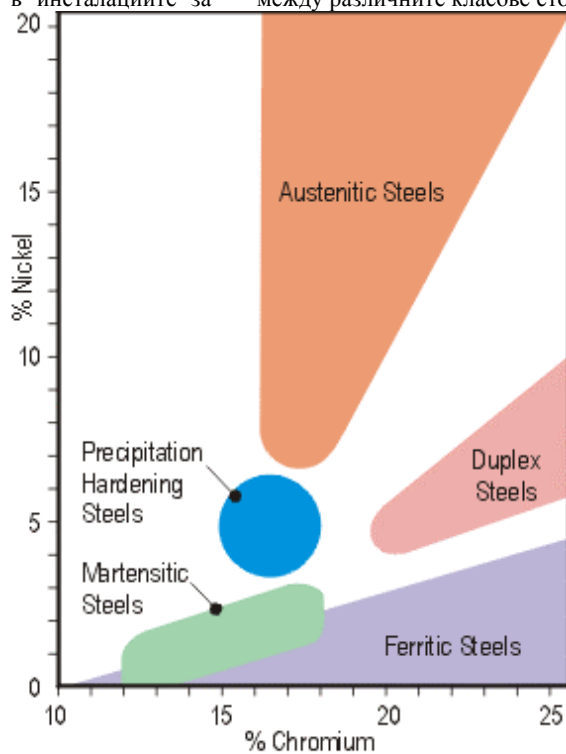
пречистване на изгорелите газове от серни съединения, в корабостроенето – за изграждане танкери за транспортиране на химикали, в миннодобивната промишленост – в съоръженията за извличане на различни минерали от скални породи, във фармацевтичната промишленост и др.

Поради гореизброените предимства смятаме, че този сравнително нов клас стомани може ефективно да се използва и в редица наши производства.

### 1. Място на дуплекс стоманите в семейството на неръждащите стомани

Неръждащите стомани са железни сплави, съдържащи минимум 10,5 % хром. Той образува защитен самовъзстановяващ се оксиден филм. Това е причината, поради която тази група стомани има свойството “неръждаемост” или корозионна устойчивост. Способността за самовъзстановяване на оксидния слой означава, че стоманата е корозионноустойчива, независимо от това каква част от нейната повърхност е отстранена. Не така стои въпросът в случая, когато въглеродните или нисколегирани стомани са защитени от корозия чрез метално покритие, като цинк или кадмий или органично покритие, като например боя.

Макар че всички неръждащи стомани зависят от наличието на хром, често пъти се прибавят и други легиращи елементи за допълнително подобряване на техните свойства. Класификацията на неръждащите стомани се основава на естеството на тяхната микроструктура. В зависимост от точния химичен състав на стоманата микроструктурата може да се състои от стабилните фази аустенит или ферит, от “дуплексна” смес от двете фази (аустенит + ферит), от мартензитна фаза, образувала се при бързо охлаждане от висока температура или от структура, уякена с дисперсни микрофази. Съотношението между различните класове стомани е показано на *Фиг. 1.*



AZOM.COM™

Фиг. 1.: Опростена диаграма на Шефлер

### 1.1. Аустенитни неръждаващи стомани

Стоманите от тази група съдържат минимум 16 % хром и 6 % никел (основната марка AISI 304, често се означава като 18/8) и включват високо легираните “свръх аустенитни” стомани, както и стомани легирани с 6 % молибден. За да се изменят или подобрят техните свойства се прибавят допълнителни елементи като молибден, титан или мед, което ги прави подходящи за различни критични приложения, работа при висока температура, или в силно агресивни корозивни среди. Тази група стомани е подходяща и за криогенни приложения, поради ефекта на никела, който прави стоманата аустенитна и по този начин се избягват проблемите на окрежкостява, което е характерно за другите класове стомани.

### 1.2. Феритни неръждаващи стомани

Това са чисто хромови (10,5 до 18 %) стомани. Те имат умерена корозионна устойчивост, но ниски технологични свойства.

### 1.3. Мартензитни неръждаващи стомани

Мартензитните неръждаващи стомани също се основават на прибавянето на хром като главен легиращ елемент, но съдържат повече въглерод и обикновено съдържанието на хром е по-малко (примерно 12 %) в сравнение с феритните неръждаващи стомани.

### 1.4. Дуплекс неръждаващи стомани (ДНС)

Дуплекс неръждаващите стомани, такива като Duplex 2304 и Duplex 2205 (тези обозначения показват 23 % хром и 4 % никел и 22 % хром и 5 % никел, но и двете марки съдържат допълнителни малки количества от други легиращи елементи) имат микроструктура, която се състои от смес от приблизително 50 % аустенит и 50 % ферит. Дуплекс феритно - аустенитните стомани комбинират някои от свойствата на всеки клас: те са устойчиви на образуване на пукнатини от корозия под напрежение, макар и не толкова устойчиви както феритните стомани; тяхната жилавост е по-висока от жилавостта на феритните стомани, но по-ниска от тази на аустенитните и тяхната якост е по-висока от якостта на (отгретите) аустенитни стомани около 2 пъти. Допълнително дуплекс стоманите имат съпротивление на обща корозия равно или по-добро от съпротивлението на аустенитните неръждаващи стомани AISI 304 и AISI 326 и изобщо тяхното съпротивление срещу питингова (точкова) корозия е по-добро от AISI 316. Те страдат от намалена жилавост под около – 50 °С или след като престоят известно време при температура над 300 °С. Поради тази причина те обикновено се използват в температурния интервал от –50 до 300 °С.

### 1.5. Дисперсионно уячени неръждаващи стомани

Това са стомани съдържащи хром и никел, при които може да се постигне много висока якост на опън. Типичен представител на тази група е стомана “17-4 PH” из-вестна още като стомана AISI 630 със състав 17 % хром, 4 % никел, 4% мед и 0,3 % ниобий. Голямото предимство на тези стомани е, че те може да бъдат доставени в състояние след “обработка за разтваряне на компонентите в твърдия разтвор”. В това състояние те имат добра механична обработваемост. След механична обработка, формообразуване чрез пластична деформация и т.н. стоманата може да бъде уячена чрез нискотемпературно “старене”, което не причинява деформация на izdelieto.

### 2. Означаване на ДНС

Все още не съществува единна система означаване на ДНС. В САЩ AISI (American Industrial Standardization Institute) е въвел за някои стандартни химични състави системата на трицифреното обозначение, с което се означават например аустенитните неръждаващи стомани,

напр. AISI 304, AISI 316. Ролята на AISI сега се изпълнява от SAE и ASTM (American Society for Testing of Materials), които използват 1 буква (S) и 5 цифри при означаването на новите марки стомани. Целия диапазон от тези стандартни неръждаващи стомани се съдържа в “Steel Products Manual for Stainless Steels” (Наръчник на стоманени продукти от неръждаващи стомани) на Iron and Steel Society (ISS) и в Наръчника на SAE/ASTM Unified Numbering System (UNS – Унифицирана Система за Номериране). При ДНС обичайна практика е буквата S и първата цифра да се заменят с Duplex (например Duplex 2304, вместо S32304 и Duplex 2205, вместо S32205).

Съгласно Европейските стандарти - EN стоманите се обозначават с 5 цифри, като първата цифра е 1 – стомана. След 1 се поставя точка и следва четирицифреното обозначение на материала.

### 3. Заваряване на ДНС

Заваръчните характеристики на ДНС са много по-чувствителни към минимални изменения на химичния състав в стандартните граници на съдържанието на легиращи елементи за дадена марка стомана и към минимални изменения в технологичния процес на тяхното производство. Например голямо значение има наличието на достатъчно количество азот в ДНС. Въздушното охлаждане на валцованите продукти от ДНС в температурния интервал 980 °С – 705 °С, дори и да е бързо ще изразходва част от времето, което е необходимо на заварчика за да приключи заваряването без да настъпят в стоманата нежелателни реакции – отделяния на микрофази. Същото се получава и ако валцован продукт се охлади във въздух в посочения температурен интервал преди да се извърши закаляването във вода.

#### 3.1 Почистване преди заваряване

Необходимостта от почистване се отнася до всички неръждаващи стомани. ДНС са по-чувствителни към замърсявания и по-специално към влагата, отколкото АНС. Химичните състави на основните и добавъчните материали са разработени с презумпцията за липса на други източници на замърсяване. Замърсявания от смазки, масла, бон и други източници предизвиква влошаване на корозионната устойчивост и механичните показатели на заварените съединения

#### 3.2. Геометрия на заварените съединения (заваръчни междини)

ДНС изискват добра подготовка на заваряваните краища. Геометрията на заваряваните краища трябва да способствува за получаването на пълен провар. Най-добре е заваряваните краища да се подготвят чрез механично рязане вместо чрез шмиргеловане, за да се осигури постоянна геометрия на заваръчната междина. Когато се налага шмиргеловане трябва да се обърне специално внимание на постоянната геометрия на междината и напасването на заваръчните краища, както и почистване на грапавините с цел да се осигури пълен провар и се избегне образуването на несплавления. При АНС заварчикът може да преодолее някои неточности в подготовката на краищата чрез манипулиране на горелката. При ДНС подобни манипулации може за удължат непредвидено престоя във вредния температурен диапазон.

#### 3.3 Предварително нагряване

Като най-общо правило предварителното нагряване не е препоръчително при заваряване на ДНС, тъй като забавя охлаждането на ЗТВ. Подгряването може да е полезно с цел премахване на влагата, която може да се появи върху стоманата от околната среда или от кондензация през нощта. Когато такова подгряване се налага, то трябва да се провежда

до около 95 °С след почистването на заваръчната междина и да бъде равномерно. Подгръването може да е полезно в някои отделни случаи, когато има опасност поради много високата скорост на охлаждане в ЗТВ да се получи високо съдържание на ферит. Пример за това е заваряването на тънки листови детайли към масивни плочи или заваряване с много ниска линейна енергия в условия на ускорено охлаждане.

### 3.4 Линейна енергия и температура между проходите

За разлика от АНС, ДНС могат да понесат много високи линейни енергии, тъй като кристализационната структура на последните е много по-устойчива към образуването на горещи пукнатини, отколкото тази на АНС. ДНС със своята висока топлопроводност и ниско линейно разширение създават много по-ниска ниска интензивност на локалните термични напрежения в сравнение със заварените съединения от АНС. Ако се избягва високата неподатливост на съединенията, образуването на горещи пукнатини рядко може да бъде проблем.

За да се избегнат проблемите в ЗТВ, заваряването трябва да осигури бързо (но не екстремно) охлаждане в тази областна завареното съединение. Температурата на изделията е важна, защото самият основен метал осигурява най-ефективното охлаждане. Максималната температура между проходите нормално се ограничава до 150 °С. Предпочитаните инструменти за следене на температурата между проходите са електронни температурни датчици и термодвойки. Когато трябва да си изпълни голям обем от заваръчни работи е необходимо да се направи план на последователността на заваряването, чрез който да се осигури достатъчно време между изпълнението на проходите. Такова планиране може да има добър икономически ефект.

Когато се изпитват заваръчните процедури, размерите на опитните образци могат да окажат влияние върху скоростта на охлаждане и върху температурата между преходите. Има опасност при изпитването на процедурата да се получи по-ниска междинна температура от реално достигната или икономически ефективна при реалното заваряване. Тогава е възможно изпитването да не установи загубата на качество, която може да възникне при производственото заваряване вследствие на е по-високата междинна температура и респективно намалената скорост на охлаждане във високотемпературния диапазон.

### 3.5 Термична обработка след заваряване

Термична обработка (ТО) за релаксация на напреженията не е необходима и не е полезна за ДНС. За разлика от АНС от класа L, ДНС са чувствителни дори към относително кратък престой в диапазона 300°C–1000°C. Снемането на напреженията в диапазона 300°C–700°C може да доведе до отделяне на  $\alpha'$  фаза (т.нар. “окрежкостяване при 475°C), причинявайки загуба на жилавост и корозионна устойчивост. Снемането на напреженията в диапазона 700°C–1000°C води до бързото отделяне на интерметални фази, което е съпроводено с умерена или повишена загуба на жилавост и корозионна устойчивост. Всяка ТО на ДНС, независимо от нейната причина, трябва да се състои от отгръване за пълно преминаване на компонентите в твърдия разтвор при температура, която отговаря на изискванията специфицирани от стандартите или нормалите с последващо закаляване във вода. В повечето случаи за стомана 2205 минималната температура на ТО е 1040 °С.

Някои видове изделия от ДНС изискват пълно отгръване. Отгръването може да възстанови равновесния баланс на фазите и да елиминира проблемите, свързани с отделяне на прекалени количества ферит и интерметални фази. Ако се използва добавъчен материал от обикновена ДНС, който обикновено съдържа по-големи количества никел, фазовият баланс в напълно отгрятия шев може да се измести в посока на аустенита. За каляването във вода е съществено след

отгръване. Охлаждането на въздух е практически и икономично след загряване до междинни температури, например за гореща пластична деформация.

### 3.6 Фазов състав в метала на шева

Повечето валцовани продукти от ДНС съдържат 40 – 50 % ферит, като останалото е аустенит. Счита се, че характерните предимства на ДНС (якост, жилавост, корозионна устойчивост, устойчивост срещу образуване на пукнатини при корозия под напрежение) се постигат при съдържание на ферит над 25%.

Феритът в метала на шева нормално е между 25% и 60%. При методите на заваряване с флюсова защита, фазовият състав на добавъчния материал е изместен към по-високо съдържание на аустенит с цел да се компенсира загубата на жилавост от повишеното съдържание на кислород, което е свързано с използването на флюс. Не се забелязват проблеми, свързани с понижено съдържание на ферит при шевове получени чрез ръчно електродъгово и подфлюсово заваряване.

Бързо охладените шевове, които са изпълнени без добавъчен метал, като местата на запалване на дъгата, поправките на определени места и късите шевове изпълнени по метода ВИГ, имат много високо съдържание на ферит – по-високо от 60%. Такива шевове може да покажат ниска жилавост и понижена корозионна устойчивост.

Металографското оценяване на фазовия състав в ЗТВ е важен елемент на изпитването на заваръчните процедури. Металографското оценяване обаче не е технически и икономически ефективно за валцованите продукти и за заварените изделия. Магнитното оценяване на фазовия състав е намерило широко приложение, но прилагането му в ЗТВ и МШ има сериозни ограничения във връзка с точността.

### 3.7 Заваряване на разнородни материали

ДНС може да се заваряват към други ДНС, към АНС и към въглеродни и нисколегирани стомани. За заваряване на ДНС към ДНС най-често се използват добавъчни материали с повишено съдържание на никел в сравнение с основния метал. При заваряване на ДНС към АНС обикновено се използва аустенитен добавъчен метал с ниско съдържание на въглерод и съдържание на молибден, което е междинно на това в заваряваните стомани. За такива съединения често се използва AWS 142 E309LМо/ER309LМо. Същият добавъчен метал или AWS E309L/ER309L се използва за заваряване на ДНС към въглеродни и нисколегирани стомани. Тъй като АНС имат по-ниска якост от ДНС, заварените съединения изпълнени с АНС добавъчен метал може да имат по-ниска якост от тази на основния метал от ДНС.

За заваряване на високолегирани АНС се използват никелови добавъчни материали. Те обикновено не се използват при заваряването на ДНС, но ако се използват, трябва да не съдържа ниобий. Предполага се, че добавъчният метал ENiCrMo-3 не е задоволителен поради вероятното взаимодействие на ниобия от добавъчния метал с азота от основния метал от ДНС.

### 3.8 Методи на заваряване

В началото на 80-те години бързо се развиват азот съдържащите ДНС. Поради непълното изясняване на проблема с интерметалните фази първоначално, може би по аналогия с АНС, са били налагани ограничения на линейната енергия. Смятало се е, че икономичните заваръчни методи с висока производителност на стопяване, например като подфлюсовото заваряване, са неподходящи за заваряване на ДНС. Но поради атрактивните свойства на ДНС са положени много усилия за да се намери приложение на високопроизводителните методи. Сега практически всички заваръчни методи с изключение на газо-кислородното заваряване се при заваряване на ДНС. Практическо приложение са намерили ВИГ, МИГ/МАГ, ръчното електродъгово заваряване, заваряването с тръбен тел, подфлюсовото заваряване и плазменото заваряване и, макар и рядко, електросъпротивителното и електронно-лъчевото.

Съществуват важни различия между заваръчните методи. Например използването на флюсова защита и изборът на флюс оказват влияние върху жилавостта.

### *3.9 Изпитване на заваръчните процедури*

Изпитването на заваръчните процедури за ДНС трябва да се разглежда в широк смисъл, например трябва да се демонстрира, че използваната процедура ще осигури достатъчни корозионна устойчивост и жилавост на завареното съединение. За другите видове неръждаващи стомани изпитването на заваръчните процедури е много по-просто – с ограничен брой изпитвания на основния и добавъчния метал, и на заваръчния метод. Изпитването на заваръчните процедури за феритните, мартензитните и аустенитните стомани е базирано на дългогодишния опит относно проблемите при заваряване на тези стомани и поради това включва изпитвания на твърдост и огъване, чрез които се открива съответно формирането на мартензит и образуването на горещи пукнатини. Посочените проблеми не са актуални при ДНС, а чрез изпитванията на твърдост и огъване не може да се контролира наличието на интерметални фази или на прекалено високо съдържание на ферит, които са типичните проблеми на ДНС. Поради ограниченията на времето на престой на ЗТВ при високи температури, свойствата на съединенията от ДНС ще зависят от тяхната действителна дебелина. Поради това изпитаните заваръчни процедури за ДНС се отнасят в много по-голяма степен за конкретни геометрии на заварените съединения, отколкото процедурите за АНС.

Препоръчва да се изпитват отделни заваръчни процедури за всяка дебелина и геометрия на съединението и всеки заваръчен процес, тъй като минималните разлики в процедурата може да окажат голямо влияние при производственото заваряване. Сложността на реалните заварени конструкции може да направи тези изпитвания доста скъпи. Поради това е препоръчително да се изпитат процедурите за най-тежките условия на заваряване (от гледна точка на дебелината, добавъчните материали и заваръчните процеси) на конкретната ДНС. Благоразумно е да се изпитат най-критичните съединения от конструкцията, дори ако тези съединения не подлежат на изпитване съгласно изискванията на ASME. Не се изискват изпитвания на дебелини по-малки или равни на 10 mm, или за случаите на минимална работна температура над  $-29^{\circ}\text{C}$ . Температурата за изпитване на ударната жилавост ще зависи от това дали изпитването е предназначено да провери металургичните показатели на валцован продукт или да демонстрира пригодността за употреба на конструкцията.